

Министерство образования и науки Российской Федерации  
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
Отделение наук о Земле РАН  
РОССИЙСКОЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО



**ГОДИЧНОЕ СОБРАНИЕ РМО**  
**«Минералого-геохимические исследования для решения  
проблем петро- и рудогенеза, выявления новых видов  
минерального сырья и их рационального  
использования»**  
**И**  
**ФЕДОРОВСКАЯ СЕССИЯ 2023**

Санкт-Петербург. 10-12 октября 2023 г.  
МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ

**Dealtek** 14 ЛЕТ  
ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННОСТИ И НАУКИ



Санкт-Петербург  
2023

УДК 553.04

ББК 26.34

М 34

**Материалы Годичного собрания РМО «Минералого-геохимические исследования для решения проблем петро- и рудогенеза, выявления новых видов минерального сырья и их рационального использования» и Федоровской сессии 2023. СПб. 2023. 367 с.: ил.**

В сборник включены материалы Годичного собрания Российского минералогического общества и Федоровской сессии-2023, посвященные обсуждению последних достижений, основных проблем и перспектив фундаментальной и прикладной минералогии, кристаллографии, геохимии.

Тематические направления Годичного собрания: (1) Общие вопросы минералогии. Минеральные ассоциации и процессы минералообразования. Минералы – индикаторы петро- и рудогенеза; (2) Минералогические критерии прогнозирования и оценки месторождений стратегического минерального сырья; (3) Технологическая и экологическая минералогия; (4) Органическая минералогия и биоминералогия; (5) Природный камень в искусстве и архитектуре. Археоминералогия. Минералогия камнесамоцветного сырья и геммология.

Тематические направления Федоровской сессии: (6) Минералогическая кристаллография и кристаллохимия. Новые минералы; (7) История науки. Минералогические музеи и коллекции. Опыт преподавания минералогии.

Тезисы публикуются в авторской редакции при минимальной редакторской правке.

Ответственные редакторы: Ю.Л. Гульбин  
С.А. Акбарпуран Хайяти

Компьютерный макет: Д.А. Петров

Рецензенты: чл.-корр. РАН Ю.Б. Марин  
д.г.-м.н. М.А. Иванов  
д.г.-м.н. А.В. Козлов

Настоящее издание осуществлено при финансовой поддержке:

Компании «ООО Деалтек»;  
Компании «ООО ПВП «СНК»»:

© Авторы и Российское минералогическое общество, 2023  
© Authors and the Russian Mineralogical Society, 2023

В.И. ВЕРНАДСКИЙ И СОВРЕМЕННАЯ МИНЕРАЛОГИЯ  
(К 160-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ)

**Кривовичев С.В. (s.krivovichev@ksc.ru)<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Кольский научный центр РАН, <sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет

V.I. VERNADSKY AND MODERN MINERALOGY  
(TO 160th ANNIVERSARY OF HIS BIRTHDAY)

**Krivovichev S.V.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Kola Science Centre, <sup>2</sup>Saint Petersburg State University

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.001>

Минералогия занимает совершенно особое место в научном наследии В.И. Вернадского. Практически весь первый период его творчества – с начала его научной деятельности и до 1920-х годов – был посвящен именно минералогии и кристаллографии. Предметом его кандидатской диссертации были изоморфные смеси, а первой профессиональной должностью ученого была должность консерватора Минералогического кабинета при Санкт-Петербургском Императорском университете. Магистерская диссертация Вернадского была связана с исследованием природных алюмосиликатов («О группе силлиманита и роли глинозема в силикатах» (Вернадский, 1892)), докторская – с явлениями скольжения кристаллического вещества («Явления скольжения кристаллического вещества (физико-кристаллографические исследования)» (Вернадский, 1897)), а свою преподавательскую деятельность он начал в качестве приват-доцента кафедры минералогии Московского университета. В 1906 году Вернадский был избран в Императорскую Академию наук адъюнктом, а в 1912 году – академиком именно по минералогии.

Роль минералогии в творчестве Вернадского можно оценить по объему работ, опубликованных ученым по разным дисциплинам и предметам. Анализ 24-томного собрания сочинений В.И. Вернадского, вышедшего в свет в год 150-летнего юбилея ученого (Вернадский, 2013), показывает, что объемная доля трудов по минералогии и кристаллографии (по количеству страниц) – составляет примерно четверть и превышает общий объем трудов по геохимии и биогеохимии.

Таким образом, на протяжении достаточно долгого времени минералогия занимала, пожалуй, наиболее значительное место как в профессиональной (преподавательской и организационной), так и в научно-исследовательской деятельности Вернадского. Впоследствии проблемы минералогии в творчестве ученого отошли на второй план, уступая место разработкам проблем геохимии, биогеохимии и живого вещества, однако минералогические проблемы никогда полностью не исчезали из сферы его внимания. Время от времени в печати появлялись статьи и заметки ученого по минералогии, – пожалуй, хронологически самой последней минералогической работой была его статья «О земных алюмофосфорных и алюмосерных аналогах каолиновых алюмосиликатов», напечатанная в «Докладах АН СССР» в 1938 году, в год 75-летия Вернадского (Вернадский, 1938).

Сочетание фундаментально ориентированного и прикладного подходов к решению проблем минералогии нашло свое яркое отражение в статье «Задачи минералогии в нашей стране (1917–1927)», представляющей собой тезисы выступления Вернадского, произнесенного в Клубе научных работников в Ленинграде 19 ноября 1927 года (Вернадский, 1928). В этой речи ученым были намечены основные направления развития минералогии в Советском Союзе. Представляется необходимым

остановиться на двух основных аспектах этой науки, развитие которых было намечено ученым. Во-первых, это кристаллохимическое направление, которое в 1927 году только нарождалось и которое сейчас является одним из доминирующих. Вторым и весьма актуальным сегодня является развитие прикладных аспектов минералогии.

**Минералогическая кристаллография.** В 1899 году было открыто рентгеновское излучение, а в 1912 году немецким ученым Максом фон Лауэ и его сотрудниками Фридрихом и Книппингом было открыто явление дифракции рентгеновских лучей на кристаллах. Уже вскоре после этого появились первые расшифровки кристаллических структур минералов и стало ясно, что их симметрия и устройство полностью описываются 230-мя пространственными группами симметрии, которые были выведены впервые великим русским кристаллографом Евграфом Степановичем Фёдоровым, память и труды которого Вернадский глубоко чтит. «Федоров дал теорию кристаллического строения, – писал Вернадский. – Можно сказать, что вся новая минералогия построена на его великом обобщении» (Вернадский, 1928). Говоря о значении рентгеноструктурного анализа для минералогии, В.И. говорил, что этот метод «быстро сдвигает минералогию на новый путь и открывает перед ней негаданные, огромные перспективы... можно с уверенностью утверждать, что **будущее вступившей на этот путь минералогии чревато величайшими последствиями**». (Вернадский, 1928) Действительно, кристаллохимия представляет собой ядро минералогии как учении о природном кристаллическом веществе, образовавшемся в результате гео- или космохимических процессов на Земле и во Вселенной. К сожалению, ситуация с развитием этой новой минералогии в 1927 году в Советском Союзе была достаточно плачевной. В.И. с горечью констатировал, что «...наша страна в этом движении мысли и научной работы почти не участвует. Среди тысяч количественных определений рентгеновских констант естественных тел нет, кажется, ни одного, сделанного в нашей стране. ...Сейчас у нас нет, насколько знаю, ни в одном высшем учебном заведении ни одной полной рентгеновской установки» (Вернадский, 1928). Развитие рентгеноструктурного анализа в нашей стране, начавшееся с работ Б.К. Бруновского и подхваченное акад. Н.В. Беловым, привело к многочисленным открытиям в области структурной минералогии, которые остаются на уровне мировой минералогической науки. В частности, можно особенно выделить новые находки в области природных нанотубуленов, минералов с полиоксометаллатными кластерами, природные металл-органические каркасы.

**Технологическая минералогия.** В своей речи о задачах минералогии в нашей стране В.И. Вернадский писал о том, что «...правильная постановка минералогии сейчас имеет не только огромное, незаменимое значение для теоретической мысли, но она затрагивает практические первостепенного значения интересы нашей страны» (Вернадский, 1928). О чем здесь говорил Вернадский? Разумеется, он имел в виду то значение, которое имеют прикладные минералогические исследования для разведки и освоения месторождений полезных ископаемых, а также для разработки технологий обогащения и переработки руд промышленно важных металлов. Крайне актуальной является сейчас и задача создания новых технологических решений для переработки отвалов рудных месторождений и некондиционных руд на тех месторождениях, которые были открыты и уже разрабатываются с советских времен.

### Список литературы

Вернадский В.И. О группе силлиманита и роли глинозема в силикатах // Бюлл. Импер. Моск. Общ. Естеств. 1892. Т. V. С. 1–100.

Вернадский В.И. Явления скольжения кристаллического вещества. М.: Унив. тип., 1897. 182 с.

Вернадский В.И. Задачи минералогии в нашей стране (1917–1927) // Природа. 1928. Т. 17. № 1. С. 21–40.

Вернадский В.И. О земных алюмофосфорных и алюмосерных аналогах каолиновых алюмосиликатов // Докл. АН СССР. 1938. Т. 18. № 4/5. С. 287–294.

Вернадский В.И. Собрание сочинений в 24 т. М.: Наука. 2013а.



ОБЩИЕ ВОПРОСЫ  
МИНЕРАЛОГИИ. МИНЕРАЛЬНЫЕ  
АССОЦИАЦИИ И ПРОЦЕССЫ  
МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ.  
МИНЕРАЛЫ – ИНДИКАТОРЫ  
ПЕТРО- И РУДОГЕНЕЗА.

ГЕНЕЗИС ОРИЕНТИРОВАННЫХ МИКРОВКЛЮЧЕНИЙ Al–Fe–Mg–Ti ОКСИДОВ В  
КВАРЦЕ ИЗ ШПИНЕЛЬ-СОДЕРЖАЩИХ МЕТАПЕЛИТОВЫХ ГРАНУЛИТОВ  
ОАЗИСА БАНГЕРА, ВОСТОЧНАЯ АНТАРКТИДА

**Абдрахманов И.А.<sup>1</sup>** (ilnur\_01\_95@mail.ru), **Гульбин Ю.Л.<sup>2</sup>**, **Гембицкая И.М.<sup>2</sup>**,  
**Васильев Е.А.<sup>2</sup>**

Санкт-Петербургское отделение. <sup>1</sup>ВНИИОкеангеология, <sup>2</sup>Санкт-Петербургский горный университет

GENESIS OF ORIENTED MICRO-INCLUSIONS OF Al–Fe–Mg–Ti OXIDES IN QUARTZ  
FROM SPINEL-BEARING METAPELITIC GRANULITES OF THE BUNGER HILLS,  
EAST ANTARCTICA

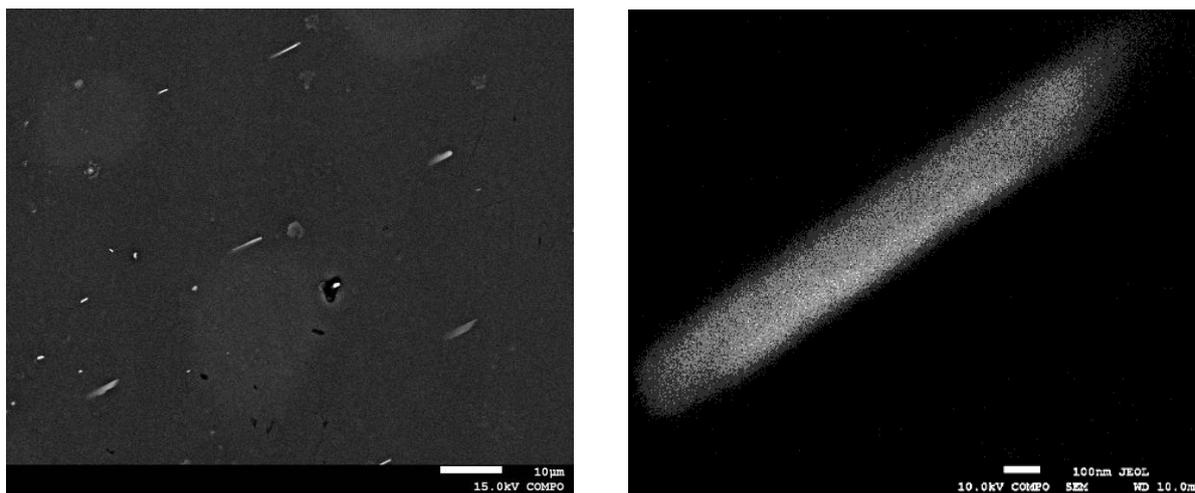
**Abdrakhmanov I.A.<sup>1</sup>**, **Gulbin Yu.L.<sup>2</sup>**, **Gembitskaya I.M.<sup>2</sup>**, **Vasilev E.A.<sup>2</sup>**  
Saint Petersburg Branch. <sup>1</sup>VNIIOkeangeologia, <sup>2</sup>Saint Petersburg Mining University

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.002>

При исследовании метаосадочных толщ оазиса Бангера, Восточная Антарктида были встречены образцы гранат-силлиманит-кордиеритовых парагнейсов с железистой шпинелью (герцинитом) и зернами кварца, содержащими закономерно ориентированные игловидные микровключения. Ранее было показано, что эти породы имеют необычный минеральный состав, свидетельствующий об их образовании в условиях метаморфизма сверхвысоких (>900 °С) температур (Абдрахманов и др., 2021).

Для выяснения природы игловидных включений были проведены детальные микроскопические исследования на базе растровых электронных микроскопов JSM-6460LV с вольфрамовым катодом и JSM-7001F, оснащенный катодом с полевой эмиссией, с системой энергодисперсионного микроанализа Oxford INCA Energy. Использование РЭМ, работающих при невысоких токах электронного пучка и низком вакууме в режимах вторичных (SEM) и отраженных (BSE) электронов, включая высококонтрастные режимы (COMPO, TOPO), обеспечило анализ фазовой неоднородности включений с максимально-возможным разрешением. При их анализе с помощью электронного зонда (диаметром 3 мкм) учитывался тот факт, что размер области возбуждения рентгеновских лучей превышал размер включений. Поэтому в результатах анализа, наряду с прочими элементами всегда присутствовал Si, входящий в состав кварцевого матрикса. Для оценки содержаний элементов во включениях этот элемент (в форме оксида) исключался из рассмотрения, после чего данные анализа пересчитывались на 100%.

Было установлено, что микровключения толщиной < 1 мкм и длиной от 2–6 до 20–30 мкм равномерно распределены в объеме кварцевых зерен, располагаются субпараллельно и ориентированы вдоль главной кристаллографической оси кварца. На BSE изображениях видно, что включения обладают неоднородным внутренним строением, которое выражено в появлении на их краях ламелей более светлого оттенка (рис.). По данным электронно-зондового анализа, главными элементами, входящими в состав включений, выступают Al, Fe, Mg и Ti. Изредка к ним присоединяется Zn. Содержания элементов, рассчитанные после исключения SiO<sub>2</sub> из данных анализов, варьируют в пределах (мас. %, n = 24): TiO<sub>2</sub> 0.0–27.3, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 31.4–73.2, FeO 19.5–49.5, MgO 4.2–10.6, ZnO 0.0–1.3. Линейное сканирование показало, что в пределах включений концентрационные профили Al, Mg и Fe коррелируют, тогда как Ti имеет отличный характер поведения. Это свидетельствует о возможном присутствии в составе включений самостоятельных фаз, обогащенных этими элементами. По данным



**Рис.** Игольчатые микровключения в кварце из гранат-кордиеритового парагнейса.  
Обр. 75. Изображения в отраженных электронах.

рамановской спектроскопии одной из таких фаз выступает рутил. Второй фазой, предположительно, является минерал группы шпинели.

Пересчет данных химического анализа на кристаллохимические формулы, выполненный без учета  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$ , показал, что изученные минеральные включения отвечают герциниту  $\text{Hc}_{55-67}\text{Sp}_{45-30}\text{Ghn}_{0-3}$  ( $n = 24$ ) и близки по составу к железистой шпинели из матрикса породы  $\text{Hc}_{53-74}\text{Spl}_{45-24}\text{Ghn}_{1-7}$  ( $n = 14$ ).

Ранее микровключения алюмошпинели в кварце наблюдались в гранат-кианитовых гнейсах из высокобарического комплекса Алтын Таг, Западный Китай (Liu et al., 2007).

Имеющиеся данные, включая оценки пиковой температуры метаморфизма, полученные с помощью «Ti-в-кварце» геотермометра (около 980–1000 °C), позволяют связать генезис изученных включений с распадом твердого раствора и диффузией структурных примесей кварца (Al, Fe, Ti) в направлении зон трансляционного скольжения параллельных  $(10\bar{1}0)$ , по которым происходили высокотемпературные пластические деформации кварца на ретроградной стадии. Появление шпинели в составе микропарагенезиса оксидов системы Al–Fe–Mg–Ti интерпретируется как результат процессов, синхронных с внутрикристаллической диффузией: (1) диффузии атомов Mg вдоль ослабленных зон кристаллической решетки кварца или (2) просачивания флюидов, обогащенных Mg, по микротрещинам спайности, формирующимся в результате гидроразрыва.

### Список литературы

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

Liu L., Zhang J., Harry W. Green II H.W., Jin Z., Bozhilov K.N. Evidence of former stishovite in metamorphosed sediments, implying subduction to >350 km // Earth Planet. Sci. Lett. 2007. Vol. 263. P. 180–191.

МИНЕРАЛЬНАЯ ТЕРМОБАРОМЕТРИЯ И ГЕОХРОНОЛОГИЯ  
МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОД ЗАПАДНОГО НЮ ФРИСЛАНДА, ШПИЦБЕРГЕН

**Акбарпурян Хайяти С.А.** (9195848@gmail.com), **Гульбин Ю.Л.**  
Санкт-Петербургское отделение. Санкт-Петербургский горный университет

MINERAL THERMOBAROMETRY AND GEOCHRONOLOGY OF METAMORPHIC  
ROCKS IN WEST NY FRIESLAND, SVALBARD

**Akbarpuran Haiyati S.A., Gulbin Yu.L.**  
Saint-Petersburg Branch. Saint Petersburg Mining University

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.003>

Несмотря на большое число работ, посвященных древним комплексам Шпицбергена, остаются открытыми многие вопросы, связанные с определением возраста и P-T эволюцией метаморфизма. Их решению помогает использование современных методов геохронологии, минеральной термобарометрии и физико-химического моделирования минеральных парагенезисов.

Метаморфические комплексы западной части полуострова Нью Фрисланд (о. Западный Шпицберген), включают породы двух серий: Атомфьелла и Моссель. Серия Атомфьелла образована вулканогенно-осадочными отложениями, смятыми в изоклинальные складки и метаморфизованными в условиях амфиболитовой фации. Породы серии слагают западное крыло субмеридионального антиклинория. На востоке они со структурным несогласием перекрываются метаосадочными породами серии Моссель.

По данным U-Pb датирования циркона, анатектические граниты, приуроченные к отложениям серии Атомфьелла, имеют возраст около 1750 млн лет (Сироткин, Евдокимов, 2011). Возраст серии Моссель не определен прямыми методами из-за отсутствия в ее составе магматических пород. Анализ геологических данных и датировки, полученные U-Pb методом по детритовому циркону, указывают на то, что серия Моссель была сформирована не позднее 950 млн лет назад.

Для оценки условий метаморфизма были детально изучены представительные образцы пород, отобранных в северной части антиклинория (метапелитовых сланцев, известковых сланцев и биотит-амфиболовых плагиогнейсов). На основе комплекса минеральных геотермометров (гранат-биотитового, «Ti-в-биотите», «Ti-в-мусковите», «Ti-в-амфиболе», гранат-амфиболового, амфибол-плагиоклазового, хлоритового) и геотермобарометров (GASP, GBPQ, GRIPS, GBPQ, фенгитового и др.) оценены условия метаморфизма и показано, что в случае пород серии Атомфьелла пиковая температура и давление соответствовали высокобарической части верхней амфиболитовой фации (690–720 °C, 9–12 кбар), в случае пород серии Моссель – высокобарической части нижней амфиболитовой фации (580–600 °C, 9–11 кбар). Наряду с высокотемпературными парагенезисами Ms–Bt–Grt–Pl ( $\pm$  Ky, St), Bt–Grt–Pl–Kfs–Cal ( $\pm$  Scp), Bt–Hbl–Ep–Grt–Pl в породах обеих серий развита низкотемпературная ассоциация Ms–Chl–Ep–Kfs–Ab–Prh–Ttn, образовавшаяся в условиях перехода от зеленосланцевой к пренит-пумпеллитовой фации (260–370 °C).

Возраст метаморфизма определялся Rb-Sr и Sm-Nd методами в ИГГД РАН. Изотопные отношения измерялись для пород в целом (WR) и отдельных минералов (Pl, Bt, Ms, Grt). Для двух образцов метапелитовых сланцев (обр. 3912-3а, серия Атомфьелла; обр. 3885-1, серия Моссель) были построены двухточечные изохроны (табл.). В обоих образцах значения Sm-Nd изотопного возраста оказались близки (с

учетом ошибки оценивания заключены в интервалах 436–431 и 428–415 млн лет соответственно). С ними совпала интервальная оценка Rb-Sr изотопного возраста, полученная для обр. 3885-1 (431–427 млн лет). С учетом этих данных можно ограничить время проявления кульминационной стадии метаморфизма амфиболитовой фации для пород серий Атомфьелла и Моссель периодом 436–415 млн лет. Так, как температура закрытия Rb-Sr системы ниже, чем Sm-Nd, более молодой Rb-Sr изотопный возраст, полученный для обр. 3912-3а (410–404 млн лет) можно соотнести со стадией ретроградного охлаждения. Полученный результат хорошо согласуется с данными  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  датирования амфибола и мусковита из образцов амфиболитов и гранат-слюдяных сланцев Нью Фрисланда (425–412 млн лет; Gee, Page, 1994) и свидетельствует о достижении пиковых условий метаморфизма на позднесилурийско-раннедевонском этапе каледонской складчатости.

**Табл. Результаты изотопного датирования метапелитов Нью Фрисланда**

Номер образца	Порода, минералы	Возраст, млн лет	Начальное изотопное отношение ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) <sub>0</sub> , ( $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ) <sub>0</sub>
<i>Rb-Sr система</i>			
3912-3а	Pl, Bt	405.8±2.0	0.73247±7
	WR, Bt	407.5±2.0	0.73998±11
3885-1	Ms, Bt	428.9±2.1	0.72824±13
<i>Sm-Nd система</i>			
3912-3а	WR, Grt	433.4±2.5	0.511631±16
3885-1	WR, Grt	421.6±6.5	0.511498±19

Как было показано ранее (Акбарпуран и др., 2021), U-Th-Pb возраст монацита из тех же пород составляет 373±6 млн лет (обр. 3912-3а) и 383±6 млн лет (обр. 3885-1). Высказано предположение, что «омоложение» возраста монацита по сравнению с изохронными Rb-Sr и Sm-Nd возрастaми связано с двухстадийной эволюцией этого минерала в изученных породах. На первой стадии монацит кристаллизовался в условиях амфиболитовой фации в составе Ms–Bt–Grt–Pl (±Ky±St) парагенезиса. На второй стадии он подвергся воздействию низкотемпературного (260–370 °C) водного флюида, под влиянием которого в метапелитах образовалась поздняя Ms–Chl–Kfs–Ab ассоциация. В результате, под влиянием процессов «растворения и осаждения» (dissolution–precipitation), ранний монацит, обогащенный примесями, псевдоморфно заместился более поздним «чистым» монацитом. Его возраст соответствует времени позднедевонского метаморфического события, связанного поздней фазой каледонской коллизии.

### Список литературы

Акбарпуран Хайяти С.А., Гульбин Ю.Л., Борисовский С.Е. Возраст монацита из метапелитовых сланцев серий Атомфьелла и Моссель (полуостров Нью-Фрисланд, о. Западный Шпицберген) по данным Th-U-Pb (СНМЕ)-датирования // Вестник геонаук. 2021. № 10. С. 16–24.

Сироткин А.Н., Евдокимов А.Н. Эндогенные режимы и эволюция метаморфизма складчатых комплексов фундамента архипелага Шпицберген (на примере полуострова Нью Фрисланд). СПб: ВНИИОкеангеология, 2011. 270 с.

Gee D.G., Page L.M. Caledonian terrane assembly on Svalbard: New evidence from Ar/Ar dating in Ny Friesland // Amer. J. Sci. 1994. Vol. 294. P. 1166–1186.

## МИНЕРАЛЫ ГРУППЫ ВОДЖИНИТА В ПЛЮМАЗИТОВЫХ ЛИТИЙ-ФТОРИСТЫХ ГРАНИТАХ

**Алексеев В.И.** (alekseev\_vi@pers.spmi.ru), **Марин Ю.Б.**, **Алексеев И.В.**  
Санкт-Петербургское отделения. Санкт-Петербургский горный университет

### WODGINITE GROUP MINERALS IN PLUMASITE LITHIUM-FLUORIC GRANITES

**Alekseev V.I., Marin Yu.B., Alekseev I.V.**  
Sankt-Petersburg Branch. <sup>1</sup>Sankt-Petersburg Mining University

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.004>

До XXI века воджинит был известен как главный минерал группы оловосодержащих тантало-ниобатов, характерных для редкометалльных (Li, Ta, Cs, Be, Sn) «натро-литиевых» пегматитов (Бескин, Марин, 2019). Обнаружение воджинит-танталитовой минерализации на пегматитовых месторождениях Канады, Австралии, Зимбабве, Конго, Бразилии и расширение списка минералов группы воджинита (МГВ) вызвало практический и научный интерес к ним. В последние 20 лет появились сообщения об акцессорных МГВ в плюмазитовых литий-фтористых гранитах Алжира (Эбелекан, Филфила), Египта (Абу-Даббаб, Нувейби), Испании (Пенута), Китая (Ичунь, Дацзишань), Чехии (Хуб). Ранее воджинит ускользал от внимания исследователей вследствие своего незначительного размера (1–100 мкм) и сходства с танталитом. В настоящее время установлено практическое значение воджинитсодержащих гранитов Аравийско-Нубийского щита (Египет), Магрибского пояса (Алжир, Марокко), Иберийского массива (Испания) и Катазии (Китай). В России МГВ найдены лишь в гранитах Вознесенского массива (Приморье) и в Кестерском массиве (Якутия) (Руб, Руб, 2006; Alekseev, Alekseev, 2023).

МГВ ассоциируют в литиевослюдистых кварц-микроклин-альбитовых гранитах с такими минералами как топаз, флюорит, колумбит-(Mn), танталит-(Mn), Та-касситерит, микролит, фторапатит, Hf-циркон. Иногда им сопутствуют амблигонит-монтебразит, спессартин, турмалин, берилл, Та-рутил, тапиолит-(Fe), стибиотанталит, вольфрамит, монацит-(Ce), ксенотим-(Y), пирофанит, ураноторит, уранинит, эвксенит, поликраз-(Y), висмутин. Описаны различные формы сростания воджинита с касситеритом, танталитом-(Mn), рутилом, в том числе каймы МГВ вокруг Та-содержащих минералов. Воджинит образует в гранитах парагенезисы с титановоджинитом, ферроводжинитом и «вольфрамоводжинитом» (Zhu et al., 2015; Алексеев, 2023).

Оценка встречаемости различных минералов группы воджинита показала, что воджинит в гранитах доминирует, как и в пегматитах (соответственно 78.3 и 86.6 %). В сравнении с пегматитами в гранитах в три раза чаще встречаются титановоджинит (2.4 и 7.6 %) и «вольфрамоводжинит» (0.9 и 3.3 %). В пегматитах МГВ более разнообразны: литиеводжинит и танталоводжинит в гранитах не встречаются.

Сравнение состава МГВ гранитов и пегматитов показывает относительно низкую долю тантала в позиции *C* минералов гранитов, более высокое насыщение МГВ гранитов марганцем в позиции *A* и преобладание олова в позиции *B* (табл.). МГВ гранитов обогащены, по сравнению с МГВ пегматитов, Nb, W и обеднены Fe<sup>3+</sup>, Zr, Hf. Для гранитных МГВ характерна примесь Sc и пониженное отношение Zr/Hf. Установлен тренд симбатного нарастания в МГВ гранитов долей тантала Ta/(Ta + Nb) и марганца Mn/(Mn + Fe) в ряду: ферроводжинит → ферротитановоджинит → воджинит.

**Табл.** Различие состава минералов группы воджинита в гранитах и пегматитах мира

Отношение катионов	Позиция	Wdg (206/406)	Twdg (7/11)	Fwdg (6/30)	Ftwdg (4/13)	Wwdg (3/5)
Граниты						
Mn / (Mn+Fe)	A	0.78	0.87	0.35	0.41	0.37
Sn / (Ti + Fe <sup>3+</sup> + <sup>B</sup> Ta)	B	0.61	0.20	0.33	0.45	0.16
Ta / (Ta + Nb)	C	0.82	0.77	0.60	0.73	0.57
Пегматиты						
Mn / (Mn+Fe)	A	0.79	0.62	0.29	0.29	0.72
Sn / (Ti + Fe <sup>3+</sup> + <sup>B</sup> Ta)	B	0.59	0.13	0.50	0.14	0.38
Ta / (Ta + Nb)	C	0.90	0.83	0.77	0.67	0.73

Примечание. Приведены средние значения катионных отношений в МГВ (в скобках – количество проб в гранитах / пегматитах): Wdg – воджинит, Twdg – титановоджинит, Fwdg – ферроводжинит, Ftwdg – ферротитановоджинит, Wwdg – «вольфрамоводжинит». А, В, С – кристаллохимические позиции в структуре воджинита AMnBSnCTa<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

В МГВ пегматитов подобный ряд имеет вид: ферротитановоджинит → ферроводжинит → титановоджинит → воджинит → танталоводжинит (Алексеев, 2023).

С учетом различия состава МГВ в гранитах и пегматитах будет уместно поставить вопрос о различии одноименных минералов группы воджинита и парагенных с ними минералов в разнотипных плюмазитовых гранитах – низкофосфористых (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> < 0.1%) и высокофосфористых (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> > 0.4%), а также в двух типах натро-литиевых пегматитов – «комплексных редкометалльных» с пегматитовой зональностью и «альбит-сподуменовых», слагающих протяженные дайки без пегматитовой зональности.

Минералы группы воджинита в гранитах отличаются от одноименных минералов в пегматитах более мелким размером зерен; частотой встречаемости видов; трендами изменения отношений Ta/(Ta + Nb) и Mn/(Mn + Fe); повышенным содержанием Sn, Nb, Ti, W, Sc; пониженным содержанием Fe<sup>3+</sup>, Ta, Zr, Hf; более высоким значением отношения Mn/(Mn + Fe) и более низким отношением Zr/Hf.

### Список литературы

Алексеев В.И. Воджинит как минерал-индикатор танталоносных пегматитов и гранитов // Записки Горного института. 2023. <https://doi.org/10.31897/PMI.2023.19>

Бескин С.М., Марин Ю.Б. Пегматитоносные гранитовые системы (систематика и продуктивность). М.: Научный мир. 2019. 228 с.

Руб А.К., Руб М.Г. Редкометалльные граниты Приморья. М.: ВИМС. 2006. 86 с.

Alekseev V.I., Alekseev I.V. Tungsten-Bearing Wodginite from the Kester Deposit, Eastern Siberia, Russia // Minerals. 2023. Vol. 13. N 2. 231. P. 1–11.

Zhu Z.-Y., Wang R.-Ch., Che X.-D. et al. Magmatic–hydrothermal rare-element mineralization in the Songshugang granite (northeastern Jiangxi, China): Insights from an electron-microprobe study of Nb–Ta–Zr minerals // Ore Geology Reviews. 2015. Vol. 65. P. 749–760.

## ТАГАМИТ ПОПИГАЙСКОЙ АСТРОБЛЕМЫ – ПРИРОДНАЯ КЕРАМИКА

**Афанасьев В.П.** (avp-diamond@mail.ru)

Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН

## TAGAMITE OF THE POPIGAI ASTROBLEME AS NATURAL CERAMICS

**Afanasiev V.P.**

Sobolev Institute of Geology and Mineralogy Siberian Branch RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.005>

Тагамиты Попигайской астроблемы представляют собой ударно метаморфизованные и переплавленные породы мишени – гнейсы хапчанской серии Анабарского щита. Выделяются две разновидности тагамитов – высокотемпературные и низкотемпературные, различающиеся положением в пределах кратера и степенью раскристаллизованности.

Наибольший интерес вызывают высокотемпературные тагамиты. Были изучены образцы таких тагамитов из юго-западной части кратера. Они представляют собой стекловатую породу, практически не раскристаллизованную в процессе остывания. Это указывает на высокую степень перегрева расплава (Gibb, 1974). Индикаторами перегрева служат кристаллы муассанита и кристобалита. Температура расплава на месте отбора образцов вероятно превышала 2000 °С (Масайтис и др., 1998). Следствием перегрева является низкая вязкость и подвижность расплава, что привело к его контаминированию минералами и обломками пород мишени из султана выброса в момент импактного события.

Образование тагамита в этой зоне кратера происходило при ударном давлении 20–50 ГПа (Масайтис и др., 1998). Ударная волна разрушила кристаллическую структуру минералов гнейсов, а последовавшая за ней термическая волна довела их разрушение до атомизации. Об этом свидетельствует кристаллизация из расплава муассанита, для которой требуется присутствие свободного кремния. Такое состояние расплава обеспечило задержку кристаллизации. Кроме того, тагамит обладает очень высокой твердостью и абразивной устойчивостью, что открывает возможности его использования в различных технологиях. В целом тагамит можно рассматривать как природную керамику, заслуживающую специального изучения.

*Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН № 122041400157-9.*

### Список литературы

Масайтис В.Л., Мащак М.С., Райхлин А.И., Селивановская Т.В., Шафрановский Г.И. Алмазонасные импактиты Попигайской астроблемы. Санкт-Петербург: Изд-во ВСЕГЕИ, 1998. 179 с.

Gibb G.F. Supercooling and the crystallization of plagioclase from a basaltic magma // Mineralogical Magazine. 1974. Vol. 39. P. 41–53.

Grothues J., Hornemann U., Stoffler D. Mineralogical shock wave barometry: Calibration of refractive index data of experimentally shocked quartz // Lunar Planet. Sci. Conf. 1989. 20. Pt 1. P. 365–366.

ТУРМАЛИН ИЗ ТУРМАЛИНИТОВ ЦВИТТЕРОВОЙ ФОРМАЦИИ, СВЯЗАННОЙ  
С РЕДКОМЕТАЛЛЬНЫМИ ГРАНИТАМИ МАССИВА СЕВЕРНЫЙ, ЧУКОТКА

**Бакшеев И.А.<sup>1</sup>** (iab\_68@mail.ru), **Алексеев В.И.<sup>2</sup>**, **Екименкова И.А.<sup>1</sup>**, **Васильев Е.А.<sup>2</sup>**,  
**Смоленский В.В.<sup>2</sup>**, **Андрианов В.А.<sup>1</sup>**

Московское и Санкт-Петербургское отделения. <sup>1</sup>Московский государственный университет, <sup>2</sup>Санкт-Петербургский горный университет

TOURMALINE FROM ZWITTER-TYPE TOURMALINITES ASSOCIATED WITH RARE  
METAL GRANITES OF SEVERNY PLUTON, CHUKOTKA

**Bakshiev I.A.<sup>1</sup>**, **Alekseev V.I.<sup>2</sup>**, **Ekimenkova I.A.<sup>1</sup>**, **Vasilev E.A.<sup>2</sup>**, **Smolensky V.V.<sup>2</sup>**,  
**Andrianov V.A.<sup>1</sup>**

Moscow and Saint-Petersburg Branches. <sup>1</sup>Moscow State University, <sup>2</sup>Saint-Petersburg Mining  
University

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.006>

Описан турмалин из жил редкометалльно-оловоносной цвиттеровой формации в меловых гранитах Северного массива на восточном побережье Чаунской губы, прорывающего поздне триасовые флишеидные толщи. Массив сложен породами четырех комплексов: пургинский комплекс адамеллитов; ичувеевский дайковый комплекс монцогранитов; чаунский комплекс лейкогранитов; пыркакайский комплекс Li-F гранитов. С последним связано крупное Пыркакайское и ряд других редкометалльно-оловянных месторождений. Выделены метасоматиты пяти последовательных стадий: альбититы, цвиттеры, турмалиниты, хлорититы и аргиллизиты. Цвиттеры слагают залежи и крутозалегающие зоны с редкометалльной минерализацией в верхнем экзоконтакте силлов Li-F гранитов. По цвиттерам и грейзенизированным лейкогранитам развиты мощные жилы редкометалльно-оловоносных турмалинитов с мусковитовыми и альбитовыми ореолами (Алексеев, 2014). При полевых наблюдениях установлены 4 типа турмалиноносных образований: (1) пегматоидные шпирсы с альбитом, флюоритом и бериллом, (2) дорудные жилы с флюоритом, (3) предрудные кварцевые жилы, (4) рудные кварцевые жилы с касситеритом. Турмалин шпирсов слагает сложнозональные кристаллы размером до нескольких мм, которые плеохроируют от бледно-бурого и бесцветного до голубоватого. По краям некоторых кристаллов развита темно-синяя не плеохроирующая оторочка. Встречаются и отдельные мелкие темно-синие кристаллы. По химическому составу турмалин крупных кристаллов в основном относится в фтор-шерлу, некоторые составы классифицируются как фтор-дравит, шерл, фойтит, окси-шерл и окси-фойтит. При этом фтор-дравит образует каймы кристаллов фтор-шерла. Железистость турмалина ( $fe = Fe_{общ}/(Fe_{общ}+Mg)$ ) варьирует от 0.11 до 1.00; содержание Са низкое, максимум 0.02 а.ф. Наиболее сильная отрицательная корреляция ( $r = -0.90$  без учета двух составов фтор-дравита) зафиксирована между парами X-вакансия ( $X_{\square}$ ) +  $Al_{общ}$  и  $Na + Fe^{2+}$ , что соответствует замещению  $X_{\square} + Al_{общ} \leftrightarrow Na + Fe^{2+}$ . По данным ЯГР спектроскопии отношение  $Fe^{3+}/Fe_{общ}$  в турмалине шпирсов варьирует от 6.7 до 9.6%.

Турмалин дорудных жил представлен двумя генерациями. Турмалин-1 образует крупные сложно зональные кристаллы размером до нескольких мм, которые плеохроируют от светло-коричневого (почти бесцветного) до бурого, от сероватого до сине-зеленого. По химическому составу турмалин-1 в большинстве случаев относится в фтор-шерлу и шерлу; некоторые составы классифицируются как фойтит, окси-шерл и окси-фойтит и один состав – как дравит. Величина  $fe$  находится в пределах 0.44–1.00; содержание Са низкое, максимум 0.15 а.ф. в дравитовом турмалине, а в шерловом и фойтитовом не превышает 0.04 а.ф. Наиболее сильная отрицательная корреляция

зафиксирована между парами  $X_{\square} + Al_{\text{общ}}$  и  $Na + Fe^{2+}$  ( $r=-0.83$ ),  $Al_{\text{общ}} + {}^W O^{2-}$  и  $Fe^{2+} + {}^W OH^{-}$  ( $-0.83$ ) и  $Al_{\text{общ}} + {}^W O^{2-}$  и  $Fe^{2+} + {}^W F^{-}$  ( $-0.86$ , при измеренном фторе). Эти результаты указывают на замещения  $X_{\square} + Al_{\text{общ}} \leftrightarrow Na + Fe^{2+}$ ,  $Al_{\text{общ}} + {}^W O^{2-} \leftrightarrow Fe^{2+} + {}^W OH^{-}$  и  $Al_{\text{общ}} + {}^W O^{2-} \leftrightarrow Fe^{2+} + {}^W F^{-}$ . Содержание Li в турмалине (LA-ICP-MS данные) 135–163 г/т. Турмалин-2 слагает поздние прожилки в турмалине-1, он темно-синий, не плеохроирует, относится к окси-дравиту, дравиту и шерлу (фтор не анализировался). Содержание Ca низкое не превышает 0.04 а.ф.;  $fe = 0.26-0.85$ . Интересной особенностью является высокое содержание Sc (до 0.23 мас.%  $Sc_2O_3$ ). По данным ЯГР спектроскопии отношение  $Fe^{3+}/Fe_{\text{общ}}$  в валовой пробе (турмалин 1 и 2) варьирует от 7.8 до 10.6 %.

Турмалин предрудных кварцевых жил представлен двумя генерациями. Турмалин 1 слагает зональные кристаллы размером до нескольких мм и чередованием синеватых и буроватых зон. По химическому составу он относится к дравиту, фтор-шерлу, шерлу, окси-шерлу, фойтиту и окси-фойтиту;  $fe = 0.29-1.00$ ; содержание Ca 0.01–0.28 а.ф. Наиболее сильная отрицательная корреляция зафиксирована между парами  $X_{\square} + Al_{\text{общ}}$  и  $Na + Fe^{2+}$  ( $r=-0.84$ ), что указывает на замещение  $X_{\square} + Al_{\text{общ}} \leftrightarrow Na + Fe^{2+}$ . Содержание Li в турмалине (LA-ICP-MS данные) 519–522 г/т. Турмалин-2 слагает синие мелкие (длиной несколько десятков мкм и шириной несколько мкм) неплеохроирующие кристаллы, которые нарастают на крупные кристаллы турмалина-1; по химическому составу он относится к окси-фойтиту и шерлу (фтор не анализировался); содержание Ca 0.02–0.31 а.ф.;  $fe = 0.89-1.00$ . По данным ЯГР спектроскопии отношение  $Fe^{3+}/Fe_{\text{общ}}$  в валовой (турмалин 1 и 2) пробе варьирует от 2.5 до 8.8%.

Турмалин рудных кварцевых жил с касситеритом слагает синевато-зеленые слабозональные кристаллы длиной до 1 мм, а шириной он нескольких до нескольких сотен мкм. По химическому составу турмалин формально можно отнести к шерлу, окси-шерлу и, по-видимому, ферро-бозииту; меньшее число составов отвечают дравиту, окси-дравиту, фтор-шерлу, фойтиту. Величина  $fe$  0.35–1.00; содержание Ca 0–0.22 а.ф. Данные ЯГР спектроскопии свидетельствуют, что отношение  $Fe^{3+}/Fe_{\text{общ}}$  в турмалине в одном из образцов с касситеритом составляет 13.6%. Сильная отрицательная корреляция зафиксирована между Al и  $Fe_{\text{общ}}$  ( $-0.84$ ) и парами  $X_{\square} + Al_{\text{общ}}$  и  $Na + Fe^{2+}$  ( $-0.71$ ), что указывает на замещения  $Al \leftrightarrow Fe^{3+}$  и  $X_{\square} + Al_{\text{общ}} \leftrightarrow Na + Fe^{2+}$ . Анализ фотографий в отраженных электронах и полученных составов показывает сложную историю кристаллизации турмалина. Представляется, что сначала откладывается фойтит, который обрастает окси-дравитом. Затем при увеличении активности железа во флюиде и, по-видимому, резком росте окислительного потенциала формируется ферро-бозиит с относительно высоким содержанием Sn (до 1.1 мас.%  $SnO_2$ ). При последующем снижении  $a_{Fe}$  и увеличении восстановительного потенциала формируются шерл, окси-шерл, фтор-шерл, сменяющиеся дравитом.

Таким образом, в пегматоидных шлирах и различных жилах Северного гранитного массива турмалины относятся к дравитовым, шерловым и фойтитовым видам, а также ферро-бозииту. Дорудный турмалин обогащен скандием, предрудный – литием, а рудный – оловом. Турмалин цвиттеровой формации кристаллизовался при переменном окислительном потенциале, фугитивности фтора и  $a_{Fe}$ . Резкая смена окислительных условий на восстановительные при формировании рудных жил могла способствовать отложению касситерита.

### Список литературы

Алексеев В.И. Литий-фтористые граниты Дальнего Востока. СПб.: Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», 2014. 244 с.

БОГАТЫЕ SiO<sub>2</sub> КОМПОНЕНТЫ (SRC) В МЕТЕОРИТАХ SHINEJINST (H4) И  
СЕВЕРНЫЙ КОЛЧИМ (H3.4)

**Берзин С.В.<sup>1,2</sup>** (berzin@igg.uran.ru), **Дугушкина К.А.<sup>1,2</sup>**, **Панкрушина Е.А.<sup>1,2</sup>**,  
**Пастухович А.Ю.<sup>1</sup>**, **Гроховский В.И.<sup>1</sup>**, **Чебыкин Н.С.<sup>2</sup>**, **Дэмбэрэл С.<sup>3</sup>**  
Уральское отделение. <sup>1</sup>Уральский федеральный университет, <sup>2</sup>Институт геологии и  
геохимии УрО РАН, <sup>3</sup>Институт астрономии и геофизики МАН

SiO<sub>2</sub> RICH COMPONENT (SRC) IN METEORITES SHINEJINST (H4) AND SEVERNIY  
KOLCHIM (H3)

**Berzin S.V.<sup>1,2</sup>**, **Dugushkina K.A.<sup>1,2</sup>**, **Pankrushina E.A.<sup>1,2</sup>**, **Chebykin N.S.<sup>2</sup>**,  
**Pastukhovich A.Yu.<sup>1</sup>**, **Grokhovsky V.I.<sup>1</sup>**, **Demberel S.<sup>3</sup>**  
Ural Branch. <sup>1</sup>Ural Federal University, <sup>2</sup>Institute of Geology and Geochemistry UB RAS,  
<sup>3</sup>Institute of Astronomy and Geophysics of MAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.007>

Богатые SiO<sub>2</sub> включения (SRC) являются редкими компонентами во всех типах обыкновенных хондритов и реже в углистых хондритах и содержат минералы кремнезема (тридимит, кристобалит, реже кварц). SRC встречаются в форме хондр и их фрагментов. SRC отличаются по валовому химическому составу от преобладающих железо-магнезиальных хондр.

Как отмечали многие исследователи (Brigham et al., 1986; Yamaguchi et al., 2019; и др.), валовый состав хондр SRC препятствует кристаллизации из расплавов минералов кремнезема. Высказывались различные гипотезы образования богатых кремнеземом компонентов: фракционная конденсация (Brigham et al., 1986; и др.); фракционная кристаллизация в родительском теле с высвобождением SiO<sub>2</sub> при импактных событиях (Ruzicka et al., 1995); окисление металлов, обогащенных Si (Brandstatter, Kurat, 1985); фракционной конденсации с последующей переплавкой обогащенных кремнеземом предшественников (Hezel et al., 2006).

Изучение SRC проводилось в ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН (Екатеринбург) с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM 6390LV и Tescan MIRA LMS, оснащенных ЭДС приставкой EDS X-max 80 и ДОЭ (EBSD) приставкой NordlysNano. Состав минералов изучен при помощи электронно-зондового микроанализатора (EPMA) Cameca SX-100. Диагностика полиморфных модификаций кремнезема (кварц, тридимит, кристобалит) и низкокальциевого пироксена (энстатит, клиноэнстатит) выполнено при помощи рамановского спектрометра Horiba LabRam HR800 Evolution, оборудованного микроскопом Olympus BX-FM.

Для изучения методом дифракции отраженных электронов (EBSD) нами было выбрано включение размером 100×150 мкм, в котором в энстатите наблюдаются цепочки округлых включений кристобалита. Результаты EBSD картирования показывают, что округлые индивиды кристобалита в цепочке включений имеют одинаковую ориентировку. Можно сделать вывод, что данные цепочки включений являются фрагментами двух скелетных кристаллов, захваченных энстатитом при его кристаллизации. Округлая форма включений, вероятно, является результатом растворения кристаллов кристобалита в расплавной капле (будущей хондре). Одно обособленное включение сложено двумя минеральными индивидами с прямолинейной границей между ними с разориентировкой не более 13°. Вероятнее всего, это субиндивиды одного расщепленного кристалла.

Таким образом, в SRC нами предварительно установлен скелетный частично растворенный кристалл кристобалита, захваченный в процессе роста кристаллом энстатита. Скелетный рост кристаллов кристобалита может свидетельствовать о его формировании в условиях пересыщения среды кристаллизации кремнеземом, т.е. за пределами хондр. Округлая форма многих зерен кристобалита и тридимита в SRC вероятно связана с процессом растворения, что в свою очередь может свидетельствовать о том, что минеральные фазы  $\text{SiO}_2$  не кристаллизовались из расплава, а являются твердыми предшественниками, захваченными каплями расплава и претерпевшими частичное растворение. Полученные нами данные накладывают ограничения на модели формирования богатых кремнеземом компонентов.

*Авторы благодарят за поддержку Министерство науки и высшего образования РФ в рамках Программы развития УрФУ в соответствии с программой "Приоритет-2030".*

### **Список литературы**

Brigham C.A., Murrell M.T., Yabuki H., Ouyang Z., El Goresy A. Silica-bearing chondrules and clasts in ordinary chondrites // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1986. Vol. 50. P. 1655–1666

Hezel D.C., Palme H., Nasdala L., Brenker F.E. Origin of  $\text{SiO}_2$ -rich components in ordinary chondrites // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2006. Vol. 70. P. 1548–1564.

Yamaguchi A., Kimura M., Barrat J.-A., Greenwood R. Compositional diversity of ordinary chondrites inferred from petrology, bulk chemical, and oxygen isotopic compositions of the lowest FeO ordinary chondrite, Yamato 982717 // *Meteoritics and Planetary Sciences*. 2019. Vol. 54. P. 1919–1929.

Ruzicka A., Kring D.A., Hill D.H., Boynton W.V., Clayton R.N., Mayeda T.K. Silica-rich orthopyroxenite in the Bovedy chondrite // *Meteoritics*. 1995. Vol. 30. P. 57-70.

Brandstatter F., Kurat G. On the occurrence of silica in ordinary chondrites // *Meteoritics*. 1985. Vol. 20. #615.

## МИНЕРАЛЫ – НОСИТЕЛИ ВОДЫ В КОСМИЧЕСКОМ ВЕЩЕСТВЕ

**Бритвин С.Н.**<sup>1,2</sup> (sergei.britvin@spbu.ru)

Санкт-Петербургское отделение. <sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, <sup>2</sup>Кольский научный центр РАН

## MINERALS – THE WATER CARRIERS IN COSMIC MATTER

**Britvin S.N.**<sup>1,2</sup>

Saint-Petersburg Branch. <sup>1</sup>Saint Petersburg State University, <sup>2</sup>Kola Science Center RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.008>

Одной из актуальных проблем современной космохимии и космической минералогии является изучение форм нахождения воды в веществе Солнечной системы. Несмотря на прогресс в использовании межпланетных космических зондов, основным источником информации о составе космического вещества являются малые небесные тела – метеориты, большая часть которых происходит из пояса астероидов. Водосодержащие минералы космического происхождения можно подразделить на несколько групп, в зависимости от состава и предполагаемого генезиса.

1. Лед (кристаллическая вода) – зафиксирован в составе вещества комет (Davies et al., 1997).

2. Водные сульфаты магния, такие как эпсомит  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  и астраханит (блэдит)  $Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  – являются типоморфными минералами наиболее примитивных углистых хондритов группы CI (Ivuna type). Это первые водосодержащие минералы, открытые в метеоритах (Thénard, 1806).

3. В углистых хондритах, относящихся к группам CI (Ivuna) и CM2 (Mighei), распространены силикаты Mg и Fe, относящиеся к группам хлорита и серпентина, а также смешаннослойные фазы с модулированными структурами (Zega et al., 2004).

4. В углистых хондритах группы CM2 распространены слоистые минералы с гибридными структурами, состоящими из сульфидных и гидроксидных слоев (Pignatelli et al., 2017). Это наиболее сложная для изучения группа водосодержащих метеоритных фаз. До настоящего времени по ним отсутствуют достоверные структурные данные, а возможные модели предлагаются на основе аналогий с известными земными слоистыми сульфидами.

5. Водные слоистые сульфиды хрома. Минералы данной группы распространены в метеоритах, относящихся к энстатитовым хондритам (EH3-4) и энстатитовым ахондритам (AUB) (Okada et al., 1984; Бритвин и др., 2001). Это малоизученная группа метеоритных сульфидов, среди которых возможно нахождение новых минеральных фаз. Происхождение воды в слоистых сульфидах хрома в настоящее время является предметом дискуссий.

Прогресс в инструментальном обеспечении минералогических исследований открывает новые возможности изучения структур и термического поведения водосодержащих метеоритных минералов. Что, в свою очередь, позволяет моделировать условия формирования соответствующих метеоритов и их родительских тел.

### Список литературы

Davies J.K., Roush T.L., Cruikshank D.P., Bartholomew M.J., Geballe T.R., Owen T., de Bergh C. The Detection of Water Ice in Comet Hale-Bopp // *Icarus*. 1997. Vol. 127. P. 238–245.

Okada A., Keil K., Leonard B.F., Hutcheon I.D. Schöllhornite,  $\text{Na}_{0.3}(\text{H}_2\text{O})_1[\text{CrS}_2]$ , a New Mineral in the Norton County Enstatite Achondrite // *Meteoritics*. 1984. Vol. 19. P. 284.

Pignatelli I., Marrocchi Y., Mugnaioli E., Bourdelle F., Gounelle M. Mineralogical, crystallographic and redox features of the earliest stages of fluid alteration in CM chondrites // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2017. Vol. 209. P. 106–122.

Thénard L.J. Analyse d'un akrolithe tombe dans l'arrondissement d'Alais, le 15 mars 1806 // *Annales de Chimie*. 1806. Vol. 58. P. 103–110.

Zega T.J., Garvie L.A.J., Dódony I., Buseck P.R. Serpentine nanotubes in the Mighei CM chondrite // *Earth and Planetary Science Letters*. 2004. Vol. 223. P. 141–146.

Бритвин С.Н., Гуо Ё.С., Коломенский В.Д., Болдырева М.М., Крецер Ю.Л., Яговкина М.А. Кроносит  $\text{Ca}_{0.2}(\text{H}_2\text{O})_2\text{CrS}_2$  – новый минерал из энстатитового ахондрита Norton Country // *ЗРМО*. 2001. Т. 130. № 3. С. 29–36.

МИНЕРАЛОГИЯ И ГЕНЕЗИС БАРИТ-СВИНЦОВЫХ РУД  
МЕСТОРОЖДЕНИЯ УШКАТЫН-III, ЦЕНТРАЛЬНЫЙ КАЗАХСТАН

**Брусницын А.И.** (brusspb@yandex.ru), **Перова Е.Н.**, **Верещагин О.С.**  
Санкт-Петербургское отделение. Санкт-Петербургский государственный университет

MINERALOGY AND GENESIS OF BARYTE-LEAD ORES  
OF USHKATYN-III DEPOSITS, CENTRAL KAZAKHSTAN

**Brusnitsyn A.I., Perova E.N., Vereschagin O.S.**  
Saint-Petersburg Branch. Saint Petersburg State University

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.009>

Месторождение Ушкатын-III находится в 300 км к западу от г. Караганда, в 15 км к востоку от поселка Жайрем. Оно интересно тем, что здесь в пределах карбонатных отложений близкого возраста локализованы стратиформные залежи барит-свинцовых, железных и марганцевых руд. Пласты железных и марганцевых руд имеют гидротермально-осадочное происхождение (Каюпова, 1974; Рожнов, 1982). В то же время механизм формирования барит-свинцовых руд вызывает дискуссию. Гидротермальное, наложенное на осадочные карбонатные породы, образование этих руд не вызывает сомнений. Но, нерешенными остаются следующие вопросы: 1) возраст и геологическая обстановка развития гидротермальных процессов, 2) генетические взаимоотношения барит-свинцовых, железных и марганцевых руд, 3) почти полное отсутствие цинка в составе барит-свинцовых руд, тогда как в рудах большинства других генетически родственных объектов этого же региона свинец и цинк содержатся в сопоставимых количествах, 4) процессы преобразования руд в зоне окисления. Начатые нами в 2016 г. исследования призваны восполнить отмеченные пробелы (Брусницын и др., 2022а, 2022б).

Месторождение открыто в 1962 г., разрабатывается с 1982 г. Рудоносные залежи приурочены к рифтогенной структуре, выполненной преимущественно терригенно-карбонатными отложениями верхнего девона–нижнего карбона. Рудоносной является пачка известняков (мощность 50–200 м), различающихся по строению и условиям образования. В восточной части месторождения вблизи крупного конседиментационного разлома залегают рифовые известняки, содержащие гнездовидно-сетчатое барит-свинцовое оруденение. В западной части месторождения рифовые отложения сменяются слоистыми органогенно-детритовыми известняками, вмещающими пласты железных и марганцевых руд. На месторождении развита мощная (в среднем 30–40 м) мезо-кайнозойская кора выветривания линейно-площадного типа. Зона окисления затрагивает преимущественно залежи барит-свинцовых руд. Гипергенные руды железа и марганца развиты фрагментарно.

Главными минералами барит-свинцовых руд являются кальцит, барит и галенит. К типичным второстепенным минералам относятся кварц, пирит, мусковит-фенгит, калиевый полевошпат, альбит и флюорит, менее характерны гематит, сфалерит, шамозит, доломит, родохрозит и сидерит. Акцессорные фазы представлены самородным серебром, рутилом, ильменитом, халькозином, акантитом, халькопиритом, пираргиритом, тетраэдритом, цирконом, пирофиллитом и апатитом. Окисленные руды сложены преимущественно баритом, церусситом, хлорофосфатами свинца (минералы ряда фосфогедифан – пироморфит), кварцем, минералами групп монтмориллонита и каолинита. К типичным второстепенным минералам окисленных руд относятся гётит, гематит и иллит; акцессорные минералы представлены акантитом, науманнитом,

иодаргиритом, киноварью, малахитом, турмалином шерл–дравитового ряда и апатитом. Даже в сильно окисленных рудах сохраняется реликтовый галенит.

Предполагается, что барит-галенитовые, железные и марганцевые руды месторождения являлись продуктами развития единой гидротермальной системы, развивающейся в пределах мощной осадочной толщи. Барит-галенитовые руды формировались близи поверхности морского дна в результате разгрузки гидротермальных растворов во внутренних зонах еще формирующегося рифа. Отложение рудного вещества происходило в области смешения гидротермальных растворов, несущих Ba, Pb, Zn, Fe, Mn и другие элементы и заполняющими поровое и трещинное пространство внутри рифа приповерхностными водами, в которых происходило бактериальное восстановление сульфат-иона морской воды до сероводорода. Просачиваясь сквозь риф, гидротермы теряли большую часть Ba и Pb, которые осаждались в форме барита и галенита, но сохраняли в растворенном виде Zn, Fe и Mn. В дальнейшем Fe и Mn осаждались в оксидной форме: Fe – на поверхности рифа или на некотором удалении от него, а Mn – на значительном расстоянии. Цинк же рассеивался в окружающем пространстве, не образуя рудных скоплений.

В зоне окисления барит-свинцовых руд происходит растворение кальцита, замещение галенита церусситом и фосфатами свинца, образование за счет полевых шпатов, шамозита и слюды монтмориллонита и каолинита, а за счет пирита и, отчасти, гематита – гётита. Барит в зоне окисления остается устойчивым, но подвергается локальной перекристаллизации и перераспределению. Главные процессы изменения руд происходят в следующей последовательности: 1) ассоциации исходных руд: кальцит + барит + галенит → 2) ассоциации слабо окисленных руд: кальцит + барит + церуссит + пироморфит (фосфогедифан) + кварц ± галенит → 3) ассоциации сильно окисленных руд: барит + церуссит + пироморфит (фосфогедифан) + кварц + монтмориллонит + каолинит ± галенит. Основной объем зоны окисления сложен сильно окисленными рудами. По сравнению с кальцитом Mn–Fe карбонаты исходных руд менее растворимы. Поэтому на ранних стадиях развития зоны окисления они сохраняются в ассоциации с галенитом, баритом, церусситом, фосфогедифаном, кварцем, шамозитом и некоторыми другими минералами. На поздних стадиях родохрозит и обогащенный марганцем сидерит замещаются оксидами трех- и четырехвалентного марганца.

### Список литературы

Брусницын А.И., Садыков С.А., Перова Е.Н., Верещагин О.С. Генезис барит-галенитовых руд комплексного (Fe, Mn, Pb, BaSO<sub>4</sub>) месторождения Ушкатын-III, Центральный Казахстан: анализ геологических, минералогических и ( $\delta^{34}\text{S}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ) данных // Геология рудных месторождений. 2022а. № 3. С. 247–275.

Брусницын А.И., Перова Е.Н., Логинов Е.С. Платонова Н.В., Панова Л.А., Верещагин О.С., Бритвин С.Н. Минералогия и условия формирования зоны окисления барит-свинцовых руд месторождения Ушкатын-III, Центральный Казахстан // ЗРМО. 2022б. № 5. С. 1–26.

Каюпова М.М. Минералогия железных и марганцевых руд Западного Атасу (Центральный Казахстан). Алма-Ата: Наука, 1974.

Рожнов А.А. Сравнительная характеристика марганцевых месторождений Атасуйского и Никопольско-чиатурского типов // Геология и геохимия марганца. М.: Наука, 1982. С. 116–121.

МИНЕРАЛЫ БОРА В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ФУМАРОЛАХ  
ВУЛКАНА ТОЛБАЧИК (КАМЧАТКА)

Булах М.О.<sup>1</sup> (aregon27@mail.ru), Пеков И.В.<sup>1</sup>, Кошлякова Н.Н.<sup>1</sup>,  
Япаскерт В.О.<sup>1</sup>, Аникин Л.П.<sup>2</sup>

Московское отделение. <sup>1</sup>Московский государственный университет,  
<sup>2</sup>Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН

BORON MINERALS IN HIGH-TEMPERATURE FUMARoles OF THE  
TOLBACHIK VOLCANO (KAMCHATKA)

**Bulakh M.O.<sup>1</sup>, Pekov I.V.<sup>1</sup>, Koshlyakova N.N.<sup>1</sup>, Yapaskurt V.O.<sup>1</sup>, Anikin L.P.<sup>2</sup>**

Moscow Branch. <sup>1</sup>Faculty of Geology, Moscow State University

<sup>2</sup>Institute of Volcanology and Seismology, Far East Branch RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.010>

Благодаря высокой летучести соединений бора вулканические газы и гидротермальные воды в районах вулканической деятельности значительно обогащены этим элементом. Основная часть бора попадает в экзосферу именно через их посредство, в связи с чем крупнейшие экзогенные месторождения боратов (Крамер в Калифорнии, США, Кырка в Турции) имеют вулканогенно-осадочное происхождение. Однако непосредственно в вулканических фумаролах борная минерализация обычно проявлена весьма слабо как по массе вещества, так и по числу видов. В фумаролах восстановительного типа, например, на вулканах Мутновский (Камчатка) и Вулкано (Липарский архипелаг, Италия), минералы бора представлены фторборатами щелочных металлов и аммония – барбериитом, ферручитом, кнасибфитом, авогадритом (Garavelli et al., 1997; Zelenski, Bortnikova, 2005). В окислительных условиях в низкотемпературных фумаролах появляются борные кислоты – сассолин, метаборит и клинометаборит (Balić-Žunić et al., 2016).

В эвхалациях фумаролы Арсенатной на Втором конусе Северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения (вулкан Толбачик, Камчатка) установлена обильная боратная минерализация. В наиболее глубоких частях разреза фумаролы Арсенатной, в инкрустациях, формировавшихся при температурах не ниже 550 °С, главными минералами бора являются людвигит и эндемики фумарол Толбачика – члены группы рабдоборита с общей формулой  $Mg_{12}M_{1/3}O_6[(VO_3)_{6-x}(PO_4)_x F_{2-x}]$  ( $M = V^{5+}, Mo^{6+}, W^{6+}; x < 1$ ) (Pekov et al., 2020); менее распространен юаньфулиит  $MgFe^{3+}[VO_3]O$ . Они находятся в ассоциациях с ангидритом, диопсидом, форстеритом, минералами системы фторапатит–свабит–плиниусит, членами ряда берцелиит–шеферит, тилазитом, кальцийохиллеритом, гематитом, магнезиоферритом. Исследование химического состава людвигита и юаньфулиита, проведенное электронно-зондовым анализом в Лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии Геологического факультета МГУ, показало, что эти бораты представлены редкими химическими разновидностями, практически без  $Fe^{2+}$ , что связано с высокоокислительными условиями в фумарольной системе. Людвигит обогащен  $Mn^{3+}$ , вплоть до состава  $(Mg_{2.05}Cu_{0.01})_{\Sigma 2.06}(Fe^{3+}_{0.71}Mn^{3+}_{0.29}Cr_{0.01})_{\Sigma 1.01}[V_{0.96}O_3]O_2$ . Юаньфулиит по составу очень близок к конечному железному члену ряда варвикит–юаньфулиит; его типичный состав:  $Mg_{1.10}Fe^{3+}_{0.91}Sn_{0.03}[V_{0.98}O_3]O$  (Булах и др., 2021б).

В средних частях вертикального разреза фумаролы оксобраты сменяются флюоборитом  $Mg_3[VO_3]F_3$ . Он встречается в виде бесцветных тонкоигловчатых или волосовидных кристаллов длиной до 5 мм, собранных в радиальные (звездчатые,

сноповидные, кустистые), субпараллельные или хаотические ажурные агрегаты, и ассоциирует с гематитом, теноритом, сульфатами групп афтиталита и лангбейнита, арсенатами группы аллюодита, санидином, фторфлогопитом, “сильвинитом” [высокотемпературный твердый раствор (K,Na)Cl]. Эмпирическая формула этого бората (в расчете на сумму всех атомов, равную 10):  $Mg_{2.97}B_{1.02}O_{2.98}F_{3.03}$ . Данные порошковой рентгенографии, а также результаты изучения толбачинского флюоборита методами ИК и КР спектроскопии подтверждают, что он максимально близок к конечному фтористому члену ряда флюоборит–гидроксилборит (Булах и др., 2021a). Образование эксгальционного флюоборита происходило при температурах не ниже 450 °С. В этой же зоне фумаролы Арсенатной совместно с флюоборитом изредка встречается чубаровит  $KZn_2[BO_3]Cl_2$ , известный пока только на вулкане Толбачик (Pekov et al., 2015).

Добавим, что в фумарольных эксгальциях Трещинного Толбачинского извержения 2012–2013 гг открыт моноклинный медный аналог людвигита с идеализированной формулой  $Cu_2Fe^{3+}[BO_3]O_2$  (Chaplygin et al., 2016).

Все минералы бора в высокотемпературных фумаролах вулкана Толбачик – это исключительно бораты с изолированными треугольными  $[BO_3]$ -группами и дополнительными анионами ( $O^{2-}$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ). Такие бораты характерны для эндогенных обстановок и являются индикаторами высоких температур минералообразующей среды и некоторого дефицита бора в системе.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант 19-17-00050.*

### Список литературы

Булах М.О., Пеков И.В., Чуканов Н.В., Япаскерт В.О., Кошлякова Н.Н., Бритвин С.Н., Сидоров Е.Г. Максимально фтористый флюоборит из фумарольных эксгальций вулкана Толбачик // ЗРМО. 2021a. Т. 150. № 2. С. 42–56.

Булах М.О., Пеков И.В., Кошлякова Н.Н., Сидоров Е.Г. Людвигит и юаньфулит из фумарольных эксгальций вулкана Толбачик (Камчатка) // ЗРМО. 2021б. Т. 150. № 6. С. 67–87.

Balić-Žunić T., Garavelli A., Jakobsson S.P., Jonasson K., Katerinopoulos A., Kyriakopoulos K., Acquafredda P. Fumarolic minerals: an overview of active European volcanoes. In: K. Nemeth (Ed.), Updates in Volcanology – From Volcano Modelling to Volcano Geology. 2016. P. 267–322.

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// ММ. 2016. Vol. 80. P. 917.

Garavelli A., Laviano R., Vurro F. Sublimate deposition from hydrothermal fluid at the Fossa crater – Vulcano, Italy // European Journal of Mineralogy. 1997. Vol. 9. P. 423–432.

Pekov I.V., Zubkova N.V., Pautov L.A., Yapaskurt V.O., Chukanov N.V., Lykova I.S., Britvin S.N., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Yu. Chubarovite,  $KZn_2(BO_3)Cl_2$ , a new mineral species from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia // Canadian Mineralogist. 2015. Vol. 53. No. 2. P. 273–284.

Pekov I.V., Zubkova N.V., Koshlyakova N.N., Belakovskiy D.I., Agakhanov A.A., Vigasina M.F., Britvin S.N., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Yu. Rhabdobarite-(V), rhabdobarite-(Mo) and rhabdobarite-(W): a new group of borate minerals with the general formula  $Mg_{12}M^{6+}_{1/3}O_6[(BO_3)_{6-x}(PO_4)_x F_{2-x}]$  ( $M = V^{5+}$ ,  $Mo^{6+}$  or  $W^{6+}$  and  $x < 1$ ) // Physics and Chemistry of Minerals. 2020a. Vol. 47. No. 10. P. 44.

Zelenski M., Bortnikova S. Sublimate speciation at Mutnovsky volcano, Kamchatka // European Journal of Mineralogy. 2005. Vol. 17. P. 107–118.

ЭВТЕКТИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ С САМОРОДНЫМ ЖЕЛЕЗОМ И АКЦЕССОРНАЯ  
МИНЕРАЛИЗАЦИЯ БАЗИТОВ О. ДИСКО (ГРЕНЛАНДИЯ) И КОТУЙ-  
МЕЙМЕЧИНСКИЙ РАЙОНА (ЦЕНТРАЛЬНАЯ СИБИРЬ)

**Верещагин О.С.<sup>1</sup>** (o.vereshchagin@spbu.ru), **Хмельницкая М.О.<sup>1</sup>**, **Власенко Н.С.<sup>1</sup>**,  
**Копылова А.Г.<sup>2</sup>**, **Филь З.<sup>3</sup>**, **Бритвин С.Н.<sup>1</sup>**

Санкт-Петербургское отделение. <sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет,  
<sup>2</sup>Институт геологии алмаза и благородных металлов СО РАН, <sup>3</sup>Датский музей  
естественной истории

EUTECTIC STRUCTURES WITH NATIVE IRON AND ACCESSORY  
MINERALIZATION OF BASITES OF DISKO ISLAND (GREENLAND) AND THE  
KOTUY-MEYMECHINSKY REGION (CENTRAL SIBERIA).

**Vereshchagin O.S.<sup>1</sup>**, **Khmelnitskaya M.O.<sup>1</sup>**, **Vlasenko N.S.<sup>1</sup>**, **Kopylova A.G.<sup>2</sup>**, **Fihl Z.<sup>3</sup>**,  
**Britvin S.N.<sup>1</sup>**

Saint-Petersburg Branch. <sup>1</sup>Saint Petersburg State University, <sup>2</sup>Diamond and Precious Metal  
Geology Institute Siberian Branch RAS, <sup>3</sup>Natural History Museum of Denmark

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.011>

Первые находки самородного железа связаны с железными и железо-каменными метеоритами (Comelli et al., 2016). Земное (теллурическое) железо было впервые описано только в конце XIX века (Nordenskiöld, 1883). К настоящему времени природное самородное железо обнаружено во всех классах метеоритов (Weisberg et al., 2006), мантийных ксенолитах (Kaminsky et al., 2013), базальтах (Олейников и др. 1985, Рябов и др., 1985) и метаморфических породах (Galuskin et al., 2022). Отдельный минералогический интерес представляют эвтектические сростания самородного железа с сульфидами, фосфидами и карбидами.

Нами изучено 5 плоско-полированных пластинок базитов острова Диско, Гренландия и 13 плоско-полированных пластинок базитов из Котуй-Меймечинский района Центральной Сибири (Джалтульский, Хунгтукунский, Маймечинский и Хинниндинский интрузивы) с помощью оптической и электронной микроскопии, зондового микроанализа и дифракции отраженных электронов. Эвтектические сростания когенита и самородного железа установлены во всех изученных объектах, в то время как эвтектические сростания когенита с шрейберзитом установлены только в базитах острова Диско. Самородные элементы представлены железом, медью и графитом (табл.). Наибольшее разнообразие химического состава Fe-Ni металла наблюдается в базитах Сибирской платформы – там встречаются беспримесное железо, никельсодержащее железо, тэнит и тетратэнит. Медь платформенных базитов острова Диско и Сибирской платформы встречается в самородном виде, причем в породах острова Диско она установлена впервые и распространена крайне ограниченно, а в породах Сибирской платформы распространена широко в виде многочисленных эмульсионных выделений. Сульфиды представлены троилитом, пентландитом, халькопиритом (распространены практически повсеместно, Табл.), кобальтпентландитом, хизлевудитом (обнаружены на о. Диско и Джалтульском массиве), борнитом и халькозином (наиболее редки). Когенит широко развит в самородном металле базитов острова Диско и Сибирской платформы. В породах Сибирской платформы отмечается наибольшее разнообразие химического состава. Высокое содержание никеля в карбиде из Джалтульского массива указывает на возможное присутствие хаксонита (Fe,Ni)<sub>23</sub>C<sub>6</sub>.

**Табл.** Бескислородная минеральная ассоциация базитов о. Диско (Гренландия) и Котуй-Меймечинский района (Центральная Сибирь)

№ п/п	Минерал	Формула MMA	о. Диско	Центральная Сибирь			
				Дж	Хун	Хин	Май
1	Железо	Fe	●	●	●	●	●
2	Тэнит	(Fe,Ni)	✦*				✦
3	Тетратэнит	FeNi		✦			✦
4	Ниснит	Ni <sub>3</sub> Sn		✦			
5	Медь	Cu	✦*	●			
6	Свинец	Pb		□			
7	Стистаит	SnSb		□			
8	Графит	C	✦	●			
9	Когенит	Fe <sub>3</sub> C	●	●	●	●	●
10	Муассонит	SiC		□			
11	Шрейберзит	Fe <sub>3</sub> P	●	□			
12	Баррингерит	Fe <sub>2</sub> P	□				
13	Троилит	FeS	●	●		✦	●
14	Пентландит	(Ni,Fe) <sub>9</sub> S <sub>8</sub>	●	●			●
15	Кобальтпентландит	Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub>	✦*	✦*			
16	Хизлеудит	Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	●	●			
17	Халькопирит	CuFeS <sub>2</sub>		●	✦	✦	●
18	Борнит	Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub>			✦		
19	Халькозин	Cu <sub>2</sub> S		✦			
20	Галенит	PbS	□				
21	Шандит	Ni <sub>3</sub> Pb <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	□				
22	Орцелит	Ni <sub>5-x</sub> As <sub>2</sub>		□			

Примечание: ● – часто, ✦ – редко, \* – установлен впервые, □ – по литературным данным. Дж – Джалтульский, Хун – Хунгтукунский, Хин – Хинниндинский, Май – Маймечинский интрузивы.

*Работа выполнена с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ «Рентгендифракционные методы исследования», «Геомодель», «Нанопотоника».*

### Список литературы:

Comelli J.D., D’Orazio M., Folco L., El-Halwagy M., Frizzi T., Alberti R., Capogrosso V., Elnaggar A., Hassan H., Nevin A., Porcelli F., Rashed M.G., Valentini G. The meteoritic origin of Tutankhamun’s iron dagger blade // *Meteoritics Planet Sci.* 2016. N 51. P. 1301–1309.

Nordenskiöld A.E. Studier och forskningar föranledda af mina resor i Höga Norden. Stockholm, F & G Beijers Förlag, 1883. P. 205–220.

Weisberg M.K., McCoy T.J., Krot A.N. Systematics and evaluation of meteorite classification, University of Arizona Press: Tucson, 2006. P. 19–52.

Kaminsky F.V., Wirth R., Schreiber A. Carbonatitic inclusions in deep mantle diamond from Juina, Brazil: new minerals in the carbonate-halide association. *Canadian Mineralogist.* 2013. Vol. 51. P. 669–688.

Олейников Б.В., Округин А.В., Томшин М.Д., Левашов В.К., Варганов А.С., Копылова А.Г., Панков В.Ю. Самородное металлообразование в платформенных базитах. Якутск: АН СССР, 1985. 188 с.

Рябов В.В., Павлов А.Г., Лопатин Г.Г., Золотухин В.В. Самородное железо сибирских траппов: на примере Хунгтукунского месторождения. Новосибирск: Наука, 1985. 168 с.

Galuskin E., Galuskina I.O., Kamenetsky V., Vapnik Y., Kusz J., Zieliński G. First In Situ Terrestrial Osbornite (TiN) in the Pyrometamorphic Hatrurim Complex, Israel. *Lithosphere.* 2022. (1): 8127747.

НЕФЕЛИН ИЗ ПЕГМАТИТОВ ХИБИНСКОГО ЩЕЛОЧНОГО МАССИВА  
(КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ, РОССИЯ)

Гойчук О.Ф.<sup>1</sup> (o.goychuk@ksc.ru), Коноплёва Н.Г.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Центр наноматериаловедения КНЦ РАН, <sup>2</sup>Геологический институт КНЦ РАН

NEPHELINE FROM PEGMATITES OF THE Khibiny ALKALINE MASSIF  
(KOLA PENINSULA, RUSSIA)

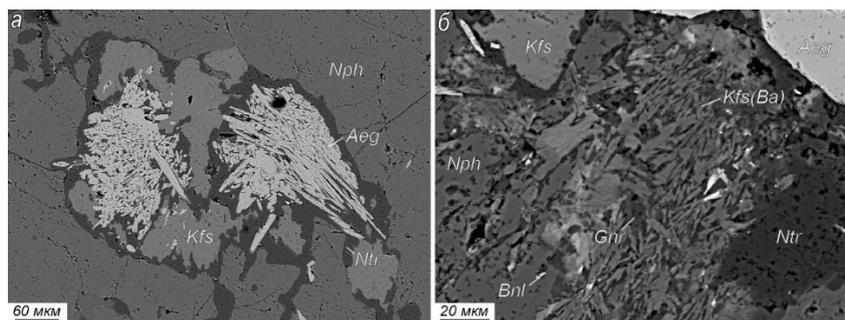
Goychuk O.F.<sup>1</sup>, Konopleva N.G.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Nanomaterials Research Centre KSC RAS, <sup>2</sup>Geological Institute KSC RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.012>

Хибинский щелочной массив расположен в западной части Кольского полуострова. В строении массива можно выделить две наиболее крупные по площади части, сложенные нефелиновыми сиенитами, которые разделены конически-кольцевой зоной фойдолитовых пород. Нефелин – главный породообразующий минерал практически всех пород массива (Яковенчук и др., 2010). Систематическое изучение нефелина началось в 1928 году (Куплетский, 1928) и активно продолжается в наши дни. За это время выявлено много типоморфных особенностей породообразующего нефелина. Однако нефелин из пегматитов современными методами детально не изучался.

В данной работе представлены результаты изучения морфологии, химического состава нефелина (табл.) и включений в нем из трех пегматитов Хибинского массива (Умбозерский перевал – обр. КН-733-7, г. Эвселогчорр – обр. КН-734-2 и КН-736-2) с помощью сканирующего электронного микроскопа ZEISS EVO 25 UltimMax 100. Во всех образцах нефелин образует зерна размером от 1 до 5 см. Он ассоциирует с эгирином, эгирин-авгитом, микроклин-(пертитом), натролитом, альбитом и минералами группы эвдиалита. В образце КН-734-2 нефелин в разной степени натролитизирован. Натролит развивается в виде кайм, а также в виде многочисленных ксеноморфных включений в нефелине. В натролитовых каймах отмечены выделения банальсита. Кроме того, в качестве включений широко распространены игольчатые и призматические индивиды эгирина, а также сульфиды – сфалерит, галенит, пирит. В образце КН-733-7 отмечены включения калиевого полевого шпата, альбита и эгирина. Зерна калиевого полевого шпата и альбита обычно имеют неправильную форму с извилистыми краями без четких кристаллографических границ. Эгирин распространен в виде отдельных игольчатых и призматических зерен и сростков игольчатых кристалликов. Все включения в нефелине по краям зерен в разной степени натролитизированы (рис. а) и имеют неравномерное распределение. Также в качестве включений отмечены минералы групп эвдиалита и пирохлора, рабдофан-(Се), бритолит-(Се), а в натролитовой кайме на границе с калиевым полевым шпатом – сильвин (КСI). В образце КН-736-2 по границам зерен нефелина и вдоль трещин развивается агрегат в виде «елочек», сложенный зональными иголками обогащенного Ва (до 0.11 арfu) калиевого полевого шпата (содержание ВаО увеличивается к краям иголок) и цеолитами (натролитом, гоннардитом), которые заполняют интерстиции иголок обогащенного Ва калиевого полевого шпата (рис. б). В этих агрегатах отмечены выделения банальсита и стрональсита.



**Рис. а** – включения в нефелине (КН-733-7): натролизированные включения калиевого полевого шпата и игольчатого агрегата эгирина; **б** – резорбция нефелина (КН-736-2): игольчатый агрегат обогащенного Ва калиевого полевого шпата с интерстиционным гоннардитом. Aeg – эгирин, Bnl – банальсит, Gnr – гоннардит, Kfs – калиевый полевой шпат, Kfs (Ba) – обогащенный Ва калиевый полевой шпат, Nph – нефелин, Ntr – натролит.

**Табл. Химический состав нефелина (мас. %)**

Образец	КН-733-7	КН-733-7	КН-734-2	КН-734-2	КН-736-2	КН-736-2
Na <sub>2</sub> O	14.84	14.91	15.67	15.58	15.49	15.35
K <sub>2</sub> O	6.96	6.65	6.28	6.20	5.78	6.77
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.29	0.31	0.40	0.46	0.61	0.11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33.38	32.98	33.49	33.42	32.57	34.02
SiO <sub>2</sub>	41.76	42.34	43.61	43.84	43.89	42.07
Сумма	97.24	97.19	99.45	99.51	98.35	98.34
Коэффициенты в формуле (O=16)						
Na	2.85	2.85	2.93	2.91	2.92	2.91
K	0.88	0.84	0.77	0.76	0.72	0.84
Fe <sup>3+</sup>	0.02	0.02	0.03	0.03	0.04	0.01
Al	3.89	3.84	3.80	3.79	3.73	3.92
Si	4.13	4.18	4.20	4.22	4.26	4.11
Сумма	11.77	11.73	11.73	11.71	11.67	11.80

Во всех образцах нефелин содержит включения эгирина, образование которых по данным предыдущих исследователей (Дорфман и др., 1973; Икорский, 1980) происходило за счет вещества нефелина: процесс упорядочения структуры нефелина сопровождался сбросом изоморфной примеси железа и образованием включений эгирина. Вторичные изменения нефелина и ассоциирующих минералов гидротермальными растворами привели к образованию минералов бария, стронция и REE. Широкое распространение сульфидов в нефелине свидетельствует об изменении условий минералообразования на восстановительную обстановку.

*Работа выполнена в рамках тем НИР FMEZ-2022-0019 и AAAA-A19-119100290149-1.*

### Список литературы

Дорфман М.Д., Икорский С.В., Самойлович М.И., Лебедев В.С. О природе включений эгирина в нефелине Хибинского щелочного массива // Труды Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана. 1973. Вып. 22. С. 70–80.

Икорский С.В. Типоморфные особенности состава и структурного состояния нефелина // Геохимия. 1980. № 5. С. 698–710.

Куплетский Б.М. Петрографический очерк Хибинских тундр // Труды Института по изучению Севера. Л. 1928. Вып. 39. С. 76–203.

Яковенчук В.Н., Иванюк Г.Ю., Коноплева Н.Г., Михайлова Ю.А., Пахомовский Я.А. Нефелин Хибинского щелочного массива (Кольский полуостров) // ЗРМО. 2010. № 2. С. 80–91.

# РЕКОНСТРУКЦИЯ ТЕРМАЛЬНОГО РЕЖИМА ЛИТОСФЕРНОЙ МАНТИИ СИБИРСКОГО КРАТОНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОГРАММЫ GEOTHERM

**Дымшиц А.М.<sup>1</sup>** (adymshits@crust.irk.ru), **Черкашин Е.А.<sup>2</sup>**

Восточно-Сибирское отделение. <sup>1</sup>Институт земной коры СО РАН, <sup>2</sup>Иркутский государственный университет

## RECONSTRUCTION OF THE THERMAL REGIME OF LITHOSPHERIC MANTLE OF THE SIBERIAN CRATON WITH ORIGINAL GEOTHERM SOFTWARE

**Dymshits A.M.<sup>1</sup>, Cherkashin E.A.<sup>2</sup>**

East Siberian Branch. <sup>1</sup>Institute of the Earth's Crust Siberian Branch RAS, <sup>2</sup>Irkutsk State University

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.013>

Данные о температуре и давлении для ксенолитов мантийных пород из кимберлитов позволяют реконструировать разрез литосферной мантии под древними кратонами, что имеет огромное значение в оценке ее алмазного потенциала. В последнее время как мантийными петрологами, так и геологами-алмазниками для реконструкции термального режима используется семейство геотерм, рассчитанных в работе (Hasterok, Chapman, 2011). Однако, недостатком этого подхода является выбор наиболее подходящей для изучаемого объекта геотермы «на глаз», простым нанесением значений давлений и температур мантийных пород на диаграмму с геотермами.

Был создан прототип (minimal valuable product, MVP) кроссплатформенной открытой программной системы Geotherm, предназначенной для оценки термального состояния литосферы разных геодинамических обстановок на основе модели, представленной в работе (Hasterok, Chapman, 2011). Эта модель оценивает температуру литосферных слоев, исходя из начальных условий – толщин составляющих основу литосферных слоев и данных теплового потока в слоях. Задачей исследования являлась оценка теплового потока на поверхности по данным оценки температуры литосферных слоев исследуемого объекта. Задача оценки теплового потока представлена как проблема оптимизации отклонения измеренных значений температуры слоев на различных глубинах (по данным мантийных ксенолитов и ксенокристаллов из кимберлитов) от профиля моделируемой геотермы, задаваемого начальным значением теплового потока  $q_0$ . Процедура оптимизации параметра  $q_0$  строилась на основе расчета оценок отклонений измеренных значений геотермы от вычисленных для нескольких начальных значений теплового потока  $q_0 = 35...39$  мВт/м<sup>2</sup>, аппроксимацией промежуточных значений отклонений сплайнами третьего порядка, применением метода одномерной оптимизации «Золотое сечение» на полученном сплайне (рис. 1). Аппроксимация сплайном позволяет не тратить вычислительные ресурсы для проведения процедуры моделирования в процессе решения оптимизационной задачи при обеспечении требуемой точности (0.1 мВт/м<sup>2</sup>). Программное обеспечение вышеуказанных расчетов представляет собой прикладной пакет (графическое приложение рабочего стола), реализованный с использованием двух языков программирования – C++ и Julia. Интерфейс пользователя приложения создан при помощи библиотеки QT-6.5, расчетная часть выполнена как порт (преобразование) исходного кода модели Matlab, предоставленного автором модели, в программу на языке Julia. Matlab-реализация алгоритмов моделей (Hasterok, Chapman, 2011) дополне-

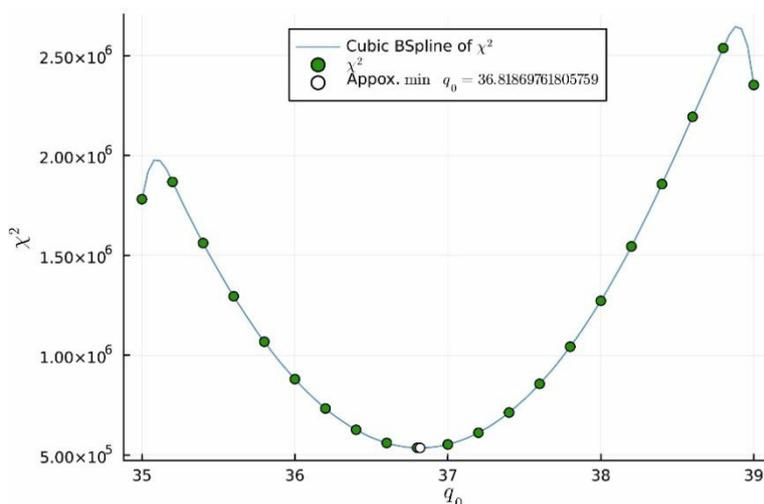


Рис. 1. Оптимизация параметра модели  $q_0$  на основе расчета оценок отклонений измеренных значений геотермы от вычисленных для нескольких начальных значений теплового потока  $q_0$ .

на подсистемами сплайн-аппроксимации и оптимизации при помощи пакетов, разработанных сообществом пользователей Julia.

Апробация модели была сделана для хорошо изученной геотермы под трубкой Комсомольская-Магнитная (Dymshits et al., 2020). Полученное значение поверхностного теплового потока  $36.8 \text{ мВт/м}^2$  (рис. 2) находится в хорошем соответствии ( $35.2 \text{ мВт/м}^2$ ) с реконструкциями, сделанными в работе Dymshits et al. (2020) с использованием программы FITPLOT.

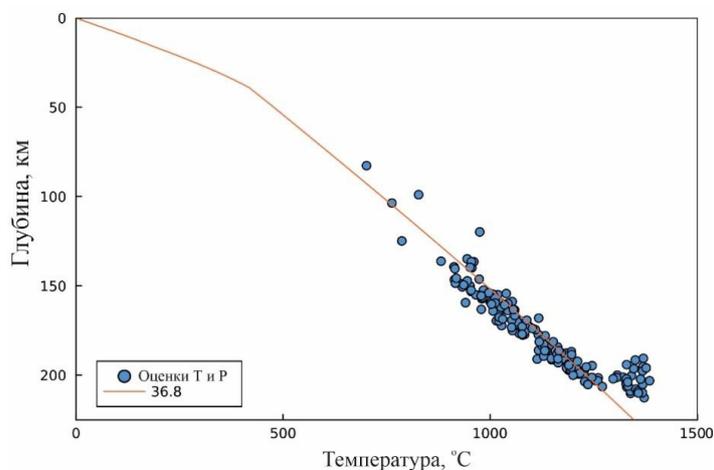


Рис. 2. Реконструкция геотермы под трубкой Комсомольская-Магнитная. Приведено значение поверхностного теплового потока из семейства геотерм модели (Hasterok, Chapman, 2011).

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-77-10073, <https://rscf.ru/project/22-77-10073/>.*

### Список литературы

Dymshits A.M., Sharygin I.S., Malkovets V.G. et al. Thermal state, thickness, and composition of the lithospheric mantle beneath the Upper Muna kimberlite field (Siberian Craton) constrained by clinopyroxene xenocrysts and comparison with Daldyn and Mirny Fields // Minerals. 2020. Vol. 10 (6). P. 549.

Hasterok D., Chapman D. S. Heat production and geotherms for the continental lithosphere // Earth and Planetary Science Letters. 2011. Vol. 307(1–2). P. 59–70.

# МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ИНДИКАТОРЫ СТАДИЙНОСТИ КИМБЕРЛИТОВОГО ВУЛКАНИЗМА НА СЕВЕРО-ВОСТОКЕ АНГОЛЫ

**Зинченко В.Н.<sup>1</sup>** (vladimir.zin@mail.ru), **Иванов А.С.<sup>2</sup>**, **Ащепков И.В.<sup>3</sup>**  
Санкт-Петербургское отделение. <sup>1</sup>ГРО «КАТОКА», <sup>2</sup>Санкт-Петербургский горный  
университет, <sup>3</sup>Институт геологии и минералогии им. Соболева СО РАН

## MINERALOGICAL INDICATORS OF KIMBERLITE VOLCANISM STAGE IN NORTH-EAST ANGOLA

**Zinchenko V.N.<sup>1</sup>, Ivanov A.S.<sup>2</sup>, Ashchepkov I.V.<sup>3</sup>**  
Saint-Petersburg Branch. <sup>1</sup>SM “CATOCA”, <sup>2</sup>Saint Petersburg Mining University,  
<sup>3</sup>Sobolev Institute of Geology and Mineralogy Siberian Branch RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.014>

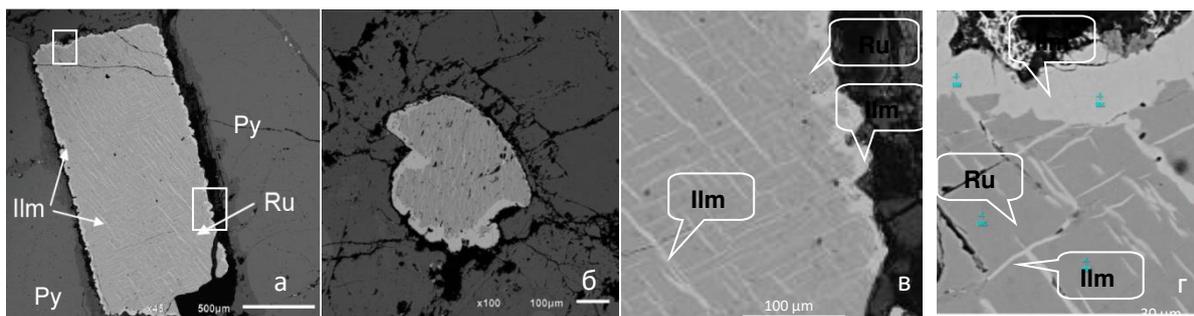
Методом рентгеноспектрального анализа SEM-EDS исследованы составы зональных зерен пирропа, ильменита и оливина из кимберлитов, мантийных эклогитов и оливинитов алмазоносных трубок Катока и КАТ-115 (Ангола).

В эклогитах из трубки Катока обнаружены зерна ильменорутила размером до 1–2 мм с решетчатыми структурами распада из ильменитовых ламелей, пересекающихся под углом от 101° до 108° (рис. 1, а, в), или из волнистых параллельных ламелей (рис. 1, б). Ламели первой генерации пересекаются мелкими ламелями второй генерации с разрывами со смещением (рис. 1, в, г). В их составе – MgO до 10% и MnO около 1.5%. На периферии зерен их каймы обогащены ниобием и танталом (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> от 1.5% до 25%, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> до 2%) (рис. 1, в, г). Вероятно, они формировались вследствие частичного плавления эклогитов, поскольку несут следы пластических деформаций и оплавления (рис. 1, а, б) (Королев и др., 2014; Зинченко, 2017).

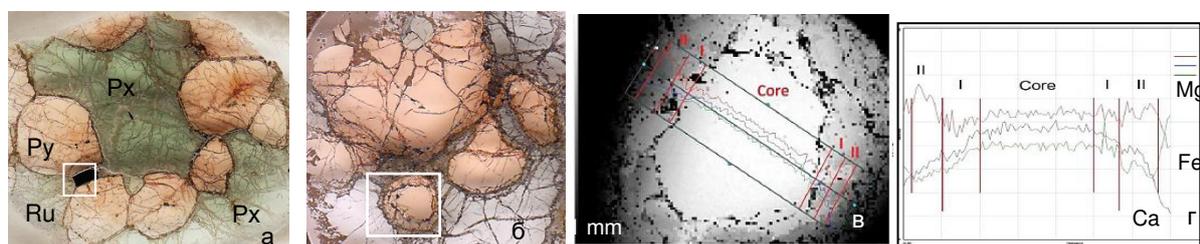
Пироп в эклогитах двух структурных типов. Первый – идиоморфные зерна с линейными границами, образующими панидиоморфную структуру (рис. 2, а). Второй – ксеноморфные зерна округлой и неправильной формы (рис. 2, б). Установлена зональность зерен с увеличением содержания Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> во внешних оболочках до 2.4 %, в сравнении с 0.1–0.2 % в их ядре, повышенные концентрации TiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O, MgO, MnO, а FeO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – пониженные (рис. 2, в, г). Составы оболочек соответствует пиропу в сростках и включениях в алмазах кластерной группы (КГ) G1a (по: Dowson et al., 1975). Ядра зерен пирропа более железистые, относятся к КГ G-3a и G-6a (по: Dowson et al., 1975). Вероятно, изначально кристаллизовался более железистый пироп первой генерации в ядре, затем более поздний – второй генерации, слагающий внешние оболочки зональных зерен (Королев и др., 2013; Nikitina et al., 2014; Зинченко, 2017).

Оливин встречается в автолитовых брекчиях (АКБ) и порфириновых кимберлитах (ПК), а также в желваках оливинитов «родственных» включений (рис. 3). Крупные зерна генерации I неправильной формы размером 2–20 мм (макрокристы) со следами резорбции и трещиноватые, гомогенные (рис. 3, а). Зерна генерации II идиоморфные, размером до 1 мм (микрокристы) с отчетливой зональностью – развитием тонких внешних кайм (рис. 3, б). В оливине I содержание MgO < 40.0%, FeO > 22.0%. Микрокристы оливина II зональные, со светлым железистым ядром и темной магнезиальной каемкой (MgO = 45.7%) (Зинченко, 2014, 2017).

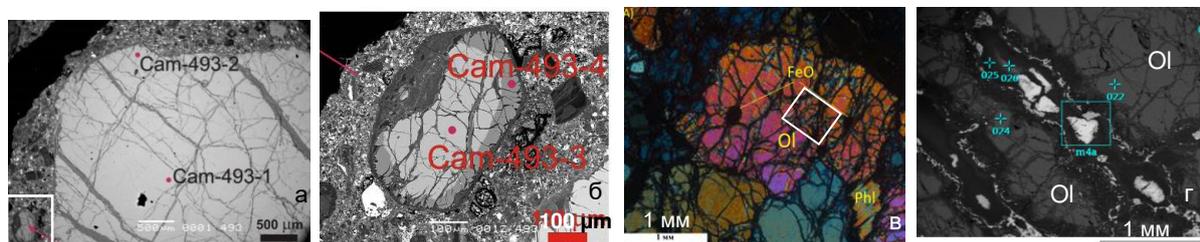
Зональные зерна и кристаллы минералов в кимберлитах и мантийных ксенолитах – источник ценной информации о химической обстановке и P-T условиях среды алмазогенерации. Изучение их состава и строения позволяет создать физико-



**Рис. 1.** Зональные зерна ильменорутила в эклогитах трубки Катока, режим BSE: а – зерно с ламелями двух генераций и каймами ильменита, с полями фото «в» и «г», линейка – 500 μm; б – поперечное сечение зерна с волнисто-параллельными ламелями и каймой ильменита, линейка – 100 μm; в – детали ламинарной структуры и каймы зерна «а», линейка – 100 μm; г – детали ламинарной структуры и каймы зерна «а», линейка – 30 μm; Ilm – ильменит, Ru – рутил; Py – пироп (Королев и др., 2014; Зинченко, 2017).



**Рис. 2.** Зерна зонального пироба в эклогитах трубки Катока: а – идиоморфные с линейными границами (прямоугольник – поле зрения фото Рис.1,а; шлиф, NII); б – округлые ксеноморфные (прямоугольник – поле зрения фото «в»; шлиф, NII); в – зерно зонального строения с профилями SEM-EDS, линейка – 1 мм (core – ядро зерна; режим BSE); г – диаграммы состава зерна «в», SEM-EDS; Px – пироксен (Королев и др., 2013; Nikitina et al., 2014; Зинченко, 2017).



**Рис. 3.** Зерна оливина в кимберлитах трубки Катока и оливинитах трубки КАТ-115: а – мегакрист I генерации, линейка – 500 μm (прямоугольник – поле зрения фото «б»); б – микрокрист II генерации, линейка 100 μm (режим BSE); в – оливин в ксенолите оливинита, прямоугольное поле – фото «г», линейка – 1 мм (шлиф, N×); г – фото детали шлифа «в» в режиме BSE с точками анализа, линейка – 1 мм (Королев и др., 2013; Nikitina et al., 2014; Зинченко, 2014, 2017).

геохимическую модель и реконструировать процессы, ее формирующие и влияющие на образование алмазов.

### Список литературы

Королев Н.М., Никитина Л.П., Зинченко В.Н., Франшику Ж. Эклогитовые ксенолиты из алмазоносных кимберлитовых трубок Катока и КАТ-115 (Кратон Кассаи, Западная Африка). Минералогия, условия образования // Региональная геология и металлогения. 2013. № 55. С. 41-54.

Королев Н.М., Марин Ю.Б., Никитина Л.П., Зинченко В.Н., Шиссуа У.М. Высокониобиевый рутил из верхнемантийных эклогитовых ксенолитов алмазоносной кимберлитовой трубки Катока, Ангола // ДАН. 2014. Т. 454. № 2. С. 207-210.

Зинченко В. Кимберлиты северо-востока Анголы. Геологическое строение, алмазоносность, алмазы. Saarbrucken, Palmarium Academic Publishing, 2014. 240 с.

Зинченко В.Н. Месторождения алмазов из кимберлитов северо-востока Анголы. Изд-во СПбГУ, 2017. 465 с.

Dawson J.B., Stephens W.E. Statistical classification of garnets from kimberlites and xenoliths // *J. Geol.* 1975. Vol. 83. N 5. P. 589–607.

Nikitina L., Korolev N., Zinchenko V. et al. Eclogites from the upper mantel beneath the Kasai Craton (Western Africa): Petrography, whole-rock geochemistry and U-Pb zircon age // *Precambrian Research.* 2014. Vol. 249. P.13–22.

РЕДКОЗЕМЕЛЬНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ В ПОРОДАХ ШАТАКСКОГО  
КОМПЛЕКСА (ЮЖНЫЙ УРАЛ): ВИДОВОЕ РАЗНООБРАЗИЕ И ОСОБЕННОСТИ  
ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

**Ковалев С.Г.** (kovalev@ufaras.ru), **Ковалев С.С.**, **Шарипова А.А.**  
Башкирское отделение. Институт геологии УФИЦ РАН

RARE-EARTH MINERALS IN ROCKS OF THE SHATAK COMPLEX (SOUTH URAL):  
SPECIES DIVERSITY AND CHEMICAL COMPOSITION

**Kovalev S.G., Kovalev S.S., Sharipova A.A.**  
Bashkir Branch. Institute of Geology UFRC RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.015>

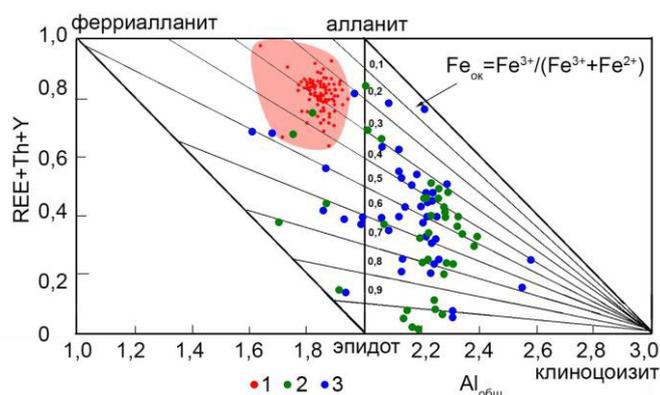
Шатакский комплекс расположен в пределах Башкирского мегантиклинория, являясь частью машакской свиты, залегающей в основании среднерифейских отложений стратотипического разреза рифея. Среднерифейский возраст пород основан на инструментальном определении возраста циркона из базальтоидов различными методами: методом CA-TIMS (CA-ID-TIMS) по  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  и  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  отношениям –  $1380.6 \pm 1.1$  млн лет и  $1380.1 \pm 0.5$  млн лет (Пучков, 2010). В структурном отношении комплекс локализован в восточном крыле Ямантауского антиклинория, слагая моноклиналь осложненную дизъюнктивными нарушениями и мелкой складчатостью, где его отложения перекрывают юшинскую свиту нижнего рифея, сменяясь зигальгинскими кварцевыми песчаниками и кварцитопесчаниками. На хр. Бол. Шатак машакская свита представлена осадочными (конгломераты, полимиктовые песчаники, алевролиты и углеродисто-глинистые сланцы), магматическими (пикриты, базальты, дациты, риодациты и риолиты) и вулканогенно-осадочными (туфы и туфобрекчии) породами (Ковалев, Высоцкий, 2006).

В последнее время, в результате детального изучения минералогии магматических и терригенных пород шатакского комплекса, были обнаружены многочисленные редкоземельные (РЗЭ) минералы: алланит-(Ce), монацит-(Ce), монацит-(La), монацит-(Nd), ксенотим-(Y), ниобозинит-(Y), эшинит-(Y), таленит-(Nd), таленит-(Dy), синхизит-(Ce), Ce-La-Fe оксид, неидентифицированные соединения: силикат иттрия, силикат церия, соединение Ce-Fe, а также РЗЭ-содержащие минералы: эпидот, фторапатит и родохрозит.

Несмотря на все разнообразие пород, слагающих шатакский комплекс, они объединяются общностью генезиса и рассматриваются в составе единой свиты. В связи с этим, особенности их формирования и преобразования являются определяющими факторами для генезиса редкоземельной минерализации, которые зашифрованы в наличии определенных парагенезисов и минеральных ассоциаций, а также в химическом составе обнаруженных редкоземельных и РЗЭ-содержащих минералов. Ранее нами было установлено, что по эпигенетическим минеральным парагенезисам, петро- и геохимическим особенностям среди пород шатакского комплекса выделяются производные субщелочного (пропилитизация, скарнирование), кислотно-щелочного (березитизация), щелочного и кремнещелочного (серицитизация, калишпатизация, альбитизация) метасоматоза и кислотного выщелачивания (окварцевание) (Ковалев, Ковалев, 2020).

Сложная история формирования и преобразования пород комплекса во многом определяет условия образования редкоземельной минерализации. Самый распространенный минерал – алланит-(Ce) – присутствует во всех разновидностях

пород. Особенности его химического состава выявляются при анализе диаграммы, предложенной И. Петриком с соавторами (Petrik et al., 1995), где точки химических анализов алланита из риолитов группируются в локальное поле, в то время как точки составов ассоциации алланит±РЗЭ-содержащий эпидот из метабазальтоидов и терригенных пород образуют обширное поле, занимающее практически всю диаграмму (рис.). При этом необходимо подчеркнуть, что условия формирования алланита в риолитах характеризовались низкой окисленностью железа. Расчеты, выполненные с использованием программного продукта ILMAT (Lepage, 2003), подтвердили низкое парциальное давление кислорода при кристаллизации алланита из риолитов ( $\log fO_2$  -1.6 – -22.7, фигуративные точки располагаются в узком поле между NNO и QFM буферами), в то время как в конгломератах  $\log fO_2$  колеблется в пределах от -10.4 до -16.8, а в метабазальтах фиксируется максимальный разброс значений от -10.3 до 21.6.



**Рис.** Диаграммы  $Al_{\text{общ.}}-REE+Th+Y$  по (Petrik et al, 1995) для алланитов из пород шатакского комплекса. 1 – риолиты, 2 – базальтоиды, 3 – терригенные породы.

Особенности парагенетических ассоциаций (алланит-(Ce) + таленит-(Nd) + фторапатит, алланит-(Ce) + таленит-(Dy) + фторапатит в риолитах и ксенотим-(Y) + циркон – в терригенных породах) и различия в химическом составе редкоземельных минералов свидетельствуют о том, что процессы РЗЭ-минералообразования в метаморфизованных породах шатакского комплекса многообразны и многофакторны. Анализ всей совокупности имеющегося материала позволяет предположить, что одним из важнейших факторов, определяющих видовое разнообразие РЗЭ-минерализации являлся химический состав среды минералообразования.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 23-27-00023).*

## Список литературы

Ковалев С.Г., Высоцкий И.В. Новый тип благороднометальной минерализации в терригенных породах Шатакского грабена (западный склон Южного Урала) // Литология и полезные ископаемые. 2006. № 4. С. 415–421.

Ковалев С.Г., Ковалев С.С. Минералообразующие процессы в вулканогенно-осадочных породах Шатакского комплекса (Южный Урал) // Геологический вестник. 2020. №3. С. 27–46.

Пучков В.Н. Геология Урала и Приуралья (актуальные вопросы стратиграфии, тектоники, геодинамики и металлогении). Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 2010. 280 с.

Lepage L.D. ILMAT: an excel worksheet for ilmenite-magnetite geothermometry and geobarometry // Comput. Geosci. 2003. Vol. 29. N 5. P. 673–678.

Petrik I., Broska I., Lipka J., Siman P. Granitoid allanite-(Ce) substitution relations, redox conditions and REE distributions (on an example of I-type granitoids, Western Carpathians, Slovakia). Geol. Carpath. 1995. Vol. 46. N 2. P. 79–94.

## НАНОРАЗМЕРНЫЕ АЛМАЗЫ В ШУНГИТЕ

**Ковалевский В.В.** (kovalevs@krc.karelia.ru) **Товпенец Т.Ю.** (t.tovpenets@yandex.ru)  
Карельское отделение. ИГ КарНЦ РАН

### NANOSCALE DIAMONDS IN SHUNGITE

**Kovalevski V.V., Tovpenets T.Yu.**  
Karelian branch. IG KarRC RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.016>

Шунгитовые породы Карелии представляют собой группу докембрийских углеродистых пород, уникальных по условиям образования, гигантским прогнозным ресурсам, структуре углеродистого вещества, многообразию и строению пород и их физико-химическим свойствам (Шунгиты..., 1984). Образование шунгитовых пород сопровождалось синхронной магматической активностью и метасоматическими флюидами во время рифтогенеза и сопутствующего магматизма с парагенезисом хлорит–актинолит–эпидот, отражающим температуру 300–350 °С (Buseck et al., 1997; Melezhik et al., 1999). В то же время генезис углеродистого вещества и его структурное состояние вызывают ряд вопросов. В частности, почему шунгит, согласно данным электронной микроскопии высокого разрешения (ВРЭМ), подобен керогену, нагретому до температуры выше 2000 °С (Jehlicka, Rouzaud, 1993) или высокотемпературному (2500 °С) коксу (Kovalevski et al., 2001). Также весьма необычным является наличие в шунгите монокристаллов карбида ванадия, инкапсулированных в углеродную оболочку (Kovalevski, Moshnikov, 2022), и возможное присутствие наноразмерных алмазов.

Наноразмерные алмазы являются начальной стадией алмазообразования в геологических процессах и могут служить индикаторами генезиса содержащих их пород. Процессы образования нанокристаллических алмазов в природных обстановках остаются дискуссионными (Simakov, 2018; Каминский, Воропаев, 2021), хотя и отмечается, что они могут быть синтезированы при относительно низких Р-Т условиях и их размерность возрастает с глубиной, по мере роста Р и Т. Предполагается, что причиной возникновения нанокристаллических алмазов в углеродистом веществе может быть длительный и постепенный глубинный тепловой прогрев, возникший за счет погружения пород (Симаков и др., 2018).

Наноалмазы, обнаруженные при ВРЭМ исследовании шунгитов, образуют скопления в углеродистом веществе, подобно кластерам, описанным в ряде работ (Abdu et al., 2018), хотя и существенно меньших размеров (до 1 мкм). Индивидуальные нанокристаллические алмазы представляют собой сфероидные частицы размерами 2–6 нм, фазовое состояние которых, по результатам микродифракции электронов, соответствует лонсдейлиту или дефектному кубическому алмазу (Nemeth et al., 2014). Для подтверждения полученных ВРЭМ исследований была предпринята попытка выделить кластеры наноалмазов из шунгита путем термического окисления. Стойкость шунгита к термическому окислению существенно ниже, чем для графита и алмаза. Например, по отношению к приведенной энергии активации (Шунгиты..., 1984), она составляет 3.8–4.6 ккал/моль, в отличие от графита (5.65–6.1 ккал/моль). Температура начала процесса термического окисления нанокристаллических алмазов априори выше, чем для шунгита, однако может уменьшаться под влиянием дефектности нанокристаллов, наличия связей С–Н и С–N, и каталитически активных элементов. Поэтому для проведения термического окисления были выбраны температуры начала термоокисления шунгита (500 °С), области экзотермического экстремума (600 °С) и окончания термоокисления шунгита (700 °С). Окисление проводилось в муфельной

печи до получения визуально однородной зольной части. Полученные образцы изучались с помощью сканирующей микроскопии в режиме элементного картирования по углероду. Выявленные микронные и субмикронные углеродсодержащие области, привязывались к относительным координатам предметного столика и переносились для исследования в спектрометр комбинационного рассеяния. Полученные спектры содержали очень слабые максимумы в районе  $1330\text{ см}^{-1}$  на фоне размытого пика D, характерного для шунгита. При сложении нескольких спектров, увеличивающих отношение сигнал/шум, выявлялся максимум, который однозначно определялся программными средствами как пик алмаза. Термическое окисление при 500, 600 и 700 °С вызывало относительное уменьшение количества углеродсодержащих областей в золе, однако, их количество оставалось заметным даже при температуре 700 °С. Таким образом, показано, что в шунгите присутствуют нанокристаллические алмазы с размерами 2–6 нм, образующие скопления порядка 1 мкм, фазовое состояние которых соответствует лонсдейлиту.

*Исследования выполнены в рамках гос. задания Института геологии КарНЦ РАН по НИР ГР № 1022040400163-5 с использованием оборудования ЦКП КарНЦ РАН.*

### **Список литературы**

Каминский Ф.В., Воропаев С.А. Современные представления о генезисе алмаза // *Геохимия*. 2021. Т. 66. № 11. С. 993–1007.

Симаков С.К., Мельник Н.Н., Вялов В.И. Образование наноалмазов в процессах литогенеза и низких стадий регионального метаморфизма // *ДАН*. 2018. Т. 478. № 4. С. 459–463.

Шунгиты – новое углеродистое сырье / Под ред. В.А. Соколова, Ю.К. Калинина, Е.Ф. Дюккиева. Петрозаводск: Карелия, 1984. 182 с.

Abdu Y.A., Hawthorne F.C., Varela M.E. Infrared Spectroscopy of Carbonaceous-chondrite Inclusions in the Капоета Meteorite: Discovery of Nanodiamonds with New Spectral Features and Astrophysical Implications // *Astrophysical Journal Letters*. 2018 March 20. 856:L9 (7pp). <https://doi.org/10.3847/2041-8213/aab433>

Buseck P.R., Galdobina L.P., Kovalevski V.V., Rozhkova N.N., Valley J.W., Zaidenberg A.Z. Shungites: the C-rich rocks of Karelia, Russia // *Canadian Mineralogist*. 1997. Vol. 35. P. 1363–1378.

Jehlicka J., Rouzaud J.N. Transmission electron microscopy of carbonaceous matter in Precambrian shungite from Karelia. In: *Bitumens in Ore Deposits*. Eds. Parnell J., Kucha H., Landais P. Springer-Verlag. Berlin. 1993. P. 53–60.

Kovalevski V.V., Buseck P.R., Cowley J.M. Comparison of carbon in shungite rocks to other natural carbons: an X-ray and TEM study // *Carbon*. 2001. Vol. 39. P. 243–256.

Kovalevski V.V., Moshnikov I.A. Vanadium carbides in shungite // *Eur. J. Mineral.* 2022. Vol. 34. P. 131–141.

Melezhik V.A., Fallick A.E., Filippov M.M., Larsen O. Karelian shungite – an indication of 2.0-Ga-old metamorphosed oil-shale and generation of petroleum: geology, lithology and geochemistry // *Earth-Sci. Rev.* 1999. Vol. 47. P. 1–40.

Nemeth P., Garvie L.A.J., Aoki T., Dubrovinskaia N., Dubrovinsky L., Buseck P.R. Lonsdaleite is faulted and twinned cubic diamond and does not exist as a discrete material // *Nature Communications* 2014. Vol. 5. P. 5447.

Simakov S.K. Nano- and micron-sized diamond genesis in nature: An overview // *Geoscience Frontiers*. 2018. Vol. 9. P. 1849–1858.

## ТИПОМОРФИЗМ ПИРИТОВ ВЕРХНЕЮРСКИХ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ У СЕЛА УНДОРЫ

**Королёв А.Э.** (albert-korolev-kpfu@mail.ru)  
Институт геологии и нефтегазовых технологий, КФУ

## TYPOMORPHISM OF PYRITES OF UPPER JURASSIC OIL SHALES NEAR THE VILLAGE OF UNDORY

**Korolev A.E.**  
Institute of Geology and Oil and Gas Technologies, KFU

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.017>

Горючие сланцы у с. Ундоры расположены в верхней части разрезов, образуя слой толщиной до 5.0 м. Согласно рентгенографическим и оптико-микроскопическим исследованиям в составе пород преобладают глинистые минералы, представленные смешанослойными фазами иллит-монтмориллонитового состава, иллитом и хлоритом. Аллотигенная компонента составляет 20–30%. В ее состав входят зерна кварца, полевых шпатов, обломков горных пород, чешуйки мусковита и хлорита алевритовой размерности. Также отмечаются органические остатки кокколитофорид, ростры белемнитов, раковины аммонитов. Участками фиксируются фрагменты углефицированной древесины. Горючие сланца в различной степени обогащены нерастворимым органическим веществом, исходным материалом для которого служили колонии микроводорослей из группы желто-зеленых (Лапидус, 2014). Особенностью Ундоровских сланцев является относительно высокое содержание пирита (до 4.0%), значительно снижающего возможности его промышленного использования (Бариева, 2014). Технологии извлечение пирита из энергетического топлива во много определяются формой нахождения минерала в породе, что обуславливает актуальность данной тематики.

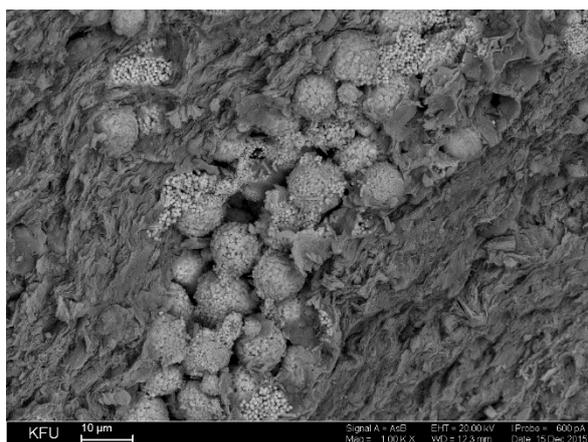
Основным методом изучения форм выделения пиритов являлся сканирующий электронный автоэмиссионный микроскоп (Merlin (Carl Zeiss), оснащенный рентгеноспектральным микроанализатором.

Исследования показали, что пиритовая минерализация в горючих сланцах представлена несколькими генерациями, сформировавшимися на различных этапах литогенеза осадочных пород. Наиболее ранняя генерация приурочена к фрагментам углефицированной древесины. Являясь твердым субстратом в обводненных органоминеральных илах Русского палеоморя, утонувшая древесина служила в качестве подложки для развития сульфатредуцирующих микробиальных колоний обростателей. В процессе жизнедеятельности микроорганизмы обвалакивали древесные обломки и создавали на их поверхности пиритовые корочки и сферолитовые радиально-лучистые агрегаты. Часть колоний проникала в биопустоты древесины, образуя псевдоморфозы по твердым растительным тканям, а также частично заполняя полости. В строении радиально-лучистых агрегатов четко обособляется цент, сложенный микрозернистыми пиритовыми сростками с включениями темно-бурого органического вещества, и периферия из вытянутых шестоватых зерен пирита, образующих радиально-лучистый сросток.

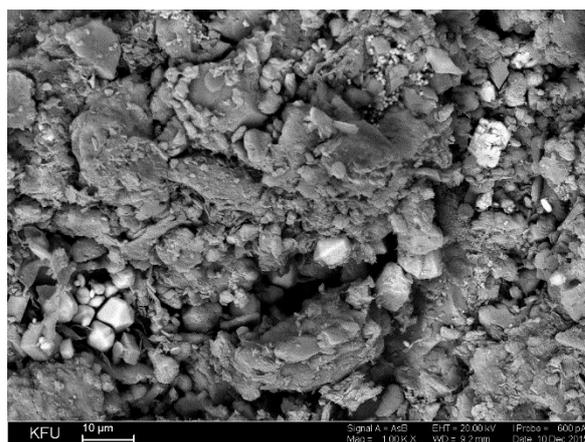
Следующая по времени формирования генерация пирита представлена фрамбоидальными агрегатами. Их образование происходило уже в условиях уплотнившегося донного илистого осадка, когда частички глинистых минералов сблизались друг с другом, создав микроагрегаты. Пиритовые фрамбоиды представляют

собой сферические агрегаты до 10 мкм, сложенные октаэдрическими зернами размером <0.05 мкм (рис.). Октаэдрические зерна в агрегатах образуют плотную структурную упаковку, соприкасаясь габитусными гранями (111). Глинистые минералы чешуйчатой формы плотно облекают фрамбоиды пиритов, создавая эффект многослойной «рубашки». Считается, что пиритовые фрамбоиды – это минерализованные фоссилии микробильных сульфатредуцирующих колоний анаэробов. В процессе роста колонии отодвигали чешуйки глинистых минералов, которые постепенно создавали вокруг фрамбоидов «рубашки» облекания.

Последняя генерация пирита представлена монозернами, заполняющими пустоты пор в горючих сланцах (рис.). Их образование происходило в диагенезе, когда породы была полностью литифицирована. Миграция вещества шла из тонкопорового пространства в более крупные полости, заполненные морской водой. Источником ионов железа были адсорбированные на глинистых частичках пленочки гетит-гидрогетита, сульфат-ионы – поставляла морская вода. В условиях сероводородного заражения из поровых растворов постепенно выпадали монозерна пирита, характеризующиеся хорошо выраженными габитусными формами. Благодаря анизотропии роста пиритов в различных направлениях у диагенетических новообразований развитие получили грани октаэдров (111) и грани куба (100). Часто можно наблюдать комбинации этих элементов.



Пиритовые фрамбоиды II генерации



Монозерна пирита III генерации

**Рис.** Фото поверхностей сколов горючих сланцев. В отраженных электронах светятся аутигенные зерна и агрегаты пирита.

Таким образом, в горючих сланцах были установлены три генерации аутигенного пирита, характеризующиеся различным внешним обликом и габитусом. Образование первых двух генераций обусловлено развитием биохемогенных процессов в обводненном органоминеральном илистом осадке, третьей генерации – протеканием преимущественно химических процессов в уже литифицированной породе.

### Список литературы

Бариева Э.Р., Королев Э.А., Ескин А.А., Ханипова Р.Р. Оценка перспективы использования углистых сланцев в качестве альтернативного энергетического топлива // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. 2014. № 3–4. С. 94–100.

Лапидус А. Л., Стрижакова Ю. А. Горючие сланцы – альтернативное сырье для химии // ВРАН. 2014. Т. 74. № 9. С. 823–829.

ПРИРОДНОЕ ПРОИСХОЖДЕНИЕ САМОРОДНОЙ И ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ  
МИНЕРАЛИЗАЦИИ В ПОРОДАХ БОБРУЙСКОГО ВЫСТУПА ВОСТОЧНО-  
ЕВРОПЕЙСКОГО КРАТОНА

Левицкий В.И. (vlevit@igc.irk.ru), Левицкий И.В. (ilevit@igc.irk.ru), Белозерова О.Ю.  
(belozerovao@inbox.ru)

Восточно-Сибирское отделение. Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН

NATURAL ORIGIN OF NATIVE AND INTERMETALLIC MINERALIZATION IN  
ROCKS OF THE BOBRUISK INLIER OF THE EAST EUROPEAN CRATON

Levitskiy V.I., Levitskiy I.V., Belozerova O.Yu.

East Siberian Branch. Institute of Geochemistry Siberian Branch RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.018>

В Бобруйском погребенном выступе (БПВ) Белорусского кристаллического массива Восточно-Европейского кратона (ВЕК) обнаружен широкий круг минеральных видов. Это самородные соединения – Fe, Cu, Pb, Sn, Zn, Al, W, Mo, Zr, Nb, графит; интерметаллические – аварунит ( $\text{Ni}_3\text{Fe}$ ), природная латунь ( $\text{Zn}_{75-80}\text{Cu}_{20-25}$ ,  $\text{Cu}_{50-54}\text{Zn}_{46-49}$ ) и бронза ( $\text{Cu}_{55}\text{Sn}_{45}$ ,  $\text{PbSn}$  –  $\text{SnPb}$ –  $\text{SnCuZn}$ ,  $\text{Cu}_{50-54}\text{Zn}_{46-49}$ ); карбиды ( $\text{NbC}$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{Cr}_2\text{C}$ ,  $\text{Ti}_6\text{C}_{3.75}$ ,  $\text{Fe}_{1.8}\text{Mn}_{1.2}\text{C}$ ,  $\text{MoFeC}$ ,  $\text{FeMnC}$ ,  $\text{Ti}_6\text{C}_{3.75}$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{WC}$  и др.), нитриды ( $\text{TiN}$ ,  $\text{Ti}_2\text{N}$ – $\text{Ti}_8\text{N}_{4.88}$ ), силициды ( $\text{Fe}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{Fe}_{0.34}\text{Si}_{0.66}$ ), оксисилициды ( $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ), оксиды (китит, эсколаит, железистый эсколаит). Встречен широкий круг аморфных веществ, среди которых впервые обнаруженные в природе аморфные металлы (металлические стекла).

Минерализация характеризуется обилием наложенных обычных и редких соединений в трех структурно-вещественных комплексах Бобруйского выступа: 1) кристаллического фундамента, 2) риодацит-риолитовой и 3) габбро-долеритовой формации. Аморфные металлы и другие соединения часто образуют ультрадисперсные срастания (Левицкий и др., 2023). Подобные формы выделений не описаны в литературе (рис. 1). Редко отмечаются и выделения отдельных зерен размером до 10 мм (Левицкий и др., 2023).

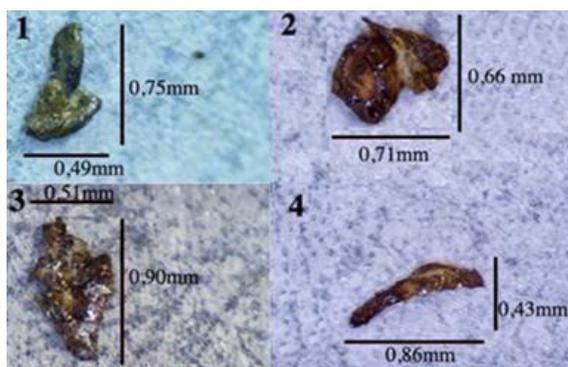
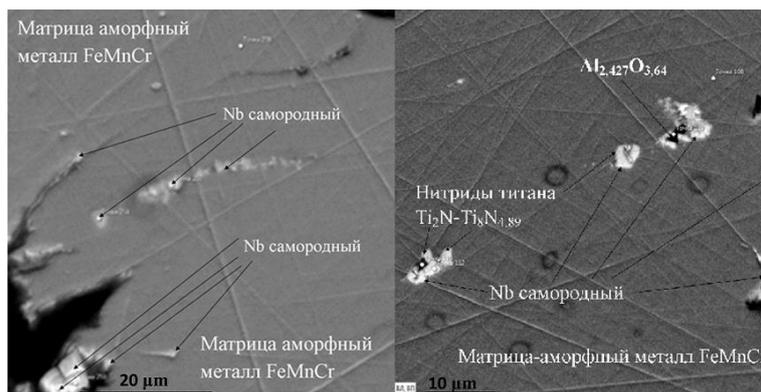


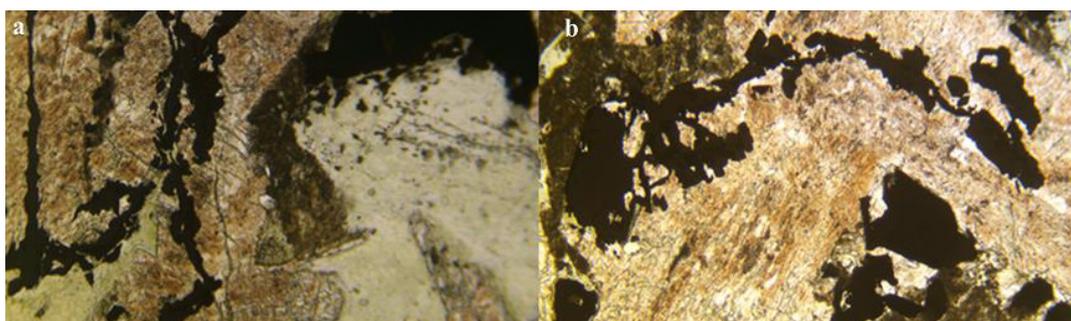
Рис. 1. Морфологические формы выделений ультрадисперсных обособлений в Бобруйском выступе.

С момента обнаружения минерализации предполагалась ее техногенная природа. Но широкий круг наблюдаемых фаз, среди которых есть метеоритные, отражает ее природное происхождение. Это подтверждается присутствием самородных и других нанофаз во включениях аморфных металлов (рис. 2). В природе они не известны, а составы  $\text{Fe}_{73-90}\text{Mn}_{11-21}\text{Cr}_{0.4-3.5}$ ,  $\text{Fe}_{42-91}\text{Cr}_{5-22.4}\text{Mn}_{0.6-1.4}$ ,  $\text{Fe}_{45-68}\text{Cr}_{28-44}\text{Mo}_{2.6-5.0}$  не синтезируют.



**Рис. 2.** СЭМ изображения обособлений самородного Nb, нитридов, карбидов (TESCAN, LIRA 3, СПб). а. Выделения NbC (серое) и самородного Nb (белые каемки, зерна) в аморфном металле состава FeMnCr. б. Выделения самородного Nb, нитридов титана  $Ti_2N-Ti_8N_{1.89}$ , глинозема  $Al_{2.427}O_{3.64}$  в аморфном металле состава FeMnCr.

Природное происхождение минерализации подтверждено изучением полированных шлифов на электронном микроскопе TESCAN LYRA 3 (рисунок 3). В шлифах присутствуют новообразованные фазы, развитые в виде: а – удлиненных ветвистых прожилков и зерен разнообразной неправильной формы, сульфидов, ильменита; б – ксеноморфных зерен (5–0 мм) разных оттенков коричневого цвета.



**Рис. 3.** Формы выделения ильменита (а) и сульфидов (б) (ув. 3). с новообразованными фазами  $KAlSiO-FeSiO-MgFeSiAlO$  в обоих участках.

В первом случае в сростаниях были выявлены фазы, идентичные в протолочках проб – ильменит, пирротин, циркон, бадделит, армалколит и другие, а также новообразования с оттенками коричневых цветов. В протолочках и шлифах они представлены варьирующими составами  $KAlSiO-FeSiO-MgFeSiAlO$ , развитыми по плагиоклазам, калиевым полевым шпатам, оливины. По химизму они соответствуют железистым полевым шпатам, хлоритам, смешаннослойным силикатам.

Проведенные исследования подтвердили природное происхождение минерализации, вероятно, связанное с проявлением импактного события. Его особенность – присутствие как метеоритных фаз, так и обилие новообразований.

### Список литературы

Левицкий В.И., Левицкий И.В., Павлова Л.А., Лукашова М.В., Муассанит в породах Бобруйского выступа Белорусского кристаллического массива Восточно-Европейского кратона // Петрология. 2023. № 2. С. 3–28.

# САМОРОДНЫЙ АЛЮМИНИЙ В ИМПАКТНЫХ ОБРАЗОВАНИЯХ БОБРУЙСКОГО ВЫСТУПА БЕЛОРУССКОГО МАССИВА ВОСТОЧНО-ЕВРОПЕЙСКОГО КРАТОНА

**Левицкий И.В.** (ilevit@igc.irk.ru), **Левицкий В.И.** (vlevit@igc.irk.ru), **Белозерова О.Ю.** (belozerovao@inbox.ru)

Восточно-Сибирское отделение. Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН

## NATIVE ALUMINUM IN THE IMPACT FORMATIONS OF THE BOBRUISK PROTRUSION OF THE BELARUSIAN CRYSTALLINE MASSIF OF THE EAST EUROPEAN CRATON

**Levitskiy I.V., Levitskiy V.I., Belozerova O.Yu.**

East Siberian Branch. Institute of Geochemistry Siberian Branch RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.019>

В Бобруйском погребенном выступе (БПВ) Белорусского кристаллического массива Восточно-Европейского кратона (ВЕК) обнаружен большой круг соединений разных классов – самородные, интерметаллические, карбиды, нитриды и другие (Левицкий и др., 2023). Среди самородных соединений встречены Fe, Cu, Pb, Sn, Zn, Al, W, Mo, Zr, Nb, графит. Среди них впервые обнаруженные в природе аморфные металлы (металлические стекла). Минерализация с редкими и обычными соединениями присутствует в виде тонкодисперсной «сыпи» (0.1–0.01 мм), а также отдельных моно- и полиминеральных зерен, среди которых наблюдался самородный Al. Они слагают обособления с ровными гладкими или зазубренными краями. В них аморфные металлы и их сростания ассоциируют с самородным железом, оксидами, сульфидами, силикатами и алюмосиликатами. Кроме них, в скважине присутствуют мономинеральные обособления гранатов, оливина, пироксенов (железистый фассаит, жадеит, омфацит), циркона, рутила, ильменита, бадделеита, кварца, санидина. Самородные Fe и Al наблюдаются в одной пробе в виде отдельных пластинчатых линзовидных и неправильной формы выделений серебристого цвета, размером 0.01–1.0 мм. Самородный Al обнаружен в скважине 691 в габбро в двух интервалах (667–701 и 538 м). В первом случае это средне-мелкозернистое габбро. В нем самородный Al – это мелкодисперсное выделение размером 0.01 мм. Его состав (%): Al 97.068, Fe 2.054, Cr 0.878. Во втором случае это крупнозернистое габбро. В интервале 538 м обнаружено пластинчатое выделение самородного Al размером 0.8 мм (рис. 1). В препарате для микронзонда представлен его поперечный разрез. В обособлении состав самородного Al варьирует (6 анализов, %): Al 96.76–97.4, Ag 1.71–2.22, Fe до 0.18. Самородный Al в пределах зерна содержит значительное количество включений фаз, обогащенных Fe. На рентгеновских спектрах кислорода по периферии зерна Al присутствуют узкие каемки с доминированием кислородсодержащих фаз (рис. 2). В нижней части зерна, кроме самородного Al (рис. 2, б, точки 1, 2, 5), отмечаются светлые включения неправильной формы пока не установленных соединений IBSD методом (точка 2: Al 70.8%, Fe 22.7%, Si 5.9%, Ag 0.5%, точка 3: Al 83%, Fe 13%; Si 0.7%; Ag 0.9%; O 1.5%). С большой долей вероятности это аморфные металлы. Кроме них, на рис. 2 наблюдаются: хлорит (точка 6), ортопироксен (точки 7–9). В верхней части обособления, кроме самородного Al (точки 1–3), отмечается плагиоклаз (точки 4, 5), силлиманит (точка 6), фазы богатые глиноземом (точки 7–8: SiO<sub>2</sub> 31.6–40.3%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 36.8–41.7%, FeO 6–7.2%; MgO 4.2–4.9%, CaO 4–4.6%, K<sub>2</sub>O 0.26–0.31%, Na<sub>2</sub>O 1.7–2.9%, Cl 0.08–0.1%).

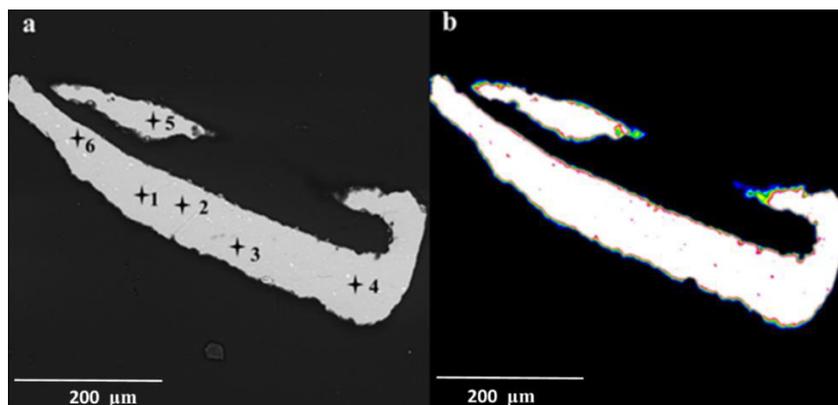


Рис.1. Выделение самородного алюминия и ассоциирующих с ним фаз. Скв. 691, интервал 538 м. а – изображение в отраженных электронах, б – изображение в характеристических лучах.

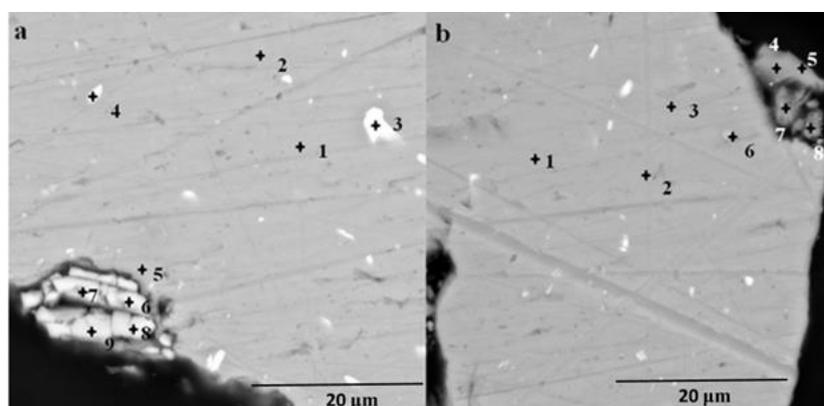


Рис.2. Взаимоотношения самородного алюминия и фаз, наблюдаемых в краевых частях обособлений в левой нижней (точки 1-9) и правой верхней (точки 1-8) частях препарата.

Для выделений самородного Al в разных интервалах скважины фиксируется повышенные содержания или Ag (до 2.22%) при незначительных содержаниях Fe или Fe (2.054%) при низких – Ag. Обогащенность в разных интервалах скважин этими элементами отражает проявление необычных схем изоморфизма в самородном Al. Следует отметить, что в структуре очень широко распространено самородное железо и в одной скважине встречено серебро. Образование Al с повышенными количествами в нем Fe и Ag, а также присутствие их самородных фаз подтверждают природное происхождение наложенной импактной минерализации в габброидах Бобруйского выступа БЕК.

### Список литературы

Левицкий В.И., Левицкий И.В., Павлова Л.А., Лукашова М.В., Муассанит в породах Бобруйского выступа Белорусского кристаллического массива Восточно-Европейского кратона // Петрология. 2023. № 2.

# ПЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ИНДИКАТОРЫ ОБСТАНОВОК АКТИВНОГО ТЕКТОГЕНЕЗА

**Лиханов И.И.** (likh@igm.nsc.ru)

Западно-Сибирское отделение. Институт геологии и минералогии СО РАН

## PETROLOGICAL INDICATORS OF ACTIVE TECTOGENESIS PALEOSETTINGS

**Likhanov I.I.**

Western Siberian Branch. Institute of Geology and Mineralogy Siberian Branch RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.020>

Реконструкция и анализ *P-T-t* трендов эволюции пород широко применяются при интерпретации эволюции орогенов с полициклической историей, где разные типы метаморфизма сочетаются между собой в контрастных геодинамических обстановках. В докладе эти вопросы обсуждаются на примере геологических комплексов Енисейского кряжа, в составе которых исследованы проявления регионального LP/HT и УНТ гранулитового метаморфизма, коллизионного MP/HT и HP/LT метаморфизма, связанных с надвигами и субдукцией, и стресс-метаморфизма при деформациях пород.

На Северо-Енисейском кряже на первом этапе сформировались зональные комплексы низких давлений And-Sil типа гренвильского возраста при обычном для орогенеза метаморфическом градиенте  $dT/dH=25-35^{\circ}\text{C}/\text{км}$  (Likhanov et al., 2019). На втором этапе эти породы подверглись неопротерозойскому коллизионному метаморфизму умеренных давлений Ky-Sil типа, в результате чего происходило прогрессивное замещение  $\text{And} \rightarrow \text{Ky} \pm \text{Sil}$  (Likhanov, Santosh, 2020). Формирование пород тейского комплекса происходило в результате надвигов со стороны Сибирского кратона на рубеже 850 млн лет (Likhanov et al., 2004). Поздний коллизионный метаморфизм пород гаревского комплекса контролировался встречными движениями в ходе аккреционных событий вальгальской складчатости (~800 млн лет) (Лиханов, 2023).

Низкий метаморфический градиент (от 7 до 14  $^{\circ}\text{C}/\text{км}$ ) обусловлен утолщением земной коры при быстром надвиге с последующим быстрым подъемом пород при скоростях процессов около 1–10 мм/год (Likhanov et al., 2015). Различия в направлении движения регрессивных ветвей, определяющих итоговую траекторию *P-T-t* трендов, контролируются разными скоростями и механизмами эксгумации: эрозионной денудацией перекрывающих комплексов «по часовой стрелке», или тектонической транспортировкой при растяжении земной коры «против движения часовой стрелки». Декомпрессионное остывание с низким  $dT/dH \leq 12^{\circ}\text{C}/\text{км}$  пород гаревского комплекса могло быть связано с быстрой тектонической эксгумацией при растяжении и утонении коры, обеспечивающей резкий сброс давления не успевающей остыть среды, что подтверждается их синхронностью с рифтогенными продуктами бимодального магматизма (Likhanov, Santosh, 2019). Комплексы с субизобарическим остыванием образуются в условиях длительного охлаждения на средне-нижнекоровых уровнях глубинности. В качестве примера приведена эволюция *P-T* параметров с ходом «против часовой стрелки» при высоком градиенте до 200 $^{\circ}\text{C}/\text{кбар}$ , указывающая на развитие УНТ парагенезисов Ангаро-Канского блока при сильном прогреве 900-1000 $^{\circ}\text{C}$  с последующим субизобарическим остыванием. Такие условия отвечают обстановкам внутриплитного растяжения, сопровождаемого андерплейтингом базитовых расплавов в связи с активностью Тимптонского мантийного плюма (~1750 млн лет) (Лиханов и др., 2016). Рассчитанные температуры хорошо согласуются с условиями формирования УНТ гранулитов сапфиринсодержащих гранулитов Анабарского щита (Ножкин и др.,

2019). В пределах Приенисейской региональной сдвиговой зоны породы подвергались интенсивным деформациям с перекристаллизацией субстрата и образованием высокобарических тектонитов (Likhanov et al., 2018). Полихронный динамометаморфизм происходил с ростом давления на 1.5–3 кбар при низком  $dT/dH < 10$  °C/км в сравнении с значениями регионального метаморфизма, что вероятно было обусловлено утолщением земной коры в результате надвига с последующим быстрым подъемом пород. Максимальные превышения давления на 5 кбар и температуры на 180–240 °C при более высоком градиенте  $dT/dH = 15–20$  °C/км установлены в метабазахитах с реликтовыми ассоциациями голубых сланцев. Такие оценки  $P$ - $T$  параметров связаны с прогрессивным метаморфизмом, осложненным локальным разогревом пород при вязких деформациях, и генерацией сверхлитостатического давления в сдвиговых зонах (Лиханов, 2020).

$P$ - $T$ - $t$  тренды эволюции пород являются эффективным инструментом для исследования тектонотермальных процессов, а их интерпретация с термомеханическим численным моделированием взаимодействия литосферных блоков имеет хорошие перспективы для корректного решения геодинамических задач.

*Работа выполнена за счет средств гранта РФФИ (проект № 21-77-20018).*

### Список литературы

Лиханов И. И. Метаморфические индикаторы геодинамических обстановок коллизии, растяжения и сдвиговых зон земной коры // Петрология. 2020. Т. 28. № 1. С. 4–22.

Лиханов И.И. Свидетельства гренвильских и вальгальских тектонических событий на западной окраине Сибирского кратона (Гаревский метаморфический комплекс, Енисейский кряж) // Петрология. 2023. Т. 31. № 1. С. 49–80.

Лиханов И. И., Ножкин А. Д., Ревердатто В. В., Крылов А. А., Козлов П. С., Хиллер В. В. Метаморфическая эволюция ультравысокотемпературных железисто-глиноземистых гранулитов Южно-Енисейского кряжа и тектонические следствия // Петрология. 2016. Т. 24. № 4. С. 423–440.

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

Likhanov I.I. Mass-transfer and differential element mobility in metapelites during multistage metamorphism of Yenisei Ridge, Siberia. In: Metamorphic Geology: Microscale to Mountain Belts // Geol. Society, London, Special Publications. 2019. Vol. 478. P. 89–115.

Likhanov I. I., Santosh M. A-type granites in the western margin of the Siberian Craton: implications for breakup of the Precambrian supercontinents Columbia/Nuna and Rodinia // Precambrian Research. 2019. Vol. 328. P. 128–145.

Likhanov I. I., Santosh M. The “triple point” paradigm of aluminosilicates revisited // Geological Journal. 2020. Vol. 55. No. 6. P. 4772–4789.

Likhanov I. I., Polyansky O. P., Reverdatto V. V., Memmi I. Evidence from Fe- and Al-rich metapelites for thrust loading in the Transangarian Region of the Yenisey Ridge, eastern Siberia // Journal of Metamorphic Geology. 2004. Vol. 22. P. 743–762.

Likhanov I. I., Reverdatto V. V., Kozlov P. S., Khiller V. V., Sukhorukov V. P.  $P$ - $T$ - $t$  constraints on polymetamorphic complexes in the Yenisey Ridge, East Siberia: implications for Neoproterozoic paleocontinental reconstructions // Journal of Asian Earth Sciences. 2015. Vol. 113. P. 391–410.

Likhanov I. I., Régnier J.-L., Santosh M. Blueschist facies fault tectonites from the western margin of the Siberian Craton: Implications for subduction and exhumation associated with early stages of the Paleo-Asian Ocean // Lithos. 2018. Vol. 304–307.

# СВИДЕТЕЛЬСТВА ГРЕНВИЛЬСКИХ И ВАЛЬГАЛЬСКИХ СОБЫТИЙ НА ЗАПАДНОЙ ОКРАИНЕ СИБИРСКОГО КРАТОНА (ЕНИСЕЙСКИЙ КРЯЖ)

**Лиханов И.И.** (likh@igm.nsc.ru)

Западно-Сибирское отделение. Институт геологии и минералогии СО РАН

## EVIDENCE OF GRENVILLE AND VALHALLA EVENTS AT THE WESTERN MARGIN OF THE SIBERIAN CRATON (YENISEI RIDGE)

**Likhanov I.I.**

Western Siberian Branch. Institute of Geology and Mineralogy Siberian Branch RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.021>

Реконструкция геологической истории Енисейского кряжа, представляющего собой коллизионно-аккреционный ороген на западной окраине Сибирского кратона, важна не только для понимания тектонической эволюции подвижных поясов, но и для верификации данных палеомагнитного моделирования конфигурации Родинии (Likhanov, 2019). Этот суперконтинент возник на рубеже мезо-неопротерозоя в результате гренвильского орогенеза, фиксировавшего закрытие поздне-мезопротерозойского океана: его заключительные деформации имели возраст 1.2–0.9 млрд лет. Ключевым для палеоконтинентальных реконструкций неопротерозойского этапа эволюции Родинии также является вальгальский ороген, сформировавшийся в диапазоне гренвильского и постгренвильского циклов, включающих эпохи Ренланд – 980–910 млн лет и Нордатьян – 880–720 млн лет (Likhanov, Santosh, 2019).

С другой стороны, на основании имеющихся в литературе представлений о низкой эндогенной активности в геологической эволюции Земли в интервале между 1.8 и 0.75 млрд лет, известных как скучный миллиард, в ряде работ сделан вывод об отсутствии на Енисейском кряже гренвильских коллизионных событий. Это привело к противоречивой трактовке вопросов геологической эволюции региона (Likhanov, 2022). Очевидно, что проблемы в оценке геохронологических рубежей в истории суперконтинента Родиния связаны с дефицитом возрастных датировок, включающих периоды его становления и распада, что ограничивает возможности временных корреляций глобальных геологических процессов в истории Земли (Likhanov et al., 2018).

Для восполнения этого пробела приведены геохронологические свидетельства раннепротерозойских событий в эволюции докембрийских комплексов Енисейского кряжа. Такие исследования важны не только для понимания процессов, сформировавших тектонический облик региона, но и для решения широко дискутируемого вопроса о вхождении Сибирского кратона в состав древнего суперконтинента Родиния.

В рамках исследования были получены новые геологические, геохимические и изотопно-геохронологические данные по петрогенезису, геотектоническим обстановкам формирования, термодинамическим условиям, возрастам метаморфизма и протолита для контрастных по составу пород Гаревского метакомплекса – порфиробластических гранитогнейсов, микроклин-цоизитовых ортоамфиболитов, рапакиви- и адакитоподобных гранитов, мигматитов, плагиогранитогнейсов и ортоклазовых лейкогранитогнейсов (Лиханов и др., 2021). Эти метаморфизованные толщи, расположенные в пределах Приенисейской региональной сдвиговой зоны, составляют инфраструктуру коллизионной системы (Лиханов, 2020).

В результате U-Pb изотопного датирования цирконов (SHRIMP-II) были установлены два новых импульса неопротерозойской эндогенной и тектонической активности на западной окраине Сибирского кратона (930–900 и 880–845 млн лет), коррелирующие с гренвильскими и постгренвильскими ранними коллизионно-аккреционными процессами вальгальской складчатости, с которыми связано становление суперконтинента Родиния. Обсуждены возможные модели и геодинамические обстановки их формирования (Лиханов, 2023). Дополнительная информация об эволюции корообразующих событий в пределах этого региона и источниках расплава для пород ГМК была получена при Lu-Hf изотопных исследованиях. Модельные возрасты  $t_{\text{Hf}}(\text{DM})^{\circ}$ , рассчитанные по двухстадийной модели, варьируют от 1719 до 2421 млн лет. Среди них преобладают модельные возрасты, предполагающие довольно длительную коровую предысторию их протолитов.

Синхронность магматической и деформационно-метаморфической активности, а также схожая последовательность однотипных тектоно-термальных событий на арктической окраине Родинии, подтверждающие территориальную близость Сибири и кратонов северной Атлантики (Лаврентии и Балтики) в диапазоне времени (0.93-0.85 млрд лет), что согласуется с современными палеомагнитными реконструкциями положения суперконтинентов (Likhanov, 2022). Новые доказательства гренвильских коллизионных событий в комплексе с другими возрастными эквивалентами в пределах западной окраины Сибирского кратона и палеоконтинентальными реконструкциями позволяют разрешить ряд противоречий в трактовке ключевых вопросов геологии региона, например предположения об отсутствии на Енисейском кряже гренвильских коллизионных событий.

*Работа выполнена за счет средств гранта РФФИ (проект № 21-77-20018).*

## **Список литературы**

Лиханов И.И. Метаморфические индикаторы геодинамических обстановок коллизии, растяжения и сдвиговых зон земной коры // Петрология. 2020. Т. 28. № 1. С. 4–22.

Лиханов И.И. Свидетельства гренвильских и вальгальских тектонических событий на западной окраине Сибирского кратона (Гаревский метаморфический комплекс, Енисейский кряж) // Петрология. 2023. Т. 31. № 1. С. 49–80.

Лиханов И.И., Зиновьев С.В., Козлов П.С. Бластомилонитовые комплексы западной части Енисейского кряжа (Восточная Сибирь, Россия): геологическая позиция, эволюция метаморфизма и геодинамические модели // Геотектоника. 2021. Т. 55. № 1. С. 41–65.

Likhanov I.I. Mass-transfer and differential element mobility in metapelites during multistage metamorphism of Yenisei Ridge, Siberia // Geol. Society, London, Special Publications. 2019. Vol. 478. P. 89–115.

Likhanov I.I. Provenance, Age and Tectonic Settings of Rock Complexes (Transangarian Yenisei Ridge, East Siberia): Geochemical and Geochronological Evidence // Geosciences (Switzerland). 2022. Vol. 12. No. 11. Art. No. 402.

Likhanov I.I., Santosh M. A-type granites in the western margin of the Siberian Craton: implications for breakup of the Precambrian supercontinents Columbia/Nuna and Rodinia // Precambrian Research. 2019. Vol. 328. P. 128–145.

Likhanov I.I., Régnier J.-L., Santosh M. Blueschist facies fault tectonites from the western margin of the Siberian Craton: Implications for subduction and exhumation associated with early stages of the Paleo-Asian Ocean // Lithos. 2018. Vol. 304–307. P. 468–488.

ЭВОЛЮЦИЯ СОСТАВА И ТЕМПЕРАТУРЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ БЛЕКЛОЙ РУДЫ  
ПРИ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИИ НА МЕСТОРОЖДЕНИИ ДАРАСУН  
(ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)

**Любимцева Н.Г.** (luy-natalia@yandex.ru), **Бортников Н.С.**

Московское отделение. Институт геологии рудных месторождений, петрографии,  
минералогии и геохимии (ИГЕМ) РАН

EVOLUTION OF MINERAL-COMPOSITION OF ORES AND TEMPERATURE OF  
FLUID DURING FAHLORE FORMATION FROM THE DARASUN GOLD DEPOSIT  
(TRANSBAIKALIA)

**Lyubimtseva N.G., Bortnikov N.S.**

Moscow branch. Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and  
Geochemistry (IGEM) RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.022>

Изучение блеклой руды и сосуществующих с ней минералов на золоторудном месторождении Дарасун позволило выявить эволюцию состава руд и эволюцию температуры флюида при минералообразовании.

Приведены температуры кристаллизации, рассчитанные с помощью различных геотермометров (Raabe, Sack, 1984; Sack, Loucks, 1985; Sack, Ebel, 1993) для теннантита-(Fe) с осцилляторной ростовой зональностью, ритмично-зонально-неоднородных агрегатов теннантит-(Fe)-тетраэдрита-(Zn), сфалерит- и бурнонит-зелигманит-блеклорудных ассоциаций и температуры гомогенизации флюидных включений в ассоциирующим с ними раннем кварце.

*Эволюции состава и температуры флюида, наблюдающиеся при росте кристалла*, проявлены от внутренних к внешним ритмам кристаллов теннантита-(Fe). Формирование внутренних (богатых Sb) ритмов происходило в изотермических условиях (при слабых флуктуациях температуры) при температурах 113–250 °С. Их сменяют внешние (богатые As) ритмы, росшие ниже 100 °С и при резких колебаниях температуры. Эволюции состава и температуры, подобная «качанию маятника», была обнаружены в различных зонах кристалла теннантита-(Fe), демонстрирующих вариации концентраций As (Fe) и Sb (Zn).

*Эволюции состава и температуры флюида, наблюдающиеся в полиминеральном агрегате (в одной области образца)*, связаны с последовательным отложением минеральных ассоциаций. В галенит-сфалерит-блеклорудном агрегате в интерстициях между зернами кварца блеклая руда, сложенная зонально-неоднородным агрегатом теннантита-(Fe) и тетраэдрита-(Zn). По периферии агрегата блеклой руды отмечаются мелкие включения бурнонита. Зонально-неоднородные агрегаты теннантита-(Fe), тесно ассоциирующие с галенитом и бурнонитом, замещают по периферии агрегаты раннего тетраэдрита-(Zn). По взаимоотношениям минералов и рассчитанным температурам образования минералов установлено, что вначале кристаллизовалась сфалерит-блеклая рудная ассоциация (начиная с отложения тетраэдрита-(Zn) при 399–323 °С, а затем теннантита-(Fe, Zn) при –222 °С). После отлагалась бурнонит-теннантитовая-(Fe, Zn) ассоциации при температурах от 305 до 142 °С. Последним образовался зональный агрегат теннантит-тетраэдрита при 161 °С.

*Эволюция температуры флюида наблюдается в одном образце* и прослежена благодаря разным температурам зарождения кристаллов теннантита-(Fe). Оценены температуры отложения 5 зональных кристаллов, расположенных на расстоянии 1–4

мм друг от друга на площади 3×9 мм. Зарождение кристаллов R-8 и R-12 произошло при резком снижении температуры до  $(115-147) \pm 19$  °С, тогда как кристаллы R-7, R-9 и R-11 росли при более высоких температурах  $(219-314) \pm 27$  °С.

*Эволюции состава и температуры флюида, наблюдающиеся в одном образце, обнаружены при смене одной парагенетической ассоциации другой. Кварц – самый ранний минерал – отлагался при самой высокой температуре от 395 до 315 °С (температуры гомогенизации флюидных включений). Блеклая руда кристаллизовалась после отложения кварца, после понижения температуры до ~350 °С. Сфалерит-блеклорудные ассоциации кристаллизуются при более высоких температурах 177-355°С, чем бурнонит-зелигманит-блеклорудные – 117–310 °С. Первыми начинают отлагаться сфалерит-тетраэдритовые ассоциации при температурах 355–246 °С, затем сфалерит-теннантитовые – при 331–205 °С. Рост зональных кристаллов теннантита-(Fe) при температурах 314–115 °С и образование зонально-гетерогенных теннантит-тетраэдритовых агрегатов при 290–115 °С завершает отложение блеклой руды. Тетраэдрит и теннантит встречаются как в ранних, так и в поздних агрегатах, но тетраэдриты в основном сосуществуют со сфалеритом, тогда как только теннантиты сосуществуют с бурнонит-зелигманнитом. В псевдоморфных тетраэдрит-теннантитовых агрегатах высокотемпературная блеклая руда (тетраэдрит-(Zn)) неустойчива и замещена низкотемпературной блеклой рудой (теннантитом-(Fe)).*

*Эволюции состава и температуры флюида на месторождении тесно связаны. Сфалерит-тетраэдритовые комплексы сменяются бурнонит-зелигманнит-теннантитовыми. Содержания As и Fe в составе блеклой руды от ранних ассоциаций (генераций) к поздним, а также от внутренних ритмов кристаллов к внешним увеличиваются. Эволюции состава блеклой руды и минералообразующего флюида происходят при понижении температуры.*

Результаты показывают, что состав блеклой руды (в том числе зональной) связан с условиями ее образования. Общая последовательность отложения блеклых руд следующая: тетраэдрит + сфалерит → теннантит + сфалерит → тетраэдрит-теннантит + бурнонит-зелигманнит → зональные зерна теннантита-(Fe) → псевдоморфные зонально-гетерогенные агрегаты теннантит-тетраэдрита. Состав блеклой руды на месторождении Дарасун эволюционировал или самопроизвольно при незначительных колебаниях РТ-параметров, или менялся под влиянием внешних факторов. В обоих случаях в них возникала осцилляторная зональность.

*Исследования выполнены при финансовой поддержке проекта № 121041500220-0 «Структурно-химические неоднородности и парагенетические ассоциации минералов как отражение процессов петро- и рудогенеза» Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН. Авторы благодарят В.Ю. Прокофьева за предоставленные образцы руд месторождения Дарасун.*

### **Список литературы**

Raabe, K.C., Sack R.O. Growth zoning in tetrahedrite-tennantite from the Hock Hocking mine, Alma, Colorado // Canadian Mineralogist. 1984. Vol. 22. P. 577–584.

Sack R.O., Ebel, D.S. As–Sb exchange energies in tetrahedrite–tennantite fahlores and bournonite–seligmannite solid solutions // Mineralogical Magazine. 1993. Vol. 57. N 389. P. 635–642.

Sack R.O., Loucks R.R. Thermodynamic properties of tetrahedrite–tennantites: constraints on the interdependence of the Ag–Cu, Fe–Zn, Cu–Fe, and As–Sb exchange reactions // American Mineralogist. 1985. Vol. 70. P. 1270–1289.

# ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА БИОТИТА ИЗ ГРАНИТОВ БЕЛОКУРИХИНСКОГО МАССИВА (ГОРНЫЙ АЛТАЙ)

**Мамыкина М.Е.**

Санкт-Петербургское отделение. Санкт-Петербургский горный университет

## COMPOSITION OF BIOTITE FROM THE BELOKURIKHA MASSIF (CORNY ALTAI)

**Mamykina M.E.**

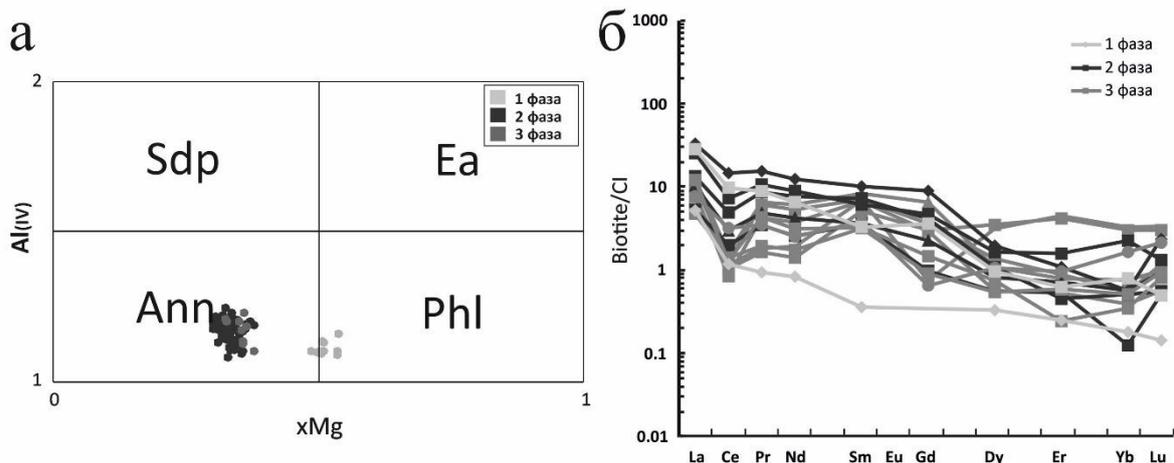
Saint Petersburg Branch. Saint Petersburg Mining University

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.023>

Белокурихинский массив расположен в северной части Горного Алтая. Массив развит в междуречье Ануй-Песчаная и имеет площадь около 500 км<sup>2</sup>, залегает среди ордовикско-девонских пород карбонатной и терригенно-карбонатной формаций (Гусев и др., 2008). В составе Белокурихинского массива выделяют три фазы внедрения: 1) биотитовые и амфибол-биотитовые гранодиориты, которые встречаются в северной части массива и занимают примерно 5% от площади массива; 2) биотитовые граниты, развитые по всей территории массива, занимают около 70%; 3) двуслюдяные, мусковитовые, турмалин- и гранатсодержащие лейкограниты, представленные штоками, которые занимают примерно 25% от площади массива (Гусев и др., 2008).

Для исследования были отобраны образцы гранодиорита, гранита и лейкогранита. Изучение минерального состава показало, что биотит представлен идиоморфными и гипидиоморфными зёрнами. Исследование состава биотита по главным элементам проведено на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6510LA с энергодисперсионным спектрометром JED-2200 (ИГГД РАН). Содержание редких и редкоземельных (REE) элементов было проанализировано в 7 зёрнах (в пятнадцати точках) биотита на ионном микронзонде Cameca-IMS-4f (ЯФ ФТИАН, г. Ярославль) по стандартной методике.

При построении классификационной диаграммы биотиты из первой фазы массива попали в поле флогопита, а биотиты из второй и третьей фазы расположились в поле аннита (рис. 1, а). Содержание TiO<sub>2</sub> в составе биотита из первой фазы изменяется от 2.33 до 3.13 мас.%, для биотита из второй фазы – от 2.03 до 2.84 мас.% и для третьей фазы разброс составил от 1.82 до 3.36 мас.%. Для первично-магматического биотита характерно содержание TiO<sub>2</sub> от 1.76 до 4.55 мас.% (Nachit et al., 2005). Выявление характера распределения редкоземельных элементов в биотите из пород Белокурихинского массива позволило установить ряд геохимических особенностей. Суммарное содержание редкоземельных элементов варьирует в пределах от 2.7 до 17.1 ppm для первой фазы, от 5.1 до 26.1 ppm для второй фазы, 3.9 до 9.8 ppm для третьей фазы. Большой вклад в суммарное количество REE вносят LREE (в среднем 8 ppm), чем HREE (в среднем 0.9 ppm). Наблюдается рост HREE от первой (0.75 ppm) к третьей фазе (1 ppm), данная тенденция связана с понижением температуры кристаллизации биотита (Седова и др., 2016). Отмечается хорошо выраженная дифференциация LREE ( $La_N/Sm_N=8.5$ ) и слабо проявленная у HREE ( $Lu_N/Gd_n=0.14$ ) для биотита из первой фазы, однако для биотита из гранитов второй и третьей фазы отмечается слабо выраженная дифференциация как LREE ( $La_N/Sm_N=2.8$ ), так и HREE ( $Lu_N/Gd_n=0.28$ ). На спектрах Ce-аномалия слабо проявлена, однако имеет как положительный ( $Ce/Ce^* = 1.5$ ), так и отрицательный ( $Ce/Ce^* = 0.46$ ) знак (рис. 1, б).



**Рис.** а) Классификационная диаграмма для слюд из гранитов Белокурихинского массива. б) Спектры распределения редкоземельных элементов в биотите, нормированные на состав хондрита CI (McDonough and Sun, 1995)

В ходе исследования геохимии биотита из гранитов Белокурихинского массива были выделены некоторые особенности его состава. Для Белокурихинского массива характерен биотит первично-магматического происхождения. Рост содержания НРЕЕ в составе биотита от первой к третьей фазе показал, что происходило понижение температуры кристаллизации минерала.

#### Список литературы

Гусев А.И., Гусев Н.И., Табакаева Е.М. Петрология и рудоносность белокурихинского комплекса Алтая. монография // Бийск: БПГУ им. В.М. Шукшина, 2008. 195 с.

Седова И.С., Глебовицкий В.А., Скублов С.Г. Геохимия биотитов чарнокитоидов в сериях гранитообразования (Нимнырский блок Алданского щита) // ДАН. 2016. Т. 470. № 5. С. 575–579.

McDonough W.F., Sun S.S. The composition of the Earth // Chemical Geology. 1995. Vol. 120. P. 223–253.

Nachit H., Ibbi A., Abia E.H., Ohoud M.B. Discrimination between primary magmatic biotites, reequilibrated biotites and neofomed biotites // Comptes Rendus Geoscience. 2005. Vol. 337. P. 1415–1420.

ПЕТРОГРАФИЯ И МИНЕРАЛОГИЯ МАНТИЙНЫХ КСЕНОЛИТОВ В  
КАЙНОЗОЙСКИХ ЩЕЛОЧНЫХ БАЗАЛЬТАХ О. ЖОХОВА (АРХ.  
НОВОСИБИРСКИЕ ОСТРОВА) КАК ОТРАЖЕНИЕ ЭТАПОВ ЭВОЛЮЦИИ МАНТИИ

**Никитина Л. П.<sup>1</sup>** (lprnikitina2011@yandex.ru), **Марин Ю.Б.<sup>2</sup>**, **Сироткин А.Н.<sup>3</sup>**, **Столбов Н.М.<sup>3</sup>**, **Проскурнин В.Ф.<sup>4</sup>**, **Пономарева Н.И.<sup>5</sup>**, **Бочаров В.Н.<sup>5</sup>**, **Бабушкина М.С.<sup>1</sup>**  
Санкт-Петербургское отделение. <sup>1</sup>Институт геологии и геохронологии докембрия РАН,  
<sup>2</sup>Санкт-Петербургский горный университет, <sup>3</sup>«ВНИИОкеангеология» им. ак.  
И.С. Грамберга, <sup>4</sup>Всероссийский научно-исследовательский геологический институт  
им. А.П. Карпинского, <sup>5</sup>Санкт-Петербургский государственный университет

PETROGRAPHY AND MINERALOGY OF MANTLE XENOLITHS IN CENOZOIC  
ALKALINE BASALTS OF ZHOCHOV ISLAND (ARCH. NOVOSIBIRSK ISLANDS):  
MELTING PROCESSES IN THE MANTLE

**Nikitina L.P.<sup>1</sup>**, **Marin Yu.B.<sup>2</sup>**, **Sirotkin A.N.<sup>3</sup>**, **Stolbov N.M.<sup>3</sup>**, **Proskurnin V.F.<sup>4</sup>**,  
**Ponomareva N.I.<sup>5</sup>**, **Bocharov V.N.<sup>5</sup>**, **Babushkina M.S.<sup>1</sup>**  
Saint Petersburg Branch. <sup>1</sup>Institute of Precambrian Geology and Geochronology RAS, <sup>2</sup> Saint  
Petersburg Mining University, <sup>3</sup>VNIIOkeangeologia, <sup>4</sup>Russian Geological Research Institute,  
<sup>5</sup> Saint Petersburg State University

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.024>

Остров Жохова входит в состав арх. Новосибирские острова (восточный сектор Ледовитого океана), максимальная ширина до 10 км при длине до 16 км. Площадь острова составляет 58.5 км<sup>2</sup>. Он сложен верхнеэоценовыми-четвертичными вулканитами (оливиновые базальты, щелочные базальты, лимбургиты), содержащими ксенолиты мантийных шпинелевых лерцолитов и верхнекорковых пород. Вулканиты являются продуктами деятельности 7-ми аппаратов центрального типа, которые приурочены к системе разломов субмеридионального простирания (север-северо-западного). Их пересекают дайки и нежки массивных щелочных базальтов и ультраосновных фойдитов. Возраст вулканических образований о. Жохова по данным К-Аг метода составляет от 3.6±0.6 до 1.4±0.1 млн лет. Методом ступенчатого прогрева получены две прецизионные <sup>40</sup>Ar-<sup>39</sup>Ar датировки 1.2±0.2 млн лет и 1.97±0.37 млн лет (Кораго и др., 2018). Цирконы из гранитогнейсовых ксенолитов в базальтах дают <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U возраст от 600 до 660 млн лет, что аналогично возрасту гранитов и ортогнейсов в протоуральско-тиманском фундаменте С. Урала, а также возрасту пород фундамента арктической Чукотки и о. Врангеля (Akinin et al., 2015). Изотопные характеристики Hf и O в цирконе предполагают наличие ювенильной коры, сформировавшейся в неопротерозое и переработанной в палеозое и мезозое.

Химический состав минералов в ксенолитах определен на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6510LA с энергодисперсионной приставкой JED-2200 в полированных пластинках, напыленных углеродом. Методика определения приведена в работе (Никитина и др., 2022). Для оценки температур кристаллизации минеральных ассоциаций применены двупироксеновый и оливин-клинопироксеновый геотермометры по (Никитина, 2005). Включения в оливине изучены с помощью поляризационного микроскопа Leica DM4500 P, снабженного цифровой камерой Leica DFC 495 и на электронном микроскопе Hitachi TM 3000 в РЦ Микроскопии и микроанализа, СПбГУ. Состав включений изучался на рамановском спектрометре Horiba LabRam HR800 при 50-кратном увеличении. Регистрация спектров выполнена в диапазоне 4000–100 см<sup>-1</sup>. Источником возбуждения служил аргоновый лазер 514.5 нм с

мощностью 1–50 мВт. Калибровка прибора осуществлялась по Si-эталоны ( $520.7 \text{ см}^{-1}$ ). Использовалась дифракционная решетка 1800 ш/мм, диаметр конфокального отверстия 300 мкм. Время накопления данных от 2 до 10 сек с количеством повторов от 2 до 15.

Исследование микронзондовым методом **визуально однородных** мантийных ксенолитов, тщательно очищенных от корок базальтов – их носителей, показало: (1) все ксенолиты состоят из двух частей, различающихся по текстуре, минералогическому составу и химическому составу одноименных минералов; (2) первая, крупнозернистая, массивной текстуры, представляет собой шпинелевый перидотит, в состав которого входят низкожелезистый оливин, высокоглиноземистый ортопироксен, хромсодержащий клинопироксен и высокоглиноземистая шпинель; вторая часть, мелкозернистая, включает высокожелезистые оливин, клинопироксен, ортопироксен и титаномагнетит, а также содержит порфирокласты низкожелезистого оливина и высокоглиноземистой шпинели, при этом в шпинелях порфирокластов некоторых ксенолитов наблюдаются структуры распада твердого раствора; (3) граница между перидотитовой и мелкозернистой частями маркируется появлением титаномагнетита, присутствующим только в последней; (4) в шпинелевых перидотитах и порфирокластах шпинелей наблюдаются зоны замещения на границе с мелкозернистой породой, развивающиеся вдоль трещин и в виде пятен.

Оливины в перидотитах низкожелезистые ( $f_m = 0.15\text{--}0.2$ ), имеют низкое содержание CaO (<0.2 мас. %), тогда как в порфирокластах  $f_m$  и CaO колеблются в широких пределах: от 0.15 до 0.40 и от 0.10 до 0.8 мас. %, соответственно. В мелкозернистой массе оливины характеризуются значениями  $f_m$  от 0.3 до 0.40 и более высоким содержанием CaO (преимущественно от 0.3 до 0.7 мас. %). Зависимость CaO от  $f_m$  в последних отрицательная. Содержание NiO максимально в оливинах перидотитов (0.35–0.45 мас. %) и минимально в оливинах мелкозернистой массы (<0.25 мас. %). Ортопироксены в перидотитовой части представлены высокоглиноземистыми энстатитами ( $f_m < 0.165$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  2–5.0 мас. %), клинопироксены содержат  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  до 1–1.15 мас. %. Шпинели в перидотите характеризуются низкими значениями  $f_m$  и высоким содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  по сравнению со шпинелями порфирокластов в мелкозернистой массе. Последовательность уменьшения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от 55–60 до 3–4 мас. % при увеличении  $f_m$  следующая: perid Spin  $\rightarrow$  pfcl Spin  $\rightarrow$  TiMgt.  $\text{TiO}_2$  не установлен в шпинели перидотитов, но присутствует в незначительном количестве (<1 мас. %) в мелкозернистой части ксенолитов.

Значения температуры для перидотитов, полученные с использованием двухпироксенового геотермометра, составляют 1510–1560 °С, с использованием оливин-клинопироксенового геотермометра от 1190 до 1570 °С. Для мелкозернистой части температура определена только с помощью оливин-клинопироксенового инструмента, и она составляет 900–1050 °С.

Минеральные включения в оливине перидотитов представляют собой мелкие кристаллики (<0.05 мм) хромита, хромовой шпинели рутила, ангидрита. Флюидные включения в виде образований неправильной формы являются углекислым газом.

Результаты изучения петрографии и минералогии мантийных ксенолитов из кайнозойских базальтов указывают на многоэтапность формирования литосферной мантии восточного сектора Ледовитого океана.

## Список литературы

Кораго Е.А., Столбов Н.М., Соболев Н.Н., Шманяк А.В. Магматические комплексы островов восточного сектора Российской Арктики // 70 лет в Арктике, Антарктике и Мировом океане. Сб. научных трудов / под ред. В.Д. Каминского, Г.П. Аветисова, В.Л. Иванова. СПб.: ВНИИ Океангеология, 2018. С. 101–127.

Никитина Л.П., Марин Ю.Б., Корешкова М.Ю., Сергеев С.А., Беляцкий Б.В., Крымский Р.Ш., Богомоллов Е.С., Бабушкина М.С., Токушева А. Ксенолиты высокоглиноземистых пироксенитов в базальтах вулкана Сигурд, О. Шпицберген (арх. Свальбард) как индикаторы геодинамики литосферы региона в палеозое // Геология и геофизика. 2022. Т. 63. № 10. С. 1319–1340.

Никитина Л. П. Межфазовые геотермометры, геобарометры и геооксобарометры. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2005. 126 с.

Akinin V.V., Gottlieb E.S., Miller E.L., Polzunenkov G.O, Stolbov N.M., Sobolev N.N. Age and composition of basement beneath the De Long archipelago, Arctic Russia, based on zircon U-Pb geochronology and O-Hf isotopic systematics from crustal xenoliths in basalts of Zhokhov Island // *Arktos (The Journal of Arctic geosciences)*. 2015. Vol. 1. N 1. DOI: 10.1007/s41063-015-0016-6.

НЕОБЫЧНЫЕ ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ УГЛЕРОДА, СЕРЫ И ВОДОРОДА В ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ СИЛИКАТАХ ЩЕЛОЧНЫХ ПОРОД: ИДЕНТИФИКАЦИЯ, ХИМИКО-СТРУКТУРНАЯ СПЕЦИФИКА И ГЕОХИМИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ

**Пеков И.В.<sup>1,2</sup>** (igorpekov@mail.ru), **Чуканов Н.В.<sup>1,3</sup>**, **Вигасина М.Ф.<sup>1</sup>**, **Зубкова Н.В.<sup>1</sup>**,  
**Щербakov В.Д.<sup>1</sup>**

Московское отделение. <sup>1</sup>Московский государственный университет, <sup>2</sup>ГЕОХИ РАН,  
<sup>3</sup>ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН

UNUSUAL CARBON-, SULFUR- AND HYDROGEN-BEARING GROUPS IN ROCK-FORMING SILICATES OF ALKALINE ROCKS: IDENTIFICATION, CRYSTAL CHEMICAL FEATURES AND GEOCHEMICAL SIGNIFICANCE

**Pekov I.V.<sup>1,2</sup>**, **Chukanov N.V.<sup>1,3</sup>**, **Vigasina M.F.<sup>1</sup>**, **Zubkova N.V.<sup>1</sup>**, **Shcherbakov V.D.<sup>1</sup>**  
Moscow Branch. <sup>1</sup>Moscow State University, <sup>2</sup>Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, <sup>3</sup>FRS of Problems of Chemical Physics and Medicine Chemistry RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.025>

Главные, геохимически значимые формы фиксации углерода, серы и водорода в природных кристаллических фазах – минералах в относительно высокотемпературных (>400–500 °C) формациях немногочисленны. Для углерода это анионная группа  $\text{CO}_3^{2-}$  (в первую очередь, различные карбонаты) и самородная форма  $\text{C}^0$  (графит), для серы –  $\text{S}^{2-}$  (в основном сульфиды Fe и халькофильных металлов) и, в меньшей степени,  $\text{SO}_4^{2-}$  (в основном ангидрит и барит), а для водорода –  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}_2\text{O}^0$  (в основном разнообразные силикаты). Щелочные магматические породы, их дифференциаты и метасоматиты несколько выделяются: в них помимо названных выше минералов-носителей C и S распространены, а иногда являются и главными концентраторами этих элементов, породообразующие алюмосиликаты с дополнительными анионами  $\text{SO}_4^{2-}$  (минералы групп содалита и канкринита – МГС и МГК) и  $\text{CO}_3^{2-}$  (МГК, которые иногда также содержат нейтральные молекулы  $\text{CO}_2$  в полостях каркаса). В составе этих фельдшпатоидов давно известна и сульфидная сера, причем подчас в значительной концентрации, однако вопрос формы ее вхождения до последних лет оставался не просто малоразработанным, а и достаточно запутанным; отметим, что традиционным было мнение, что сульфидная сера находится в этих алюмосиликатах (в первую очередь, МГС) в основном в виде простого аниона  $\text{S}^{2-}$ . Недавними нашими работами установлено, что разнообразие форм нахождения углерода и серы в алюмосиликатах групп канкринита и содалита заметно шире, чем это считалось ранее, причем речь идет (1) о существенных, вплоть до видообразующих, концентрациях необычных для минералов C- и S-содержащих групп в этих фельдшпатоидах и (2) об обнаружении этих необычных компонентов в породообразующих минералах различных щелочных пород. В вопросах выявления, идентификации, а иногда и полуколичественной оценки содержания в минералах различных атомных группировок с C, S и H важнейшую роль играет колебательная спектроскопия – в одних случаях ИК-, а в других – КР-спектроскопия (рамановская); точная идентификация S-содержащих групп (наиболее сложная здесь задача) подтверждается и другими спектроскопическими методами. Для МГК, в первую очередь из агпаитовых пород, важной формой нахождения углерода оказался, наряду с карбонатным, оксалатный анион  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ . В Ловозерском щелочном массиве (Кольский п-ов) открыт кианоксалит  $\text{Na}_7[\text{Al}_{5-6}\text{Si}_{6-7}\text{O}_{24}](\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5-1.0} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – оксалатный член группы канкринита. Это первый природный силикат с органическим дополнительным анионом, и он в т.ч. выступает породообразующим (до 25 об.%)

минералом специфического пойкилитового фельдшпатоидного сиенита. Анион  $C_2O_4^{2-}$  в МГК четко выявляется по ИК-спектру, где дает пару сильных полос около 1370 и 1710  $cm^{-1}$ , тогда как  $CO_3^{2-}$  – группу полос в диапазоне 1380–1520  $cm^{-1}$ . Используя этот критерий, мы установили, изучив более 400 образцов, что МГК (но не МГС) обладают значительным сродством к оксалатному аниону: он зафиксирован, в основном как примесный, в образцах из 23 щелочных массивов мира. Между канкринитом и кианоксалитом выявлен полный ряд твердых растворов. Оксалатный анион благодаря связи C–C – хороший геооксиметр, чуткий индикатор восстановительных условий, а отношение  $CO_3^{2-} : C_2O_4^{2-}$  в МГК надежно и экспрессно определяется по соотношению интенсивностей полос в ИК-спектре. Недавно установлено, что в МГК, помимо  $C_2O_4^{2-}$ , может входить гидрооксалат-анион  $HC_2O_4^-$ .

Другим пороодообразующим компонентом (10–20 об.%) ловозерского пойкилитового фельдшпатоидного сиенита с кианоксалитом оказался новый МГС сапожниковит  $Na_8[Al_6Si_6O_{24}](HS)_2$ , где сера находится в составе гидросульфидного (сульфгидрильного) аниона  $HS^-$ . Присутствие  $HS^-$  надежно идентифицируется по сильной узкой полосе около 2550  $cm^{-1}$  в КР-спектре. Между сапожниковитом и содалитом  $Na_8[Al_6Si_6O_{24}]Cl_2$  установлен непрерывный почти полный изоморфный ряд. Анион  $HS^-$ , ранее считавшийся крайне экзотическим для минералов, оказался в Ловозерском массиве главной формой нахождения сульфидной серы в пороодообразующих МГС, в т.ч. в хорошо известной благодаря сильному фотохромизму разновидности содалита – гакманите. Наибольшим разнообразием форм нахождения серы отличаются МГС и МГК из щелочных метасоматитов лазуриновых месторождений, в первую очередь прибайкальских. В этих фельдшпатоидах комплексом физических методов надежно идентифицированы в существенных количествах анионы  $SO_4^{2-}$ ,  $HS^-$ ,  $S_5^{2-}$ , анион-радикалы  $S_3^{\bullet-}$ ,  $S_2^{\bullet-}$ ,  $S_4^{\bullet-}$ , нейтральные молекулы  $S_6$ ,  $S_4$ ,  $COS$  и  $CO_2$ . Анион  $HS^-$  является индикатором наиболее восстановительных условий, а присутствие в фельдшпатоидах молекул  $CO_2$  говорит о более окислительной обстановке; в обсуждаемых минералах эти компоненты вместе не встречаются. В щелочных вулканитах Лацио (Италия) обнаружены канкринитоподобные фельдшпатоиды, обогащенные сульфитным анионом  $SO_3^{2-}$  – это новый минерал штойделит  $Na_4(K_8Na_8Ca_7)Ca_4(Al_{24}Si_{24}O_{96})(SO_3)_6F_6 \cdot 4H_2O$ , его аналог с  $OH > F$  и  $SO_3^{2-}$ -содержащие разновидности других МГК. Сульфитная группа – треугольная пирамида, имеющая неподеленную электронную пару при  $S^{4+}$ , что и делает анион  $SO_3^{2-}$  неустойчивым: при даже небольшом повышении  $fO_2$  он легко окисляется до  $SO_4^{2-}$ . «Помогают пройти проверку геологическим временем» группе  $SO_3^{2-}$  благоприятные конфигурация и диаметр каналов и полостей, вкупе с расположением в них крупных катионов, в структурах некоторых МГК. В целом, можно говорить о структурно-геометрическом контроле над разными формами серы, реализующем в МГК и МГС.

Данные структурного исследования (расстояния O...O) и КР-спектроскопии показали, что для минералов группы эвдиалита (МГЭ), в т.ч. пороодообразующих, типично нахождение водорода в виде устойчивых гидратированных форм протона, причем не только оксония  $H_3O^+ = (H_2O) \cdot H^+$ , но и более сложных – катионов Цунделя  $H_5O_2^+ = 2(H_2O) \cdot H^+ = (H_2O)(H_3O)^+$  и Айгена  $H_9O_4^+ = 4(H_2O) \cdot H^+ = (H_2O)_3(H_3O)^+$ . Разработан метод их экспрессной идентификации в МГЭ по КР-спектрам. Эти H-содержащие группы появляются в МГЭ, подвергшихся низкотемпературному гидротермальному или гипергенному изменению. Замещение  $Na^+$  на  $(H_3O)^+$  в кластере  $[Na_4(H_2O)]$  приводит к образованию катиона Цунделя в сульфатном МГС нозеане.

*Изучение фельдшпатоидов выполнено при поддержке РНФ, грант 22-17-00006.*

## КРИТЕРИИ РАЗДЕЛЕНИЯ МАГМАТИЧЕСКИХ И МЕТАМОРФИЧЕСКИХ МИНЕРАЛОВ В МЕТАБАЗИТАХ СЕВЕРНОГО ПРИЛАДОЖЬЯ

**Петракова М.Е.<sup>1</sup>** (maribya@mail.ru), **Анисимов Р.Л.<sup>1</sup>**, **Балтыбаев Ш.К.<sup>1,2</sup>**  
Санкт-Петербургское отделение. <sup>1</sup>Институт геологии и геохронологии докембрия РАН,  
<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет

## CRITERIA FOR THE DISRIMINATION OF MAGMATIC AND METAMORPHIC MINERALS IN THE METABASITES OF THE NORTHERN LADOGA

**Petrakova M.E.<sup>1</sup>**, **Anisimov R.L.<sup>1</sup>**, **Baltybaev Sh.K.<sup>1,2</sup>**  
Saint Petersburg Branch. <sup>1</sup>Institute of Precambrian Geology and Geochronology RAS, <sup>2</sup>Saint Petersburg State University

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.026>

Широкое P-T поле устойчивости большинства породообразующих минералов в магматических и метаморфических породах базитового состава затрудняет диагностику природы этих минералов при метаморфизме базитов. Поэтому одной из актуальных проблем является определение генезиса минерала в метаинтрузивной породе в случае наложенного метаморфизма: образовался этот минерал из расплава, либо появился в результате преобразования раннего магматического минерального парагенезиса? Данное сообщение посвящено изучению этой проблемы путем анализа минеральных парагенезисов в раннепротерозойских метагабброидах Северного Приладожья и сопоставления их с неметаморфизованными интрузиями западной части Волго-Донского орогена. Габброидные массивы в составе кааламского комплекса (КК) на территории Северного Приладожья прорывают раннепротерозойские гнейсы и сланцы ладожской серии и более древние породы в 2–3 фазы внедрения. Первая фаза: верлиты, оливиновые и плагио-пироксениты, габбро; вторая: габбронориты, габбродиориты; третья: диориты-плагиограниты. Породы КК связаны с орогенической стадией развития этого региона (1.89 млрд лет, Ладожская..., 2020) и подвержены раннепротерозойскому метаморфизму эпидот-амфиболитовой – низкотемпературной амфиболитовой фации, поэтому часть магматических минералов перекристаллизована. Признаки как магматического, так и метаморфического происхождения имеют: оливин, моноклинный пироксен, плагиоклаз, амфибол. Габброидные массивы в составе потуданского комплекса (ПК) расположены в Воронежской области в пределах Донского террейна Волго-Донского орогена (Петракова, Терентьев, 2018). Они внедрились в постколлизийную стадию (2.06 млрд лет) и, в отличие от пород КК, не подвергались метаморфизму. Породы дифференцированы от монцогаббро до гранодиорита, главные породообразующие минералы: клинопироксен, полевые шпаты, амфибол, биотит.

**Оливины (Ol)** присутствуют только в первой фазе КК делятся на: магматические (с  $X_{Mg} \geq 0.7$ ) и метаморфические (с  $X_{Mg} < 0.7$ ). Моделирование кристаллизации показало, что из расплава образуются Ol с  $X_{Mg} \geq 0.7$ , поэтому железистый Ol рассматривается как результат перекристаллизации магматического. Поскольку при образовании метаморфических Ol по серпентинам, магнезиальность Ol повышается (Plümper et al., 2012), то можно предположить, что железистые Ol не образовались путем перекристаллизации, например, гидратированных габбро и перидотитов.

**Ортопироксен (Orx)** также встречается только в породах КК 1-ой и 2-ой фаз внедрения. Отсутствие условий высокотемпературного метаморфизма, при которых был бы устойчив Orx ( $En_{64-79}Fs_{36-21}$ ), позволяет считать его магматическим.

**Клинопироксен (Срх)** присутствует в габброидах обоих комплексов. Магматический Срх из ПК имеет слабо зональное строение.  $T_{\text{ликв}}$  Срх–расплав (Putirka, 2008) оценивается 1047–1154 °С (центры кристаллов) и 1076–1114 °С (края). В породах КК также есть зональные кристаллы Срх, по ним определены  $T_{\text{ликв}}=1280\text{--}1180$  °С (первая фаза) и 1100–1030 °С (вторая фаза). В породах КК есть зерна Срх, отличающиеся составом, морфологией и отсутствием зональности. Их мы рассматриваем как метаморфические, что подтверждается оценками  $T$  по геотермометрам Ol-Срх (950–880 °С, Loucks, 1996), Орх-Срх (850–600 °С, Putirka, 2008).

**Плагиоклаз (Pl)** в породах обоих комплексов имеет широкий состав, хотя в КК диапазон шире – от An 86 до An 30. По петрографическим данным и результатам моделирования, Pl An 86–60 и An 50–40 являются магматическими. Более кислые Pl образуются в результате метаморфической перекристаллизации, что не противоречит результатам Amph-Pl термометрии: магматические – 880–780 °С и постмагматические – 740–680 °С. Близкие оценки (851–680 °С) получены для пород ПК с An от 45 до 30.

**Амфиболы (Amph)** в обоих комплексах встречаются в виде отдельных зерен или кайм по пироксену. В КК Amph представлены преимущественно магнезиальной роговой обманкой, паргаситом и актинолитом, в ПК – магнезиальной роговой обманкой, эденитом, актинолитом. В породах КК наблюдаются разные генерации амфибола: каймы Amph-1 вокруг Срх, вероятно, в соответствии с рядом Боуэна, и Amph-2, полностью замещающий Срх.

#### **Выводы:**

1) При определении магматической или метаморфической природы минералов информативным является только сочетание методов петрографического изучения и анализа геохимических особенностей минералов.

2) Эффективным способом установления природы минерала в ряде случаев является численное моделирование кристаллизации, позволяющее связать составы наблюдаемых минералов с составами возможных исходных расплавов.

3) Важным критерием метаморфического или магматического генезиса минерала в метаинтрузивной породе является анализ соответствия РТ-условий образования данного минерала и его парагенезисов с предполагаемыми РТ-параметрами магматического и/или метаморфического минералообразования.

*Работа выполнена за счет финансирования темы НИР ИГГД РАН FMUW-2022-0002 Минобрнауки России.*

#### **Список литературы**

Ладожская протерозойская структура (геология, глубинное строение и минерагения). Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2020. 438 с.

Петракова М.Е., Терентьев Р.А. Петрографические и минералогические признаки взаимодействия гранитоидных и габброидных магм плутона Потудань, Воронежский кристаллический массив // Вестник ВГУ. 2018. № 1. С. 32–45.

Loucks R.R. A precise olivine-augite Mg-Fe-exchange geothermometer // Contrib. Mineral. Petrol. 1996. Vol. 125. P. 140–150.

Plümper O., Piazzolo S., Austrheim H. Olivine pseudomorphs after serpentinized orthopyroxene record transient oceanic lithospheric mantle dehydration (Leka Ophiolite complex, Norway) // Journal of Petrology. 2012. Vol. 53(9). P. 1943–1968.

Putirka K. Thermometers and Barometers for Volcanic Systems // Minerals, Inclusions and Volcanic Processes, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Soc. Am. 2008. Vol. 69. P. 61–120.

# СЕРПЕНТИНЫ ПОВЫШЕННОЙ ЖЕЛЕЗИСТОСТИ МАССИВА УЛЬТРАМАФИТОВ КАРАНГОЗЕРО

**Попова Т.В.** (tropova@krc.karelia.ru), **Степанов В.С.**  
Карельское отделение. Институт геологии КарНЦ РАН

## FE-RICH SERPENTINES IN THE KARANGOZERO ULTRAMAFIC MASSIF

**Popova T.V., Stepanov V.S.**  
Karelian Branch. Institute of Geology KarRC RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.027>

Массив ультрамафитов Карангозеро расположен в Лоухском районе Республики Карелия. Он имеет дифференцированное строение, локализован в замковой части субширотной структуры, деформирован наложенной складчатостью и имеет каплевидную в плане форму. В составе массива преобладают габбронориты и развивающиеся по ним амфиболиты (Степанов, 1981). Серпентинизация – одно из поздних преобразований пород массива. При исследовании минерального состава серпентиновых жил, а также вмещающих их метаперидотитов массива обнаружены магнезиальные серпентины, обладающие оптическими свойствами, не характерными для данных минералов: аномальными плеохроизмом и интерференционными окрасками высоких порядков.

Исследование минерального состава метаперидотитов комплексом методов (оптическая петрография, рентгеноспектральный микроанализ, рентгенофазовый анализ, синхронный термический анализ) позволило разделить их на две группы: 1) с высокой степенью серпентинизации (в небольшом количестве присутствуют амфибол (паргасит), хлорит, магнетит, иногда ортопироксен ( $f_m=81-83\%$ )), 2) с низкой степенью (основным минералом является хлорит, в подчиненном количестве присутствуют магнетит, амфибол, серпентин, оливин ( $f_m=78\%$ ) и ортопироксен ( $f_m=82\%$ )).

Синхронный термический анализ метаперидотитов и жильных серпентинов показал, что температуры эндоэффектов разложения серпентинов находятся в области 600–720 °С, т.е. серпентины относятся к низкотемпературным – лизардиту или хризотилу (Viti, 2010). Анализ спектров комбинационного рассеяния по характерным для данных минералов пикам гидроксильных групп в области 3500–4000  $\text{cm}^{-1}$  (Tarling, 2018) показал, что основная масса серпентинов относится к лизардиту, за редким исключением – к хризотилу, в то время как в большинстве публикаций, посвященных магнезиальным серпентинам с высоким содержанием железа, которые нам удалось обнаружить (Егоров, 2001; Chia, 1968; Dietrich, 1972; Pierro, 2019; Tutolo, 2019), такие серпентины отнесены к антигориту.

Жильные серпентины характеризуются невысокой железистостью ( $\text{FeO}_{\text{tot}}$  не превышает 6 мас.%), однако в жилах обнаружен хризотил, образующий гармошки из иголок и радиально-лучистые агрегаты, обладающий интерференционной окраской высоких порядков, не свойственной серпентинам, содержание  $\text{FeO}_{\text{tot}}$  в котором составляет 8–10 мас.%.

В породах с высокой степенью серпентинизации выявлено несколько генераций серпентина: 1) серпентин (лизардит) в шнурах поперечно-волокнистого строения, которые обычно состоят из нескольких слоев серпентина разной железистости, образующий крупнопетельчатую структуру породы ( $\text{FeO}_{\text{tot}}$  – 12–16 мас.%); 2) псевдоморфный серпентин по оливину, представленный смесью лизардита и хризотила ( $\text{FeO}_{\text{tot}}$  – 12–16 мас.%, иногда до 20 мас.%); 3) серпентин, замещающий

амфибол – от многослойных жилок толщиной 5–15 мкм, рассекающих по спайности зерна амфибола, до полного замещения амфибола серпентином, оставляющим лишь небольшие реликты исходного минерала ( $\text{FeO}_{\text{tot}}$  – от 5.5–8.7 до 10.5–15 мас.%); 4) серпентин (лизардит), замещающий ортопироксен ( $\text{FeO}_{\text{tot}}$  – 13–17 мас.%). 5) Серпентин в шнурах, секущих все более ранние минералы, с магнетитом в виде шнурочков и мелких зернышек в центральной части шнуров,  $\text{FeO}_{\text{tot}}$  – 5–6 мас.%. 6) Серпентиновые жилки мощностью от 15–20 до 80 мкм, образовавшиеся в результате заполнения свежих трещин последними порциями кремнемагнезильного геля, секущие зерна остальных минералов,  $\text{FeO}_{\text{tot}}$  – 7–12 мас.%.

При анализе составов исследованных серпентинов обнаружена обратная корреляция между концентрацией оксидов магния и железа, что позволяет сделать вывод о том, что основная масса железа входит в октаэдрические позиции структуры серпентина, замещая магний. Сравнение железистости серпентинов, образовавшихся по оливину и ортопироксену, показало, что серпентины характеризуются такой же железистостью, как и замещаемые ими минералы.

Таким образом, исследование химического состава и разновидностей серпентинов массива ультрамафитов Карангозеро позволило установить, что данные минералы характеризуются повышенным содержанием железа, нетрадиционным для серпентинов ультраосновных пород – от 8 до 20 мас.%  $\text{FeO}_{\text{tot}}$ , что приводит к возникновению у серпентинов аномальных оптических свойств (плеохроизма, интерференционных окрасок высокого порядка). Основной причиной возникновения таких серпентинов, по-видимому, является высокое содержание железа в замещаемых ими минералах (оливине, ортопироксене). Выполнено сравнение составов и разновидностей изученных серпентинов с описанными в литературе аналогами.

*Работа выполнена в рамках темы НИР ИГ КарНЦРАН № 1022040400124-6-1.5.5 (FMEN-2023-0005). Исследования выполнены в ЦКП КарНЦ РАН.*

### **Список литературы**

Степанов В.С. Основной магматизм докембрия Западного Беломорья. Л. Наука, 1981. 216 с.

Viti C. Serpentine Minerals Discrimination by Thermal Analysis // American Mineralogist. 2010. Vol. 95. N 4. P.631–638.

Tarling M.S., Rooney J.S., Viti C., Smith S.A.F., Gordon K.C. Distinguishing the Raman spectrum of polygonal serpentine // J.Raman Spectroscopy. 2018. Vol. 49. P. 1978–1984.

Егоров К.Н., Меньшагин Ю.В., Секерин А.Н. Петрологические особенности процессов серпентинизации ультрабазитов повышенной железистости// Петрология магматических и метаморфических комплексов. Материалы научной конференции, посвященной 80-летию со дня рождения проф. М.П.Кортусова. 2001. С. 41–44.

Chia Ping-wen, Cheng Che Ferrolizardite – a new variety of serpentine group // International Geology Review. 1968. V.10. №8. P. 905–916.

Dietrich V. Ilvait, Ferroantigorit und Greenalith als Begleiter oxidisch-sulfidischer Vererzungen in den Oberhalbsteiner Serpentiniten // Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen. 1972. Vol. 52. N 1. P. 56–78.

Pierro S.Di, Groppo C., Compagnoni R., Capitani G., Mellini M. Fe-rich antigorite: a rock-forming mineral from low-temperature/high-pressure meta-ophicarbonates // European Journal of Mineralogy. 2019. Vol. 31. N 4. P. 775–784.

Tutolo B.M., Evans B.W., Kuehner S.M. Serpentine-Hisingerite Solid Solution in Altered Ferroan Peridotite and Olivine Gabbro. Minerals. 2019. Vol. 9. N 1. P. 1–12.

## К-Na-Ca СИЛИКАТЫ В ЧАРОИТИТАХ И КАРБОНАТИТАХ МУРУНСКОГО КОМПЛЕКСА (АЛДАНСКИЙ ЩИТ)

**Радомская Т.А.** (taniaojigova@mail.ru), **Гавриленко В.В., Канева Е.В., Докучиц Э.Ю., Шендрик Р.Ю., Митичкин М.А., Белозёрова О.Ю.**  
Восточно-Сибирское отделение. Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН

## K-NA-CA SILICATES IN CHAROITES AND CARBONATITES OF THE MURUN COMPLEX (ALDAN SHIELD)

**Radomskaya T.A., Gavrilenko V.V., Kaneva E.V., Dokuchits E.Yu., Shendrik R.Yu., Mitichkin M.A., Belozerova O.Yu.**  
East Siberian Branch. Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.028>

Со щелочно-карбонатитовыми комплексами часто связаны месторождения стратегически важных металлов, а также проявления редких и уникальных минералов. Мурунский массив, расположенный на Алдано-Становом щите, является ярким примером такого щелочно-карбонатитового комплекса. Породы Мурунского комплекса характеризуются калиевой агпаитностью, что определяет их минералогическое разнообразие. В породах Мурунского массива выявлено около ста минеральных видов, более десятка из которых обнаружены впервые, в том числе такие К-Na-Ca силикаты как тинаксит и франкаменит.

Тинаксит –  $K_2Na(Ca, Mn^{2+})_2TiO[Si_7O_{18}(OH)]$  – редкий триклинный К-Na-Ca-силикат, содержащий гидроксильную группу, с лентами кремнекислородных тетраэдров в структуре. Несмотря на относительную распространенность тинаксита в породах Мурунского массива, в литературе встречается довольно ограниченное число исследований химического состава этого минерала. Парагенетические взаимоотношения тинаксита с другими минералами в подобных работах рассматриваются редко, а зависимость химического состава минерала от типа вмещающей его породы никогда не анализировалась. Тинаксит редко образует мономинеральные скопления, однако, он встречается в чароититах, кальцитовых и баритокальцитовых карбонатитах, а также в метасоматитах (микроклинитах), развитых вокруг чароитовых пород в широком ореоле, измеряемом сотнями метров. Химический состав минерала по главным компонентам довольно постоянен и изменяется в незначительных пределах. Эмпирическая формула тинаксита из Ва-Sr-карбонатита, чароитовой породы на контакте с Ва-Sr-карбонатитом и чароитсодержащей породы рассчитаны на 13 катионов:  $K_{2,01}(Na_{0,78}Ca_{0,22})_{\Sigma 1,00}(Ca_{1,83}Mn^{2+}_{0,13}Mg_{0,10}Sr_{0,01})_{\Sigma 2,07}(Ti_{0,71}Nb_{0,06}Fe^{3+}_{0,17})_{\Sigma 0,94}O[Si_{6,98}O_{18}(OH_{0,97}F_{0,03})]$ ,  $K_{2,02}(Na_{0,85}Ca_{0,02})_{\Sigma 0,87}(Ca_{1,86}Mn^{2+}_{0,07}Mg_{0,05}Sr_{0,01}V_{0,01})_{\Sigma 2,00}(Ti_{0,87}Nb_{0,01}Fe^{3+}_{0,12})_{\Sigma 1,00}O[Si_{7,10}O_{18}(OH_{0,97}F_{0,03})]$  и  $K_{1,98}(Na_{0,92}Ca_{0,08})_{\Sigma 1,00}(Ca_{1,79}Fe^{2+}_{0,11}Mn^{2+}_{0,08}Mg_{0,05})_{\Sigma 2,03}(Ti_{0,80}Nb_{0,04}Zr_{0,01})_{\Sigma 0,95}O[Si_{7,16}O_{18}(OH_{0,97}F_{0,03})]$  соответственно. Отмечается бóльший недостаток в сумме компонентов в тинаксите, ассоциирующим с карбонатитами, что может указывать на бóльшее содержание гидроксильной группы в минерале. В качестве постоянных примесей в минерал входят FeO, MgO и MnO. Причем содержания FeO и MgO ниже в тинаксите из чароитсодержащей породы. Из спорадических примесей в минерале стоит отметить ниобий, стронций, цирконий. Количество стронция больше в тинаксите, ассоциирующим с Ва-Sr карбонатитами, а цирконий встречается только в тинаксите из чароитсодержащей породы. В тинаксите из микроклинового метасоматита отмечаются более высокие содержания Na<sub>2</sub>O и TiO<sub>2</sub>,

чем в тинаксите, ассоциирующем с карбонатитами и чароитсодержащими породами.

Франкаменит – редкий триклинный K-Na-Ca силикат с гофрированными стенками-слоями Ca-Na-октаэдров, скрепленных трубками состава  $\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$  в структуре, содержащий фтор, гидроксильную группу и воду –  $\text{K}_3\text{Na}_3\text{Ca}_5(\text{Si}_{12}\text{O}_{30})\text{F}_3(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$  (Рождественская и др., 1988; Никишова и др., 1996). В Мурунском массиве в чароитовых породах встречается несколько разновидностей франкаменита по окраске и облику. Цвет его варьирует от серых, голубовато- и сиреневато-серых оттенков до зеленоватых и бурых цветов. Зеленый франкаменит отмечается на участке Магистральный в виде идиоморфных кристаллов, а сиренево-серый образует дендритовые агрегаты и встречается на участках Старый и Восточный. Эмпирическая формула зеленого и сиренево-серого франкаменита рассчитаны на 12 катионов Si:  $\text{K}_{2,85}\text{Na}_{2,74}\text{Ca}_{5,07}\text{Sr}_{0,07}\text{Fe}_{0,06}\text{Mn}_{0,06}\text{Mg}_{0,03}[\text{Si}_{12,00}\text{O}_{30,07}](\text{F}_{3,17}\text{OH}_{0,83})_{\Sigma 4,00}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_{2,98}\text{Na}_{2,91}\text{Ca}_{4,89}\text{Mn}_{0,15}\text{Sr}_{0,05}\text{Mg}_{0,01}\text{Fe}_{0,01}[\text{Si}_{12,00}\text{O}_{30,06}](\text{F}_{2,92}\text{OH}_{1,08})_{\Sigma 4,00}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  соответственно. Несмотря на то, что химический состав франкаменита изменяется в очень узких пределах, существуют различия между зеленой и сиренево-серой разновидностями как по основным элементам, так и по примесям. В зеленом франкамените отмечаются более высокие концентрации CaO, FeO, MgO, SrO, F и пониженные содержания Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, MnO по сравнению с таковыми в сиренево-серой разновидности минерала. Отмечается положительная корреляция между K<sub>2</sub>O и Na<sub>2</sub>O и отрицательная между SrO и MnO, CaO и K<sub>2</sub>O + Na<sub>2</sub>O на диаграммах отношений этих компонентов во франкамените. Известно, что морфология и размеры кристаллов зависят не только температуры, но и от концентрации компонентов в минералообразующей среде. Появление дендритовых агрегатов сиренево-серого франкаменита происходит вследствие расщепления – результат деформаций в приповерхностных участках растущего кристалла, возникших за счет неравномерного вхождения изоморфных примесей. В зеленом франкамените примеси присутствуют практически в таких же количествах, как и в сиренево-сером (1.3 и 1.4 мас. % соответственно), но явление расщепления кристаллов у этой разновидности не наблюдается. Возможно, именно примесь MnO вызывает данный эффект. В работе (Евдокимов и Регир, 1994) показано, что зеленый цвет франкаменита связан с присутствием в его структуре в качестве изоморфных примесей ионов Fe<sup>3+</sup> и Mn<sup>2+</sup>, тогда как серые тона окраски вызваны наличием еще и ионов Mn<sup>3+</sup>. По-видимому, на окраску сиренево-серого франкаменита влияют не только структурные примеси, но и включения игольчатых кристаллов чароита, придающих сиреневый оттенок минералу.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22–27–00183, <https://rscf.ru/project/22-27-00183/>.*

### Список литературы

Евдокимов М.Д., Регир Е.П. Канасит в чароититах Мурунского щелочного комплекса: ("месторождение Сиреневый камень") // ЗВМО. 1994. № 1. С. 104–118.

Никишова Л.В., Лазебник К.А., Рождественская И.В., Емельянова Н.Н. Франкаменит  $\text{K}_3\text{Na}_3\text{Ca}_5(\text{Si}_{12}\text{O}_{30})\text{F}_3(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$  – новый минерал, триклинный аналог канасита из чароититов // ЗВМО. 1996. № 2. С. 106–107.

Рождественская И.В., Никишова Л.В., И.И. Баннова, Ю.Д. Лазебник. Канасит – уточнение и особенности структуры, структурный типоморфизм // Мин. журнал 1988. Т. 10. № 4. С. 31–41.

ИЗОТОПНОЕ ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ УГЛЕРОДА В ЭКСПЕРИМЕНТАХ ПО  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ КАРБОНАТОВ С МЕТАЛЛАМИ ПРИ ВЫСОКИХ  
ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ

**Реутский В.Н.** (reutsky@igm.nsc.ru), **Борздов Ю.М.**, **Пальянов Ю.Н.**  
Западно-Сибирское отделение. Институт геологии и минералогии  
им. В.С. Соболева СО РАН

ISOTOPE FRACTIONATION OF CARBON DURING EXPERIMENTAL  
INTERACTION OF CARBONATES WITH METALS AT HIGH TEMPERATURE AND  
HIGH PRESSURE

**Reutsky V.N., Borzdov Y.M., Palyanov Y.N.**  
Western Siberian Branch. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy Siberian  
Branch RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.029>

Субдукция карбонатов приводит к их взаимодействию с восстановленными породами мантии. Полагают, что на глубинах 250–300 км в мантии равновесно присутствует металлическое железо (Rohrbach, Schmidt, 2011). Экспериментально установлено, что взаимодействие карбонатов с металлами при температурах и давлениях мантии является одним из механизмов высвобождения элементарного углерода и образования алмаза (Palyanov et al., 2013). Изотопное фракционирование углерода, которое сопровождает металл-карбонатное взаимодействие, может формировать широкий диапазон изотопных составов углеродсодержащих минералов.

Нами экспериментально исследовано распределение изотопов углерода между фазами, полученными при взаимодействии FeNi сплава с (Mg,Ca)CO<sub>3</sub> в диапазоне температур 800–1550 °С и давлении 6.3 ГПа. Эксперименты длительностью 35–105 часов проведены в ИГМ СО РАН на аппаратуре высокого давления БАРС (Пальянов и др., 2023). В серии экспериментов карбонат с изотопным составом углерода -0.2 ‰ VPDB являлся единственным источником углерода. Мы определили изотопный состав углерода графита, алмаза, углерода, растворенного в металле (в низкотемпературных экспериментах без образования расплавов), металл-углеродного и карбонатного расплавов (Реутский и др., 2023).

Установлено, что при температурах 800–1000 °С восстановленный на контакте с металлом карбонатный углерод растворяется в Fe-Ni сплаве, что приводит к обеднению его тяжелым изотопом углерода на 17–20 ‰. Наблюдаемые величины фракционирования могут быть обусловлены диффузионным разделением изотопов углерода в твердом металле (Mueller et al., 2014), либо кинетическими изотопными эффектами при флюидном транспорте углерода (Kueter et al., 2020). При температурах выше 1330 °С разделение изотопов углерода между карбонатным и металл-углеродным расплавами сокращается до 8.5‰, что хорошо аппроксимируется линией термодинамического изотопного равновесия кальцит – когенит (Horita and Polyakov, 2015). При температурах более 1400 °С из металл-углеродного и карбонатного расплавов кристаллизуется алмаз. Рост алмаза приводит к изотопному истощению металл-углеродного расплава, что фиксируется характерным изменением δ<sup>13</sup>C в направлении роста. Отметим, что кристаллизующийся из металл-углеродного расплава алмаз, в среднем, изотопно-легче, чем алмаз, образовавшийся из карбонатного расплава в одном и том же эксперименте. При этом, алмаз из обеих зон весьма неоднороден по изотопному составу углерода. Кристаллизация алмаза приводит к изотопному

исчерпанию металл-углеродного расплава тяжелым изотопом углерода, в результате чего наблюдаемое изотопное фракционирование углерода между карбонатным и металл-углеродным расплавами становится выше расчетного равновесия  $\text{CaCO}_3\text{-Fe}_3\text{C}$ . Формирование относительно изотопно-легких алмаза и графита за счет карбонатного углерода приводит к обогащению остаточного карбоната тяжелым изотопом углерода. В кимберлитах трубки Удачная описаны аномально обогащенные тяжелым изотопом углерода карбонатные образования – автолиты с  $\delta^{13}\text{C}$  до +31 ‰ (Галимов и Уханов, 1989). Это вещество может представлять собой остаточные расплавы субдуцированного карбоната, углерод которых фракционировал при окислительно-восстановительном взаимодействии с восстановленным субстратом мантии.

Таким образом, взаимодействие карбонатов с металлами может рассматриваться как один из вероятных механизмов формирования изотопно-легкого углерода мантии за счет карбонатного вещества субдуцированных морских осадков. Данный механизм также позволяет объяснить находки аномально изотопно-тяжелых карбонатов, обнаруженных в кимберлитах Сибирской платформы.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-17-00075, <https://rscf.ru/project/19-17-00075/>.*

### **Список литературы**

Галимов Э.М., Уханов А.В. Природа карбонатного компонента кимберлитов // Геохимия. 1989. Т. 3. С. 337–348.

Пальянов Ю.Н., Баталева Ю.В., Борздов Ю.М., Куприянов И.Н., Нечаев Д.В. Экспериментальное моделирование мантийно-корового взаимодействия в системе металл-карбонат, условия кристаллизации и индикаторные характеристики алмаза // Геология и геофизика. DOI: 10.15372/GiG2023110.

Реутский В.Н., Борздов Ю.М., Баталева Ю.В., Пальянов Ю.Н. Распределение изотопов углерода в результате металл-карбонатного взаимодействия при мантийных Р-Т параметрах // Геология и геофизика, DOI: 10.15372/GiG2023111

Horita J., Polyakov V.B. Carbon-bearing iron phases and the carbon isotope composition of the deep Earth // PNAS. 2015. Vol. 112(1). P. 31–36.

Kueter N., Schmidt M.W., Lilley M.D., Bernasconi S.M. Kinetic carbon isotope fractionation links graphite and diamond precipitation to reduced fluid sources // Earth Planet. Sci. Lett. 2020. Vol. 529. P. 115848.

Mueller T., Watson E.B., Trail D., Wiedenbeck M., Van Orman J., Hauri E.H. Diffusive fractionation of carbon isotopes in  $\gamma\text{-Fe}$ : Experiment, models and implications for early solar system processes // Geochim. Cosmochim. Acta. 2014. Vol. 127. P. 57–66.

Palyanov Y.N., Bataleva Y.V., Sokol A.G., Borzdov Y.M., Kupriyanov I.N., Reutsky V.N., Sobolev N.V. Mantle–slab interaction and redox mechanism of diamond formation // PNAS. 2013. Vol. 110(51). P. 20408–20413.

Rohrbach A., Schmidt M.W. Redox freezing and melting in the Earth’s deep mantle resulting from carbon–iron redox coupling // Nature. 2011. Vol. 472(7342). P. 209–212.

## МЕХАНИЗМЫ ТВЕРДОФАЗНОГО ОБРАЗОВАНИЕ МИНЕРАЛОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

**Рождествина В.И.** (veronika@ascnet.ru)  
Амурское отделение. ИГиП ДВО РАН

## MECHANISMS OF THE SOLID-PHASE FORMATION OF NOBLE METAL MINERALS

**Rozhdestvina V.I.**  
Amur branch. IGNM Far East Branch RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.030>

Образования самородных минералов благородных металлов связывают в основном с высокотемпературными процессами. Но последовательная модель образования индивидов, включающая формирование критического зародыша и дальнейшего роста путем атомной диффузии, мало вероятна для таких объектов. Анализ литературных данных и собственные исследования свидетельствуют о том, что самородные формы минералов благородных металлов, таких, как золото, серебро, платина, палладий, в основном являются поликристаллическими, и даже внешне ограниченные зерна имеют мозаичную субструктуру, с различной степенью разориентации блоков мозаики, со значительным количеством внутренних нанопор.

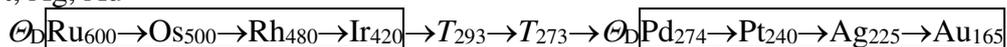
При генетическом анализе различных минералогических систем мало уделяется внимания твердофазным механизмам минералообразования, происходящим без дополнительного поступления вещества, так как считается, что твердофазные процессы минералообразования не являются масштабными и протекают крайне медленно. Однако проведенные исследования показали, что в результате твердофазных преобразований осуществляются процессы эмиссии элементов примеси, образование наночастиц, их агрегация и агломерация, в результате формируются новые фазовые ассоциации, установлена низкотемпературная высокоскоростная кристаллизация. В связи с этим поставлена задача, изучить процессы и механизмы образования индивидов благородных металлов при твердофазных преобразованиях тонкодисперсных частиц благородных металлов, находящихся в свободном контакте.

Сложно разветвленная поверхность с множеством тонких отростков играет существенную роль при агрегации. При соприкосновении тонких выростов происходит их сцепление вначале точечное, а далее взаимопроникающее, с последующим уплотнением и слиянием. Хлопьевидные сгустки, уплотняясь, образуют глобулы, вытесняя минералы, с которыми находились в тонком срастании. Глобулярные частицы также срастаются между собой, как в результате коалесценции при непосредственном соприкосновении, так и при достаточном сближении проходя стадию формирования тонкого мостика. Срастание глобул образует разнообразные фигуры, морфология которых определяется множеством комбинаций возможной укладки структурных компонентов и дальнейшего слияния границ. Организуются сложные объемные постройки, но наиболее часто ажурные пластины.

Из общей ажурной массы начинают выделяться слои губчатой структуры с заполнением пустот дисперсной массой вмещающих минералов. Позднее золото, уплотняясь, постепенно очищается от заполнителя, образует микропластинки зернистого строения. Исследования тонкой структурной организации значительного количества зерен самородного золота показывает, что оно сложено из таких пластинок, образуя чешуйчатую поверхность. Размер субзерен, слагающих чешуйки, соответствует размеру свободных наночастиц. На уровне зерна продолжают процессы

твердофазного преобразования более плотное слияние субзерен с образованием слоев, уменьшение их толщины, формирование элементов полизонизации. Даже на достаточно крупных зернах – самородках наблюдаются реликты чешуйчато - губчатого строения. Появление полосчатых структур, которые нередко на макроуровне интерпретируются как структуры деформации, сопровождается повышением содержания серебра в данной зоне

По значению характеристической температуры Дебая ( $\Theta_D$ ) благородные металлы относительно температуры нормальных условий ( $T_N$ ) можно разделить на две группы высокотемпературные ( $\Theta_D > T_N$ ) – Ru, Os, Rh и Ir и низкотемпературные ( $\Theta_D < T_N$ ) – Pd, Pt, Ag, Au



Низкотемпературная группа благородных металлов характеризуется тем, что в условиях близких к нормальным на собственные колебания атомов решетки наложены тепловые колебания. В связи с этим вхождение примесей других элементов в структуру этих металлов не вызывает значительных деформационных напряжений. Примеси могут относительно свободно перемещаться в их кристаллической решетке, то есть образовывать идеальные твердые растворы. При температурах близких к  $\Theta_D$  температурные колебания затухают, а амплитуда собственных колебаний решетки тем меньше, чем больше разница между температурой  $\Theta_D$  вещества и температурой среды. В этих условиях активизируются согласованные коллективные действия атомов, направленные на упорядочение, очищение от примесей. Для элементов, характеристическая температура Дебая которых выше температуры нормальных условий, процессы твердофазного структурирования и упорядочения протекают достаточно быстро.

В области наноразмерных масштабов выделяется три мезо-уровня твердофазной эволюции ультрадисперсных порошков металлов платиновой группы. Первый – интеграция вещества с образованием кластеров и флоккул. Второй – интеграция флоккул и более мелких кластеров, уплотнение и структурирование с образованием нанопластин (чешуек). Третий – релаксационные процессы в структуре нанопластин, их интеграция с формированием тонких слоистых структурных единиц микроуровня.

Таким образом, исходя из полученных результатов, можно предположить, что кинетические механизмы образования морфоструктурных разновидностей самородных минералов благородных металлов идентичны и определяются процессами самоорганизации в минеральной дисперсной среде.

Наноразмерные частицы, высвобождаясь из деструктированной тонкодисперсной минеральной массы под действием сил гравитации, воды, химических реакций, твердофазных преобразований вмещающих минералов, постепенно накапливаются в локальных зонах. На начальных этапах они образуют очень рыхлые сгустки, затем, уплотняясь и сливаясь друг с другом, образуют губчатые зерна, а далее и более плотные образования, вплоть до появления огранных поверхностей. Каждое зерно не независимо от масштабного уровня и степени преобразования, на определенном этапе может стать субиндивидом при агрегации с другими зернами. Морфологические особенности определяются объемами и степенью преобразования частиц до их последующего сближения и слияния. Рост агрегатов, которые в результате твердофазных преобразований могут стать дендритами или сростками самородного золота, происходит в рыхлой тонкодисперсной среде, и их строение определяется этим условием. Тонкодисперсное состояние минералов способствует появлению сферических частиц не только для золота, но и для других минералов системы. Такой механизм позволяет объяснить процессы обогащения россыпей и техногенных отвалов.

## ГЕОХИМИЯ КЛИНОПИРОКСЕНА КАК ИНДИКАТОР УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ГАББРОИДОВ ХРЕБТА ШАКА (ЮЖНАЯ АТЛАНТИКА)

**Румянцева Н.А.**<sup>1,2</sup> (rumyancevanat@gmail.com), **Березин А.В.**<sup>3,4</sup> (berezin-geo@yandex.ru), **Ванштейн Б.Г.**<sup>1</sup> (vanshbor@mail.ru)

<sup>1</sup>ВНИИОкеангеология, <sup>2</sup>Санкт-Петербургский горный университет, <sup>3</sup>Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, <sup>4</sup>Санкт-Петербургский государственный университет

## CLINOPYROXENE GEOCHEMISTRY AS AN INDICATOR OF THE CONDITIONS OF CRYSTALLIZATION OF GABBROIDS FROM THE SHAKA RIDGE (SOUTH ATLANTIC)

**Rumyantseva N.A.**<sup>1,2</sup>, **Berezin A.V.**<sup>3,4</sup>, **Vanshtein B.G.**<sup>1</sup>

<sup>1</sup>VNIIOkeangeologia, <sup>2</sup>Saint Petersburg Mining University, <sup>3</sup>Institute of Precambrian Geology and Geochronology RAS, <sup>4</sup>Saint Petersburg State University

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.031>

Клинопироксен является одним из наиболее часто встречаемых минералов практически во всех типах горных пород, особенно основного состава. В этой связи он может послужить хорошим индикатором первичного состава расплава, из которого кристаллизовался. Всего было исследовано 6 зерен моноклинного пироксена, выделенных из образцов габбро-долеритов, драгированных в акватории хребта Шака.

Химический состав пироксена по главным элементам определен при помощи метода SEM-EDS в ИГГД РАН на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6510LA с энергодисперсионной приставкой JED-2200. Измерение содержаний редких и редкоземельных элементов в составе клинопироксена проводилось методом масс-спектрометрии вторичных ионов (SIMS) с помощью ионного микрозонда Cameca IMS-4f в ЯФ ФТИАН РАН. P–T параметры кристаллизации клинопироксена определялись несколькими методами. Предварительная оценка была получена с использованием диаграммы Fs–En–Wo по (Lindsley, 1983). Далее были произведены расчеты по термобарометрам клинопироксен-расплав разных авторов (Putirka, 2008; Wang et al., 2021). Согласно общепринятой классификации пироксенов по (Morimoto et al., 1988) все исследованные зерна принадлежат Ca-Mg-Fe типу. Наблюдается изменение химического состава в пределах каждого зерна от центра к краю, как по главным, так и по редким элементам. Оно выражается в снижении значения коэффициента магнезиальности  $Mg\#$ , возрастании суммарного содержания REE и более отчетливом проявлении отрицательной Eu-аномалии от центра к краю клинопироксена. По существующим представлениям это в значительной степени является результатом фракционной кристаллизации, смешения магм или неоднородности первичных расплавов (Chen et al., 2018). Морфологические особенности зерен клинопироксена свидетельствуют о том, что центральные его части кристаллизовались совместно с плагиоклазом, что подтверждается геохимическим поведением CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Sr. REE, Rb и Ba имеют тенденцию накапливаться в остаточном расплаве, таким образом, наибольшие содержания этих элементов приурочены к краевым частям зерен клинопироксена. Учитывая большую совместимость таких элементов как Zr и Y с клинопироксеном, чем с плагиоклазом, они накапливались в процессе роста клинопироксена, достигая максимальных значений в краевой части. Можно предположить, что краевые части зерен клинопироксена формировались после кристаллизации плагиоклаза. Понижение содержания V от центра к краю зерен клинопироксена обусловлено его перераспределением в рудные минералы на

заключительных этапах кристаллизации клинопироксена, что подтверждается их взаимоотношениями. Нормальная зональность, выражающаяся в понижении содержания Sr и коэффициента магнезиальности Mg# от центра к краю, отмечалась для большинства исследуемых зерен и подтверждает вывод о существенном влиянии фракционной кристаллизации на состав клинопироксена.

Определение P-T параметров при помощи нескольких методик позволило обозначить узкие диапазоны значений этих показателей. Диапазон температур согласно диаграммам и расчетам, составил 1225–970 °C. Расчетное давление существенно варьирует. Так, для обр. 3-2-59 оно варьирует от 3.5 до 9.1 кбар по (Putirka, 2008) и от 0.4 до 8.7 кбар по (Wang et al., 2021), а для обр. 3-1-1 от 0.8 до 10.2 по (Putirka, 2008) и от 0.4 до 11.5 по (Wang et al., 2021). Такие высокие значения давлений противоречат результатам экспериментальных исследований моделирования кристаллизации толеитовых систем (Grove et al., 1992; Moore, 1998; Blatter, Carmichael, 2001; Villiger, Müntener et al., 2007). Согласно этим исследованиям, расчетные данные давлений сильно завышены, при таких высоких значениях начинают кристаллизоваться иные минералы (например, Орх), которые не наблюдаются в петрографических шлифах исследуемых пород. Таким образом, полагаясь на экспериментальные данные, диапазон давления кристаллизации исследуемого клинопироксена был сужен – не выше 3 кбар.

### Список литературы

Blatter D.L., Carmichael L.S.E. Hydrous phase equilibria of a Mexican high-silica andesite: A candidate for a mantle origin? // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2001. Vol. 65. P. 4043–4065.

Chen L., Zheng Y.-F., Zhao Z.-F. Geochemical insights from clinopyroxene phenocrysts into the effect of magmatic processes on petrogenesis of intermediate volcanics // *Lithos*. 2018. Vol. 316–317. P. 137–153.

Grove T.L., Kinzler R.J., Bryan W.B. Fractionation of mid-ocean ridge basalt (MORB) // *Washington DC American Geophysical Union Geophysical Monograph Series*. 1992. Vol. 71. P. 281–310.

Lindsley D.H. Pyroxene thermometry // *American Mineralogist*. 1983. Vol. 68. P. 477–493.

Moore G., Carmichael I. The hydrous phase equilibria (to 3 kbar) of an andesite and basaltic andesite and basaltic andesite from western Mexico: constraints on water content and conditions of phenocryst growth // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1998. Vol. 130. P. 304–319.

Morimoto N., Fabries J., Ferguson A.K., Ginzburg I.V., Ross M., Seifert F.A., Zussman J., Aoki K., Gottardi G. Nomenclature of pyroxenes // *Mineralogical Magazine*. 1988. Vol. 5. P. 535–550.

Putirka K.D. Thermometra and barometers for volcanic systems // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2008. Vol. 69. P. 61–120.

Villiger S., Müntener O, Ulmer P. Crystallization pressures of mid-ocean ridge basalts derived from major element variations of glasses from equilibrium and fractional crystallization experiments // *Journal of Geophysical Research*. 2007. Vol. 112. B01202.

Villiger S., Ulmer P., Müntener O. Equilibrium and fractional crystallization experiments at 0.7 GPa; the effect of pressure on phase relations and liquid compositions of tholeiitic magmas // *Journal of Petrology*. 2007. Vol. 48. P. 159–184.

Wang X., Hou T., Wang M., Zhang C., Zhang Z., Pan R., Marxer F., Zhang H. A new clinopyroxene thermobarometer for mafic to intermediate magmatic systems // *European Journal of Mineralogy*. 2021. Vol. 33. P. 621–637.

ЦИРКОН ИЗ ВМЕЩАЮЩИХ ЭКЛОГИТЫ ПОРОД КОМПЛЕКСА МАРУН-КЕУ  
(ПОЛЯРНЫЙ УРАЛ): U-Pb ВОЗРАСТ И ГЕОХИМИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Салимгараева Л.И.<sup>1,2</sup> (fluoritecaf2@mail.ru), Березин А.В.<sup>1,3</sup>, Сергеев С.А.<sup>4</sup>  
Санкт-Петербургское отделение. <sup>1</sup>Институт геологии и геохронологии докембрия РАН,  
<sup>2</sup>Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, <sup>3</sup>Санкт-  
Петербургский государственный университет, <sup>4</sup>Всероссийский геологический институт  
им. А.П. Карпинского (ВСЕГЕИ)

ZIRCONS FROM THE ECLOGITE-HOSTED ROCKS OF MARUN-KEU COMPLEX,  
POLAR URALS: TRACE ELEMENTS, U-Pb DATING

Salimgaraeva L.I.<sup>1,2</sup>, Berezin A.V.<sup>1,3</sup>, Sergeev S.A.<sup>4</sup>  
Saint Petersburg Branch. <sup>1</sup>Institute of Precambrian Geology and Geochronology RAS,  
<sup>2</sup>Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry Ural Branch RAS, <sup>3</sup>Saint-Petersburg State  
University, <sup>4</sup>Russian Geological Research Institute (VSEGEI)

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.032>

**Введение.** Эклогиты являются важнейшими маркерами геодинамических обстановок, несущими в себе информацию об условиях, возрасте и длительности широкого круга глобальных тектонических процессов. На Полярном Урале эклогиты известны с середины XX века. Наиболее значимый вклад в изучение геологического строения комплекса Марун-Кеу был внесен Н.Г. Удовкиной (Удовкина, 1971). Однако для эклогитов Полярного Урала существует проблема неоднозначности определения возраста эклогитов и ассоциирующих с ними пород (Салимгараева, Березин, 2022). Для вмещающих пород практически отсутствуют данные о возрасте (кроме данных Н.Г. Удовкиной по K-Ar методу, с разбросом от 358 до 674 Ма, и единичных определений по циркону Pb-Pb методом Кобера).

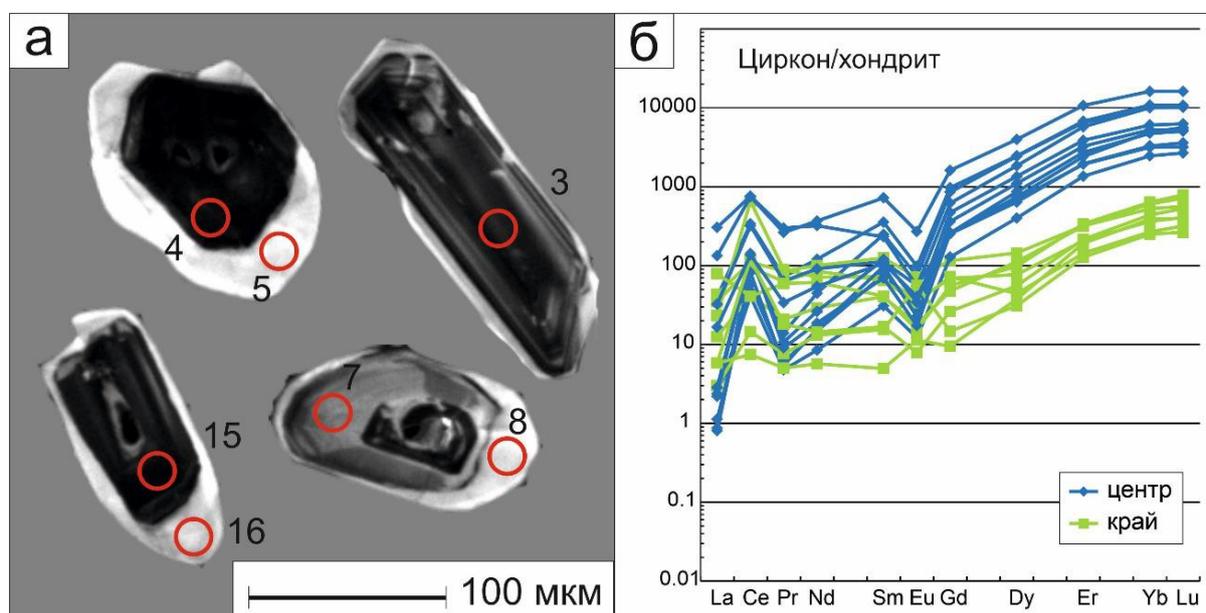
**Геологическое строение.** Комплекс Марун-Кеу – один из ключевых объектов в понимании истории развития Уральского орогена. Комплекс представляет собой тектонический блок размером 14×70 км, вытянутый в субмеридиональном направлении и приуроченный к зоне Главного Уральского разлома (Удовкина, 1971). Наиболее полно эклогиты и реликты их протолитов представлены в южной части Марун-Кеусского комплекса, в районе так называемой Слюдяной Горки. Выходы эклогитов приурочены к приосевой части Марун-Кеусской структуры, при этом эклогиты и их протолиты представлены в виде линзовидных блоков, залегающих в гранито-гнейсовой матрице. В данной работе приведены результаты исследования циркона из гранито-гнейсов (обр. 2218), вмещающих блоки эклогитов и их протолитов.

**Аналитическая методика.** Определение возраста циркона проводилось в ЦИИ ВСЕГЕИ на ионном микрозонде SHRIMP-II по стандартной методике. Содержание редких и редкоземельных элементов в цирконе было определено на ионном микрозонде Cameca-IMS-4f в ЯФ ФТИАН после предварительного исследования методом SEM-EDS (JEOL JSM-6510LA с энергодисперсионной приставкой JED-2200) в ИГГД РАН.

**Результаты.** Большая часть зерен циркона из гранито-гнейсов (обр. 2218) имеет призматический, в редких случаях дипирамидальный облик ( $K_{уд.} = 2-3$ ), их размер в поперечнике варьирует в пределах 30–100 мкм (в единичных случаях до 150 мкм). В CL-изображении выделяются центральные части зерен с темно-серой окраской и ярко-выраженной осцилляционной зональностью, а также светло-серые, неоднородные по толщине каймы размером от первых до 50 мкм (рис. 1, а). Кроме того, в цирконе наблюдается значительное количество включений, представленных преимущественно

кварцем, калиевым полевым шпатом, мусковитом и апатитом, в единичных случаях эпидотом. Спектры распределения REE в цирконе для центральных и краевых частей контрастно отличаются (рис. 1, б). Для центральных частей характерны спектры с ярко выраженной дифференциацией от средних к тяжелым REE, а также проявленными положительной Ce-аномалией ( $Ce/Ce^* = 2.52-39.0$ ) и отрицательной Eu аномалией ( $Eu/Eu^* = 0.12-0.33$ ). Для кайм характерно выполаживание спектра в области MREE и HREE, а также уменьшение величин Ce- ( $Ce/Ce^*$  до  $1.82-11.78$ ) и Eu-аномалий ( $Eu/Eu^*$  до  $0.32-0.59$ ). Th/U отношение для центральных частей составляет в среднем 1.14, а для краевых – 0.47. Кроме того, от центральных частей к краевым уменьшается содержание таких элементов, как Ti, P, Y, Th и U.

U-Pb датирование циркона для центральных частей дало конкордантный возраст около 472 Ма, а для кайм – около 370 Ма. Учитывая особенности редкоэлементного состава циркона (Скублов и др., 2012), возраст около 472 Ма можно рассматривать как возраст магматического протолита, а возраст кайм около 370 Ма – как возраст метаморфизма. Пониженное содержание HREE и Y в каймах циркона, вероятно, связано с их перераспределением при метаморфизме в сосуществующий гранат.



**Рис. а)** Изображение циркона из гранито-гнейсов (обр. 2218) в режиме CL; **б)** Спектры распределения REE в цирконе из гранито-гнейсов. Содержание REE нормировано на состав хондрита CI.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 22-17-00177).*

#### Список литературы.

Салимгараева Л.И., Березин А.В. Проблема возраста эклогитов комплекса Марун-Кеу, Полярный Урал // Сборник материалов XI Российской молодежной научно-практической школы «Новое в познании процессов рудообразования». ИГЕМ РАН. Москва, 2022. С. 226–229.

Скублов С.Г., Березин А.В., Бережная Н.Г. Общие закономерности состава цирконов из эклогитов по редким элементам применительно к проблеме возраста эклогитов Беломорского подвижного пояса // Петрология. 2012. Т. 20. № 5. С. 470–494.

Удовкина Н.Г. Эклогиты Полярного Урала (на примере южной части хр. Марун-Кеу). М.: Наука, 1971. 191 с.

## ФОРСТЕРИТОВЫЕ АПОДУНИТОВЫЕ ЭНДОСКАРНЫ, ЙОКО-ДОВЫРЕНСКИЙ РАССЛОЕННЫЙ МАССИВ, СЕВЕРНОЕ ПРИБАЙКАЛЬЕ

**Синопальников Н.И.<sup>1</sup>, Кислов Е.В.<sup>2</sup>(evg-kislov@ya.ru), Шубин И.И.<sup>3</sup>**

Бурятское отделение. <sup>1</sup>Московский государственный университет, <sup>2</sup>Геологический институт им. Н.Л. Дobreцова СО РАН, <sup>3</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН

## FORSTERITE AFTER DUNITE SCARNS, YOKO-DOVYREN LAYERED MASSIF, NORTHERN BAIKAL REGION

**Sinopalnikov N.I.<sup>1</sup>, Kislov E.V.<sup>2</sup>, Shubin I.I.<sup>3</sup>**

Buryat Branch. <sup>1</sup>Lomonosov Moscow State University, <sup>2</sup>Dobretsov Geological Institute Siberian Branch RAS, <sup>3</sup>Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.033>

Изучены аподунитовые форстеритовые эндоскарны Йоко-Довыренского массива в Северном Прибайкалье. Этот рифейский гипабиссальный интрузив размером 26×5–6×2–4 км внедрился в терригенно-доломитовую толщу. Массив содержит массу ксенолитов, преимущественно аподоломитовых, большая часть которых приурочена к верхам дунитового горизонта. Ранее эндоскарны в дунитах Йоко-Довыренского массива не отмечались, за исключением отнесенных к ним хромититов (Пушкарев, Кислов, 2005; Kislov et al., 2019; Kislov, Khudyakova, 2020).

В юго-западном направлении ксенолиты постепенно исчезают. Считается, что они поглощены расплавом, возникли контаминированные дуниты (Кислов, 1998; Пушкарев и др., 2004; Wenzel et al., 2002; Арискин и др., 2013). Но температура их образования 850 °С (Wenzel et al., 2002). Это на сотни градусов ниже температуры формирования дунитов Йоко-Довыренского массива – 1250°С.

В эндоскарнах исходно магматический оливин Fo<sub>82-87</sub> с 0.15–0.40 % Ni и до 0.1 % CaO в той или иной степени замещен, часто по сети микротрещин, более магнезиальным оливином до почти чистого форстерита Fo<sub>89-99</sub> с до 0.15 % Ni и до 1 % CaO. Эти породы содержат фассаит и шпинель с большим содержанием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что не характерно для магматических пород интрузива (Кислов, 1998; Wenzel et al., 2002; Арискин и др., 2013). Новообразованный форстерит содержит тончайшие ламели распада монтичеллита, которыми объясняется совершенная отдельность оливина (Bailau et al., 2008). Ламели в большинстве образцов преобразуются в отдельные кристаллы. Отмечается рассеянная вкрапленность пентландита (Fe<sub>5.7</sub>Ni<sub>3.1</sub>Co<sub>0.2</sub>)S<sub>8</sub>.

Замещение идиоморфного оливина дунитов прожилковым форстеритом отражает метасоматический, скарновый процесс. Ламели монтичеллита образуются в результате распада твердого раствора высоко-Са новообразованного форстерита. Рассеянная вкрапленность высоко-Ni пентландита сформировалась за счет Ni, сброшенного в процессе замещения магматического оливина метасоматическим форстеритом. Он ассоциирует с метаморфогенно-гидротермальным Cr-магнетитом.

Сравнение составов исходного магматического дунита и аподунитовых форстеритовых эндоскарнов показало, что концентрации Si, Cr, Mn, Co почти не изменились. Существенен привнос Mg. Содержания большинства других химических элементов заметно снизилось: в 1.5 раза – Ni, Zn; в 2 раза – V, Pb, Ba, Sc; в 3 раза – Al, Ti, Ca, Y; в 4–6 раз – K, Rb, Li, Zr; в 8 раз – Sr; лантанидов в 11 раз. То есть произошел вынос большинства химических элементов при привносе только Mg.

Таким образом, установлен процесс форстеритизации дунитов с образованием своеобразных высокомагнезиальных эндоскарнов. Оливин – хризолит  $Fo_{82-87}$  замещается обогащенным кальцием хризолитом  $Fo_{88-89}$  и далее форстеритом  $Fo_{90-99}$ . Скарновый форстерит беден Ni. Наиболее магнезиальный форстерит обеднен кальцием, что вызвано распадом твердого раствора. Новообразованный обогащенный кальцием форстерит во многих участках в результате превратился в матрицу форстерита с системой тонких параллельных ламелей монтичеллита. Сам монтичеллит – малостойкий минерал, в большинстве случаев растворен, что привело к образованию трещин отдельности. В других случаях он перекристаллизовывается с формированием зерен. Оценка температуры по составу сосуществующих форстерита и монтичеллита с использованием данных (Warner, Luth, 1973) 860–880 °С. При сбросе Ni образуется высоконикелстый пентландит. В ходе процесса скарнообразования произошел привнос магния из доломитов с выносом большинства элементов.

*Авторы искренне признательны Э.М. Спиридонову за постановку проблемы и помощь в работе, аналитику Е.В. Гусевой за помощь в проведении микрозондовых анализов. Исследование выполнено в рамках государственных заданий ГИН СО РАН АААА-А21-121011390003-9 и ГЕОХИ РАН с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.*

#### **Список литературы**

Арискин А.А., Костицын Ю.А., Конников Э.Г., Меффре С., Николаев Г.С., Мак-Нил Э., Кислов Е.В., Орсов Д.А. Геохронология Довыренского интрузивного комплекса в неопротерозое (Северное Прибайкалье, Россия) // Геохимия. 2013. № 11. С. 955–1052.

Кислов Е.В. Йоко-Довыренский расслоенный массив. Улан-Удэ: БНЦ СО РАН. 1998. 265 с.

Пушкарев Е.В., Кислов Е.В. Высокохромистые скарны Йоко-Довыренского массива (Северное Прибайкалье) // Петрология магматических и метаморфических комплексов. Вып. 5. Материалы всероссийской научной конференции. Томск: ЦНТИ, 2005. Т. II. С. 392–395.

Пушкарев Е.В., Вотяков С.Л., Чашухин И.С., Кислов Е.В. Оливин-хромшпинелевая окситермобарометрия ультрамафитов Йоко-Довыренского расслоенного массива // ДАН. 2004. Т. 395. № 1. С. 108–112.

Bailau R., Pertsev N.N., Kislov E.V., Galuskin E.V. Olivine with perfect cleavage from Yoko-Dovyren massif, Russia // Mineralogia – Special Papers. 2008. Vol. 32. P. 41.

Kislov E.V., Khudyakova L.I. Yoko-Dovyren Layered Massif: Composition, Mineralization, Overburden and Dump Rock Utilization // Minerals. 2020. Vol. 10. 682. doi:10.3390/min10080682

Kislov E.V., Kamenetsky V.S., Vanteev V.V. Yoko-Dovyren massif, Irkutsk LIP: genesis of chromitites // Large Igneous Provinces through earth history: mantle plumes, supercontinents, climate change, metallogeny and oil-gas, planetary analogues. Abstract volume of the 7 International Conference. Tomsk: CSTI Publishing house, 2019. P. 66–68.

Warner R.R., Luth W.C. Two-phase data for the join monticellite ( $CaMgSiO_4$ ) – forsterite ( $Mg_2SiO_4$ ): Experimental results // Amer. Mineral. 1973. Vol. 58. P. 998–1008.

Wenzel T., Baumgartner L.P., Brüggman G.E., Konnikov E.G., Kislov E.V. Partial melting and assimilation of dolomitic xenoliths by mafic magma: Ioko-Dovyren intrusion (North Baikal Region, Russia) // J. Petrol. 2002. Vol. 43. P. 2049–2074.

ПАРАГЕНЕЗИС МИНЕРАЛОВ КРЕМНЕЗЕМА В ПЕПЛАХ  
ФРЕАТОМАГМАТИЧЕСКИХ ИЗВЕРЖЕНИЙ ВУЛКАНА ЭБЕКО (ОСТРОВ  
ПАРАМУШИР, КУРИЛЬСКИЕ ОСТРОВА)

**Смирнов С.З.** (ssmr@igm.nsc.ru), **Тимина Т.Ю.** (timina@igm.nsc.ru), **Котенко Т.А.**  
(sinarka2017@mail.ru)

Западно-Сибирское отделение. Институт нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН,  
Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН

SILICA MINERAL ASSEMBLAGES IN AIRFALL TEPHRA OF PHREATO-MAGMATIC  
ERUPTIONS OF EBOKO VOLCANO (PARAMUSHIR ISLAND, KURIL ISLANDS)

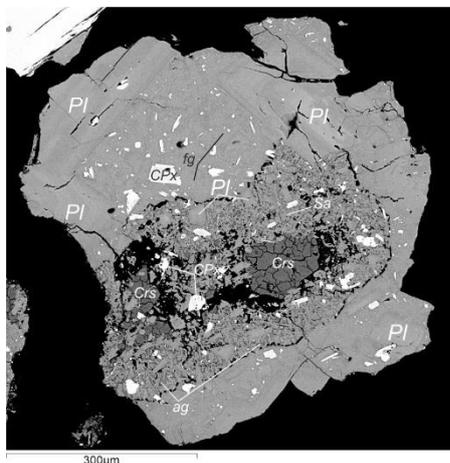
**Smirnov S.Z., Timina T.Yu., Kotenko T.A.**

West-Siberian Branch. SInstitute of Petroleum Geology and Geophysics Siberian Branch  
RAS, Institute of Volcanology and Seismology Far East Branch RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.034>

Вулкан Эбеко является одним из самых активных вулканов Курильской островной дуги. Он расположен в северной части хребта Вернадского на острове Парамушир – самом крупном острове в северном ее сегменте. Современный период активности вулкана начался в 2016 году и продолжается до настоящего времени. Он выражается в частых эксплозивных извержениях вулканического типа. Продуктами извержений являются тонкий вулканический пепел и вулканические бомбы.

С вулканом Эбеко связана обширная гидротермальная система (Kalacheva et al., 2016). На его склонах и в активных кратерах проявлены фумаролы, горячие источники и кипящие водно-грязевые бассейны. В кратерах вулкана периодически существуют ультракислые термальные озера (Котенко и др., 2023).



**Рис.** Изображение в обратно-рассеянных электронах округлого обособления с санидином и кристобалитом в пепловой частице одного из извержений вулкана Эбеко 2022 года.

Pl – плагиоклаз, Cpx – клинопироксен, Sa – санидин, Crs – кристобалит, fg – свежее вулканическое стекло, ag – стеклоподобная масса.

При электронно-микроскопических исследованиях ювенильных частиц вулканического пепла извержений 2018 и 2022 годов в них были обнаружены округлые обособления, содержащие минералы кремнезема (рис.). Эти обособления, как правило, окружены свежим вулканическим стеклом с идиоморфными вкрапленниками магматических минералов.

Исследования методами рентгено-спектрального микроанализа и рамановской спектроскопии позволили установить, что описываемые обособления содержат идиоморфные кристаллы плагиоклаза и клинопироксена, идентичные по составу вкрапленникам в свежем вулканическом стекле; вытянутые и ксеноморфные кристаллы санидина и единичные, крупные и часто хорошо образованные, кристаллы кристобалита, реже тридимита. Все описанные минералы погружены в стеклоподобную однородную массу. От свежего вулканического стекла эта масса отличается

повышенной трещиноватостью, существенным обогащением кремнеземом (88.8–98.5 мас. % SiO<sub>2</sub>) и резким обеднением остальными компонентами.

Округлые обособления обычно более пористы, чем окружающая их порода. Поры распределены вдоль внешней границы обособления и встречаются внутри него, увеличиваясь в размерах по направлению к центру (рис.). Иногда обособления контактируют с магматическими вкрапленниками без признаков химического взаимодействия друг с другом. Обычно во внешних частях обособлений находятся кристаллы санидина в то время как кристаллы кристобалита приурочены к центральным частям и крупным порам. Описываемые обособления присутствуют только в частицах пепла, но отсутствуют в вулканических бомбах, выброшенных в тот же самый период.

Ранее считалось, что активность вулкана Эбеко имеет фреатический характер, когда магма служит лишь источником тепла. Однако, данные о продуктах современного этапа вулканической активности позволяют утверждать, что в извержении участвует свежая магма, а сами они в разные периоды могут носить и фреатический и фреатомагматический характер (Belousov et al., 2021; Котенко и др., 2023).

Вероятной причиной фреатомагматических извержений вулкана Эбеко может служить взаимодействие магмы с веществом постоянно действующей гидротермальной системы.

Образование описанных обособлений, вероятнее всего, происходит в результате захвата магмой частиц вмещающих пород, пропитанных флюидами гидротермальной системы, и химического взаимодействия захваченного флюида с магматическим расплавом. В результате этого взаимодействия образуются кристаллы санидина, а магматический расплав обедняется щелочными металлами, глиноземом и другими элементами, формируя основную массу обособлений. Идиоморфные кристаллы кристобалита и, возможно, тридимита, образуются на поздних стадиях развития обособлений, вероятно из остаточных порций газовой фазы. Обилие таких «пузырьков» в магме, заполняющей жерло, вероятно является причиной тонкого диспергирования ее и продуктов ее кристаллизации при вулканических взрывах, в то время как участки, лишенные «пузырьков», выбрасываются в виде более крупных фрагментов – вулканических бомб.

Наличие в магме описанных обособлений с остаточным флюидом, заключенных в уже затвердевших участках жерла может служить причиной фреатических взрывов даже при отсутствии непосредственного контакта жерла с флюидом гидротермальной системы или метеорными водами.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 20-17-00075).*

### **Список литературы**

Котенко Т.А., Смирнов С.З., Тимина Т.Ю. Активность вулкана Эбеко в 2022 году: механизмы и продукты извержений // Вулканология и сейсмология. 2023 (в печати).

Belousov A., Belousova M., Auer A. et al. Mechanism of the historical and the ongoing Vulcanian eruptions of Ebeko volcano, Northern Kuriles // Bull. Volcanol. 2021. Vol. 83:4.

Kalacheva E., Taran Yu., Kotenko T. et al. Volcano–hydrothermal system of Ebeko volcano, Paramushir, Kuril Islands: Geochemistry and solute fluxes of magmatic chlorine and sulfur // J. Volcanol. Geotherm. Res. Vol. 310. P. 118–131.

## СТАБИЛЬНОСТЬ И СОСТАВ ФАЗ-КОНЦЕНТРАТОРОВ ЛЕТУЧИХ В МЕТАПЕЛИТЕ ПРИ P-T ПАРАМЕТРАХ ГОРЯЧЕЙ СУБДУКЦИИ

**Сокол А.Г.** (sokola@igm.nsc.ru), **Козьменко О.А.**, **Крук А.Н.**

Западно-Сибирское отделение. Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева  
СО РАН

## STABILITY AND COMPOSITION OF VOLATILE HOSTS IN METAPELITE AT P-T CONDITIONS OF HOT SUBDUCTION

**Sokol A.G., Kozmenko O.A., Kruk A.N.**

Western Siberian Branch. Institute of Geology and Mineralogy Siberian Branch RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.035>

Важную роль в транспорте на мантийные глубины летучих (прежде всего С и N), LILE и REE играют морские осадки (пелиты). До сих пор стабильность фаз-концентраторов летучих в метапелите при P-T параметрах, характерных для зон субдукции, исследована слабо. Нами экспериментально при 3.0–7.8 ГПа и 750–1090 °С исследованы фазовые отношения и состав флюида в карбонат- и хлорсодержащем пелите. В качестве исходного вещества для экспериментов был использован морской глубоководный осадок Майкопской свиты. По данным QXRD, этот пелит состоит из (мас.%): мусковита 52, кварца 20, иллита 15, плагиоклаза 6, каолинита 5 и карбонатов 4 (2 мас.% кальцит, 1.7 мас. % сидерит). В нем присутствует около 2 мас.% CO<sub>2</sub> и 10 мас. % H<sub>2</sub>O, 0.7 мас.% керогена, 0.1 мас.% Cl и 1840 ppm N. Образцы, ловушки и летучие компоненты в ампулах после экспериментов анализировались методами: микронзондового анализа (Jeol JXA-8100); ЭДС-СЭМ (Tescan MIRA 3 LMU); ИСП-МС (NexION 300D Perkin Elmer и ELEMENT Finnigan Mat); ИСП-МС и ИСП-АЭС в ИГГ УрО РАН (NexION 300S Perkin Elmer, Optima 8000 Perkin Elmer); ГХ-МС (Thermo Scientific Focus GC/DSQ II); ИК спектроскопией (Bruker Vertex 70 FTIR); КР спектроскопией (Horiba J.Y. LabRAM HR800, Raman Imaging Microscope Aругоп UHTS600). Пробы для ИСП-МС и ИСП-АЭС анализов подготовлены растворением фрагментов образцов пелита (~15–50 мас.%) и алмазной ловушки (~20–60 мас.%) в тefлоновой емкости в смеси кислот HF+HClO<sub>4</sub>+HNO<sub>3</sub>. Для анализа Si и B часть проб дополнительно готовили методом щелочного плавления с гидроксидом калия.

Уже при давлении 3 ГПа и температуре 750–900 °С пелит превращается в эклогитоподобную ассоциацию: граната, коэсита, фенгита, клинопироксена, кианита, пирита/пирротина, монацита, циркона, рутила и карбоната (Сокол и др., 2023a,б). С ростом P-T параметров вдоль средней и горячей субдукционных геотерм основные фазы эклогитоподобной ассоциации фаз остаются стабильны. Однако, только единичные зерна фенгитового мусковита фиксируются в образцах из экспериментов, выполненных при 7.8 ГПа. При 3 ГПа карбонат частично растворяется во флюиде и фиксируется в образцах после экспериментов. В продуктах опытов с пелитом при 5,5–7.8 ГПа карбонат исчезает из-за высокой растворимости во флюиде (Сокол и др., 2023a). Аналогично карбонату ведет себя монацит. В экспериментах с предварительно дефлюидизированным веществом пелита карбонат и монацит остаются стабильными во всем изученном интервале P-T параметров. Пирротин, циркон и рутил в метапелите остаются стабильными вне зависимости от режимов дефлюидизации. С ростом P-T параметров вдоль средней и горячей субдукционных геотерм коэффициенты распределения макро- и микроэлементов между сверхкритическим H<sub>2</sub>O-, CO<sub>2</sub>- и Cl-содержащим флюидом и пелитом заметно меняются. Флюид обогащается K, Li и Rb и обедняется Si и Al. Характер фракционирования макро- и микроэлементов во флюид

существенно зависит от температурной стабильности фенгита, монацита, циркона и рутила. Для части LILE и LREE полученные нами коэффициенты ниже, чем между H<sub>2</sub>O-содержащим сверхкритическим флюидом и MORB (при 6 ГПа), но выше, чем между H<sub>2</sub>O-содержащим расплавом и пелитом (при 3 ГПа). Модельные оценки с использованием полученных нами коэффициентов фракционирования макро- и микроэлементов свидетельствуют о потенциально важной роли сверхкритического флюида при генерации островодужных магм. Сверхкритический флюид, формирующийся в субдуцируемых осадках в диапазоне давлений 3-5,5 ГПа и температур 750–1030 °С при поступлении в область генерации магм в мантии одновременно с H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub>, может обеспечить привнос необходимого количества как Sr, Rb, U, Ba (характерных для низкотемпературных слабо концентрированных флюидов), так и LREE и Th (характерных для пелитовых расплавов).

Полученные экспериментальные данные позволили определить характер фракционирования азота между фазами метапелита и оценить эффективность его транспорта в мантию. В диапазоне давлений 3.0–7.8 ГПа аммоний демонстрирует поведение от умеренно несовместимого до совместимого даже при T-fO<sub>2</sub> параметрах, характерных для горячего и окисленного слэба. Однако, смена фазы концентратора азота с биотита на фенгитовый мусковит и последующее плавление метапелита на глубинах около 100 км должно приводить к резкому снижению эффективности транспорта азота в слэбе (Sokol et al., 2023c). При последующем погружении слэба будет осуществляться только умеренная его деазотизация. Для предварительно дефлюидизированного метапелита коэффициент фракционирования  $D_N^{Ms-fluid}$  оказывается существенно ниже 1 (Kupriyanov et al., 2023). Образование К-кимрита в пелите при стандартном содержании в нем летучих (5.6 мас.% H<sub>2</sub>O, 2.0 мас.% CO<sub>2</sub> и 0.18 мас.% N) и температурах горячей субдукции невозможно до 7.8 ГПа. При 6.3 ГПа и 1000 °С и концентрации азота в пелите >3.2 мас.% стабилизируется богатый азотом К-кимрит. Для пары К-кимрит – фенговый мусковит коэффициент  $D_N^{Cym-Ms}$  достигает 20! Причем рост fO<sub>2</sub> приводит к увеличению в К-cymrite концентрации N<sub>2</sub>. Наличие генетической связи между К-кимритом и кокчетавитом из УНРМ пород позволяет сделать вывод, что К-кимрит может быть стабилен в субдуцированных на мантийные глубины пелитах и выполнять роль редокс независимого и чрезвычайно емкого резервуара азота в мантии.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект 22-17-00005).*

## Список литературы

Сокол А.Г., Крук А.Н., Козьменко О.А., Пальянов Ю.Н. Стабильность карбонатов при субдукции: влияние режима дефлюидизации хлорсодержащего пелита // ДАН. 2023а. Т. 509, № 1. С. 50–55

Сокол А.Г., Козьменко О.А., Крук А.Н., Нечепуренко С.Ф. Состав флюида в карбонат- и хлорсодержащем пелите вблизи второй критической точки: результаты экспериментов с применением методики алмазной ловушки // Геология и геофизика. 2023б. doi: 10.15372/GiG2023105

Kupriyanov I.N., Sokol A.G., Seryotkin Y.V., Kruk A.N., Tomilenko A.A., Bul'bak, T.A. Nitrogen fractionation in mica metapelite under hot subduction conditions: Implications for nitrogen ingassing to the mantle // Chem. Geol. 2023. Vol. 628. P. 121476.

Sokol A.G., Kupriyanov I.N., Kotsuba D.A., Korsakov A.V., Sokol E.V., Kruk A.N., Nitrogen storage capacity of phengitic muscovite and K-cymrite under the conditions of hot subduction and ultra high pressure metamorphism // Geochim. Cosmochim. Acta. 2023c. doi: 10.1016/j.gca.2023.06.026

## МИКРОВКЛЮЧЕНИЯ В ЛИВИЙСКОМ СТЕКЛЕ (ЛИВИТЕ): АРГУМЕНТЫ ЕГО ИМПАКТНОГО ГЕНЕЗИСА

**Соловьева А.Д.<sup>1</sup>** (annasolovjova72@gmail.com), **Золотарев А.А.<sup>1</sup>**  
(zolotarev\_aa@rambler.ru)

Санкт-Петербургское отделение. <sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет

## MICROINCLUSIONS IN LIBYAN DESERT GLASS (LDG): ARGUMENTS FOR ITS IMPACT GENESIS

**Soloveva A.D.<sup>1</sup>, Zolotarev A.A.<sup>1</sup>**

Saint Petersburg Branch. <sup>1</sup>Saint Petersburg State University

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.036>

Ливийское стекло (ливит, LDG) – это уникальное по химическому составу и микровключениям, но спорное по своему распространению, а главное генезису, геологическое образование. Повышенный научный и практический интерес к данной области распространения стекла, а также к самому природному стеклу, в отличие от других полей тектитов, во-первых, связан с проблемой установления генезиса ливита, что определило существование многочисленных гипотез его образования. Во-вторых, интерес к ливийскому стеклу связан со сложностью диагностики природного стекла в изделиях (в том числе обнаруженных археологами, изготовленных до н.э.).

На территории Ливии обнаружено два отдаленных от поля распространения стекла импактных кратера, предположительно, его образовавших: В.Р. (D = 2 км) и Оазис (Oasis) (D = 18 км) (Abate et al., 1999). Поэтому основная современная гипотеза происхождения ливийского стекла предполагает образование последнего в результате наиболее далекого выброса самых высокотемпературных порций импактного расплава при ударном событии. Однако, астроблемы, приведшие к образованию ливита, не были научно подтверждены, как и признаки ударной деформации в самих стеклах, поэтому была сделана вторая гипотеза о том, что ливийское стекло образовалось вследствие взрыва в атмосфере, с энергией в ~100 Мт ( $4.184 \cdot 10^{17}$  Дж) (Frohlich et al., 2013). При данном процессе не образуются кратер и метаморфизованные импактом минералы, но происходит высокотемпературное плавление поверхностей пород – нубийских песчаников (Nubian Sandstone). Аргументом данной гипотезы образования стекла является то, что содержание кремнезема в нем достигает 98–100 мас. %, то есть его температура плавления выше на 500 °С, чем у других разновидностей тектитов (Скрипко и др., 2017). Кроме того, ливийское стекло не имеет признаков абляции. Существует также теория о том, что стекло имеет вулканический генезис (Brugge, 2006). Основными аргументами при разрешении проблемы неоднозначности происхождения ливита могут являться многочисленные минеральные включения в массе стекла, наиважнейшие «свидетели» условий формирования тектитов.

Исследования химического состава ливийского стекла и минеральных включений в нем проводились на настольном растровом электронном микроскопе-микроанализаторе Hitachi TM 3000 Quanta, на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N, на экспресс-рамановском спектрометре Bruker SENTERRA и на рамановском спектрометре Horiba LabRam HR800 при 10- и 50-кратном увеличении объектива.

Вышеперечисленными методами исследования в ливийском стекле были диагностированы минеральные микровключения кристобалита (изометричные формы; размеры: 200 мкм – 1 мм), которые образуют в стекле широкие вытянутые зоны;

циркона, в том числе, необластов (идиоморфные призматические и разрушенные формы; размеры: 10–30 мкм) и бадделеита (разрушены; размеры: около 5 мкм); кварца, покрытые разнонаправленными хаотичными трещинами (разрушены; размеры: 150–200 мкм); ксенотима, которые впервые описываются в данном природном стекле (идиоморфные призматические формы; размеры: около 20 мкм); а также единичные включения оксида титана (предположительно, призматического анатаза; размеры: около 20 мкм).

Помимо того факта, что множество минеральных включений (цирконы, бадделеиты, кварцы), обнаруженных в ливите, находятся в деформированном, разрушенном состоянии, существует два важных аргумента в пользу импактного генезиса стекла. Первый аргумент относится к наблюдаемым микровключениям циркона и бадделеита в массе ливийского стекла. Циркон только при высокобарном метаморфизме частично переходит в свою полиморфную модификацию – рейдит, после этого полностью диссоциирует в оксид циркония. Затем, уже бадделеит, частично прореагировав с кремнистым расплавом, образует новое поколение циркона (необласты циркона). При этом включения бадделеита сохраняются, – наблюдается изоляция зерен оксида циркония новообразованными зернами циркона от дальнейших реакций с высококремнистым расплавом (Cavosie, Koeberl, 2019). Второй аргумент относится к углеродному микровключению, обнаруженному в ливите (округлая форма; размеры: около 20 мкм). Отсутствие схожего спектра в базах данных RRUFF и рамановского спектрометра Horiba LabRam HR800 не позволило точно идентифицировать эту фазу. Самый интенсивный пик спектра комбинационного рассеяния данной фазы совпадает с аналогичным пиком спектра алмаза ( $1300\text{ см}^{-1}$ ), но также спектр фазы имеет отличие – «плечо» (в районе  $1500\text{--}1550\text{ см}^{-1}$ ), которое в спектре алмаза отсутствует, поэтому можно предположить, что это одна из модификаций углерода. Возможно, «плечо» в районе  $1500\text{--}1550\text{ см}^{-1}$  соответствует аналогичному пику спектра графита, что может говорить о полиморфном превращении фазы (частично аморфной) из графита в алмаз, при давлении в 40–45 ГПа (Масайтис и др., 1995).

Таким образом, гипотеза образования ливита посредством взрыва небесного тела в воздухе, над поверхностью, и последующего плавления нубийского песчаника оказывается неточной. Приведенные выше аргументы являются еще одним доказательством гипотезы образования ливийского стекла посредством высокобарического кратерообразующего события, то есть импакта.

### Список литературы

Масайтис В.Л. и др. Апографитовые импактные алмазы из астроблем Рис и Попигай // ЗРМО. 1995. Т. 124. № 4. С. 12–19.

Скрипко и др. Новые поступления метеоритов и импактитов в коллекцию музея землеведения МГУ // Жизнь Земли. 2017. Т. 39 (1). С. 39–46.

Abate B. et al. BP and Oasis impact structures, Libya, and their relation to Libyan Desert Glass. In: Large Meteorite Impacts and Planetary Evolution II (eds. B.O. Dressler and V.L. Sharpton). 1999. Geol. Soc. Am. Spec. Paper 339. P. 177–192.

Brugge N. The non-impact origin of the Libyan Desert Glass (LDG) – an unique opaline glass of volcanic origin (hyalite group). 2006  
<https://www.b14643.de/Sahara/LDG/index.htm>.

Cavosie A.J., Koeberl C. Overestimation of threat from 100 Mt-class airbursts? High-pressure evidence from zircon in Libyan Desert Glass // Geology. 2019. V. 47(7). P. 609–612.

Frohlich F. et al. Libyan Desert Glass: New field and Fourier transform infrared data // Meteoritics & Planetary Science. 2013. Vol. 48. P. 2517–2530.

ПЕРВАЯ НАХОДКА ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЦИРКОНА В БАДДЕЛЕИТ В  
МАНТИЙНЫХ КСЕНОЛИТАХ ИЗ КИМБЕРЛИТОВ ТРУБКИ ИМ. В. ГРИБА  
(ЗИМНЕБЕРЕЖНЫЙ АЛМАЗОНОСНЫЙ РАЙОН)

Стецкая Е.В.<sup>1</sup> (yekaterina.logunova.02@mail.ru), Салимгараева Л.И.<sup>2</sup>,  
Устинов В.Н.<sup>3</sup>, Пенделяк Р.Н.<sup>3</sup>, Галанкина О.Л.<sup>2</sup>, Скублов С.Г.<sup>1,2</sup>  
Санкт-Петербургское отделение. <sup>1</sup>Санкт-Петербургский горный университет,  
<sup>2</sup>Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, <sup>3</sup>АО «АГД Даймондс»

THE FIRST DISCOVERY OF THE CONVERSION OF ZIRCON INTO BADDELEYITE  
IN MANTLE XENOLITES FROM KIMBERLITES OF THE V. GRIB PIPE  
(ZIMNEREZHNY DIAMOND-BEARING AREA)

Stetskaya E.V.<sup>1</sup>, Salimgarayeva L.I.<sup>2</sup>, Ustinov V.N.<sup>3</sup>, Pendelyak R.N.<sup>3</sup>, Galankina O.L.<sup>2</sup>,  
Skublov S.G.<sup>1,2</sup>

Saint Petersburg Branch. <sup>1</sup>Saint Petersburg Mining University, <sup>2</sup>Institute of Precambrian  
Geology and Geochronology RAS, <sup>3</sup>AGD Diamonds JSC

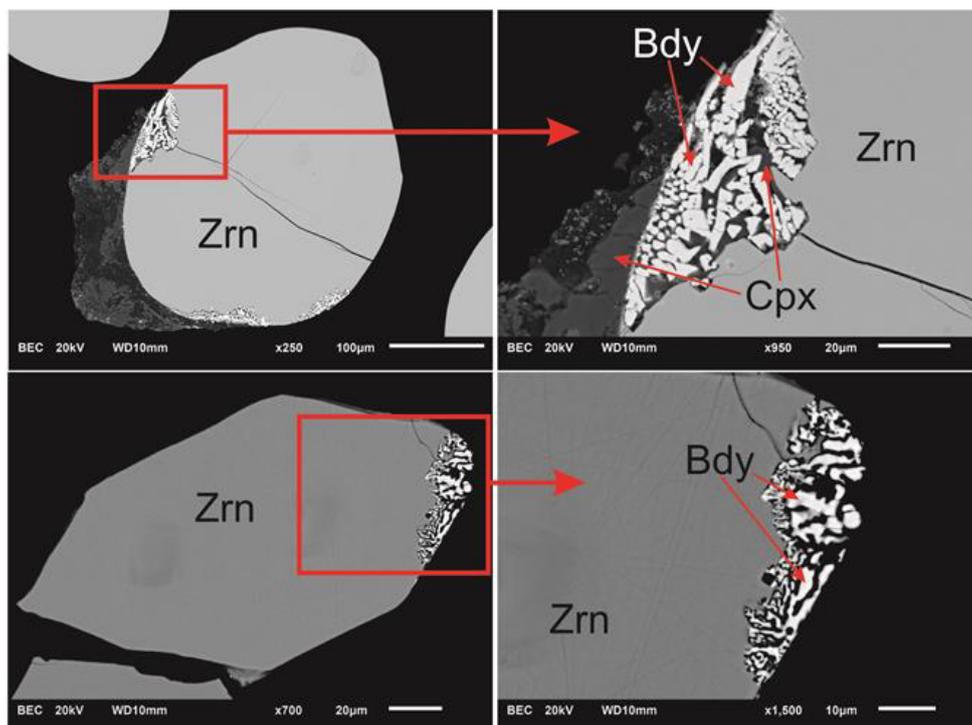
DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.037>

**Введение.** В отличие от циркона, присутствующего практически во всех типах пород, бадделеит кристаллизуется только в условиях недосыщенных кремнеземом систем. Довольно часто наблюдается замещение бадделеита цирконом при метаморфизме, однако свидетельства обратной реакции, когда бадделеит развивается по циркону, встречаются реже (Скублов и др., 2018, и ссылки в ней). Замещение ксенокристов циркона бадделеитом иногда устанавливается в кимберлитах (Corfu et al., 2003; Цымбал и др., 2011; Melnik et al., 2022) и в метасоматизированных мантийных перидотитах (Dawson et al., 2001). В данной работе приведены результаты исследования циркона и развивающегося по нему бадделеита из ксенолитов мантийных эклогитов, встреченных в кимберлитах трубки им. В. Гриба.

**Геологическое строение.** Трубка им. В.Гриба находится в центральной части Зимнебережного алмазоносного района, располагаясь в пределах Верхотинского поднятия Ручьевского выступа кристаллического фундамента (Пенделяк и др., 2019). Тело прорывает слаболитифицированные осадочные породы верхнего рифея и верхнего венда, а перекрыто толщей терригенных, карбонатных пород среднего карбона и четвертичными отложениями.

**Аналитическая методика.** Химический состав минералов по главным элементам был проанализирован в ИГГД РАН на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6510LA с энергодисперсионной приставкой JED-2200.

**Результаты.** Циркон представлен округлыми слабо-зональными зёрнами размером 150-300 мкм в поперечном сечении (рис.). Возможно, слабое развитие зональности в зёрнах связано с их длительным пребыванием в условиях высоких температур в мантии, что могло привести к частичной или полной гомогенизации первичной зональности (Corfu et al., 2003). Габитус кристаллов циркона определяется комбинацией сильно сглаженных призм и дипирамид, причем общий облик кристаллов ближе к изометричному, чем к призматическому. Включения в зёрнах циркона не наблюдаются. В единичных случаях в краю зёрен было установлено замещение циркона симплектитом бадделеита и моноклинного пироксена (диопсида). Мощность симплектитовых кайм очень неоднородная и не превышает 30 мкм, что указывает на непродолжительную длительность процесса их образования. Циркон по составу



**Рис.** Изображение в режиме BSE зерен циркона с каймами симплектитов бадделеита и клинопироксена

однороден и содержит примесь  $\text{HfO}_2$  (до 1.7 мас.%). Бадделеит также Hf-содержащий (содержание  $\text{HfO}_2$  составляет 1.5-2.2 мас.%).

Замещение циркона бадделеитом в мантийных ксенолитах трубки им. В.Гриба может быть обусловлено взаимодействием ксенолитов с остаточным кимберлитовым расплавом (Цымбал и др., 2011). Присутствие в самих ксенолитах таких минералов как биотит и калиево-натриевый полевой шпат также указывает на возможное взаимодействие циркона со щелочными флюидами.

#### **Список литературы.**

Пенделяк Р.Н., Морозов А.В., Могутова В.А. Геологическое строение трубки им. В. Гриба и ее индикаторные особенности в геофизических полях // Отечественная геология. 2019. №. 5. С. 53–59.

Скублов С.Г., Красоткина А.О., Макеев А.Б., Галанкина О.Л., Мельник А.Е. Уникальная находка преобразования циркона в бадделеит (рудопроявления Ичетью, Средний Тиман) // Известия высших учебных заведений. Геология и разведка. 2018. №. 1. С. 27–35.

Цымбал С.Н., Кременецкий А.А., Соболев В.Б., Цымбал Ю.С. Минералы циркония из кимберлитов Новоласпинских трубки и дайки (юго-восток Украинского щита) // Мінералогічний журнал. 2011. Т. 33(1). С. 41–62.

Corfu F., Hanchar J.M., Hoskin P.W., Kinny P. Atlas of zircon textures // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2003. Vol. 53. P. 469–500.

Dawson J., Hill P., Kinny P. Mineral chemistry of a zircon-bearing, composite, veined and metasomatised upper-mantle peridotite xenolith from kimberlite // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2001. Vol. 140. P. 720–733.

Melnik A.E., Li Q.L., Korolev N.M., Li J., Ling X.X., Liu Y., ... Li X.H. Desilicification Rims of Zircon Xenocrysts Record the Timing of Kimberlite Emplacement // Journal of Geophysical Research: Solid Earth. 2022. Vol. 127(9). e2022JB024482.

# СОСТАВЫ ВКРАПЛЕННИКОВ ОЛИВИНА ИЗ ЛАМПРОИТОВ КАК ИНДИКАТОРЫ ПРОИСХОЖДЕНИЯ УЛЬТРАЩЕЛОЧНЫХ МАГМ (ВУЛКАН ГАУССБЕРГ, ВОСТОЧНАЯ АНТАРКТИДА)

Сушевская Н.М.<sup>1</sup>, (nadsus@gmail.com), Шишкина Т.А.<sup>1</sup>, Мигдисова Н.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московское отделение. Институт геохимии и аналитической химии РАН

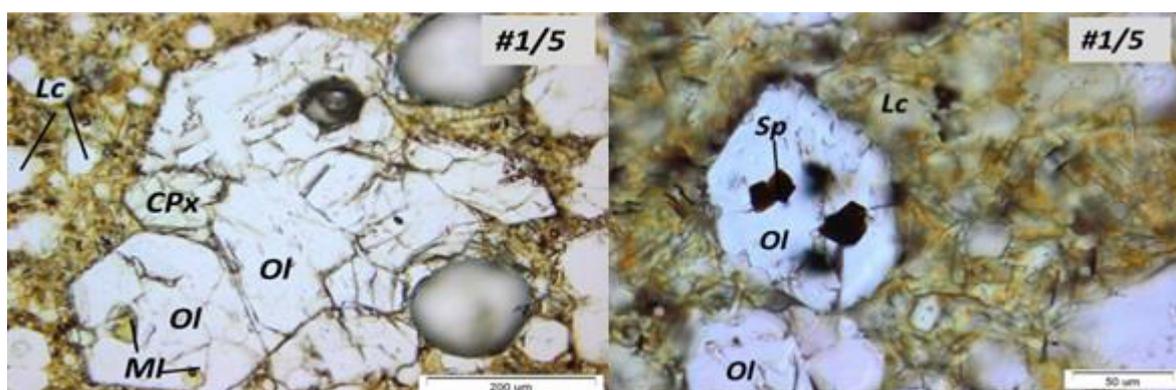
## COMPOSITION OF OLIVINE PHENOCRYSTS FROM LAMPROITES AS INDICATOR OF THE ORIGIN OF ULTRA-ALKALINE MAGMAS (GAUSSBERG VOLCANO, EAST ANTARCTICA)

Sushchevskaya N.M.<sup>1</sup>, Shishkina T.A.<sup>1</sup>, Migdisova N.A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Moscow Branch. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.038>

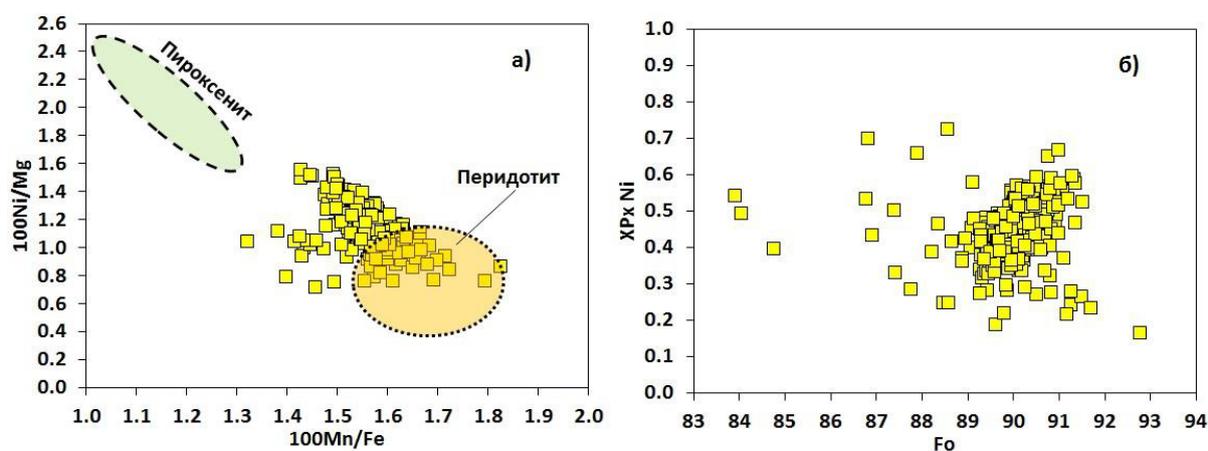
Лампроиты являются редкими ультращелочными магнезиальными породами, характеризующимися низкими значениями CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Na<sub>2</sub>O, повышенной магнезиальностью и высокими отношениями K<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и K<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O (Foley et al., 1987). Лампроиты вулкана Гауссберга (Восточная Антарктида) – это единственное проявление на Земле данного типа пород в виде пиллоу-лав, извержение которых происходило в подледных условиях, при этом они являются самыми молодыми лампроитами из известных на Земле (56000 лет). Модальный состав типичных лампроитов Гауссберга представлен вкрапленниками оливина (10%), клинопироксена (5%), лейцита (20–40%), а также стекловатой или афанитовой основной массой (30–60%). По результатам ~400 анализов отобранных вкрапленников оливина установлено, что практически 95% выборки составляют высокомагнезиальные оливины Fo 89–91. Ликвидусная ассоциация хромшпинелида и высокомагнезиального оливина могла образоваться в диапазоне температур от 1180 до 1250 °С (рис. 1). Кристаллизация ассоциации минералов-вкрапленников (в порядке оливин → оливин+лейцит → оливин+лейцит+клинопироксен) могла происходить при давлении ниже 2 ГПа в широком диапазоне окислительно-восстановительных условий и температурах (1070–1180 °С), соответствующих присутствию водосодержащего флюида (Мигдисова и др., 2023).



**Рис. 1.** Минералого-петрографические особенности лампроитов Гауссберга (микрофотографии шлифов в проходящем свете без анализатора). Сrostки вкрапленников лейцита, оливина и клинопироксена. Вкрапленники оливина содержат стекловатые включения и включения хромшпинелида.

Вариации содержаний элементов-примесей в оливинах Гауссберга демонстрируют закономерные изменения, отвечающие эволюции расплава в ходе

кристаллизации. с накоплением Mn от 1100 до 3000 ppm, Co от 110 до 180 ppm и падением содержаний Ni от 4800 до 1800 ppm, Cr от 500 до 100 ppm. Оливины Гауссберга отличаются от других объектов повышенными содержаниями Ni и высокими Ni/Co отношениями. По сравнению с оливинами щелочной провинции Джетти (восточная Антарктида) они характеризуются повышенными содержаниями Ni и Ca, и пониженными концентрациями Al. На основании изучения примесных компонентов в ликвидусных оливинах можно восстановить источник генерации первичных магм. Так, повышенные содержания Ni, достигающие 4900 ppm в ликвидусных оливинах Гауссберга, могут указывать на присутствие безоливинового (пироксенитового) компонента в мантийном источнике (Sobolev et al., 2007). Расчет характеристического параметра  $X_{Px}$  для вкрапленников оливина в лампроитах Гауссберга позволяет предположить наличие от 30 до 60% (в среднем 50%) пироксенитового вещества в плавящемся источнике ( $X_{PxNi} \approx 0.5$ ) (рис. 2).



**Рис. 2.** Генетическая роль составов оливина в лампроитах Гауссберга по модели Sobolev et al. (2007). а) Вариации характеристических параметров состава оливина. б) Оценка доли пироксенитового компонента ( $X_{Px}^{Ni}$ ) в плавящемся источнике. Полями указаны составы, соответствующие пироксенитовому и перидотитовому источникам для первичных расплавов.

Данные по составам оливина, дополненные результатами геохимических исследований (Сущевская и др., 2014), позволяют сделать вывод о том, что появление ультращелочных магм в районе вулкана Гауссберг могло произойти в ходе плавления древней континентальной литосферы Гондваны, которая была гетерогенна и включала в себя как перидотитовую мантию так и фрагменты водосодержащих пироксенитов.

*Работа выполнена при поддержке темы Государственного задания ГЕОХИ РАН.*

### Список литературы

Мигдисова Н.А., Сущевская Н.М., Портнягин М.В, Шишкина Т.А., Кузьмин Д.В., Батанова В.Г. Особенности состава породообразующих минералов лампроитовых лав вулкана Гауссберг, восточная Антарктида // Геохимия. 2023. № 9. С.1–29.

Сущевская Н.М., Мигдисова Н.А., и др. Геохимические особенности лампроитовых лав четвертичного вулкана Гауссберг (Восточная Антарктида) – результат влияния мантийного плюма Кергелен // Геохимия. 2014. № 12. С. 1079–1098.

Foley S.F., Venturelli G., Green D.H., Toscani L. The ultrapotassic Rocks: Characteristics, classification, and constraints for petrogenetic models // Earth Sci. Rev.1987. Vol. 24. P. 81–134.

Sobolev A.V., Hofmann A.W., et al. The amount of recycled crust in sources of mantle-derived melts // Science. 2007. Vol. 316. N 5823. P. 412-417.

ГРАНАТЫ ИЗ ПРОДУКТИВНЫХ ПЕСЧАНИКОВ НИЖНЕГО ТРИАСА ВАЛА Сорокина (Тимано-Печорский нефтегазоносный бассейн)

Тимонина Н.Н. (nntimonina@geo.komisc.ru)  
Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН

GARNET FROM PRODUCTIVE LOWER TRIASSIC SANDSTONES IN THE SOROKIN SWELL (TIMAN-PECHORA OIL AND GAS BEARING BASIN)

Timonina N.N.

Institute of Geology FRC Komi SC Ural Branch RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.039>

Актуальность исследований обусловлена необходимостью реконструкции условий формирования терригенных отложений и уточнения состава источников сноса, особенно, на закрытых территориях. Как показывают современные исследования, данные о составе и кристаллохимических особенностях минералов тяжелой фракции могут способствовать расшифровке состава пород источников сноса (Маслов, 2020; Morton, 2007; Тераока, 2003). В основу данной работы положены результаты изучения нижнетриасовых песчаников Северо-Сорокинской площади, расположенной на севере Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции. Было проведено детальное изучение отложений, вскрытых скважинами, детализированное изучением петрографического состава обломочных пород, литогеохимическими исследованиями.

Содержание тяжелой фракции в триасовых песчаниках составляет 0.1-0.6%. В ее состав входят эпидот, магнетит, хромшпинелиды, ильменит, лейкоксен, титанит, рутил, гранат, циркон, турмалин, пирит, амфибол, мартит, хлорит, апатит и др. (Удовиченко, 1986). Для реконструкции осадконакопления значительный интерес представляют минералы группы граната. В некоторых зернах граната присутствуют микровключения кварца, титаномагнетита, циркона, это может быть следствием непостоянства физико-химических условий во время роста минерала.

Выявлены зерна граната, разбитые трещинами, по которым развивается хлорит. Граням гранатов часто свойственна неровная поверхность, измененная процессами выветривания. Исследования кристаллов на электронно-зондовом анализаторе показало, что в целом кристаллы гранатов гомогенны, первичная зональность присутствует в пределах общей изменчивости состава.

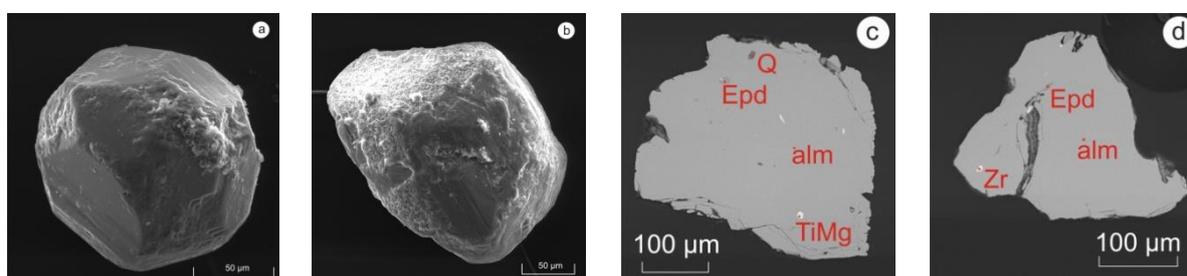
Табл. Расчетные формулы обломочных гранатов из песчаников нижнего триаса

Обр.	Глуб., м	Кристаллохимическая формула (кислородный метод)	Минералы
110-16	1348	$(\text{Mn}_{0.08}\text{Ca}_{0.31}\text{Mg}_{0.59}\text{Fe}^{2+}_{2.01})_{2.99}[\text{Al}_{2.01}\text{Fe}^{3+}_{0.01}]_{2.02}\text{Si}_3\text{O}_{12}$	Alm <sub>68.2</sub> Prp <sub>19.6</sub> Grs <sub>10.5</sub> Sps <sub>2.6</sub>
110-16-4	1350	$(\text{Mn}_{0.18}\text{Ca}_{0.79}\text{Mg}_{0.12}\text{Fe}^{2+}_{1.91})_3[\text{Al}_{2.01}\text{Fe}^{3+}_{0.01}]_{2.02}\text{Si}_{2.99}\text{O}_{12}$	Alm <sub>64</sub> Prp <sub>3.9</sub> Grs <sub>26.2</sub> Sps <sub>5.9</sub>
109-50	1389	$(\text{Mn}_{0.1}\text{Ca}_{0.77}\text{Mg}_{0.2}\text{Fe}^{2+}_{1.9})_{2.97}[\text{Al}_{1.98}\text{Fe}^{3+}_{0.02}]_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	Alm <sub>64.1</sub> Prp <sub>7.4</sub> Grs <sub>25.1</sub> Sps <sub>3.4</sub>
110-57	1405	$(\text{Mn}_{0.2}\text{Ca}_{0.85}\text{Mg}_{0.41}\text{Fe}^{2+}_{1.53})_{2.99}[\text{Al}_{1.97}\text{Fe}^{3+}_{0.03}]_{2.0}\text{Si}_{2.99}\text{O}_{12}$	Alm <sub>52.2</sub> Prp <sub>13.6</sub> Grs <sub>27.3</sub> Sps <sub>6.9</sub>
111-29	1460	$(\text{Mn}_{0.15}\text{Ca}_{0.89}\text{Mg}_{0.22}\text{Fe}^{2+}_{1.76})_{3.02}[\text{Al}_{3.01}\text{Fe}^{3+}_{0.04}]_{3.05}\text{Si}_{2.97}\text{O}_{12}$	Alm <sub>59.7</sub> Prp <sub>7.2</sub> Grs <sub>28.2</sub> Sps <sub>5</sub>
110-75	1475	$(\text{Mn}_{0.13}\text{Ca}_{0.31}\text{Mg}_{0.63}\text{Fe}^{2+}_{1.93})_3[\text{Al}_{2.02}\text{Fe}^{3+}_{0.02}]_{2.04}\text{Si}_{2.99}\text{O}_{12}$	Alm <sub>65</sub> Prp <sub>21</sub> Grs <sub>10</sub> Sps <sub>4</sub>
112-24	1504	$(\text{Mn}_{0.63}\text{Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.25}\text{Fe}^{2+}_{1.61})_{2.99}[\text{Al}_{1.97}\text{Fe}^{3+}_{0.06}]_{2.03}\text{Si}_{3.04}\text{O}_{12}$	Alm <sub>56.2</sub> Prp <sub>8.4</sub> Grs <sub>14.2</sub> Sps <sub>21.2</sub>
108-75	1550	$(\text{Mn}_{0.31}\text{Ca}_{0.65}\text{Mg}_{0.12}\text{Fe}^{2+}_{1.92})_3[\text{Al}_{1.98}\text{Fe}^{3+}_{0.04}]_{2.02}\text{Si}_3\text{O}_{12}$	Alm <sub>66</sub> Prp <sub>4</sub> Grs <sub>20</sub> Sps <sub>10</sub>

Расчет гранатовых миналов позволил сделать вывод, что в песчаниках преобладает альмандиновый гранат, при этом на долю гроссуляровой составляющей приходится от 10 до 28%, пирропа - от 7 до 21%, спессартина – от 3 до 21% (табл).

Для генетической интерпретации состава обломочных гранатов была использована диаграмма М. Манге и А.Мортон (Mange, 2007), фигуративные точки гранатов тяготеют к полям В и Vi, которые объединяют минералы с низким содержанием Са и высоким Fe и соответствуют гранатам из метаосадочных пород, претерпевших амфиболитовую стадию метаморфизма (В), а также к средним и кислым магматитам (Vi). На диаграмме Н.В. Соболева (Соболев, 1964) точки гранатов попадают в аналогичные поля, однако, вследствие того, что поля перекрытия довольно широкие, однозначный ответ об источниках сноса не представляется возможным .

Минералы группы граната являются обычными компонентами тяжелой фракции песчаников, они как правило, являются доказательством присутствия метаморфических образований в областях размыва.



**Рис.** Обломочный гранат из песчаников нижнего триаса: а, б-зерна граната, с-полированный срез зерна альмандина (alm) с включениями кварца (Q), титаномагнетита (TiMg) и эпидота (Epd); d – полированный срез зерна альмандина с включениями циркона (Zr), эпидота (Epd).

Как показывают проведенные исследования, обогащение песчаников теми или иными минеральными зернами обусловлено не только составом размываемых пород, но и гидродинамикой потока, а также способом переноса обломочного материала

Таким образом, особенности минералов тяжелой фракции можно использовать для реконструкции обстановок осадконакопления, учитывая их физико-химические свойства, распределение минералов по фракциям, их устойчивость в процессе транспортировки.

### Список литературы

Маслов А.В., Бадида Л.В., Мизенс Г.А. Реконструкция состава пород питающих провинций. Статья 3. Современные методы исследования тяжелых обломочных минералов (гранатов, турмалинов, хромшпинелидов, рутила и др.) // Литосфера. 2020. Т. 20(2). С. 149–167.

Соболев Н.В. Парагенетические типы гранатов. М: Наука, 1964. 218 с.

Удовиченко Л.А. Структурно-вещественные комплексы и перспективы нефтегазоносности нижнего триаса Тимано-Печорской провинции / Закономерности размещения зон нефтегазонакопления в Тимано-Печорской провинции. Л.: ВНИГРИ, 1986. С. 66–73.

Mange M.A., Morton A.C. Geochemistry of heavyminerals. Heavy Minerals in Use. Eds M.A. Mange, D.T. Wright. Dev. Sediment., 58. Elsevier: Amsterdam, 2007. P. 345–391

Teraoka Y. Detrital garnets from Paleozoic to Tertiary sandstones in Southwest Japan // Bull. Geol. Surv. Japan. 2003. Vol. 54. P. 171–192.

## УСЛОВИЯ ПЛАВЛЕНИЯ ПИРОКСЕНИТОВОЙ МАНТИИ ПОД ХРЕБТОМ КУМРОЧ (ВОСТОЧНЫЕ КОНУСА, КАМЧАТКА)

**Тобелко Д.П.**<sup>1</sup>(dariatobelko@gmail.com), **Портнягин М.В.**<sup>2</sup>

Московское отделение. <sup>1</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, <sup>2</sup>GEOMAR Helmholtz Centre for Ocean Research Kiel

## MELTING CONDITIONS OF THE PYROXENITE MANTLE UNDER THE KUMROCH RIDGE (EASTERN CONES, KAMCHATKA)

**Tobelko D.P.**<sup>1</sup>, **Portnyagin M.V.**<sup>2</sup>

Moscow Branch. <sup>1</sup>Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, <sup>2</sup>GEOMAR Helmholtz Centre for Ocean Research Kiel

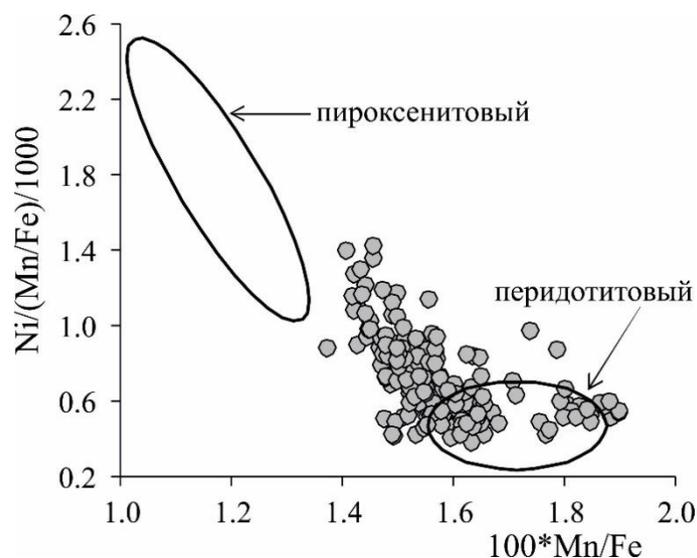
DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.040>

В большинстве вулканических дуг область между желобом и вулканическим фронтом лишена молодых вулканических построек, что объясняется температурами мантийного клина ниже водонасыщенного солидуса перидотита под этой областью, что препятствует плавлению мантии (см. например, Grove et al., 2009). Исключением из этого правила является Кумрочский вулканический комплекс (Успенский и др., 1984, Nishizawa et al., 2017). Для выяснения условий вулканизма в исследуемом районе были получены данные по составам сосуществующих минералов – оливина и шпинели, а также проанализированы составы расплавных включений в оливине. Расплавные включения в оливине из примитивных островодужных магм являются ценным источником информации о составе и условиях происхождения родоначальных расплавов (Roedder et al., 1984, Соболев и др., 1996).

Для восстановления состава исходных расплавов применялись экспериментальные исследования. Для точной характеристики состава источника и оценки условий кристаллизации магм было проанализировано на содержание главных и примесных элементов методом LA-ICP-MS и электронного зонда около 200 вкрапленников оливина, 130 включений хромистой шпинели в оливине и 70 расплавных включений в оливине.

В результате проведенных исследований на основе микроэлементной термобарометрии показано, что родоначальные расплавы Кумрочского вулканического комплекса кристаллизовались при  $1100 \pm 70$  °C (2 $\sigma$ ) (Coogan et al., 2014), летучести кислорода  $\Delta QFM = 1.5 \pm 0.6$  (2 $\sigma$ ) (Ballhaus et al., 1991) и содержали в среднем 8–11 мас.% H<sub>2</sub>O (Almeev et al., 2008, Назарова и др., 2017). Данные по составу оливина показывают, что максимальное содержание Ni в оливине составляет 5400 г/т, эти концентрации являются максимальными из известных для оливина из пород Камчатки. Характеристические отношения Ni/(Mg/Fe) и Mn/Fe варьируют в оливине от значений типичных для перидотитовых источников до типично пироксенитовых значений (Sobolev et al., 2007).

Полученные данные по составу оливина и температуры кристаллизации магм могут свидетельствовать об образовании серии магнезиальных пород хребта Кумроч в результате низкотемпературного плавления мантийного источника, представлявшего собой смесь перидотита и пироксенита. Возможной причиной плавления мог быть необычно большой поток флюидов от субдуцирующей плиты в мантийный клин при субдукции подводных гор Императорской цепи под центральную Камчатку.



**Рис.** Состав вкрапленников оливина из образцов пород Кумрочского вулканического комплекса. Полями показаны составы оливинов, кристаллизующихся из магм, имеющих перидотитовый и пироксенитовый источники (Sobolev et al., 2007).

### Список литературы

Назарова Д.П., Портнягин М.В., Крашенинников С.П., Миронов Н.Л., Соболев А.В. Исходное содержание  $H_2O$  и условия образования родоначальных магм вулкана Горелый (Южная Камчатка) по данным микроэлементной термобарометрии // ДАН. 2017. Т. 472. № 3. С. 311–314.

Соболев А.В. Включения расплавов в минералах как источник принципиальной петрологической информации // Петрология. 1996. Т. 4. № 3. С. 228–239.

Успенский В.С., Шапиро М.Н. Позднечетвертичный ареальный вулканизм хребта Кумроч (Восточная Камчатка) // Вулканология и сейсмология. 1984. № 3. С. 57–65.

Almeev R.R., Holtz F., Koepeke J., Parat F., Botcharnikov R.E. The effect of  $H_2O$  on olivine crystallization in MORB: Experimental calibration at 200 MPa // American Mineralogist. 2007. Vol. 92. P. 670–674.

Ballhaus C., Berry R.F., Green D.H. High pressure experimental calibration of the olivine-orthopyroxene-spinel oxygen geobarometer: implications for the oxidation state of the upper mantle // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1991. Vol. 107. P. 27–40

Coogan L.A., Saunders A.D., Wilson R.N. Aluminum-in-olivine thermometry of primitive basalts: Evidence of an anomalously hot mantle source for large igneous provinces // Chem. Geol. 2014. Vol. 368. P.1–10.

Grove T. L., Till C. B., Lev E., Chatterjee N., Medard E. Kinematic variables and water transport control the formation and location of arc volcanoes // Nature. 2009. Vol. 459. P. 694–697.

Nishizawa E., Nakamura H., Churikova T., Gordeychik B., Ishizuka O., Haraguchi S., Miyazaki T. et al. Genesis of ultra-high-Ni olivine in high-Mg andesite lava triggered by seamount subduction // Scientific reports. 2017. Vol.7. P. 11515

Roedder E. Fluid inclusions // Miner.Soc.Amer., Michigan: Book Crafters Inc. 1984. Vol. 12. P. 644.

Sobolev A.V., Hofmann A.W., Kuzmin D.V., Yaxley G.M., Arndt N.T. et al. The Amount of Recycled Crust in Sources of Mantle-Derived Melts // Science. 2007. Vol. 316. P. 412–417.

## ФАКТЫ, РАЗРУШАЮЩИЕ МИФ О МАНТИЙНОМ ГЕНЕЗИСЕ АЛМАЗОВ. I

**Третьякова Л.И.** (ltretia@gmail.com)  
Санкт-Петербургское отделение

## FACTS THAT DESTROY THE MYTH OF THE MANTLE DIAMONDS ORIGIN. I

**Tretiakova L.I.**  
Saint Petersburg Branch

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.041>

Согласно современным представлениям, наша Вселенная образовалась 12–20 миллиардов лет назад в результате Большого Взрыва. Солнечная система и Земля, как ее части, сформировались 4–4.5 миллиарда лет назад в результате рассеянного в окосолнечном пространстве газопылевого вещества и последующего его разогрева. Другой реальностью в космосе являются кометы, образующиеся при агрегации взрывов сверхновых галактических звезд или в гигантских молекулярных облаках. Состав комет – газы, пыль, скальные осколки планет и твердых звездных ядер. С течением времени, скорости движения комет уменьшаются, в связи с торможением испаряемых газов и межпланетного вещества, и они превращаются в астероиды, попадают в пояс астероидов, представляющий собой обломки самых примитивных железо-каменных планет (Хайдаров, 2008), которые обращаются вокруг Солнца между орбитами Марса и Юпитера (Маракушев, 2012). По другой гипотезе пояс астероидов сформировался в результате грандиозной космической катастрофы – столкновения гигантской галактической кометы с десятой планетой Солнечной системы Фаэтоном, что стало результатом разрушения последнего (Баренбаум, 2002, Люхин, 2017). Во время этих импактных столкновений в космосе и образовывались алмазы. При вертикальных столкновениях комет и астероидов с Землей воздействие ударного сверх-давления на горные породы мишени приводит к образованию кольцевых структур, которые выявляются на аэрокосмических снимках (Khaidarov, 2008, Космо-геологическая карта СССР). Кимберлитовые трубки образовались при вертикальном ударе тугоплавкого скального ударника, внедрившегося со скоростью ~ 200 км/сек в земные породы. Места космических ударов случайны, расположение кимберлитовых трубок не зависит от состава вмещающих пород, и их распределение на наиболее стабильных участках литосферы Земли – древних континентальных платформах, говорит о том, что последние, в отличие от океанов, имели больше шансов сохранить результаты бомбардировок. При наклонных ударах алмазоносных астероидов или комет происходит рассеяние алмазов на обширной территории в пределах ореола ударных выбросов (Lyukhin, 2017). Впоследствии эти алмазы могут концентрироваться в россыпях различного типа. Источники большинства россыпных месторождений алмазов на всех континентах до сих пор не найдены, несмотря на огромные и продолжительные усилия поисков, так как за основу поисков принимается ошибочная теория мантийного происхождения алмазов. Мелкие кометы при столкновении с атмосферой Земли, взрываются и испаряются над поверхностью планеты, теряя свои газо-водные оболочки. Пример такого явления – Тунгусский «метеорит», взорвавшийся над рекой Подкаменная Тунгуска в 1908 г. Одним из наиболее изученных проявлений, так называемых, «метаморфических» алмазов является месторождение Кумды-Коль и территориально близкие к нему проявления алмазов в С. Казахстане. Они образовались в результате наклонного столкновения с Землей, фрагментов распавшейся в земной атмосфере кометы (Третьякова, Люхин, 2016).

Миф об эндогенном происхождении кимберлитовых трубок, являющихся прорывом мантийного вещества на дневную поверхность Земли, разрушается многими фактами:

1) Кимберлитовые трубки на земной поверхности имеют овальную или эллипсоидную форму, в вертикальном разрезе их форма близка к конусу, выклинивающемуся на глубине не более нескольких километров (например, трубка Кимберли на глубине 1073 м, Де Бирс – 732 м, Премьер – 400 м.). Мощность литосферы от 5 км (под океанами) до 70 км (под платформами), следовательно, трубки не могут иметь контакта с мантией. С глубиной уменьшаются их площадь поперечного сечения, количество и размеры обломков. Они часто сопровождаются дайками, образующимися при разрыве слабых пластов литосферы.

2) Контакты на границе кимберлитового тела с вмещающими породами не имеют признаков изменения по причине очень быстрого вторжения ударника;

3) Ксенолиты в трубках имеют состав, как ударника, так и вмещающих пород;

4) “Возможность естественной кристаллизации алмаза определяется мгновенным нагревом углеводородов и/или оксидов углерода до температуры превращения в алмаз в естественном реакционном объеме, препятствующем улетучиванию газа. Мгновенный нагрев газообразных соединений углерода предполагает наличие градиента температуры, а отсутствие такого градиента в условиях мантии делает невозможным образование в мантии алмаза вне зависимости от давления” (Дигонский, 2013). Следовательно, импульсный нагрев углеродного вещества в природных условиях мог происходить только при импактном событии, при условиях высокого давления и возрастающей температуры, индуцированной быстрым сжатием пород мишени ударной волной за время, измеряемое микросекундами.

После импактного события происходило резкое повышение температуры и резкое падение давления, а затем постепенное понижение температуры на месте произошедшего события. Рост алмазов происходил в турбулентной среде, за счет сверхнасыщенного углеводородами и водой флюид-расплава, формирование алмазов происходило в три этапа: 1) ударного, 2) прогрессивного, 3) регрессивного метаморфизма.

### **Список литературы**

Баренбаум А.А., Галактика, Солнечная система, Земля. Соподчиненные процессы и эволюция. // М.: ГЕОС, 2002. 394 с.

Дигонский С.В. Газофазные процессы синтеза тугоплавких веществ //М.: Геос. 2013. 462 с.

Маракушев А.А. Происхождение алмаза и его гигантских кристаллов. // Электронное научное издание “Пространство и время”. 2012. 3(9).

Люхин А.М. Происхождение алмазов и кимберлитов // Урал. геол. журнал. 2017. № 6. 37–47.

Третьякова Л.И. Люхин А.М. Импактно-космогенно-метасоматическое происхождение микроалмазов месторождения Кумды-Коль, С. Казахстан // Отечественная Геология. 2016. № 2. С. 69 –77.

Третьякова Л.И., Люхин А.М. Примесные, дефектные центры и включения в алмазах - характеристики космогенно-импактно-метаморфогенно - метасоматической истории их – генезиса // Урал. геологический журнал. 2017. № 3. 43–73.

Хайдаров К.А. Происхождение и динамика ударного метаморфизма. // 2008. <http://bourabai.ru/impact.htm>

## ФАКТЫ, РАЗРУШАЮЩИЕ МИФ О МАНТИЙНОМ ГЕНЕЗИСЕ АЛМАЗОВ. II

Третьякова Л.И. (ltretia@gmail.com)

Санкт-Петербургское отделение

## FACTS THAT DESTROY THE MYTH OF THE MANTLE DIAMONDS ORIGIN. II

Tretiakova L.I.

Saint Petersburg Branch

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.042>

Доказательства не мантийного происхождения алмазов, получены автором при изучении нескольких тысяч природных и синтетических (HPHT, CVD) алмазов не разрушающими спектроскопическими (Раман, ФЛС, КЛС, ИКС) и микроскопическими методами и тщательном анализе литературных и полученных автором данных.

Доказательствами участия космогенно-импактных процессов и условий, ударно-активированного метаморфизма в генезисе природных алмазов являются:

1) Признаки ударного метаморфизма, которые в алмазе прослеживаются по параметрам полосы фундаментального колебания решетки алмаза интенсивной рамановской линии (РЛ), имеющей в идеальном алмазе максимум  $1332 \pm 0.5 \text{ см}^{-1}$  и полуширину  $1.65 \pm 0.02 \text{ см}^{-1}$ . Положение и ширина РЛ чувствительны к различным решеточным дефектам в алмазе, обусловленным преобразованием  $sp1 \rightarrow sp2 \leftrightarrow sp3$  фаз углерода и присутствием в алмазах многочисленных полиморфных модификаций углерода: карбинов, фуллеренов, неалмазного углерода, графита, лонсдейлита (Третьякова, Люхин, 2017). Образование гексагональной разновидности алмаза – лонсдейлита интерпретируется, как прямое твердофазное преобразование кубического алмаза по механизму кинетики, обусловленному вертикальным стрессом и усиливающейся температурой, индуцированной быстрым сжатием ударной волной (Решетняк, Езерский, 1990, Daulton et al., 1996, He N. et al., 2002).

2) Природные алмазы сохранили автографы благородных газов He, Ne, Ar, Kr, Xe, захваченных в космосе во время зарождения алмазов.  $^3\text{He}$  – изначальный компонент галактики (Huss G.R., 2005). Отношение  $^3\text{He}/^4\text{He}$  в природных алмазах варьирует в пределах ( $7 \times 10^{-1} - 8 \times 10^{-9}\%$ ), превышая значения отношений  $^3\text{He}/^4\text{He}$  внеземных источников – IDPs (частиц космической пыли) ( $> 10^{-4}\%$ ), солнечного ветра ( $4.3 \times 10^{-4}\%$ ), а также атмосферы Земли ( $1.4 \times 10^{-6}\%$ ), MORB (базальтов Средне-Атлантического хребта) ( $1.1 \times 10^{-5}\%$ ), OBI (базальтов океанических островов) ( $0.7 \times 10^{-4} \%$ ) (Huss, 2005). Благородные газы в природных алмазах активируются в решетке алмаза и кластерах не алмазного углеродного вещества «центральных включений».

3) Диапазоны значений изотопов углерода  $^{13}\text{C}$  в природных алмазах ( $-41$  до  $+5.0\%$ ) и нано-алмазах из хондритовых метеоритов ( $-31$  до  $-38 \%$ ) близки. Разнообразие модификаций углерода и состава его изотопов в природных алмазах позволяет допустить происхождение отдельных групп алмазов из разных или из смешанных источников углерода в образовавшейся смеси пород ударника и мишени.

4) ИК-активный водород в природных алмазах прослеживается по полосе  $3105 \text{ см}^{-1}$  колебания, связанного с высокой концентрацией дефектов дислокационного типа в плоскостях скольжения. Интенсивность полосы  $3105 \text{ см}^{-1}$  возрастает с понижением  $T$  до  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Уширение полосы в ее основании и появление полосы  $3123 \text{ см}^{-1}$  (NVH центр) предполагает период роста ПА в условиях, подобных синтезу CVD CA.

5) Азот присутствует в алмазах и матрице хондритовых метеоритов, астероидах, кометах, в виде разнообразных органических молекул. Органическое вещество составляет до 4 мас. % вещества Солнечной системы и представлено растворимой органикой (Remusat, 2015). Азот замещает углерод в решетке алмаза и образует N

дефекты, связанные с его прямой и обратной агрегацией (по этой причине определение возраста алмазов по агрегации N ошибочно), N-содержащие парамагнитные центры деформационного происхождения с разным количеством атомов N, C и вакансий и сложные центры Ni-N, Co-N, NVH (Третьякова, Люхин, 2017).

6) Одновременное присутствие в спектрах ФЛ ПА дефектов, образовавшихся при разных РТ (давление/температура) условиях их формирования: алмаз-лонсдейлит и  $sp1 \rightarrow sp2 \leftrightarrow sp3$  преобразования C-фаз  $> 2500$  К (условия ударного метаморфизма); (Ni-N)  $\sim 2500-1600$  К, (Co-N)  $\sim 1850-1750$  К, (Ti-Ti)  $\sim 1900-1600$  К, (Si-V)  $\sim 2200-1200-800$  К, радиационные центры  $\sim 1000-600$  К, отражающие изменяющиеся условия прогрессивного и регрессивного метаморфизма (Tretiakova, Lyukin, 2017).

7) Центральные части большинства ПА, формирующиеся в условиях ударного метаморфизма, имеют кубическую морфологию и обилие протогенетических «центральных» нано-включений, представленных взвешенным веществом.

8) Промежуточные кубо-октаэдрические зоны ПА, формируются в условиях прогрессивного метаморфизма. Расплав-флюид, в котором росли алмазы, состоял из минеральных фаз с различным содержанием несовместимых элементов, образовавшихся значительно раньше алмаза и захваченных алмазом, поэтому ассоциация минералов в кимберлитах представляет не парагенетическую ассоциацию, а парастерическую. Включения – минералы эклогитового и/или перидотитового типа и HP минералы – коэсит, муассанит, мейджорит, рингвудит, перовскит и др., нередко стекла – признак плавления; вокруг включений часто отмечаются дискоидные трещины, а сами включения как бы влетали в алмаз, оставляя за собой шлейф. Эти факты не позволяют говорить о сингенетичности включений в алмазах в этой зоне, и определять их возраст по включениям (Taylor et al., 2003). Включения сохраняют остаточное давление.

9) Краевые октаэдрические зоны кристаллов алмазов самые прозрачные и чистые, формировались в стабильной обстановке в насыщенном углеродом флюиде, состав эпигенетических минеральных включений отвечал условиям регрессивного метаморфизма и метасоматических преобразований минералов, формировавшихся параллельно с ростом алмазов. Включения представлены вторичными минералами и газовой-жидкими включениями гидрокарбонатного и гидрохлоридного составов, обогащенных щелочами и газами (N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, C, CH, CH<sub>4</sub>). Кристаллизация ПА проходила при понижающейся температуре и незначительном давлении по схеме кристаллизации CVD искусственных алмазов.

И так, алмазы, присутствующие в земной коре, образовались в результате ударных космогенно-импактных процессов, создавших условия ударно активированного, прогрессивного и регрессивного метаморфизма для роста алмазов.

### Список литературы

Дигонский С.В. Газофазные процессы синтеза тугоплавких веществ // М.: Геос. 2013. 462 с.

Решетняк Н.Б., Езерский В.А. Раман рассеяние света в ПА // Минер. 1990. № 5. С. 39-47.

Третьякова Л.И., Люхин А.М. Примесные, дефектные центры и включения в ПА – характеристики истории их генезиса // Урал. геолог. 2017. № 3. С. 43-73.

Daulton T.L. et al. Genesis of presolar diamonds. // GCA. 1996. 60. С. 4853-4872.

Remusat L. Organic in primitive meteorites // EMU Planetary Mineralogy. 2015. Vol 15. P. 33-65.

He H. et al. Direct transformation cubic-hexagonal diamond // Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 81. P. 610.

## ЛАНТАНОИДЫ ВО ФЛЮОРИТЕ ТУРУПЬИНСКОГО КОМПЛЕКСНОГО ПРОЯВЛЕНИЯ (СЕВЕРНЫЙ УРАЛ)

**Удоратина О.В.** (udoratina@geo.komisc.ru), **Козырева И.В.**, **Шуйский А.С.**  
Сыктывкарское отделение. Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН

## LANTHANIDES IN FLUORITES OF THE TURUPYA COMPLEX OCCURRENCE (NORTHERN URALS)

**Udoratina O.V., Kozyreva I.V., Shuisky A.S.**

Syktvykar Branch. Institute of Geology FRC Komi SC Ural Branch RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.043>

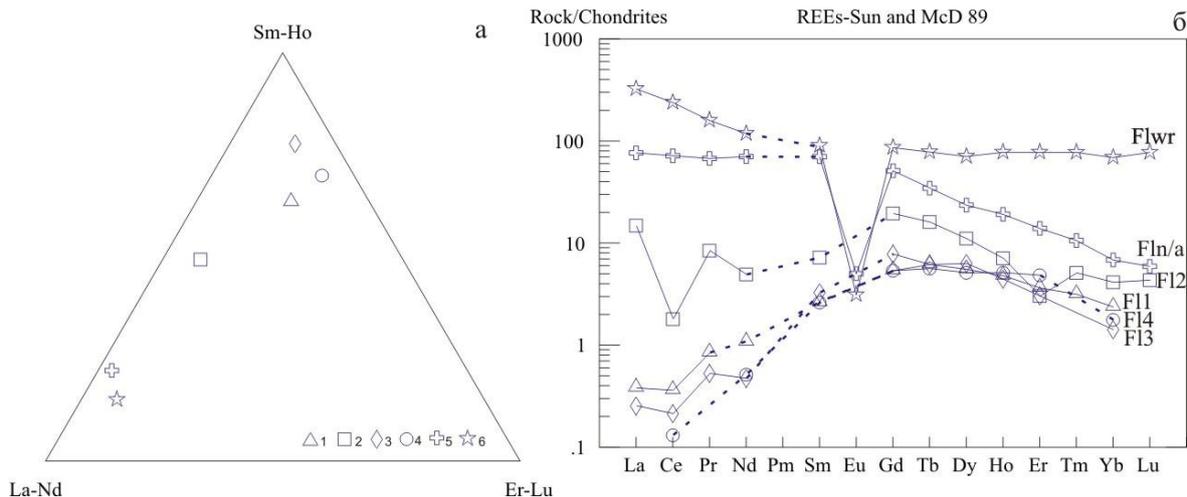
Флюорит является типоморфным минералом многих известных редкоземельно-редкометаллических месторождений севера Урала. Комплексное проявление Турупьинское в верховьях рр. Мал. Туяхланья и Бол. Турупья также характеризуется точечным развитием флюорита в рудных породах. Комплексное Be-Ta-Nb-TR Турупьинское проявление локализовано в слюдисто-кварц-альбитовых или слюдисто-карбонат-альбит-кварцевых сланцах. Ранее выявлены минералы-носители Be – генгельвин, эвклаз, фенакит; Nb – манганоколумбит, пироклор, REE – монацит, бастнезит. Установлено, что минералы приурочены к зоне щелочного метасоматоза, также предполагается связь с карбонатами. Турупьинское проявление структурно тяготеет к восточной краевой части Ляпинского антиклинория (Хартесско-Люльинская поперечно-уральская структура) и рассматривается как Турупьинский рудный узел Турупьинско-Маньхамбовской металлогенической зоны. По данным предшественников, данная разломная зона расположена в краевой части блока древних байкалит (Турупьинская кольцевая структура), перекрытых нижнепалеозойскими метаморфизованными отложениями.

Рудные породы слагают линзообразные тела, залегающие среди терригенно-глинистых пород нижней части польинской свиты ( $O_2-3pl$ ), метаморфизованных в эпидот-хлоритовой субфации зеленосланцевой фации. Возрастное положение рудовмещающей толщи подтверждено палеонтологическими находками в карбонатных линзах, наблюдаемых в составе отложений. Возраст оруденения установлен Ag-Ag методом по фенгиту (ферроалюмоселадониту) из рудных пород и составляет  $332.0 \pm 2.2$  млн лет. По монацитам из этих же прожилков получен возраст  $280.4 \pm 24.3$  (метод CHIME Th, U, Pb).

Авторами был изучен состав РЗЭ флюоритов из проявления Турупьинское (обр. 613) на Северном Урале. Данные по содержанию РЗЭ в единичных зернах из монофракции флюорита, выделенной из протоочки пробы, были получены методом LA-ICP-MS (ИГМ СО РАН, г. Новосибирск). Результаты исследований показаны на рис.

Типичная порода из рудной зоны – альбитизированный и окварцованный зеленый сланец по первично вулканогенно-осадочному субстрату. Границы линзообразных зон условные (выделены радиометрически) и визуализируются лишь по проявленному в сланцах окварцеванию и альбитизации. Тонкодисперсный рудный комплекс (бастнезит, колумбит, монацит) приурочен к маломощным слюдистым (фенгитовым) прожилкам в слюдисто-карбонат-кварц-альбитовых сланцах. Содержание F в породе может достигать 4000 г/т, благодаря присутствию F-апатита и флюорита.

Флюоритовые прожилки мощностью 1–5 мм развиваются параллельно сланцеватости в толще сланцев с карбонатными линзами польинской свиты средне-



**Рис.** Распределение РЗЭ во флюоритах и породе. А – диаграмма La-Nd-Sm-Ho-Er-Lu, б – спектры распределения РЗЭ. Условные обозначения: флюориты (F11-4, 1-4) – измерения методом LA-ICP-MS по единичным зернам монофракции; (Fln/a, 5) измерения методом нейтронной-активации монофракций флюорита и породы (Flwr, 7). Штрих-пунктир на б – данные (кроме Pm) ниже предела обнаружения в отдельных зернах (La, Sm, Eu).

позднего ордовика. Генезис флюорита рассматривается как гидротермально-метасоматический, низко-среднетемпературный (по присутствию фенгит-парагонита предполагаются и более высокотемпературные условия).

Порода – слюдисто-карбонат-кварц-альбитовый сланец с флюоритом – в целом характеризуется высоким содержанием РЗЭ ( $\Sigma_{\text{РЗЭ}}=378.5$  г/т). Характерно преобладание легких РЗЭ (рис. 1, а). Спектры распределения РЗЭ в породе характеризуются незначительным преобладанием легких РЗЭ над тяжелыми  $\text{La/Yb}=4.7$ , с четко проявленным европиевым минимумом  $\text{Eu/Eu}^*=0.04$  (рис. 1, б).

Содержания РЗЭ во флюорите, определенные методом нейтронной активации, ниже, чем в породе –  $\Sigma_{\text{РЗЭ}}=134.7$  г/т. Но в целом преобладают также легкие РЗЭ (рис. 1, а). Спектр РЗЭ в минерале аналогичен спектру РЗЭ в породе с характерным преобладанием легких РЗЭ ( $\text{La/Yb}=11.2$ ) и присутствием четко проявленного европиевого минимума  $\text{Eu/Eu}^*=0.08$  (рис. 1, б).

Содержания РЗЭ в отдельных зернах флюорита, определенные методом LA-ICP-MS показывают крайнюю неоднородность в составах. Содержания РЗЭ еще ниже:  $\Sigma_{\text{РЗЭ}}$  варьирует от 4.7 до 18.0 г/т, с преобладанием средних РЗЭ (рис.1, а). Распределение РЗЭ характеризуется другими спектрами: наблюдается обогащение тяжелыми РЗЭ относительно легких ( $\text{La/Yb}=0.16-3.6$ ), отсутствие европиевой аномалии (содержания Eu ниже предела обнаружения метода ( $<0.5$  г/т) рис. 1, б) и наблюдается присутствие цериевой отрицательной аномалии  $\text{Ce/Ce}^*=(0.59_{\text{F11}}, 0.16_{\text{F12}}, 0.55_{\text{F13}})$  и отрицательной аномалии по Er ( $\text{Er/Er}^*=0.5_{\text{F12}}$ ).

Таким образом, полученные новые данные обнаруживают крайне неравномерное распределение в отдельных зернах флюорита РЗЭ и свидетельствуют о накоплении средних РЗЭ во флюоритах Турупинского проявления (даже не при всех определяемых элементах), спектры имеют обратный вид, характерны низкие содержания легких и тяжелых лантаноидов и более высокие средних, а также наличие цериевой аномалии.

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ И ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ЛИТИЕВЫХ  
ПЕГМАТИТОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПАШКИ (ПРОВИНЦИЯ НУРИСТАН,  
АФГАНИСТАН)

Хамдард Н.<sup>1</sup> (nazifullahhandard@gmail.com)

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский горный университет

MINERAL COMPOSITION AND STRUCTURAL FEATURES OF LITHIUM  
PEGMATITES OF THE PASHKI DEPOSIT (NURISTAN PROVINCE, AFGHANISTAN)

**Hamdard N.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Saint Petersburg Mining University

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.044>

Месторождение Пашки (35°18'50" с.ш. и 70°54'28" в.д.), площадь залежей которого 2×3.5 км, открыто в 1971 году Л.Н. Россовским и Ш.Н. Нарбаевым и находится в Пашкинской долине (левый приток реки Парун). Оно располагается в пределах поля сподуменовых пегматитов Папрух. В районе месторождения развиты разнообразные по составу метаморфические породы верхнего триаса - сланцы кашмундской серии: мусковит-биотитовые гранатсодержащие, кварц-биотитовые гранат- и ставролитсодержащие, гранат-ставролитовые и биотит-амфиболовые.

Пегматиты месторождения Пашки представлены жильными телами разного состава: 1) альбитовыми с апатитом и редкими кристаллами берилла; 2) сподумен-микроклин-альбитовыми; 3) альбитовыми со сподуменом; 4) сподумен-альбит-микроклиновыми с поллуцитом (Россовский и Чмырев, 1977). Основным типом рудоносных пегматитовых жил является сподумен-микроклин-альбитовый. В пределах месторождения сподумен-микроклин-альбитовые пегматиты представлены двумя наиболее крупными жилами: № 1 и № 3. Также выделяется зона сближенных сподуменовых пегматитовых жил и прожилков, обозначаемая как пегматитовая зона №2.

В результате проведенных автором в 2022 году полевых исследований месторождения Пашки установлены следующие геологические и минералогические особенности пегматитов, дополняющие данные предыдущих исследователей (Mosazai et al., 2017; Abdullah et al., 2008; Abdullah et al., 1977; Rossovskiy, 1980; Россовский, Чмырев, 1977).

**Пегматитовая жила № 1.** Обнажена на дневной поверхности и прослеживается по простиранию на расстояние около 1 км. Крутопадающая, мощность варьирует от 7.5 до 60 м. Сложена в основном пегматитами двух разновидностей: 1) сподумен-микроклин-альбитовой – 80%; 2) сподумен-кварц-микроклиновой – 20%. Пегматиты обладают массивным или участково-зональным внутренним строением с широким распространением ветвящихся зон и гнезд крупнокристаллической пегматоидной структуры в средне- мелкокристаллической основной массе. Жила залегает в гранат-мусковит-биотитовых сланцах, которые содержат прослои известняков. Контакты жилы со сланцами секущие.

**Пегматитовая жила № 3.** Обнажена на дневной поверхности. Прослеживается по простиранию на расстояние около 600 м. Крутопадающая, мощность варьирует от 2 до 8 м. Состав в основном сподумен-микроклин-альбитовый. Характерна массивная и участково-зональная текстура, неравномернокристаллическая структура. Содержание сподумена варьирует от 15 до 20%. Жила имеет трубообразную форму и залегает в тонкослоистых кварц-биотитовых сланцах с гранатом и ставролитом.

**Пегматитовая зона №2.** Представлена серией небольших жил и прожилков сподумен-кварц-альбитового состава в гранат-ставролитовых, амфиболовых, биотит-амфиболовых сланцах и мраморизованных известняках. Мощность отдельных пегматитовых тел варьирует от 0,5 до 10 м, по простиранию прослеживаются на расстояние от 5 до 300 м. Отдельные пегматитовые тела располагаются либо эшелонированными сериями, либо соединяются друг с другом, образуя сложную сеть субпараллельных жил и прожилков. Морфология этих пегматитовых тел достаточно разнообразна: линзовидная, таблитчатая, ветвящаяся в виде «конского хвоста» и др. В данной пегматитовой зоне преобладают пегматиты сподумен-микроклин-альбитового состава (примерно, 50%), при этом менее распространены пегматиты сподумен-альбитового (20%), сподумен-кварц-микроклинного (15%) и альбитового (15%) состава.

В результате полевых работ и лабораторных минералогических исследований в составе вышеописанных пегматитов были диагностированы следующие минералы: кварц, микроклин, олигоклаз, альбит, мусковит, биотит, турмалин (шерл, дравит, рубеллит, полихромный турмалин), поллуцит, алмандин, спессартин, берилл, касситерит, танталит, титанит, а также Li-минералы – сподумен (кунцит, хидденит), петалит и лепидолит. Разнообразие минерального состава свидетельствует о сложном характере процесса формирования пегматитов данного месторождения, а также преимущественно их литиевой минеральной специализации.

**Заключение.** То, что ключевыми характеристиками сподуменсодержащих пегматитовых тел месторождения Пашки является жильная форма залегания, значительные мощность и протяженность по простиранию, разнообразный минеральный состав свидетельствуют о значительной практической значимости пегматитов. В виду того, что на сегодняшний день для Республики Афганистан литиевые минералы являются экономически важным экспортным минеральным сырьем, дальнейшие геологические исследования данного объекта целесообразно направлять на изучение особенностей внутреннего строения пегматитовых тел, их генетически обусловленную неоднородность и вертикальную зональность. Эти данные можно будет использовать для оценки масштаба развития процесса практически ценной литиевой минерализации в пегматитах месторождения, а также для определения поисковых и оценочных критериев проявлений литиевых пегматитов в регионе.

### **Список литературы**

Россовский Л. Н., Чмырев В. М.. Закономерности распространения редкометаллических пегматитов в Гиндукуше (Афганистан) // Международное геологическое обозрение, 1977. Т. 19. № 5. С. 511–520.

Россовский Л. Н. Месторождения драгоценных камней Афганистана // Геология рудн. месторожд. 1980. Т. 22. №. 3. С. 74–88.

Abdullah S. H., Chmyriov V. M., Dronov V. I. Geology and mineral resources of Afghanistan. 2008.

Abdullah S. et al. Mineral resources of Afghanistan: Kabul // Afghanistan, Republic of Afghanistan Geological and Mineral Survey. 1977.

Mosazai A. M., Yousufi A., Ahmadi H. The geological characteristics and economical importance of pegmatite belt of Afghanistan // Геология и охрана недр. 2017. № 4. С. 26–33.

# ОБРАЗОВАНИЕ КАРБОНАТНО-СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ ПРИ ПЛАВЛЕНИИ КАРБОНАТНО-СИЛИКАТНЫХ ПОРОД ИЗ ПИРОМЕТАМОРФИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА

**Чевычелов В.Ю.** (chev@iem.ac.ru), **Вирюс А.А.**, **Котельников А.Р.**  
Московское отделение. Институт экспериментальной минералогии РАН

## FORMATION OF CARBONATE-SILICATE MELTS AT THE MELTING OF CARBONATE-SILICATE ROCKS FROM THE COMBUSTION METAMORPHIC COMPLEX

**Chevychelov V.Yu., Viryus A.A., Kotelnikov A.R.**  
Moscow Branch. Institute of Experimental Mineralogy RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.045>

Представлены результаты экспериментов по плавлению мергелистого известняка из пирометаморфического комплекса Хамарин-Хурал-Хид при относительно высокой температуре, низком давлении и повышенном парциальном давлении CO<sub>2</sub>. Такие комплексы в Монголии формировались в процессах пирогенного метаморфизма и частичного плавления карбонатно-силикатных осадочных пород, вызванных природными подземными угольными пожарами (Савина и др., 2020; Peretyazhko et al., 2021; Калугин и др., 2005). Задачей наших экспериментальных исследований являлось определение условий образования карбонатно-силикатных пород, формирующихся в результате инконгруэнтного плавления известняка, содержащего около 40 мас.% пелитового материала. Химический состав, использованной в экспериментах карбонатно-силикатной породы MN-1423 (мас. %): 16.3 SiO<sub>2</sub>, 0.3 TiO<sub>2</sub>, 9.1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.8 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.4 FeO, 0.1 MnO, 1.9 MgO, 39.9 CaO, 2.6 Na<sub>2</sub>O, 0.3 K<sub>2</sub>O, 0.2 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 26.2 CO<sub>2</sub>, 1.5 H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>, 0.5 H<sub>2</sub>O<sup>-</sup>, 0.2 S<sub>tot</sub>, 0.2 SrO, 100.6 Σ. Минеральный состав этого образца следующий: кальцит (~59.5 мас.%), агрегаты мелилит + клинопироксен + нефелин, реже встречаются кварц, альбит-анортотлаз, плагиоклаз, циркон и др. (Peretyazhko et al., 2021).

В одну малую ампулу (4 мм×0.2 мм×18–20 мм) помещали порошок исследуемой карбонатно-силикатной породы (20–50 мг), а в другую малую ампулу – свежеприготовленный оксалат серебра Ag<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (30–40 мг). Малые незаваренные ампулы помещали внутри большой ампулы (10×0.2×50), которую затем заваривали. На первом низкотемпературном этапе опыта собранную таким образом конструкцию из трех ампул выдерживали при 120–130°C в течение 2–4 часов для разложения оксалата серебра по реакции Ag<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> → 2Ag + 2CO<sub>2</sub>↑. Второй высокотемпературный этап проводился на газовой бомбе при T = 1300 (1250)°C, P = 7–17 МПа. Его длительность составляла 5.5–6.5 часов. После опыта большая ампула была «раздута» за счет избыточной газовой фазы внутри. Опыт вскрывали следующим образом: (1) ампулу взвешивали, (2) ампулу замораживали в жидком азоте, (3) ампулу доставали из жидкого азота, прокалывали в ней несколько дырок и выдерживали на воздухе для нагрева до комнатной температуры, при этом из ампулы через дырки удалялась избыточная газовая фаза (CO<sub>2</sub>), (4) ампулу взвешивали, (5) ампулу нагревали до 100°C, при этом из ампулы через дырки удалялась жидкая фаза (H<sub>2</sub>O), (6) ампулу выдерживали на воздухе для охлаждения до комнатной температуры и взвешивали. После опыта твердые продукты анализировали методом рентгеноспектрального электронно-зондового анализа (РСЭЗА) с использованием энергодисперсионного и волнового рентгеновских спектрометров.

Вес газовой фазы, выделившейся из ампулы при вскрытии, изменялся от 10.5 до ~26.5 мг в зависимости от веса исходной шихты и оксалата серебра. Избыточная газовая фаза была представлена  $\text{CO}_2$ . Частично газовая фаза образовалась во время первого низкотемпературного этапа опыта за счет разложения оксалата серебра, а остальная часть на втором высокотемпературном этапе за счет разложения кальцита из исследуемой карбонатно-силикатной породы. Вес выделившейся из ампулы жидкой фазы (практически одна  $\text{H}_2\text{O}$ ), как и ожидалось, был крайне малым от 0.1 до 1.1 мг. Зная веса газовой ( $m_g$ ) и жидкой ( $m_l$ ) фаз, выделившихся из ампулы при вскрытии каждого опыта, мы оценили возможное количество как разложившегося ( $\text{Ca}_{l\text{decomposed}}$ ), так и сохранившегося ( $\text{Ca}_l$ ) кальцита в шихте после опыта. Во всех шести проведенных в разных условиях экспериментах получено примерно одинаковое количество неразложившегося кальцита в шихте ~18–25 мас.%. Это показывает, что использованная нами методика предварительного создания в ампуле повышенного давления  $\text{CO}_2$  за счет разложения оксалата серебра, к сожалению, не предотвращает разложения кальцита в шихте при параметрах опыта и большая часть исходного кальцита (~75-82 мас.%) разлагалась в течение опыта.

Твердые продукты экспериментов представлены следующими фазами: ларнит  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ; геленит(?)  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ; кальцит  $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ ; продукты закаливания карбонатно-щелочного расплава  $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})(\text{CO}_3, \text{SO}_4)$ ; три разновидности закалочных карбонатно-силикатных стекол (5<sub>а</sub>)  $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{Mg})(\text{CO}_3) \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , (5<sub>б</sub>)  $(\text{Ca}, \text{Na})(\text{CO}_3) \cdot \text{SiO}_2$  и (5<sub>в</sub>)  $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na})(\text{CO}_3, \text{SO}_4) \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ; периклаз  $(\text{Mg}, \text{Al})\text{O}$ ; алюминат магния  $\text{Mg}(\text{AlO}_2)_2$ ; фаза  $\text{Ca}_3\text{TiSiO}_7$ (?) и сульфид  $\text{CaS}$ . Физико-химические условия синтеза и устойчивости карбонатно-силикатных стекол и продуктов карбонатно-щелочного расплава могут представлять интерес с точки зрения возможности их образования в природных условиях. Полученные экспериментальные результаты показывают разные условия образования этих фаз. Так продукты закаливания карбонатно-щелочного расплава были обнаружены во всех опытах, а закалочные карбонатно-силикатные стекла были получены только в опытах, содержащих оксалат серебра, за счет разложения которого в них на первом этапе при относительно низкой температуре создавалось повышенное давление  $\text{CO}_2$ . Причем, если карбонатно-силикатный расплав (5<sub>а</sub>) устойчив при  $P_{\text{total}} \sim 12.1\text{--}12.5$  МПа и  $T \sim 1300^\circ\text{C}$ , то расплав (5<sub>б</sub>) был получен при  $P_{\text{total}} \sim 17.3\text{--}17.4$  МПа и  $T \sim 1250^\circ\text{C}$ , а расплав (5<sub>в</sub>) был синтезирован при  $P_{\text{total}} \sim 6.8\text{--}12.5$  МПа и  $T \sim 1300^\circ\text{C}$ . Используя методом РСЭЗА, мы оценили приблизительное содержание углерода в составе карбонатно-силикатного стекла (5<sub>а</sub>). Результаты показывают, что содержание оксида углерода составляет ~18.4 мас. % (волновой спектрометр, среднее по трем измерениям) и ~18.7 мас. % (ЭДС, среднее по шести измерениям), что близко к величине ~20.8 мас. %, определенной по дефициту общей суммы.

*Работа выполнена в рамках темы НИР ИЭМ РАН № FMUF-2022-0003.*

## Список литературы

Калугин В.М., Максимова Н.В., Нигматулина Е.Н., Сокол Э.В., Шарыгин В.В. Пирогенный метаморфизм. М.: Издание СО РАН, 2005. 307 с.

Савина Е.А., Перетяжко И.С., Хромова Е.А., Глушкова В.Е. Плавленные породы (клинкеры и паралавы) пирометаморфического комплекса Хамарин-Хурал-Хид, Восточная Монголия: минералогия, геохимия, процессы образования // Петрология. 2020. Т. 28. № 5. С. 482–510.

Peretyazhko I.S., Savina E.A., Khromova E.A. Low-pressure (> 4 MPa) and high-temperature (> 1250°C) incongruent melting of marly limestone: formation of carbonate melt and melilite-nepheline paralava in the Khramaryn-Khural-Khiid combustion metamorphic complex, East Mongolia // Contrib. to Mineral. Petrol. 2021. Vol. 176. No 5. P. 28.

## ГРОССМАНИТ В СА-АL-ВКЛЮЧЕНИЯХ УГЛИСТОГО ХОНДРИТА КАИНСАЗ

**Шарыгин В.В.**<sup>1,2</sup> (sharygin@igm.nsc.ru)

Западно-Сибирское отделение. <sup>1</sup>Институт геологии и минералогии СО РАН,  
<sup>2</sup>Уральский федеральный университет

## GROSSMANITE IN CA-AL-INCLUSIONS OF KAINSAZ CARBONACEOUS CHONDRITE

**Sharygin V.V.**<sup>1,2</sup>

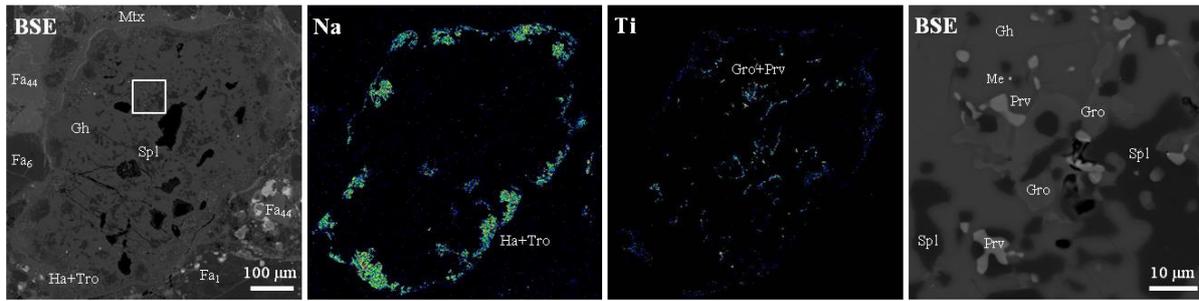
West Siberian Branch. <sup>1</sup>Institute of Geology and Mineralogy Siberian Branch B RAS, <sup>2</sup>Ural Federal University

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.046>

Высоко-Са-Аl включения (CAIs) в углистых хондритах представляют собой продукты самой ранней эволюции в Солнечной системе. Такие включения содержат редкие и специфические тугоплавкие минералы, включая гроссманит, Ti<sup>3+</sup>-содержащий клинопироксен CaTi<sup>3+</sup>AlSiO<sub>6</sub> (Ma, Rossman, 2009). На данный момент гроссманит и Са-Аl-клинопироксены, обогащенные гроссманитовым миналом, были обнаружены в нескольких углистых хондритах: Allende CV3, Efremovka CV3, Axtell CV3, Ivuna C11, Vigarano CV3 и Winchcombe CM2 (Ma, Rossman, 2009; Dowty, Clark, 1973; Simon et al. 1999; Frank et al., 2011; Han et al., 2015; Ma et al., 2022; Martin et al., 2023). Данное сообщение посвящено находки гроссманита в CAIs из углистого CO3.2 хондрита Каинсаз, падение которого произошло 13 сентября 1937 в республике Татарстан (Селиванов, 1941).

Метеорит Каинсаз имеет ярко выраженную хондритовую структуру. Хондры и их фрагменты и другие минеральные ассоциации (AOAs, IOGs, металл-сульфидные нодулы и CAIs, размер – 30–600 μm) примерно составляют 85-90 об.%. Тонкозернистый матрикс (около 10–15 об.%) сильно изменен и содержит вторичные силикаты, Fe-гидроксиды и очень мелкие (до 5 μm) фрагменты оливина, геденбергита и CAIs. В целом, минералогия и петрография метеорита Каинсаз изучены достаточно хорошо (Ahren et al., 1973; Holmberg, Hashimoto, 1992 и др. работы). Среди хондр наиболее распространены PO и POP, другие типы хондр (BO, RP, PP и CC) встречаются редко. Ассоциации CAIs чрезвычайно редки в метеорите Каинсаз. В них выявлены следующие минеральные ассоциации: хибонит + кушироит + перовскит; хибонит + шпинель + анортит + перовскит + низко-Са пироксен + диопсид; геленит+ шпинель + перовскит + гроссманит; хибонит + шпинель + гроссманит; диопсид + шпинель + гроссманит; шпинель + перовскит. Помимо ключевых минералов в таких CAIs могут также присутствовать камасит, тэнит, троилит, Na-фоид (гаюин ?), ильменит (?) и PGE-содержащие сплавы (гексаферрум, гексамолибден) (рис.). Следует отметить, что ассоциация гаюин-троилит характерна только для внешних зон геленитсодержащих CAIs и, по-видимому, представляет собой специфическую оболочку Варка-Ловеринга (Wark-Lovering rim).

Гроссманит образует зерна до 15 μm обычно в центральных и срединных, реже в краевых частях CAIs. Согласно взаимоотношениям минералов он кристаллизовался позже или совместно со шпинелью, хибонитом и перовскитом, но раньше геленита (Рис. 1). Вариации состава гроссманита из метеорита Каинсаз (в мас.%): SiO<sub>2</sub> – 22.8-27.6; TiO<sub>2</sub>tot – 16.5-22.0; ZrO<sub>2</sub> – 0.3-0.5; V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1.2-2.2; Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0.9-3.8; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 23.0-29.0, FeO – 0.2-0.4; MgO - 1.9-3.7; СаО – 24.3-24.6. Эмпирическая формула для наиболее титанистого состава соответствует



**Рис.** Гроссманитсодержащее CAI в CO<sub>3.2</sub> хондрите Каинсаз, BSE фотографии и элементные карты по Na и Ti. Символы: Gh – геленит; Spl – шпинель; Mtx – матрикс; Ha+Tro – гаюинтроилитовая оторочка вокруг CAI (Wark-Lovering rim ?); Fa<sub>1-44</sub> – количество фаялитового минала в оливине; Gro – гроссманит; Prv – перовскит; Me – (Mo, Ir, Ru, Ni, Os)-сплав (гексамолибден ?).

$\text{Ca}_{1.0}(\text{Ti}^{3+}_{0.41}\text{Ti}^{4+}_{0.23}\text{Al}_{0.16}\text{Mg}_{0.11}\text{V}_{0.04}\text{Sc}_{0.03}\text{Zr}_{0.01}\text{Fe}^{2+}_{0.01})(\text{Al}_{1.12}\text{Si}_{0.88})\text{O}_6$ . В пределах конкретных CAIs вариации состава гроссманита незначительны.

Следует отметить, что в некоторых CAIs составы Ca-Al-пироксенов имеют более низкие концентрации TiO<sub>2</sub>tot (<10 мас.%) и соответствуют серии диопсид-кушироит-гроссманит.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ИГМ СО РАН (госзадание № 122041400312-2) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития УрФУ в соответствии с программой стратегического академического лидерства "Приоритет-2030".*

### Список литературы

- Селиванов Л.С. О падении каменного метеорита Каинсаз // Метеоритика. 1941. Вып. 1. С. 63–69.
- Ahrens L.H., Willis J.P., Erlank A.J. The chemical composition of Kainsaz and Efremovka // Meteoritics. 1973. Vol. 8(2). P. 133–139.
- Dowty E., Clark J.R. Crystal structure refinement and optical properties of a Ti<sup>3+</sup>-fassaite from the Allende meteorite. // American Mineralogist. 1973. Vol. 58. P. 230–242.
- Frank D., Zolensky M., Martinez J., Mikouchi T., Ohsumi K., Hagiya K., Satake W., Le L., et al. A CAI in the Ivuna CI1 Chondrite // 42nd LPSC. 2011. Abst. #2785.
- Han J., Keller L.P., Needham A.W., Messenger S., Simon J.I. Microstructural investigation of a Wark-Lovering rim on a Vigarano CAI // Meteoritics and Planetary Science. 2015. Vol. 50(S1). Abstract #5243.
- Holmberg B.B., Hashimoto A. A unique, (almost) unaltered spinel-rich fine-grained inclusion in Kainsaz // Meteoritics. 1992. Vol. 27(2). P. 149–153.
- Ma C., Rossman G.R. Grossmanite, CaTi<sup>3+</sup>AlSiO<sub>6</sub>, a new pyroxene from the Allende meteorite // American Mineralogist. 2009. Vol. 94. P. 1491–1494.
- Ma C., Beckett J.R., Tissot F.L.H., Rossman G.R. New minerals in type A inclusions from Allende and clues to processes in the early solar system: Paqueite, Ca<sub>3</sub>TiSi<sub>2</sub>(Al, Ti, Si)<sub>3</sub>O<sub>14</sub>, and burnettite, CaVAlSiO<sub>6</sub> // Meteoritics and Planetary Science. 2022. Vol. 57. P. 1300–1324.
- Martin P-E.M.C., King A.J., Spratt J., Daly L., Lee M.R. Chemical and crystallographic characterisation of a grossmanite-bearing calcium-aluminium-rich inclusion within the Winchcombe CM2 carbonaceous chondrite // 54<sup>th</sup> LPSC. 2023. Abstract #2882.pdf.
- Simon S. B., Davis A.M., Grossman L. Origin of compact type A refractory inclusions from CV3 carbonaceous chondrites // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1999. Vol. 63. P. 1233–1248.

# МИНЕРАЛЫ ГРУППЫ ЦИРКОНОЛИТА В КАРБОНАТИТАХ ЩЕЛОЧНОГО МАССИВА БЕЛАЯ ЗИМА, ВОСТОЧНЫЙ САЯН

Шарыгин В.В. (sharygin@igm.nsc.ru)

Западно-Сибирское отделение. Институт геологии и минералогии СО РАН

## ZIRCONOLITE-GROUP MINERALS IN CARBONATITES OF THE BELAYA ZIMA ALKALINE MASSIF, EAST SAYAN

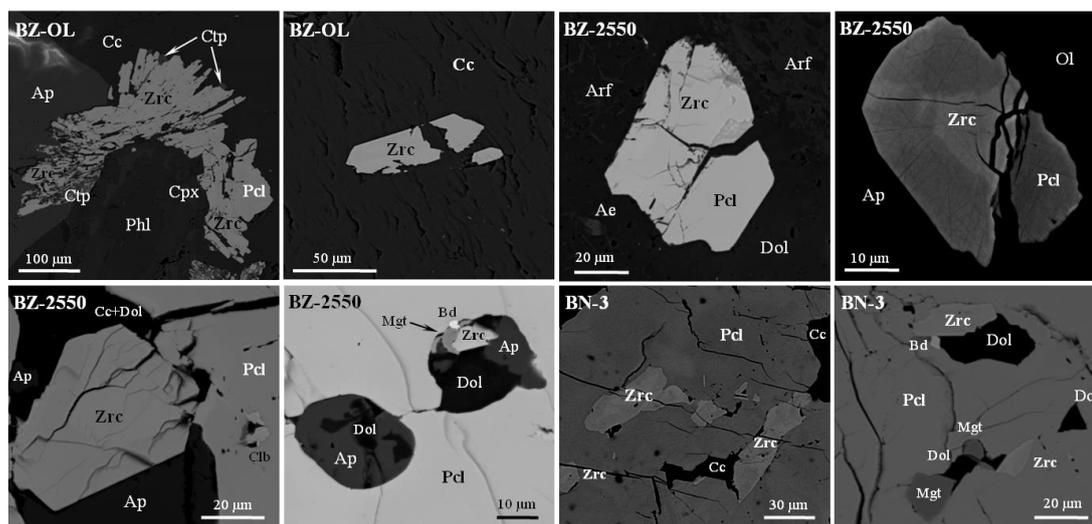
Sharygin V.V.

West Siberian Branch. Institute of Geology and Mineralogy Siberian Branch RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.047>

Минералы группы цирконолита являются редкими акцессорными фазами и наиболее характерны для  $\text{SiO}_2$ -недосыщенных щелочных пород и карбонатитов (Бородин и др., 1960; Williams, Gieré, 1996; Gieré et al., 1998; Bulakh et al., 1999 и др.). В группу цирконолита, по-видимому, следует относить три политипных модификации цирконолита с общей формулой  $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$  (цирконолит-3О, цирконолит-2М и цирконолит-3Т), циркелит  $(\text{Ca,Th,REE})\text{Zr}(\text{Ti,Nb})_2\text{O}_7$ , рентгеноаморфные цирконолиты (Bayliss et al., 1989), лаахит  $(\text{Ca,Mn})_2(\text{Zr,Mn})_2\text{Nb}_2\text{TiFe}^{2+}\text{O}_{14}$ , ноггератит-(Ce)  $(\text{Ce,Ca})_2\text{Zr}_2(\text{Nb,Ti})(\text{Ti,Nb})_2\text{Fe}^{2+}\text{O}_{14}$  и стефанвейсит  $(\text{Ca,REE})_2\text{Zr}_2(\text{Nb,Ti})(\text{Ti,Nb})_2\text{Fe}^{2+}\text{O}_{14}$  (Chukanov et al., 2014; 2018; 2019).

В кальцитовых карбонатитах массива Белая Зима цирконолиты являются акцессорными фазами. Они встречаются преимущественно в составе моно- или полифазных включений во флюоркальциопирохлоре, реже в других минералах, и в основной массе породы в виде одиночных кристаллов или их сростков с пирохлором (рис.). В проходящем свете цирконолиты достаточно четко отличаются от



**Рис.** Минералы группы цирконолита в основной массе породы (верхний ряд) и во включениях в флюоркальциопирохлоре (нижний ряд), кальцитовые карбонатиты Белозиминского щелочного массива (BSE фотографии). Zrc – Nb-Fe-содержащие цирконолиты; Pcl – флюоркальциопирохлор; Ap – гидроксил-фторапатит; Cc – кальцит; Phl – флогопит; Cpx – клинопироксен (от диопсида до эгирина); Ctp – Na-Zr-H<sub>2</sub>O-силикат (катаплеит ?); Dol – доломит; Arf – магнезиоарфведсонит; Ae – эгирин; Ol – форстерит; Mgt – магнетит; Bd – бадделейт; Clb – колумбит-(Fe).

флюоркальциопирохлора по красно-коричневому цвету.

Получены новые данные по составу минералов группы цирконолита из кальцитовых карбонатитов массива Белая Зима (В. Саян). Эти минералы имеют специфический состав и обогащены  $Nb_2O_5$  и  $FeO_t$ , что отмечалось в ранних работах (Гайдукова и др., 1964; Пожарицкая и др., 1966; Шарыгин и др., 2016). В целом средний состав цирконолитовых фаз в зависимости от типа карбонатита существенно варьирует (расчет формулы на 8 катионов и 14 кислородов): BZ-OL ( $n=12$ , карбонатит содержит Na-Fe-Mg-силикаты, ильменит и обеднен пирохлором)  $(Ca_{1.85}REE_{0.13}Na_{0.00}Th_{0.01}Mn_{0.00}Y_{0.01})_2.0Zr_{1.93}Nb_{1.37}Ti_{1.68}Fe^{3+}_{0.51}Fe^{2+}_{0.38}Mn_{0.08}Mg_{0.06}O_{14}$ ; BZ-2550 ( $n=100$ , карбонатит обогащен пирохлором, магнетитом и цирконом)  $(Ca_{1.75}REE_{0.16}Na_{0.01}Th_{0.03}Mn_{0.05}Y_{0.01})_2.0Zr_{1.95}Nb_{1.81}Ti_{1.16}Fe^{2+}_{0.77}Fe^{3+}_{0.15}Mn_{0.09}Mg_{0.07}O_{14}$ ; BN-3 ( $n=30$ , карбонатит обогащен пирохлором, магнетитом и цирконом)  $(Ca_{1.75}REE_{0.17}Na_{0.00}Th_{0.01}Mn_{0.06}Y_{0.01})_2.0Zr_{2.00}Nb_{1.77}Ti_{1.19}Fe^{2+}_{0.73}Fe^{3+}_{0.18}Mn_{0.07}Mg_{0.05}O_{14}$ .

Таким образом, два типа составов Nb-Fe-цирконолитов были выявлены в кальцитовых карбонатитах Белозиминского щелочного массива: «лаахит»  $Ca_2Zr_2Nb_2TiFe^{2+}O_{14}$  и «Nb- $Fe^{3+}$ -цирконолит»  $Ca_2Zr_2NbTi_2Fe^{3+}O_{14}$ , при этом концентрация REE-минералов не превышает 15 мол.%. Характер химической зональности индивидуальных зерен этих фаз указывает на их взаимоотношения посредством гетеровалентного изоморфизма  $Nb^{5+} + Fe^{2+} \leftrightarrow Ti^{4+} + Fe^{3+}$ . «Nb- $Fe^{3+}$ -цирконолит» характерен для пироксен-амфиболовых разновидностей карбонатитов вблизи контакта с силикатными породами массива (Пожарицкая и др., 1966), а «лаахит» присутствует в карбонатитах с высоким содержанием пирохлора (центральная часть массива). К сожалению, какие-либо структурные данные для этих фаз не удалось получить из-за их рентгеноаморфности.

Следует отметить, что «Nb- $Fe^{3+}$ -цирконолит» в будущем возможно станет новым минеральным видом группы цирконолита с идеальной формулой  $Ca_2Zr_2NbTi_2Fe^{3+}O_{14}$ . Предпосылки для этого есть, ранее в карбонатитах и фоскоритах Ковдорского массива был выявлен близкий по составу «ниобоцирконолит» (Williams, 1996).

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 23-17-00098, сканирующая микроскопия, микрозонд, LA-ICP-MS) и государственного задания ИГМ СО РАН (№ 122041400312-2, № 122041400241-5, оптическая микроскопия, Рамановская спектроскопия, структурные исследования).*

## Список литературы

- Бородин Л.С., Быкова А.В., Капитонова Т.А., Пятенко Я.А. Новые данные для цирконолита и его ниобиевой разновидности // ДАН СССР. 1960. Т. 134. С. 1188-1192.
- Гайдукова В.С., Сидоренко Г.С., Яковлевская Т.А. Новые данные о циркелите // Минерал. сб. Львовского университета. 1964. № 17.
- Пожарицкая Л.К., Павлинский Г.В., Развозжаева Э.А., Самойлов В.С. О циркелите одного из карбонатитовых массивов // Особенности петрологии, минералогии и геологии карбонатитов Восточной Сибири. М.: Наука. 1966. С. 109-120.
- Шарыгин В.В., Дорошкевич А.Г., Хромова Е.А. Nb-Fe-минералы группы цирконолита в кальцитовых карбонатитах Белозиминского массива (Восточный Саян) // Минералогия. 2016. № 4. С. 3-18.
- Bayliss P., Mazzi F., Munno R., White T.J. Mineral nomenclature: zirconolite // Mineralogical Magazine. 1989. Vol. 53. P. 565-569.
- Bulakh A.G., Nesterov A.R., Onastashenko J.F. Crystal morphology and intergrowths of calzirtite  $Ca_2Zr_5Ti_2O_{10}$ , zirkelite  $(Ti,Ca,Zr)O_{2-x}$ , zirconolite  $CaZrTi_2O_7$  in phoscorites and carbonatites of the Kola Peninsula (Russia) // N. Jb. Mineral. Mh. 1999. №1. P. 11-20.

Chukanov N.V., Krivovichev S.V., Pakhomova A.S., Pekov I.V., Schäfer C., Viggasina, M.F., Van K.V. Laachite,  $(\text{Ca,Mn})_2\text{Zr}_2\text{Nb}_2\text{TiFeO}_{14}$ , a new zirconolite-related mineral from the Eifel volcanic region, Germany // *European Journal of Mineralogy*. 2014. Vol. 26. P. 103–111.

Chukanov N.V., Zubkova N.V., Britvin S.N., Pekov I.V., Viggasina M.F., Schäfer C., Ternes B., Schüller W., Polekhovskiy Y.S., Ermolaeva V.N., Pushcharovskiy D.Yu. Nöggerathite-(Ce),  $(\text{Ce,Ca})_2\text{Zr}_2(\text{Nb,Ti})(\text{Ti,Nb})_2\text{Fe}^{2+}\text{O}_{14}$ , a new zirconolite-related mineral from the Eifel volcanic region, Germany // *Minerals*. 2018. Vol. 8. Article 449.

Chukanov N.V., Zubkova N.V., Pekov I.V., Viggasina M.F., Polekhovskiy Y.S., Ternes B., Schüller W., Britvin S.N., Pushcharovskiy D.Yu. Stefanweissite,  $(\text{Ca,REE})_2\text{Zr}_2(\text{Nb,Ti})(\text{Ti,Nb})_2\text{Fe}^{2+}\text{O}_{14}$ , a new zirconolite-related mineral from the Eifel paleovolcanic region, Germany // *Mineralogical Magazine*. 2019. Vol. 83(4). P. 607–614.

Gieré R., Williams C.T., Lumpkin G.R. Chemical characteristics of natural zirconolite // *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.* 1998. Vol. 78. P. 432–459.

Williams C.T. The occurrence of niobian zirconolite, pyrochlore and baddeleyite in the Kovdor carbonatite complex, Kola Peninsula, Russia // *Mineralogical Magazine*. 1996. Vol. 60. P. 639–646.

Williams C.T., Gieré R. Zirconolite: a review of localities worldwide, and a compilation of its chemical compositions // *Bull. Natural History Museum London (Geology)*. 1996. Vol. 52. P. 1–24.

# ЭЛЕМЕНТЫ-ПРИМЕСИ В ОЛИВИНЕ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ПОРОД: ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МАГМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Шишкина Т.А. (t.shishkina@geokhi.ru), Аносова М.О., Мигдисова Н.А.,  
Сушевская Н.М.

Московское отделение. Институт геохимии и аналитической химии РАН

## TRACE ELEMENTS IN OLIVINE OF VOLCANIC ROCKS: APPLICATION TO THE STUDY OF MAGMATIC SYSTEMS

Shishkina T.A., Anosova M.O.<sup>1</sup>, Migdisova N.A., Sushchevskaya N.M.

Moscow Branch. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.048>

Изучены вкрапленники оливина из вулканических пород разных геологических обстановок: островодужные базальты, базальты срединно-океанических хребтов (СОХ), высокощелочные породы континентального вулканизма. Для определения содержаний элементов-примесей (Cu, Zn, Co, Ni, Mn, Cr, Sc, V, Ca, Ti, Al) в оливине опробована методика количественного локального анализа с использованием масс-спектрометрии индуктивно-связанной плазмы с лазерной абляцией (LA-ICP-MS) в ГЕОХИ РАН (Шишкина и др., 2023).

Содержания ряда элементов (Ni, Co, Mn, Cr, Sc, Zn) закономерно изменяются в ходе эволюции состава оливина, при этом поля концентраций этих элементов в оливине из разных обстановок перекрываются. В то же время содержания некоторых элементов (Ca, Al, Ti, V, Cu) принципиально различаются между оливинами разных геологических обстановок (рис.).

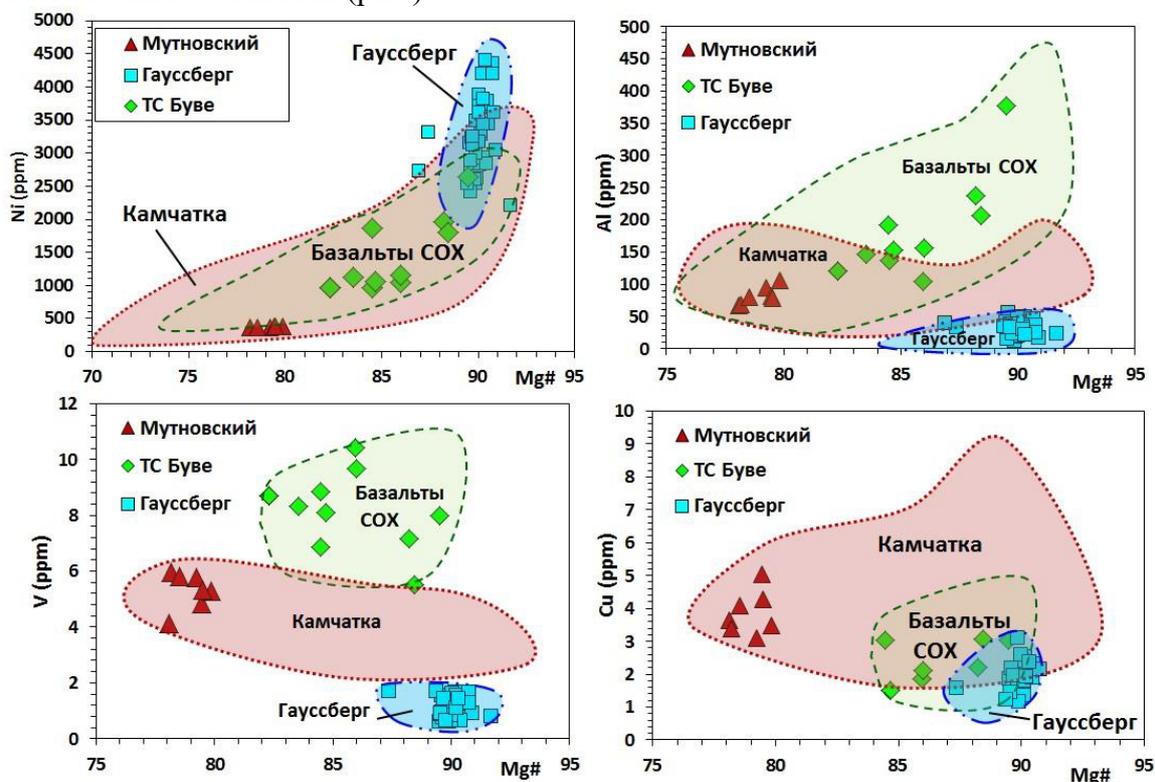


Рис. Составы оливина из вулканических пород разных объектов и геологических обстановок. Значки - данные авторов. Поля – литературные данные (Шишкина и др., 2023)

Содержания меди в оливине океанических толеитов и высокощелочных континентальных вулканитов составляют 1–3 ppm, что систематически ниже содержаний меди в оливине островодужных базальтов (3–9 ppm), что соотносится с приуроченностью месторождений меди к вулканическим районам в активных континентальных окраинах. Концентрации ванадия в оливине базальтов СОХ выше, чем в островодужных и щелочных континентальных, что может быть связано с относительно более восстановленными условиями кристаллизации, способствующими вхождению  $V^{3+}$  в структуру оливина.

Определены вариации коэффициентов распределения элементов-примесей между оливином и силикатным расплавом ( $D_{\text{element}}^{\text{Ol/M}}$ ) для вулканитов Камчатки, тройного сочленения Буве и Гауссберга. Продемонстрировано, что необычно высокие значения  $D_{\text{Ni}}^{\text{Ol/M}} = 50\text{--}150$ , выявленные ранее для лампроитов вулкана Гауссберг, указывают на несоответствие состава закалочного стекла составу равновесного расплава для вкрапленников оливина. При использовании валовых составов пород Гауссберга, получены значения  $D_{\text{Ni}}^{\text{Ol/M}} = 11\text{--}21$ , соответствующие экспериментальным оценкам для высококалийных пород.

С использованием нескольких оксигарметров, основанных на распределении ванадия между сосуществующими оливином и расплавом (Canil and Fedortchouk, 2001; Mallmann and O'Neill, 2013; Shishkina et al., 2018) оценены окислительно-восстановительные условия кристаллизации изученных пород. Значения составили: от QFM+0.6 до QFM+1.5 – для океанических толеитов района тройного сочленения Буве (Южная Атлантика), от QFM+1.5 до QFM+2.4 – для вулкана Мутновский (Камчатка). Оценки окислительно-восстановительных условий кристаллизации высокощелочных пород вулкана Гауссберг значительно варьируют в зависимости от выбранной модели: от QFM +0.2 до QFM+4.8, что может быть связано с сильным эффектом содержания  $K_2O$  в расплаве, заложенным в одну из моделей.

Новые аналитические данные подтвердили возможность использования содержаний элементов-примесей в оливине для характеристики и оценки условий формирования магматических систем из разных геологических обстановок. Кроме того, выявлена необходимость проведения дополнительных экспериментальных исследований по распределению элементов-примесей (в частности, ванадия) между оливином и расплавом для высокощелочных систем.

*Работа выполнена по Госзаданию ГЕОХИ РАН.*

## Список литературы

Шишкина Т.А., Аносова М.О., Мигдисова Н.А., Портнягин М.В., Сущевская Н.М., Батанова В.Г. Элементы-примеси в оливине вулканических пород: использование для изучения магматических систем // Геохимия. 2023. № 68 (1). С. 3–26.

Canil D., Fedortchouk Y. Olivine-liquid partitioning of vanadium and other trace elements, with applications to modern and ancient picrites // Canadian Mineralogist. 2001. Vol. 39. P. 319–330.

Mallmann G., O'Neill H.St.G. Calibration of an empirical thermometer and oxybarometer based on the partitioning of Sc, Y and V between olivine and silicate melt // Journal of Petrology. 2013. Vol. 54 (5). P. 933–949.

Shishkina T.A., Portnyagin M.V., Botcharnikov R.E., Almeev R.R., Simonyan A.V., Garbe-Schönberg D., Schuth S., Oeser M., Holtz F. Experimental calibration and implications of olivine-melt vanadium oxybarometry for hydrous basaltic arc magmas // American Mineralogist. 2018. Vol. 103. P. 369–383.

## МНОГООБРАЗИЕ ИМПАКТНЫХ АЛМАЗОВ

**Шумилова Т.Г.** (shumilova@geo.komisc.ru), **Уляшев В.В., Исаенко С.И.**  
Институт геологии им. академика Н.П.Юшкина ФИЦ Коми НЦ УрО РАН

### VARIETY OF IMPACT DIAMONDS

**Shumilova T.G., Ulyashov V.V., Isaenko S.I.**

Syktvkar Branch. Yushkin Institute of Geology FRC Komi SC Ural Bbranch RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.049>

Первые импактные алмазы были найдены в 60-х годах XX века на Украине в россыпях, генезис их долгое время был неясен, однако, все же высказывались предположения об их космогенном происхождении (Кашкаров, Полканов, 1964; Полканов, 1967). В самом начале 70-х годов В.Л.Масайтисом впервые были обнаружены коренные источники импактных алмазов в одном из крупнейших метеоритных кратеров – Попигайской астроблеме (Красноярский край, Россия) (Масайтис и др., 1972). История их открытия носила почти детективный характер, и только благодаря настойчивости В.Л. Масайтиса и его соратников были открыты уникальные по своим запасам месторождения импактных алмазов Скальное и Ударное. Эти необычные алмазы были сформированы в виде алмазных параморфоз по графиту, содержащемуся в гнейсах мишени. Впоследствии апографитовые алмазы были обнаружены и в других астроблемах – Пучеж-Катунская (Россия), Рис (Германия), Садбери (Канада) и других (Вальтер и др., 1992; Масайтис и др., 1998 и др.).

Немногим позднее открытия попигайских апографитовых алмазов в Гигантской Карской астроблеме диаметром около 65 км (НАО, ЯНАО, Россия) были обнаружены апоугольные алмазы, образовавшиеся по рассеянному в осадочных породах мишени углеродистому веществу (Езерский, 1982). Эти алмазы представляют собой микрочастицы преимущественно в виде обломков с величиной, как правило, первые десятки-сотни микрометров, характеризуются нанокристаллической структурой с размерами кристаллитов порядка 30-50 нм, наследуют геохимическую специфику от углеродистого вещества (Shumilova et al., 2020).

Полной неожиданностью стало открытие алмазных фоссилий – новой разновидности импактных алмазов, получивших название «карит» по месту первой находки на р. Кара (Пай-Хой) (Shumilova et al., 2020). Алмазные фоссилии являются ультрамикроскопическими, характеризуются кристаллитами величиной 2-5 нм. Отличительной особенностью карита является сохранение идеальных деталей клеточной микроморфологии, а также, присутствие реликтовых структурных фрагментов лигнина и целлюлозы. С применением комплекса современных высокоразрешающих методов исследований нами установлены основные типоморфные особенности апоугольных алмазов и фазовое состояние новообразованных сопутствующих углеродных фаз. Предложен механизм формирования апоугольных импактных алмазов с двухстадийным преобразованием вещества углей – высокобарный пиролиз и локально диффузионная кристаллизация (реконструктивное диффузионное превращение).

Разновидности импактных алмазов существенно продвигают наше понимание о многообразии проявлений самородного углерода в природе. В то же время остаются нерешенными вопросы, как в отношении фундаментальной науки, так и относительно возможных практических приложений. С точки зрения минералогии импактные алмазы являются уникальным природным материалом, образовавшимся при экстремально

высоких давлениях. Имеется целый ряд актуальных вопросов, связанных с образованием сопутствующих импактным алмазам слабоупорядоченных углеродных веществ, таких как стеклоподобный углерод, карбин, алмазоподобный углерод. До сих пор еще ведется дискуссия относительно лонсдейлита, образующего межслоевые наноразмерные дефекты в кубическом алмазе импактного происхождения. Кроме того, стоит на повестке вопрос об импактном происхождении карбонадо, так как целый ряд факторов на это указывает, в том числе структурные особенности апоугольных алмазов и алмазных фоссилий. Обладая огромными запасами импактных алмазов, Попигайская астроблема привлекает большое внимание. В настоящее время предпринимаются активные попытки вовлечь данный уникальный объект в практическое использование (Afanasiev et al., 2019). Что касается Карского импактного кратера с его весьма необычными алмазами, то новая разновидность алмаза существенно повышает алмазный потенциал астроблемы, но еще требует дополнительных более глубоких исследований с выяснением физических свойств необычных ультрамикроскопических алмазов. Обнаружение алмазных фоссилий может быть новым критерием импактного процесса для многих кратеров дискуссионного происхождения, что имеет важное значение для моделирования импактного процесса конкретных объектов и планетарной геологии в целом, а также для развития астробиологических гипотез происхождения жизни на Земле.

Что же касается выявленных новых углеродных веществ, сопутствующих импактным алмазам, таких как высокобарный углеродный полимер, алмазоподобный углерод и карбин, то эти вещества еще предстоит глубоко понять. Анализ алмазов и ассоциируемых с ними углеродных веществ в импактных объектах указывает на то, что широкий диапазон экстремальных условий и неравновесность протекания ударного процесса определяют широкий спектр разных углеродных материалов, образующихся из разных стартовых углеродсодержащих веществ. На примере импактных объектов природа подсказывает нам на потенциально возможные новые высокотехнологичные материалы.

### Список литературы

- Вальтер А.А., Еременко Г.К., Квасница В.Н., Полканов Ю.А. Ударно-метаморфизованные минералы углерода. Киев. Наукова думка, 1992. 171 с.
- Езерский В.А. Ударно-метаморфизованное углистое вещество в импактитах // Метеоритика. 1982. № 41. С. 134–140.
- Кашкаров И.Ф., Полканов Ю.А. О находке алмазов в титано-циркониевых песках // Докл. АН СССР, 1964. Т.157, №5. С. 1129–1130.
- Масайтис В.Л. Алмазоносные импактиты Попигайской астроблемы / В.Л. Масайтис, М.С. Машак, А.И. Райхлин, Т.В. Селивановская. СПб.: ВСЕГЕИ, 1998. 178 с.
- Полканов Ю.А. О метеоритном веществе из третичных отложений Украины // Инф. бюлл.: Геофиз. и астрономия. 1967. № 11. С. 227–229.
- Полканов Ю.А. Мелкие алмазы песчаных отложений. Симферополь. СПД «Барановский А.Э.», 2009. 228 с.
- Afanasiev V., Pokhilenko N., Eliseev A., Gromilov S., Ugapieva S., Senyut V. Impact Diamonds: Types, Properties and Uses. ICAM 2019. Springer. 2019.
- Shumilova, T.G. Karite – diamond fossil: a new type of natural diamond / T.G. Shumilova, V.V. Ulyashev, V.A. Kazakov, S.I. Isaenko, E.A. Vasil'ev, S.A. Svetov, Y. Chazhengina, N.S. Kovalchuk // Geoscience Frontiers. 2020. Vol. 11. Iss. 4. P. 1163–1174.
- Shumilova T. G., Isaenko S. I., Ulyashev V. V., Kazakov V. A., Makeev B. A. After-coal diamonds: an enigmatic type of impact diamonds / European Journal of Mineralogy. Vol. 30. N 1. P. 61–76.

## ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВОВ МИНЕРАЛОВ ПРИ ЧАСТИЧНОМ ПЛАВЛЕНИИ МЕТАОСАДОЧНЫХ ПОРОД

Юрченко А.В.<sup>1</sup> (yurchenko-nastya@yandex.ru), Балтыбаев Ш.К.<sup>1,2</sup>

Санкт-Петербургское отделение. <sup>1</sup>Институт геологии и геохронологии докембрия РАН,

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет

### FEATURE MINERALS COMPOSITION DURING PARTIAL MELTING OF METASEDIMENTARY ROCKS

Yurchenko A.V.<sup>1</sup>, Baltybaev Sh.K.<sup>1,2</sup>

Saint Petersburg Branch. <sup>1</sup>Institute of Precambrian Geology and Geochronology RAS, <sup>2</sup> Saint Petersburg State University

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.050>

При частичном плавлении пород (анатексисе) химическая неравновесность расплава с релитовым веществом вызывает ряд минеральных превращений в мигматитах. Эти изменения минеральных парагенезисов указывают на эволюцию составов анатектических расплавов и минералов. При этом минеральные превращения происходят в субстрате и гранитоидном материале как на прогрессивной стадии метаморфизма и деформаций, так и на регрессивном этапе. В данной работе анализируются закономерности изменения составов породообразующих минералов, кристаллизация и преобразование которых связаны с полистадийным частичным плавлением пород при метаморфизме на примере полимигматитов из юго-восточной части Свекофеннского пояса.

Свекофеннский аккреционный пояс Фенноскандинавского щита стал эталонным объектом для исследования процессов метаморфизма и мигматитообразования после классических работ Дж. Седерхольма (1916), К. Вегманна (1935), Н.Г.Судовикова (1954). На изученной площади Северного Приладожья супракрустальный комплекс раннепротерозойского возраста метаморфизован в условиях гранулитовой фации метаморфизма с высокотемпературным прогревом и плавлением толщ с образованием многочисленных тел мигматитов. Изученные мигматиты представляют собой сложную горную породу, состоящую из реликтов первичной метаморфической породы (палеосома или релит), и новообразованной в результате анатексиса лейкократовой, по составу отвечающая граниту, части (неосома или лейкосома). Реже встречается мезосома, представляющая собой промежуточную часть по составу между лейкосомой и релитом. Образование лейкосом происходило в несколько стадий мигматитообразования 1875–1865 млн лет назад (Балтыбаев и др, 2004).

На обнажениях горных пород выделяются до 7-8 генераций лейкосом и жил, в которых содержатся минералы переменного состава: гранат, полевые шпаты, слюды (биотит, мусковит) а также ряд других минералов. Параметры начала частичного плавления и появление ранних генераций лейкосом L1–L2, оценивается как  $T \sim 800^\circ\text{C}$ ,  $P = \sim 6$  кбар. Последующая серия лейкосом и жил (L3–L8) образовалась в условиях амфиболитовой фации и ниже при снижении давления до  $P \sim 2\text{--}4$  кбар (Седова, Глебовицкий, 1984; Балтыбаев и др., 2000).

Гранат присутствует как в серии последовательных лейкосом, так и во вмещающих гнейсах. От центра к краю зерен Grt увеличивается содержание *Alm* и *Sps*, уменьшается *Prp*. Наиболее интенсивно эти изменения проявлены в Grt из диатектита ( $Prp_{24}Alm_{72}Sps_1Grs_3 \Rightarrow Prp_7Alm_{85}Sps_7Grs_3$ ). В зернах Grt, фрагментарно сохраняющимся после замещения слюдами и хлоритом на заключительном этапе метаморфизма, фиксируется увеличение содержания *Sps* компонента до 10–11%.

Биотит встречается как в ассоциации с гранатом, замещая его, так и в лейкосомах без Grt. Для него характерно увеличение XFe от ранних генераций лейкосом к поздним. В гнейсовом субстрате Vt более железистый и содержит больше TiO<sub>2</sub>. Магнезиальные составы и низкое содержание TiO<sub>2</sub> отмечается в замещающих гранат биотитах. Содержание TiO<sub>2</sub>, в целом, не коррелирует с XFe этой слюды.

Плагиоклаз изменяется по составу в широком диапазоне (0–40 An), также как и во вмещающих гнейсах. Заметна тенденция к раскислению плагиоклаза от ранних лейкосом к поздним. Для Pl в ассоциации с Vt, замещающим Grt, характерны чуть более основные составы (до 37–38 An), чем в лейкократовой оторочке (30–32 An). Почти чистые альбиты (до 5 An) встречаются в виде пертитовых вростков в Kfs в матриксе и в ассоциации с Vt. Зерна Pl, подвергшихся различным изменениям (видимым, например, по появлению Ms) или в симплектитовых прорастаниях с Vt, характеризуются 5–20 An. В широко проявленных мирмекитах состав плагиоклаза 22–28 An, с некоторой тенденцией к раскислению ближе к контакту с Kfs.

Калиевый полевой шпат встречается в ассоциации с Pl и представлен ортоклазом с небольшой примесью Ab. В зернах Kfs увеличивается содержание BaO от центра к краю (от 0.30–0.87 до 0.4–1.2 мас.%). Максимальное содержание BaO (0.35–3.40 вес.%) наблюдается в мелких зернах-включениях в Vt и мирмекитах. Антипертиты практически не содержат BaO.

Мусковит по содержанию TiO<sub>2</sub> (по примесям FeO, MgO) подразделяется на две группы. Ms в ассоциации с более титанистым Vt и, возможно, образованный по нему, содержит большее количество Ti, чем Ms, замещающий Vt с низким содержанием Ti в ассоциации с Grt, но для него характерно большее содержание Na<sub>2</sub>O.

Из приведенного выше можно сделать следующие выводы:

1) Изменения составов минералов коррелируются со сменой *PT*-условий образования и эволюцией составов анатектических расплавов. Общие тенденции смены составов разных генераций одного минерального вида не нарушаются при циклическом появлении расплава.

2) Несмотря на широкие вариации составов минералов при частичном плавлении гнейсов, отчетливо прослеживается наследование геохимических особенностей минералов при замещении одного минерального вида другим.

*Работа выполнена за счет финансирования темы НИР ИГГД РАН FMUW-2022-0002 Минобрнауки России.*

### Список литературы:

Балтыбаев Ш.К., Глебовицкий В.А., Козырева И.В. и др. Геология и петрология свекофеннид Приладожья. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2000. 200 с.

Балтыбаев Ш.К., Левченков О.А., Бережная Н.Г. и др. Время и длительность свекофеннской плутоно-метаморфической активности на юго-востоке Балтийского щита (Приладожье) // Петрология. 2004. Т. 12. № 4. С. 373–392.

Седова И.С., Глебовицкий В.А. Мигматизация и гранитообразование при метаморфизме андалузит-силлиманитового типа (на примере ладожской серии) // Докл. АН 1982. Т. 264. № 2. С. 431–434.

Судовиков Н.Г. Мигматиты, их генезис и методика изучения // Тр. лаб. геол. докембрия. Вып.5. Изд-во АН СССР, 1955. с. 97–174.

Sederholm J.J. Ladogium redivivum / Geol. Fören. Förhandl. Stockholm. 1916. Bd. 38. H.1. P. 25–64.

Wegmann, C.E. Zer Deutung der Migmatite // Geol. Rundsch. 1935. V. 26. P. 305–350.



2

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ  
КРИТЕРИИ  
ПРОГНОЗИРОВАНИЯ И  
ОЦЕНКИ  
МЕСТОРОЖДЕНИЙ  
СТРАТЕГИЧЕСКОГО  
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

СТРУКТУРНО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ АЛМАЗА  
КИМБЕРЛИТОВОЙ ТРУБКИ ИМЕНИ В.П. ГРИБА

**Васильев Е.А.**<sup>1</sup> (vasilev\_ea@pers.spmi.ru), **Устинов В.Н.**<sup>2</sup>, **Лешуков С.И.**<sup>2</sup>, **Пенделяк Р.Н.**<sup>2</sup>, **Николаева Э.В.**<sup>3</sup>

Санкт-Петербургское отделение, <sup>1</sup>Санкт-Петербургский горный университет, <sup>2</sup>АО «АГД ДАЙМОНДС», <sup>3</sup>ООО «Архангельскгеолразведка»

STRUCTURAL AND MINERALOGICAL FEATURES OF DIAMONDS FROM THE V.P.  
GRIB KIMBERLITIC PIPE

**Vasilev E.A.**<sup>1</sup>, **Ustinov V.N.**<sup>2</sup>, **Leshukov S.I.**<sup>2</sup>, **Pendeliak R.N.**<sup>2</sup>, **Nikolaeva E.V.**<sup>3</sup>

Saint Petersburg Branch. <sup>1</sup>Saint Petersburg Mining University, <sup>2</sup>JSC “AGD DIAMONDS”,  
<sup>3</sup>LLC “Archangelskgeolrazvedka”

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.051>

Проведено исследование 500 кристаллов алмаза из эксплоразведочных скважин кратерной и жерловой фаций кимберлитовой трубки имени В.П. Гриба. Изучались морфологические особенности, набор и концентрация примесей и дефектов структуры методами люминесцентной и абсорбционной ИК спектроскопии. Особенностью эксплоразведочных проб является большое количество (85%) кристаллов весом менее 10 мг, 65% – менее 5 мг. Спектры поглощения ИК диапазона регистрировались на спектрометре VERTEX-70 с микроскопом Hyperion1000. Регистрировались изображения в ФЛ при возбуждении 360 нм на приборе ADI VIEW PRO. Особенности ФЛ изучались на спектрометрах Horiba FL-3 и Renishaw InVia.

В коллекции около 36 % целых и поврежденных кристаллов, 29 % обломанных и расколотых, 35% обломков и осколков. Большинство алмазов бесцветные, но есть желтые октаэдры и додекаэдрониды. Признаки пластической деформации выявляются на поверхности 3 % кристаллов. Двойников по шпинелевому закону 3%. Различного рода сростками или индивидами с элементами поликристаллического строения являются 14 % образцов. Почти треть исследованных кристаллов имеют октаэдрический габитус. Скрытоламинарные додекаэдрониды «уральского» типа составляют около 6 % числа целых и поврежденных камней, кубониды и тетрагексаэдрониды – около 2 %, псевдогемиморфных – 5%.

Распределение коэффициента поглощения  $a_{3107} \text{ см}^{-1}$  азотно-водородного дефекта имеет логнормальный характер, распределение по концентрации азота так же ближе к логнормальному типу, чем к бимодальному. В целом по коллекции около 5 % низкоазотных кристаллов ( $N_{\text{tot}} < 20 \text{ ppm}$ ), близких к типу IIa, еще 5 % имеют концентрацию азота менее 50 ppm (рис. 1, а). Около 14 % кристаллов близких к типу IaA. Отсутствуют кристаллы с долей азота в форме *B* более 80%. Особенностью коллекции является расположение 80 % кристаллов между модельными изотермами 1100 °C и 1150 °C (модельное время 3Ga), что соответствует ранее полученным данным (Rubanova et al., 2009). Эти параметры указывают на единую термическую историю большей части кристаллов, несмотря на широкий диапазон их распределения по концентрации азота.

Цвет ФЛ при возбуждении 360 нм у 55 % кристаллов синий, у 15 % – желтый, у 14 % – зеленый, 3 % – фиолетовый. Около 7 % кристаллов имеют слабую ФЛ, 6 % – явно неоднородную по объему образца. В большинстве случаев неоднородность заключается в совмещении зон (секторов) с синей и желтой ФЛ. Система *N3* азотно-вакансионной природы регистрируется в спектре 80 % кристаллов. Зеленая

люминесценция *H3* выявляется в 76 %. Среди кристаллов типа IaA система 926 нм регистрируется в спектрах 65 % образцов, *H3* – 50%, 523 нм – 38 %, 883/885 нм – 6 %, 588 нм – 1%, 933 нм – 1% при возбуждении лазером 488 нм и не выявляется при возбуждении лазером 785 нм.

В месторождении около 25 % кристаллов с линиями 883/885 нм элементарного Ni-содержащим дефекта (Рис 1, б). Встречаемость дублета 883/885 нм не коррелирует с системами *S1*, *S2*, *S3*, 523 нм, 603/700/787 нм, 793 нм, которые так же во многих работах приписываются дефектам с атомами Ni. Большинство кристаллов с этим дефектом имеют значение  $N_{tot}$  менее 400 ppm, но по доле азота в форме *B* они соответствуют всей выборке.

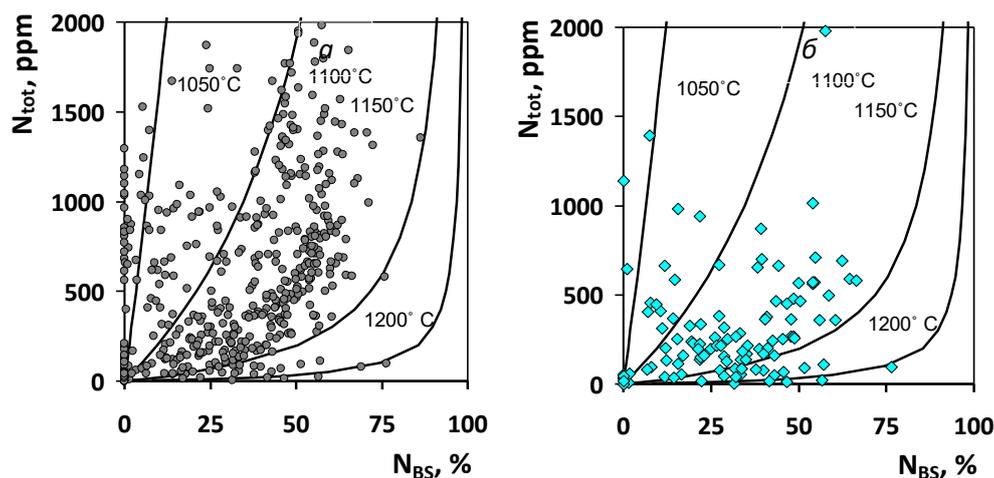


Рис. Распределение кристаллов алмаза тр. Гриба по общей концентрации азота и его доле в форме *B* (а) и кристаллов с системой ФЛ 883/885 Ni-содержащего дефекта (б)

Дублет 883/885 нм встречается в спектрах 76 % двойников и сростков; к последним относятся 36% кристаллов с этой системой. Эта особенность указывает на специфические условия кристаллизации алмаза трубки, не реализовавшиеся в других месторождениях Архангельской области, Урала, и центральной Якутии. Таким образом, система 883/885 нм выступает независимым от других факторов структурно-минералогическим индикатором, информационная значимость которого нуждается в дальнейшем изучении.

Структурно-минералогическими особенностями алмаза трубки им. В.П. Гриба является большая доля низкоазотных кристаллов и индивидов с элементарным Ni-содержащим дефектом. Эти особенности дают основание проводить аналогии с кристаллами типа CLIPPIR – Cullinan-like, Large, Inclusion-Poor, relatively Pure, Irregularly shaped, Resorbed (Smith et al., 2016). Минералогические или геохимические индикаторы наличия таких кристаллов в кимберлите пока не разработаны (Moore, Helmstaedt, 2023). Дальнейшим направлением изучения алмаза трубки им. В.П. Гриба должно стать исследование включений в низкоазотных и Ni-содержащих кристаллах.

#### Список литературы:

- Moore A., Helmstaedt H. Origin of framesite revisited: Possible implications for the formation of CLIPPIR diamonds // *Earth-Science Review*. 2023. 241. 104434
- Rubanova E. V., Palazhchenko O.V., Garanin V.K. Diamonds from the V. Grib pipe, Arkhangelsk kimberlite province, Russia // *Lithos*. 2009. 112. 880–885.
- Smith E.M., Shirey S.B., Nestola F., Bullock E.S., Wang J., Richardson S.H., Wang W. Large gem diamonds from metallic liquid in Earth’s deep mantle // *Science*. 2016. Vol. 354(6318). 1403–1405.

## ОСОБЕННОСТИ АЛМАЗА МЕСТОРОЖДЕНИЯ РЫБЬЯКОВСКОЕ, ЗАПАДНОЕ ПРИУРАЛЬЕ

**Васильев Е.А.<sup>1</sup>** (vasilev\_ea@pers.spmi.ru), **Соколов А.Р.<sup>2</sup>**, **Антонов А.В.<sup>2</sup>**,  
**Морозов Г.Г.<sup>3</sup>**, **Дирксен А.<sup>1</sup>**

Санкт-Петербургское отделение. <sup>1</sup>Санкт-Петербургский горный университет,  
<sup>2</sup>Всероссийский геологический институт, <sup>3</sup>ООО «КОМП»

## FEATURES OF DIAMONDS FROM THE RYBYAKOVSKOE DEPOSIT, THE WESTERN URALS

**Vasilev E.A.<sup>1</sup>**, **Sokolov A.R.<sup>2</sup>**, **Antonov A.V.<sup>2</sup>**, **Morozov G.G.<sup>3</sup>**, **Dirksen A.<sup>1</sup>**

Saint Petersburg Branch. <sup>1</sup>Saint Petersburg Mining University, <sup>2</sup>Russian Geological Research Institute, <sup>3</sup>LLC “COMP”

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.052>

В Западном Приуралье выделяется два основных типа месторождений алмаза 1 – долинные кайнозойские аллювиальные россыпи; 2 – неогеновые россыпи эрозионно-карстовых депрессий (Рассольнинская, Вогульская, Ильявожская депрессии, Рыбьяковское), которые интерпретируются как объекты «туффизитового» генезиса – коренные источники. В месторождениях обоих типов кристаллы алмаза представлены преимущественно округлыми додекаэдроидами «уральского» (бразильского) типа. Такие кристаллы не характерны для кимберлитовых тел центральной Якутии, что служит обоснованием для поисков «некимберлитовых» источников. Однако, кристаллы «уральского» типа встречаются не только в россыпях Западного Приуралья, но составляют существенную часть продукции месторождения имени М.В. Ломоносова, тр. Заполярная, и в целом вполне распространены в кимберлитовых трубках Канады и Африки. Ранее в результате исследования крупных выборок алмаза из различных объектов Западного Приуралья было показано, что по структурно-минералогическим особенностям алмаза, алмазоносные объекты первого типа действительно отличаются от второго (на примере месторождения «Ефимовского» – Рассольнинской депрессии). Отличия алмаза «Ефимовского» от алмаза аллювиальных россыпей заключаются в отсутствии на кристаллах признаков механического износа, отсутствии кубоидов, в компактном одномодальном характере частотного распределения коллекции по содержанию азотных дефектов. Сравнение кристаллов из объектов Западного Приуралья с алмазом кимберлитовых тел Якутии выявляет морфологические отличия, которые вполне объяснимы в модели протемагматического растворения и постмагматического механического износа и сортировки. Признаки механического износа в форме леденцовой скульптуры, выкрашивания ребер, серповидных или сетки ромбических трещин соответствуют различным гидродинамическим условиям. В настоящей работе изучен алмаз месторождения «Рыбьяковское» (Александровский район, Пермский край). Месторождение поставлено на баланс ГКЗ как коренное с балансовыми запасами категории С1 127,8 тыс. карат.

Изученная коллекция сформирована ЗАО «Пермгеологодобыча» в ходе поисково-оценочных и разведочных работ на месторождении «Рыбьяковское» в период 1999–2006 гг. Коллекция включает 233 кристалла, средний вес – 42 мг, медианный – 23 мг, вес самого крупного камня 657 мг, это сильно растворенный шпинелевый двойник. Коллекция на 70 % состоит из додекаэдроидов «уральского» типа, в ней нет кубоидов и плоскогранных октаэдров. Коллекцию отличает высокая сохранность кристаллов: 65% – целые и незначительно поврежденные, 23% – обломки и осколки. Реликты плоских

граней октаэдра обнаружены только на одном кристалле переходной формы со сноповидной штриховкой и на двух обломках. Треть кристаллов имеет «леденцовую» скульптуру разной выраженности, четверть кристаллов имеет признаки износа в виде выкрашивания ребер, серповидных или ромбических трещин. Голубую люминесценцию (ФЛ) при УФ возбуждении имеют более 90% кристаллов, зеленую – 4 %, слаболюминесцирующих – 4 %. Изучение ФЛ при возбуждении 785 нм не выявило кристаллы с элементарным Ni-содержащим дефектом.

Кристаллы коллекции характеризуются широким диапазоном концентрации азота  $N_{tot}$  и соотношения азотных дефектов  $A$  и  $B$  ( $N_{BS}$ ) (рис.). Низкоазотные ( $N_{tot} < 20$  ppm) кристаллы составляют 5 %; содержат азот в форме только дефектов  $A$  – 5 % кристаллов, кристаллы с  $C$  дефектами не выявлены. Визуально на диаграммах можно выделить две области плотного распределения значений – между модельными изотермами 1050–1100 °C и 1100–1150 °C (для модельного времени 3Ga). В алмазе «Рыбьяковского» соотношение количества кристаллов в этих областях близко к единице, а в «Ефимовском» более 90% кристаллов попадают во вторую область. В месторождении «Рыбьяковское» выделяется около 5 % низкоазотных кристаллов с предельной степенью трансформации азота  $A \rightarrow B$ , которые могут иметь «сверхглубинный» генезис. Такие кристаллы не выявлены в «Ефимовском».

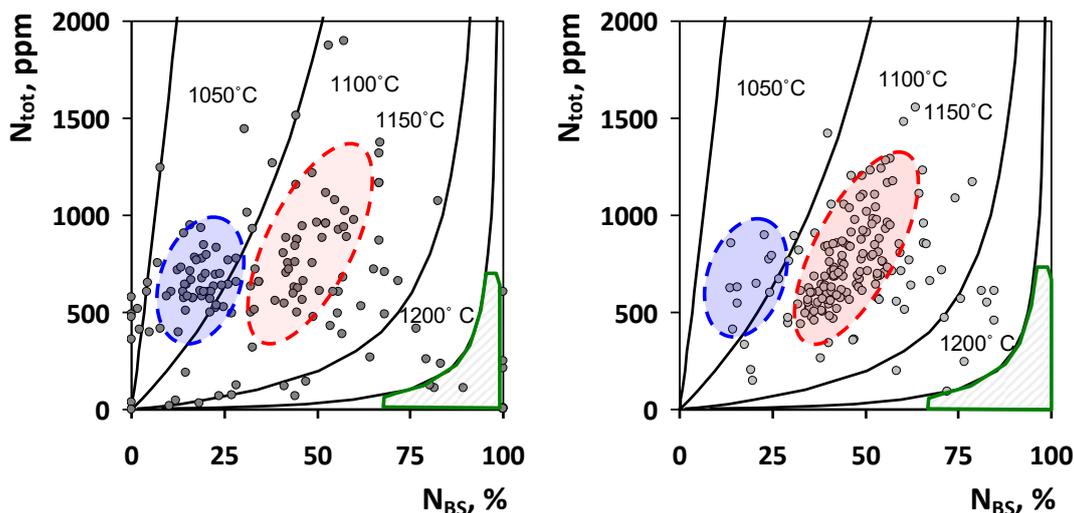


Рис. 1. Распределение по концентрации азота ( $N_{tot}$ ) и доле в форме  $B$ -дефектов ( $N_{BS}$ ) кристаллов алмаза из месторождений: а) «Рыбьяковское», б) «Ефимовское» (Рассольнинская депрессия); изотермы рассчитаны для длительности отжига 3Ga; вынесены области с наиболее плотным распределением кристаллов месторождений «Рыбьяковское» (---) и «Ефимовское» (-), и область кристаллов «сверхглубинного» генезиса (---)

Таким образом, характеристики алмаза месторождения «Рыбьяковское» соответствуют россыпному объекту и не позволяют ассоциировать его с каким-либо конкретным (гипотетическим) коренным источником. Полученные результаты подтверждают необходимость дальнейшего изучения Рассольнинской депрессии, алмаз которой по комплексу характеристик соответствует одному коренному источнику.

*Работа выполнена в рамках графа РНФ 21-77-20026.*

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТИПОМОРФНЫХ ПРИЗНАКОВ РОССЫПНОГО ЗОЛОТА АНАБАРСКОГО РАЙОНА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЕГО ИСТОЧНИКОВ

**Герасимов Б.Б.** (bgerasimov@yandex.ru)

Якутское отделение. Институт геологии алмаза и благородных металлов СО РАН

## THE USE OF TYPOMORPHIC FEATURES OF PLACER GOLD OF THE ANABAR REGION FOR DETERMINING ITS SOURCES

**Gerasimov B.B.**

Yakut Branch. Diamond and Precious Metal Geology Institute, Siberian Branch RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.053>

Анабарский россыпной район расположен на северо-восточной части Сибирской платформы и относится к Лено-Анабарской полиминеральной россыпной субпровинции. Исследуемый район характеризуется общей фоновой россыпной золотоносностью с содержанием золота в четвертичных отложениях от 10 до 300 мг/м<sup>3</sup>. По мнению предшественников, источниками золота в современных россыпях служили древние палеороссыпи неоген-четвертичного и пермского возраста (Тимофеев и др., 1970; Шпунт, 1973). Одной из важнейших нерешенных проблем является установление коренных источников мелкого золота. До последнего времени данные о рудных проявлениях золота, послуживших коренными источниками россыпного золота, отсутствовали. Вместе с тем, результаты наших предыдущих работ по изучению типоморфизма россыпного золота района свидетельствует о наличии местного рудного источника (Герасимов, Никифорова, 2005; Nikiforova et al., 2018). Целью исследования являлось определение индикаторных типоморфных признаков россыпного золота связанного с промежуточными и с предполагаемыми близлежащими коренными источниками, а также выявление этих золоторудных проявлений. Для достижения поставленной цели изучено самородное золото из аллювиальных отложений речки Биллях – правого притока реки Анабар (25 проб) общим весом 950 мг, а также проведены поисковые маршруты на участках искусственных (руслоотводные каналы, полигоны отработанных россыпей, площадки дорожных расчисток) и природных обнажений гидротермально измененных доломитов анабарской свиты среднего кембрия. Штуфы и образцы горных пород отбирались главным образом в зонах дробления, приуроченных к разрывным нарушениям. Вес штуфов составлял от 5 до 10 кг. Отбор и описание керновых образцов производились на кернохранилище прииска «Маят» АО «Алмазы Анабара». Изучен керн из разведочных линий колонкового бурения, пройденных в водораздельной части рр. Маят и Моргогор, с целью заверки геофизических аномалий на выявление кимберлитовых тел.

Установлены две разновидности россыпного золота. Первая разновидность – это хорошо окатанное высокопробное пластинчатое золото с интенсивно измененной внутренней структурой. Это золото связано с промежуточными источниками – неоген-четвертичными водораздельными галечниками и конгломератами пермского возраста. Ко второй разновидности относится весьма мелкое слабоокатанное золото с широкой вариацией пробности (494‰–999‰). Его индикаторным признаком является блочное гетерофазное внутреннее строение. В качестве минеральных включений определены пирит, галенит, арсенопирит, кварц и калиевый полевой шпат. Совокупность типоморфных признаков данной разновидности золота свидетельствовала о близости коренного источника, что явилось предпосылкой для постановки поисковых маршрутов с целью обнаружения рудных проявлений. В результате этих исследований

выявлены гидротермально-метасоматические образования с золотосульфидной минерализацией. Основным первичным субстратом для них являются трещиноватые приразломные карбонатные породы кембрийского возраста. Наряду с этим в керне разведочных скважин обнаружены гидротермалиты, развитые по слабоцементированным мелкогалечным кварцевым конгломератам раннепермского возраста. Выделено два типа метасоматических пород: кварц-калишпатовый и джаспероидный. Выявлено, что главными рудными минералами являются галенит и пирит с различными соотношениями по разным участкам. Золото обнаружено в виде мелких зерен в карбонатном и кремнистом субстрате гидротермально-метасоматических образований. В качестве одного из ведущих благоприятных факторов для рудообразования установлен литологический фактор – наличие приразломных высокопроницаемых трещиноватых карбонатных и слабоцементированных терригенных горных пород. Структурный контроль изученных рудных проявлений определяется их локализацией в Маят-Догойском и Догой-Куойском разломах Молодо-Попигайской системы разрывных нарушений.

Таким образом, наше исследование показало, что типоморфные признаки россыпного золота могут использоваться в качестве дополнительных критериев при прогнозировании и поисках коренных рудных источников золота северо-востока Сибирской платформы. По результатам исследования выделены индикаторные признаки золота современных россыпей связанные с двумя различными источниками – промежуточными галечниками (палеороссыпи) и близлежащими рудами. Результаты изучения типоморфных признаков россыпного золота явились предпосылкой для постановки поисковых маршрутов, при проведении которых впервые в Анабарском районе обнаружены золотоносные гидротермально-метасоматические образования.

*Работа выполнена по государственному заданию ИГАБМ СО РАН*

### **Список литературы**

Тимофеев В.И., Нестеров Н.В., Шпунт Б.Р. Золотоносность западной Якутии // Материалы по геол. и полезн. ископаемым Якутской АССР. Якутск, 1970. № 17. С. 103–110.

Шпунт Б.Р. Россыпные проявления золота в кайнозойских отложениях Лено-Анабарского междуречья // Россыпная золотоносность Средней Сибири. Ленинград: НИИ геологии Арктики, 1973. С. 31–35.

Герасимов Б.Б. Никифорова З. С. Россыпная золотоносность р. Маят (бассейн р. Анабар) // Отечественная геология. 2005. № 5. С. 38–41.

Nikiforova Z.S. Gerasimov B.B. Glushkova E.G. Kazhenkina A.G. Indicative features of placer gold for the prediction of the formation types of gold deposits (east of the Siberian Platform) // Russian Geology and Geophysics. 2018. Vol 59. P. 1318–1329.

КРУПНЫЕ СРОСТКИ ЗОЛОТА С КВАРЦЕМ БАССЕЙНА Р. СОЛОЛИ  
(СЕВЕРО-ВОСТОК СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ)

**Герасимов Б.Б.** (bgerasimov@yandex.ru)

Якутское отделение. Институт геологии алмаза и благородных металлов СО РАН

LARGE SPLICES OF GOLD WITH QUARTZ OF THE SOLOLI RIVER BASIN  
(NORTH-EAST OF THE SIBERIAN PLATFORM)

**Gerasimov B.B.**

Yakut Branch. Diamond and Precious Metal Geology Institute, Siberian Branch RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.054>

Бассейн р. Сололи располагается в Оленекском рудно-россыпном районе. Последний охватывает территорию Лено-Оленекского междуречья с бассейнами рек Эекит, Хорбусуонка, Кютингде и является частью Лено-Анабарской россыпной субпровинции (Патык-Кара, 2008). В районе на уровне современного эрозионного среза развиты отложения раннепротерозойского, рифейского, вендского, пермского, триасового, юрского и четвертичного возрастов.

Предшественниками установлена золотоносность рифейских, вендских и пермских промежуточных коллекторов, неоген-четвертичных реликтовых водораздельных галечников, а также современных аллювиальных отложений. В. А. Виноградовым с соавторами (1967) выявлена повышенная золотоносность конгломератов пермского возраста бассейна реч. Ортоку Эекит. С. В. Яблоковой и Л. М. Израилевым (1988) изучена минералогия золота из разновозрастных отложений осадочного чехла Оленекского свода. По данным А.А. Константиновского повышенные содержания золота (до 1.5 г/т) фиксируются в базальной пачке конгломератов сыгынахтахской свиты раннерифейского возраста (Константиновский, 2000). В представлениях о возрасте, генетических особенностях и местоположении коренных источников самородного золота у предшественников не сложилось единого мнения. Большинство исследователей связывали россыпную золотоносность исследуемой территории с докембрийскими кварцевыми и кварц-карбонатными жилами (Виноградов и др., 1976; Шпунт, 1973; Яблокова, Израилев, 1988). Наряду с этим, были выдвинуты предположения о вероятном мезозойском возрасте рудных источников (Тимофеев и др., 1970; Шпунт, 1973).

В данном сообщении приводятся результаты изучения типоморфных особенностей россыпного золота современных аллювиальных отложений р. Сололи с целью выявления индикаторных признаков и определения его потенциальных источников.

Гранулометрический состав золота следующий: 1–2 мм – 1%, 0.5–1 мм – 5%, 0.25–0.5 мм – 30%, 0.1–0.25 мм – 57% и <0.1 мм – 7%. Оно характеризуется хорошо окатанной пластинчатой, реже комковидной формой и грубошагренево-поверхностью с отпечатками вдавливания минералов вмещающих толщ, довольно часто со сквозными отверстиями. Наряду с этим обнаружено слабоокатанное золото пластинчатой, угловато-комковидной, крючковатой, кристаллической форм с ямчато-бугорчатой или гладкой поверхностью, иногда в сростании с кварцем. Важно подчеркнуть, что в пробе ДЭ-5/1 обнаружены крупные сростки золота с кварцем в количестве 10 штук весом от 20 мг до 1.62 г. Крупность этих золотинок, плохая окатанность и не выкрошившийся кварц, позволяет отнести их к автохтонному золоту. По химическому составу золотинок однородны по всей площади – пробность варьирует в весьма узких пределах (900-

950‰). Внутреннее строение золотин характеризуется среднезернистой структурой, часто наблюдаются двойники. В качестве минеральных включений обнаружены единичные кварц и калиевый полевой шпат. Кроме этого выявлено одно зерно пирротина овальной формы размером около 30 мкм по длинной оси. Рудные источники россыпного золота предположительно связаны с кварцевыми жилами сланцев экипской серии и метариолитов докембрийского возраста. В кварцевых жилах названных пород обнаружено самородное золото и серебро, а также весьма благоприятный для золотого оруденения парагенезис сульфидных минералов, характерный для золото-кварц-сульфидного формационного типа.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-27-20033*

### **Список литературы**

Виноградов В.А., Красильщиков А.А., Горина, И. Г. Об источниках золота на Оленекском поднятии. В: Материалы по геологии и полезным ископаемым Якутской АССР. 1967. Вып. 15. С. 114–119.

Константиновский А.А. Палеороссыпи в эволюции осадочной оболочки континентов. Москва: Научный мир, 2000.

Тимофеев В.И., Нестеров Н.В., Шпунт Б.Р. Золотоносность западной Якутии // Материалы по геол. и полезн. ископаемым Якутской АССР. Якутск. 1970. № 17. С. 103–110.

Шпунт Б.Р. Россыпные проявления золота в кайнозойских отложениях Лено-Анабарского междуречья // Россыпная золотоносность Средней Сибири. Ленинград: НИИ геологии Арктики, 1973. С. 31–35.

Патык-Кара Н.Г. Минерагения россыпей: типы россыпных провинций. Москва: ИГЕМ РАН, 2008.

Яблокова С. В., Израилев Л. М. Минералогия золота в разновозрастных толщах осадочного чехла Оленекского поднятия. В: В. А. Нарсеев, под ред., Геология россыпей благородных металлов и их прогнозирование. Москва: ВЦИО, 1988.

## МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МАЛИНОВСКОГО РУДНОГО РАЙОНА СИХОТЭ-АЛИНЬСКОГО ОРОГЕННОГО ПОЯСА

**Гребенникова А.А.** (anylotina@mail.ru)<sup>1,2</sup>, **Доброшевский К.Н.**<sup>3</sup>, **Горячев Н.А.**<sup>2,4</sup>  
Приморское отделение. <sup>1</sup>Дальневосточный геологический институт ДВО РАН,  
Северо-Восточное отделение. <sup>2</sup>Северо-Восточный комплексный научно-  
исследовательский институт им. Н.А.Шило ДВО РАН, <sup>3</sup>ООО «Малиновское», <sup>4</sup>Институт  
геохимии СО РАН им. А.П.Виноградова

## MINERALOGICAL AND GEOCHEMICAL FEATURES OF THE MALINOVSKY ORE AREA OF THE SIKHOTE-ALIN OROGENIC BELT

**Grebennikova A.A.**<sup>1,2</sup>, **Dobroshevskiy K.N.**<sup>3</sup>, **Goryachev N.A.**<sup>2,4</sup>  
Primorye Branch. <sup>1</sup>Far East Geological Institute FEB RAS, North East Branch. <sup>2</sup>North-East  
Interdisciplinary Science Research Institute FEB RAS, East Siberia Branch. <sup>3</sup>SC “Malinovskoe”,  
<sup>4</sup>Vinogradov Institute of Geochemistry Siberian Branch RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.055>

Одной из важных проблем генезиса золото-висмутовых месторождений – это эволюция рудно-магматических систем. Как известно (Гамянин и др., 1998; Горячев, Гамянин, 2006; Goryachev et al., 2018), данный тип минерализации связывают пространственно и генетически с гранитоидным магматизмом. Существует мнение, что зоны регионального сдвига и орогенная минерализация связаны между собой. Зоны сдвига действуют, как каналы для внедрения магм несущих золотую нагрузку (напр., Groves et al., 1998). Таким образом, такие зоны имеют большое значение для разведки и поисков коренного типа минерализации золота (Goldfarb et al., 2001). В пределах Южного Сихотэ-Алиня известен Малиновский рудный узел, локализованный вблизи Центрально-Сихотэ-Алинского разлома (ЦСАР), в состав, которого входят несколько месторождений и рудопроявлений синорогенного типа (Малиновское, Намовское и др.) (Гвоздев и др., 2016; Доброшевский, 2019; Гребенникова и др., 2021). Типоморфной особенностью руд является тесная ассоциация самородного золота с висмутовыми минералами. Рассмотренные нами месторождения Малиновское и Намовское приурочены к контактовой зоне одной Водораздельной интрузии монцонитов и располагаются в 4 км друг от друга.

Рудные тела на *месторождении Малиновское* представлены сульфидно-кварцевыми, сульфидно-карбонатно-кварцевыми и сульфидными рудными жилами. Основными жильными минералами являются кварц, карбонат, турмалин и хлорит. Среди сульфидных и сульфоарсенидных минералов наиболее часто встречаются халькопирит, пирит, арсенопирит и пирротин. Помимо этого, в рудах известны шеелит, магнетит, сфалерит, галенит, глаукоdot, блеклая руда (тетраэдрит), сульфотеллуриды (группа жозеитов) и теллуриды висмута (хедлейит), сложные Pb-Bi-Sb (кобеллит, Sb-козалит), Pb-Cu-Sb (бурнонит) и Pb-Bi-Ag (лиллианит-густавит) сульфосоли, висмутин, икунолит, молибденит, самородные висмут и золото. Самородное золото характеризуется широкими вариациями пробности (Ag от 4.04 до 38.32 мас. %). Для теллуридов и сульфотеллуридов висмута типичны примеси Se (до 1.07), As (до 4.47 мас. %) и Fe (до 2.23 мас. %), а для сульфосолей характерны примеси Fe, Ag и Sb (Гвоздев и др., 2016; Доброшевский, 2019).

Рудные тела на *месторождении Намовское* представлены сульфидными, сульфидно-кварцевыми жилами, зонами сульфидно-кварц-турмалиновых метасоматитов, а также минерализованными зонами дробления. Жильные минералы - кварц, карбонат, реже турмалин. Среди сульфидных и сульфоарсенидных минералов

наиболее часто встречаются арсенопирит, пирит, халькопирит, пирротин, реже сфалерит и галенит. Минералы висмута представлены: сульфидом (висмутин), теллуридом (хедлейит), сульфотеллуридами (группа жозеита), сульфовисмутитом Ag (матильдит), интерметаллидом золота (мальдонит) и самородным висмутом. Характерно разнообразие Pb-Bi-Ag сульфосолей (ашамальмит, канницарит, козалит, лилианит, нафильдит, козалит, галеновисмутит). В сульфотеллуридах висмута зафиксированы постоянные примеси Pb (10–17.23 мас.%) и спорадически фиксируется Se (0.98–1.76 мас.%). Изученные сульфосоли относятся Pb-Bi-Ag составу и содержат постоянные примеси Ag (от 1.14 до 7.21 мас.%), Fe (от 0.69 до 3.31 мас.%) и Cu (от 1.06 до 1.58 мас.%). Самородное золото также отличается широкими вариациями примеси серебра (Ag от 56.4 мас.% до 1.11 мас.%).

Отличительной особенностью руд Намовского месторождения, не отмеченной на месторождении Малиновское, является наличие минералов Ag – теллурида (гессит), сульфида (акантит), хлорида (кераргирит), сульфосолей Pb-Bi-Ag состава и касситерита. В тоже время, в рудах Намовского месторождения не отмечены Pb-Bi-Sb и Pb-Cu-Sb сульфосоли, молибденит и шеелит. На основании установленных особенностей руд Намовского и Малиновского месторождений и их позиции относительно материнского интрузива можно предположить существование минералого-геохимической зональности размещения оруденения в пределах единой рудно-магматической системы. Что в свою очередь отражает закономерные изменения физико-химических условий минералообразования в пространстве, на фоне левосторонних движений по ЦСАР. Типоморфной особенностью руд Малиновского и Намовского месторождений является медно-висмутовый профиль с эволюционным сочетанием в рудах сульфотеллуридно-висмутовой и сульфосолено висмутовой минерализации, что отличает данные объекты от типичных золото-висмутовых (связанных с гранитоидами) месторождений мезозойского Северо-Востока России (Гамянин и др., 1998; Гвоздев и др., 2016; Goryachev et al., 2018). Данные месторождения наиболее близки объектам Монголо-Охотского орогенного пояса трансформной природы происхождения (Goryachev et al., 2018). Характерный медный профиль золото-висмутовой минерализации вполне соответствует медной специфике альб-сеноманского трансформного геодинамического этапа Сихотэ-Алиньского орогенного пояса (Ханчук и др., 2019). Именно данный этап и определяет специфичность минеральных ассоциаций рассмотренных месторождений.

*Исследование выполнено в рамках гранта Российского научного фонда № 23-47-00064.*

### **Список литературы**

Гамянин Г.Н., Гончаров В.И., Горячев Н.А. Золото-редкометалльные месторождения Востока России // Тихоокеанская геология. 1998. Т. 17. №3. С. 94–103.

Гвоздев В.И., Доброшевский К.Н., Вах А.С., Горячев Н.А., Степанов В.А., Федосеев Д.Г. Малиновское месторождение – новый тип золоторудной минерализации в Приморском крае, Россия (геология, минералогия, генезис) // Тихоокеанская геология. 2016. Т. 35. № 1. С. 37–53.

Горячев Н.А., Гамянин Г.Н. Золото-висмутовые (золото-редкометалльные) месторождения Северо-Востока России: типы и перспективы промышленного освоения // Золото Сибири и Дальнего Востока: геология, геохимия, технология, экономика, экология.: Труды III Всероссийского симпозиума. Магадан. 2006. С. 50–62.

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ОТНОСИТЕЛЬНОЙ РОЛИ ФЛЮИДНОЙ  
КОНЦЕНТРАЦИИ ПЛАТИНОИДОВ И СООТНОШЕНИЕ МИНЕРАЛОВ  
ЭЛЕМЕНТОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ В МАЛОСУЛЬФИДНОМ ГОРИЗОНТЕ  
РУДОНОСНЫХ ИНТРУЗИВОВ НОРИЛЬСКОГО РУДНОГО ПОЛЯ

**Гриценко Ю.Д.**<sup>1,2</sup> (ygritsenko@rambler.ru), **Юдовская М.А.**<sup>3,4</sup>, **Кондрикова А.П.**<sup>3</sup>,  
**Гильбрихт С.**<sup>5</sup>, **Шонвельд Л.**<sup>5</sup>, **Барнс С. Дж.**<sup>6</sup>, **Годель Б.М.**<sup>6</sup>, **Служеникин С.Ф.**<sup>3</sup>  
Московское отделение. <sup>1</sup>Московский государственный университет,  
<sup>2</sup>Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, <sup>3</sup>ИГЕМ РАН, <sup>4</sup>Университет  
Витватерсранда, <sup>5</sup>Фрайбергская горная академия, <sup>6</sup>Австралийский исследовательский  
центр

QUANTITATIVE ASSESSMENT OF THE RELATIVE ROLE OF FLUID-MEDIATED  
CONCENTRATION OF PGE AND THE RELATIONSHIP OF PLATINUM ELEMENT  
MINERALS IN LOW-SULFIDE ORES OF THE NORILSK INTRUSIONS

**Gritsenko Yu.D.**<sup>1,2</sup>, **Yudovskaya M.A.**<sup>3,4</sup>, **Kondrikova A.P.**<sup>3</sup>, **Gilbricht S.**<sup>5</sup>, **Schonveld L.**<sup>5</sup>,  
**Barnes S.J.**<sup>6</sup>, **Godel B.M.**<sup>6</sup>, **Sluzhenikin S.F.**<sup>3</sup>  
Moscow Branch. <sup>1</sup>Lomonosov Moscow State University, <sup>2</sup>Fersman Mineralogical Museum  
RAS, <sup>3</sup>IGEM RAS, <sup>4</sup>University of Witwatersrand, <sup>5</sup>Bergakademie Freiberg, Institute of  
Mineralogy, <sup>6</sup>Australian Resources Research Centre

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.056>

Малосульфидные платиновые руды в верхнем экзоконтакте Норильских интрузивов отличаются от основных массивных и вкрапленных сульфидных руд высоким содержанием элементов платиновой группы (EPG) до 1300–1700 г/т ЭПГ+Au в 100 % сульфидов, низким отношением Cu/Pd ~100–300 и повышенным Pt/Pd ~0.2–2. Эти особенности ранее считались либо результатом сбора сульфидной жидкости при чрезвычайно высоком R-факторе (массовое отношение силикатного и сульфидного расплава), либо постмагматическим удалением сульфидов. Для определения механизмов концентрирования платиноидов, распределения минералов платиновой группы (PGM) и их пространственных взаимоотношений с сульфидными и силикатными ассоциациями было проведено изучение с помощью автоматизированных методов минералогии (MLA) в сочетании с рентгеновской микротомографией и лабораторным синхротронным микролучевым рентгеновским флуоресцентным картированием.

На основании представительной статистики ~6600 идентифицированных зерен PGM как из шлифов, так и из тяжелых концентратов установлено, что минералы платиновой группы представлены 15 минералами Pd, 7 минералами Pt и самородным золотом, причем многие из них являются промежуточными членами изоморфных рядов. Минералы палладия преобладают над минералами Pt во всех трех интрузивах (Норильск 1, Талнах и Хараелах). Минералы палладия представлены в основном антимонидами, висмутидами, теллуридами и арсенидами. Среди платиновых минералов в интрузиве Норильск-1 сперрилит и Pt-Fe сплавы встречаются в равной пропорции, тогда как в Талнахско-Хараелахских малосульфидных рудах Pt-Fe сплавы исключительно редки.

Пространственная связь PGM с минералами других классов оценивалась по длине их взаимной границы и относительному проценту от общей длины. Зерна PGM преимущественно заключены во вторичных силикатах с долей их взаимных границ ~50 отн. % в соответствии с высоким содержанием вторичных силикатов в породах (35–90

% площади). Корреляции между долей вторичных силикатов и PGM, а также со степенью их пространственной близости не установлено. В исследованных образцах наблюдается преимущественная приуроченность зерен PGM к вкрапленным хромитовым шлирам, хотя среди PGM только сульфиды Pt демонстрируют значительную пространственную близость с хромитом (15–34 отн. % взаимных границ). Пространственная ассоциация PGM с сульфидами (~20%) примерно в десять раз выше ожидаемой для случайного распределения с учетом приблизительной модальной доли (~2%) сульфидов в породах. Это может интерпретироваться как количественное доказательство когенетичной связи PGM с сульфидами. При этом значительное отслоение зерен PGM от сульфидных глобул в миллиметровом масштабе сохраняется во всех минерализованных породах. Однако только 20–40 % зерен PGM контактируют с Fe-Cu-Ni-сульфидами по оценкам MLA и XFM. Частично это связано с ~50 % метасоматическим замещением сульфидов гидросиликатами и частично с исходной приуроченностью зерен PGM к краям и углам сульфидных капель.

Методы картирования выявили широкое распространение в малосульфидном горизонте текстур ранней магматической дегазации (такие как миндалины, сегрегационные везикулы, ореолы), которые могут составлять 15 % площади пород. Миндалины имеют сферическую или субсферическую форму и формируются в процессе ранней магматической дегазации до кристаллизации основной массы силикатов. Установлено, что для PGM характерно срастания с водосодержащими минералами, а также присутствие зерен PGM на стенках бывших газовых пузырей. Все эти особенности отличаются от текстур постмагматических гидротермально-метасоматических изменений.

Чрезвычайно высокое содержание платиноидов (более 1000 ppm), высокий тенор EPG и низкое отношение Cu/Pd ~100–300 являются не только результатом интенсивного сульфидно-силикатного обмена, но и усиливаются частичной потерей сульфидов во время ранней магматической дегазации из-за выделения серы во флюидную фазу во время дегазации и переноса EPG флюидами.

*Исследования проведены при поддержке Российского Научного Фонда (грант РНФ № 21-17-00119)*

МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПИРИТА ЗЛОТОРУДНЫХ  
ПРОЯВЛЕНИЙ КАК ИНДИКАТОРЫ ПРИРОДЫ ЛИТОГЕОХИМИЧЕСКИХ  
АНОМАЛИЙ (ХРЕБЕТ МАНИТАНЫРД, ПОЛЯРНЫЙ УРАЛ)

**Ефанова Л.И.<sup>1</sup>, Ковальчук Н.С.<sup>1</sup>, Майорова Т.П.<sup>1,2</sup>** (mayorova@geo.komisc.ru)  
Сыктывкарское отделение. <sup>1</sup>Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,  
<sup>2</sup>Сыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина

MINERALOGICAL AND GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF PYRITE FROM  
GOLD ORE OCCURRENCES AS INDICATORS OF THE NATURE OF  
LITHOGEOCHEMICAL ANOMALIES (MANITANYRD RIDGE, POLAR URALS)

**Efanova L.I.<sup>1</sup>, Kovalchuk N.S.<sup>1</sup>, Mayorova T.P.<sup>1,2</sup>**  
Syktyvkar Branch. <sup>1</sup>Institute of Geology FRC Komi SC Ural Branch RAS, <sup>2</sup>P. Sorokin  
Syktyvkar State University

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.057>

В Манитанырдском районе расположено месторождение золота Верхненияюское-2, несколько рудопроявлений и многочисленные пункты минерализации, размещение которых контролируется протяженной зоной разломов СВ простирания. Месторождение Верхненияюское-2 относится к жильному золото-сульфидно-кварцевому типу, Au–As (арсенопиритовому) подтипу. Вмещающими породами являются вулканиты основного состава бедамельской серии позднего рифея–венда. Руды представлены преимущественно пиритом и арсенопиритом с тонкодисперсным золотом, второстепенные минералы – самородное золото, сфалерит, халькопирит, галенит, редко блеклые руды и минералы висмута. Содержание сульфидов в жилах колеблется от 1–2 до 70%. Среднее содержание Au 4.8 г/т.

Рудопроявления Верхненияюское-1, Нияхойское-1 и Нияхойское-2, Ягодное относятся к типу минерализованных зон с вкрапленной сульфидной, преимущественно пиритовой минерализацией (содержание сульфидов 1–2%, Au – первые г/т), и немногочисленными, маломощными сульфидно-кварцевыми жилами (среднее – 7.38 г/т Au). Руды размещаются в вулканогенно-осадочных отложениях енганэпейской свиты позднего венда – раннего кембрия. Для всех рудопроявлений характерна однотипная золото-мышьяковая (арсенопиритовая) минерализация с второстепенной золото-халькопирит-галенит-сфалеритовой ассоциацией. На рудопроявлениях до глубины 15–60 м, реже до 150–190 м развита зона окисления и дезинтеграции, в которой руды в разной степени окислены, вмещающие породы гидротермально изменены, катаклазированы и милонитизированы.

В зоне рудоконтролирующих разломов выявлен целый ряд геохимических аномалий по вторичным ореолам рассеяния, оконтуривающих как известные рудопроявления, так и зоны рассеянной минерализации. Почти все золотоносные аномалии сопровождаются комплексом элементов: Au (0.006–1.5 г/т), Ag (0.1 г/т), Zn (150 г/т), Pb (30 г/т), Cu (100 г/т), As (100 г/т), а также Mo, Sn, Bi, Ba, Sr. Комплексный набор элементов во вторичных ореолах рассеяния соответствует минералого-геохимическим особенностям руд известных рудопроявлений, поэтому при прогнозе типа скрытого оруденения, сопряженного с аномалиями, предполагается наличие аналогичной минерализации с полиминеральным составом руд. Однако практика заверки аномалий показывает, что этот прогноз не всегда подтверждается, поэтому выявление природы геохимических аномалий является актуальной задачей поисков новых рудных объектов в районе. Ключом к пониманию природы этих аномалий могут служить свойства пирита, который является

главным или доминирующим минералом, как в жильных, так и минерализованных зонах. В связи с этим, проанализировано 25 монофракций пирита из рудопроявлений района.

Изучение состава пирита проводилось на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 3 LMN (Tescan, Чехия) с энергодисперсионным спектрометром X-Max 50 (Oxford Instruments, Oxford, UK), определение микропримесей выполнено методом ICP-MS на масс-спектрометре Agilent 7700x (Agilent Technologies, USA). В результате анализа в пирите установлен широкий набор микропримесей, с вариациями содержаний от  $0.n$  до  $n \times 10^4$  ppm. Среди них выделены следующие группы элементов: *рудогенные* (Cu, Zn, Pb, Bi, Mo, W, Au, Ag), *петрогенные* (Mn, V, Cr), *редкие и рассеянные* (Li, Be, Sc, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Hf, Ta, Th, U), *редкоземельные* (от La до Lu). Полученные данные обработаны методом многомерной статистики, включающим корреляционный и иерархический кластерный анализы. Основное внимание в работе уделено группе рудогенных микропримесей как элементов-спутников золота в пирите, рудах и литогеохимических аномалиях.

По результатам ICP-MS анализа установлено повышенное содержание золота в пирите: из сульфидно-кварцевых жил (Верхнеияюское-2, Верхнеияюское-1) от 8 до 83 г/т, из минерализованных зон (Ягодное, Нияхойское-2) от 3.8 до 28 г/т. Набор микропримесей один и тот же, но для пирита жильных образований характерно высокое содержание рудогенных элементов (г/т): Ag (5.7–36), Zn (12–28488), Cd (3–236), Pb (114–7462), Cu (287–3107), Bi (2.7–407), для вкрапленного пирита минерализованных зон оно ниже: Ag (2.6–15), Zn (8.4–131), Cd (1.5–2.7), Pb (5.7–800), Cu (129–581), Bi (5.8–54). Между элементами-примесями выявлена высокая положительная связь (в скобках значение  $r$  – коэффициента корреляции): Au–Ag (0.75), Au–Pb (0.86), Au–Zn (0.56), Zn–Pb (0.84), Ag–Pb (0.72), Cu–Bi (0.92).

Чтобы понять природу микропримесей, был проведен микрозондовый анализ пирита. Типичными элементами-примесями в пирите являются As (0.22–5.29 мас.%), Ni (0.09–0.82 мас.%) и Co (0.25–1.97 мас.%), присутствие которых обусловлено вхождением в структуру пирита. В пирите сульфидно-кварцевых жил и минерализованных зон установлены микровключения самородного золота размером от 1 до 20 мкм и от 1 до 10 мкм соответственно. Пирит из сульфидно-кварцевых жил постоянно содержит микровключения других сульфидов – галенита, сфалерита, халькопирита, арсенопирита размером от 10 до 200 мкм. Для пирита минерализованных зон характерно большое количество включений–реликтов породообразующих минералов: биотита, калиевого полевого шпата, амфибола, альбита, титанита, рутила размером до 100 мкм. Реже встречаются микровключения рудных минералов – халькопирита, галенита, сфалерита и теллуридов висмута.

В заключении можно сделать следующие выводы: 1) установленный набор рудогенных элементов-примесей в пирите как из сульфидно-кварцевых жил, так и минерализованных зон соответствует комплексу элементов в литогеохимических аномалиях золота по вторичным ореолам рассеяния; 2) присутствие рудогенных микропримесей и золота в пирите обоих объектов обусловлено наличием микровключений сульфидов Zn, Pb, Cu, Bi (сфалерита, галенита, халькопирита, минералов висмута) и самородного золота (Au, Ag); 3) As с одной стороны является типичной изоморфной примесью пирита обоих объектов, с другой стороны, может встречаться в виде микровключений арсенопирита; 4) повышенные содержания рудогенных элементов, As и Au в пирите вполне достаточны для образования вторичных ореолов рассеяния над зонами пиритизации; 5) незаверенные комплексные геохимические аномалии Au и сопутствующих элементов, развитые над точками минерализации могут быть обусловлены не полиминеральными рудами, а зонами пиритизации с золотоносным пиритом.

МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ САМОРОДНОГО ЗОЛОТА СЕВЕРНОЙ ЧАСТИ ЭВОТИНСКОГО РУДНОГО РАЙОНА (АЛДАНСКИЙ ЩИТ)

Журавлев А.И. (ai.zhuravlevgeo@gmail.com), Округин А.В., Лоскутов Е.Е.,  
Иванов А.И., Иванов М.С.

Якутское отделение. Институт геологии алмаза и благородных металлов СО РАН

MINERALOGICAL AND GEOCHEMICAL FEATURES OF NATIVE GOLD IN THE NORTHERN PART OF THE EVOTA ORE DISTRICT (ALDAN SHIELD)

Zhuravlev A.I., Okrugin A.V., Loskutov E.E., Ivanov A.I., Ivanov M.S.

Yakutian Branch. Diamond and Precious Metal Geology Institute Siberian Branch RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.058>

Эвотинский рудный район (ЭРР) расположен в центральной части Алданского щита, южнее самого крупного, хорошо изученного и экономически освоенного Центрально-Алданского рудного района (ЦАРР). В пределах ЭРР выявлены многочисленные золотоносные россыпи, однако коренных источники для многих из них не установлены. С целью прогнозирования генетических типов коренных источников таких россыпей в данной работе нами дается сравнительный анализ минералого-геохимических особенностей золота из ряда россыпных и рудных проявлений ЦАРР и ЭРР (рис.).

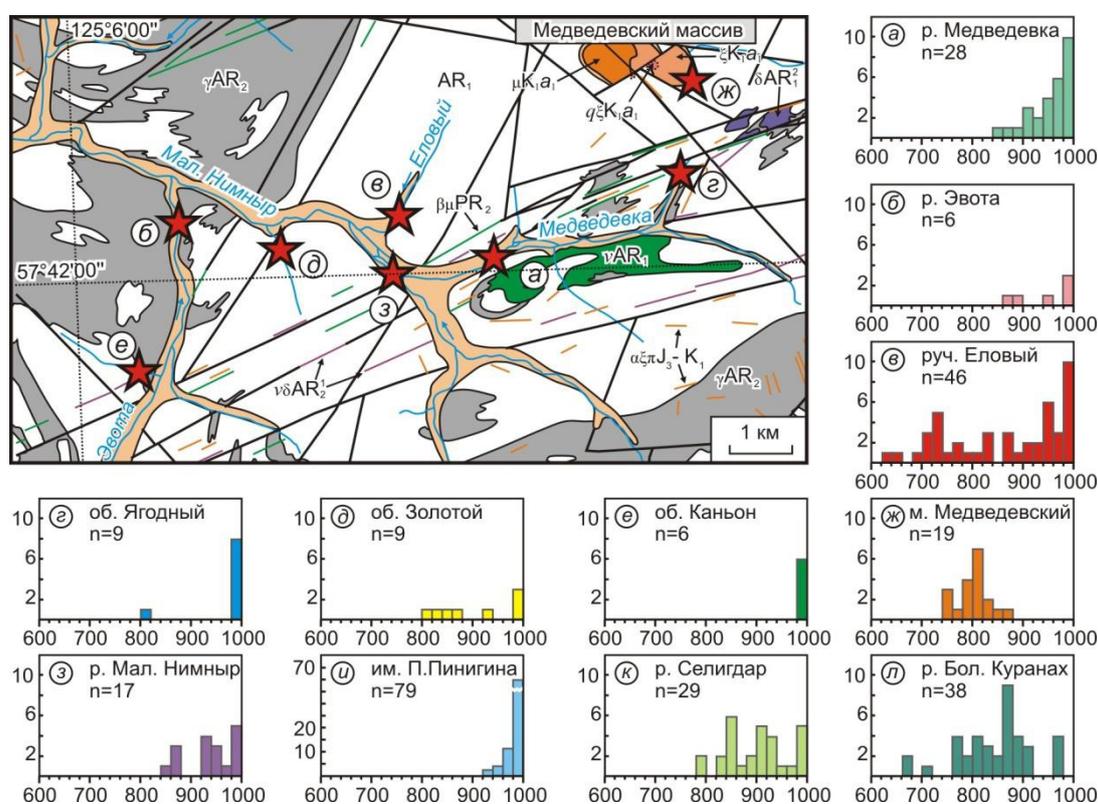


Рис. Схема расположения изученных россыпных объектов и гистограммы распределения пробыности самородного золота.

В россыпях, расположенных в северной части ЭРР, самородное золото обнаружено в виде единичных знаков на лоток с размерами от 0,2 до до 1 мм. Среди форм преобладают чешуйчатые и пластинчатые, но изометричные, неправильные и игольчатые также встречаются. Пробность золота по микрозондовым анализам изменяется от 628 до 1000 ‰ (рис. 1), в качестве элементов примесей отмечены Си и Нг с содержаниями до 0,29 % и 0,17 % соответственно. Микровключения редки и в основном представлены КПШ и кварцем, в единичных знаках установлены пироксен, галенит, висмутит (?), мальдонит, фазы, близкие по составу ставролиту.

Отмечается, что в целом в северной части ЭРР преобладает высокопробное золото, однако в водотоках, дренирующих мезозойские магматические породы, характерно повышение доли низко- и среднепробного золота (р. Еловый, об. Золотой, р. Эвота). Самородное золото схожей пробности изучено нами в россыпях ЦАРР - р. Большой Куранах и р. Селигдар (рис. 1 к, л), которые расположены вблизи крупных золоторудных месторождений Лебединского и Куранахского типов (Округин и др., 2013), а также в пределах Медведевского мезозойского сиенит-монцитового массива (ЭРР) (Журавлев и др., 2022). Не исключено поступление самородного золота средней и низкой пробности из рудопроявлений «Спокойнинского» типа, рассмотренного на смежной территории в пределах Тыркандинского золотоносного района (Соколов и др., 2023). Также потенциальными источниками могут быть породы докембрия (Кравченко и др., 2023). Подтверждение данной связи требует более детальных минералогических исследований. На россыпном объекте Каньон установлено золото исключительно весьма высокой пробности (993-1000 ‰) с примесью Си до 0,18%. Золото россыпей р. Медведевка и р. Мал. Нимныр содержит примеси Си до 0,25 % и 0,29 %, а также Нг до 0,16 % и 0,17 % соответственно, что близко к значениям, определенным в золоте на месторождении им. П. Пинигина (Кравченко и др., 2010). Это подтверждает связь золота с коренными источниками Пинигинского типа (Журавлев и др., 2022)

Проведенные исследования показали, что в россыпных проявлениях северной части ЭРР распространено самородное золото от низкой до весьма высокой пробности. Для самородного золота весьма высокой пробности достаточной четко прослеживается связь с рудами типа месторождения им. П. Пинигина. Выдвинуто предположение о возможном поступлении самородного золота низкой и средней пробности из оруденений «Спокойнинского» типа.

*Работа выполнена по государственному заданию ИГАБМ СО РАН и частично договору с АО «Золото Селигдара».*

### **Список литературы.**

Журавлев А.И. и др. Дисперсная золоторудная минерализация в породах Медведевского массива и возможность формирования с ними россыпеобразующего золота (Алданский щит) // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Северо-Востока России. Якутск: СВФУ им. М.К.Аммосова. 2022. С. 178–183.

Кравченко А.А. и др. Геология и генезис докембрийских золотоносных metabазитов центральной части Алдано-Станового щита (на примере месторождения им. П. Пинигина). 2010. 148 с.

Кравченко А.А. и др. Типы золото-полиметалльной минерализации в породах докембрия Нимнырского террейна Алдано-Станового щита (юг Северо-Азиатского кратона) // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири. 2023. № 1. С. 50–60.

Округин А.В., Журавлев А.И., Мохначевский Г.В. Минералого-геохимические и морфологические особенности россыпного золота юго-восточной части Сибирской платформы // Отечественная геология. 2013. № 5. С. 19–27.

# МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЫСОКОПРОДУКТИВНЫХ БЛОКОВ КИМБЕРЛИТОВ И БЛОКОВ СОДЕРЖАЩИХ АЛМАЗЫ ТИПА ПА

Иванов А.С.<sup>1</sup>, Специус З.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский горный университет, <sup>2</sup>Институт геологии алмаза и благородных металлов СО РАН

# METHOD FOR DETERMINING HIGHLY PRODUCTIVE KIMBERLITE BLOCKS AND BLOCKS CONTAINING TYPE IIA DIAMONDS

Ivanov A.S.<sup>1</sup>, Spetsius Z.V.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Saint Petersburg Mining University, <sup>2</sup>Institute of Diamond and Precious Metals Geology Siberian Branch RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.059>

В 2019 году нами были детально изучены основная (связующая) масса и другие особенности основных разновидностей кимберлитов тр. Юбилейная. Также были изучены результаты элементного анализа кимберлитовых пород рентгено-флуоресцентным (РФА) и атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой (ИСП) методами. Из различных разновидностей кимберлитов были выделены и изучены составы всех индикаторных минералов кимберлитов (ИМК), а также основные характеристические особенности алмазов. По результатам исследований был выполнен статистический анализ изученных вещественных характеристик основной массы кимберлита и всех минералов индикаторов. Ниже приведена диаграмма основных факторов комплексного анализа полученных результатов исследования с использованием программы СТАТИСТИКА-10 (рис.).

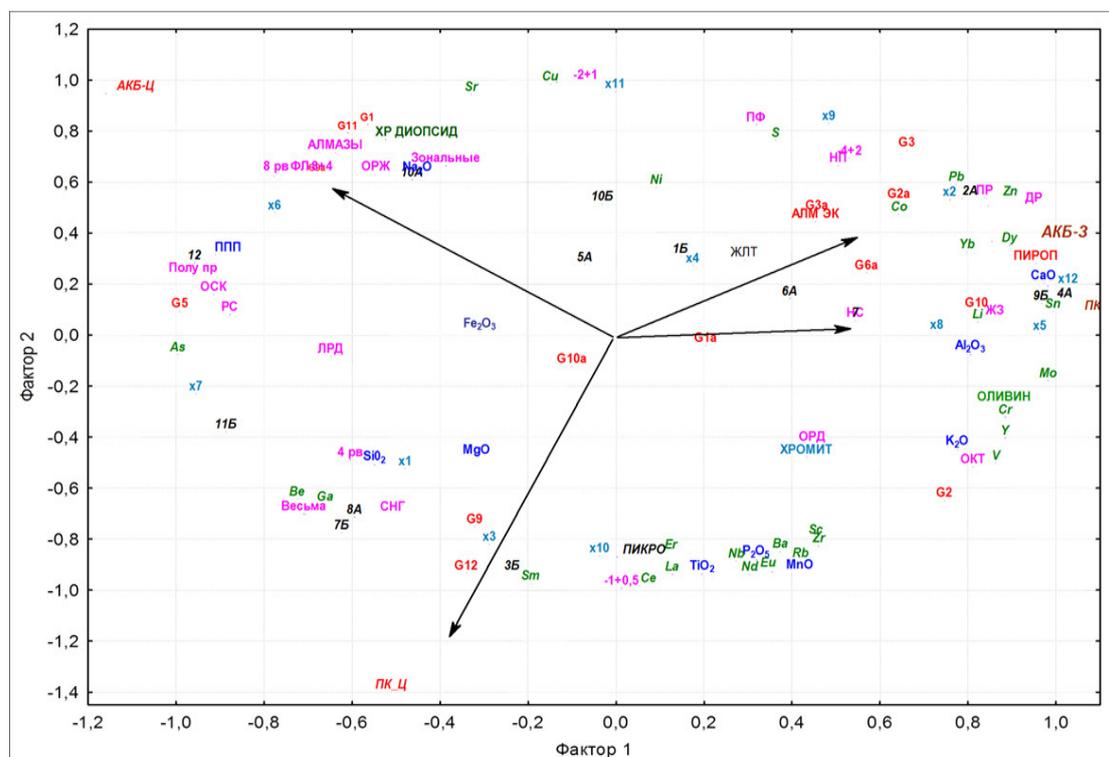


Рис. Главные факторы вещественных характеристик по результатам комплексного анализ четырех блоков кимберлитов тр. Юбилейная

На диаграмме стрелками определены характеризующие (КГ ИМК) – кластерные группы индикаторных минералов кимберлитов, геохимические параметры и свойства алмазов для основных блоков кимберлитов тр. Юбилейная. Розовым цветом показаны характерные особенности алмазов. Выделены номера частот встречаемости кластерных групп минералов: пикроильменитов – черным цветом, голубым – хромшпинелей, зеленым – пироксенов, красным – пиропов. Цвета фотолюминесценции алмазов показаны в сокращенном виде – ОРЖ – оранжевые, ЖЗ – желто-зеленые, ФЛ – фиолетовые, СНГ – сине-голубые. Номера частот встречаемости кластерных групп минералов: пикроильменитов – черным цветом и количества их зерен кристаллов, голубым – хромшпинелей и количества их зерен кристаллов, зеленым цветом на этой диаграмме показаны изученные составы пироксенов и количества их зерен кристаллов, красным – пиропов и количества их зерен кристаллов. Процентное содержание кристаллов алмазов размер – (-1+0.5) и другие цифровые обозначения показаны в миллиметрах. Также на диаграмме в сокращениях показаны содержания в штуфе проб кимберлита (КГ) кластерных групп индикаторных минералов кимберлитов. Для пиропов эти группы пересчитаны по классификации (Dawson J.V., 1985): для КГ групп пиропов - G1-G12, для КГ пикроильменитов номера химико-генетических групп черного цвета - 1 -12 по классификации (В.К.Гаранин., 1991) с добавочными буквами «А» для повышенного глинозема и «Б» низкого менее 0,5 массовых процентов, КГ хромшпинелидов номера химико-генетических групп голубого цвета - x1 - x13 по классификации В.К.Гаранина. Массовые составы РФА -рентгено- флуоресцентного анализа химического состава основной массы кимберлита пересчитанного в окислы, а также – ППП – потери при прокаливании. Зеленым цветом показаны химические элементы основной массы кимберлита по результатам анализов методом индуктивно-связанной плазмы.

Выводом из выполненного статистического анализа является рекомендация по необходимости изучения и возможности использования данных по потерям при прокаливании основной массы кимберлита, которые по нашим исследованиям повышены для отдельно взятого блока кимберлитов, в котором выше валовая алмазоносность. Блок кимберлитов более железистый и с меньшими потерями при прокаливании является менее алмазоносным, и по данным исследований содержит больше крупных округлых кристаллов и октаэдрических форм алмазов типа Па [1]. На факторной диаграмме (рис.1) изученные в пробах основной массы кимберлитов потери при прокаливании (ППП) по значимости главных факторов всех вещественных характеристик повышены в (АКБ-Ц) центральном кимберлитовом блоке тр. Юбилейная.

Для изучения массовой доли потерь при прокаливании необходимо отбирать по 50 мг основной массы кимберлита из раздробленного материала кимберлитов (фракция -1+ 0,5 мм) с тщательной отбраковкой обломков вмещающих пород, отдельных зерен оливина или псевдоморфоз по нему, а также зерен индикаторных минералов, карбонатных минералов и сульфидов. Отбор может выполняться только опытным минералогом. Затем необходимо определить массу свободной воды после просушки плюс потери при прокаливании при Т 950<sup>0</sup>С. Для взвешивания необходимы высокочувствительные весы.

### Список литературы

Moore A.E. Type II diamonds: Flamboyant megacrysts? // South Africa Journal Geol. 2009. Vol. 112. P. 23–38.

О НАХОДКЕ РУЗВЕЛЬТИТА В СОСТАВЕ ЗОЛОТО-ВИСМУТОВОЙ  
МИНЕРАЛЬНОЙ АССОЦИАЦИИ НА AS-W РУДОПРОЯВЛЕНИИ ЧЕГЕТ-ДЖОРА  
(КБР, СЕВЕРНЫЙ КАВКАЗ).

**Кайгородова Е.Н. (katmsu@mail.ru), Карташов П.М.**

Московское отделение. Институт геологии рудных месторождений, петрографии,  
минералогии и геохимии (ИГЕМ) РАН

ABOUT THE FINDING OF ROOSEVELTITE IN THE GOLD-BISMUTH MINERAL  
ASSEMBLAGE OF AS-W CHEGET-JORA DEPOSIT (KBR, NORTH CAUCASUS).

**Kaigorodova E.N., Kartashov P.M.**

Moscow Branch. Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and  
Geochemistry (IGEM) RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.060>

Приведены новые данные по ряду минералов висмута и мышьяка, изученных с помощью сканирующей электронной микроскопии в составе Au-Bi ассоциации As-W комплексного рудопроявления Чегет-Джора, которое расположено на склонах одноименной горы (3414.8 м) и представлено несколькими участками, расположенными на уровне 3200–2500 м. Рассматриваемое рудопроявление относится к тесно ассоциированным с гранитоидами месторождениям золото-полисульфидно-кварцевой формации. Самыми древними образованиями изучаемого района являются метаморфические кристаллические сланцы ктитебердинского сланцевого комплекса и дуппукского гнейс-амфиболитового, представленные чередованием кристаллических сланцев и гнейсов в виде «слоеного пирога», содержащего пласты амфиболитов. Толща эта включает в себе рудные образования в виде сети многочисленных кварц-арсенопиритовых жил, а также кварцевые и кварц-турмалиновые жилы. Среднее содержание мышьяка, согласно (Асатиани и др., 1991), из разных участков жил составляет около 5.0–5.5 мас.%. С арсенопиритом пространственно связано нахождение и благородных металлов – золота и серебра: Au 0.7–4.6 г/т; Ag 0.8–15.5 г/т. Шеелитовое оруденение на рудопроявлении представлено как метасоматической прожилково-вкрапленной минерализацией, так и жильно-прожилковым типом выполнения трещин, которые пространственно приурочены к пластам амфиболитов.

Жильный минерал представлен преимущественно темно-серым высокотемпературным кварцем. Турмалин дравит-шерлового ряда встречается в кварцевых жилах в виде мелких тригональных призмочек коричневато-зеленоватого цвета, поперечно трещиноватых, раздробленных. Шеелит образует чаще всего ксеноморфные вкрапленники в кварц-полевошпатовых жилах в амфиболитах.

Первичная рудная минерализация представлена ранними массивными прожилками и линзами арсенопирита и пирита, более поздняя минерализация представлена тонкой вкрапленностью самородного висмута, тетрадимита и золота. По временному взаимоотношению различных минералов можно проследить смену вещественного состава гидротермальных растворов: W+As → Te+Bi+Au. Арсенопирит во всех известных случаях связан с кварцевыми жилами, количество кварца часто настолько незначительно, что выполнение трещин в кристаллических сланцах или гранитах происходит почти чистым арсенопиритом. Он встречается как в виде идиоморфных короткопризматических кристаллов, так и в неправильных раздробленных с изъеденными контурами зерен скоплениях. Пирит и халькопирит появляются в резко подчиненных количествах и лишь в некоторых жилах.

Редко встречающиеся минералы Te-Au-Vi ассоциации приурочены исключительно ко 2-ой стадии рудообразования. Они образуют парагенетическую ассоциацию, тесно связанную с отложением шеелита и арсенопирита: самородный висмут+Au+тетрадимит. Самородный висмут встречается в виде каплевидных вкрапленников и ксеноморфных агрегатов, образующих диффузные скопления, трассирующие трещины в кварце. Самородное золото встречается в виде мелких (0.01–0.2 мм) ксеноморфных и каплевидных агрегатов, приуроченных к скоплениям Vi. Au встречается как в виде самостоятельных выделений, так и в сростании с Vi. Состав золота колеблется в узких пределах: Au 87.69–90.85 мас. %; Ag 9.15–12.31 мас. %. Тетрадимит обнаружен в виде изометричных выделений в сростании с Vi и Au.

Первичные руды в поверхностных условиях как правило замещаются вторичными гипергенными минералами. Так, при окислении висмута образуются агрегаты висмутита, иногда полностью замещающие первичный минерал. По тетрадимиту развиваются тонкие и трудно диагностируемые каймы монтанита. Позже, на фронте взаимодействия висмутита и растворов несущих мышьяковую кислоту, образующейся при окислении арсенопирита, происходит отложение рузвельтита  $Vi[AsO_4]$ . Этот довольно редкий минерал был установлен впервые в России (Кринов и др., 2011) на урановорудном поле Оранжевое (Магаданская область). Для Северного Кавказа данный минерал описан впервые. Выделения рузвельтита слагают каймы вокруг висмутита, а также выполняют мелкие трещинки в жильном кварце, образующие тончайшую паутинку вокруг участков вкрапленности самородного висмута. Обычно они разобщены с более толстыми трещинами, выполненными желтоватым скородитом окрашенным примесью ярозита. Размер агрегатов рузвельтита достигает длины 0.1–0.2 мм при толщине от первых микронов до 10–15 мкм. Химический состав рузвельтита очень близок к теоретическому составу этого минерала. Наиболее поздним минералом в условиях гипергенеза является скородит.

*Работы выполнены в рамках гос. задания ИГЕМ РАН № 121041500220-0 «Структурно-химические неоднородности и парагенетические ассоциации минералов как отражение процессов петро- и рудогенеза».*

### **Список литературы**

Асатиани Г.Л., Буадзе В.И., Икошвили Д.В. Выполнение специализированных петролого-геохимических работ в районе Безенгийской группы рудопроявлений с составлением карты петролого-геохимических критериев прогнозирования стратиформного шеелитового оруденения в масштабе 1:25000 // Тбилиси, 1991. 182 с.

Кринов Д.И., Азарова Ю.В., Стружков С.Ф., Наталенко М.В., Радченко Ю.И. О находке рузвельтита, прайзингерита, трегерита и цейнерита в составе Vi-As-Cu-U-минерализации рудного поля Оранжевое Верхне-Калгинского массива (Магаданская область, Россия) // Новые данные о минералах. 2011. Вып. 46. С. 20–24.

# ПИРРОТИНОВАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ ЗОЛОТОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЕНИСЕЙСКОГО КРЯЖА: СОСТАВ, СВОЙСТВА И ПРОЯВЛЕНИЕ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

**Колмаков Ю.В.<sup>1</sup> (kolmakovyu@tpu.ru), Федоров В.Г.<sup>1</sup>, Лазарев А.Ф.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

<sup>2</sup>Норильский филиал ВСЕГЕИ

## PYRRHOTINE MINERALIZATION OF GOLD DEPOSITS OF THE YENISEI RIDGE: COMPOSITION, PROPERTIES, AND MANIFESTATION IN A MAGNETIC FIELD

**Kolmakov Y.V.<sup>1</sup>, Fedorov V.G.<sup>1</sup>, Lazarev A.F.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>National Research Tomsk Polytechnic University, <sup>2</sup>Norilsk branch of VSEGEI

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.061>

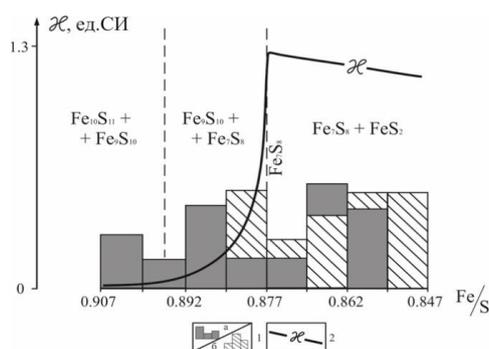
Распределение пирротиновой минерализации золотого оруденения Енисейского кряжа и ее проявление в магнитном поле рассматривается на примере золото-сульфидного месторождения Благодатное. Амплитуды магнитных аномалии от рудной зоны последовательно снижаются от 500 до 80 нТл на фоне немагнитных вмещающих пород. Участок с наиболее высокоамплитудной аномалией ее северо-западного фланга непосредственно граничит с безаномальным участком. Магнитная неоднородность прослеживается и на глубинных горизонтах месторождения. В направлении падения рудных тел наблюдается увеличение магнитной восприимчивости ( $\chi$ ) пород. Золотая минерализация сконцентрирована в рудах с аномальной  $\chi$ , но не в самых магнитных. Разобоченность продуктивных и самых магнитных интервалов заметна и во взаимном расположении рудных тел и аномалий магнитного поля.

На месторождении встречены моноклинные и гексагональные пирротины (с широким диапазоном соотношения Fe/S в тех и других), образование которых, как известно, происходит в различных физико-химических условиях. При этом моноклинные пирротины обладают магнитными свойствами, меняющимися в зависимости от их состава. В этой связи представляет большой интерес распределение различных пирротинов на месторождении для более глубокого понимания условий образования магнитных пород и природы аномалий магнитного поля. Подавляющее большинство гексагональных пирротинов отобрано в северном рудном теле на самых глубоких его горизонтах, вскрытых разведочным бурением, в южном рудном теле встречены, главным образом, моноклинные пирротины. На рисунке показаны результаты исследований химизма пирротинов, здесь же, для выявленного диапазона их составов, вынесен фрагмент поля фазовых отношений системы Fe-S в нормальных условиях (Новиков и др., 1988).

Температура в системе Fe-S-O-H<sub>2</sub>O является важнейшим фактором равновесия фаз в пирит-пирротиновом парагенезисе. При увеличении температуры равновесие смещается в сторону пирротина и его поле устойчивости в координатах концентрация серы–фугитивность кислорода расширяется за счет поля пирита (Иванов и др., 2004). То есть, увеличение температуры при прочих равных условиях более благоприятно для образования пирротина и, наоборот.

Исследованы связи между магнитной восприимчивостью пирит-пирротинового парагенезиса и вариациями химического состава пирита рудной зоны месторождения Благодатное. Стехиометрическое отношение S/Fe рассматривалось как качественный показатель температуры: чем больше это отношение, тем ниже температура

образования пиритов. Установлены следующие факты: повышение  $S/Fe$  в пирите напрямую связано с нарастанием его доли в пирит-пирротиновом парагенезисе, что приводит к снижению  $\chi$  последнего; закономерное нарастание  $\chi$  руд и околорудных пород и снижение стехиометрического отношения  $S/Fe$  в пирите по падению рудных тел по всей рудоносной зоне; в северном рудном теле средняя величина  $S/Fe$  пиритов (1.842) значительно ниже средней величины этого же отношения (1.998) для менее магнитного южного рудного тела. На месторождении Советское выявлено, что породы с гексагональным пирротинном формировались в более высокотемпературных условиях, чем породы с моноклинным пирротинном (Русинова и др., 1999).



**Рис.** Химический состав пирротиннов рудных тел месторождения Благодатное, фазовые отношения в системе Fe-S и магнитная восприимчивость природных пирротиннов.

1 – пирротины северного (а) и южного (б) рудных тел; 2 – схематический график магнитной восприимчивости пирротиннов

Отчетливо выраженному повышению  $\chi$  по падению рудных тел способствовали два фактора. Во-первых, нарастающее в указанном направлении доминирование пирротина в сульфидном парагенезисе. Снижение стехиометрического отношения пиритов в этом же направлении позволяет предполагать, что это доминирование было связано с более высокой температурой минералообразующей системы на ее нижних горизонтах. Во-вторых, вероятно с тем же ростом температуры, в составе самого пирротина сокращалась доля пиритовой фазы, и он приближался к стехиометрически «чистому» моноклинному пирротину  $Fe_7S_8$  – своей максимально магнитной фазе. В этой связи увеличение  $\chi$  и амплитуды аномалии  $\Delta T$  в северо-западной части рудоносной зоны трактуется углублением уровня ее эрозионного среза. Дополнительным признаком повышения температуры с глубиной служит появление гексагонального пирротина на нижних горизонтах северного рудного тела. Инверсия магнитных свойств на безаномальном участке объясняется тем, что здесь вскрыты еще более глубокие горизонты подрудного пространства, где был проявлен только немагнитный гексагональный пирротин в условиях самых высоких температур рудного этапа.

### Список литературы

Иванов И.П., Шаповалов Ю.Б., Каширцева Г.А. Термодинамический анализ парагенезисов минералов на основе системы Fe-S-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O // Экспериментальная минералогия: некоторые итоги на рубеже столетий. Т. 1. 2004. С. 283–297.

Новиков Г.В., Егоров В.К., Соколов Ю.А. Пирротины: кристаллическая и магнитная структура, фазовые превращения. М.: Наука, 1988. 184 с.

Русинова О.В., Русинов В.Л., Абрамов С.С., Кузнецова С.В., Васюта Ю.В. Околорудные изменения пород и физико-химические условия формирования золото-кварцевого месторождения Советское (Енисейский край, Россия) // Геология рудных месторождений. 1999. Т. 41 (4). С. 308–328.

## ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА ПОРОД НА ТАРУТИНСКОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ МЕДИ (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

**Корякина А.В.<sup>1,2</sup>** (anna8691koryakina@yandex.ru), **Плотинская О.Ю.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Московский государственный университет, <sup>2</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ) РАН

## FEATURES OF MINERAL COMPOSITION OF THE TARUTINO COPPER DEPOSIT (COUTHERN URALS)

**Koryakina A.V.<sup>1,2</sup>, Plotinskaya O.Yu.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Moscow State University, <sup>2</sup>Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry (IGEM) RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.062>

Тарутинское месторождение меди находится в 220 км к югу от г. Челябинска, оно расположено на южном контакте Южно-Карамысовского массива диоритов и плагиогранитов и вулканогенно-осадочной катенинской толщи силурийско-девонского возраста. Скарновые зоны сформировались по останцам мраморов и вмещающих их гранитоидов и состоят из мелких скарновых тел мощностью от 1–28 м и длиной 50–100 м (Грабежев и др., 2002).

Целью нашей работы стало исследование минерального состава скарнов Тарутинского медноскарнового месторождения. Несколько образцов скважин 3712 и 506 были изучены на электронном микроскопе Jeol JSM-6480LV (Япония) с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy-350 (Oxford Instrument Ltd., Великобритания, аналитик Н.Н. Коротаева). Основной задачей было сравнить особенности состава скарновых минералов в двух изученных нами скважинах.

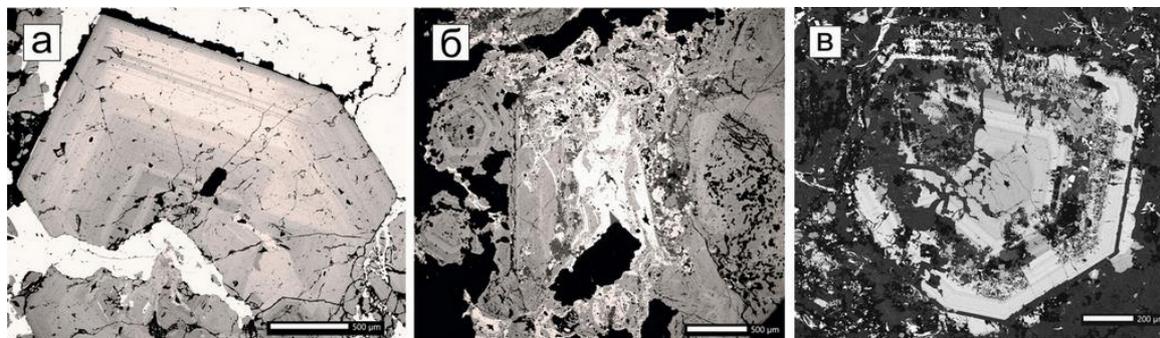
В образцах скв. 3712 были встречены зерна граната различной морфологии: 1) идиоморфные зерна, характеризующиеся зональностью: ксеноморфные ядра и гидратированная периферия с осцилляторной зональностью (рис. 1, а); 2) ксеноморфными зерна с мозаичной зональностью (рис. 1, б). Зерна граната, изученные в образцах скв. 3712 в большей или меньшей степени растресканы и растащены; по трещинам начинают развиваться карбонат, кварц, хлориты, эпидоты и рудные.

В обр. скв. 506 встречаются зерна граната аналогичные типу 1. Эти зерна характеризуются светло-медовым цветом на просвет и осцилляторной зональностью. С другой стороны, все встреченные зерна были более интенсивно замещены поздними минералами, вплоть до образования псевдоморфоз (рис. 1, в). По составу зерна граната отвечают гроссуляр-андрадитовому ряду, с вариациями состава от  $Adr_{30}$  до  $Adr_{100}$  с долей пиральспитовой составляющей до 5% в скв. 506 и 10 % в скв. 3712. Были установлены различия в составе и структуре эпидота из эпидотового скарна скв. 3712 и эпидотового скарна из скв. 506. В обр. Таг-3712-209.8 зерна эпидота идиоморфные, вытянутой и таблитчатой формы, встречаются зерна с ростовой зональностью (рис. 2, б), при этом центральная часть этих зерен имеет мозаичную зональность, а значит была подвергнута процессам перекристаллизации. В обр. Таг-506-127, в основном неправильной формы с мозаичной зональностью (рис. 2, а). Так же встречаются гипидиоморфнозернистые зерна таблитчатой формы с ростовой зональностью.

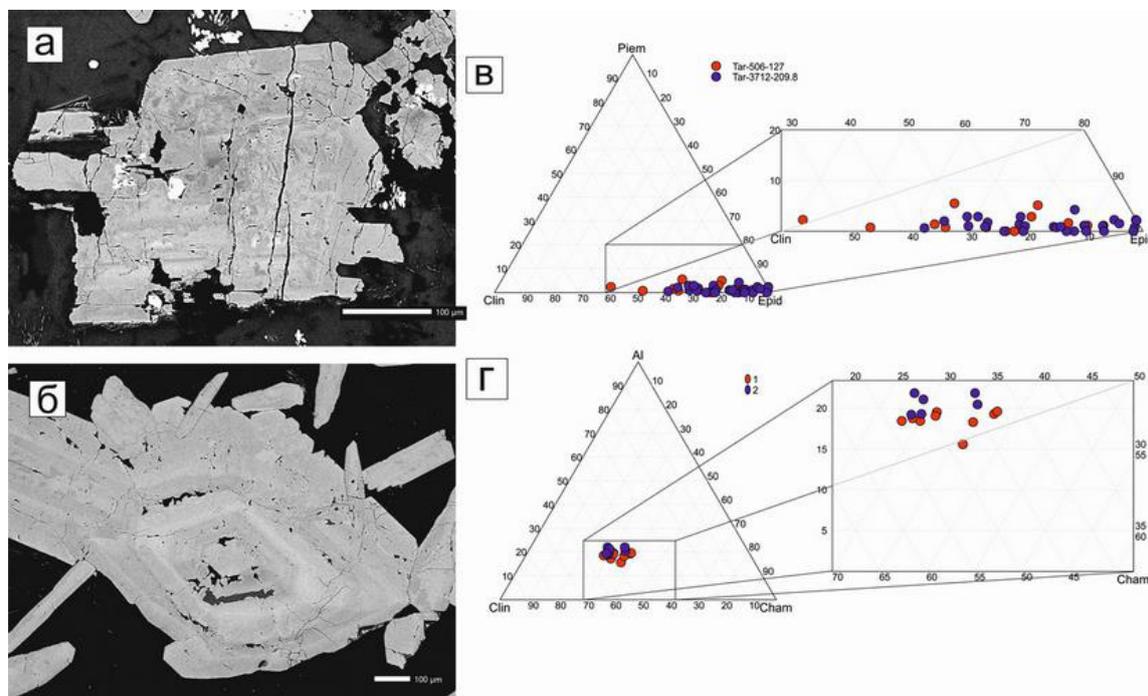
По составу все изученные эпидоты отвечают ряду эпидот-цоизит, однако составы эпидота из скв. 506 сдвинуты в сторону цоизитового минала и изменяются от  $Zo_6$  до  $Zo_{46}$  с 1–5% пьмонтитового минала. В образце Таг-3712-209.8 составы меняются от  $Zo_1$  до  $Zo_{31}$ , а количество пьмонтитового минала составляет только 1–2% (рис. 2, в).

Изученные нами структуры, а также составы минералов в двух скважинах Тарутинского месторождения позволяют сделать вывод о том, что разные зоны

месторождения были подвергнуты вторичным изменениям с разной интенсивностью, а соответственно разной проработанностью флюидами. А значит можно говорить не только о продольной зональности, но и о латеральной зональности на Тарутинском месторождении.



**Рис. 1.** Гранат с осцилляторной (а) и мозаичной (б) зональностью в обратно-рассеянных электронах из скв. 3712; гранат замещившийся на 50% поздними минералами (кварцем, хлоритом, карбонатом) (в)



**Рис. 2.** Эпидот с мозаичной (а) и ростовой (б) зональностью в обратно-рассеянных электронах из скв. 506 и 3712; Составы эпидота из образцов Tar-3712-209.8 и Tar-506-127 (в); Составы хлоритов двух выделенных групп скважин Tar-3712 и Tar-506 (г)

### Список литературы

Грабежев А.И., Белгородский Е. А., Сотников В. И., Гмыра В. Г. Скарны Тарутинского скарново-медно-порфирового месторождения (Южный Урал) // Петрология. 2002. Т. 10. № 1. С. 46–59.

Грабежев А.И., Гмыра В.Г., Вигорова В.Г., Пальгуева Г.В. Гранаты из скарнов Гумешевского и Тарутинского скарново-медно-порфировых месторождений // Вестник Уральского отделения. 2005. Т. 4. С. 55–60

## НЕОБЫЧНЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ ПЛАТИНОИДОВ И ЗОЛОТА ГУЛИНСКОГО МАССИВА (ПОЛЯРНАЯ СИБИРЬ): НОВЫЕ ДАННЫЕ

**Малич К.Н.** (dunite@yandex.ru), **Баданина И.Ю.**, **Булатов В.А.**, **Войтин А.А.**  
Санкт-Петербургское отделение. Институт геологии и геохимии УрО РАН

## UNCOMMON MINERAL ASSEMBLAGES OF PLATINUM-GROUP ELEMENTS AND GOLD FROM THE GULI MASSIF (POLAR SIBERIA): NEW DATA

**Malitch K.N., Badanina I.Yu., Bulatov V.A., Voytin A.A.**

Saint Petersburg Branch. Institute of Geology and Geochemistry of the Ural Branch RAS

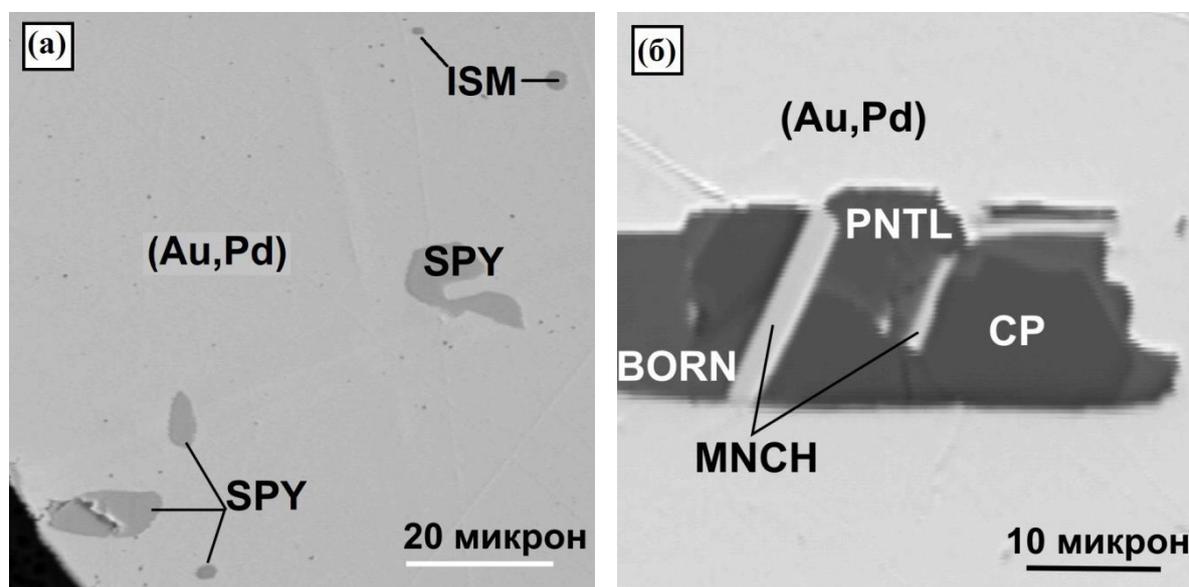
DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.063>

Гулинский массив ультраосновных и щелочных пород расположен в пределах Маймеча-Котуйской провинции на севере Сибирской платформы и контролируется субмеридиональной Таймыро-Байкальской и субширотной Енисей-Котуйской палеорифтогенными структурами. Геологическая характеристика ультрамафитов Гулинского массива и связанных с ним комплексных золото-платиноидных россыпей приведена в работах (Малич и др., 1998; Малич, 1999; Сазонов и др., 2001 и др.). Подавляющее большинство минералов платиновой группы (МПГ) из россыпей представлены идиоморфными кристаллами и агрегатами зерен, образованными твердыми растворами Os-(Ir-Ru) или минералами осмия. Минералы золота состоят из индивидов и агрегатов зерен различной степени окатанности. По химическому составу выделено четыре минеральных вида, из которых электрум (Au,Ag) с содержанием серебра 20–60 мас. % преобладает над тетрааурикупридом (AuCu), Au-содержащим серебром и палладистым золотом.

В нашем сообщении приведены новые данные по необычным минеральным ассоциациям платиноидов и золота из четвертичных отложений р. Гулэ, расположенной в юго-западной части Гулинского массива. Исследование является частью более масштабной задачи, направленной на выявление коренных источников и уточнения условий образования золотой и платиноидной минерализации Гулинского массива. Исследования химического состава МПГ и минералов золота выполнены с использованием рентгеноспектрального микроанализа (ARL-SEM-Q с четырьмя волновыми спектрометрами, оснащенными энергодисперсионным анализатором LINK, Горный университет Леобена, аналитик К.Н. Малич; CAMECA SX 100 с пятью волновыми спектрометрами, ЦКП УрО РАН «Геоаналитик», Екатеринбург, аналитик В.А. Булатов).

Впервые установлена полиминеральная ассоциация, состоящая из неназванного МПГ состава  $(Pd_{1.51}Pt_{0.54})(Fe_{0.82}Cu_{0.12}Ni_{0.01})$ , Pd-содержащей железистой платины (или изоферроплатины), близкой по химическому составу к стехиометрии  $Pt_{2.8}Fe_{1.2}$  (где Pt равна сумме ат. % элементов платиновой группы, Fe – сумме ат. % железа, меди и никеля), теллурупалладинита ( $Pd_9Te_4$ ) и купроиридсита ( $CuIr_2S_4$ ). Также впервые выявлена полиминеральная ассоциация, состоящая из Pt-Fe и Pt-Cu твердых растворов переменного состава, включая крайние члены ряда по стехиометрии близкие к составам изоферроплатины ( $Pt_3Fe$ ) и ортокупроплатины ( $Pt_3Cu$ ). Данная минеральная ассоциация сопровождается лауритом ( $RuS_2$ ), эрликманитом ( $OsS_2$ ), маланитом ( $CuPt_2S_4$ ), куперитом (PtS), мончеитом ( $PtTe_2$ ), митрофановитом ( $Pt_3Te_4$ ) и ирарситом (IrAsS). Палладистое золото подразделяется нами на два типа: (1) с содержаниями Au, Pd и Cu (в мас. %), варьирующими в пределах 93.94-94.58, 4.74-5.02 и 0.6-0.78, соответственно, (2) с содержаниями Au, Pd и Cu (мас. %) в интервале 88.74-89.99, 5.57-6.97 и 3.80-4.07,

соответственно. Для палладистого золота первого типа характерны многочисленные включения сперрилита ( $PtAs_2$ ) и изомертиита ( $Pd_{11}Sb_2As_2$ ) размером до 20 мкм и 3 мкм, соответственно (Рис. 1а), для второго типа – включения мончеита ( $PtTe_2$ ), пентландита, халькопирита и борнита (Рис. 1б).



**Рис.** Особенности внутреннего строения минеральной ассоциации (а) сперрилита (SPY) и изомертиита (ISM) в Pd-содержащем золоте (Au,Pd) первого типа, обр. G82-3 и (б) мончеита (MNCH), пентландита (PNTL), халькопирита (CP), борнита (BORN) в Pd-содержащем золоте (Au,Pd) второго типа, обр. G-16. Изображения в обратно-рассеянных электронах с вещественным контрастом.

Анализ выявленных полиминеральных ассоциаций платиноидов и золота позволил сделать вывод о длительном процессе формирования благороднометалльного оруденения (от высокотемпературной магматической, до низкотемпературной метасоматической стадии). Выявленные ранее различия минералов-узников в МПГ и минералах золота, а также разные морфологические и гранулометрические особенности благороднометалльных минерализаций из россыпей Гулинского массива могут свидетельствовать об их различных коренных источниках.

*Исследование выполнено в рамках государственного задания ИГГ УрО РАН (№ госрегистрации 122022600107-1). Использовалось оборудование ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН, дооснащение и комплексное развитие которого осуществляется при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение № 075-15-2021-680).*

### Список литературы

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. Платиноиды клинопироксенит-дунитовых массивов Восточной Сибири (геохимия, минералогия, генезис). С-Пб.: Санкт-Петербургская картографическая фабрика ВСЕГЕИ. 1999. 296 с.

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

СУЛЬФИДНАЯ И БЛАГОРОДНОМЕТАЛЬНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ  
ПАТЧЕМВАРЕКСКОГО МАССИВА (КОЛМОЗЕРО-ВОРОНЬИНСКИЙ  
ЗЕЛЕНОКАМЕННЫЙ ПОЯС)

**Мокрушин А.В.** (a.mokrushin@ksc.ru)

Кольское отделение. Геологический институт КНЦ РАН

SULFIDE AND PRECIOUS METAL MINERALIZATION OF THE PATCHEMVAREK  
MASSIF (KOLMOZERO-VORON'YA GREENSTONE BELT)

**Mokrushin A.V.** (a.mokrushin@ksc.ru)

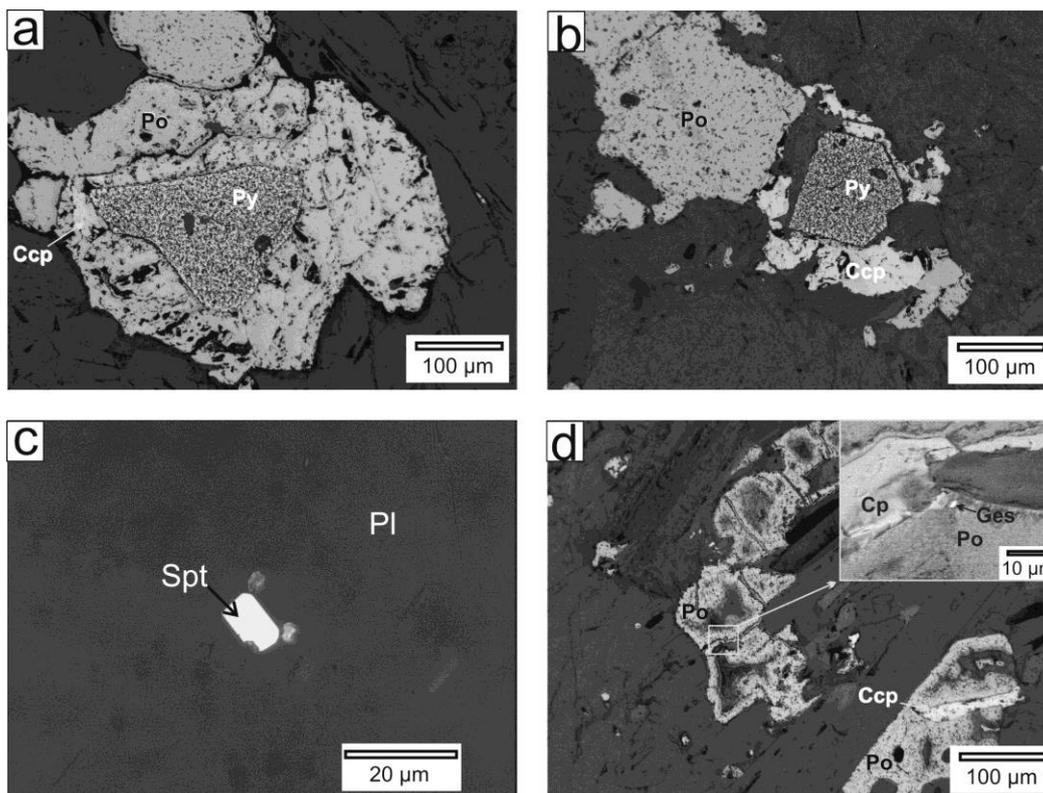
Kola Branch. Geological Institute Kola Science Centre RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.064>

The mesoarchean Patchemvarek gabbroanorthosite massif is located in a deep-seated fault zone at the junction between the Murmansk domain and the Kolmozero-Voron'ya greenstone belt. It is a lenticular intrusion (up to 2 km thick) consisting of variably altered leucogabbros and fairly uniform medium-grained metagabbroanorthosites. The Patchemvarek gabbroanorthosite have massive structure and granoblastic texture with the following mineral composition (in vol. %): plagioclase 75-80, hornblende 5-10, actinolite-tremolite mass 5-10, and epidote 1-5. The rock mainly consists of relics of primary and secondary, significantly recrystallized plagioclase. The composition of plagioclase varies from bytownite to labradorite. The rocks have a typical cumulate texture where aggregates of secondary hornblende after pyroxene fill the interstices between euhedral plagioclase. Systematic variations in plagioclase composition throughout the section indicate a cryptic layering. Sometimes, the rocks show rhythmic layering definable by alternation of leucocratic and mesomelanocratic rock varieties. Mafic minerals represented by amphibole and epidote that are embedded in the actinolite-tremolite fibrous mass. Accessory minerals are zircon, titanite, apatite, and Ti-magnetite. The Patchemvarek gabbroanorthosite earlier demonstrated zones of sulfide mineralization with increased Au, Pt and Pd concentrations (Geology of mineral areas..., 2002; Kudryashov, Mokrushin, 2011).

The sulfide and precious metal mineralization occurring in narrow shear zones in marginal parts of the Patchemvarek massif has been studied in details. The collected samples of rocks were analyzed using the optical microscope Leica DM2500P and scanning electron microscope Hitachi SU6600 with EDS at the Optical and electron microscopy laboratory in the Department of geology and lithosphere protection (UMCS, Lublin, Poland).

Morphologically sulfide mineralization is represented by disseminated type. The amount of sulfides in the enriched zone does not exceed 1 % and the size of sulfide inclusions of not more than 1 mm (Fig. 1). The sulfide mineralization is dominated by pyrrhotite with subordinate amounts of chalcopyrite and pyrite. The sphalerite was defined as an accessory mineral. The composition corresponds to the high-sulfur varieties of monoclinic pyrrhotite, chalcopyrite, the composition is close to stoichiometric. The precious metal mineralization is represented by single finds of the sperrylite and hessite. Discovered grain of sperrylite (Pt<sub>0.99</sub>As<sub>2.01</sub>), located in the labradorite, has a size of 10\*6 μm The allocation of hessite size less than 2 microns positioned directly in the sulfides, often near or on the border with chalcopyrite (Mokrushin et al., 2014, 2017)



**Fig.** Morphology of sulfide and precious metal mineralization of the Patchemvarek massif. (a, b) – pyrrhotite (Po)-chalcopyrite (Ccp)-pyrite (Py) association, reflected light image; (c) – the sperrylite grain in labradorite, SEM-image; (d) – sulfide-pyrrhotite-chalcopyrite aggregate with hessite grain on the border of sulfide minerals, reflected light image and insert SEM-image.

*The study was carried out in the framework of research project GI KSC RAS No. 0226-2019-0053.*

## References

- Geology of mineral areas of the Murmansk Region. F.P. Mitrofanov, N.I. Bichuk (Eds.). Apatity: Kola Science Centre RAS. 2002. 359 p. DOI: 10.13140/2.1.5152.0004
- Kudryashov N.M., Mokrushin A.V. Mesoarchean gabbroanorthosite magmatism of the Kola region: petrochemical, geochronological, and isotope-geochemical data // *Petrology*. 2011ю N 19(2). P. 167–182.
- Mokrushin A.V., Kudryashov N.M., Huber, M. First discovery of sperrylite in archaean Patchemvarek gabbroanorthosite (Kola region, Russia) // *Abstracts of the 12-th International Platinum Symposium, 11–14 August 2014, Yekaterinburg, Russia*. P. 305-306
- Mokrushin A.V., Kudryashov N.M., Gabov D.A., Huber M. Sulphide and precious metal mineralization of the mesoarchean Patchemvarek gabbroanorthosite massif (Kola region, Russia) // *Abstracts of the V International conference «Ultramafic-mafic complexes: geology, structure, ore potential»*. 2017. P. 191–192.

МЕДИСТОЕ ЗОЛОТО КОНТОРСКОГО РУДОПРОЯВЛЕНИЯ  
(АРИАДНЕНСКАЯ ИНТРУЗИЯ УЛЬТРАБАЗИТОВ, ПРИМОРЬЕ)

**Молчанов В.П.** (vpmol@mail.ru)

Дальневосточное отделение. Дальневосточный геологический институт ДВО РАН

COPPER GOLD OF THE KONTORSKOYE ORE OPENING (ARIADNE INTRUSION OF  
ULTRABASITES, PRIMORYE)

**Molchanov V.P.**

Far Eastern Branch. Far Eastern Geological Institute FEB RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.065>

К числу крупных достижений последних лет отечественной геологии на территории юга Дальнего Востока следует отнести открытие нового перспективного типа источников критически важных полезных ископаемых – металлоносных интрузий ультрабазитов Сихотэ-Алинского орогенного пояса. Одним из наиболее перспективных объектов является Ариадненский массив ультраосновных пород, в центре которого размещено одноименное месторождение золото-титановой минерализации, в экзоконтакте Тодоховское золото-сурьмяное проявление, а в околоинтрузивной зоне – золото-медные образования Конторского рудопроявления, послужившие объектом наших исследований.

В геологическом строении изученной площади, расположенной в центральной части Приморского края, принимают участие верхнеюрские турбидиты и олистостромы аккреционной призмы с включениями позднепалеозойских и нижнемезозойских океанических кремней, сланцев, известняков и базальтов. Вулканогенно-осадочные породы прорваны раннемеловым Ариадненским интрузивом ультрабазитов, имеющим концентрически-зональное строение: южная часть сложена перидотитами и пироксенитами, переходящими в северном направлении в габбро, а затем в диориты. Вышеперечисленные стратифицированные и магматические образования, в свою очередь, прорваны поздними интрузивными телами позднемелового возраста: гранитоидами, дайками основного и кислого состава (Ханчук и др., 2020).

В 3.5 км к северо-востоку от интрузива в углеродистых терригенных породах локализовано Конторское проявление золото-медной минерализации. Рудовмещающие черносланцевые породы характеризуются щелочным (натровым) уклоном, высокими концентрациями  $Al_2O_3$  и низкими  $TiO_2$ , а также повышенными количествами органического углерода (1.0–2.0 мас. %  $C_{орг}$ ) и легких редкоземельных элементов (относительно тяжелых). Им свойственны отрицательная европиевая аномалия ( $La/Yb$  достигает 6.2, суммарное содержание редкоземельных элементов составляет 151 г/т), высокие концентрации U, Rb, Sr, Ba, Cu, Zn (до 100–200 г/т).

Благороднометальная минерализация приурочена к прожилково-вкрапленным медным рудам, локализованных в пределах близмеридионального блока интенсивно-трещиноватых пород, ограниченного на юге диагональным разрывом северо-восточного простирания, а на севере – долинами ключей. Зона прожилково-вкрапленной минерализации, вмещающая основную массу медной руды, в поперечном разрезе имеет линзовидную форму шириной основания до 300 м и по падению прослеженную на 300 м. При этом 95–98% рудной массы приходится, включая обломки пород в брекчиях, на долю жильного выполнения. Количество рудных минералов обычно не превышает 2–5%. Содержание (мас. %) Cu в целом по зоне составляет 0,37 на отдельных участках достигая 1,3–2,2, Zn от 0.1 до 0.3, а Mo до 0.008 лишь в

отдельных случаях. Концентрации Au колеблются от 0.1 до 1.5 г/т, Ag – от 0.5 до 1.0 г/т.

Жильные минералы представлены в основном кварцем, в подчиненных количествах присутствует кальцит. Главным рудным минералом неизменных прожилково-вкрапленных руд является халькопирит. В переменных количествах присутствуют пирит, сфалерит, галенит; к редким минералам относятся тетраэдрит, антимонит, самородная медь. В сростаниях с халькопиритом довольно часто обнаруживается самородное золото, образующее мелкие выделения (не более 0.1 мм) неправильной формы. Состав золота характеризуется присутствием значительной примеси меди (от 22.2 до 26.4 мас. %). При этом содержание Au варьируется (мас. %) от 65.6 до 70.0, а Ag до 7.1 до 15.1. Пересчет анализов на кристаллохимические формулы показывает, что эти золото-медистые фазы отвечают купроауриду Cu (AuAg) – минералу, возникающему на поздних этапах ультраосновного магматизма (Мурзин и др., 1987), что, по-видимому, наблюдается и в нашем случае.

Для оценки источников рудного вещества был проанализирован изотопный состав серы сульфидов ультрабазитов, а точнее пирротина золото-титановых руд Ариадненского месторождения, антимонита золото-сурьмяных образований Тодоховского проявления, а также пиритов медных руд Конторского проявления. Было установлено, что изотопные характеристики серы этих сульфидов в целом обладают высокой степенью гомогенности, укладываясь в довольно узкий интервал, несколько облегченный относительно ультраосновных пород (Rollinson, 1993). При этом, значения  $\delta^{34}\text{S}$  пирротина меняются от  $-3.0$  до  $-3.1\text{‰}$ . Для антимонитов величины  $\delta^{34}\text{S}$  сдвигаются в более тяжелую сторону от  $-1.8$  до  $-1.5\text{‰}$ , тогда как значение  $\delta^{34}\text{S}$  для пиритов медных руд варьируется от  $-3.1$  до  $-3.5\text{‰}$ . Изотопное фракционирование обусловлено, скорее всего, изменениями физико-химических характеристик рудообразующих флюидов (Eh-pH, температуры) в направлении от центра интрузии (ильменитовые габбро, золото-титановые руды) к ее периферии, обусловивших развитие в экзоконтакте и околоинтрузивной зоне ультрабазитов золото-сурьмяных и золото-медных образований.

Таким образом, в результате выполненных минералого-геохимических и изотопных исследований выявлено существование элементов зональности в площадном распределении руд, свидетельствующее в пользу единого источника рудного вещества: в центре интрузии ультрабазитов сосредоточена золото-титановая минерализация (Ариадненское месторождение), в ее экзоконтакте – золото-сурьмяные руды (Тодоховское проявление), на удалении к северо-востоку – золото-медные образования (Конторское проявление). Присутствие купроаурида в рудных образованиях последнего рассматривается как отражение их генетических связей с поздними этапами ультрабазитового магматизма.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 23–17–00093).*

### **Список литературы**

Мурзин В.В., Маюгин А.А. Типоморфизм золота зоны гипергенеза (на примере Урала). Свердловск: УНЦ, 1987. 96 с.

Ханчук А.И., Молчанов В.П., Андросов Д.В. Первые находки самородных золота и платины в ильменитовых россыпях Ариадненской интрузии базит-ультрабазитов (Приморье) // ДАН. 2020. Т. 492. № 2. С. 39–43.

Rollinson H.R. Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation. Longman Group UK Ltd., 1993. 352 p.

## СТАДИИ ПРИРАЩЕНИЯ ДОЛИ ЗОЛОТА В СВОБОДНОЙ ФОРМЕ В РУДАХ VMS МЕСТОРОЖДЕНИЙ

**Мотов А.П.<sup>1</sup>** (arpmotov@gmail.com), **Соболев А.О.<sup>1</sup>**  
Санкт-Петербургское отделение, <sup>1</sup>ООО «Геоконсалт Групп»

## STAGES OF INCREASE IN THE SHARE OF GOLD IN THE FREE FORM IN ORES OF VMS DEPOSITS

**Motov A.P.<sup>1</sup>, Sobolev A.O.<sup>1</sup>**  
Saint Petersburg Branch, <sup>1</sup>Geoconsult Group LLC

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.066>

Форма нахождения золота в рудах во многом определяет технологию переработки руд.

В изначальных VMS рудах золото находится преимущественно в форме микро-нано размерных включений в сульфидных минералах – пирите, халькопирите, марказите, сфалерите, арсенопирите (Викентьев, 2015; McLeish et al., 2021). Доля рассеянного в сульфидах микро-нано размерного золота в массивных, стратифицированных сульфидных рудах достигает 85% от общего количества золота в рудах этого месторождения (Викентьев, 2015). Это упорное, трудно извлекаемое при переработки сульфидных руд золото.

Одними из первых геологическим событиям, изменяющим форму нахождения золота в VMS руде, происходит еще в субмаринных условиях в результате гальмиролиза – подводного окисления руды, приводящего золото в форму самородного золота и легко отдающих золота при переработке минералов, таких как сальванит, электрум и др. (Зайков. и др., 2001; Масленников и др., 2016). По мнению одних исследователей (Зайков и др., 2001) параллельно с формированием VMS руд, в подстилающих колчеданно-полиметаллические залежи вулканических породах происходит формирование кварцево-жильной штокверковой минерализации, в которой золото проявлено преимущественно в свободной форме. Другие исследователи (Серавкиин, 2001; Знаменский и др., 2008; Ганженко и др., 2018; Несис и др., 2019) видят признаки формирования подобных жильно-штокверковых руд в более поздние коллизионные этапы геологического развития рудовмещающего блока. К таким признакам относят: 1) отсутствие парной корреляции золота с другими ведущими химическими элементами VMS руд; 2) приуроченность ореолов концентрации Au к линейным крутопадающим тектоническим нарушениям в отличие от полого залегающим плащеобразным ореолов концентрации полиметаллов (Cu, Zn, Pb); 3) выход мало сульфидной золото-кварцевой минерализации за пределы полиметаллических залежей; 4) изотопно-геохронологические датировки околорудных гидротермально-метасоматических минералов жильно-прожилковой минерализации и сопоставление их с палеонтологическим возрастом вулканогенно-осадочных руд, вмещающих стратифицированную массивную колчеданно-полиметаллическую минерализацию; 5) интрузивные тела, разделяющие залежи массивных сульфидных руд от более поздних жильно-штокверковых руд.

Последующими событиями, способствующими переходу золота из трудно извлекаемой в легко извлекаемому форму, являются термальный и динамический метаморфизм (Викентьев, 2016). В результате этих процессов происходит перекристаллизация VMS руд с очищением сульфидных минералов от золота и переходом золото в свободную форму в виде самородного минерала в сульфидном

агрегате и в карбонатно-кварцевых жилах. Так на материале месторождений района Скеллефте Швеции зафиксировано высвобождение Au из сульфидов VMS руд в золото свободной формы в следствии метаморфизма. А именно, с помощью микро зондового анализа были определены содержания Au в арсенопирите образцов метаморфизованной в различной степени сульфидной руды (Wagner et al., 2007). Содержание Au в арсенопирите руды, подвергнутой метаморфизму зеленосланцевой фации, составляет 35.1 г/т при разбросе значений 3.8–108 г/т. В арсенопирите из VMS руд, метаморфизованных в андалузит-мусковит-амфиболитовой фации, в пробах арсенопирита из массивной пере кристаллизованной руды среднее содержание Au 12.5 г/т при разбросе значений 0.05–71.5 г. В арсенопирите из сульфидно-кварцевых жил, метаморфизованных в столь же высокой степени метаморфизма среднее содержание Au 0.21 г/т при разбросе значений 0.1–2.7 г/т. Завершающими геологическими процессами перевода части золото из трудно извлекаемой в легко извлекаемую форму, является экзогенное окисление VMS руд с формирование «железной шляпы месторождения» с богатыми концентрациями свободного золота в ней.

Учет различия форм нахождения золота в VMS рудах в пространстве рудного поля месторождения в ходе проведения разведочных работ будет способствовать лучшему планированию добычных работ и выстраиванию наиболее оптимальной технологической цепочки переработки руды. Окисленные руды могут быть переработаны прямым цианированием на куче или в чане. Из золото обогащенных массивных сульфидных руд могут быть получены золото содержащие цинковые, медные, свинцовые концентраты.

### Список литературы

Викентьев И.В. Невидимое и микроскопическое золото в пирите: методы исследования и новые данные для колчеданных руд Урала // Геология рудных месторождений. 2015. Т. 57. № 4. С. 267–298.

Ганженко Г.Д., Юдовская М.А., Викентьев И.В. Золотополиметаллическая минерализация Риддер-Сокольного месторождения на Рудном Алтае (Восточный Казахстан). Минералогия. 2018. № 4. С. 8–34.

Зайков В.В., Масленников В.В., Зайкова Е.В. и др. Рудно-формационный и рудно-фациальный анализ колчеданных месторождений Уральского палеоокеана. Миасс: И Мин УрО РАН, 2001. 315 с.

Знаменский С.Е., Знаменская Н.М. Полигенно-полихронные золотосульфидные месторождения Магнитогорской мегазоны (Южный Урал) // Международная конференция «РУДОГЕНЕЗ». Миасс: Ин-т Минералогии РАН УрО. 2008. С. 108–110

Масленников В.В., Аюпова Н.Р., Масленникова С.П. и др. Гидротермальные биоформы колчеданных месторождений: микротекстуры, микроэлементы и критерии обнаружения. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2016. 388 с.

Несис В.Н., Мотов А.П., Бутняков А.В. Золото обогащенные колчеданные Саумское и Галкинское месторождения // Руды и металлы. 2019. № 2. С. 73–83.

Серавкин И.Б. Проблемы и некоторые результаты изучения колчеданных месторождений Южного Урала // Геологический сборник. 2001. № 2. С. 133–151.

McLeish D.F., Williams-Jones A.E., Vasykova O.V. et al. Colloidal transport and flocculation are the cause of hyperenrichment of gold in nature // PNAS. 2021. Vol. 118. N 20. P. 1–6.

Wagner T., Klemnd R., Wenzel T. et al. Gold upgrading in metamorphosed massive sulfide ore deposits: Direct evidence from laser-ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry analysis of invisible gold // Geology. 2007. Vol.35. N 9. P. 775–778.

## ТИПОМОРФНЫЕ ПРИЗНАКИ МИНЕРАЛОВ ПЛАТИНЫ В РАЗРАБОТКЕ $^{190}\text{Pt}$ - $^4\text{He}$ МЕТОДА ДАТИРОВАНИЯ ПЛАТИНОМЕТАЛЬНОГО РУДООБРАЗОВАНИЯ

**Мочалов А.Г.**<sup>1</sup> (mag1950@mail.ru), **Якубович О.В.**<sup>2,1</sup>

Санкт-Петербургское отделение. <sup>1</sup>Институт геологии и геохронологии докембрия РАН,  
<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет

## TYPMORPHIC CRITERIA OF NATIVE MINERALS OF PLATINUM BY A $^{190}\text{Pt}$ - $^4\text{He}$ DATING OF PLATINUM-METAL MINERAL FORMATION

**Mochalov A.G.**<sup>1</sup>, **Yakubovich O.V.**<sup>2,1</sup>

Saint Petersburg Branch. <sup>1</sup>Institute of Precambrian Geology and Geochronology RAS,  
<sup>2</sup>Saint Petersburg State University

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.067>

Оценка возраста, периодичности (цикличности) и длительности минералообразующих процессов – ключевой вопрос в учении о происхождении рудных месторождений. Его решение имеет не только фундаментальное значение, но и играет важную практическую роль, т.к. сведения о возрасте месторождений позволяют установить связи между рудообразующими процессами и геологическими событиями, а, следовательно, улучшить критерии прогноза перспективных территорий. Представления о последовательности платинометального рудообразования пород ультрамафитовых формаций основаны на результатах изучения онтогении агрегатов минералов платиновой группы (МПГ) с силикатами, оксидами и сульфидами. Установленная последовательность развития МПГ в агрегатах, как правило, соответствовала времени образования и преобразования вмещающих их породы. Важный шаг в решении проблемы датирования МПГ был сделан в ИГГД РАН Ю.А. Шуколюковым с коллегами, благодаря разработке метода  $^{190}\text{Pt}$ - $^4\text{He}$  изотопного датирования. (Шуколюков и др., 2012). Предварительные точечные измерения  $^{190}\text{Pt}$ - $^4\text{He}$  возраста минералов группы самородной платины (МГСП) достаточно точно совпадали с известным возрастом продуцирующих их пород, что наилучшим образом их различило от полученных ранее результатов, тех же образцов,  $^{187}\text{Os}$ - $^{188}\text{Os}$  методом. Со времени создания  $^{190}\text{Pt}$ - $^4\text{He}$  метода, измерение концентрации радиогенного гелия с использованием магнитно-секторного масс-спектрометрического комплекса МСУ-Г-01-М (ИГГД РАН) претерпели незначительные изменения, которые коснулись: подготовки проб МПГ для проведения анализа; температурных этапов анализа 800°C, 1100 °C, 1300 °C и 1400 °C; в ряде случаев исключения гелия выделяющегося при температуре менее 1000 °C для построения возрастных значений; методов калибровки масс-спектрометра в процессах анализа. На начальном этапе возможностей атрибутов  $^{190}\text{Pt}$ - $^4\text{He}$  метода, для измерения концентраций платины была решена первостепенная проблема – задача выбора целостного объекта ультрамафитовой формации. Объект должен был быть с удовлетворительной изученностью геологии и минералогии, с минимальными нарушениями тектоническими процессами, а так же с достоверными возрастными датировками слагающих его структуру пород и минералов. Среди хорошо изученных нами массивов ультрамафитовых формаций Дальневосточного региона на предмет минералогии платиноидов выбор был сделан в пользу зонально-кольцевых щелочно-ультраосновных массивов Кондёр и Чад и продуцируемых ими россыпных месторождений платиновых металлов на Алданском щите. Здесь был лучше всего изучен состав МПГ минералогическим, химическим и аффинажным способами.

Массивы сохранили целостную последовательность формирования, как пород, так и их генетических минералого-геохимических типов МПГ (Мочалов, 2001, 2019).

Сначала среди установленных типоморфных МПГ различных минералого-геохимических типов были проведены исследования по обоснованию новых  $^{190}\text{Pt}$ - $^4\text{He}$  геохронометров. Ими стали: 1) МГСП (Мочалов и др., 2021, 2022); 2) арсенид и сульфид платины – сперрилит ( $\text{PtAs}_2$ ) (Якубович и др., 2015) и куперит ( $\text{PtS}$ ); 3) интерметаллид палладия – звягинцевит ( $\text{Pd}_3\text{Pb}$ ), с примесями Pt до 7 мас.% (Мочалов, Якубович, 2018). Детальными работами установлено, что результаты измерений  $^{190}\text{Pt}$ - $^4\text{He}$  не только определяют возраст самих МГСП и их генетических минералого-геохимических типов МПГ, но и датируют рудообразующие процессы массива Кондёр ( $143\pm 7$ ;  $128\pm 6$  и  $115\pm 6$  млн лет), чем подтвердили ранее развиваемую модель полициклического образования россыпеобразующих формаций МПГ. Тем же самым проливают свет о длительности становления самого щелочно-ультраосновного массива (Мочалов и др., 2021).

Сравнение  $^{190}\text{Pt}$ - $^4\text{He}$  возраста формирования платинометального рудообразования массива Кондёр (продуцирует уникальное по запасам россыпное месторождение платиновых металлов рек Кондёр-Уоргалан) – 30 млн лет, и массива Чад (продуцирует среднее по запасам россыпное месторождение – руч. Моховой) – 16 млн лет ( $123\pm 6$ ,  $113\pm 6$ ,  $107\pm 6$  млн лет), засвидетельствовало об их временных нюансах в развитии мезозойской тектоно-магматической активизации Алданского щита. На основании этого,  $^{190}\text{Pt}$ - $^4\text{He}$  датированием МГСП проявился новый типоморфный фактор – временной диапазон образования россыпеобразующих формаций минералого-геохимических типов и их месторождений различных щелочно-ультраосновных плутонов. Таким образом,  $^{190}\text{Pt}$ - $^4\text{He}$  датированием разработан критерий прогноза перспективных территорий на платиновые металлы (Мочалов и др., 2022).

*Работа выполнена за счет гранта РФФ № 22-27-00342.*

### **Список литературы**

Мочалов А.Г. «Шлиховая платина» россыпей Дальнего Востока России: Дис. ... д-ра геол.-мин. наук. М.: ИГЕМ, 2001. 300 с.

Мочалов А.Г. Замечательные минералы платины массива Кондёр (Хабаровский край) // Минералогический Альманах. Серия: Знаменитые минералогические объекты России. 2019. Т. 23. Вып. 3. 128 с.

Мочалов А.Г., Якубович О.В., Звягинцевит  $\text{Pd}_3\text{Pb}$  как новый  $^{190}\text{Pt}$ - $^4\text{He}$  геохронометр. Методы и геологические результаты изучения изотопных геохронометрических систем минералов и пород. VII Российская конференция по изотопной геохронологии. 2018. С. 221–224.

Мочалов А.Г., Якубович О.В., Бортников Н.С.  $^{190}\text{Pt}$ - $^4\text{He}$ -датирование россыпеобразующих минералов платины щелочно-ультраосновного массива Чад: новое подтверждение полициклическости платинометального рудообразования // ДАН. 2022. Т. 504. № 1. С. 13–21.

Мочалов А.Г., Якубович О.В., Стюарт Ф.М., Бортников Н.С. Новые свидетельства полициклическости платинометальных россыпеобразующих формаций щелочно-ультраосновного массива Кондёр: результаты  $^{190}\text{Pt}$ - $^4\text{He}$ -датирования // ДАН. 2021. Т. 498. № 1. С. 23–30.

Шуколюков Ю.А., Якубович О.В., Мочалов А.Г., Котов А.Б., Сальникова Е.Б., Яковлева С. З., Корнеев С.И., Гороховский Б.М. Новый изотопный геохронометр для прямого датирования самородных минералов платины ( $^{190}\text{Pt}$ - $^4\text{He}$  метод) // Петрология. 2012. Т. 20 № 6. С. 545–559.

Якубович О. В., Мочалов А. Г., Служеникин С. Ф Сперрилит ( $\text{PtAs}_2$ ) как  $^{190}\text{Pt}$ - $^4\text{He}$  геохронометр // ДАН. 2015. Т. 462. № 1. С. 1–4.

## БЛАГОРОДНО-РЕДКОМЕТАЛЛЬНЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ В РОССЫПЯХ СЕВЕРО-ВОСТОКА СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ

**Округин А.В.** (okrugin@diamond.ysn.ru), **Герасимов Б.Б., Журавлев А.И.**  
Якутское отделение. Институт геологии алмаза и благородных металлов СО РАН

## NOBLE-RARE METAL MINERAL ASSOCIATIONS IN PLACERS ON THE NORTHEAST OF THE SIBERIAN PLATFORM

**Okrugin A.V., Gerasimov B.B., Zhuravlev A.I.**

Yakutian Branch. Diamond and Precious Metal Geology Institute Siberian Branch RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.068>

На северо-востоке Сибирской платформы широко распространены алмазоносные россыпи (Рожков и др., 1967, Граханов и др., 2007), в которых постоянно отмечается попутное золото, платина и минералы редких элементов (Шпунт, 1970, 1974; Округин и др., 1985, 2014; Герасимов, Никифорова, 2005 и др.). Для обнаружения коренных источников алмазов, благородных металлов и минералов редких элементов, имеющих вероятно различные коренные источники, требуются методы поисков, включающие изучение типоморфизма минералов индикаторов, в том числе прямое определение изотопного возраста платиновых металлов (Округин и др., 2019). Такие топоминералогические исследования актуальны при поисках месторождений на закрытых чехлом платформенных областях. При длительных (> 1 млрд лет) условиях развития Сибирской платформы происходило многократное цикличное перемывание полезных компонентов из коренных источников, локализованных как в породах фундамента, так и чехла, которые периодически подвергались локальной эрозии при различных тектонических перестройках (Трушков и др., 1975; Округин и др., 1985; Округин, 2000).

Хотя комплексные россыпи формируются в результате пространственного совмещения (парастерезиса) устойчивых в экзогенных условиях фаз, но среди них можно выделить и парагенетические ассоциации минералов. Это может быть использовано для размежевания коренных источников полезных компонентов комплексных россыпей по их генетическим типам. К таким парагенетическим ассоциациям минералов мы относим палладистое золото и минералы платиновой группы (МПП), генетическая связь которых устанавливается не только их тесными сростаниями, но и повторяемостью в различных магматогенных месторождениях платины и золота. Сходство типоморфных особенностях низко- и среднепробного золота и МПП из россыпей р. Анабар указывает на конвергентные признаки коренных источников комплексных золото-платиновых россыпей Восточного Прианабарья и золото-иридий-осмиевых россыпей Гулинского массива (Баданина и др., 2010]. Итак, на северо-востоке Сибирской платформы имеются все предпосылки существования базит-ультрабазитовых комплексов перспективных на золото-платиноидное оруденение. Изучения породобразующих и аксессуарных минералов разных силикатных магматических пород и карбонатитовых образований Томторского массива и сателлитных тел показывают интересные конвергентные особенности, что позволяет выявить возможные пути глубинной эволюции щелочных пикритоидных магматитов, приводящих к формированию сложных рудно-магматических систем с благородно-редкометалльным оруденением. На основе анализа геолого-структурных положений, возраста, минералого-петрографических и геохимических особенностей магматитов северо-востока Сибирской платформы, а также типоморфных и индикаторных

характеристик минералов из россыпей доказываемая потенциальная связь благородно-редкометалльной минерализации с комплексами щелочно-ультраосновных пород и карбонатитов (Баранов и др., 2018; Okrugin et al., 2020). На юге Сибири докембрийские мафит-ультрамафитовые проявления крупных изверженных событий на рубеже 0.72 млрд лет формировались в результате распада суперконтинента Родиния (Ernst et al., 2016). В это время северная граница Сибирского кратона, очевидно, также испытала тектоно-магматическую активизацию. Поздние базит-ультрабазитовые магматиты связаны со среднепалеозойскими рифтогенными процессами, а в результате прорыва Сибирского суперплюма в виде извержений базитового и щелочно-ультраосновного магматизма проявились комплексы с благородно-редкометалльным оруденением, подобным Гулинскому и Томторскому массивам.

*Работа выполнена по проекту РНФ (региональный конкурс) № 22-27-20151.*

### **Список литературы**

Баданина И.Ю., Малич К.Н., Гончаров М.М., Туганова Е.В. Благороднометалльные россыпи Гулинского массива (север Сибирской платформы) / Самородное золото. Материалы конференции. М.: ИГЕМ РАН. 2010. Т. 1. С.56–58.

Баранов Л.Н., Толстов А.В., Округин А.В., Слепцов А.П. Новое в минералогии и геохимии апатит-магнетитовых руд массива Томтор, северо-восток Сибирской платформы // Руды и металлы. 2018. № 2. С. 42–54.

Герасимов Б.Б., Никифорова З.С., Павлов В.И. Минералого-геохимические особенности золота россыпи р. Большая Куонамка // НиО. 2014. № 3. С. 74-78.

Граханов С.А., Шаталов В.И., Штыров В.А., Кычкин В.Р., Сулейманов А.М. Россыпи алмазов России. Новосибирск. АИ «Гео», 2007. 457 с.

Округин А.В., Избеков Э.Д., Шпунт Б.Р., Лескова Н.В. Минералы платиновых металлов атропогеновых отложений Вилюйской синеклизы и Анабарской антеклизы. Типоморфизм и геохимические особенности минералов эндогенных образований Якутии. Якутск. ЯФ СО АН СССР, 1985. С. 40–50.

Округин А.В. Россыпная платиноносность Сибирской платформы. Якутск. ЯФ СО РАН, 2000. 184 с.

Округин А.В., Земнухов А.Л., Иванов П.О. Минералы редких и радиоактивных элементов в комплексных золото-платина-алмазоносных россыпях бассейна р. Анабар на северо-востоке Сибирской платформы // Наука и образование. 2014. № 1. с. 67–74.

Округин А.В., Якубович О.В., Гедз А.М., Земнухов А.Л., Иванов П.О. Минеральные парагенезисы и  $^{190}\text{Pt}$ - $^4\text{He}$  возраст Fe-Pt твердых растворов из россыпей р. Анабар // ДАН. 2019. Т. 484. № 6. С. 716–720.

Рожков И. С., Михалев Г. П., Прокопчук Б. И., Шамшина Э. А. Алмазоносные россыпи Западной Якутии. М.: Наука. 1967. 280 с.

Трушков Ю.Н., Избеков Э.Д., Томская А.И., Тимофеев В.И. Золотоносность Вилюйской синеклизы и ее обрамления. Новосибирск. Наука, 1975. 148 с.

Шпунт Б.Р. Платиновые минералы четвертичных отложений Анабаро-Оленекского поднятия // Геология рудных месторождений. 1970. № 2. С. 123–126.

Шпунт Б.Р. Типоморфные особенности и генезис россыпного золота на севере Сибирской платформы // Геология и геофизика. 1974. № 9. С.77–78.

Ernst R.E., Hamilton M.A., Söderlund U., Hanes J.A., Gladkochub D.P., Okrugin A.V. et al., Long-lived connection between southern Siberia and northern Laurentia in the Proterozoic // Nature Geoscience. 2016. Vol. 9. P. 464–469.

Okrugin A.V., Yakubovich O.V., Ernst R.E., Druzhinina Zh.Yu. Platinum-bearing placers: mineral associations and their  $^{190}\text{Pt}$ - $^4\text{He}$  and Re-Os ages, and potential links with large igneous provinces in the Siberian craton // Econ. Geol. 2020. Vol. 115. P. 1835–1853.

МОРФОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И СИММЕТРИЯ РЕАЛЬНОЙ ФОРМЫ  
КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА ЯКУТСКОЙ АЛМАЗОНОСНОЙ ПРОВИНЦИИ КАК  
НОВЫЙ ТИПОМОРФНЫЙ ПОИСКОВЫЙ ПРИЗНАК В ОБОСНОВАНИИ И ОЦЕНКЕ  
ПЕРСПЕКТИВ КОРЕННОЙ АЛМАЗОНОСНОСТИ

**Павлушин А.Д.<sup>1</sup>** (pavlushin@diamond.ysn.ru), **Степенщиков Д.Г.<sup>2</sup>**  
(d.stepenschikov@ksc.ru)

<sup>1</sup>Якутское отделение. Институт геологии алмаза и благородных металлов СО РАН;

<sup>2</sup>Кольское отделение. Геологический институт КНЦ РАН

MORPHOMETRIC CHARACTERISTICS AND SYMMETRY OF THE REAL SHAPE OF  
DIAMOND CRYSTALS OF THE YAKUT DIAMOND-BEARING PROVINCE AS A  
NEW TYPOMORPHIC FEATURE IN THE SUBSTANTIATION AND EVALUATION OF  
DIAMOND-BEARING PROSPECTS

**Pavlushin A.D.<sup>1</sup>, Stepenshchikov D.G.<sup>2</sup>**

Yakutia branch. <sup>1</sup>Diamond and Precious Metal Geology Siberian Branch RAS; Kola Branch.

<sup>2</sup>Geological Institute Kola Science Centre RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.069>

Кристаллографический комбинаторный анализ реальной формы кристаллов является перспективным направлением разработки дополнительных типоморфных характеристик алмаза, позволяющих на уровне широко распространенных минералогических разновидностей и морфологических типов природного алмаза выявить более селективные индикаторные признаки, характеризующие специфические условия роста и растворения кристаллов алмаза уникальные для отдельных кимберлитовых тел, полей, россыпных районов и алмазоносных проявлений Якутской алмазоносной провинции (Павлушин, Степенщиков, 2018–2022, Павлушин, 2021).

Предложен новый прогрессивный метод изучения отклонения огранки природных кристаллов от идеальной кристаллографической формы реализованный в компьютерной программе «Diam – Интерактивный анализ реальной симметрии кристаллов алмаза» (Степенщиков, Павлушин, 2023). Созданная программа, позволяет проводить интерактивный анализ реальной формы кубических, октаэдрических и додекаэдрических кристаллов с помощью элементарных измерений расстояний между параллельными гранями и отдельными ребрами, возникающими при искажении простой кристаллографической формы индивидов алмаза. Программный комплекс выполняет построение трехмерного изображения модели кристалла, рассчитывает ее объем и теоретический вес. Кроме того, определяет степень искажения, группу симметрии реальной формы кристалла, комбинаторный тип сочетания формы граней и разновидности кристаллографической формы, вычисляет условный ситовой класс. Дополнительным признаком служит оценка облика кристалла выражающего степень его искажения аппроксимированного трехосным эллипсоидом (Stepenshchikov, 2023).

Для апробирования метода морфометрического симметричного анализа реальной формы индивидов алмаза использованы результаты измерений кристаллов из статистически представительных коллекций алмазов АК «АЛРОСА», отобранных в коренных и россыпных алмазоносных объектах Мало-Ботуобинского района. Задействованы коллекции алмазов ИГАБМ СО РАН, представляющие выборку по крупным кимберлитовым телам Якутской алмазоносной провинции и промышленные россыпи Анабарского алмазоносного района. Разработка и совершенствование

методики реализованы в течение нескольких лет ИГАБМ СО РАН по заказу АК «АЛРОСА» (ПАО). В результате получен комплекс объективных кристаллогенетических данных, позволяющий охарактеризовать реальную форму и причины искажения формы кристаллов алмаза из коренных и россыпных геологических объектов, провести сравнение выявленных типоморфных характеристик алмаза представляющих крупные промышленные кимберлитовые трубки и отдельные кимберлитовые поля.

Выявленные особенности статистического распространения комбинаторных разновидностей, видов визуальной симметрии и степени искажения кристаллов алмаза позволяют их использовать в качестве нового типоморфного признака для коренных и россыпных источников алмазов Якутской алмазоносной провинции. Метод морфометрического анализа может быть использован для изучения типоморфных характеристик кристаллов и других минеральных видов.

### Список литературы

Павлушин А.Д., Степенщиков Д.Г. Анализ симметрии октаэдрических кристаллов алмаза из кимберлитов и россыпей якутской алмазоносной провинции // Материалы V ВНК. Мирный: АК "АЛРОСА", 2018. С. 391–394.

Павлушин А.Д., Степенщиков Д.Г. Анализ симметрии искаженной формы кристаллов алмаза и оценка ее прогнозно-поискового значения // Тезисы докладов Международной конференции, посвященной 110-летию со дня рождения акад. В.С.Соболева. Новосибирск: СО РАН, 2018. С. 45.

Павлушин А.Д., Степенщиков Д.Г. Первые результаты исследований искаженной формы додекаэдрических кристаллов алмаза из россыпей Якутской алмазоносной провинции // Природные ресурсы Арктики и Субарктики. 2019. Т. 24. №4. С. 25–36.

Павлушин А.Д., Степенщиков Д.Г. Кристаллографические симметричные и комбинаторные типоморфные признаки додекаэдровидов алмаза из россыпей северо-востока Сибирской платформы и кимберлитов якутской алмазоносной провинции // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Северо-Востока России: Материалы X ВНК, Якутск: СВФУ, 2020. С. 381–386.

Павлушин А.Д., Степенщиков Д.Г. Морфометрический симметричный анализ реальной формы кристаллов алмаза и использование выявленных типоморфных признаков в практике решения геолого-поисковых задач // Сборник тезисов докладов XI Международной научно-практической конференции Научно-методические основы прогноза, поисков, оценки месторождений алмазов, благородных и цветных металлов. Москва. ЦНИГРИ. С. 177–179.

Павлушин А.Д. Влияние ростовых дефектов на форму искажения октаэдрических кристаллов алмаза // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Северо-Востока России: Материалы XI ВНК. Якутск: СВФУ, 2021. С. 324–326.

Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2023611806 Российская Федерация. Diam – Интерактивный анализ реальной симметрии кристаллов алмаза: №2023610347: заявл. 09.01.2023: опублик. 24.01.2023 / Д.Г.Степенщиков, А.Д.Павлушин; заявитель Акционерная компания «АЛРОСА».

Stepenshchikov D.G. The First Results of the Habit Estimate of Real Crystal Octahedra // XIII General Meeting of the Russian Mineralogical Society and the Fedorov Session. GMRMS 2021. Springer Proc. 2023. P. 704–710.

ПАЛЛАДИСТО-РТУТИСТОЕ ЗОЛОТО ИТЧАЙВАЯМСКОГО БАЗИТ-УЛЬТРАМАФИТОВОГО КОМПЛЕКСА (КАМЧАТКА)

Пальянова Г.А.<sup>1</sup> (palyan@igm.nsc.ru), Кутырев А.В.<sup>2</sup>, Беляева Т.В.<sup>1</sup>, Жегунов П.С.<sup>2</sup>, Шиловских В.В.<sup>3</sup>, Житова Е.С.<sup>2</sup>, Сереткин Ю.В.<sup>1,2</sup>

Западно-Сибирское отделение, Дальневосточное отделение. <sup>1</sup>Институт геологии и минералогии СО РАН, <sup>2</sup>Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, <sup>3</sup>Санкт-Петербургский государственный университет

Pd,Hg-BEARING GOLD AT THE ITCHAYVAYAM MAFIC-ULTRAMAFIC COMPLEX (КАМЧАТКА)

Palyanova G.A.<sup>1</sup>, Kuttyrev A.V.<sup>2</sup>, Beliaeva T.V.<sup>1</sup>, Shilovskikh V.V.<sup>3</sup>, Zhegunov P.S.<sup>2</sup>, Zhitova E.S.<sup>2</sup>, Seryotkin Yu.V.<sup>1,2</sup>

Western Siberian Branch, Far East Branch. <sup>1</sup>Institute of Geology and Mineralogy Siberian Branch RAS, <sup>2</sup>Institute of Volcanology and Seismology, <sup>3</sup>Saint Petersburg State University

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.070>

*Светлой памяти Сидорова Евгения Геннадьевича, выдающегося геолога, организатора и исследователя, посвятившего многие годы изучению рудных месторождений Камчатки*

Методами оптической и сканирующей электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), рентгенофазового анализа и EBSD исследованы минералы системы Au-Pd-Hg в индивидуальных зернах золота из тяжелых шлихов Итчайваямских россыпей и дренирующих водотоков, а также в рудных пробах Баранского обнажения Итчайваямского базит-ультрабазитового комплекса (Камчатка, Россия) (Palyanova et al., 2023). Зерна золота из дренирующих водотоков и тяжелых концентратов россыпей Итчайваям содержат структуры замещения, образованные низкопробным золотом с высокими содержаниями Pd и Hg ( $\text{Au}_{0.59-0.52}\text{Pd}_{0.24-0.25}\text{Hg}_{0.17-0.23}$ , 580–660‰) и высокопробным золотом с низкими концентрациями этих элементов ( $\text{Au}_{0.94-0.90}\text{Pd}_{0.02-0.04}\text{Hg}_{0.03}$ , 910–960‰) (рис.).

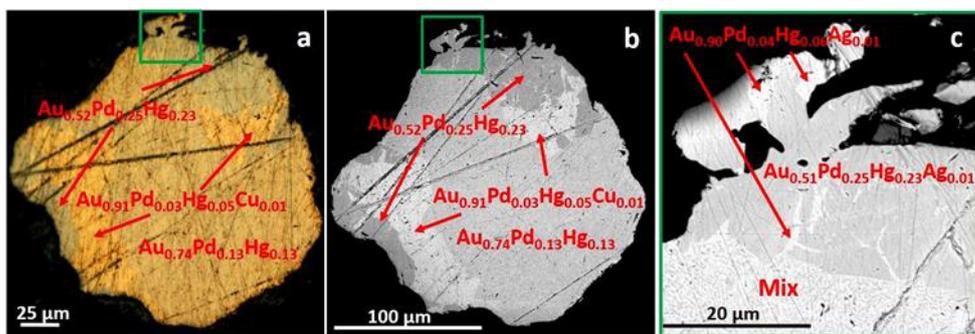


Рис. Оптическое фото (в отраженном свете) полированного зерна золота (а) и СЭМ фото (BSE) этого зерна (b) и его левого фрагмента (c) с Pd,Hg-содержащим низкопробным (580–660 ‰) и высокопробным золотом (910–960‰).

Потарит без примесей (PdHg) и с примесями Au до 7.9, Cu до 3.5, Ag до 1.2 мас.%, высокопробное золото с примесями только серебра ( $\text{Au}_{0.91}\text{Ag}_{0.09}$ , 950‰), среднепробное золото с примесями Ag, Pd и Hg ( $\text{Au}_{0.75}\text{Ag}_{0.08}\text{Pd}_{0.09}\text{Hg}_{0.08}$  –

$\text{Au}_{0.88}\text{Ag}_{0.09}\text{Pd}_{0.02}\text{Hg}_{0.01}$ , 820-930‰) и низкопробное золото с высокими содержаниями Pd и Hg и низкими Ag и Cd ( $\text{Au}_{0.51-0.55}\text{Pd}_{0.25-0.22}\text{Hg}_{0.21-0.16}\text{Ag}_{0.03-0.06}\text{Cd}_{0.01}$ , пробность 580-630‰) наблюдались в виде отдельных микровключений в рудных пробах Баранского обнажения. Результаты исследований XRD и EBSD показывают, что низкопробное золото с высокими содержаниями Pd и Hg изотипично золоту. На основании обобщения полученных и имеющихся в литературе данных по составам Au,Pd,Hg-минералов определены интервалы устойчивости твердых растворов следующих составов в тройной системе Au-Pd-Hg: Pd,Hg-содержащее высокопробное ( $\text{Au}_{0.94-0.90}\text{Pd}_{0.02-0.04}\text{Hg}_{0.03}$ ) и низкопробное золото ( $\text{Au}_{0.59-0.52}\text{Pd}_{0.24-0.25}\text{Hg}_{0.17-0.23}$ ), Au-содержащий потарит ( $\text{Pd}_{0.50}\text{Hg}_{0.31}\text{Au}_{0.19}$  –  $\text{Pd}_{0.52}\text{Hg}_{0.48}$  –  $\text{Au}_{0.40}\text{Pd}_{0.34}\text{Hg}_{0.26}$ ) и Au,Hg-содержащий палладий ( $\text{Pd}_{0.7}\text{Au}_{0.3}\text{Hg}_{0.1}$ ).

Гетерогенное строение золотин, наличие включений и прожилков Au-Pd-Hg фазы с высоким содержанием Pd и Hg в матрице высокопробного золота по данным Сидорова с соавторами (2009, 2019) свидетельствуют о более позднем образовании низкопробного Pd,Hg-содержащего золота. Замещение высокопробного золота низкопробным, по-видимому, связано с растворением потарита (и других минералов палладия и ртути) метеорными водами или низкотемпературными гидротермами и последующего переотложения.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант No 20-05-00393) и по государственному заданию ИГМ СО РАН (№ 12204140237-8).*

### **Список литературы**

Сидоров Е.Г. Платиноность базит-гипербазитовых комплексов Корьякско-Камчатского региона. Диссертация на соискание степени д.г.-м.н. Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН. Петропавловск-Камчатский, 2009.

Sidorov E.G.; Kuttyrev A.V.; Zhitova E.S.; Chubarov V.M.; Khanin D.A. Origin of platinum-group mineral assemblages from placers in rivers Draining from the Ural-Alaskan type Itchayvayamsky ultramafics, Far East Russia // Can. Miner. 2019. Vol. 57. P. 91–104.

Palyanova G.; Kuttyrev A.; Beliaeva T.; Shilovskikh V.; Zhegunov P.; Zhitova E.; Seryotkin Y. Pd,Hg-Rich Gold and Compounds of the Au-Pd-Hg System at the Itchayvayam Mafic-Ultramafic Complex (Kamchatka, Russia) and Other Localities // Minerals 2023. Vol. 13. P. 549.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МАКСИМАЛЬНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ  
РУДНЫХ И НЕРУДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В МОРФОГЕНОТИПАХ АРКТИЧЕСКИХ  
ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЙ

**Рейхард Л.Е.<sup>1</sup> (mollusc@mail.ru), Новигатский А.Н.<sup>1</sup>, Козина Н.В.<sup>1</sup>,  
Филиппов А.С.<sup>1</sup>, Рейхард А.Г.<sup>2</sup>**

Московское отделение. <sup>1</sup>Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, <sup>2</sup>Московский педагогический государственный университет

PATTERNS OF MAXIMUM CONCENTRATIONS DISTRIBUTION OF ORE AND  
NONMETALLIC ELEMENTS IN THE MORPHOGENOTYPES OF THE ARCTIC  
FERROMANGANESE NODULES

**Reykhard L.Ye.<sup>1</sup>, Novigatsky A.N.<sup>1</sup>, Kozina N.V.<sup>1</sup>, Filippov A.S.<sup>1</sup>, Reikhard A.G.<sup>2</sup>**  
Moscow Branch. <sup>1</sup>Shirshov Institute of Oceanology RAS, <sup>2</sup>Moscow Pedagogical State  
University

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.071>

Железо-марганцевые конкреции (ЖМК) Арктики являются объектом постоянного научного и экономического интереса со времени их обнаружения, как перспективный вид возобновляемого полиметаллического минерального сырья, в составе которого могут содержаться не только Fe и Mn, но и другие элементы (включая Cu, Ni, Cr, Co, Zn, Mo, Ti, V, PЗЭ), необходимые для эффективного функционирования многих сфер экономики. Генетическая информация об условиях и механизмах формирования ЖМК документируется в процессе их зарождения и роста в таких характеристиках, как морфометрические параметры, структура, текстура, минеральный и химический состав. Эти же характеристики могут быть определяющими при установлении соответствия типов ЖМК требованиям к технологическим процессам добычи и извлечения ценных элементов. Как известно, концентрации химических элементов в тонкодисперсном веществе ЖМК распределены крайне неравномерно; характер и закономерности этого распределения можно определить, как правило, только на микро- и ультрамикроуровне (Батурин, Дубинчук, 1989; Рейхард и др., 2023). Целью данного исследования является мультидисциплинарное изучение ЖМК из шельфовых морей Российской Арктики с использованием комплекса литолого-геохимических методов для установления закономерностей распределения в веществе разных морфогенотипов арктических ЖМК максимальных концентраций как рудных, так и нерудных элементов.

В основе исследования лежит массив данных по изучению ЖМК из Баренцева и Карского морей, а также из моря Лаптевых (Рейхард и др., 2023). Анализ полученных результатов показал следующее: 1) морфогенотипы ЖМК со специфическим набором генетических характеристик тяготеют к определенным районам арктических морей; 2) рудные части ЖМК представляют собой сложные поликомпонентные полиструктурные агрегаты аутигенных минералов, в составе которых были идентифицированы 7Å и 10Å манганиты, гетит и сидерит; 3) в изученных ЖМК максимально высокие концентрации таких элементов, как Fe, Mn, P, C содержатся в определенных типах структурно-вещественных микрон (Рейхард и др., 2023).

Установлено, что характерной особенностью железо-марганцевой минерализации в Баренцевом море является широкое распространение ЖМК трубкообразной формы («трубок» длиной до 1–3 см), минеральный и химический состав которых отличается в разных районах моря. Так, в трубках из центральной части

Баренцева моря обнаружены микропрослойки с высоким точечным содержанием Cr (до 12.1%), обогащенные вкрапленниками зерен хромита. В веществе трубок из северной части моря было зафиксировано множество микровключений зерен титаномагнетита, содержащих до 11,2% титана.

Подтверждено, что литолого-фациальные условия Карского моря способствовали интенсивным процессам железо-марганцевого рудогенеза и образованию морфогенотипов ЖМК с высокими валовыми содержаниями Mn, Fe и P. Максимальные концентрации Fe (до 61.6%) и P (до 6.0%) были зафиксированы в желвакоподобных ЖМК, а именно, в микрizonaх развития агрегатов из бактериоморфных образований кокковидной формы (диаметром до 1,5 мкм) и палочковидной формы (размером до 1×10 мкм). Важно отметить, что в рудной оболочке ЖМК этого типа валовое содержание Fe составило всего 22.8%, а P – 1.7%. Максимальные концентрации Mn (до 80.8–83.7%) были установлены в эллипсоидальных карских ЖМК: в микрizonaх, которые образованы волокнистыми агрегатами оксигидроксидов Mn, формирующими крустификационный и поровый цемент в слойках, обогащенных обломочными зернами кварца и полевых шпатов (Рейхард и др., 2023).

Определено, что ЖМК из центральной части моря Лаптевых характеризуются крупными размерами, разнообразной формой и преобладанием соединений железа. В трубкообразных ЖМК (длиной до 14 см), преимущественно гетитовых по составу, в микрizonaх из колломорфных оксигидроксидов железа обнаружены микровключения зерен хромита. Кроме того, в ЖМК этого типа были выявлены микрizonaы в виде органических пленок, в составе которых присутствовал родий (до 0.2%).

Таким образом, можно предположить, что в изученных арктических шельфовых ЖМК генетические механизмы максимальной концентрации некоторых химических элементов реализуются локально в пространстве определенных структурно-вещественных микрizonaх. Эти микрizonaы часто образованы аутигенными минералами класса окислов и гидроокислов Mn и Fe в результате физико-химических и биохимических реакций в процессе внутриконкреционных диагенетических преобразований, включающих биоминерализацию (Рейхард и др., 2023). Генезис структурно-вещественных микрizonaх, как и закономерности распределения химических элементов в морфогенотипах арктических ЖМК в целом, находятся в прямой зависимости от совокупности гидрологических, геологических и биологических факторов, контролируемых конкрециеобразующими процессами в данном районе моря.

*Обобщение данных выполнено в рамках государственного задания ИО РАН (тема FMWE-2021-0002). Часть аналитических исследований поддержана РФФ (грант 19-17-00234-П). Авторы благодарят Шевченко В.П., Кравчишину М.Д., Политову Н.В., Писарева С.В. за помощь и содействие на разных этапах исследований.*

## **Список литературы**

Батурин Г.Н., Дубинчук В.Т. Микроструктуры железомарганцевых конкреций: Атлас микрофотографий. М.: Наука, 1989. 288 с.

Рейхард Л.Е., Новигатский А.Н., Козина Н.В., Филиппов А.С., Стародымова Д.П., Гордеев В.В., Беляев Н.А., Политова Н.В., Коченкова А.И., Рейхард А.Г., Марданян И.Ю. Генетические характеристики и особенности распределения максимальных содержаний рудных и нерудных элементов в железо-марганцевых конкрециях из разных районов Арктики // Эколит-2023. Новаторская литология Фролова: общее и частное. Годичное собрание (научные чтения), посвященные 100-летию со дня рождения В.Т. Фролова. Москва, 2023. С. 157–161.

О РАЗНИЦЕ ИЗОМОРФНОЙ ЕМКОСТИ ГРАНАТА И КЛИНОПИРОКСЕНА  
В ПРИЛОЖЕНИИ К МЕТОДИКЕ ШЛИХО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ ПОИСКОВ  
МЕСТОРОЖДЕНИЙ АЛМАЗА

**Саблуков С.М.** (sablukoff@rambler.ru), **Саблукова Л.И.**  
ООО ИНПК «РУСГЕО»

ON THE DIFFERENCE BETWEEN THE ISOMORPHIC CAPACITY OF GARNET AND  
CLINOPYROXENE IN THE APPENDIX TO THE METHODOLOGY  
OF MINERALOGICAL PROSPECTING OF DIAMOND DEPOSITS

**Sablukov S.M., Sablukova L.I.**  
RUSGEO Limited

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.072>

В настоящее время Россия сталкивается с проблемой воспроизводства запасов алмазов на фоне планомерного освоения «старых» месторождений при отсутствии открытия новых месторождений вот уже более 27 лет (не считая открытия небольшой трубки Майская в Накынском поле в 2006 г.). Такая нерадостная картина связана с одной стороны с тем, что поиски месторождений алмазов проводятся на «закрытых территориях» сложного геологического строения (в том числе с развитием покровов высокомагнитных базальтов или почти непредсказуемых покровных ледниковых отложений), а с другой стороны тем, что наиболее значимые месторождения алмазов слабо (или даже совсем) не выделяются в геофизических полях современными методами. В таких условиях особое (даже решающее) значение имеет шлихо-минералогический метод поисков как при бурении перспективных площадей по регулярной сети, так и при заверке бурением локальных геофизических аномалий.

Основой шлихо-минералогического метода поисков является изучение типоморфизма и характера распределения минералов перидотитового (ультраосновного) парагенезиса, преимущественно – пикроильменита и пироп (красно-фиолетовой, редко сине-зеленой цветовой гаммы), иногда хромшпинелида, в качестве дополнения – хромдиоксида и оливина. При этом время от времени высказывается мнение о необходимости использования при поисках и минералов эклогитового (основного) парагенезиса – прежде всего оранжевого пироп-альмандина. Основания для этого очень серьезные. Минералы эклогитов широко распространены в кимберлитовых месторождениях алмазов, а в некоторых месторождениях среди алмазов резко преобладают алмазы именно эклогитового парагенезиса (например, трубка Орапа, Ботсвана, трубки Накынского поля, Якутия). Однако использование оранжевого пироп-альмандина в качестве минерала-спутника алмаза сильно затруднено, и в практике шлихо-минералогических поисков месторождений алмазов практически не применяется. Для этого имеются, по крайней мере, три причины.

1. По внешнему облику мантийные оранжевые пироп-альмандины эклогитового парагенезиса из кимберлитов практически не отличаются от коровых гранатов из метаморфических пород, поэтому их визуальная диагностика и выделение при минералогическом анализе шлиховых проб крайне затруднено.

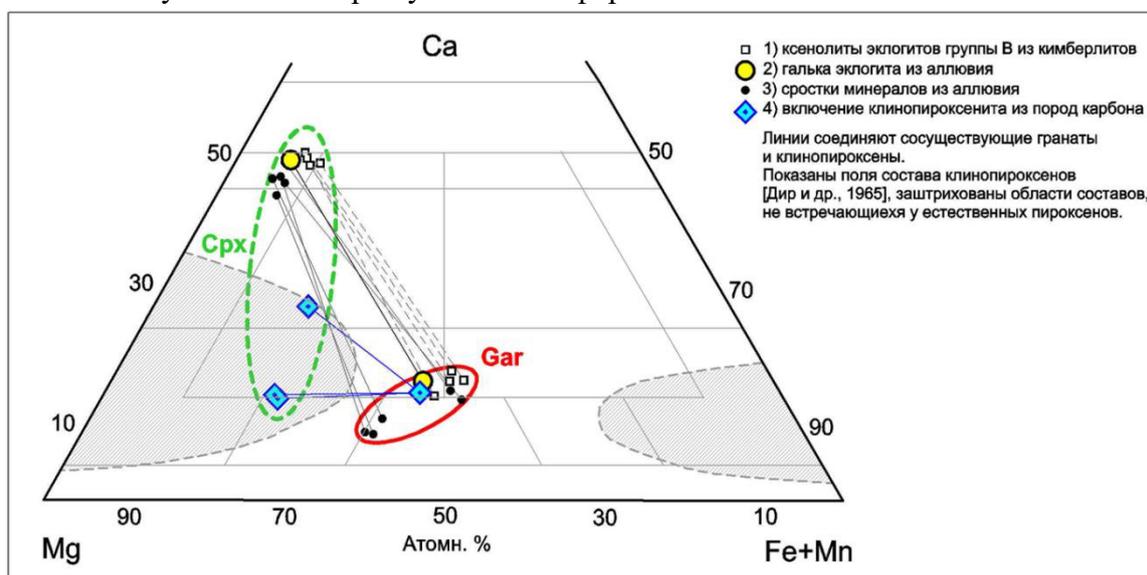
2. Оранжевые пироп-альмандины эклогитового парагенезиса в широко развитых корях выветривания кимберлитов сильно (иногда практически полностью) растворяются, поэтому в перекрывающие терригенные породы промежуточных коллекторов не поступают и не могут быть использованы в поисковых целях.

3. Изоморфная емкость граната (пироп-альмандинового состава) гораздо меньше, чем у сосуществующего с гранатом клинопироксена, вследствие чего очень близким химическим составом могут обладать гранаты, имеющие совершенно разное происхождение по петрологическому типу пород и условиям образования (в том числе P-T параметрам). Это не позволяет уверенно идентифицировать такой гранат как имеющий глубинное (кимберлитовое) происхождение даже при определении его химического состава, а значит, и использовать такую находку в поисковых целях.

Здесь рассмотрен пример сопоставления химического состава сосуществующих граната (пироп-альмандина) и клинопироксена из четырех разных типов пород одного небольшого кимберлитового района – Зимнебережного (Архангельская область).

Это: 1) ксенолиты эклогитов из кимберлитов Золотицкого и Пачугского куста; 2) галька эклогита из аллювия р. Пачуга; 3) сростки и микрообломки пород из аллювия Летнеозёрской площади; 4) включение катаклазированного гранатового клинопироксенита из отложений урзугской свиты среднего карбона над кимберлитовой трубкой Поморская Золотицкого куста. Во всех этих типах пород оранжевый гранат имеет сходный состав и относится к гранатам эклогитов группы ПВ [Schulze et al., 2003], при этом состав клинопироксена меняется в очень широких пределах (что подчеркивает большую изоморфную емкость клинопироксена по сравнению с гранатом): от типичного омфацита в эклогитах из кимберлитов (1) до хромдиопсида в гальке эклогита из аллювия (2), авгита, хромдиопсида, хромомфацита в сростках минералов из аллювия (3) до субкальциевого авгита и даже магнезиального пижонита в клинопироксените из среднего карбона (4) (рис.)

Такое разнообразие состава клинопироксена в парагенезисе с однотипным гранатом указывает на совершенно разные условия образования пород и не позволяет использовать оранжевый гранат (пироп-альмандин) при шлихо-минералогических поисках месторождений алмаза. Даже при определении химического состава граната. Во всяком случае – на севере Русской платформы.



### Список литературы

Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. Т. 2. Цепочечные силикаты. М. Изд. Мир, 1965. С. 14.

Schulze D.J. A classification scheme for mantle-derived garnets in kimberlite: a tool for investigating the mantle and exploring for diamonds. // In: A Tale of Two Cratons: The Slave-Kaapvaal Workshop // Lithos. 2003. Vol. 71 (2-4). P. 195–213.

# МИНЕРАЛОГО-ПЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ МЕТОД ОЦЕНКИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ АЛМАЗОНОСНОСТИ КИМБЕРЛИТОВ И РОДСТВЕННЫХ ПОРОД ПО СОСТАВУ ПИРОПА

**Симаков С.К.** (simakov1957@yandex.ru)<sup>1</sup>, **Стегницкий Ю.Б.**<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>Вилуйская ГРЭ, АК «АЛРОСА»

## PYROPE-BASED MINERALOGICAL-PETROLOGICAL METHOD FOR THE DIAMOND POTENTIAL ESTIMATION OF KIMBERLITE AND RELATED ROCKS

**Simakov S.K.** (simakov1957@yandex.ru)<sup>1</sup>, **Stegnitsky Yu.B.**<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>VGRE ALROSA

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.073>

Минералогические критерии по составу минералов-спутников алмазов (МСА) широко применяются для оценки потенциальной алмазности кимберлитов и родственных им пород. В настоящее время в производстве в основном используются методы оценки по пиропу, хромшпинелиду, клинопироксену и ильмениту. Наиболее распространенными являются Са-Сг пироповые методы оценки по Соболеву и Герни. Однако, как показывает практика, эти минералогические критерии работают не для всех объектов. В разных алмазных субпровинциях мира отмечается несоответствие между установленной опробованием и оцениваемой по минералогическим критериям алмазностью. В этой связи очевидна актуальность разработки новых критериев оценки потенциальной алмазности кимберлитов.

В последнее время ряд исследователей на основе минералогических исследований приходят к заключению, что образование алмазов в верхней мантии связано в основном с флюидами. Физико-химические модели по образованию алмазов из флюидов в условиях мантии известны давно. И.Д.Рябчиковым была предложена физико-химическая модель, согласно которой, наиболее благоприятными составами для образования алмазов являются водные. Они имеют минимальные содержания углерода во флюиде и таким образом соответствуют максимальной возможности образования свободной фазы углерода (графита или алмаза) из флюида. Это соответствует, с одной стороны, процессам восстановления CO<sub>2</sub>, с другой – окислению углеводородов. Двууглекислые флюиды являются неблагоприятными для образования углерода, так как в этих условиях он превращается в CO<sub>2</sub> и при большем окислении - в карбонаты.

Для оценки состава флюидов в кимберлитах и мантийных перидотитах используются кислородные барометры (фугометры или оксометры), на основе минеральных равновесий с участием граната, включающих обмен Fe<sup>+2</sup> и Fe<sup>+3</sup>. На их основе был разработан пироповый оксометр, применимый для ксенокристов из кимберлитов и кимберлитоподобных пород.

Проведенные расчеты составов С–О–Н флюидов по данной методике показали, что алмазные ксенолиты и включения в алмазах соответствуют существенно водным составам флюида с низким содержанием атомарного углерода. и таким образом соответствуют максимальной возможности образования и сохранности алмаза из природных флюидов при данных условиях. На диаграмме С–О–Н их средние составы смещены в восстановительную водородную область, в то время как неалмазные ксенолиты смещены в область двууглекислых флюидов. Таким образом на диаграмме С–О–Н можно выделить "алмазную флюидную область", перекрывающуюся со средними составами флюидов извлеченных из алмазов. Расчеты по имеющимся

данным для пиропов из 10 крупнейших по запасам кимберлитовых трубок мира показывают, что все они лежат в алмазной флюидной области водных составов флюидов.

Тестирование данной методики для пироповых ксенокристов из известных алмазоносных и неалмазоносных 38 африканских и якутских трубок (всего более 9000 анализов) показало, что на диаграмме C–O–N алмазоносные трубки находятся в основном в области водных флюидных составов соответствующих алмазной области. Данный метод успешно ранжирует южно-африканские, ангольские и канадские кимберлитовые трубки по потенциальной алмазоносности. При этом коэффициент корреляции Пирсона (r) между содержанием алмазов и расчетным по данной методике атомарным составом флюида соответствует интервалу в 0.433–0.476, что значительно выше коэффициентов корреляции по Ca-Cr-вым пироповым методам (0.1 и 0.22 соответственно по Соболеву и Герни).

Таким образом, посредством данного метода можно выполнять ранжирование кимберлитовых пород и ореолов рассеяния МСА по степени их потенциальной алмазоносности, нацеливая поиски на заведомо алмазоносные объекты.

### Список литературы

Похиленко Н.П. и др. Взаимоотношения карбонатитового метасоматоза деплетированных перидотитов литосферной мантии с алмазообразованием и карбонатит- кимберлитовым магматизмом // Геология и геофизика. 2015. Т. 56. № 1–2. С. 361–383.

Рябчиков И.Д. Природа кимберлитовых «магм» // Геология рудн. месторожд. 1980. № 6. С. 18–26.

Симаков С.К. Модель гранатового оксибарометра для мантийных перидотитов и оценка потенциальной алмазоносности на его основе // ДАН. 2013. Т. 448. № 4. С.443–445.

Соболев Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск: Наука, 1974. 264 с.

Gurney J.J., Glover J.E., Harris P.G. A correlation between garnets and diamonds, kimberlite occurrence and origin: a basis for conceptual models in exploration. University of Western Australia. 1984. Publ 8. P.143–166

Simakov S.K. Redox state of Earth's upper mantle peridotites under the ancient cratons and its connection with diamond genesis // Geoch. Cosm. Acta. 1998. Vol. 62. P. 1811–1820.

Simakov S.K. Redox state of eclogites and peridotites from sub-cratonic upper mantle and a connection with diamond genesis // Contrib. Mineral. Petrol. 2006. Vol. 151. P. 282–296.

Simakov S.K., Stegnitskiy Yu. A new pyrope-based mineralogical-petrological method for identifying the diamond potential of kimberlite/lamproite deposits // Ore Energ. Res. Geol. 2021. Vol. 7. P. 1000

Sobolev N.V., Tomilenko A.A., Bul'bak T.A., Logvinova A.M. Composition of Hydrocarbons in Diamonds, Garnet, and Olivine from Diamondiferous Peridotites from the Udachnaya Pipe in Yakutia, Russia // Engineering. 2019. Vol. 5. P. 471–478.

Stachel T., Luth R.W. Diamond formation – Where, when and how? // Lithos. 2015. Vol. 220–223. P. 200–220.

# АКЦЕССОРНЫЕ МИНЕРАЛЫ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ И УРАНА В РУДНОЙ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ VHMS СИСТЕМЕ, ПРИМОРЬЕ

**Сластников В.В.**<sup>1</sup> (v\_slastnikov@mail.ru)  
Санкт-Петербургское отделение. <sup>1</sup>ООО «Теллур Северо-Восток»

## ACCESSORY MINERALS OF RARE EARTHS AND URANIUM IN THE ORE POLYMETALLIC VHMS SYSTEM, PRIMORYE

**Slastnikov V.V.**<sup>1</sup>  
Saint-Petersburg Branch. <sup>1</sup>«Tellur S-V» LLC

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.074>

Исследованное медно-полиметаллическое рудопроявление VHMS типа Верхне-Золотое расположено в Главном синклинии Сихотэ-Алиня на склоне вулканического конуса сеноманского возраста в породах, относимых к Синанчинскому комплексу. Особенностью пород данного комплекса является высокое содержание лантаноидов, по геохимическим характеристикам они соответствуют комплексам активных континентальных окраин и островных дуг: надсубдукционным вулканитам известково-щелочного ряда, сформированных на континентальной окраине андийского типа (Давыдова, 2019; Кемкин, 2006).

Изучение акцессорных минералов рудоносных эффузивов, затронутых интенсивными гидротермально-метасоматическими процессами было предпринято нами для установления минеральной формы вольфрама и олова, а также их возможной приуроченности к отдельным системам прожилков. Побочным результатом проведенного исследования было установление ряда субмикроскопических фаз минералов редких земель и урана. Исследование проведено методами оптической рудной микроскопии и сканирующей электронной микроскопии (комплекс Hitachi TM 3000) с использованием приставки энергодисперсионного анализа OXFORD. Объем исследованной коллекции 38 аншлифов, снято 798 точечных спектров.

Монацит описан в виде редких гипидиоморфных вкраплений в метасоматитах кислого состава в образце с запада центральной части рудопроявления. Ассоциирует с пирит-халькопиритовой сульфидной минерализацией и настураном. В состав минерала входят церий и неодим в соотношении 2 к 1 или один атом церия заменен на лантан и расчетная формула соответствует  $(Ce,La,Nd)(PO_4)_3$ . Размер вкрапленников измеряется десятками долями миллиметра, степень идиоморфизма весьма высокая.

Настуран представлен редкой вкрапленностью зерен микронного размера в интерстициях в метасоматическом кварце, ассоциирует с кальцитом в составе прожилков, в породе — с монацитом, флюоритом и пиритом. В пробе с монокальцитовым прожилком сульфиды представлены пиритом, халькопиритом и сфалеритом (абс.отм. 913.7), в пробе с сульфид-кальцит-кварцевым прожилком — пиритом, реальгаром и пирротинном (абс.отм. 1136.6). Метасоматиты с настураном локализованы в центральной части рудопроявления. Степень идиоморфизма зерен малая.

Флюорит с примесью редких земель — церия, ниобия, лантана ассоциирует с монацитом и пирит-халькопиритовой минерализацией в кислых метасоматитах. Однако, меньший размер вкрапленников (до первых микрометров), меньшая степень идиоморфизма, вкупе с локализацией его кристаллов в интерстициях метасоматического матрикса, указывает на более позднее его образование по сравнению с монацитом.

Минералы редких земель — монацит и содержащий их флюорит отмечены в метасоматитах с вкрапленной медной минерализацией. Размещение их пылеватых кристаллов в интерстициях преимущественно ксеноморфных зерен ткани метасоматита указывает на их образование на заключительной стадии метасоматоза (Буханова, Чубаров, 2019).

Флюорит является одним из типичных поздних (Tillberg et al., 2019) нерудных минералов эпитермальных систем (Nestmeyer et al., 2021; Öztürk et al., 2019), в том числе и обогащенных редкоземельными элементами. Вопрос о источнике редкоземельных элементов в пылеватом флюорите требует проведения дополнительного исследования ввиду недостаточности данных в изученной выборке, однако, мы предполагаем, что таким источником стал монацит: флюорит является наиболее низкотемпературным и наименее стойким в описанной ассоциации (Öztürk et al., 2019). Вероятно его образование при позднейшей гидротермальной проработке вмещающей породы с инкорпорированием продуктов растворения монацита.

Настуран отмечен как в кварцевых прожилках, так и во вмещающих медно-полиметаллическое оруденение метасоматитах, что согласуется с литературными данными (Lewis et al., 2020). Ассоциированность настурана с монацитом и благородными металлами позволяет сделать вывод о участии весьма кислого рудогенерирующего флюида в формировании метасоматитов. Редкость находок и сугубо акцессорный характер этой ассоциации указывает на ее обособленность от собственно рудной сульфидной.

### Список литературы

Буханова Д.С., Чубаров В.М. Редкоземельные минералы в рудах Малмыжского золото-меднопорфирового месторождения (Хабаровский край) // ЗРМО. 2019. №1. С. 54–64.

Давыдова М.Ю., Мартынов Ю.А., Перепелов А.Б. Эволюция изотопно-геохимического состава пород вулкана Уксичан (Срединный хребет, Камчатка) и ее связь с неогеновой тектонической перестройкой Камчатки // Петрология. 2019. Т. 27. № 3. С. 282–307.

Кемкин И. В. Геодинамическая эволюция Сихотэ-Алиня и Япономорского региона в мезозое // Дальневост.геол. Ин-т ДВО РАН. М.: Наука, 2006. 258 с.

Lewis S.R. et al. The role of continental crust in the formation of uraninite-based ore deposits / S.R. Lewis, A. Simonetti, L. Corcoran, S.S. Simonetti, C. Dorais, P.C. Burns // Minerals. 2020. Vol. 10. Iss. 136. 27 p.

Nestmeyer M., Keith M., Haase K. M., Klemm R., Voudouris P., Schwarz-Schampera U., Strauss H., Kati M., Magganis A. Trace Element Signatures in Pyrite and Marcasite From Shallow Marine Island Arc-Related Hydrothermal Vents, Calypso Vents, New Zealand, and Paleochori Bay, Greece // Front. Earth Sci. 2021. Vol. 9.

Öztürk H.S., Altuncu S., Haniççi N., Kasapçı C., Goodenough K.M. Rare earth element-bearing fluorite deposits of Turkey: An overview. Manuscript /// Ore Geology Reviews. 2019.

Tillberg M., Maskenskaya O.M., Drake H., Högalm J. K., Broman C., Fallick A.E., Åström M.E. Fractionation of Rare Earth Elements in Greisen and Hydrothermal Veins Related to A-Type Magmatism // Geofluids. 2019. P. 1–20.

ГЕНЕЗИС АУТИГЕННОГО ЗОЛОТА ПРОЯВЛЕНИЯ «САВЕЛЬЕВСКОЕ»  
(КЫВВОЖСКОЕ ЗОЛОТОРОССЫПНОЕ ПОЛЕ, СРЕДНИЙ ТИМАН)

**Сокерин М.Ю.** (m\_sokerin@mail.ru), **Глухов Ю.В.,** **Макеев Б.А.,** **Симакова Ю.С.,**  
**Пархачева К.Г.,** **Салдин В.А.,** **Сокерина Н.В.**

Сыктывкарское отделение. Институт геологии имени академика Н. П. Юшкина ФИЦ  
Коми НЦ УрО РАН

AUTIGENIC GOLD OF THE RIPHEAN SANDSTONES OF THE KYVVOZHNSKOYE  
GOLDFIELD (VOLSKO-VYMSKAYA RIDGE, MIDDLE TIMAN)

**Sokerin M.Yu., Glukhov Yu.V., Makeev B.A., Parkhacheva K.G., Saldin V.A.,**  
**Simakova Y.S., Sokerina N.V.**

Syktvykar Branch. Institute of Geology FRC Komi Science Centre Ural Branch RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.075>

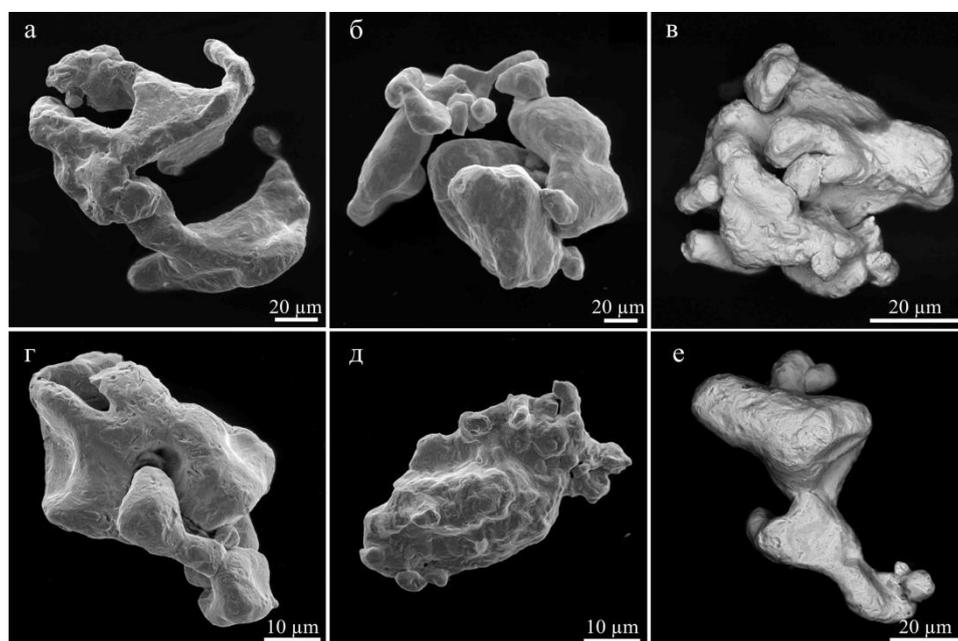
Приводятся результаты комплексного исследования морфологии, структурных особенностей, состава и внутреннего строения тонкого аутигенного самородного золота, впервые обнаруженного в коренных породах Кыввожского золотороссыпного поля. Основная часть россыпного золота на этой площади сконцентрирована в трещиноватой кровле пород среднерифейского сланцевого комплекса и пойменно-русловых приплотиковых псефитах. Присутствие в россыпях крупного неокатанного золота и его сростков с кварцем рассматривались предшественниками как показатель близости коренного оруденения гидротермально-метаморфогенной золото-кварцевой или золото-кварц-сульфидной формации. Однако неоднократно предпринимавшиеся поиски коренных источников россыпей успеха не имели. В ходе решения этой задачи нами из трех протолочных проб, отобранных из одной из поисковых траншей, удалось выделить 31 знак тонкого самородного золота рудного облика.

Пробы отобраны из интервала брекчированных и катаклазированных кварцевых песчаников, вскрытых на участке тектонического контакта с алевросланцами. Породы в области контакта интенсивно изменены. Алевросланцы превращены в ржаво-бурую дресвяно-щебнисто-глинистую массу, песчаники — в брекчию с глинистым заполнителем, постепенно сменяющуюся по разрезу катаклазированными и трещиноватыми разностями. Валовое содержание золота в песчаниках изменяется от 2 мг/т в неизмененных песчаниках до 9 мг/т в брекчированных. Золотосодержащие песчаники мелко-среднезернистые, хорошо сортированные с преобладающим регенерационным кварцевым, реже с пленочным гидрослюдистым цементом. В качестве минеральной примеси кроме аллотигенных рутила и циркона встречаются аутигенные чешуйки хлорита, белые округлые или неправильной формы зерна каолинит-иллитового состава, иногда с включениями псевдоморфоз гётита по пириту. Отмечена также тонкая вкрапленность монацита, редкие выделения кальцита, фрамбоидального и кубического пирита и субмикронные зерна галенита. Вторичные изменения выражены в развитии каверн выщелачивания и разориентированных трещин катаклаза, выполненных часто лимонитизированным глинистым веществом, сложенным рентгеноаморфными фазами железа и ассоциацией каолинита и диоктаэдрической слюды — мусковита. Мусковит хорошо окристаллизован и представлен высокоупорядоченным политипом 2M<sub>1</sub> — важным минералом-индикатором развития аргиллизитовой формации.

Золотины, выделенные из катаклазированных песчаников, имеют облик сложных, специфического вида округло-комковатых зерен и агрегатов размером по

длинной оси от 0.04 до 0.16 мм, в среднем – 0.10 мм (рис.). Отличительной особенностью морфологии является гладкая, без следов механического воздействия ростовая поверхность. Рентгенографические исследования показывают, что для дебаграмм данного золота характерны рефлексы в виде штриховых линий, что свидетельствует о наличии у данного золота структуры, состоящей из субориентированных микрокристаллитов. У типичного россыпного золота вследствие механических деформаций микрокристаллиты ориентированы хаотически, рефлексы представлены сплошными кольцевыми линиями. Внутреннее строение всех изученных золотин характеризуется относительно однородной внутренней областью со средней пробностью 899–918 ‰ и тонкой контрастной, обогащенной серебром низкопробной каймой. Присущие для изученного золота сложные округло-комковатые и округло-ветвистые ростовые формы без следов окатанности и огранки, гладкий рельеф поверхности характерны для условий роста в свободном пространстве. В нашем случае таким пространством могли быть каверны выщелачивания и открытые трещины катаклаза в песчаниках. Одним из основных диагностических признаков золота кор выветривания является наличие высокопробных коррозионных оболочек. Качественное отличие описанного в литературе золота кор выветривания от изученного золота отчетливо выражено в присутствии в последнем тонких низкопробных каем. Образование золота с подобной зональностью с большей вероятностью реализуется при кристаллизации из гидротермальных растворов в гипогенных условиях.

Таким образом, обнаружение самородного золота с описанным комплексом типоморфных признаков, присутствие в золотосодержащих песчаниках мусковита политипа  $2M_1$  и состав минеральной ассоциации могут рассматриваться как индикаторы первичного ореола рассеяния золота в этом районе, сформированного в условиях низкотемпературной гидротермальной аргиллизитовой формации.



**Рис.** Типичные формы самородного золота из кварцевых песчаников. Сканирующий электронный микроскоп Tescan VEGA 3 LMN с энергодисперсионной приставкой X-MAX 50 mm<sup>2</sup> (EDS) Oxford Instruments, режим вторичных (а, б, г, д) и обратно-рассеянных (в, е) электронов.

# СУЛЬФИДНАЯ ПЕТРОЛОГИЯ БАЙКАЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ Cu-Ni РУД И ЙОКО-ДОВЫРЕНСКОГО МАССИВА В БАЙКАЛИДАХ ПРИБАЙКАЛЬЯ

**Спиридонов Э.М.** (ernstspiridon@gmail.com)  
Московское отделение. Московский государственный университет

## SULFIDE PETROLOGY OF THE BAYKALSKOYE Cu-Ni DEPOSIT AND YOKO-DOVYREN PLUTON IN BAYCALIDES AT NORTHERN TRANSBAYKALIA

**Spiridonov E.M.**  
Moscow Branch. Lomonosov Moscow State University

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.076>

Расслоенный Йоко-Довыренский гипербазит-базитовый интрузив в придонной части включает Байкальское месторождение магматических сульфидных Cu-Ni руд с Rh-Pt-Pd минерализацией; по всему разрезу интрузива, преимущественно в пограничной области между толщами троктолитов и габбро-норитов развиты гнездовые проявления малосульфидных руд с Pt-Pd минерализацией (Гурулёв, Трунова, 1981; Качаровская, 1986; Кислов, 1998; Лавренчук, 2006; Орсоев, 2008; Ariskin et al., 2018). Преобладающая часть пирротина, троилита, пентландита, халькопирита, кубанита, талнахита этих руд – продукты субсолидусных превращений высокотемпературных сульфидных твердых растворов Mss1, Mss2, Iss1, Iss2, Iss3, Iss4, Iss5, которые кристаллизовались из Fe-Ni-S и Fe-Cu-Ni-S расплавов (Спиридонов и др., 2019а, б). Ранние продукты магматической кристаллизации – это Ru-Ir- и Pt-Ir-осмий (Спиридонов и др., 2018). Следовательно, родоначальная пикритовая магма была недосыщена серой. Об этом же свидетельствует отсутствие сульфидных капель в кумулятивных оливине и алюмохромите.

**Как и когда возникли йоко-довыренские сульфидные расплавы.** Л.Н. Качаровская и Д.А. Орсоев установили зависимость состава сульфидных руд от состава вмещающих пород: среди богатых оливином в рудах много пентландита; среди безоливиновых - пентландита в рудах мало. По этой причине, гипотезу о перколяции сульфидного расплава сквозь весь объем интрузива для создания придонного Байкальского месторождения (Ariskin et al., 2018) нужно отставить. Далее, чем больше сульфидов в описываемых рудах, тем ниже в них содержание благородных металлов на 100% сульфидную массу. Ясно, что для образования существенного количества сульфидных расплавов необходим привнос серы из других источников. Йоко-Довыренский интрузив залегает в толще рифея с мощными горизонтами пиритонесных углеродистых сланцев, которые около интрузива интенсивно метаморфизованы. На реальность участия серы и ее спутников – As и Ge из пиритонесных черных сланцев, указывает наличие в рудах Байкальского месторождения сперрилита PtAs<sub>2</sub> (Качаровская, 1986 и др.) и холингвортита RhAsS (данные автора) при отсутствии сперрилита и холингвортита в рудах внутренних частей интрузива; в последних установлен производный летучего Ge – палладогерманид (Спиридонов и др., 2019б). Таким образом, вероятный основной источник серы для магматогенных сульфидных руд Байкальского месторождения и гнездовых скоплений руд внутри интрузива ясен.

Детальное изучение автором руд Байкальского месторождения и гнездовых руд внутри интрузива позволяет рассмотреть возможный механизм образования сульфидных расплавов – процесс сульфуризации. Отметим неравномерность процесса замещения первичных магматических минералов при воздействии сернистых флюидов. В начале замещался титаномагнетит, испытавший распад и превращенный в матрицу

магнетита с пластинами ильменита. Матрицу магнетита полностью замещал троилит. Затем замещался ильменит пластин распада. На месте титаномагнетита возникало скопление троилита и нового бедного  $Fe^{3+}$  ильменита, в отличие от ильменита исходных пород. Нередко это – капля троилита с каймой нового ильменита, т.е. возникший троилит плавился, возможно, за счет тепла эндотермичной реакции окисления сероводорода в процессе замещения магнетита. При участии водяного пара – продукта этой реакции, возникли сростания новообразованных сульфидов с паргаситом и гидроксилфлогопитом – биотитом, заместившими пироксены магматических пород. Темные слюды содержат 5.6–7.8 мас. %  $TiO_2$ , что отвечает температуре кристаллизации слюд  $>800$  °С. Возникший весьма подвижный и реакционный сульфидный расплав корродировал пироксены и плагиоклаз, нередко вдоль трещин спайности, а также оливин и хромшпинелиды исходных пород. Т.е. произошел процесс магматического замещения. За счет вещества растворенных хромшпинелидов и ильменита в сидеронитовых рудах возникли новообразованные хромшпинелиды (V-Ti хромит и алюмохромит, Ti-V хромгерцинит, V-Al хромтитаномагнетит, V хромит – ульвошпинель, содержащие до 5–7 мас. %  $V_2O_3$ ) с необычной зональностью (их внешние зоны богаче Cr, Al, Mg, чем внутренние) в сростании с новообразованным Cr-содержащим ильменитом. В сплошных сульфидных рудах особый интерес представляет новообразованный Zn-Mn-Ti кулсонит – хроммагнетит с 14–17 мас. %  $V_2O_3$ , с оторочкой V-Cr титаномагнетита с 5%  $V_2O_3$  и 12 %  $TiO_2$ . Возможный источник ванадия – паралические углеродистые породы рифея. Около тел сульфидов на первичный магматический битовнит местами выросла кайма анортита  $Ca_{90.2}$ , на магматический оливин  $Fo_{88-86}$  выросла кайма оливина  $Fo_{83-79-75-73-71}$ ; в крупных кристаллах кумулятивного хризолита местами развиты вроски троилита и микропрожилки гортонолита  $Go_{45-42}$ .

Внутри интрузива гнезда магматических сульфидов среди троктолитов окружены пегматоидными троктолитами, состав минералов в которых идентичен окружающим породам. Иногда такие образования приобретали подвижность. Так возникли секущие короткие жилы пегматоидных сульфидоносных троктолитов мощностью до 10 см.

### Список литературы

Гурулев С.А., Трунева М.Ф. Генетические типы медно-никелевых месторождений Северного Прибайкалья и физ.-химические условия их формирования. В кн.: Проблемы петрологии в связи с сульфидным Cu-Ni рудообразованием. М: Наука, 1981. С. 97–108.

Качаровская Л.Н. Сульфидные медно-никелевые руды Йоко-Довыренского расслоенного плутона (состав и условия образования). Диссертация канд. геол.-минерал. наук. Улан-Удэ: ИГ БНЦ СО АН СССР. 1986. 180 с.

Кислов Е.В. Йоко-Довыренский расслоенный массив. Улан-Удэ: изд. БНЦ СО РАН, 1998. 265 с.

Лавренчук А.В. Кумуляционно-компакционная модель формирования расслоенных интрузивов на примере Йоко-Довыренского массива. В кн.: Актуальные проблемы рудообразования и металлогении. Новосибирск: ГЕО, 2006. С. 132–133.

Орсоев Д.А. Йоко-Довыренский дунит-троктолит-габбровый массив и его платиноносность. В кн.: благороднометальная минерализация в расслоенных ультрабазит-базитовых массивах юга Сибирской платформы. Новосибирск: Параллель, 2008. С. 89–194.

Спирidonov Э.М., Арискин А.А., Кислов Е.В., Орсоев Д.А., Коротаева Н.Н., Николаев Г.С. Лаурит и иридий осмий в плагиоклазовых лерцолитах низов гипербазит-базитового Йоко-Довыренского интрузива в байкалидах Северного Прибайкалья // Геология рудных месторождений. 2018. Т. 60. № 3. С. 1–10.

Спиридонов Э.М., Орсов Д.А., Арискин А.А., Кислов Е.В. Hg- и Cd-содержащие минералы Pd, Pt, Au, Ag сульфидоносных базитов и гипербазитов Йоко-Довыренского интрузива в байкалидах Северного Прибайкалья // *Геохимия*. 2019а. Т. 64. № 1. С 43–58.

Спиридонов Э.М., Орсов Д.А., Арискин А.А., Кислов Е.В., Коротаяева Н.Н., Николаев Г.С. Палладогерманид Pd<sub>2</sub>Ge сульфидоносных анортозитов Йоко-Довыренского интрузива // *ДАН*. 2019б. Т. 485. № 2. С. 458–460.

Ariskin A., Danyushevsky L., Nikolaev G., Kislov E., Fiorentini M. The Dovyren Intrusive Complex (Southern Siberia, Russia): Insights into dynamics of an open magma chamber with implications for parental magma origin, composition, and Cu-Ni-PGE fertility // *Lithos*. 2018. Vol. 302-303. P. 242–262.

ГЕНЕТИЧЕСКАЯ МИНЕРАЛОГИЯ Pd, Pt, Au, Ag, Rh, Ru, Os, Ir  
В ЙОКО-ДОВЫРЕНСКОМ РАССЛОЕННОМ ПЛУТОНЕ И В  
БАЙКАЛЬСКОМ Cu-Ni МЕСТОРОЖДЕНИИ

**Спиридонов Э.М.** (ernstspiridon@gmail.com)  
Московское отделение. Московский государственный университет

GENETIC MINERALOGY OF Pd, Pt, Au, Ag, Rh, Ru, Os, Ir IN YOKO-DOVYREN  
PLUTON AND BAYKALSKOYE Cu-Ni DEPOSIT

**Spiridonov E.M.**  
Moscow Branch. Lomonosov Moscow State University

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.077>

Расслоенный Йоко-Довыренский плутон в придонной части включает Байкальское месторождение магматических сульфидных Cu-Ni руд с Rh-Pt-Pd минерализацией; по всему разрезу, преимущественно в пограничной области между толщами троктолитов и габбро-норитов – гнездовые проявления малосульфидных руд с Pt-Pd минерализацией (Качаровская, 1986; Кислов, 1998; Лавренчук, 2006; Орсов, 2008; Ariskin et al., 2018; Спиридонов и др., 2018-2020). Преобладающая часть пирротина, троилита, пентландита, халькопирита, кубанита, талнахита этих руд – продукты субсолидусных превращений высокоТ сульфидных твердых растворов Mss1, Mss2, Iss1, Iss2, Iss3, Iss4, Iss5, которые кристаллизовались из Fe-Ni-S и Fe-Cu-Ni-S расплавов (Спиридонов и др., 2019а, б).

**Раннемагматические минералы Ru, Os, Ir, Pt в плагиолерцолитах.** Наиболее ранние продукты магматической кристаллизации, капсюлированные в кумулятивных алюмохромите и магнезиальном оливине нижних горизонтов плагиолерцолитов, представляют Ru-Ir осмий, Pt-Ir осмий, лаурит (Спиридонов и др., 2018). Наличие сростаний лаурита и осмия, судя по диаграмме Brennan & Andrews, 2001, свидетельствует, что вероятная температура их кристаллизации не  $>1250^{\circ}\text{C}$ . Лаурит содержит 93–66 % минала  $\text{OsS}_2$ , 3.5–5.5 масс. % Ir. Данные плагиолерцолиты содержат  $<50$  ppb Ru, 15 ppb Ir, 60 ppb Pt. Наличие минералов Ru, Os, Ir в породах, содержащих первые десятки мг/т этих платиновых металлов, свидетельствует о поразительной степени магматической дифференциации в Йоко-Довыренском плутоне. Лаурит  $(\text{Ru,Os})\text{S}_2$  вверх по разрезу интрузива обогащается Os и Ir до состава  $\text{Ru}_{0.6}\text{Os}_{0.3}\text{Ir}_{0.1}\text{S}_2$ .

**Пневматолитовые Pt, Pd в плагиолерцолитах.** В матрице тех же плагиоклазовых лерцолитов в ассоциации с флогопитом, паргаситом, вкрапленными пентландитом, троилитом и халькопиритом установлены мельчайшие метасоматические вроски геверсита, инсизвайта, нигглиита, налдреттита, звягинцевита.

**Пневматолитовые минералы Pd, Pt, Au, Ag в шлирах и гнездах сульфидоносных пегматоидных троктолитов и анортозитов в центре расслоенного плутона.** Метакристаллы, цепочки метакристаллов, микропрожилки котульскита  $\text{PdTe}$ , мончеита  $(\text{Pt,Pd})(\text{Te,Bi})_2$ , теларгпалита  $(\text{Pd,Ag})_3\text{Te}$ , меренскиита, майчнерита, паоловита, атокита, нигглиита, инсизвайта, станнопалладинита  $(\text{Pd,Pt})_9\text{Cu}_3\text{Sn}_4$ , тетраферроплатины, электрума (Au,Ag), золота, Pd тетрааурикуприда  $\text{Au}_{0.8}\text{Pd}_{0.2}\text{Cu}$ , Hg электрума, Hg кюстелита, палладогерманита  $\text{Pd}_2(\text{Ge,As})$  секут и замещают продукты распада сульфидных твердых растворов и окружающие силикаты в пределах ореолов флюидного воздействия около тел сульфидов. Состав пневматолитовых минералов платиновых металлов крайне изменчив. Так, в одном из образцов сульфидоносных

пегматоидных троктолитов в цепочке метакристаллов длиной 0.15 мм, секущей кристалл  $Mss1$ , в составе мончеита содержание  $Bi$  изменилось в 5 раз,  $Pb$  – в 15 раз,  $Hg$  – в 20 раз. Из-за дефицита  $Te$ ,  $Sn$ ,  $As$ ,  $Sb$  в составе минералов  $Pd$  и  $Pt$  много  $Pb$ ,  $Hg$  и  $Ge$ , изоморфно замещающих  $Te$  и  $Bi$  (Спиридонов и др., 2019а, б). Кадмийсодержащие минералы  $Pd$  и  $Pt$  развиты преимущественно в сульфидоносных анортозитах. Котульскит содержит до 10 мас. %  $Pb$ , 2.5 %  $Au$ . Мончеит и теларгпалит содержат до 11 мас. %  $Pb$ , 7–8%  $Hg$ . Звягинцевит содержит до 8.5 мас. %  $Au$ , до 1 %  $Cd$  и  $Rh$ . Состав  $Ge$  паоловита отвечает  $Pd_{2.02}(Sn_{0.54}Ge_{0.35}Sb_{0.05}As_{0.04})_{0.98}$ . Пробность золота 830-708 ‰, электрума – 585–523 ‰.

**Пневматолитовые минералы  $Pd$ ,  $Pt$ ,  $Rh$ ,  $Au$ ,  $Ag$  в рудах Байкальского  $Cu-Ni$  месторождения.** Особенностью платиноносности Йоко-Довыренского плутона является незначительное распространение сперрилита  $PtAs_2$ . Заметное количество сперрилита установлено только в Байкальском месторождении, у границы интрузива с роговиками по пиритоносным углистым алевролитам, которые очевидно и явились источником  $As$ . В пирротитовых рудах Байкальского, как и Норильского месторождения развиты сростания метакристаллов сперрилита и холингвортита  $RhAsS$ . Сперрилит возникает при флюидном привносе  $Pt$  и  $As$ . Пирротитовые руды обогащены  $Rh$  (в норильских рудах до 5–20 г/т). Флюиды с  $As$ , породившие сперрилит, извлекают этот  $Rh$ . Состав холингвортита Байкальского м-ния –  $(Ru_{0.83}Pt_{0.03}Ir_{0.02}Co_{0.06}Ni_{0.04}Fe_{0.02})_1As_{0.98}S_{1.02}$ .

**Метаморфогенно-гидротермальные минералы  $Pd$ ,  $Pt$ ,  $Ag$ ,  $Rh$ ,  $Ir$ ,  $Os$ ,  $Ru$ .** При эпигенетическом низкоградном метаморфизме в условиях цеолитовой, затем пренит-пумпеллиитовой и вновь цеолитовой фаций минеральный состав горных пород и сульфидных руд был существенно изменен. Возникли серпентиновые минералы, клиноцоизит, альбит, везувиан, пектолит, пренит, гидрогранаты, барит..., а также пирит, борнит, халькозин, миллерит, кобальтпентландит (до 20 мас. %  $Co$ ), кобальтин,  $Rh$  кобальтин, паркерит, шэндит, платарсит  $PtAsS$ , осарсит  $OsAsS$ , ирарсит  $IrAsS$ , нильсенит  $PdCu_3$  (Спиридонов, 2020), самородные серебро, медь, платина.

### Список литературы

Спиридонов Э.М. Метаморфогенно-гидротермальный нильсенит  $PdCu_3$  сульфидоносных анортозитов Йоко-Довыренского интрузива в байкалидах Северного Прибайкалья // ДАН. 2020. Т. 494. № 1. С. 49–52.

Спиридонов Э.М., Орсов Д.А., Арискин А.А., Кислов Е.В., Николаев Г.С. Германий – содержащие минералы палладия – палладогерманид  $Pd_2Ge$ ,  $Ge$ -паоловит  $Pd_2(Sn, Ge)$ , звягинцевит сульфидоносных анортозитов Йоко-Довыренского интрузива, Прибайкалье // Геохимия. 2019б. Т. 64. № 5. С. 554–558.

# СКОПЛЕНИЕ САМОРОДКОВ ЗОЛОТА В РОССЫПЯХ – КРИТЕРИЙ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СЛАБО ЭРОДИРОВАННЫХ ЗОЛОТОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

**Степанов В.А.** (vitstepanov@yandex.ru)

Амурское отделение. Научно-исследовательский геотехнологический центр ДВО РАН

## ACCUMULATION OF GOLD NUGGETS IN PLACERS IS A CRITERION FOR FORECASTING WEAKLY ERODED GOLD DEPOSITS

**Stepanov V.A.**

Amur Branch. Scientific Research Geotechnological Center East Branch RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.078>

Золотые самородки – это природные сплошные обособления золота, которые отличаются относительно крупными размерами или массой от количественно преобладающих частиц того же металла в месторождениях данного формационного типа. Они чаще встречаются в россыпях, чем в золоторудных месторождениях. Наличие самородков характерно для месторождений и россыпей в районах широкого развития золото кварцевого оруденения. Отмечается приуроченность самородков к верхним частям золото кварцевых месторождений и отдельных рудных тел (Петровская, 1993). Кроме больших размеров и веса, они принципиально не отличаются от мелкого золота (Самусиков, 2011). Самый крупный в мире самородок «Плита Холтермана» представлял собой кусок тонкой кварцевой жилы, мощностью 10 см, пропитанной золотом. Вес его с кварцем – 235 кг, золота – 83.2 кг. Он найден в распадке над рудными телами золото кварцевого месторождения Хилл Энд (Secombe, 1996). В Приамурской провинции наиболее крупное скопление самородков, общим весом 79 кг, представлено обломками насыщенных золотом кварцевых жил, мощность около 10 см (Родионов, 2008). Подобные самородки в виде обломков кварцевых жил, мощностью 3–13 см, наблюдались и в россыпях Центрально-Колымской провинции (Троицкий, 2015).

В Приамурской провинции начиная с 1868 года в россыпях обнаружено более 1000 мелких (1–10 г), сотни средних (десятки граммов), более 100 крупных (сотни граммов) и полтора десятка весьма крупных (массой более 1 кг) самородков золота (Мельников, Степанов, 2020). Самородки наиболее часто встречаются в богатых россыпях Соловьевского, Октябрьского и Харгинского золотороссыпных центров. В Харгинском центре, площадь которого сложена слабо метаморфизованными черносланцевыми толщами, самородки образованы за счет оруденения золото кварцевой формации. Наибольшее их количество наблюдается в Унья-Бомском рудно-россыпном узле (РРУ), где россыпи часто почти полностью состоят из самородков, весом 10–50 г. В террасовых россыпях количество самородков заметно больше, чем в пойменных, что свидетельствует об обогащении самородками верхней части золото кварцевых жил. (Родионов, 2008). Отличительной особенностью самородков является высокая проба золота (875–900‰) и значительное содержание примеси ртути (первые проценты). Высокопробное золото с примесью ртути характерно и для золот-кварцевого оруденения Унья-Бомского РРУ. Эти факты, наряду с почти полным отсутствием интрузивных образований, свидетельствуют о наличии в пределах узла слабо эродированного оруденения золото кварцевой формации.

В Центрально-Колымской провинции самородков золота гораздо больше (Клепиков, 1992, Альшевский, 2010). Каталог россыпных самородков Центрально-Колымской провинции состоит из описания 4600 экземпляров, весом от 1 до 14150 г.

568 из них имели массу 0.5–1 кг, 239 – 1–5 кг, 11 – 5–10 кг, 2 – более 10 кг. Остальные 3780 самородков имели вес от 1 до 500 г. Количество крупных самородков в россыпях рудно-россыпных районов (РРР) Центральной Колымы различно. Наибольшее их количество наблюдается в Иньяли-Дебинском РРР, гораздо меньше в Аян-Юряхском и меньше всего в Буюндино-Балыгычанском. В этом же направлении уменьшается проба золота самородков от 865–922‰ в Иньяли-Дебинском РРР, до 778–822‰ в Аян-Юряхском и менее 750‰ в Буюндино-Балыгычанском.

Обилие самородков, обладающих высокой пробой в Иньяли-Дебинском РРР объясняется тем, что в нем находится, в основном, слабо эродированное золото кварцевое оруденение фронтальной части рудной колонны (Степанов, 2001). Для нее характерно широко развитое по площади, рассеянное тонкопрожилковое золото кварцевое оруденение с крупным высокопробным (850–950‰ и выше) золотом. В Аян-Юряхском рудно-россыпном районе, в отличие от Иньяли-Дебинского, присутствует меньшее количество самородков, образованное за счет золото кварцевого оруденения средней части рудной колонны. Оно сконцентрировано в узких зонах региональных разломов, представлено мощными минерализованными зонами и отличается золотом средней пробы (750–850‰). Меньше всего самородков золота обнаружено в пределах Буюндино-Балыгычанского РРР, в котором развито кварцевожильное оруденение прикорневой части рудной колонны с золотом низкой пробы (менее 750‰).

#### **Список литературы**

Альшевский А.В. Крупнейшие колымские самородки золота // Золотодобыча. 2010. № 144. С. 17-20.

Клепиков В.Н. Крупнейшие самородки золота из аллювиальных россыпей Северо-Востока (основные сведения) // Колыма. 1992. № 10–11. С. 14–20.

Мельников А.В., Степанов В.А. Крупные самородки золота в рудно-россыпных узлах Приамурья // Региональная геология и металлогения. 2020. № 83. С. 76–87.

Петровская Н.В. Золотые самородки. М.: Наука, 1993. 191 с.

Родионов В.Н. Амурские самородки золота. Зейская типография. 2008. 44 с.

Самусиков В.П. Самородки золота – условия их образования (на примере месторождений Яно-Колымского пояса // ЗРМО. 2011. Т. 140. № 4. С. 38-55.

Степанов В.А. Зональность золото кварцевого оруденения Центральной Колымы. Владивосток: Дальнаука, 2001. 70 с.

Троицкий В.В. Золотые самородки Пионерского рудно-россыпного узла // Золотодобыча. 2015. № 196.

Seccombe P.K., Lu J., Timing of mineralization and source of fluids in a slate-belt auriferous vein system, Hill End goldfield, NSW, Australia // Lithos. 1996. Vol. 38. P. 147–165.

САМОРОДНОЕ ЗОЛОТО ВОСТОЧНОГО ФЛАНГА РУДОПРОЯВЛЕНИЯ  
ТУТХЛИВАЯМ (КАМЧАТСКИЙ КРАЙ)

**Швейгерт П.Е.** (schweigertpe@gmail.com), **Буханова Д.С., Москалёва С.В.**  
Камчатское отделение. Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН

NATIVE GOLD OF THE TUTKHLIVAYAM ORE OCCURRENCE, EASTERN FLANK  
(KAMCHATKA KRAI)

**Schweigert P.E., Bukhanova D.S., Moskaleva S.V.**  
Kamchatka Branch. Institute of Volcanology and Seismology FEB RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.079>

Рудопоявление Тутхливаям расположено на границе Тигильского и Карагинского районов Камчатского края в 73 км на запад от п. Оссора. С позиций металлогении оно занимает центральную часть одноименного рудного поля в составе Эруваямского рудного узла Оссорского рудного района Центрально-Камчатской металлогенической провинции. Оруденение приурочено к металлогенической зоне, связанной с субэральным вулканизмом олигоцен-плиоценового возраста.

Геологическое строение Тутхливаямского рудного поля представлено отложениями двух вулканических комплексов: андезитового умуваямского и несогласно перекрывающего его трахиандезит-дацит-андезитового толятоваямского. Около 15% площади рудного поля находится в пределах распространения гидротермально измененных пород, представленных пропилитами, аргиллизитами, вторичными кварцитами, окварцованными и пиритизированными породами, околожильными метасоматитами. Тектоническое строение характеризуется наложением систем сбросов и сбросо-сдвигов северо-восточного и северо-западного простираний, с которыми связаны дайки, субвулканические тела, зоны дробления и гидротермальные жилы. Выделяются два рудных тела: западного и восточного флангов, приуроченные к субширотной зоне повышенной проницаемости (Козлов, 1991).

Руды восточного фланга относятся к золото-гессит-сульфидному минеральному комплексу, характеризуются сочетанием брекчиевых и прожилково-вкрапленных текстур жильного выполнения и метасоматического замещения. Рудная минерализация составляет 3–5% жильной массы. Преобладает халькопирит и сфалерит, в подчиненном количестве – галенит, пирит, гессит и самородное золото. Среднее отношение золота к серебру составляет 1/45. Концентрации золота и серебра в рудах распределены крайне неравномерно. Средние содержания золота по пересечениям колеблются от 4,4 до 42,1 г/т, серебра от 139,7 до 2144,6 г/т. По результатам штучного опробования богатых руд содержания золота достигают 149,5 г/т, серебра – 4761,9 г/т. Отмечается вариация крупности самородного золота от 5–10 до 100–150 мкм, выделяются также группы золотин однородной и неоднородной пробности. Для однородного золота средняя пробность составляет 840‰, в зернах неоднородного строения выделяются участки с пробностью до 940‰ (Козлов, 1991).

Руды восточного фланга были изучены нами методом сканирующей электронной микроскопии, распределение концентраций химических элементов в рудах по данным атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой и пробирного обогащения было проанализировано статистическими методами. В минеральном составе руд существенную роль играют гипергенные минералы. Широко распространены карбонатные формы меди, свинца и цинка, встречаются более редкие

вторичные фазы, такие как: аданит, ялпаит, вульфенит. Наблюдается развитие полифазных «рубашек окисления» по халькопириту, акантита – по гесситу, алтаита – по галениту. Наблюдаемое в образцах самородное золото главным образом присутствует в виде микровключений в гессите и замещающем его акантите. На границе агрегатов акантита и карбонатов меди и цинка встречаются единичные зерна самородного золота крупностью до 5 мкм, занимавшие, по всей видимости, интерстициальное положение в неизменной руде. Для таких выделений характерна однородная структура при пробности 840–850‰.

Эндогенную, парагенетическую по отношению к гессит-сульфидному минеральному комплексу, природу основной массы золота подтверждает значимая корреляция концентраций золота и серы в классе содержаний золота 1-33 г/т. Эта корреляция ослабевает в пробах богатых руд и полностью отсутствует в классе содержаний золота 0.25–1.00 г/т (Швейгерт, Буханова, 2023).

Принимая во внимание наиболее характерный для первичного золота месторождений мира (Нестеров, 1985), в особенности, эпитеpmальных (Петровская, 1973), размер выделений менее 10 мкм, а также наблюдаемое нами широкое развитие в обнаженной части рудного тела гипергенных процессов, можно предположить вторичную природу отмеченного предшественниками золота крупностью 100–150 мкм. Зафиксированная предыдущими исследователями неоднородная по пробности структура золотин может быть интерпретирована как результат повышения пробности отдельных участков в ходе гипергенеза. О наличии вторичного, не находящегося в парагенетической связи с гессит-сульфидным минеральным комплексом, золота может свидетельствовать вариация коэффициента корреляции содержаний золота и серы. Отдельный интерес в таком случае представляет пониженный относительно рядовых руд коэффициент корреляции в богатых рудах, имеет смысл рассмотреть это явление как возможный признак наличия на рудопроявлении зоны гипергенного обогащения золотом.

### **Список литературы**

Козлов А. П. Отчет о результатах поисковых работ, проведенных в пределах Тутхливаямского рудного поля в 1988-1991 гг. Эруваямским отрядом (в 2-х книгах). Кн. 1. Петропавловск-Камчатский: Министерство геологии СССР. ПГО «Камчатгеология». Камчатская поисково-съёмочная экспедиция. 1991. 216 с.

Нестеров Н. В. Гипергенное обогащение золоторудных месторождений Северо-Востока Азии. Новосибирск: Наука, 1985. 202 с.

Петровская Н. В. Самородное золото (общая характеристика, типоморфизм, вопросы генезиса). Москва: Наука, 1973. 347 с.

Швейгерт П. Е., Буханова Д. С. Закономерности распределения золота в выветрелых рудах восточного фланга рудопроявления Тутхливаям (Камчатский край) // Материалы XXVI ежегодной научной конференции, посвященной Дню вулканолога. Петропавловск-Камчатский: Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН. 2023. С. 187–190.

# МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ОБНАРУЖЕНИЯ СЛЕПОГО ПОРФИРОВОГО ОРУДЕНЕНИЯ НА ПРИМЕРЕ Au-Ag МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЭМИ (ХАБАРОВСКИЙ КРАЙ)

**Якич Т.Ю.**<sup>1</sup> (cherkasovatu@tpu.ru, tomasstik@yandex.ru), **Левочская Д.В.**<sup>1,2</sup> (levochskayaDV@polymetal.ru), **Ерофеев А.Е.**<sup>1</sup> (aee8@tpu.ru)  
Томское отделение. <sup>1</sup>Томский политехнический университет, <sup>2</sup>Хабаровский филиал АО «Полиметалл УК»

## MINERALOGICAL CRITERIA FOR DISCOVERY OF BLIND PORPHYRITIC MINERALIZATION USING THE EXAMPLE OF Au-Ag EMI DEPOSIT (Khabarovsk Territory)

**Yakich T.Yu.**<sup>1</sup>, **Levochskaya D.V.**<sup>1,2</sup>, **Erofeev A.E.**<sup>1</sup>  
Tomsk Branch. <sup>1</sup>Tomsk Polytechnic University, <sup>2</sup>Khabarovsk Branch of JSC Polymetal Management Company

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.080>

Эпитермальные Au-Ag месторождения являются концентраторами как традиционного стратегического сырья, так и нетрадиционных элементов группы TABS (Te, As, Bi, Se), которые в свою очередь при минимальных кларковых содержаниях накапливаются в этих объектах в промышленно-значимых объемах. Ранее эпитермальные месторождения золота не рассматривались как минерально-сырьевая база золота России и не попадали в фокус внимания промышленного сектора и научного сообщества нашей страны. С развитием новых технологий и успешным применением кучного выщелачивания для извлечения золота, эпитермальная группа месторождений приобрела важное экономическое значение и привлекла внимание ученых своим потенциалом накопления стратегических попутных компонентов группы TABS. Более того потенциал изучения данных месторождений связан еще и с возможностью обнаружения на более глубоких горизонтах слепых порфировых систем, нередко представляющих собой корневые части близповерхностных эпитермальных месторождений. Порфировые месторождения до последнего времени имели весьма ограниченное экономическое значение для нашей страны из-за низких содержаний руды и отсутствия технологий ее рентабельного извлечения, основная медь добывалась из медно-никелевых/медно-колчеданных месторождений, что также представляет собой актуальную задачу для расширения минерально-сырьевой базы нашей страны.

Эпитермальное Au-Ag месторождение Эми приурочено к зонам сочленения кольцевых разломов с разломами северо-западного простирания ограничивающих палеовулканическую постройку в виде кальдеры проседания позднемелового возраста (К<sub>2</sub>), сложенную преимущественно андезитами, андезибазальтами, их лавами и туфами Ульяновского прогиба Охотско-Чукотского вулканического пояса. Породы в различной степени метасоматически изменены без сохранения свежими исходных пород. На месторождении выделяются следующие метасоматиты: вторичные кварциты, серицитовые кварциты и пропициты. Оруденение приурочено ко вторичным кварцитам.

Минеральный состав основных жильных минералов представлен *кварцем* различных генераций от мелкозернистого до крупнозернистого перистого (эвгедрального), *мусковитом* и его мелкочешуйчатой разновидностью (*серицитом*), *иллитом*. Состав гипогенных сульфидов представлен, главным образом, *пиритом*, *теннантит-тетраэдритом*, *галенитом*, *сфалеритом*, а также широким спектром теллур и селен-

содержащих минералов и широким распространением в различных минеральных формах элементов группы TABS.

Согласно классификации Дж. Хеденквиста эпитеpmальные Au-Ag месторождения по составу рудообразующих растворов, участвующих в формировании подобных месторождений условно можно разделить на низкосульфидизированные (LS), сформированные при участии щелочных растворов, среднесульфидизированные (IS) образованные при циркуляции нейтральных растворов и высокосульфидизированные (HS), сформированные при участии кислотных растворов. С последними двумя типами генетически могут быть связаны более глубокие порфировые месторождения представляющие собой корневые части единых сложно-взаимосвязанных рудогенерирующих систем. По составу жильных минералов и гипогенных сульфидов эпитеpmальное Au-Ag месторождение Эми относится к (IS)-типу. При этом устанавливается как вертикальная минеральная зональность жильных минералов, выражающаяся в развитии пиропиллита на глубоких горизонтах, затем формированием мусковита→серицита→иллита, так и латеральная зональность, выражающаяся в смене кварцевой зоны→кварц-серицитовыми метасоматитами→пропиллитами. Рудные минералы также обнаруживают смену минеральных парагенезисов от приповерхностных условий к глубинным. Так, например, широкое развитие теллуридов золота и серебра позволяют отследить вертикальную зональность, выражающуюся в смене приповерхностных серебросодержащих теллуридов, представленных, главным образом, *петцитом*  $Ag_{2.93-3.4}Au_{0.93-0.97}, Fe_{0.17-0.44}Te_2$ , *итютцитом*  $Ag_{4.43-5.14}Au_{0.06-0.07}, Fe_{0.6}, Bi_{0.15}Te_3$ , и в меньшей степени *гесситом*  $Ag_{1.71}Au_{0.1}Te$  золотосодержащими теллуридами на больших глубинах в виде *сильванита*  $(Au_{0.86-1.67}Ag_{0.4-2.31}, Fe_{0.06-0.39}, Mo_{0.2-0.77}, Ta_{0.04-0.08}Te_4)$  → *мутманита*  $Au_{0.55}Ag_{1.26}Fe_{0.18}Mo_{0.05}Te_2$  → *калаверита*  $Au_{0.71-0.91}Ag_{0.0-0.19}, Fe_{0.0-0.19}, Cu_{0.0-0.15}Te_2$ . Блеклые руды ряда *теннантит-тетраэдрит*  $(Cu_{2.93-11.99}, Fe_{0.0-6.44}, Zn_{0-1.74}, Ag_{0.0-0.36})(Sb_{0.0-3.88}, As_{0.0-4.0}, Bi_{0.0-0.51}, Te_{0.0-2.68})S_{13}$  аналогично представляют последовательную смену составов от приповерхностных к глубинным горизонтам в виде следующих разностей: тетраэдрит с примесью серебра в виде *аргентотетраэдрита*  $(Ag_{8.65}Fe_{1.83}Cu_{1.28}Zn_{0.62})(Sb_{2.35}As_{1.59})S_{13}$ →теннантит с примесью серебра→голдфилдит с примесью висмута и серебра  $(Cu_{9.93-12.0}, Fe_{0.0-1.74}, Ag_{0.0-0.36})(Te_{1.41-2.68}, Sb_{0.0-2.54}, Bi_{0.0-0.28}, As_{0.0-1.28})S_{13}$ →теллур-содержащие теннантит-тетраэдритовые разности→крайние члены теннантит-тетраэдритового ряда на фоне увеличения содержания цинка и железа. Пирит с глубиной в ассоциации с теллуридами и голдфилдитом обогащен примесью меди, аналогично сфалериту. В виде единичных знаков отмечается *молибденит*, также на месторождении на более глубоких горизонтах развит *хемусит*  $(Cu_{5.46-6.27}, Fe_{0.0-0.33})Sn_{0.75-1.07}(Mo_{0.93-1.32}, Sb_{0.0-0.27})S_8$ . Увеличение роли и значения Mo и Cu в качестве примесей в гипогенных сульфидах, таких как блеклые руды, теллуриды, пирит, сфалерит, и появление собственно-молибден-содержащих минералов может являться косвенным признаком существования на глубине скрытой порфировой системы. А широкое развитие элементов группы TABS делает объект привлекательным с точки зрения извлечения попутных компонентов, относящихся к стратегическим металлам/металлоидам.

*Работа выполнена при поддержке Государственного задания Наука № FSSWW-2023-0010, тема "Комплексные исследования на базе природных геологических лабораторий".*

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ И  
ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ  
МИНЕРАЛОГИЯ



АРМБРУСТЕРИТ – ПРИРОДНЫЙ ГЕТЕРОФИЛЛОСИЛИКАТ МАРГАНЦА:  
СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

Грязнова Д.В.<sup>1</sup> (d.gryaznova@ksc.ru), Калашникова Г.О.<sup>1</sup>, Паникоровский Т.Л.<sup>1</sup>,  
Базай А.В.<sup>1,2</sup>, Глазунова М.Ю.<sup>2</sup>, Яковенчук В.Н.<sup>1,2</sup>, Чернытьева А.П.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Центр наноматериаловедения ФИЦ КНЦ РАН, <sup>2</sup>Геологический институт КНЦ РАН

ARMBRUSTERITE – NATURAL HETEROPHYLLOSILICATE OF MANGANESE:  
SYNTHESIS, PROPERTIES, APPLICATION

Gryaznova D.V.<sup>1</sup>, Kalashnikova G.O.<sup>1</sup>, Panikorovskii T.L.<sup>1</sup>, Bazai A.V.<sup>1,2</sup>, Glazunova  
M.Yu.<sup>2</sup>, Yakovenchuk V.N.<sup>1,2</sup>, Chernyatjeva A.P.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Nanomaterial Research Centre FRC Kola Science Centre RAS, Geological Institute Kola  
Science Centre RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.081>

Большинство минералов Хибинского щелочного массива могут быть перспективны в качестве прототипов для создания сорбентов, катализаторов и т.д. (Николаев, Кривовичев, 2017)

В данной работе приведены данные экспериментов по изучению природного минерала армбрустерита, с формулой  $K_5Na_5Mn^{3+}Mn^{2+}_{14}(Si_9O_{22})_4(OH)_{10}\cdot 4H_2O$ , изучены его сорбционные характеристики по отношению к катионам одно и двухвалентных катионам, а также проведены опыты по устойчивости минерала в кислых средах. Также проведена серия синтезов по получению синтетического аналога данного природного гетерофиллосиликата.

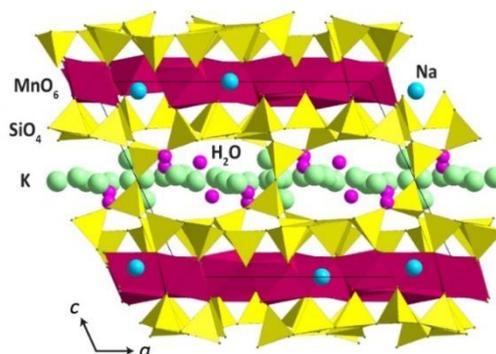


Рис. 1. Кристаллическая структура армбрустерита.

Основу кристаллической структуры минерала составляют сложные гетерополиэдрические пакеты. Каждый такой пакет состоит из двух одинаковых тетраэдрических слоев  $[Si_9O_{22}]^{8-}$  разделенных слоем октаэдров  $MnO_6$  и  $NaO_6$  (рис. 1) (Yakovenchuk et.al., 2007). Слои разделены двумерной сетью каналов, в которой расположены молекулы калия и воды.

Для определения сорбционных характеристик природного образца минерала, а также его устойчивости в кислых средах была проведена серия экспериментов по ионному обмену в растворах следующих солей: CsCl, RbCl, CuSO<sub>4</sub>, CdCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub> с концентрацией 0,1М и в растворе соляной кислоты с концентрацией 1М. Результаты полученных данных приведены в таблице 1.

**Табл. Химический состав образцов масс. %:**

1- исходного армбрустерита (Arm); 2 – Arm + HCl; 3 – Arm + CsCl; 4 – Arm + RbCl; 5 – Arm + CuSO<sub>4</sub>; 6 – Arm +CdSO<sub>4</sub>; 7 – Arm + SrCl<sub>2</sub>

	1	2	3	4	5	6	7
Na <sub>2</sub> O	4.52	0,32	2.163	2.36	2.43	1.65	3.72
SiO <sub>2</sub>	43.39	75,91	60.16	43.32	40.93	35.89	52.63
K <sub>2</sub> O	<b>14.20</b>	<b>0,48</b>	0.34	0.00	5.93	7.90	7.17
MnO	22.76	13,36	23.65	24.13	25.01	24.13	25.61
Cs <sub>2</sub> O	-	-	<b>11.91</b>	-	-	-	-
Rb <sub>2</sub> O	-	-	-	<b>9.74</b>	-	-	-
CuO	-	-	-	-	<b>1.0</b>	-	-
CdO	-	-	-	-	-	<b>1.35</b>	-
SrO	-	-	-	-	-	-	<b>1.96</b>
Total	87.41	90,73	99.69	79.68	75.87	71.86	92.80

Из полученных данных микрозондового анализа можно сделать вывод, что минерал способен терять свои внекаркасные катионы при обработке растворами кислот, а также проявляет ионообменное поведение по отношению к одновалентным катионам, чего нельзя сказать про двухвалентные катионы.

Также в работе была проведена серия опытов по гидротермальному синтезу аналога данного минерала при температуре 270 °С.

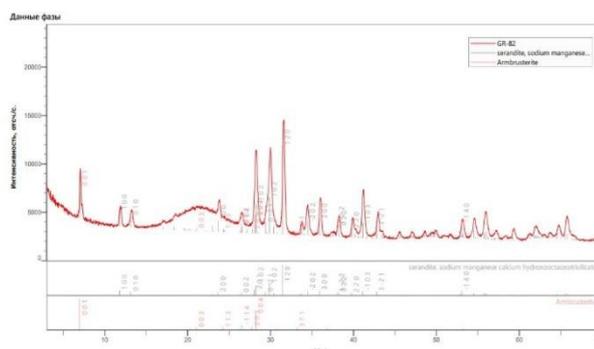


Рис.2. Дифрактограмма синтетического порошка, полученного при гидротермальном синтезе.

По полученным данным рентгенофазового анализа (рис. 2) можно сделать вывод, что получить Mn-Si соединения данного типа возможно, но сам синтез требует дальнейшей корректировки.

*Работа производилась в рамках проекта РНФ 21-77-10103 и государственного задания по теме НИР № 122022400362-б.*

### Список литературы

Yakovenchuk V.N., Krivovichev S.V., Pakhomovsky Ya. A., Ivanyuk G.Yu., Selivanova E.A., Men'shikov Yu.P., Britvin S.N.(2007) Armbrusterite a new Mn hydrous heterophyllosilicate from the Khibiny alkaline massif, Kola Peninsula, Russia // American Mineralogist. 2007. P. 416–423.

Николаев А.И., Кривовичев С.В. Природные минералы и их синтетические аналоги как прототипы функциональных материалов: опыт работы Центра наноматериаловедения Кольского научного центра РАН. // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2017. С. 7–20.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ СНЕЖНОГО ПОКРОВА КАК ЭКОЛОГО-  
ГЕОХИМИЧЕСКИЙ ИНДИКАТОР ВЛИЯНИЯ АТМОСФЕРНЫХ ВЫБРОСОВ  
АПАТИТ-НЕФЕЛИНОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Даувальтер В.А.<sup>1</sup> (v.dauvalter@ksc.ru), Сандимиров С.С.<sup>1</sup>, Даувальтер М.В.<sup>2</sup>,  
Денисов Д.Б.<sup>1</sup>, Слукровский З.И.<sup>1</sup>

Кольское отделение. <sup>1</sup>Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН,  
<sup>2</sup>Геологический институт КНЦ РАН

CHEMICAL COMPOSITION OF SNOW COVER AS AN ECOLOGICAL AND  
GEOCHEMICAL INDICATOR OF THE INFLUENCE OF ATMOSPHERIC EMISSIONS  
FROM APATITE-NEPHELINE PRODUCTION

Dauvalter V.A.<sup>1</sup>, Sandimirov S.S.<sup>1</sup>, Dauvalter M.V.<sup>2</sup>, Denisov D.B.<sup>1</sup>, Slukovskii Z.I.<sup>1</sup>  
Kola Branch. <sup>1</sup>Institute of the North Industrial Ecology Problems Kola Science Centre RAS,  
<sup>2</sup>Geological Institute Kola Science Centre RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.082>

Снег – форма атмосферных осадков, состоящая из мелких кристаллов льда. Из-за особенностей структуры молекул воды между лучами кристалла возможны углы лишь в 60° и 120°. В основном образуются шестиконечные кристаллические формы. Благодаря значительной удельной площади поверхности снежинок, снег обладает высокой сорбционной способностью, и снежный покров накапливает в своем составе практически все вещества, поступающие в атмосферу. Поэтому химический состав снежного покрова является репрезентативным индикатором состояния окружающей природной среды.

Апатит-нефелиновое месторождение Олений Ручей, расположенное на территории Кировского района Мурманской области в пределах юго-восточной части Хибинского щелочного массива, с 2012 г. разрабатывается Акционерным обществом «Северо-Западная Фосфорная Компания» (ГОК «Олений Ручей» АО «СЗФК»). Эколого-геохимическая оценка антропогенного влияния на окружающую среду проведена по основании снегосъёмки 2021 г. в районе промышленной площадки ГОК «Олений ручей» и на территории водосбора оз. Умбозеро. Качество природных вод, подверженных влиянию деятельности ГОК «Олений ручей», описано ранее (Dauvalter et al., 2020). Был проведен отбор колонок снежного покрова на восьми станциях – четыре станции в импактной зоне и четыре на условно фоновой территории. Химический состав талых снеговых вод анализировали в центре коллективного пользования ИППЭС КНЦ РАН по единым методикам (Standard method..., 1999). В пробах определялись значения pH, электропроводности, содержание главных ионов (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), соединений биогенных элементов (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, N<sub>общ.</sub>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, P<sub>общ.</sub>, Si), показателей содержания органического вещества (цветность, перманганатная окисляемость, органический углерод C<sub>орг.</sub>), микроэлементов (Al, Fe, Mn, Sr, Cu, Zn, Ni, Co, Cr, Cd, Pb).

Установлено, что исследуемый снежный покров, как импактной зоны, так и фоновой территории, имеет характерную для атмосферных осадков приморских районов севера европейской части России величину минерализации в пределах от 1.7 до 6.4 мг/л и соотношение главных анионов Cl<sup>-</sup> > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> и катионов Na<sup>+</sup> > Ca<sup>2+</sup> > K<sup>+</sup> = Mg<sup>2+</sup> (Никаноров, 2001). Снежный покров импактной территории значительно загрязнен, что сказалось в увеличении значений pH и содержания всех главных ионов (гидрокарбонат-иона – на порядок). Увеличение минерализации и содержания

основных ионов в снеге импактной зоны происходит в результате присутствия в пылевых выбросах рудника Олений ручей в повышенных концентрациях щелочных и щелочноземельных металлов, гидрокарбонат-иона, хлорид-иона, P, Al (в составе рудообразующих минералов – фторапатита  $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3\text{F}$ , хлорапатита  $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3\text{Cl}$ , карбонат-фторапатита  $\text{Ca}_5[\text{PO}_4, \text{CO}_3(\text{OH})]_3\text{F}$  и нефелина  $(\text{Na}, \text{K})\text{AlSiO}_4$ ), сульфатов и тяжелых металлов (в результате выветривания многочисленных сульфидных минералов, содержащихся в руде, например, халькопирит  $\text{CuFeS}_2$ , халькозин  $\text{Cu}_2\text{S}$ , сфалерит  $\text{ZnS}$  (Яковенчук и др., 1999)), нитратов (поступление соединений азота в составе взрывчатых веществ). Содержания соединений N и P в снеге импактной зоны в 3 и 5 раз соответственно больше, чем в фоновой зоне. В снеге импактной зоны содержание органического вещества примерно в 2 раза выше, чем в фоновой зоне.

Высокое содержание органического вещества в снеге может быть связано с поступлением органических веществ-реагентов, используемых при получении апатитового концентрата, из хвостохранилища ГОК «Олений ручей», а также с интенсивным ростом водорослей. При обогащении апатит-нефелиновых руд Хибинского месторождения применяют реагенты, состоящие в основном из органических веществ (гидролизованное и дистиллированное талловое масло, алкилбензолсульфокислоты и эфиры фосфорной кислоты) (Шаповалов и др., 2015). Биогенные элементы, в большом количестве поступающие с пылевыми выбросами ГОК «Олений Ручей», обеспечивают рост водорослей. На поверхности снежников в Хибинах весной и летом активно развиваются колонии *Chlamydomonas nivalis* (Bauer) Wille (Chlorophyta) (Денисов и др., 2018). Они придают снегу красноватую окраску за счет высокого содержания каротиноидов (Remias et al., 2005). Установлено, что массовое развитие этих водорослей может происходить только в весенне-летние месяцы в условиях достаточной освещенности (Mosser et al., 1977). Дополнительным фактором интенсивного роста водорослей является увеличивающаяся продолжительность дня, которая в конце апреля в Хибинах достигает 16 часов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 22–27–00131).*

## Список литературы

Денисов Д.Б., Валькова С.А., Кашулин Н.А. Водорослевые сообщества и макрозообентоса водных экосистем Хибинского горного массива (Кольский полуостров) // Вестник Кольского научного центра РАН. 2018. Т. 10, № 1. С. 23–35.

Никаноров А.М. Гидрохимия. СПб: Гидрометеиздат, 2001. 444 с.

Шаповалов Н.А., Полуэктова В.А., Городов А.И., Крайний А.А., Винцовская И.Л., Рядинский М.М. Отечественные фосфорсодержащие пав-активные собиратели комплексного обогащения апатит-нефелиновых руд // Фундаментальные исследования. 2015. № 2–8. С. 1689–1693.

Яковенчук В.Н., Иванюк Г.Ю., Пахомовский Я.А., Меньшиков Ю.П. Минералы Хибинского массива. М.: Земля, 1999. 326 с.

Dauvalter V.A., Dauvalter M.V., Slukovskii Z.I. The dynamics of the chemical composition of surface water in the zone of influence of North-West Phosphorous Company JSC // IOP Conf. Series: Earth Environ. Sci. 2020. Vol. 539. 012026.

Mosser J.L., Mosser A.G., Brock T.D. Photosynthesis in the snow: the alga *Chlamydomonas nivalis* (Chlorophyceae) // J. Phycology. 1977. Vol. 13. No.1. P. 22–27.

Remias D., Lutz-Meindl U., Lutz C. Photosynthesis, pigments and ultrastructure of the alpine snow alga *Chlamydomonas nivalis* // Eur. J. Phycol. 2005). Vol. 40. P. 259–268.

Standard method for examination for water and wastewater. 20-th Edition (Eds. Clescerl L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D.). Washington: American Public Health Association USA. 1999. 2671 p.

## ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА И МОДИФИЦИРОВАНИЯ СВОЙСТВ АНАЛОГА МИНЕРАЛА ЛИНТИСИТА

**Калашникова Г.О.<sup>1</sup> (g.kalashnikova@ksc.ru), Самбуров Г.О.<sup>1</sup>, Грязнова Д.В.<sup>1</sup>,  
Паникоровский Т.Л.<sup>1</sup>, Пахомовский Я.А.<sup>2</sup>, Милютин В.В.<sup>3</sup>, Папынов Е.К.<sup>4</sup>,  
Тимофеева М.Н.<sup>5</sup>**

<sup>1</sup>Центр наноматериаловедения ФИЦ КНЦ РАН, <sup>2</sup>Геологический институт ФИЦ КНЦ  
РАН, <sup>3</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
<sup>4</sup>Дальневосточный федеральный университет, <sup>5</sup>Новосибирский государственный  
университет

## FEATURES OF THE TECHNOLOGY OF SYNTHESIS AND PROPERTY MODIFICATION OF THE ANALOG OF THE MINERAL LENTISITE

**Kalashnikova G.O.<sup>1</sup> Samburov G.O.<sup>1</sup>, Gryaznova D.V.<sup>1</sup>, Panikorovskii T.L.<sup>1</sup>,  
Pakhomovskii Ya.A.<sup>2</sup>, Milyutiv V.V.<sup>3</sup>, Papynov E.K.<sup>4</sup>, Timofeeva M.N.<sup>5</sup>**

<sup>1</sup>Nanomaterial Research Center FRC Kola Science Centre RAS, <sup>2</sup>Geological Institute FRC  
Kola Science Centre RAS, <sup>3</sup>Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry  
RAS, <sup>4</sup>Far East Federal University, <sup>5</sup>Novosibirsk State University

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.083>

Изучение физических и химических свойств редких природных минералов с выраженными функциональными свойствами необходимо для целей современного материаловедения, поскольку позволяет совершенствовать способы получения синтетических аналогов этих минералов и определять возможность использования последних в различных приоритетных отраслях промышленности.

Редкие же минералы Хибинского щелочного массива служат прототипами новых функциональных материалов, все более широко используемых для решения задач современного материаловедения, в состав которых входят поиск и создание возобновляемых сорбентов (Kalashnikova, 2021), катализаторов (Timofeeva, 2020), химических источников тока, биоразлагаемых полимерных мембран (Andrea, 2022).

Особый интерес для таких целей представляет группа минералов линтисита и их синтетический аналог, титаносиликат *AM-4*. Трансформация кристаллической структуры этих соединений в результате их обработки растворами кислот приводит к образованию совершенно нового, более компактного по своей структуре соединения *SL3*, представляющего собой титаносиликатную матрицу. Примечательно то, что превращение происходит без потери кристалличности, как исходного материала, так и получаемого на его основе продукта (по схеме «монокристалл в монокристалл»). Соединение такого типа является своего рода уникальным наноконструктором – для создания новых кристаллических продуктов с заранее прогнозируемыми свойствами посредством интеркаляции в межблоковое пространство любых подходящих катионов, в первую очередь, щелочных и щелочноземельных металлов, а также серебра.

В настоящей работе представлены результаты масштабирования синтеза *AM-4* и его модификации *SL3* на укрупненно-лабораторном оборудовании КНЦ РАН для гидротермального синтеза (реакторы объемом 7 и 25 литров).

За основу для проведения укрупненно-лабораторного синтеза была взята методика получения аналога минерала линтисита, ранее разработанная и запатентованная авторами настоящей работы (Калашникова, 2015) для получения продукта в условиях лаборатории (т.е. для автоклавов объемом не превышающих 450

мл). В основу методики положено проведение процесса синтеза по следующим этапам: приготовление реакционной смеси с мольным отношением  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 : \text{TiO}_2 : \text{H}_2\text{O} = 5.6 : 3.1 : 1 : 123.6$ . Фактор заполнения автоклава – F должен быть не более 1.42. Максимальная температура нагрева автоклава должна составлять  $230^\circ\text{C}$  при автогенном давлении  $28 \cdot 10^5$  Па. Первый этап синтеза проводится при температуре в  $230^\circ\text{C}$  в течение 15 ч, далее при температуре  $150^\circ\text{C}$  (4 ч), на третьем этапе автоклав снова нагревают до  $230^\circ\text{C}$  (время выдержки при данной температуре - 64 ч), далее автоклав снова охлаждают до  $100^\circ\text{C}$  (выдержка 4 часа), после этого автоклав нагревают последний раз до  $230^\circ\text{C}$ , после чего следует резкое охлаждение и остановка синтеза. Главной отличительной особенностью синтеза данного титаносиликата является применение в качестве источника титана промежуточных продуктов переработки титаносодержащего сырья горнообогатительных предприятий Мурманской области.

Приведенные в работе новые данные об особенностях синтеза *AM-4* и потенциала применения наноконструктора *SL3*, синтезированного на основе экономически доступного промышленного сырья местных производителей Мурманской области, в качестве перспективного регенерируемого катализатора для фармакологии, и сорбента для области радиохимии, позволит значительно расширить как сферы применения самого наноконструктора, так и область знаний о гетерогенных катализаторах для получения лекарственных препаратов и современных растворителей лакокрасочной промышленности.

*Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 21-77-10103 и Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере 4823ГС1/80314 (синтез линтисита в укрупненно-лабораторных реакторах).*

### **Список литературы**

Timofeeva M.N. et al. Effect of the acid activation on a layered titanosilicate AM-4: the fine-tuning of structural and physicochemical properties // *Applied Clay Science*. 2020. Vol. 186. P. 105445.

Kalashnikova G.O. et al. The new method for obtaining titanosilicate AM-4 and its decationated form: crystal chemistry, properties and advanced areas of application // *Microporous and Mesoporous materials*. 2021. Vol. 313. P. 110787.

Калашникова Г.О. и др. Метод получения кристаллического титаносиликата // Патент РФ 2567314 С1. 2015. Бюл. №31.

Andrea Torre-Celeizabal et al. Chitosan: Polyvinyl alcohol based mixed matrix sustainable coatings for reusing composite membranes in water treatment: fouling characterization // *Chemical Engineering Journal Advances*. 2022. Vol. 9. P. 100236.

# ГЕОЛОГИЯ, ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ И ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ УЛЬТРАКАЛИЕВЫХ ПОРОД СЫННЫРСКОГО МАССИВА

Каюков А.Е.<sup>1</sup>, Смыслов С.А.<sup>1</sup>, Детков Д.Г.<sup>1</sup>, Соколова А.Н.<sup>1</sup>,  
Иващенко О.В.<sup>2</sup>

Кольское отделение. <sup>1</sup>ООО «Байкал Недра Гео», <sup>2</sup>Геологический институт КНЦ РАН,  
Апатиты.

# GEOLOGY, MATTER COMPOSITION AND PROCESSING SPECIFICITY OF ULTRAPOTASIAM ROCKS OF THE SYNYNIR MASSIF

Kayukov A.E.<sup>1</sup>, Smyslov S.A.<sup>1</sup>, Detkov D.G.<sup>1</sup>, Sokolova A.N.<sup>1</sup>,  
Ivaschenkova O.V.<sup>2</sup>

Kola Branch. <sup>1</sup>Baikal Nedra Geo Ltd, <sup>2</sup>Geological Institute Kola Science Centre RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.084>

Сыннырский массив расположен на границе Бурятии и Иркутской области между рек Левая Мама и Большая Чуя в 100 км к северу от БАМ, с геологической точки зрения приурочен к Северо-Байкальской палеорифтовой системе и находится на границе неопротерозойских рифтогенных структур Олокитской зоны и Байкало-Муйского пояса.

Массив представляет собой кольцевую интрузию, внедрение которой происходило минимум в два этапа – в первый внедрился лополит возрастом  $291 \pm 9$  млн лет (Саватенков и др, 2019), представляющий собой переслаивание фельдшпатоидных сиенитов и щелочных габброидов, во второй – шток пуласкитового состава (рис.). Также предполагается наличие еще одной фазы магматизма с внедрением пород фойяит-луявритового состава на юго-востоке массива (Смыслов и др., 2022).

В первую очередь, массив интересен наличием ультракалиевых кальсилитовых сиенитов (сынныритов), обнаруженных здесь А.Я. Жидковым в 1961 г. В настоящий момент на одном из участков Сыннырского массива (месторождение Калюмное) ООО «Байкал Недра Гео» выполняется комплекс детальных геолого-разведочных работ, в том числе и впервые проведенное на массиве бурение, что существенным образом позволило детализировать геологическое строение расслоенной интрузивной серии массива и получить новые данные о минералогическом

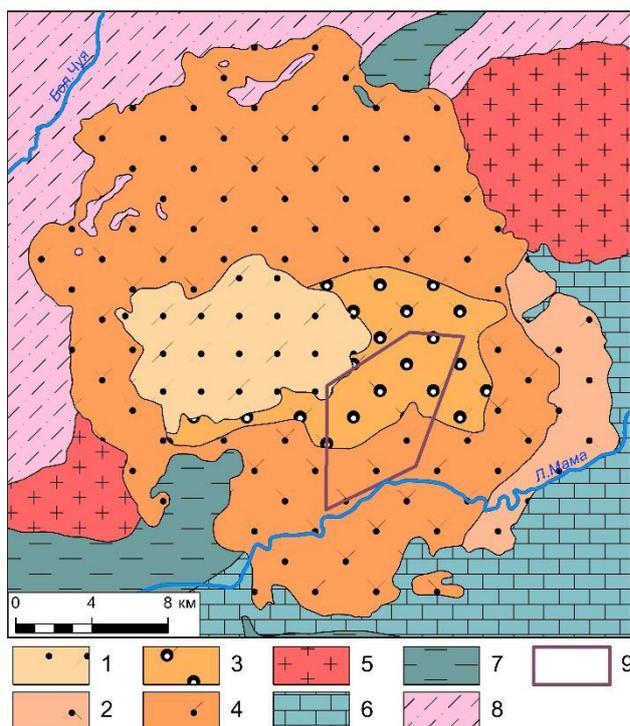


Рис. 1. 1 – пуласкиты, 2 – фойяиты, 3 – сынныриты, 4 – миаскиты, 5 – граниты, 6 – кембрийские известняки, 7 – кембрийские метаэффузивы, 8 – протерозойские осадочные породы, 9 – контур участка «Калюмный».

составе слагающих пород. Также, в ходе лабораторного тестирования разработана технология переработки сыньиритов позволяющая обеспечить наиболее высокие показатели извлечения целевых металлов в раствор (86% для  $K_2O$  и 83% для  $Al_2O_3$ ), основанная на спекании руды с известняком. Подобная технологическая схема успешно реализована на Ачинском глиноземном комбинате и Пикалевском глиноземном заводе и ориентирована на переработку нефелинового сырья. Опытное тестирование технологии позволило получить образцы товарной продукции, соответствующие требованиям ГОСТ, в частности, получен глинозем (ГОСТ 30558-2017), карбонат калия (ГОСТ 10690-73) и сульфат калия (ГОСТ 4145-74). Месторождение находится в пределах расслоенной интрузивной серии, главными составляющими которой являются сыньириты и нефелиновые сиениты (лейкократовая часть), шонкиниты и связанные с ними щелочные сиениты (меланократовая часть). Меланократовые породы переслаиваются с лейкократовыми, ритмично чередуясь друг с другом, при этом фельдшпатоидные сиениты и возникшие по ним метасоматиты составляют около 75–90% процентов расслоенной серии. Породы лейкократовой части на 60–75 объемных % сложены микроклином, около 30% – фельдшпатоидами (суммарно кальсилит с нефелином), темноцветные минералы – 0–7% (биотит и клинопироксен). В метасоматически измененных породах место фельдшпатоидов занимает светлая слюда, цеолиты и содалит, последний замещает только нефелин. Большая часть фельдшпатоидных сиенитов скрытокристаллические с симплектитовыми структурами срастания калиевого полевого шпата и фельдшпатоидов, реже отмечаются зернистые разности, роль которых с глубиной существенно возрастает. Так же с глубиной незначительно увеличивается количество темноцветных минералов, апатита и титаномагнетита. Меланократовая составляющая расслоенной серии представлена широким спектром пород от редких биотитизированных пироксенитов до мезократовых щелочных сиенитов. Внутри тел, как правило, наблюдается зональность, когда наиболее меланократовые породы слагают центральные части, а относительно лейкократовые – краевые. Проявлены различия между одноименными породообразующими минералами лейкократовых и меланократовых пород. Так, калиевый полевой шпат фельдшпатоидных сиенитов практически не содержит натриевых составляющих, клинопироксены принадлежат к диопсид-геденбергитовому ряду, состав темных слюд варьирует от аннита до сидерофиллита с широким разбросом по содержанию магния, вплоть до железистого флогопита в некоторых образцах.

Состав породообразующих минералов меланократовых пород существенных колебаний не испытывает - содержание альбитовой составляющей в калиевом полевоом шпате около 10%, пироксены представлены диопсидами, состав биотитов, в отличие от пород лейкократовой серии, практически не варьирует, образуя узкую область на границе аннита и сидерофиллита с высоким содержанием магния.

*Работа выполнена за счет собственных средств недропользователя.*

### **Список литературы**

Жидков А.Я. Новая Северо-Байкальская щелочная провинция и некоторые черты нефелиноносности ее пород // ДАН СССР. 1961. Т. 140. № 1. С. 181–184.

Саватенков В.М., Рыцк Е.Ю., Великославинский С.Д., Лебедева Ю.М. Изотопные (Nd-Sr) характеристики и возможные источники ультракалиевых щелочных пород Сыньирского массива (Северное Прибайкалье). // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2019. Т. 16. С. 497–501.

Смыслов С.А., Каюков А.Е., Быстрицкий А.О., Соколова А.Н., Сотникова И.А., Рыцк А.Ю. Новые данные о геологическом строении Сыньирского ультракалиевого интрузивного массива. // Геодинамика и тектонофизика. 2022. Т. 13(4).

МИНЕРАЛОГИЯ ЗОЛОШЛАКООТВАЛА «КРАСНАЯ ГЛИНКА», Г. ПИТКЯРАНТА,  
КАРЕЛИЯ

**Коньшев А.А.**<sup>1,2</sup> (icelopa@gmail.com)

<sup>1</sup>Институт геологии КарНЦ РАН, <sup>2</sup>Геологический институт РАН

MINERALOGY OF ASH-AND-SLAG DUMP “KRASNAYA GLINKA”, PITKYARANTA,  
KARELIA

**Konyshev A.A.**

<sup>1</sup>Institute of Geology Karelia Centre RAS, <sup>2</sup>Geology Institute RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.085>

**Введение.** В г. Питкяранта и его окрестностях, в XIX - начале XX века функционировали горнообогатительные и металлургические предприятия на Sn, Fe, Cu, попутно Ag и Au. В начале XX века рудники были закрыты в связи с выработкой рудных тел. Более чем 20 исторических рудников входящих в «Старое рудное поле» оказались внутри современной городской черты. Также на современной территории города оказались расположены отвалы пород, хвосты обогатительных фабрик и шлак металлоплавильных заводов. Одним из таких объектов и является золошлакоотвал «Красная Глинка».

**Объект исследования.** Золошлакоотвал «Красная Глинка» является продуктом промышленного обогащения полиметаллических руд «мокрым» способом. Расположен на территории г. Питкяранта, в непосредственной близости к береговой линии озера Ладога. В современности, основная часть этого золошлакоотвала разделена на две части железной дорогой, подвергается водной и ветровой эрозии. Отвал частично задернован. Он имеет неоднородное строение как по латерали, так и по вертикали. Золошлакоотвал в месте наблюдения представлен рыхлой, мелкозернистой массой красно-розово-бурых оттенков с более крупными неравномерно распределенными вкраплениями обломков минеральных зерен минералов скарнов. В основании золошлакоотвала расположен грубообломочный материал представленный глыбами скарнированных пород с сульфидной минерализацией и обломками стекловатого шлака.

**Методика.** С глубины 0.5 м. в верхней части отвала был отобран материал массой 6 кг. Проба была высушена и разделена на фракции: более 1 мм, 0.5–1, 0.5–0.25, 0.1–0.25 и менее 0.1 мм. Из полученного материала было изготовлено два препарата для исследований методом СЭМ: 1 – смонтированный на углеродный скотч для изучения внешней морфологии; 2 – смонтированный при помощи эпоксидной смолы для изучения внутреннего строения зерен вскрытых при помощи полировки. Исследования методом СЭМ проводились на электронном микроскопе Tescan MIRA 3 с энергодисперсионным спеткретром X-MAX (ГЕОХИ РАН).

**Результаты.** Рыхлый материал техногенного отвала представлен грубыми обломками первичных минералов разрабатывавшихся скарновых полиметаллических руд и новообразованными минералами.

Обломки первичных минералов представлены силикатными минералами и минералами группы оксидов: кварц, калиевый полевоый шпат, везувиан, хлорит, актинолит, минералы группы пироксена – диопсид и ряда диопсид-геденбергит, гранат андрадит-гроссулярового ряда с примесью Sn до 1 мас.%, амфиболы – актинолит и гастингсит-чермакитового ряда, а также: алланит, циркон, касситерит, шеелит, стокезит. Состав обломков первичных минералов разных фракций идентичен.

Минералогия скарновых пород «Старого Рудного поля» подробно описана в (Нефедов, 1973).

**Новообразованные минералы** представлены: гематитом, гидроокислами железа (гётит-лимонит), гипсом, баритом, глинистыми минералами и минералами группы тунгстита. Новообразованные минералы присутствуют во всех фракциях, однако, наибольшая их концентрация приходится на самую мелкую фракцию (менее 0.1 мм). Гипс образует вытянутые идиоморфные кристаллы, в среднем от 10 до 50 мкм в ширину и до 200 мкм в длину. В качестве мелких примазок, вероятно, был обнаружен барит, однако незначительные размеры выделений не могут являться надежным доказательством наличия этого минерала. Глинистые минералы образуют тонкие примазки непостоянного состава, достоверно идентифицировать их имеющимися аналитическими методами не возможно. Гематит образует тонкие пластинчатые кристаллы срastaющиеся в виде "розочек". Срastания гематита часто образуют корочки вокруг ядер грубообломочных силикатных минералов.

Гидроокислы Fe представляют из себя агрегаты сложенные шарообразными (натечными) образованиями вокруг обломков первичных минералов. Внутреннее строение этих образований часто бывает многоэтапным, сложным. На заключительных этапах роста наблюдается незначительное уменьшение количества Fe и наличие Si, P, Cu (в среднем 0.8 мас.%) и Mn. Во всех зонах отмечается незначительное присутствие Ca (в среднем около 0.2 мас.%) и S (в среднем 0.45 мас.%). Минералы группы тунгстита представлены мелкокристаллическими агрегатами, которые развиваются отдельно от других образований. Эти агрегаты могут иметь различный размерный диапазон и попадать в более крупные, чем 0.1 мм фракции. Некоторые минеральные агрегаты минералов группы тунгстита также показывают сложную, многоэтапную историю формирования, как и Fe-гидроокислы. К сожалению, так же не удалось выделить единых закономерностей роста для всех образований. Данные минеральные агрегаты не выдержаны по составу, наблюдаются содержания Cu и Zn до 7 и 6 мас.%. В среднем, содержание каждого из этих элементов не превышает 2 мас.%. Сульфиды в рыхлом материале отвалов не обнаружены.

**Обсуждение.** В породах техногенного отвала продолжает происходить растворение шеелита с образованием минералов группы тунгстита, в которую кроме W также входят Zn и Cu. Присутствие Cu во внешней зоне корочек гидроокислов Fe, вероятно, связано с наличием гидрокарбонатов Cu, так как в подошве отвала эти минералы присутствуют в видимых невооруженным глазом количествах. Происходит образование сульфатов Ca и Ba, вероятно, за счет окисления сульфидов. А также глинистых минералов и гематита.

**Выводы.** За почти более 100 летнюю историю экспонирования золошлакоотвалов под атмосферными осадками, даже в изученной верхней части наиболее подверженной их воздействию, материал отвалов не пришел в равновесие. В настоящий момент происходит образование новых минеральных фаз содержащих такие тяжелые металлы как W, Cu и Zn.

*Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ № 22-77-10011.*

### Список литературы

Нефедов Е.И. Металлоносность и минералогия скарноидов юга Карелии и запада Кольского полуострова (минералогия месторождения Питкяранты) // ГеолФонд ВСЕГЕИ. 1973. 326 стр.

## ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВЫХ ТРАНСФОРМАЦИЙ КАОЛИНИТА

Котова О.Б.<sup>1</sup> (kotova@geo.komisc.ru), Понарядов А.В.<sup>1</sup> (alex401@rambler.ru), Шиенг Сан<sup>2</sup> (shiyun@163.com)

Сыктывкарское отделение. <sup>1</sup>Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, <sup>2</sup>Институт неметаллических полезных ископаемых, Юго-Западный университет науки и технологий, Китай

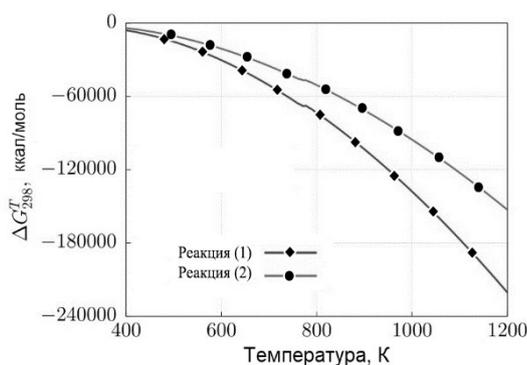
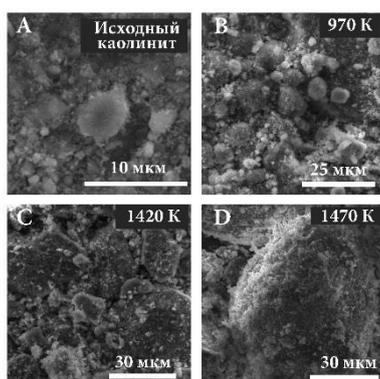
## THERMODYNAMIC OF KAOLINITE PHASE TRANSFORMATIONS

Kotova O.B.<sup>1</sup>, Ponariadov A.V.<sup>1</sup>, Shiyong Sun<sup>2</sup>

Syktvykar Branch. <sup>1</sup>Yushkin Institute of Geology FRC Komi Science Centre Ural Branch RAS, <sup>2</sup>School of Environment and Resource, Southwest University of Science and Technology, China

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.086>

Для изучения реакций в алюмосиликатных системах –Al–Si–O–Me– все чаще используют моделирование процессов и термодинамический анализ для прогнозирования физико-химических свойств нанокompозитов для промышленных приложений. Наиболее перспективным прототипом для промышленности является муллит  $(Al_8[(O,OH,F)(Si,Al)O_4]_4)$  – самое высокотемпературное соединение  $Al_2O_3$  с  $SiO_2$ , синтез которого осуществляется при нагревании каолинита. Злободневными становятся изыскания новых подходов получения композиционных материалов на основе муллитсодержащего сырья с целью получения необходимого продукта при пониженных температурах. Изучению алюмосиликатных систем посвящено достаточно много работ, поскольку именно эти системы лежат в основе большинства технологических процессов получения «умных» материалов (нанокompозитов и нанореакторов). Сегодня в рамках мировых трендов и технологических вызовов, в том числе в области производства высокотехнологичных керамик и нанокompозитов, принципиален поиск новых подходов к чистоте и составу исходного сырья и моделированию физико-химических свойств целевых прототипов для различных промышленных приложений.



**Рис.1.** Каолинит исходный и отожженный при разных температурах (СЭМ-изображения). А, В – плотные агрегаты каолинита, сформированные индивидуализированными зернами. С – сегрегация зерен каолинита. Тонкоигольчатые кристаллы псевдомуллита на поверхности каолинита. Д – гетерогенный агрегат кристобалит–псевдомуллит-каолинитового состава.

**Рис. 2.** Изменение энергии Гиббса в зависимости от температуры.

Для достижения поставленной цели – получение муллита экспериментальным путем на основе каолинита Вежаю-Ворыквинского месторождения с учетом термодинамики алюмосиликатной системы – в ходе проведенных экспериментов выполнены задачи по изучению структурных преобразований каолинита (системы –Al–Si–O–Me–), трансформации минеральных фаз, их физико-химических свойств в зависимости от термодинамики процесса.

Проведено экспериментальное исследование фазовых трансформаций каолинита в интервале температур 670–1470 К. Показано, что образование целевого продукта – муллитового нанокompозита – протекает через ряд промежуточных фаз: метаколинит, вода, шпинелеобразная фаза, аморфный кремнезем, псевдомуллит, кристобалит (рис.1). Образование кристобалита происходит из-за избытка несвязанного кремнезема (в муллите соотношение Al/Si = 3, тогда как в исходном каолините – только 2).

Преобразования структуры исходного каолинита включают удаление структурной воды с разделением кремнекислородного тетраэдрического и алюмокислородного октаэдрического слоев, распад на свободные оксиды, разрыв связей между кремнекислородными тетраэдрами и частичное повышение координационного числа ионов алюминия, образование из свободных оксидов муллита и кристобалита (Kotova et al., 2022).

На основе экспериментальных данных процесс преобразования каолинита может быть представлен в виде теоретических суммарных реакций



$$\Delta G(T) = \Delta G_{298}^0 - T \int_{298}^T \frac{\Delta H(T)}{T^2} dT. \quad (3)$$

Величина изменения энергии Гиббса (3) определяет более предпочтительную в энергетическом отношении реакцию (1) или (2).

Зависимость энтальпии от температуры  $\Delta H(T)$  для реакций (1) и (2) представлена на рис. 1, д и определяется по формуле:

$$\Delta H(T) = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T C_p(T) dT, \quad (4)$$

где  $C_p(T)$  — зависимость теплоемкости от температуры. Согласно термодинамике, система при  $T = const$  и  $P = const$  обладает в равновесном состоянии наименьшей энергией Гиббса. Кривая  $\Delta G(T)$  для реакции (1) при любой температуре идет ниже (по оси ординат отложены значения  $\Delta G$ ) и с позиции термодинамики предпочтительна (рис. 2).

Таким образом, на основе анализа термодинамики химических реакций определен менее энергозатратный тип реакции для получения муллитосодержащего нанокompозита. Контроль соотношения фаз  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  на определенных этапах синтеза композита дает возможность управления механическими и другими свойствами матрицы для целевых прототипов промышленных продуктов. Муллитовая фаза фиксируется при температуре 1470 К с появлением кристобалита.

*Работа выполняется при поддержке РНФ (проект № 21-47-00019) и Государственного фонда естественных наук Китая (NSFC) № 42061134018.*

## Список литературы

Kotova O.B., Ustyugov V.A., Shiyong Sun, Ponaryadov A.V. Mullite production: phase transformations of kaolinite, thermodynamics of the process // Journal of Mining Institute. 2022. Vol. 254. P. 129–135.

## СОВРЕМЕННЫЕ ВЫЗОВЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ: ПРОБЛЕМЫ КОМПЛЕКСНОЙ ОЦЕНКИ РУД КРИТИЧЕСКИХ МЕТАЛЛОВ

**Котова О.Б.**<sup>1</sup> (kotova@geo.komisc.ru), **Ожогина Е.Г.**<sup>2</sup> (ojogina@vims-geo.ru)

<sup>1</sup>Сыктывкарское отделение. Институт геологии им. академика Н.П. Юшкина КНЦ УрО РАН, <sup>2</sup>Московское отделение. Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского

### MODERN CHALLENGES OF TECHNOLOGICAL MINERALOGY: PROBLEMS OF COMPLETE ASSESSMENT OF CRITICAL METAL ORES

**Kotova O.B.**<sup>1</sup>, **Ozhogina E.G.**<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Syktyvkar Branch. Yushkin Institute of Geology Ural Branch RAS. <sup>2</sup>Moscow Branch. All-Russian Scientific-Research Institute of Mineral Resources named after N.M. Fedorovsky

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.087>

Устойчивое развитие современного общества базируется, прежде всего, на природных ресурсах, в том числе полезных ископаемых. Во многих странах ощущается дефицит минерального сырья, необходимого для производства продуктов потребления. Серьезное внимание уделяется поискам новых источников сырья, рассматриваются вопросы создания альтернативных материалов, требующих меньше сырья или сырья более низкого качества.

В настоящее время отечественная промышленность по различным причинам не обеспечивается в полной мере собственным сырьем. Россия вынуждена импортировать руды, например, марганцевые, титановые, литиевые и пр. Для обеспечения технологической независимости страны требуется создание полного цикла производства продукции от сырья до конечного изделия. Прежде всего, востребованы полезные ископаемые, играющие незаменимую роль в передовых отраслях промышленности, как правило, обладающие уникальными свойствами, которые невозможно заменить какими либо другими материалами без серьезных ухудшений свойств конечных продуктов. Такие полезные ископаемые относятся к категории стратегических. Распоряжением правительства РФ от 30 августа 2022 г № 2473-р утвержден перечень основных видов стратегического минерального сырья, включающий 61 позицию, из которых 17 полезных ископаемых считаются критическими.

Российская минерально-сырьевая база черных, редких, цветных, благородных металлов, в том числе относящихся к категории критических, характеризуется резким сокращением запасов легкообогатимых богатых руд и нерудного сырья, вовлечением в переработку сложных по составу и строению комплексных объектов, нетрадиционных видов сырья. В связи с этим усилилась значимость технологической минералогии, методы и приемы которой позволяют проводить оценку полезных ископаемых на всех стадиях геологоразведочных работ, прогнозировать поведение руд и горных пород в технологических процессах и качество ожидаемых продуктов. Сегодня позиции технологической минералогии полностью соответствуют определению В.И. Ревнивцева, отметившего, что «в повышении эффективности технологии переработки минерального сырья особая роль принадлежит технологической минералогии. Она составляет фундамент, без которого на современном уровне невозможен целенаправленный научный поиск как принципиально новых путей развития, так и совершенствования технологии переработки минерального сырья» (Ревнивцев и др., 1982).

При оценке руд критических металлов, в первую очередь титана, марганца, тантала, ниобия, лития, бериллия (Перечень поручений Президента..., направленных на развитие перспективной минерально-сырьевой базы (28 июня 2023, Пр -1130) методами прикладной минералогии следует учитывать их природные особенности, обусловленные генезисом, определяющие в целом возможности добычи и переработки. Технологическая минералогия совершенствует методические подходы сопровождения комплексной оценки руд критических металлов. Например, установлен оптимальный комплекс методов минералогического анализа титановых руд, позволяющий проводить их прогнозную оценку с учетом трансформации минеральных фаз в результате экстремальных воздействий (на примере немагнитной фракции ильменит-лейкоксеновых песчаников). Это в свою очередь, определяет судьбу дальнейшего использования титановых песчаников (Котова и др., 2022).

Следует отметить, что оценка руд критических металлов практически всегда комплексная, так одновременно с определением их качества и технологических свойств, необходимо оценить возможность или невозможность замены данного вида сырья другим.

Сегодня руды лития занимают одну из ключевых позиций, влияющих на развитие мировой экономики. В настоящее время получение лития в России из собственного сырья не осуществляется. Для восстановления малоактивной сырьевой базы лития необходимы переоценка месторождений и в дальнейшем создание эффективных технологий добычи и переработки руд, несомненно, требующих глубокого минералогического изучения. В то же время следует рассмотреть и оценить возможность замены лития другими металлами. Например, натрий является более распространенным и доступным элементом, чем литий, что делает натрий-ионные батареи (аккумуляторы) многообещающей альтернативой. Чтобы вывести технологию на рынок, необходимо разработать электродные материалы с высокой удельной емкостью и стабильностью, а также высокой кулоновской эффективностью. Технологическая минералогия предлагает научно-методическое обоснование минералогических и технических критериев изучения и оценки природоподобных материалов с целью определения инвестиционных рисков и повышения конкурентоспособности в конкретных производствах, реставрации экосистем, медицине.

В заключении следует отметить, что источниками критических минералов могут быть не только природные полезные ископаемые, в последние годы резко возросла доля техногенного сырья. Поэтому и в мире, и в России все более актуальной становится проблема ввода в эксплуатацию техногенных месторождений, тем более, что по некоторым видам критических металлов (марганец, титан, редкоземельные и др.) отечественная экономика находится в сырьевой зависимости от импорта. Перед технологической минералогией стоят новые вызовы.

### **Список литературы**

Ревнивцев В.И., Доливо-Добровольская Г.И., Владимиров П.С. Технологическая минералогия обломочных малых частиц. СПб. Наука, 1982. 248 с.

Котова О.Б., Ожогина Е.Г., Понарядов А.В. Технологическая минералогия: развитие комплексной оценки титановых руд (на примере Пижемского месторождения) // Записки Горного института. 2022. Т. 256. № 4. С. 632–641.

## АСФАЛЬТИТЫ – ОСОБЕННОСТИ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА И ВЫБОР РАЦИОНАЛЬНЫХ СХЕМ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

**Левченко Е.Н.** (lev\_imgre@rambler.ru)

Московское отделение. Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов (ИМГРЭ)

## ASPHALTITES – FEATURES OF MATERIAL COMPOSITION AND SELECTION OF RATIONAL SCHEMES OF THEIR PROCESSING

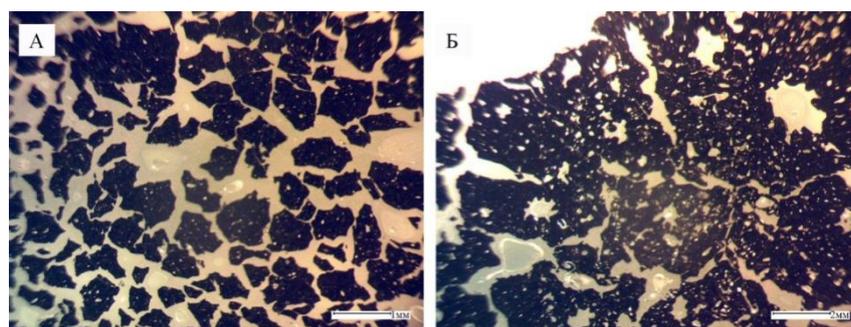
**Levchenko E.N.**

Moscow Branch. Institute of Mineralogy, Geochemistry, and Crystal Chemistry of Rare Elements

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.088>

Асфальтиты занимают особое место среди органических полезных ископаемых, применяемых в ряде отраслей зарубежной промышленности и в дорожном строительстве. Объектом исследования являлся высокосернистый асфальтит Ивановского месторождения жильного типа, залегающий в соляной толще на относительно большой (400...420 м) глубине. С использованием методов технологической минералогии изучен состав асфальтита Ивановского месторождения. Установлено, что в отличие от большинства природных битумов, асфальтит характеризуется необычным составом, к числу которых относятся повышенное содержание ванадия и никеля, представляющих промышленный интерес.

Асфальтиты Ивановского месторождения представляют собой углеподобное вещество черного цвета, хрупкое, с раковистым изломом, нацело растворимое в хлороформе и бензоле. Для определения процентного содержания частиц породы разной величины был изготовлен шлиф из полученного образца кернавого материала (рис.). Порода сложена твердым битуминозным веществом. Отмечаются повсеместные равномерные вкрапления неправильной формы размером от 0.1 мм до 4 мм, сложенные, предположительно, кремнистым веществом, количество которых в общей массе не превышает 8–10%.



**Рис.** Шлиф из образца кернавого материала в проходящем свете (x100) А - николи параллельны, Б – николи скрещены

Вмещающими породами для тела асфальтитов является каменная соль. Контакт соли с асфальтитом резкий, в пределах керна – ровный, горизонтальный, согласный со слоистостью вмещающих пород. Слоистость во вмещающих породах обнаруживается по наличию тонких прослоечников ангидрита среди солей. Часто наблюдаются включения ангидрита в виде округлых зерен 3–4 мм, количество которого не

превышает 10–15 % от объема полезного ископаемого. Пласт асфальтитов местами представлен многослойным «пирогом» с пропластками ангидрито-соленосных пород.

Основным диагностическим параметром характеристики асфальтитов по их составу и свойствам является групповой состав, который характеризует количественные соотношения компонентов, объединяемых теми или иными существенно важными качествами. Для нацело растворимых в хлороформе битумов диагностическим критерием является содержание масляной фракции. В изученных рядовых геологических пробах содержание масел 13.3–13.9 %, а количество асфальтенов от 51.5 до 56.5 %. При нагреве асфальтит вспучивается, разлагается, не образуя расплава или королька. Имеет место повышенное содержание бензольных смол. В групповом составе масел обращает внимание содержание метано-нафтеновой фракции и ароматических углеводородов.

Средний состав асфальтита (%): С 80.2–82.1, Н 8.6–8.7, S 6.6–8.02, масла 14.1–18.0, смолы бензольные 9.2–10.6, смолы спиртобензольные 9.9–14.6, асфальтены 58.1–61.9. Асфальтиты легко обогащаются в растворе поваренной соли 1.15 г/см<sup>3</sup>.

По результатам исследований асфальтитов флуоресцентным рентгено-радиометрическим методом (ФРРМ) среднее содержание ванадия в асфальтитах 2363 г/т, никеля — 343 г/т. Методом ИК-спектromетрии исследованы образцы рядовых геологических проб асфальтитов. Исследования показали однотипность по своей химической структуре асфальтитов в пределах полезной толщи. Проведено измерение содержания ванадилловых и никелевых порфиринов. Среднее содержание ванадилпорфиринов составляет 600 мг/100 г асфальтита или 6 кг/т. Доля ванадия, связанного с порфиринами составляет 23.7 % от его общего количества в асфальтитах.

На материале двух укрупненных лабораторных проб проанализированы три способа переработки асфальтитов:

- прямое сжигание в парогенераторе с улавливанием летучей золы, извлечение из золы V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с очисткой дымовых газов от оксида серы;
- способ замедленного коксования (ЗК) - термическая переработка (полукоксование асфальтита) с использованием ретортных и вращающихся печей с получением газообразных и жидких продуктов и кокса;
- кубовое коксование с магнитно-импульсной активацией (ТКК+МИА) с получением пентаоксида ванадия (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), оксида никеля (NiO), добавки для буровых растворов, газообразных и жидких продуктов (легкий и тяжелый газойль).

Решающим фактором экономической эффективности различных схем переработки ванадийсодержащего сырья служит извлечение ванадия, которое будет складываться из показателей отдельных стадий.

Таким образом, на основе изучения особенностей вещественного состава и технологических свойств асфальтита, разработаны три альтернативных варианта его переработки с получением расширенного ряда товарных продуктов.

Асфальтиты в виде товарных продуктов применяются в производстве лаков и красок, электроизоляционных материалов, в качестве добавок повышающих работоспособность и износостойкость дорожных одежд (асфальтобетонов), составов для смазки литейных форм в металлургии, при приготовлении буровых растворов.

В России, по данным из доступных источников, природный асфальтит сейчас практически нигде не используется. По ряду причин, как экономических, так и технических, природные асфальтиты, несмотря на наличие месторождений, не добываются. В результате Россия по использованию асфальтитов оказывается в стороне от общемировой тенденции – своих асфальтитов не добывает, зарубежные практически не закупает из-за дороговизны и неразвитости технологий их промышленного применения.

## НЕОБХОДИМОСТЬ МЕЖЛАБОРАТОРНЫХ СЛИЧИТЕЛЬНЫХ ИСПЫТАНИЙ В ПРАКТИКЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ РАБОТ

**Ожогина Е.Г.** (ojogina@vims-geo.ru), **Якушина О.А.**, **Лебедева М.И.**  
Московское отделение. Всероссийский научно-исследовательский институт  
минерального сырья им. Н.М. Федоровского

## THE NECESSITY FOR INTERLABORATORY COMPARISON TESTS IN THE PRACTICE OF MINERALOGICAL LABORATORY WORK

**Ozhogina E.G., Yakushina O.A., Lebedeva M.I.**  
Moscow branch. All-Russian Scientific-Research Institute of Mineral Resources named after  
N.M. Fedorovsky

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.089>

Интенсивное внедрение в практику геологоразведочных работ количественных минералогических методов анализов, позволяющих получать достоверную, сопоставимую, имеющую юридическую силу информацию о составе и строении руд, горных пород и продуктов их переработки определяет необходимость метрологического обеспечения минералогических работ. Для получения объективной информации о морфоструктурном составе твердых полезных ископаемых требуется обоснованный комплекс методов минералогического анализа, обеспечивающий единство и требуемую точность определений, достоверные результаты при минимальных затратах. Очевидно, что метрологический контроль становится обязательной составляющей прикладной минералогии со своими целями, структурой и основой метрологического обеспечения с соблюдением требований системы контроля качества минералогических работ, включая регламенты контроля качества измерений, регламенты методик (создание и внедрение) количественного минералогического анализа, массовых (рутинных) анализов, в том числе полуколичественных, и формирование средств метрологического контроля.

Одним из основных требований к минералогической информации является сопоставимость результатов анализов, которая обеспечивается применением аттестованных методик и проведением внутреннего и внешнего лабораторного контроля. Сегодня принято считать, что наиболее рациональным инструментом внешнего контроля являются межлабораторные сличительные испытания (МСИ), позволяющие оценивать достоверность результатов анализов, полученных в каждой отдельной лаборатории и дающие наглядное представление о реальной точности методик измерений в целом. То есть МСИ являются формой проверки квалификации (ПК). Основными принципами МСИ являются.

*Добровольность.* Испытательная лаборатория (ИЛ) добровольно, подавая заявку провайдеру, изъявляет желание пройти процедуру проверки квалификации.

*Независимость.* МСИ проводят провайдеры, не связанные с ИЛ общими коммерческими, финансовыми и административными интересами.

*Открытость.* К участию в МСИ допускают любую ИЛ независимо от ее организационно-правовой формы и формы собственности или от статуса аккредитации, а также системы аккредитации, в которой аккредитована ИЛ.

*Конфиденциальность.* Результаты испытаний, полученные ИЛ при участии в МСИ, и оценка качества этих результатов, являются конфиденциальными.

*Компетентность.* МСИ проводят провайдеры, компетентные в этом виде деятельности, отвечающие требованиям международного стандарта и имеющие аккредитацию в одной из систем аккредитации.

*Отсутствие дискриминации и принятия пристрастных решений.* Деятельность по проверке квалификации осуществляется для всех ИЛ на основе единых критериев.

Межлабораторные сличительные испытания – это организация, выполнение и оценивание измерений (испытаний) образцов для контроля (ОК) – одного и того же или свойств ОК – двумя или более ИЛ в соответствии с заранее установленными заданными условиями контролируемых параметров ОК. Координатор при проведении МСИ может использовать в качестве ОК как стандартные образцы, так и образцы, специально создаваемые для проведения МСИ – они должны быть однородными и стабильными на время транспортировки и проведения испытаний. Участие ИЛ в программах проверки квалификации (ПК) посредством МСИ обеспечивает доверие к результатам анализов ИЛ, т.к. обеспечивает объективную оценку качества исследований по конечному результату.

В настоящее время МСИ проводятся в основном для аналитических лабораториях и испытательных центрах при определении элементного состава исследуемых образцов. МСИ для оценки качества минералогических работ в мировой практике практически отсутствуют: единичный пример – Геологической службой США (USGS) были организованы сравнительные испытания для комплекса минералого-аналитических методов изучения угля.

ФГБУ «ВИМС» является единственным в нашей стране провайдером ПК-МСИ по оценке компетентности ИЛ в части проведения испытаний минерального сырья природного и техногенного происхождения минералогическими методами анализа (Ожогина и др., 2017). С 2016 года ежегодно проводятся ПК по методам минералогического анализа. В настоящее время проведено девять МСИ, в том числе по рентгенографическому количественному фазовому анализу – 5, оптико-петрографическому анализу – 2, по оптико-геометрическому и оптико-минералогическому анализу – по одному. В ПК-МСИ принимают участие ИЛ организаций различной ведомственной принадлежности, имеющие разные приборную и методическую базы. Количество участников МСИ по минералогическим методам анализа варьирует от 7 до 12.

Традиционным минералогическим методом, широко используемым в практике анализа шлиховых и дробленых проб различного сырья, в первую очередь руд благородных, редких металлов, является полуколичественный оптико-минералогический анализ. Поэтому МСИ по оптико-минералогическому анализу представляли определенный интерес. Целью испытаний являлись контроль сопоставимости используемых в ИЛ методик испытаний и определение сопоставимости результатов испытаний по определению (нормированного) минерального состава в процентном отношении (массовая доля, %). Объектом испытания была искусственная смесь минералов, представляющих минеральное сырье природного и техногенного происхождения. Определяемые показатели – массовая доля кварца, пирита, магнетита и галенита – минералов, широко распространенных в природе. Образец контроля искусственной смеси минералов был разработан на основе мономинеральных фракций этих минералов, измельченных для минералогической крупности (0.1 мм). В МСИ приняло участие 10 независимых лабораторий, использующих в работе стереоскопические микроскопы отечественного и зарубежного производства и Методические рекомендации Научного совета по методам минералогических исследований № 162 «Оптико-минералогический анализ шлиховых и дробленных проб». Установлено соотношение результатов анализов, признанных удовлетворительными, сомнительными и неудовлетворительными – 90:5:5. Выявлено, что две лаборатории не справились с определением массовой доли пирита, одна получила

сомнительные результаты по кварцу и одна – неудовлетворительные результаты по галениту. В целом проведенные межлабораторные сличительные испытания подтвердили статус, востребованность и количественного минералогического анализа и обоснованность его использования на разных стадиях и этапах геологоразведочных работ.

Современный минералогический анализ – это комплекс методов изучения горных пород и руд, техногенного сырья, позволяющий получить необходимую и достаточную информацию о минеральном составе, морфометрических характеристиках, реальном составе, строении свойствах слагающих их минералов. В этом комплексе уверенно лидируют количественные методы анализа, в первую очередь рентгенографический, оптико-минералогический, оптико-геометрический, несомненно, требующие метрологического сопровождения. Поэтому организация и проведение МСИ, определяющих реальную точность результатов измерений, сегодня совершенно очевидны.

### **Список литературы**

Ожогина Е.Г., Лебедева М.И., Горбатова Е.А. Межлабораторные сравнительные испытания в минералогических работах // Стандартные образцы. 2017. Т. 13. № 2. С. 37–47.

МИНЕРАЛОГИЯ И ОСОБЕННОСТИ ГРАВИТАЦИОННОГО ОБОГАЩЕНИЯ РУД  
СЕРЕБРО-ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПРОЯВЛЕНИЙ ХАЧАКЧАН И НОЧНОЕ  
(ЯКУТИЯ)

**Осипов А.С.<sup>1</sup> (a.osipov@ksc.ru), Глазунова М.Ю.<sup>2</sup>, Калашников А.О.<sup>2</sup>, Компанченко  
А.А.<sup>2</sup>, Пахомовский Я.А.<sup>2</sup>, Романов А.А.<sup>3</sup>, Фомин А.В.<sup>4</sup>**

Кольское отделение. <sup>1</sup>Центр наноматериаловедения Кольского научного центра РАН,  
<sup>2</sup>Геологический институт Кольского научного центра РАН, <sup>3</sup>ООО «ГК «Сырьевые  
активы», <sup>4</sup>Горный институт Кольского научного центра РАН

MINERALOGY AND GRAVITY ENRICHMENT FEATURES OF SILVER-  
POLYMETALLIC ORES OF KHACHAKCHAN AND NOCHNOE DEPOSITS  
(YAKUTIA)

**Osipov A.S.<sup>1</sup>, Glazunova M.Yu.<sup>2</sup>, Kalashnikov A.O.<sup>2</sup>, Kompanchenko A.A.<sup>2</sup>,  
Pakhomovskii Ya.A.<sup>2</sup>, Romanov A.A.<sup>3</sup>, Fomin A.V.<sup>4</sup>**

Kola Branch. <sup>1</sup>Nanomaterials Research Centre of Kola Science Centre RAS, <sup>2</sup>Geological  
Institute of Kola Science Centre RAS, <sup>3</sup>GK «Syrevye aktivy» LLC, <sup>4</sup>Mining Institute of Kola  
Science Centre, RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.090>

В работе приведены результаты изучения минералогии и технологии гравитационного обогащения серебро-полиметаллических руд проявлений Хачакчан и Ночное, расположенных в Республике Саха (Якутия). Аллара-Сахский рудный узел находится в центральной части Верхоянского хребта, в юго-западной части Томпо-Делиньинской минерагенической зоны. Он объединяет 5 серебряных рудопроявлений – Ночное, Кит, Холоднинское, Сокольское и наиболее крупное в отношении ресурсного потенциала – Хачакчан. Они приурочены к восточному крылу Аллара-Сахской антиклинали. Рудные зоны связаны с тектоническими нарушениями северо-восточного и субширотного простирания. Серебряная минерализация приурочена к зонам дробления и прожилкования мощностью 0.1–5 м. Материал для изучения представлен двумя технологическими пробами, отобранными в ходе поисково-оценочных работ, выполнявшихся ООО «ГК «Сырьевые активы»» в 2022 г.

Рудные тела представлены зонами кварцевого, кварц-карбонатного и карбонатного прожилкования в песчаниках и алевролитах. Основные нерудные жильные минералы - кварц и сидерит. Последний, как правило, частично или полностью замещается гематитом и гидроокислами железа. По данным рентгенофазового анализа основное отличие петрографического состава руд Хачакчана и Ночного заключается в соотношении сидерита (2.3% и 21.6%) и присутствии доломита (6.6% и 0%) соответственно. Стоит также отметить наличие битума в виде включений в породе.

Рудные минералы формируют ксеноморфные выделения размером от первых миллиметров до 1–2 сантиметров в массе других жильных минералов и во вмещающей породе. В редких случаях встречаются тонкие (до 5–7 мм) мономинеральные прожилки, выполненные «амальгамой серебра». Условно их можно разделить на две группы. Первая группа представлена серебросодержащими фазами. Основную массу составляют минералы группы амальгамы серебра, пираргирит, аргентотетраэдрит-(Fe), стефанит. В виде отдельных зерен встречаются имитерит, самородное серебро, ленаит и серебросодержащий халькопирит. Широко распространен акантит. Интересной является находка сульфосоли, по своему составу отвечающей аргентополибазиту. Ранее

опубликованные составы минерала (Števkó et al., 2023) демонстрируют заметную примесь мышьяка (0.22–0.61 ф.к. As), в то время как обнаруженная нами фаза отличается полным его отсутствием. По химическому составу можно выделить два минеральных вида амальгамы серебра – евгенит и луаньхеит. Усредненный состав интерметаллидов Ag-Hg отвечает соотношению Ag/Hg 80.23/18.18 мас.% в рудах Ночного и 75.11/24.13 мас.% в рудах Хачакчана (таб. 3). «Чистое» в отношении ртути серебро встречается редко. Прочие рудные минералы представлены галенитом, сфалеритом, арсенопиритом, пиритом, халькопиритом и гематитом. Широко развиты более поздние фазы, такие как англезит, церуссит, азурит и гётит (гидроокислы железа). Химический состав серебряносодержащих минералов приведен в табл. 1.

**Табл.** Химический состав серебряносодержащих минералов.  
Table 1. Chemical composition of silver-bearing minerals.

Вес.%	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
S	н.о.	н.о.	н.о.	26.39	17.57	18.87	14.98	12.77	11.98	33.21	14.06
Sb	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	22.08	24.54	14.68	н.о.	н.о.	н.о.	10.07
Fe	н.о.	0.38	н.о.	22.68	1.96	3.23	н.о.	1.76	н.о.	29.16	н.о.
Ni	0.47	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.26	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
Cu	2.18	н.о.	н.о.	6.25	1.99	13.48	0.59	0.59	н.о.	31.61	0.58
Zn	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	3.54	2.94	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
Ag	97.86	64.19	70.42	44.73	51.71	33.00	68.60	46.11	87.72	2.97	73.67
Hg	н.о.	34.00	29.00	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	37.16	н.о.	н.о.	н.о.
Сумма	100.51	98.57	99.42	100.05	98.86	96.07	99.12	98.39	99.69	96.96	98.39

\*1 – серебро Ag, 2 – луаньхеит (Ag<sub>3</sub>Hg), 3 – евгенит (Ag<sub>11</sub>Hg<sub>2</sub>), 4 – ленаит (AgFeS<sub>2</sub>), 5 – пираргирит (Ag<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub>), 6 – аргентотетраэдрит-(Fe) (Ag<sub>6</sub>(Cu<sub>4</sub>Fe<sub>2</sub>)Sb<sub>4</sub>S<sub>12</sub>S), 7 – стефанит (Ag<sub>5</sub>SbS<sub>4</sub>), 8 – имитерит (Ag<sub>2</sub>HgS<sub>2</sub>), 9 – акантит (Ag<sub>2</sub>S), 10 – халькопирит (CuFeS<sub>2</sub>), 11 – аргентополибазит (?) (Ag<sub>16</sub>Sb<sub>2</sub>S<sub>11</sub>). н.о. – элемент не обнаружен.

Отличительной особенностью руд Ночного и Хачакчана от других серебряно-полиметаллических проявлений является значимое присутствие минералов группы амальгамы серебра, что свидетельствует о нетипичных параметрах минералообразования и, вероятно, связано с восстановительными условиями. Это косвенно подтверждается обнаружением битума во вмещающей породе. Минеральный состав проявлений отличается в части количественного соотношения фаз, что оказывает влияние на процесс гравитационного обогащения. Так, руды проявления Хачакчан содержат большое количество сульфосолей серебра, а руды Ночного обогащены галенитом и сидеритом. Вследствие этого концентрат пробы последнего содержит до 50% сидерита и требует доочистки. Обилие недробимого самородного серебра требует его отсировку и учет на стадии обработки проб для корректного анализа содержаний полезных компонентов. В классе -1+0.315 мм отмечено существенное число нераскрытых сростков серебра, таким образом, дробления проб до фракции -1 мм недостаточно. Из-за присутствия тонковкрапленного серебра значительная его часть уходит в промпродукты и хвосты, что должно учитываться при создании технологической схемы переработки.

Работа выполнена при поддержке НИР: №122022400093-9 и ООО «ГК «Сырьевые активы».

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДИЧЕСКИХ ПОДХОДОВ  
МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОПРОВОЖДЕНИЯ КОМПЛЕКСНОЙ ОЦЕНКИ  
ТИТАНОВЫХ РУД

**Понарядов А.В.** (alex401@rambler.ru)

Сыктывкарское отделение. Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН

IMPROVEMENT OF METHODOLOGICAL APPROACHES OF MINERALOGICAL  
SUPPORT OF TITANIUM ORES COMPLEX EVALUATION

**Ponariadov A.V.**

Syktvkar Branch. IG FRC Komi Sience Centre Ural Branch RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.091>

Титановая руда – традиционный источник титановых минералов. Сырьем для промышленных производств являются минеральные титановые концентраты (ильменитовые, рутиловые, лейкоксеновые) и продукты их переработки, для повышения качества которых используют различные схемы обогащения и технологии переработки (Быховский и др., 2017). Россия располагает крупными месторождениями титанового сырья, а по объему разведанных запасов занимает ведущее место в мире. Все месторождения титана в России отличаются низким качеством руды, не отвечающим по технологическим свойствам требованиям производств, сами технологии переработки и получения промышленных продуктов энергозатратны и экологически небезопасны (Государственный доклад..., 2020), что мотивирует изыскания в области технологической минералогии (ТМ) титановых руд, в том числе их комплексной оценки.

Титановые руды Среднего Тимана являются типичными представителями метаморфизованных титановых месторождений России – погребенные лейкоксеновые песчаники Ярегского месторождения (около 10 %  $TiO_2$ ) и ильменит-лейкоксеновые песчаники Пижемского месторождения (3–10 %  $TiO_2$ ). При обогащении песчаников Ярегского месторождения получают низкокачественные высококремнистые лейкоксеновые концентраты, содержащие 40–50 %  $TiO_2$ , с существенными потерями титана, что стимулирует развитие новых технологий. На сегодняшний день стратегическим направлением компании «РУСТИТАН» по Пижемскому месторождению становится комплексное использование титанового сырья с привлечением высоких технологий. Особое внимание уделяется извлечению полезных ископаемых (Fe, Au, редких, в т. ч. редкоземельных, и др. металлов, особо чистого кварца и т. д.) (Скублов и др., 2018), а также расширению списка промышленных продуктов на основе природного титанового сырья (Котова и др., 2016). Совершенствование методических подходов минералогического сопровождения комплексной оценки титановых руд с учетом трансформации минеральных фаз в результате экстремальных воздействий и их физико-химических свойств для промышленных приложений представляется важной составляющей решения этих задач.

Песчаники Пижемского месторождения отличаются сложным полиминеральным составом и текстурно-структурными особенностями, для получения достоверной информации об их составе и строении использовался комплекс физических методов минералогического анализа. Традиционные методы оптической микроскопии позволили получить только общие представления о текстурно-структурных особенностях и в меньшей степени о составе (полуколичественном) песчаников и

слагающих их минеральных агрегатов. Поэтому оптимальными методами прогнозной оценки титановых песчаников можно считать рентгенографический и электронно-микроскопический анализы, но при этом методы оптической микроскопии (оптико-минералогический и оптико-петрографический) должны быть задействованы в обязательном порядке. Именно они позволяют правильно определить виды и последовательность минералогического изучения, а на заключительном этапе способствуют грамотной интерпретации полученных результатов.

В развитие методов направленного изменения физико-химических свойств минерального сырья исследованы фазовые трансформации в системе «немагнитная фракция гравитационного концентрата пижемского ильменит-лейкоксового песчаника – гидротермическая обработка в растворе щелочи». Наиболее значимый результат заключается в том, что такое экстремальное воздействие на сырье является причиной разрыва связей Ti-O. Поэтому исходные титановые минеральные фазы трансформируются: образуются «листовые» структуры, которые сворачиваются в нанотрубки (одномерные структуры). Фазовый состав синтезированного образца представлен кварцем и низкокristалличной фазой, соответствующей образованным одномерным наноструктурам титановых оксидов, идентифицированной как гидратированный титанат натрия (нанотрубки  $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ ). Нанотрубки, полученные из концентрата (смесь двух фаз высокой кристалличности: рутила и кварца), представляют собой эффективный фотокаталитический реактор и могут рассматриваться в качестве альтернативы применяемым сейчас коммерческим аналогам (Понарядов и др., 2022). Расширение списка индустриальных продуктов на основе природного титанового сырья позволит уменьшить потери полезных компонентов титановых песчаников, неизбежных при технологических процессах из-за их морфоструктурных особенностей.

*Работа выполнена в рамках темы НИР (1021051101666-2-1.5.1; FUUU-2022-0059).*

### **Список литературы**

Быховский Л.З., Ремизова Л.И., Чеботарева О.С. Рудная база титана России: потенциал освоения и развития // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. 2017. № 10. С. 16–22.

Государственный доклад о состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2020 году. М.: Роснедра. 2021. 568 с.

Скублов С.Г., Красоткина А.О., Макеев А.Б. Первые данные о возрасте (U-Pb метод, TIMS, LA-ICP-MS) рутила из Ичетьюского полиминерального рудопроявления, Средний Тиман // Записки Горного института. 2018. Т. 232. С. 357–363.

Котова О.Б., Понарядов А.В., Гёмзе Л.А. Гидротермический синтез нанотрубок диоксида титана из концентрата титановой руды Пижемского месторождения (Россия) // Вестник института геологии. 2016. № 1(253). С. 34–36.

Понарядов А.В., Котова О.Б., Сан Ш. Фотокаталитический нанореактор на основе низкоразмерных структур оксидов титана // Вестник геонаук. 2022. № 1(325). С. 54–56.

## МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ НА СТЕНАХ ЗДАНИЙ И СООРУЖЕНИЙ

**Потапов С.С.** (salmazov@74.ru)

Ильменское отделение. Институт минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН

## MINERAL FORMATION ON THE WALLS OF BUILDINGS AND STRUCTURES

**Potapov S.S.**

Ilmen Branch. Institute of Mineralogy SU FRC MG Ural Branch RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.092>

В связи с разрушением поверхностного слоя стеновых покрытий (побелки, штукатурки, шпаклевки) под воздействием просачивающейся воды и влияния газового состава атмосферы, мы заинтересовались, что там происходит на минеральном уровне. И в составе стеновых покрытий нами в свое время были установлены следующие первичные и вторичные минералы: цинкит  $ZnO$ , портландит  $Ca(OH)_2$ , кальцит  $CaCO_3$ , фатерит  $CaCO_3$ , бассанит  $CaSO_4 \times 1/2H_2O$ , гипс  $CaSO_4 \times 2H_2O$ , тенардит  $Na_2SO_4$ , гидроглауберит  $Na_2Ca(SO_4)_2 \times 2H_2O$  (Потапов, Ершов, 1993). Это направление условно и неофициально мы называем «стенная минералогия».

Будучи в мае и в августе 2018 г. в Абхазии, мы обнаружили подобные объекты и там. Так, нами были отобраны новообразованные минералы на стене железнодорожного вокзала и на блоках известняка внутренней кладки верхней части Восточной башни Анакопийской крепости в г. Новый Афон; было обнаружено разрушение покрытия наружной стены здания Гидрофизического института Академии наук Абхазии в г. Сухум а так же были отобраны новообразованные минеральные агрегаты в виде белого пуха на торцевой части платформы первой станции метро Новоафонской пещеры. В результате проведенных исследований было установлено, что на поверхности стен зданий и сооружений в условиях влажного морского субтропического климата образовалось 8 минеральных видов (гипс  $CaSO_4 \times 2H_2O$ , барит  $BaSO_4$ , мирабилит  $Na_2SO_4 \times 10H_2O$  и тенардит  $Na_2SO_4$ ; кальцит  $CaCO_3$  и трона  $Na_3(CO_3)(HCO_3) \times 2H_2O$ ; кварц  $SiO_2$ , хатрурит  $Ca_3SiO_5$ ) со следующим распределением по классам химических соединений: сульфатов 4, карбонатов 2, оксидов 1, силикатов 1. Превалирование в установленных минералах соединений класса сульфатов косвенно свидетельствует о протекающих процессах сульфатизации (Потапов, Червяцова, Паршина, 2019).

В сентябре 2020 г. и в июне 2021 г. авторами на территории Новоафонского монастыря на малом архитектурном сооружении (арке бювета) были отобраны пробы минеральных новообразований, которые состоят из кальцита  $CaCO_3$ , троны  $Na_3(CO_3)(HCO_3) \times 2H_2O$ , афтиталита  $(K, Na)_3Na(SO_4)_2$  и гвихабайта  $(NH_4, K)NO_3$  (Потапов, Червяцова, Паршина, 2021a; 2021б).

Если кальцит изначально входил в состав штукатурки или побелки арки бювета, то трона, афтиталит и гвихабайт являются новообразованными минералами, сформировавшимися в условиях субтропического климата при воздействии морской влаги на слой известковой штукатурки и/или побелки арки бювета. Происходящие процессы современного минералообразования приводят к разрушению архитектурного сооружения. С учетом тенденции развития сульфатизации по первично карбонатным строительным материалам, при реконструкции и реставрации наружных поверхностей архитектурных сооружений можно рекомендовать не карбонатные, а сульфатные строительные смеси и вяжущие материалы.

В 2021 г. мы обратили внимание на обильное образование минеральных натёков на керамической плитке облицовки цоколя с фасада Дворца культуры в г. Новый Афон. Минеральные натёки сложены карбонатом кальция – кальцитом, что подтверждается данными рентгенографии. На сканирующих электронных микрофотографиях отчетливо видны расщепленные кристаллы кальцита. Кристаллы сложены двумя формами отрицательных ромбоэдров: предположительно ромбоэдром (0.2.-2.1) (F-грань) и острейшим ромбоэдром (0.8.-8.1) (S-грань). Первый ромбоэдр имеет плоские грани и острые ребра, то второй – слегка выпуклые грани и затупленные ребра. Эффект расщепления кристаллов кальцита характеризует быстрый спонтанный рост при высоком пересыщении водного раствора (Потапов, Паршина, Ракин, Червяцова, 2022).

Таким образом, минералообразование в стеновых покрытиях является фактором деструкции, особенно в условиях влажного морского субтропического климата Абхазии.

*Автор благодарен Н.В. Паршиной, О.Я. Червяцовой, И.И. Мусабирову, В.И. Ракину, Е.Д. Зенович, П.В. Хворову за содействие в проведении исследований.*

*Работа выполнена по теме «Минералого-геохимические исследования и палеоэкологические реконструкции природных и техногенных процессов» в рамках государственного задания Института минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН (регистрационный № АААА-А-21-121011990025-5).*

#### **Список литературы:**

Потапов С.С., Ершов В.В. Вторичное минералообразование в стеновых покрытиях // Уральский минералогический сборник № 1. Екатеринбург: Наука. 1993. С. 120–123.

Потапов С.С., Червяцова О.Я., Паршина Н.В. Минеральные новообразования при деструкции зданий и сооружений во влажном морском субтропическом климате Республики Абхазия // Минералогия техногенеза. Миасс: ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, 2019. С. 51–6

Потапов С.С., Червяцова О.Я., Паршина Н.В. Современные минеральные образования в малой архитектурной форме (арке бювета) на территории Новоафонского монастыря (Республика Абхазия) // Минералогия техногенеза. Миасс: Институт минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН. 2021а. С. 29–42.

Потапов С.С., Паршина Н.В., Червяцова О.Я. Результаты доизучения современных минеральных образований в малой архитектурной форме (арке бювета) на территории Новоафонского монастыря (Республика Абхазия) // XXVII Всероссийская научная молодежная конференция «Уральская минералогическая школа–2021». Екатеринбург. 2021б. С. 101–105.

Потапов С.С., Паршина Н.В., Ракин В.И., Червяцова О.Я. Современные минеральные натёки на керамической плитке облицовки цоколя Дворца культуры в г. Новый Афон (Республика Абхазия): минеральный состав, микроморфология, причины образования и предотвращение // Минералогия техногенеза. Миасс: Институт минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН. 2022. С. 45–56.

## МИНЕРАЛОГИЯ ГЛИНИСТОГО МАТЕРИАЛА ГРЯЗЕВЫХ ВУЛКАНОВ (ТАМАНСКИЙ И КЕРЧЕНСКИЙ П-ОВ)

**Симакова Ю.С.**<sup>1</sup>(yssimakova@rambler.ru), **Антошкина А.И.**<sup>1</sup>, **Леонова Л.В.**<sup>2</sup>  
Сыктывкарское отделение. <sup>1</sup>Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, <sup>2</sup>Институт  
геологии и геохимии УрО РАН

### CLAY MINERALOGY OF MUD BRECCIA (TAMAN' AND KERCH PENINSULA)

**Simakova Y.S.**<sup>1</sup>, **Antoshkina A.I.**<sup>1</sup>, **Leonova L.V.**<sup>2</sup>  
Syktyvkar Branch. <sup>1</sup>Institute of Geology FRC Komi Science Centre Ural Branch RAS,  
<sup>2</sup>Institute of Geology and Geochemistry Ural Branch RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.093>

В северо-западной части Западно-Кубанской впадины, на Таманском полуострове, а также в пределах Керченского полуострова располагается крупная грязевулканическая провинция. Здесь зафиксировано свыше 100 грязевулканических проявлений. В настоящее время поля грязевых вулканов Керченского и Таманского полуострова приурочены к местам развития глинистых толщ майкопской серии (олигоцен-нижний миоцен), материал которых составляет основу твердых продуктов их выбросов – сопочной брекчии (Девятиярова, 2018).

Нами был изучен состав глинистой фракции продуктов извержения современных грязевых вулканов Кучугуры, Гефест, Шуго (Таманский п-ов) и вулкана Обручева (Керченский п-ов), а также глины ископаемого палеовулкана Казантип (бухта Шарабай, Казантипский заповедник, Керченский п-ов). Глины последнего являются, вероятнее всего, продуктом активизации грифонов допозднесарматского грязевого вулкана, что характерно для неоген-современного грязевого вулканизма. Определения проводились методом рентгендифракционного анализа ориентированных и разориентированных препаратов, подвергнутым стандартным диагностическим обработкам.

В целом минералогический состав глинистой составляющей сопочной брекчии современных грязевых вулканов весьма сходен. Фазовый состав глинистой фракции – диоктаэдрическая слюда (иллит), каолинит, хлорит, кварц, глауконит, разбухающая фаза представлена смешанослойным иллит/сметтитом. В нее входит значительное количество слабоупорядоченных смешанослойных образований типа иллит/сметтит с различным соотношением иллитовой и смектитовой компоненты, а также разной степенью упорядоченности. Слюдистая фаза относится к неупорядоченной политипной модификации 1Md. Иллит и каолинит характеризуются высокой степенью кристалличности. Кроме того, отмечается присутствие кварца, галита, полевого шпата и незначительного количества пирита.

В глинистой фракции отложений палеовулкана в значительном количестве содержится также Na-сметтит, иллит/сметтит, иллит и каолинит. Хлорит практически отсутствует. Преобладание каолинита и незначительное содержание хлорита в свежих сопочных брекчиях указывают на доминирующее поступление материала в бассейн седиментации с области развития каолиновых кор выветривания.

Согласно результатам моделирования дифракционных профилей, иллит/сметтитовая структура обладает фактором ближнего порядка  $R = 2$  (то есть некоторой степенью сегрегации), что по данным Холодова (Холодов, 2013) соответствует зоне появления смешанослойных структур и началу иллитизации и свидетельствует о значительных глубинах мобилизации осадков грязевыми вулканами. Высокая степень иллитизации смектитов отражает интенсивность

постседиментационных преобразований. Сходный состав глинистых минералов в сопочной брекчии современных грязевых вулканов может отражать единый источник поступления материала в бассейн седиментации со стороны Русской платформы. Согласно данным Лаврушина (Лаврушин и др., 2021) в общем флюидном балансе грязевулканических систем Керченско-Таманской области значительную роль играют дегидратационные воды, выделяющиеся при преобразовании смектита в иллит.

Примерное количественное соотношение глинистых минералов в отложениях различных грязевых вулканов следующее. Грязевой вулкан Кучугуры: иллит – 35-50%, хлорит – 7-10%, каолинит – 25-35%, иллит/смектит ( $R = 2$ ) – 20-30%. Грязевой вулкан Гефест: иллит – 15-25%, хлорит – 5-15%, каолинит – 10-15%, иллит/смектит ( $R = 0$ ) – 40-45%, иллит/смектит ( $R = 2$ ) – 15-20%. Грязевой вулкан Шуго: иллит – 15-35%, хлорит – 4-8%, каолинит – 30-40%, иллит/смектит ( $R = 0$ ) – 15-35%, иллит/смектит ( $R = 2$ ) – 0-25%. Грязевой вулкан Обручева: иллит – 15-30%, хлорит – 7-12%, каолинит – 30-35%, иллит/смектит ( $R = 0$ ) – 15-30%. Ископаемый вулкан Казантип: иллит – 20-45%, хлорит – 0-3%, каолинит – 5-10%, иллит/смектит ( $R = 0$ ) – 30-40%, смектит – 20-40%.

### **Список литературы**

Девятиярова А.С., Сокол Э.В., Новикова С.А., Кох С.Н., Кириллов М.В., Хворов П.В., Белогуб Е.В., Гусаков И.Н. Шлихо-минералогический анализ выбросов грязевых вулканов Керченско-Таманского региона // Вопросы естествознания. 2018. № 1 (15). С. 77-84.

Лаврушин В. Ю., Айдаркожина А. С., Сокол, Э. В., Челноков Г. А., Петров О. Л. Грязевулканические флюиды Керченско-Таманской области: геохимические реконструкции и региональные тренды. Сообщение 1. Геохимические особенности и генезис грязевулканических вод. // Литология и полезные ископаемые. 2021. № 6. С. 485-512.

Холодов В. Н. Закономерности размещения и условия образования соляных диапиров и грязевых вулканов // Литология и полезные ископаемые. 2013. №5. С. 441-460.

## СОВРЕМЕННОЕ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ В ГЕОТЕХНОГЕННЫХ ЛАНДШАФТАХ ЗАБАЙКАЛЬЯ

**Юргенсон Г.А.** (yurgga@mail.ru), **Филенко Р.А.** (filrom@yandex.ru)  
Читинское отделение. Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН

## MODERN MINERAL FORMATION IN GEOTECHNOGENIC LANDSCAPES OF TRANSBAIKAL

**Yurgenson G.A., Filenko R.A.**

Chita Branch. Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology Siberian Branch RAS  
DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.094>

За более чем трехсотлетнюю историю горнорудного производства на территории Забайкальского края скопилось огромное количество отходов. В результате техногенеза формируются техногенные массивы перемещенных горных пород и некондиционных руд, которые можно в будущем использовать с применением новых технологий их переработки. Образовавшиеся техногенные массивы находятся под воздействием факторов гипергенеза и становятся компонентами геотехногенных ландшафтов. В них происходят физические и минералого-геохимические процессы, приводящие к существенным их изменениям, оказывающим заметное влияние на состояние окружающей среды. Одним из результатов таких процессов является современное минералообразование.

Установлено, что для современного минералообразования, происходящего в карьерах и на поверхности хвостохранилищ, решающую роль играют испарительные геохимические барьеры. В жаркую погоду или в засушливые периоды формируются обильные сульфатные минеральные ассоциации. В периоды повышенной влажности и дождей водорастворимые сульфаты исчезают, сохраняясь лишь в укромных сухих местах. Минералообразование из открытых водных потоков осуществляется как на испарительных барьерах в краевых, прибрежных частях движущегося потока, так и на гидродинамических барьерах, возникающих в местах резкого уменьшения скорости его движения. Здесь образуются не только сульфаты, но и карбонаты, алюмофториды и неупорядоченные силикаты.

В результате изучения откосов карьеров и других выработок Джидинского вольфрам-молибденового, Бом-Горхонского вольфрамового, Шерловогорского и Хапчалангинского олово-полиметаллических, Ключевского золоторудного и других рудных месторождений в Забайкалье выявлен широкий спектр новообразованных минералов. Среди них преобладают сульфаты двухвалентных металлов, образующих изоморфные ряды, в которых крайними членами являются: кизерит ( $MgSO_4 \cdot H_2O$ ) – ганнингит ( $ZnSO_4 \cdot H_2O$ ) – пойтевинит ( $CuSO_4 \cdot H_2O$ ) – ссомольнокит ( $FeSO_4 \cdot H_2O$ ) – смикит ( $MnSO_4 \cdot H_2O$ ), бойлеит ( $ZnSO_4 \cdot 4H_2O$ ) – старкеит ( $MgSO_4 \cdot 4H_2O$ ) – роценит ( $FeSO_4 \cdot 4H_2O$ ), сидеротил ( $FeSO_4 \cdot 5H_2O$ ) – халькантит ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ) и другие. Сульфаты из группы квасцов представлены изоморфным рядом галотрихит ( $FeAl_2[SO_4]_4 \cdot 22H_2O$ ) – пиккеренгит ( $MgAl_2[SO_4]_4 \cdot 22H_2O$ ) и так далее (Юргенсон, Русаль, 2014).

Характерны и широкие изоморфные замещения. Так, в детально изученном ганнингите (Юргенсон, Русаль, 2014) установлено до (мас.%) 0.783 MgO, 6.711 FeO, 0.838 MnO, 0.640 CuO, 0.211 CaO, 0.114 CdO. При этом выявлено уменьшение параметра *b* элементарной ячейки от возрастания содержания железа. Сульфаты магния весьма широко развиты в законсервированном карьере Ключевского месторождения

золота, где наиболее часто встречаются крупные (до 10 см) агрегаты эпсомита, ассоциирующего с гексагидритом, содержащим примеси меди и железа. Совершенство смесимости этих сульфатов еще не определено.

Наряду с изоморфными возникают ряды сульфатов одного и того же металла с различным числом молекул кристаллогидратной воды (Yurgenson, Serhutskaaya, 2010). Сульфаты меди представлены халькантитом ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), бонаттитом ( $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), пойтевинитом ( $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), халькоцианитом ( $\text{CuSO}_4$ ).

Среди новообразованных сульфатов железа в зоне гипергенеза в присутствии кислорода активно развиваются не только его двухвалентные формы, но и минеральные виды с трех- и двухвалентным железом. К ним относятся копиапит, относительно широко представленный на участках, где окислению подвергаются трубы и различные элементы металлической арматуры пульпопроводов, опор и других сооружений, а также редкий фиброферрит. Продуктами их изменений становятся агрегаты гидроксидов железа. Наиболее широко развит копиапит в хвосторанилищах, закрытых еще в 1961 году Антоновогорском и Букукинском вольфрамовых рудников, где минерал играет роль своеобразного цемента дробленого материала отходов обогащения сульфидно-вольфрамовой руды. Также ярко-желтые коры копиапита обнаружены на северной дамбе хвостохранилища ЗИФ-1 на территории города Балей. В 2015 году копиапит был выявлен в карьере Ключевского месторождения золота.

На Шерловой Горе известны ярозит ( $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2$ ), плюмбоярозит ( $\text{Pb}_{0.5}, \text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ), в составе которых железо также имеет трехвалентную форму. Весьма широко ярозит представлен и на Бом-Горхонском месторождении. Наряду с обычными сульфатами в зоне современного минералообразования Бом-Горхонского рудника установлен фторсульфат магния и алюминия – уилкоксит  $\text{MgAl}(\text{SO}_4)_2\text{F} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  (Филенко и др., 2015).

Наиболее полно на месторождениях представлены сульфаты Mg и Zn. Среди первых выявлены: эпсомит ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), гексагидрит ( $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), пентагидрит ( $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), старкеит ( $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), еще не описанный в литературе  $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , кизерит ( $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), среди вторых – госларит ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), бианкит ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), бойлеит ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), ганнингит ( $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Сульфаты железа представлены мелантеритом ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), сидеротилом ( $\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), роценитом ( $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), ссомольнокитом ( $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

Из сульфатов марганца в составе корочек на топазе и кварце, а также новообразований из временных водных потоков в карьере установлены илезит ( $\text{MnSO}_4$ ) и смикит ( $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) в ассоциации с бойлеитом ( $\text{Zn}, \text{Mg} \text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), пиккерингитом и роценитом  $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Также на Шерловой Горе выявлен ряд сульфатов кобальта: эплоуит  $\text{CoSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , мурхаузит  $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , биберит ( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). Из сульфатов никеля намечен ряд  $\text{NiSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  – Ni-гексагидрит  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Изучение современного минералообразования является одним из инструментов познания процессов гипергенеза и его моделирования.

### Список литературы

Филенко Р.А., Смирнова О.К., Юргенсон Г.А.. Новые данные об уилкоксите из Бом-Горхонского месторождения (Забайкальский край) // Минералогия техногенеза–2015. Миасс: ИМин УрО РАН, 2015. С. 160–166.

Юргенсон Г.А., Русаль О.С. Железистый ганнингит как продукт современного минералообразования в карьере Шерловогорского олово-полиметаллического месторождения (Юго-Восточное Забайкалье) // Литосфера. 2014. № 5. С. 129–135.

Yurgenson G.A, Serhutskaaya O.S. The modern magnesium and zinc sulphates of the Sherlovogorsk tin-poly-metallic mine. *Geology and Resources* 2010. Vol. 19. N 1. P. 4–6.

## МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГРАФИТОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ И ПРОЯВЛЕНИЙ КАРЕЛИИ

**Щипцов В.В.**<sup>1,2</sup> (vv.shchiptsov@gmail.com), **Бубнова Т.П.**<sup>1,2</sup>, **Лавров О.Б.**<sup>1</sup>,  
**Фролов П.В.**<sup>1</sup>

Карельское отделение. <sup>1</sup>Институт геологии КарНЦ РАН, <sup>2</sup>Петрозаводский государственный университет

## MINERALOGICAL AND TECHNOLOGICAL FEATURES OF GRAPHITE DEPOSITS AND OCCURRENCES IN KARELIA

**Shchiptsov V.V.**<sup>1,2</sup>, **Bubnova T.P.**<sup>1,2</sup>, **Lavrov O.B.**<sup>1</sup>, **Frolov P.V.**<sup>1</sup>

Karelian Branch. Institute of Geology, Karelian Research Centre of RAS<sup>1</sup>, Petrozavodsk State University<sup>2</sup>

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.095>

Упоминание о графите на берегах Ладожского озера относится ко второй половине XVIII века, где впервые были встречены обломки «карандаша» – графита. Графитовые каменоломни были также сосредоточены в окрестностях г. Сердоболя (Сортавала) и г. Питкяранта. В XIX веке в Кимамяки добыто 450 т графитосодержащих сланцев. Добывался графит в малых объемах попутно с разработкой месторождений других видов сырья в районе г. Питкяранта, где в 1890–1892 и 1914 гг. добыто 120 т графита (шахта Шварц-1).

В настоящее время существенно повышены требования к чистоте и кристаллической структуре графита. Все известные методы очистки графита можно разделить на три типа: химико-термическое, термическое и газотермическое рафинирование (Щипцов, 2022). В Карелии графитовые проявления известны в двух провинциях – Ладожской, Беломорской (Леонтьев и др., 2006). В Ладожской провинции отмечены несколько десятков проявлений. Графиты Беломорской провинции имеют слабую степень изученности, хотя по геологическим особенностям их потенциал может прогнозироваться высоким.

По технологическим свойствам графитовые руды подразделены на легкообогатимые руды явнокристаллического в основном мелко-средне чешуйчатого графита и труднообогатимые руды скрытокристаллического (аморфного) графита. На основании имеющихся геологических и минералого-технологических данных можно утверждать, что промышленно значимыми являются графитовые руды Ихальского рудного поля, в состав которого включены одно месторождение и проявлений, представленных чешуйчатым графитом и содержащие в рудах графитовый углерод от 8.44 до 2.45 % (Бискэ, 1987).

Месторождение Ихала-3 приурочено к образованиям углеродистой формации ладожской серии калевия. Продуктивной является толща графитосодержащих кварц-биотитовых сланцев. Основная рудная залежь месторождения метаморфогенного генезиса Ихала-3 представлена крутопадающим пластообразным телом. Длина залежи по простиранию составляет 1700 м, мощность достигает 450 м. По падению залежь прослежена до глубины около 100 м и не имеет признаков выклинивания или разубоживания. На месторождении широко проявлена разрывная тектоника. Установлено, что при применении флотационной схемы обогащения руд (с шестью перемешками) может быть получен продукт, отвечающий требованиям государственных стандартов, регламентирующих использование графита в литейном производстве при получении отливок, требующих высокой чистоты отлива. При

рассеве флотоконцентрата получается графит для тигельного, электроугольного, элементного, карандашного и литейного производства. Предполагается, что химически обогащенный графит с содержанием углерода 99.9 % будет пригоден для изготовления коллоидных препаратов.

Сейчас осуществляются поисковые работы к северу от Ихальского рудного поля на площади Кирьяволахтинского графитового поля силами Центрального ПГО «Росгеология». К наиболее изученным объектам с труднообогатимыми рудами относятся Кительское оловорудное месторождение и проявление олова Хопунваара, расположенные в Кительско-Питкярантском рудном районе. Эти объекты, как и проявления Уксинское, Руокоярви-1, Кукколампинское и др., генетически связаны с вольфрам-олово-полиметаллической медьсодержащей формацией в мраморах, магнезиальных и известковых скарпах нижнего рифея (Улялегско-Салминский массив).

На Кительском месторождении олова оконтурено 8 крутопадающих тел графитовых руд, длина которых составляет от 80 до 590 м при средней мощностью 0.8-2.3 м. Около 74% всех запасов графита Кительского объекта сосредоточены в 4 рудных телах. Рудные тела представлены графитсодержащими кварц-биотитовыми и биотит-кварцевыми сланцами, участками брекчированными. Графит скрытокристаллический и мелкочешуйчатый до 20–25 %. Средневзвешенное содержание графитового углерода по месторождению в целом составляет 17.75 %.

На проявлении Хопунваара продуктивные графитсодержащие сланцы образуют серию линзообразных крутопадающих тел, наиболее крупные из которых имеют длину 160 м и 500 м, мощность 0.49 и 4.58 м. Содержание графитового углерода в рудах варьирует от 2.13 до 26.87 % (среднее 11,7 %).

Прогнозные ресурсы скрытокристаллического труднообогатимого графита связаны с проявлениями стратиформной шунгит- и графитсодержащей формации в углеродистых сланцах людиковия. В Северном Приладожье к этой формации относятся проявления Полвилампи, Романовская аномалия и др.

В Беломорской провинции повсеместно отмечается графитовая минерализация в мигматизированных кианит-гранат-биотитовых и биотитовых гнейсах Чупинского парагнейсового комплекса, рассматриваемые как метаосадки. Углеродное вещество первично-осадочных и вулканогенно-осадочных пород претерпело длительную эволюцию, выраженную в потере летучих компонентов, повышении содержания углерода, графитизации, очищении от примесей, укрупнении частиц и изменении их морфологии (Ручьев и др., 2007). Примерами могут служить графитовое проявление Кичаны, расположенное на территории Мурманской области в приграничной области с Карелией, гора Полярная, Хирвинаволок (оз. Кукас) и графитовая минерализация на участке Восточный Хизоваарского зеленокаменного пояса, связанная с графитизированными гранат-биотитовыми гнейсами Беломорской провинции. Что касается Хизоваарского рудного поля графит подтверждается, полученными данными при изучении образцов на электронном сканирующем микроскопе «Tescan». При значительных содержаниях углеродистого вещества происходит изменение цвета кристаллов кианита.

В мировом балансе графитового сырья метаморфогенные месторождения графита имеют наибольшее значение. С 2011 г. Европейский Союз включил природный графит в список критически важных сырьевых материалов. В этом отношении Республика Карелия представляет регион с высокой потенциальностью на графит (Щипцов и др., 2022).

*Работа выполнена при финансовой поддержке темы НИР № 216 ИГ КарНЦ РАН.*

РЕНТГЕНОВСКАЯ ТОМОГРАФИЯ В ПРАКТИКЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ: МЕТОД И СОВРЕМЕННЫЕ ПРИБОРЫ

**Якушина О.А.<sup>1</sup>** (yak\_oa@mail.ru), **Ожогина Е.Г.<sup>2</sup>**, **Хозяинов М.С.<sup>1</sup>** (mkhoz@mail.ru)  
Московское отделение. <sup>1</sup>Университет «Дубна», <sup>2</sup>Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского

X-RAY COMPUTED TOMOGRAPHY FOR MINERAL MATTER ANALYSIS:  
METHOD AND MODERN DEVICES

**Yakushina O.A.<sup>1</sup>**, **Ozhogina E.G.<sup>2</sup>**, **Khozyainov M.S.<sup>1</sup>**

Moscow Branch. <sup>1</sup>State Dubna University, Dubna, <sup>2</sup>All-Russian Scientific-Research Institute of Mineral Resources named after N.M. Fedorovsky

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.096>

The improvement of IT technologies and computer systems upgrade have expanded the possibilities of X-ray computed tomography (CT, XCT) as a tool for morphostructural analysis (Yakushina *et al.*, 2018). Well known in medicine, CT is applied in the Earth sciences today. CT has a number of capabilities and advantages: is non-destructive, indifferent to a number of diagnostic limitations due to the proximity of the physical properties of minerals, X-ray amorphous phases, the possibility of obtaining quantitative data (Khozyainov *et al.*, 1995; Munawar *et al.* 2018). As early as the 1990s, US energy-oil companies (ex. Halliburton with the University of Houston) have started using decommissioned medical CT scanners to scan oil core. The CT method can be used to study a mineral substance with a different range of X-ray contrast of the constituent phases, visualize features in the interior of opaque solid objects, phases segmentation, morphostructural characteristics and phase composition, obtain 3-D digital image, select samples for subsequent analyzes, reducing costs and increasing laboratory work efficiency.

The value of the Linear Attenuation coefficient of X-ray radiation, LAC  $\mu \text{ cm}^{-1}$  for a given energy of  $\gamma$ -radiation is determined by the chemical composition and density of the substance. The LAC distribution in a thin flat layer provides information about the phase inhomogeneity and texture-structural features of the substance. X-ray CT scanners are produced in two categories, differing in the size of the focal spot of the X-ray tube: industrial (inspection) and microfocus  $\mu$ CT (HRCT). Microfocus tubes provide high spatial resolution.

In non-medical CT application, two varieties are clearly distinguished, each has own specific features: a) oil and gas reservoirs and soils, where attention is focused on determining the void space (properties, capacity and size of pores, cracks), incl. spatial orientation, b) solid minerals to determine the morphostructure of rocks, aggregates and minerals.

CT tasks are: 1) qualitative studies of an object for visualization of the internal space, assessment of the general characteristics of structural heterogeneity and selection of the most informative areas for research, 2) modeling under different RT conditions, 3) study of quantitative characteristics at the microstructure scale.

Modern non-medical CT instrumentation base (Micro-CT scanners): represented by the most famous models Brucker-SkyScan (Belgium), Royal Philips (Philips, Netherlands), Phoenix-GE, YXLON Int., Siemens Groop (Germany), Zeiss XRadia PreXion Inc. (USA). Now the Chinese company Sanying Precision Instruments Co., Ltd. is actively entering the market. and Tongda, Ltd. (founded in 2013), they assemble tomographs from the main blocks of European manufacturers. Among the Russian companies producing X-ray tomographs and software (software), we will name: "ELTECH-Med" (since 1991), "Testron" (St. Petersburg), "Prodis" (Moscow region), Geologika (Novosibirsk). We point out that each company produces its own original software for processing 2D and 3D tomographic images.

In contrast to the standard analysis of XCT images in grayscale or on the Hounsfield (medicine), the authors proposed an original method for studying the morphology, granular composition, and content of precipitated phases. We use Aluminum wire 0.5 mm diameter as comparison sample, the density of Aluminum (Al) is close to the one of rock-forming minerals. Thus we compare the calculated LACs with the experimental ones. The closeness of the ratios of the measured amplitudes and the calculated LAC values for the identified phase and the Aluminum with a high degree of probability indicates the correctness of the phase diagnostics. The applied methodological technique allows comparing measurements obtained at different times and for different objects and with a changing mineral composition of the surrounding medium. We use original “TomAnalysis” software for phase segmentation.

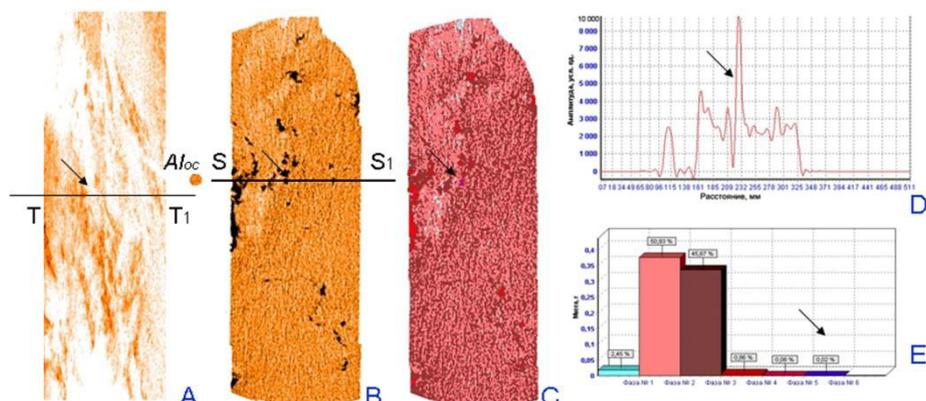


Fig. Sequence of XCT analysis. A - Roentgenogram; B – Tomogram through T-T<sub>1</sub> line section, marked at (A), Al-standard (Al); “TomAnalysis” processing: C – phases marking, D – profile of LAC amplitude distribution along S-S<sub>1</sub> line, E – histogram of phase content, %.

XCT analysis provides data on the morphometric and granular characteristics of mineral phases, which can be used to predict the quality of mineral raw materials, however, rocks and minerals turned out to be more difficult objects for  $\mu$ RT compared to biological, medical or pharmaceutical objects. The reasons for this are both in the physical nature of the phenomenon and the design of devices, and in the genetic nature of the mineral substance: multicomponent and variable (phenomena of isomorphism, polymorphism, microimpurities) phase composition, microinclusions of other phases. Finely dispersed precipitates are closer in size and irregularity of grain boundaries to the ideal shape of a sphere (point) than non-isometric, different-sized hypidiomorphic grains and aggregates. In this case, it is easier to perform mathematical calculations for imaging tomograms and separating heterogeneity objects into mineral phases and their diagnostics, which increases the reliability of interpretation of the analysis results. Our research experience shows the possibility to use X-ray tomography in a complex of laboratory testing methods to study of mineral raw materials and predict its quality.

*The authors are indebted to Potrakhov E.N. (ELTECH-Med Ltd., St. Petersburg) for cooperation and technical support of the X-ray tomography unit.*

### Список литературы

- Yakushina O.A., Ozhogina E.G., Khozyainov M.S. Morphostructural analysis of mineral matter: X-ray CT // *Explor. Protect. Miner. Res.* 2018. N 10. P. 66–69.
- Khozyainov M.S., Rub A.K., Kozorezov E.V. The use of X-ray computer microtomography in mineralogy. // *Reports Acad. Sci.* 1995. N 4. P. 516–519
- Munawar M., Lin C., Cnudde V., Bultreys T., Dong C. Petrographic characterization to build an accurate rock model using micro-CT // *Micron.* 2018. Vol. 109. P. 22–33.



4

ОРГАНИЧЕСКАЯ  
МИНЕРАЛОГИЯ И  
БИОМИНЕРАЛОГИЯ

# ГИДРОКСИЛАПАТИТ ПАТОЛОГИЧЕСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ СЕРДЕЧНО-СОСУДИСТОЙ СИСТЕМЫ ЧЕЛОВЕКА

Буравлева Ю.А.<sup>1</sup>(st088234@student.spbu.ru), Корнеев А.В.<sup>1</sup>, Куранов Г.Л.<sup>2</sup>, Франк-Каменецкая О.В.<sup>1</sup>

Санкт-Петербургское отделение. <sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, <sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет (ЛЭТИ)

## HYDROXYAPATITE OF HUMAN PATHOLOGICAL CARDIOVASCULAR DEPOSITS

Buravluova Y.A.<sup>1</sup>, Korneev A.V.<sup>1</sup>, Kuranov G.L.<sup>2</sup>, Frank-Kamenetskaya O.V.<sup>1</sup>  
Saint Petersburg Branch. <sup>1</sup>Saint Petersburg State University, <sup>2</sup>Saint Petersburg Electrotechnical University

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.097>

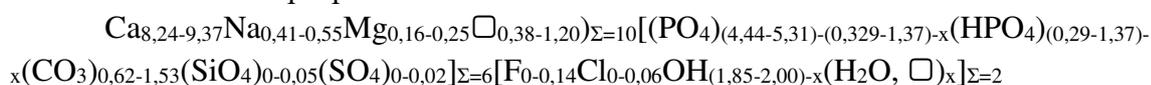
Отложение кальцификатов в сердечно-сосудистой системе человека приводит к развитию ряда болезней сердца (атеросклероз, кальциноз перикарда и др.), на долю которых приходится до 30% смертей в мире. Патологические кардиоваскулярные отложения (ПКО) состоят из белка коллагена и минерала карбонатгидроксилапатита преимущественно В-типа (КГАП). (Becker et al., 2004; Kuranov et al., 2019). Настоящая работа продолжает наши исследования ионных замещений ПКО апатитов и механизмов их образования (Kuranov et al., 2019).

Образцы ПКО из сонной артерии и перикарда пациентов в возрасте от 60 до 70 лет были удалены по медицинским показаниям и предоставлены доктором медицинских наук Н. И. Гуляевым (Центральный военный клинический госпиталь им. А.А. Вишневского). Кальцификаты из сонной артерии представляли собой светло-желтые каменистые плотные образования размером от 2 до 4 мм; из перикарда – светло-желтые утолщенные пластинки размером до 2 см.

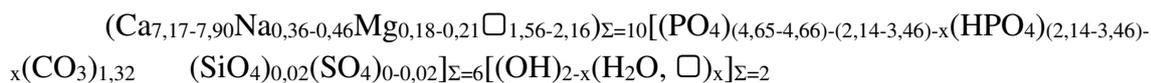
Перед началом исследования органическая компонента кальцификатов была удалена с использованием химотрипсина по методике, описанной в (Li et al., 2009). Изучение было проведено с использованием порошковой рентгенографии (Rigaku Miniflex II), инфракрасной и рамановской спектроскопии (Bruker Vertex 70, Nicolet 6700, соответственно), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской (EDX) спектроскопии (Hitachi S-3400N с аналитической приставкой Oxford Instruments). Содержание карбонат-иона было рассчитано по параметру *c* элементарной ячейки с использованием регрессионного уравнения (Frank-Kamenetskaya et al., 2011).

На полученных СЭМ-изображениях видны изометричные угловатые образования размерами от 1 до 200 мкм со слоистой структурой. По результатам комплексного исследования минеральная компонента ПКО из сонной артерии и перикарда человека представлена наноразмерным кальций-дефицитным H<sub>2</sub>O-содержащим карбонатгидроксилапатитом В-типа. По сведениям EDX были рассчитаны химические формулы данного апатита:

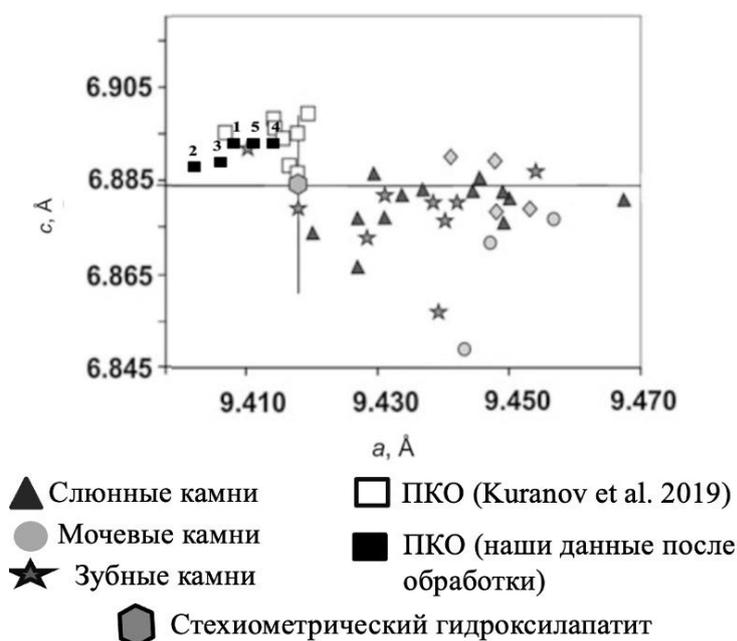
– из сонной артерии человека:



– из перикарда человека:



По химическому составу исследованные апатиты очень близки к апатитам из отложений на аортальных клапанах, исследованных в (Kuranov et al., 2019). Уменьшение параметра  $a$  исследованных нами апатитов из сонной артерии и перикарда по сравнению с апатитами аортальных клапанов, вероятно, связано с небольшим уменьшением содержания воды. От других патогенных апатитов, образующихся в организме человека (из мочевых, слюнных и зубных камней), апатиты ПКО отличаются большим содержанием карбонат-иона В-типа (до 10 мас. %), что существенно влияет на их параметры элементарной ячейки: параметр  $c$  увеличивается,  $a$  – уменьшается (рис.). Этот эффект можно объяснить большим содержанием карбонат-иона в среде кристаллизации (плазме крови).



**Рис.** Диаграмма  $a$ - $c$  патогенных апатитов, образовавшихся в организме человека (Frank-Kamenetskaya et al. 2016), на которую нанесены параметры исследованных апатитов из сонной артерии и перикарда человека (обр № 1-5).

Примененная в работе обработка образцов химотрипсином существенно уменьшает фон на рамановских и ИК-спектрах, связанный с присутствием в образцах коллагеновых волокон, что делает возможным количественную обработку спектров.

### Список литературы:

Frank-Kamenetskaya O. V., Kol'tsov A., Kuz'mina M., Zorina M., Poritskaya L. Ion substitutions and non-stoichiometry of carbonated apatite-(CAOH) synthesized by precipitation and hydrothermal methods // J. Mol. Struct. 2011. Vol. 992. P. 9–18.

Kuranov G., Nikolaev A., Frank-Kamenetskaya O. V., Gulyaev N., Volina O. Physicochemical characterization of human cardiovascular deposits // Journal of Biological Inorganic Chemistry. 2019. Vol. 24. 1047-1055 p.

Li R., Chapman S., Thompson M., Schwartz M. Developing a simple method to process bone samples prior to DNA isolation. // Leg. Med. 2009. Vol. 11. P. 76–79.

Becker A, Epple M, Müller KM, Schmitz I. A comparative study of clinically well-characterized human atherosclerotic plaques with histological, chemical, and ultrastructural methods // J. Inorg. Biochem. 2004. Vol. 98. P. 2032–2038.

## БАКТЕРИАЛЬНАЯ БИОМИНЕРАЛИЗАЦИЯ В НИЖНЕПЕРМСКИХ КАРБОНАТНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ, ЮЖНЫЙ ТИМАН

**Ветошкина О.С.** (vetoshkina@geo.komisc.ru), **Макеев Б.А.**  
Сыктывкарское отделение. Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН

## BACTERIAL BIOMINERALIZATION IN THE LOWER PERMIAN CARBONATE DEPOSITS, SOUTHERN TIMAN

**Vetoshkina O.S., Makeev B.A.**

Syktvykar Branch. Institute of Geology FRC Komi Science Centre Ural Branch RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.098>

Роль бактерий в процессе минералообразования в последнее время широко обсуждается. Выявлены минералы, формирование которых обусловлено участием микроорганизмов. Наиболее распространенными типами минерализации, происходящими при посредничестве бактерий, являются карбонатизация, фосфатизация, ожелезнение.

Работа посвящена исследованиям микроструктуры и состава биоминеральных образований в нижнепермских известняках и доломитах, выходы которых приурочены к верхнему течению реки Вычегды (Южный Тиман). Карбонатные отложения, огибающие Джеджимпарму, представлены преимущественно мелководно-морскими и лагунными осадками. Электронно-микроскопически (сканирующий электронный микроскоп ThermoFischer Scientific Axia ChemiSEM с энергодисперсионной приставкой TrueSight, углеродное напыление) выявляются ооиды, биоморфозы по разным фаунистическим остаткам и бактериоморфы. По рентгенографическим данным преобладающие минералы доломит и кальцит нередко присутствуют совместно.

Было установлено широкое развитие железосодержащей минерализации в карбонатной породе. По результатам наблюдений, одной из форм выделения минералов железа являются фрамбоиды пирита, представленные скоплениями микрокристаллов октаэдрического габитуса. Иногда встречаются отдельные индивиды в виде россыпи. Размер фрамбоидов колеблется в основном от 5 до 15 мкм, а размер кристаллитов около 1 мкм. Иной тип сульфидов железа представлен агрегатами, похожими на сферические друзы кристаллов. При больших увеличениях можно наблюдать, что эти образования сложены множеством различно ориентированных кристаллов размером до 2 мкм. Морфология, способ агрегации и размерность микрокристаллов сульфидов железа предполагает их биогенное происхождение и свидетельствует о колониальном образе жизни участвующих в их выделении микроорганизмов (Заварзин, Колотилова, 2001). Формирование аутигенных минералов железа происходило в восстановительных условиях богатого органическим веществом осадка и, скорее всего, связано с деятельностью сульфатредуцирующих бактерий (Волков, 1984).

В образцах обнаружены железосодержащие фазы с низким содержанием или отсутствием серы. Форма их выделений, кроме фрамбоидальной, звездчатая, амебовидная и шарообразная, напоминающая пчелиные соты. Минералы железа в данном случае формировались как продукт вторичного окисления пирита в приповерхностных условиях. Возможно, разложение органических остатков приводило к генерированию сульфидов железа, которые под действием кислорода воды окислялись, образуя оксиды и/или гидроксиды железа. Проведенный в сканирующем электронном микроскопе анализ показал присутствие других железосодержащих фаз. Встречаются отдельные глобулы, глобулярные агрегаты в виде полых округлых и

овальных наростов диаметром 3–10 мкм также, несомненно, биогенного генезиса. Эти фазы содержат в основном Fe, Ca, Mg, Si. При большом увеличении видно, что их наружная поверхность имеет ажурное строение. По-видимому, данные фазы представляют собой минерализованный гликокаликс, образованный микроорганизмами (Бактериальная палеонтология, 2002). Полости, скорее всего, были сформированы в процессе дегазации. В местах прилегания, на стенках разных полостей, в результате выделения метаболитических газов, возникали вздутия, и каждая колония приобретала форму пузырей.

При изучении особенностей образования пород было установлено широкое развитие фосфатной минерализации. Часто встречаются от призматических до игольчатых кристаллов фосфата, реже отмечаются сферические образования. Характерны радиально-лучистые агрегаты. Широко распространены шестигранные призматические кристаллы. Длина их может составлять до 6 мкм при толщине до 2 мкм. Фосфат обычно приурочен к порам, пустотам и полостям, оставшимся после растворения микроорганизмов. Иногда он заполняет промежутки в глинах, где происходили накопление и сохранность органического материала. Фторapatит рассматривается как продукт кристаллизации в диагенезе из обогащенных фосфором поровых вод. Его осаждение и в морской и пресной воде происходит за счет органических фосфатсодержащих соединений в присутствии бактерий (Бактериальная палеонтология, 2002).

В генезисе карбонатов бактерии также играли важную роль. Видны шарообразные структуры (ооиды) относительно крупного размера, от 0.5 до 2 мм, сложенные карбонатным (кальцит, доломит) веществом. Наиболее распространенными бактериоморфными структурами в доломитовых отложениях являются коккоподобные окаменелости. Они встречаются во внутренних слоях ооидов, поодиночке или в виде колоний. При замещении нередко сохранялись детали строения микрофоссилий. Диаметр варьирует от 15 до 30 мкм. Часто на поверхности кристаллов кальцита можно наблюдать следы жизнедеятельности бактерий в виде тонких минерализованных биопленок, по-видимому, образовавшихся по бактериальной слизи. Встречаются шарообразные структуры небольшого размера, до 16 мкм, сложенные неидентифицированными алюмосиликатами.

Проведенные исследования позволяют сделать выводы о большой роли микробных процессов при формировании разных типов минерализации в карбонатных породах. Карбонатизация, фосфатизация, ожелезнение и окремнение, происходящие при посредничестве бактерий, были широко распространены при образовании известняков и доломитовых отложений, в том числе ооидных.

### **Список литературы**

Бактериальная палеонтология / С.С. Абызов, М. Велш, Ф. Вестал и др. М.: ПИН РАН, 2002. 188 с.

Волков И.И. Геохимия серы в осадках океана. М.: Наука, 1984. 272 с.

Заварзин Г.А., Колотилова Н.Н. Введение в природоведческую микробиологию: Учебное пособие. М: Книжный дом «Университет». 2001. 256 с.

## MINERAL FORMATIONS IN THE HUMAN BODY

**Евдокимов Ф.А.**<sup>1</sup> (evd\_fa@yandex.ru), **Гаматаев И.И.**<sup>1</sup> (gamataev9877777@mail.ru),  
**Якушина О.А.**<sup>2</sup> (yak\_oa@mail.ru)

Московское отделение. <sup>1</sup>Национальный Исследовательский Медицинский Университет  
им. Н.И. Пирогова, <sup>2</sup>Государственный университет «Дубна»

### МИНЕРАЛЬНЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ В ОРГАНИЗМЕ ЧЕЛОВЕКА

**Evdokimov F.A.**<sup>1</sup>, **Gamataev I.I.**<sup>1</sup>, **Yakushina O.A.**<sup>2</sup>

Moscow Branch. <sup>1</sup>Federal State Autonomous Educational Institution of Russian National  
Research Medical University named after. N.I. Pirogov, <sup>2</sup>Dubna State University

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.099>

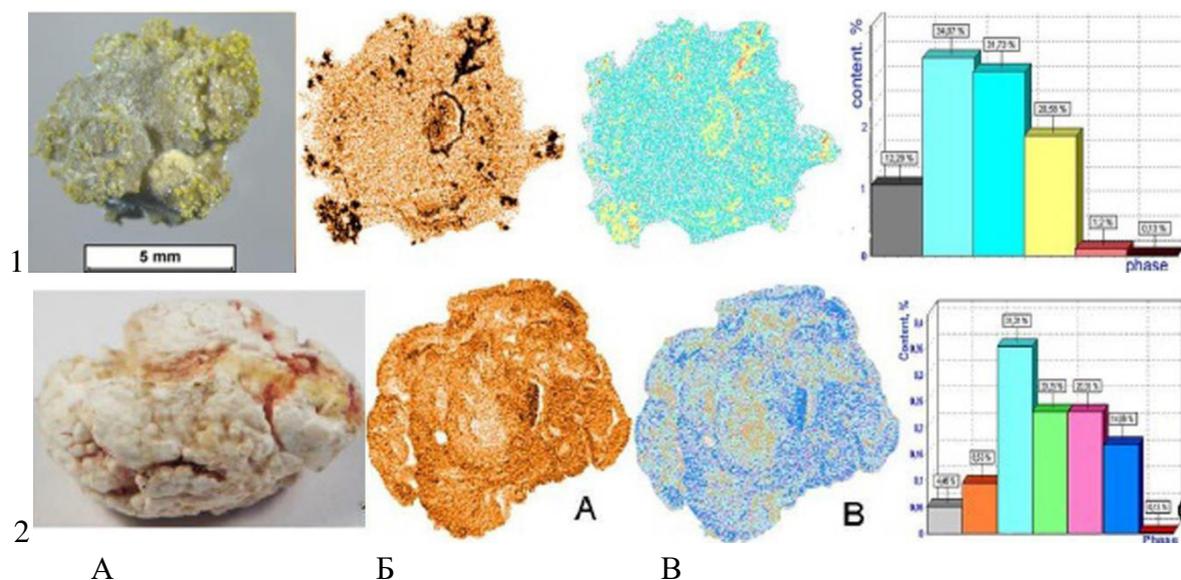
Minerals may form biogeneous lithostones or biolites in the human body and other mammals. Biolites in fact are mineral concrements. Their origin, growth and alteration occur in a living organism. Biolites are formed by salt precipitation in vivo, usually initiate pathogenic calcification of tissues and organs and may have physicality different localization in the body. Among these biogeneous formations are calcifications in coronary arteries, bilious (gallstones), salivary, urinary and dental stones; calcified cartilage, etc. All of them are alien pathogenic formations that cause a set of dangerous diseases, often requiring surgical intervention. In medical science mineral concrements of biogeneous origin are grouped into three genetic types: biogeneous minerals, which are physiologically necessary for the body; pathogenic minerals; and biogeneous minerals, which are formed as products during life activity (Frank-Kamenetskaya et al., 2018; Evdokimov et al., 2017). Still there is no consensus on the issue of their origin, but many medical workers connect them with an infectious etiology, others consider them the result of salt redeposition of in the tissues. Anyway it allows assuming a complex of reasons to generate this pathological process resulting in serious clinical consequences.

We study biolites on mineralogical approach to the, aimed at causes and mechanisms initiating calcification process. Biolites ontogenesis follow the common laws of crystal growth depending on chemical composition of the crystallization medium, the presence of a substrate and the center of crystallization (Evdokimov et al., 2017). In the cardiovascular system, arterial tissue calcification occurs with the formation of gel-like clots up to plaques. Calcifications in veins cause arterial hypertension, which can affect the dynamics of the acute phase proteins, oxidative stress and the functional activity of leukocytes (Chukaeva and Bart, 2018; Birbrair, 2019). Until now, physicians do not have a common opinion about the root cause of calcifications. But many associate them with a violation of the integrity of the tissue (for ex. stress), so that a kind of a “barrier”, “seed” is formed where salts begin to precipitate.

Experimental studies of calcifications (plaques), bilious and salivary stones of various etiology has been carried out, it is mainly focused on calcification of the coronary arteries. Complex of testing methods include optical microscopy, X-ray powder diffraction (XPD), X-ray Computed microTomography ( $\mu$ XCT). Primary description, general data on morphology and composition we studied using optical microscopy. Than we used X-ray  $\mu$ XCT being nondestructive and fast method for internal morphology, structure investigation and phase segmentation. X-ray powder diffraction (XPD) detected crystalline phase composition, but concrements also contained amorphous phases.

Actually mineral concrements display polyphase composition and morphology, microheterogeneity, irregular forms sometimes with twisting edges, and usually have organic tissues in central part. Bilious display dendritic growth of the stone from center to periphery, salivary stone have collomorphic structure with several growth centers (Fig.). XCT

tomograms of the salivary stone display morphology similarity to the one of mineral substance, for example ferromanganese nodules or pearls, but differ in phase composition. XPD of various salivary stones detected composition similar to calcifications, but gallstones were of different phase composition. Calcifications consist of 5–6 phases, two belong to an organic fabric (possibly proteins and lipids), and other 3–4 mineral phases are whewellite, hydroxyapatite, hydroxycarbonate apatite and calcite of different density. The formed and young arising calcifications 30 microns size have been compared. Both organogeneous calcifications have considerable similarity of phase composition, but the young one also contained less than 0,15 wt.% slightly crystallized hydroxylapatite. Thus the young calcification has already initiated the development of atherosclerotic process.



**Fig.** Human bioliths: bilious (1), salivary stone (2), from left: photo, 2D-tomogram (A), phases segmentation (B), phase wt.% (C); color marked: grey porous, light blue holstering organic, yellow, green hydroxyapatite, pink carbonateapatite, blue whewellite, orange and red calcite.

Biogeneous concretions calcifications, salivary stones and gallstones differ in phase composition and morphology, mechanisms of their nucleation and grows. Salivary and gallstones display morphology similarity to the one of nodules or pearls. Calcifications differ both in morphology and composition. Their deposition in tissues and organs can occur, in particular, due to the surface characteristics and the presence of Calcium ions as the main element of inorganic and organic matter, also excess of calcium as a source for calcifications grows may be caused by medication therapy.

Mineralogical study is alike histology in medical and biological science, but may contribute to better promote disease course, revealing mechanisms of human biolithostones origin and development, being aimed at the human health protection.

### References

Birbrair A. Pericyte Biology in Different Organs / Ed. Alexander Birbrair. Springer Nature Switzerland AG. 2019. ISBNe 2214-8019

Evdokimov F.A., Yakushina O.A., Khozyainov M.S. Biotropism of mineral formations in humans / In: Proc. Conf. “7<sup>th</sup> Int. Conf. on Medical Geology”. Moscow. 2017. P. 88–89.

Chukaeva I.I., Bart B.Y. Polyclinic therapy. 2<sup>nd</sup> Ed. 2018, Moscow: KnoRus. 349 P. (in Russ)

Frank-Kamenetskaya O.V., Gulyaev N., Kuranov G.L., Nikolaev A.M. Crystal chemical characterization and formation mechanism of human cardiovascular apatite deposits / In: Proc. Conf. “Biogenic–Abiogenic Interactions” St. Petersburg, 2018. P. 91–92.

## ОБРАЗОВАНИЕ ОКСАЛАТОВ МЕТАЛЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГРИБОВ БУРОЙ ГНИЛИ В ШТОЛЬНЯХ И ШАХТАХ

**Зеленская М.С.** (marsz@yandex.ru), **Изатулина А.Р.** (alina.izatulina@mail.ru), **Франк-Каменецкая О.В.** (ofrank-kam@mail.ru), **Янсон С.Ю.** (jansn.sv@gmail.com), **Власов Д.Ю.** (dmitry.vlasov@mail.ru)

Санкт-Петербургское отделение. Санкт-Петербургский государственный университет

## FORMATION OF METAL OXALATES UNDER THE ACTION OF BROWN ROT FUNGI IN ADITS AND MINES

**Zelenskaya M.S., Izatulina A.R., Frank-Kamenetskaya O.V., Janson S. Yu., Vlasov D.Yu.**

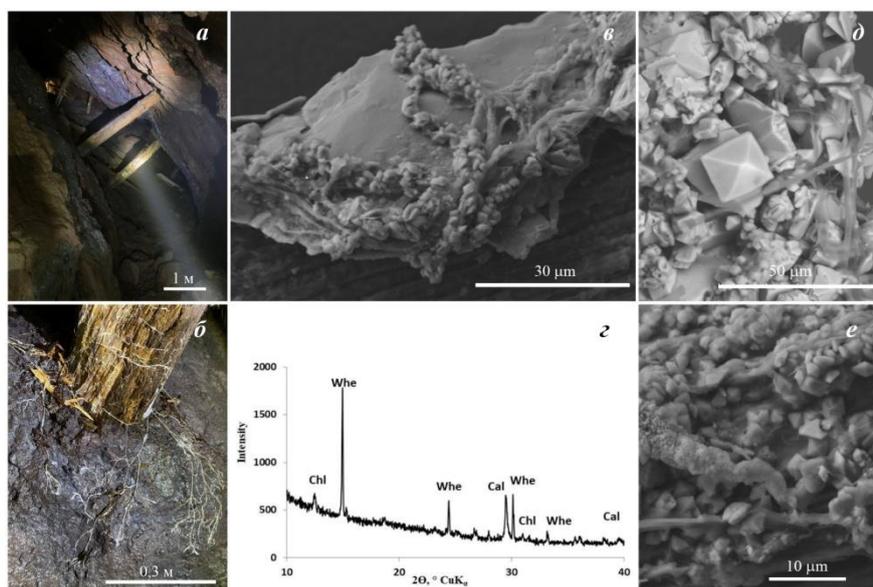
Saint Petersburg Branch. Saint Petersburg State University

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.100>

Дереворазрушающие грибы способны разлагать древесину в различных условиях окружающей среды. Они делятся на две большие группы – грибы белой и бурой гнили, исходя из их способности перерабатывать различные компоненты древесины, лигнин и целлюлозу соответственно. Ксилотрофные грибы выделяют щавелевую кислоту во внешнюю среду, что способствует разложению компонентов древесины лигнина и целлюлозы. Существуют предположения, что эти грибы могут переходить на горные породы и минералы с расположенной рядом гниющей древесины. Эти предположения связывают с довольно частыми находками оксалатов металлов в шахтах и штольнях (Atencio et al., 2004; Demartin et al., 2018; Giester et al., 2023). Мы впервые обнаружили оксалаты, образующиеся под действием грибов бурой гнили, в природных условиях на камне (штольня Рогосельга, Карелия, Россия), предложили модель их образования и подтвердили гипотезу о том, что частое появление оксалатов металлов в рудниках и штольнях может быть связано с деятельностью этих грибов.

Поиски грибов бурой гнили в зоне контакта древесины и породы проводились в заброшенной в 1930-х годах штольне рудника Рогосельга (Туломозерская группа месторождений, Пряжинский район, Южная Карелия) (рис., а). Высокая влажность (даже частичное затопление) и наличие в шахте старых деревянных конструкций создают благоприятные условия для развития грибов бурой гнили (рис., б). Старые бревна в заброшенной штольне имели признаки поражения грибами бурой гнили (рис., б). На поверхности древесины отчетливо видны тяжи грибов бурой гнили. Они распространяются и на поверхность прилегающих карбонатных пород (кальцит, доломит) с прожилками гематита. С помощью РФА (рис., г) и СЭМ с EDX-спектроскопией было показано присутствие оксалатов кальция (уэвеллита и уэдделлита) (рис., в, д, е). По нашим наблюдениям, тяжи мицелия грибов бурой гнили развиваются на камне только при непосредственном контакте с поврежденными бревнами. Кристаллы оксалатов встречаются не только на камне, но и на древесине. Взаимодействие грибов бурой гнили с горными породами и минералами во многих случаях может приводит к созданию благоприятных условий для кристаллизации оксалатов. Влажная среда в штольне Рогосельга значительно интенсифицирует происходящие процессы деструкции и кристаллизации. Элементы, вымываемые из горных пород и минералов, переходят в раствор, циркулирующий в замкнутом пространстве штольни, и попадают на поверхность древесины. На этой стадии циркулирующие растворы насыщаются оксалат-ионами, что создает благоприятные

условия для образования оксалатов непосредственно на древесине. Наша находка в штольне Рогосельга подтверждает предположения о том, что частое появление оксалатов металлов в подземном пространстве может быть связано с деятельностью грибов бурой гнили и других дереворазрушающих грибов, обитающих в таких условиях и продуцирующих щавелевую кислоту.



**Рис.** Общий вид заброшенной штольни Рогосельга (а), б – тяжи (ризоморфы) грибов бурой гнили на поврежденной древесине и карбонатной породе, рентгенограмма (г) и СЭМ-изображения оксалатов кальция: в – старая древесина и прилегающая карбонатная порода с грибами бурой гнили и оксалатами кальция на грибных тяжах; д, е – многочисленные мелкие кристаллы уэвеллита и уэдделлита на грибных тяжах, локализованных преимущественно на карбонатных породах.

Под действием четырех видов грибов бурой гнили (*Serpula himantioides*, *Serpula lacrymans*, *Coniophora puteana*, *Antrodia xantha*) были получены на различных минеральных субстратах аналоги всех известных оксалатов металлов, встречающихся в биопленках с преобладанием лишайников: Са-оксалаты (уэвеллит, уэдделлит), Си-оксалат мулуит, Мп-оксалат линдбергит и Мг-оксалат глушинскит, а также оксалат железа гумбольдтин. Результаты модельных экспериментов подтверждают мнение о значительной роли грибов бурой гнили в образовании оксалатов в природных условиях.

Работа проводилась при поддержке гранта РФФ (19-17-00141) на базе ресурсных центров СПбГУ (МиМ, РДМИ)

### Список литературы

Demartin F.; Campostrini I.; Ferretti P.; Rocchetti I. Fiemmeite  $\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , a New Mineral from Val di Fiemme, Trentino, Italy // Minerals. 2018. Vol. 8. P. 248.

Atencio D.; Coutinho J.M.V.; Graeser S.; Matioli P.A.; Menezes Filho L.A.D. Lindbergite, a new manganese oxalate dihydrate from Boca Rica mine, Galiléia, Minas Gerais, Brazil, and Parsettens, Oberhalbstein, Switzerland // Am. Mineral. 2004. Vol. 89. P. 1087–1091.

Giester G., Rieck B., Lengauer C.L., Kolitsch U., Nasdala L. Katsarosite  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , a new humboldtine-group mineral from the Lavrion Mining District, Greece. // Mineralogy and Petrology. 2023. Vol. 117.

## КРИСТАЛЛОХИМИЯ ОКСАЛАТОВ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

**Изатулина А.Р.** (alina.izatulina@mail.ru), **Кузьмина М.А.**, **Корнеев А.В.**, **Гуржий В.В.**,  
**Франк-Каменецкая О.В.**

Санкт-Петербургское отделение. Санкт-Петербургский государственный университет

## CRYSTAL CHEMISTRY OF OXALATES OF DIVALENT METALS

**Izatulina A.R., Kuz'mina M.A., Korneev A.V., Gurzhiy V.V., Frank-Kamenetskaya O.V.**

Saint Petersburg branch. Saint Petersburg State University

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.101>

Оксалатные минералы (соли щавелевой кислоты) составляют большую группу органических минералов. Оксалатные минералы содержат различные катионы: щелочные, щелочноземельные, переходные и редкоземельные элементы, образуются при контакте горных пород с грунтовыми водами, содержащими растворенные продукты жизнедеятельности птиц и летучих мышей. Также источником щавелевой кислоты является целый ряд лишайников и бактерий, находящихся непосредственно в контакте с горными породами, что также приводит к образованию оксалатов. В настоящее время интерес к данной группе соединений вызван биотехнологиями, в которых используются оксалатпродуцирующие микроорганизмы, связывающие катионы в нерастворимые оксалаты с целью концентрирования ценных металлов или очистки объектов окружающей среды от загрязнения металлами. Данная работа посвящена исследованию кристаллохимии оксалатов Cu, Fe, Mg, Mn. В результате синтетических экспериментов удалось получить синтетические аналоги оксалатных минералов: гумбольдтин, глушинскит, линдбергит, фалоттаит, мулуит. Синтетические эксперименты были проведены при различных соотношениях концентрации оксалат-ионов и катионов, также в присутствии нескольких катионов для исследования изоморфизма. В результате проведенной работы впервые исследованы методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа кристаллы мулуита и глушинскита. Показано, что сложность получения кристаллов мулуита и расшифровки структуры связана с присутствием воды в дефектах медь-оксалатных цепочек, что приводит к переменному количеству воды и неустойчивости кристаллической структуры мулуита из-за процессов гидратации. Кристаллохимические исследования показали, что синтезированные аналоги линдбергита и глушинскита относятся к разным структурным модификациям: линдбергит к моноклинной (пр. гр. C2/c), а глушинскит к ромбической (пр. гр. Fddd), что приводит к ограниченному изоморфизму в данной системе. В ряду линдбергит-глушинскит наблюдается изодиморфизм первого порядка. Предельная концентрация Mn в Mg в глушинските примерно на 20% ниже, чем в Mg линдбергите, что обусловлено «жесткостью» структуры глушинскита. Изоморфная емкость линдбергита и глушинскита, ширина перехода и равновесное соотношение оксалатов Mg/Mn могут регулироваться изменением соотношения Mg/Mn в растворе и введением примесей (лимонной кислоты). Полученные в работе результаты расширяют наши представления о кристаллохимии и кристаллогенезисе оксалатных биоминералов и могут найти применение в усовершенствовании биотехнологий, связанных с образованием нерастворимых оксалатов под действием микроорганизмов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-17-00141). Исследования проведены с использованием оборудования Ресурсного Центра СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».*

ТЕРМИЧЕСКИЕ ДЕФОРМАЦИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ  
АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОКИСЛОТ КАК ТИПИЧНЫХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ  
ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ХИРАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

**Котельникова Е.Н.**

Санкт-Петербургское отделение. Санкт-Петербургский государственный университет

THERMAL DEFORMATIONS OF THE CRYSTAL STRUCTURE OF ALIPHATIC  
AMINO ACIDS AS TYPICAL REPRESENTATIVES OF NATURAL AND SYNTHETIC  
CHIRAL SUBSTANCES

**Kotelnikova E.N.**

Saint Petersburg Branch. Saint Petersburg State University

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.102>

Исследования термических деформаций кристаллической структуры органических веществ осуществляются на порядки реже, чем неорганических. Судя по данным, приведенным в обзорах (Sun, 2007; Saha, 2017), в последние десятилетия наблюдается значительный прогресс в изучении термического расширения органических кристаллов. Однако, основное внимание уделено металлоорганическим соединениям, сольватам, органическим солям. Существенно меньше работ посвящено «чисто» органическим веществам и совсем мало – органическим веществам с хиральными молекулами.

Типичными представителями хиральных веществ являются аминокислоты. Известно, что 19 из 20 протеиногенных аминокислот состоят из хиральных молекул. В природе наибольшее распространение получили левые (L) формы. В отличие от белков, аминокислоты хорошо сохраняются в Земной коре и поэтому повсеместно встречаются в рассеянном виде во многих типах осадочных пород.

Изучены термические деформации кристаллической структуры и построены фигуры коэффициентов термического расширения протеиногенных алифатических аминокислот L-треонина  $C_4H_9NO_3$ , L-аллотреонина  $C_4H_9NO_3$ , L-валина  $C_5H_{11}NO_2$ , L-лейцина  $C_6H_{13}NO_2$ , L-изолейцина  $C_6H_{13}NO_2$ , L-аланина  $C_3H_7NO_2$ , L-серина  $C_3H_7NO_3$ , L-глутаминовой кислоты  $C_5H_9NO_4$  и L-и DL-аспарагиновых кислот  $C_4H_7NO_4$  (Taratin et al., 2015; Isakov et al., 2017; Kotelnikova et al., 2018, 2020; Sadovnichii et al., 2021).

*Исследования выполнены на оборудовании Ресурсного центра рентгенодифракционных исследований СПбГУ.*

### Список литературы

Sun C.C. Thermal Expansion of Organic Crystals and Precision of Calculated Crystal Density: A Survey of CCD // Journ. of Pharmaceutic. 2007. Vol. 96. 1043–1052.

Saha B.K. Thermal Expansion in Organic Crystals // Journ. Indian Institute Science. 2017. Vol. 97. P. 177–191.

Kotelnikova E.N., Isakov A.I., Lorenz H. Thermal deformations of crystal structures formed in the systems of malic acid enantiomers and L-valine–L-isoleucine enantiomers // CrystEngComm. 2018. Vol. 20(18). P. 2562–2572.

Kotelnikova E.N., Sadovnichii R.V., Kryuchkova L.Y., Lorenz H. Limits of Solid Solutions and Thermal Deformations in the L-Alanine–L-Serine Amino Acid System // Crystals. 2020. Vol. 10. P. 618.

Sadovnichii R.V., Kotelnikova E.N., Heike L. Thermal Deformations of Crystal Structures in the L-Aspartic Acid/L-Glutamic Acid System and DL-Aspartic Acid // Crystals. 2021. Vol. 11. P. 1102.

ТВЕРДОФАЗОВЫЕ ВЗАИМООТНОШЕНИЯ В СИСТЕМЕ ЭНАНТИОМЕРОВ  
РАЗНЫХ АМИНОКИСЛОТ:  
L-ГЛУТАМИНОВАЯ КИСЛОТА—D-АСПАРАГИНОВАЯ КИСЛОТА

**Крючкова Л.Ю., Золотарев А.А. мл., Воронкова В.С., Котельникова Е.Н.**  
Санкт-Петербургское отделение. Санкт-Петербургский государственный университет

SOLID-PHASE RELATIONSHIPS IN THE SYSTEM OF ENANTIOMERS OF  
DIFFERENT AMINO ACIDS: L-GLUTAMIC ACID—D-ASPARTIC ACID

**Kryuchkova L.Yu., Zolotarev A.A. Jr, Voronkova V.S., Kotelnikova E.N.**  
Saint Petersburg Branch. Saint Petersburg State University

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.103>

Рассматриваются результаты изучения моно- и поликристаллов, выращенных из водных растворов в системе L-глутаминовая кислота—D-аспарагиновая кислота. Компонентами системы являются левый (L) и правый (D) энантиомеры разных аминокислот (Glu) и (Asp) разной хиральности (L и D). Аминокислоты являются типичными представителями хиральных (энантиомерных) органических веществ и важнейшими составляющими белков. В отличие от белков, аминокислоты хорошо сохраняются в Земной коре, и это позволяет их использовать для аминокислотного датирования осадочных пород (Дроздова, 1977). Кристаллизацию образцов в системе *L-Glu—D-Asp* осуществляли из водных растворов методами температурного градиента и изотермического испарения растворителя. Продукты синтеза (соосажденные смеси) исследовали методами оптической микроскопии, порошковой рентгенографии и монокристалльного рентгеноструктурного анализа. Изучены смеси 11 составов (мол. отн.) *L-Glu/D-Asp* = 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 10/90 и 0/100.

*Соосажденные смеси содержат кристаллы трех морфологических типов. Первый тип характерен для β модификации глутаминовой кислоты (β-Glu), второй тип – для α модификации глутаминовой кислоты (α-Glu) и твердых растворов на основе α-Glu, третий тип – для аспарагиновой кислоты (Asp) и твердых растворов на основе Asp. Обе модификации глутаминовой кислоты α-Glu и β-Glu кристаллизуются в ромбической сингонии (пр. гр.  $P2_12_12_1$ ), но характеризуются разными упаковками молекул в их кристаллических структурах. Аспарагиновая кислота Asp кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр. гр.  $P2_1$ ). Кристаллы первого типа (β-Glu) характерны только для исходной (реактив) и для перекристаллизованной глутаминовой кислоты (Glu = 100 %). Соосажденные смеси содержат кристаллы второго (α-Glu) и третьего (Asp) типов. Их относительные количества определяются составом смеси (Glu/Asp).*

*Пределы твердых растворов в системе L-Glu—D-Asp весьма ограничены. Со стороны компонента D-Asp твердые растворы наблюдаются только у составов L-Glu/D-Asp = 10/90 и 20/80. Со стороны компонента L-Glu резко скачком меняется исходная дифракционная картина (с β-Glu на α-Glu) уже в случае состава L-Glu/D-Asp = 90/10. Твердые растворы на основе α-Glu так же весьма ограничены; на рентгенограмме состава L-Glu/D-Asp = 70/30 присутствуют две системы пиков (α-Glu и Asp).*

*Результаты исследований обсуждаются с учетом полученных ранее данных (Isakov et al., 2016; 2018; Kotelnikova et al., 2017, 2018; 2020; Sadovnichii et al., 2021).*

СПЕЦИФИЧЕСКАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ ФРАМБОИДОВ В  
ЗОЛОТОНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ РОССЫПИ «МОСКОВКА» (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

**Леонова Л.В.** (lvleonova@yandex.ru), **Азовскова О.Б.** (oazovskova@yandex.ru),  
**Сорока Е.И.** (elsoroka@yandex.ru)

Уральское отделение. Институт геологии и геохимии УрО РАН

SPECIFIC MINERALIZATION OF FRAMBOIDS IN GOLD-BEARING DEPOSITS OF  
MOSCOVKA PLACER (SOUTHERN URAL)

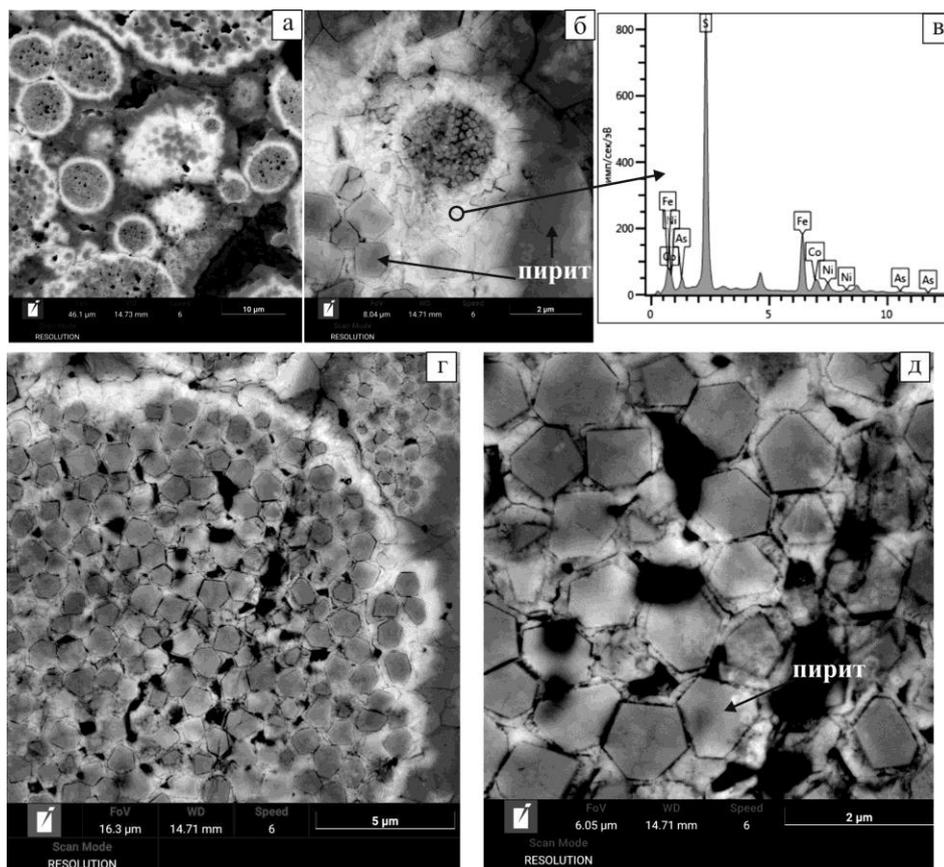
**Leonova L.V., Azovskova O.B., Soroka E.I.**

Ural Branch. Institute of Geology and Geochemistry Ural Branch RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.104>

«Московское» месторождение россыпного золота расположено в Чесменском районе Челябинской области (Южный Урал) в окрестностях поселка Московский. Это россыпное месторождение приурочено к Редутовской эрозионно-структурной депрессии, палеозойский фундамент которой в этой части сложен преимущественно метаморфизованными вулканогенно-углеродисто-карбонатными, терригенно-карбонатными комплексами пород каменноугольного возраста биргильдинской (C<sub>1br</sub>) и кузейской (C<sub>2ks</sub>) свит. На месторождении отмечается несколько золотоносных горизонтов, в том числе в озерно-аллювиальных и прибрежно-морских (?) отложениях нижнего мела (Азовскова, 2013). Именно в этих породах на южном фланге россыпи обнаружены фрамбоидальные образования с интересной минерализацией. Среди сульфидизированных рыхлых отложений, предположительно прибрежно-морского генезиса из кварц-сульфидного «желвака» были сделаны полированные шлифы и аншлиф (251086/25-26), которые изучались методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (TESCAN MIRA LMS, S6123) и энерго-дисперсионной спектроскопии (ЭДС) (INCA Energy 450 X-max 80), напыление углеродное.

По результатам изучения методом СЭМ и ЭДС были установлены фрамбоидальные образования (рис., а, б, г, д), в которых по периферии наблюдается кайма ярче пирита (рис., а). Чем тяжелее элемент, тем более ярко он будет выглядеть в режиме BSE съемки. На ЭДС спектрах (рис. б, в) этого сульфида присутствуют: S, Fe, Ni, Co, As. Причем, полисульфидами замещены как оболочки вокруг фрамбоидов (рис., г), так и пленки, покрывающие кристаллиты (рис., д). Картирование ЭДС по элементам показало преобладание сульфида As, Co и Ni (соответствует герсдорфиту) в кайме и периферийной зоне субстрата меж кристаллитами. Тогда как центральные части фрамбоидов и субстрат между ними в скоплениях представлены сульфидом Zn и Fe. Примечательно, что такая специфичная минерализация приурочена к фрамбоидам, что указывает на аккумуляцию этими образованиями элементов из окружающей среды. Известно, что продукты микробиальной жизнедеятельности (внеклеточные биополимеры, биопленки, некоторые метаболиты) способны минерализоваться и формировать биохемогенно-микробиальные образования (Заварзин, 1993; Орлеанский и др., 2007). Подводя итог, можно отметить, что фрамбоиды как микробиальные образования являлись первичными накопителями таких полисульфидных элементов как S, Fe, Ni, Co, As в слаболитифицированных сульфидизированных осадках изучаемого месторождения.



**Рис.** Фрамбоидальные образования россыпи «Московка» (Южный Урал): а – фрамбоидальные образования с каймой; б – Fe, Ni, Co сульфоарсенид; в – ЭДС-спектр каймы; г – замещенные оболочки фрамбонидов; д – пленки, покрывающие кристаллиты.

*Исследования выполнены в рамках Государственного задания ИГГ УрО РАН, тема № 123011800014-3 с использованием оборудования ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН. Дооснащение и комплексное развитие ЦКП "Геоаналитик" ИГГ УрО РАН осуществляется при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, Соглашение № 075-15-2021-680, а также в рамках Государственных заданий 123011800011-2 и 123011800014-3*

### Список литературы

Азовскова А.Б., Главатских С.П. Редкие и экзотические минералы из плотиковой части и глубоких горизонтов Московской россыпи (Челябинская обл.) // Мат-лы V Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследований»ма. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2013. С. 14–17

Заварзин Г. А. Развитие микробных сообществ в истории земли / Проблемы доантропогенной эволюции биосферы. М.: Наука, 1993. С. 212–222.

Орлеанский В.К., Карпов Г.А., Жегалло Е.А., Герасименко Л.М. Биогенно-кремнистые постройки термальных полей и их лабораторное моделирование. Минералогия и жизнь: происхождение биосферы и коэволюция минерального и биологического миров, биоминералогия. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2007. С. 127–128.

ОБРАЗОВАНИЕ ФОСФАТА ЦИНКА ГОПЕИТА ГРИБОМ *PENICILLIUM*  
*CHRYSOGENUM* В УСЛОВИЯХ КУЛЬТУРЫ

Сазанова К.В.<sup>1</sup> (barinova-kv@mail.ru), Зеленская М.С.<sup>2</sup>, Корнеев А.В.<sup>2</sup>,  
Власов Д.Ю.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Ботанический институт им. В.Л. Комарова РАН, <sup>2</sup>Санкт-Петербургский  
государственный университет

ZINC PHOSPHATE HOPEITE FORMATION BY FUNGUS *PENICILLIUM*  
*CHRYSOGENUM* IN CULTURE

Sazanova K.V.<sup>1</sup>, Zelenskaya M.S.<sup>2</sup>, Korneev A.V.<sup>2</sup>, Vlasov D.Yu.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Komarov Botanical Research Institute RAS, <sup>2</sup>Saint Petersburg State University

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.105>

Благодаря широкому потенциалу биохимической активности гриба изменяют подвижность и биодоступность элементов, а также играют большую роль в преобразовании минералов. На территориях, подверженных высокой антропогенной нагрузке, способность грибов участвовать в изменении биодоступности элементов, проявляющих токсичность в высоких концентрациях, может быть использована для целей биоремедиации.

*Цель данной работы* – анализ механизмов внеклеточной детоксикации цинка в различных концентрациях грибом *Penicillium chrysogenum*.

Для исследования был использован штамм *Penicillium chrysogenum* Cs/21, номер в Генбанке ОР758843. Культуры выращивали поверхностным способом в матрасах для культивирования на жидкой питательной среде Чапека–Докса. В среду был добавлен сульфат цинка в нескольких концентрациях: 250 мкмоль, 500 мкмоль, 1 ммоль и 2 ммоль/л. Контролем служили культуры, выращенные на среде без добавления цинка. Продолжительность культивирования составляла 7, 14, 21 и 28 дней.

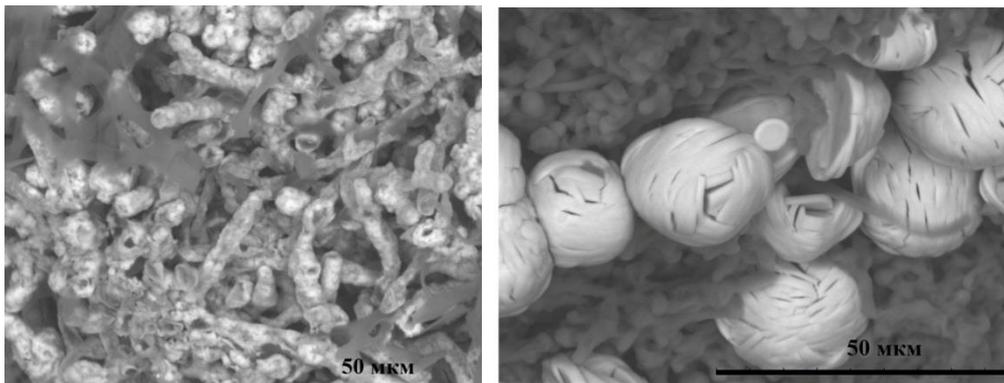
В ходе выполнения эксперимента анализировали следующие показатели: состав продуктов кристаллизации, количество биомассы мицелия, количество экстраклеточных полимерных соединений (ЭПС), продуцируемых грибом в среду, pH среды, состав и количество органических кислот в среде. Для визуализации продуктов кристаллизации использовали сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) и энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию. Измерения порошковой дифракции проводили с использованием дифрактометра Rigaku II Miniflex с излучением CuK $\alpha$  ( $2\theta = 5-80^\circ$  с шагом  $0,02^\circ$ ). Органические кислоты анализировали методом газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) на приборе Maestro с масс-селективным детектором Agilent 5975. ЭПС осаждали ледяным этанолом и определяли гравиметрически.

Полученные результаты показали, что Zn оказывал выраженное ингибирующее действие на рост биомассы *P. chrysogenum* только при концентрации 2 ммоль. В процессе роста гриб выделял щавелевую кислоту, а также в следовых количествах лимонную, янтарную и яблочную кислоты. Образование щавелевой кислоты и ЭПС усиливалось под действием цинка.

Кристаллическая фаза в составе мицелия *P. chrysogenum* представляла собой 4-х водный фосфат цинка (аналог минерала гопеита). Скорее всего, фосфатные группы, взаимодействующие с цинком, входят в состав ЭПС и полимеров клеточной стенки. Процессы связывания катионов металлов с ЭПС происходят исключительно в

щелочной среде, поэтому важно, что *P. chrysogenum* защелачивает среду в процессе роста.

При высокой концентрации Zn (2 ммоль) на гифах формировались мелкие глобулы гопеита в большом количестве, чехлы, а также сферолиты таблитчатых кристаллов (10–25 мкм) (рис.). При промежуточных концентрациях Zn в мицелии образовывался фосфат цинка в виде глобул на мицелии (Zn 500 мкмоль) и сферолиты таблитчатых кристаллов размером от 25 до 100 мкм (Zn 1 ммоль). Образование фосфата цинка гопеита грибом *P. chrysogenum* установлено впервые. Гопеит, как и фосфаты некоторых других металлов, имеет низкую растворимость ( $K_{sp} = 10^{-35.5}$ ), что указывает на потенциал его применения для восстановления почвы.



**Рис.** СЭМ изображения 4-х водного фосфата цинка (гопеита) на мицелии *P. chrysogenum* при концентрации Zn в среде 2 ммоль: а – глобулы в виде трубочек, б – сrostки кристаллов. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-17-00141)

## О ФАКТОРАХ, КОНТРОЛИРУЮЩИХ МИКРОБНУЮ БИОМИНЕРАЛИЗАЦИЮ

**Франк-Каменецкая О.В.** (o.frank-kamenetskaia@spbu.ru), **Власов Д.Ю.**  
Санкт-Петербургское отделение. Санкт-Петербургский государственный университет

### ABOUT FACTORS CONTROLLING MICROBIAL BIOMINERALIZATION

**Frank-Kamenetskaya O.V., Vlasov D.Yu.**  
Saint Petersburg Branch. Saint-Petersburg State University

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.106>

В последнее время мировое научное сообщество проявляет существенный интерес к механизмам биоминерализации, происходящей при участии микроорганизмов: бактерий, водорослей, микроскопических грибов (микромикетов) и лишайников, которые также принадлежат к царству грибов, так как содержат грибную компоненту. Этот интерес связан с развитием наноминералогии, науки, изучающей образование минералов на нано- и микроуровнях, а также с перспективностью использования микроорганизмов в природоподобных экологически безопасных технологиях, использующихся при обогащении руд, детоксикации промышленных отходов, биоремедиации почв и водоемов, реставрации и консервации памятников и других конструкций, находящихся на открытом воздухе, а также при создании новых композиционных строительных материалов. Настоящее сообщение посвящено сравнительному анализу факторов, контролирующих микробную биоминерализацию, сделанному на основе результатов многолетнего междисциплинарного исследования, выполненного кристаллографами и биологами СПбГУ. Взаимодействие грибов, лишайников и бактерий с подстилающими горными породами и сопутствующими минералами чаще всего приводит к образованию оксалатов металлов  $Me^{2+}[C_2O_4]_nH_2O$  ( $Me^{2+}$  –  $Ca^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  и др.) и карбоната кальция кальцита  $CaCO_3$ . Под действием лишайников и грибов обычно кристаллизуются оксалаты кальция (уэвеллит и уэдделлит), а под действием бактерий – кальцит. Вопрос об источнике оксалат-ионов в кристаллизационной среде решается однозначно, поскольку известно, что многие грибы и лишайники (реже бактерии) выделяют щавелевую кислоту. Образование карбонат-ионов, участвующих в биоминерализации, обычно связывают с разложением органических молекул, входящих в состав выделяемого бактериями (реже грибами) экстрополимерного вещества (ЭПС). Ионы металлов, участвующие в образовании оксалатов и карбоната, попадают в среду кристаллизации в результате растворения подстилающих пород и сопутствующих минералов под действием агрессивных продуктов микробного метаболизма. Результаты проведенных полевых исследований и модельных экспериментов показали, что влияние подстилающего минерального субстрата на оксалатную кристаллизацию зависит не только от его элементного и минерального состава, но и структурных характеристик (пористости, плотности), определяющих его растворимость. Чем больше растворимость субстрата, тем интенсивнее идет кристаллизация и медленнее снижается pH. Валентность выщелачивающихся из подстилающего минерального субстрата катионов также существенно влияет на оксалатную биоминерализацию. Появление в среде кристаллизации ионов  $Me^{2+}$  ( $Me$  –  $Mn$ ,  $Fe$ ) приводит к сложным окислительно-восстановительным реакциям и сопровождается образованием оксида, содержащего ионы  $Me^{3+}$  (Frank-Kamenetskaya et al., 2022). Существенный вклад в химизм биопленок вносят микроорганизмы, которые не только экстрагируют элементы из ассоциирующих минералов, но и увеличивают их содержание в биопленке (Vereshchagin et al., 2023).

На примере, памятников Санкт-Петербурга из различных карбонатных и силикатных пород нами было показано, что вклад в элементный состав биоотложений на их поверхности (определяли 46 элементов) видового состава литобионтного микробного сообщества на уровне крупных токсонов существенно больше, чем выщелачивания подстилающей горной породы (Sazanova et al., 2021). Метаболизм грибных монокультур и бактериально-грибных ассоциаций существенно различается. Взаимовлияние грибов и бактерий зависит от условий их культивирования (от степени олиготрофности и pH среды, концентрации глюкозы и т.д.). Изменение видового состава микробного сообщества, а также питательности среды может приводить к переходу от оксалатной кристаллизации к карбонатной и наоборот, что говорит о возможном вкладе грибов и бактерий в оксалат-карбонатный путь (Sazanova et al., 2023). Сформированный под действием микроорганизмов и подстилающего субстрата химический состав среды кристаллизации существенно влияет на фазообразование. В случае оксалатов кальция добавление в среду кристаллизации примесей, характерных для биопленок на поверхности камня Санкт-Петербурга (лимонной, яблочной, янтарной и фумаровой кислот; ионов  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$  и  $CO_3^{2-}$ ) привело к изменению соотношения увеллит / уэдделлит и повлияло на морфологию образующихся кристаллов (в том числе на развитие грани призмы у тетрагональных кристаллов уэдделлита) (Rusakov et al., 2021). Незначительные изменения в составе добавок могли привести к существенным изменениям в соотношении увеллит / уэдделлит. Добавка в среду лимонной кислоты приводила к наиболее интенсивной кристаллизации уэдделлита. Находящиеся в среде кристаллизации примесные компоненты взаимодействовали с образующимися оксалатами либо замещая ионы  $Me^{2+}$ , либо адсорбируясь на гранях растущих кристаллов, что приводило к образованию твердых растворов и влияло на морфологию кристаллов. Практически во всех оксалатах кальция, найденных в биопленках, были встречены поступающие из подстилающих минеральных субстратов различные примеси катионов двухвалентных металлов (Mg, Fe, Sr и др), а в минералах группы гумбольдина – ионы Fe, Mg и Mn в различных соотношениях. Полученные результаты позволили существенно продвинуться в понимании многофакторных процессов микробной биоминерализации и смогут найти свое применение в разработке технологий с участием микроорганизмов.

*Работа проводилась при поддержке гранта РФФИ (19-17-00141) на базе ресурсных центров СПбГУ: РДМИ, МиМ, Геомодель, РМКТ, Нанотехнологии, ОЛМИВ. Выражаем большую благодарность участникам проведенных исследований: М.С. Зеленской, А.Р. Изатулиной, К.В. Сазановой, М.А. Кузьминой, О.С. Верещагину, О.А. Родиной, А.В. Русакову, А.В. Корнееву, И.А. Чернышовой.*

#### **Список литературы**

Frank-Kamenetskaya et al. Oxalate formation by *Aspergillus niger* on minerals of manganese ores // *American Mineralogist*. 2022. Vol. 107. N 1. P. 100–109.

Rusakov A., Kuzmina M., Frank-Kamenetskaya O. Biofilm Medium Chemistry and Calcium Oxalate Morphogenesis // *Molecules*. 2021. Vol. 26. N 16. P. 5030.

Sazanova, K.V., et al. Accumulation of elements in biodeposits on the stone surface in urban environment // *Microorganisms*. 2021. N 9. P. 36.

Sazanova, K.V., et al. Carbonate and Oxalate Crystallization Effected by the Metabolism of Fungi and Bacteria in Various Trophic Conditions: The Case of *Penicillium chrysogenum* and *Penicillium chrysogenum* with *Bacillus subtilis* // *Crystals*. 2023. Vol. 13. P. 94.

Vereshchagin et al. Microbial biomineralization under extreme conditions: Case study of basaltic rocks, Tolbachik Volcano, Kamchatka, Russia // *Catena*. 2023. № 10704.

## ВЛИЯНИЕ ЦИАНОБАКТЕРИЙ НА БИОМИНЕРАЛИЗАЦИЮ В УСЛОВИЯХ ИЗБЫТКА КАЛЬЦИЯ

**Чернышова И.А.<sup>1</sup>** (i.chernyshova@spbu.ru), **Родина О.А.<sup>1</sup>**, **Шевченко Б.А.<sup>1</sup>**,  
**Власов Д.Ю.<sup>1</sup>**, **Верещагин О.С.<sup>1</sup>**, **Франк-Каменецкая О.В.<sup>1</sup>**

Санкт-Петербургское отделение. <sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет

### BIOMINERALIZATION DEPENDING ON CYANOBACTERIA UNDER CALCIUM OVERAGE

**Chernyshova I.A.<sup>1</sup>**, **Rodina O.A.<sup>1</sup>**, **Shevchenko B.A.<sup>1</sup>**, **Vlasov D.Yu.<sup>1</sup>**, **Vereshchagin O.S.<sup>1</sup>**,  
**Frank-Kamenetskaya O.V.<sup>1</sup>**

Saint Petersburg Branch. <sup>1</sup>Saint Petersburg State University

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.107>

Цианобактерии – это группа бактерий, способных фиксировать углекислый газ и использовать его в процессе фотосинтеза с дальнейшим выделением кислорода (Whitton and Potts, 2012). Известно, что цианобактериальные сообщества способствуют образованию карбонатов кальция (в первую очередь – кальцита), а также фосфатов (Астафьева и др., 2021). Карбонатообразование под действием цианобактериальных сообществ является значимым процессом в биогеохимическом цикле углерода в экосистемах (Kamennaya et al., 2012). Всестороннее понимание процесса минерализации под действием цианобактерий необходимо для возможности моделирования и прогнозирования круговорота углерода, а также улучшить интерпретации палеонтологических данных. Целью настоящей работы является изучение влияния видового состава цианобактерий на биоминерализацию в условиях эксперимента.

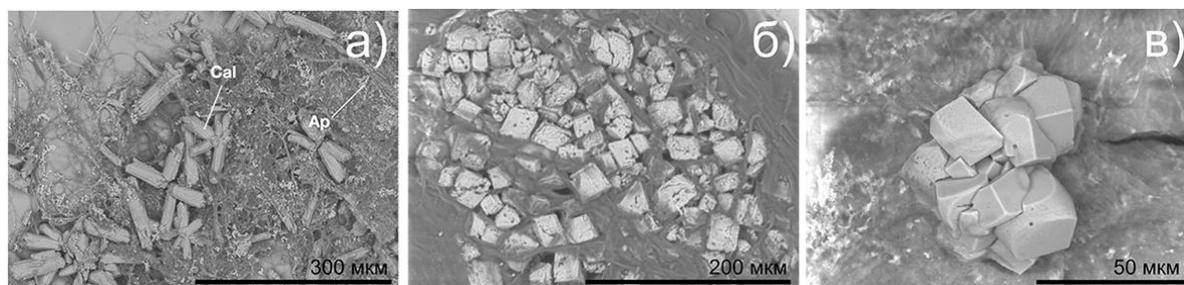
Процесс минералообразования был исследован для 9 штаммов цианобактерий, различных по морфологическим характеристикам, из коллекции CALU (Collection of Algae of Leningrad University): со слизистым чехлом (*Scytonema sp.*, *Calothrix elenkenii*, *Nostoc sp.*, *Chalicogloea sp.*) и без слизистого чехла (*Synechococcus sp.*, *Phormidium favosum*, *Oscillatoria formosa*, *Leptolyngbya sp.*, *Pseudanabaena sp.*).

Биомассу цианобактерий выращивали в питательной среде BG-11 (Темралева и др., 2014), затем среду удалили, а биомассу цианобактерий добавили в раствор солей  $\text{CaCl}_2$  (2.9 / 5.8 мМ) и  $\text{NaHCO}_3$  (1.4 мМ). На первые сутки отобрали 1/5 вещества, оставшийся раствор выдерживали 4 месяца. Полученный осадок сушили при комнатной температуре. На всех этапах эксперимента были отобраны контрольные образцы: BG-11, чистая биомасса цианобактерий, раствор солей.

Кристаллическую компоненту биомассы на этапе культивирования и продукты кристаллизации в растворах при участии цианобактерий исследовали методами порошковой рентгенографии и сканирующей электронной микроскопии. Определение соотношения фаз проводили методом Ритвельда в программе TOPAS v.5.

Результаты рентгеновских исследований показали, что в среде BG-11 минеральная фаза не образуется, в то время как в растворе солей образовался хлорид натрия. Через одни сутки после добавления цианобактерий в раствор солей во всех экспериментах были получены минеральные фазы. Минеральный состав осадков через четыре месяца хорошо согласуется с результатами первых суток: под действием всех цианобактерий образовались кальцит и фторапатит (рис.1). Образование фторапатита связано с выделением цианобактериями фосфора в раствор солей: в составе EPS, или при разрушении клеток. При концентрации  $\text{CaCl}_2$  равной 5.8 мМ под действием

штамма *Oscillatoria formosa* образовался также ватерит ( $\text{CaCO}_3$ ), а под действием штамма *Phormidium favosum* две генерации кальцита с разным положением дифракционных максимумов, что может говорить о разном содержании магния. Кроме того, на рентгенограммах всех образцов были зафиксированы один или два пика, соответствующие оксиду марганца (получение которого под воздействием цианобактерий в питательной среде выявлено впервые).



**Рис.** Продукты кристаллизации, полученные под воздействием а) *Leptolingbya sp.*; б) *Phormidium favosum*; в) *Chalicogloea sp.*

В результате проделанных исследований была выявлена связь между видовым составом цианобактерий и соотношением кальцит/фторapatит в осадке, в зависимости от концентрации  $\text{CaCl}_2$  и выделены четыре группы цианобактерий: 1) *Scytonema sp.* и *Calothrix elenkenii* – бактерии, которые вне зависимости от концентрации  $\text{CaCl}_2$  образуют преимущественно кальцит; 2) *Phormidium favosum*, *Pseudanabaena sp.* и *Synechococcus sp.* – с увеличением концентрации соотношение кальцит/фторapatит увеличивается; 3) *Oscillatoria formosa* – с увеличением концентрации соотношение кальцит/фторapatит уменьшается; 4) *Nostoc sp.* и *Chalicogloea sp.* – вне зависимости от содержания  $\text{CaCl}_2$  образуют преимущественно фторapatит. Было показано, что степень совершенства граней кристаллов кальцита, образовавшихся под воздействием бактерий 1 и 4 группы, меняется с течением времени и также не зависит от концентрации  $\text{CaCl}_2$  в растворе. Степень совершенства граней кристаллов кальцита, образовавшихся во 2 и 3 группах, изменяется не только с течением эксперимента, но и с изменением концентрации  $\text{CaCl}_2$  в растворе.

Таким образом, видно, что наличие слизистых чехлов существенно влияет на фазовый состав осадка и морфологию образующихся кристаллов кальцита. Можно предположить, что отсутствие зависимости соотношения кальцит/фторapatит от концентрации кальция в растворе при наличии чехлов (в 1 и 4 группах) связано с локальными условиями кристаллизации вблизи клеточной стенки цианобактерий.

*Исследование проводилась при поддержке гранта РФФИ (19-17-00141) на базе ресурсных центров СПбГУ («Рентгенодифракционные методы исследования», «Центр микроскопии и микроанализа» и «Культивирование микроорганизмов»).*

### Список литературы

Астафьева М.М., Жегалло Е.А., Ривкина Е.М., Самылина О.С., Розанов А.Ю., Зайцева Л.В., Авдонин В.В., Карпов Г.А., Сергеева Н.Е. Бактериальная палеонтология. Под ред. А.Ю. Розанова. М.: РАН, 2021. 124 с.

Темралеева А.Д., Минчева Е.В., Букин Ю.С., Андреева А.М. Современные методы выделения, культивирования и идентификации зеленых водорослей (Chlorophyta). Кострома: Костромской печатный дом, 2014. 215 с.

Kamennaya, N.A., Ajo-Franklin, C.M., Northen, T., Jansson, C. Cyanobacteria as Biocatalysts for Carbonate Mineralization // *Minerals*. 2012. N 2. P. 338–364.

Whitton B.A., Potts M. Introduction to the Cyanobacteria. In: Whitton, B. (eds). *Ecology of Cyanobacteria II*. Springer, Dordrecht. 2012. 713 p.

5

ПРИРОДНЫЙ КАМЕНЬ В  
ИСКУССТВЕ И  
АРХИТЕКТУРЕ.  
АРХЕОМИНЕРАЛОГИЯ.  
МИНЕРАЛОГИЯ  
КАМНЕСАМОЦВЕТНОГО  
СЫРЬЯ И ГЕММОЛОГИЯ



КУЗНЕЧНЫЕ ПРЕДМЕТЫ ИЗ РАСКОПОК АРХЕОЛОГИЧЕСКОГО ПАМЯТНИКА  
ГОРОДИЩЕ КОБЫЛИХА (НЕНЕЦКИЙ АВТОНОМНЫЙ ОКРУГ)

**Астахова И.С.<sup>1</sup>(astakhova@geo.komisc.ru), Мурыгин А.М.<sup>2</sup>, Коротаев А.В.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Сыктывкарское отделение. Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, <sup>2</sup>Институт языка, литературы и истории Коми НЦ УрО РАН, <sup>3</sup>Музейное объединение НАО

BLACKSMITHING ITEMS FROM THE EXCAVATIONS OF THE ARCHAEOLOGICAL  
MONUMENT OF SETTLEMENT OF KOBYLİKHA (NENETS AUTONOMOUS OKRUG)

**Astakhova I.S., Murygin A.M.<sup>2</sup>, Korotaev A.V.<sup>3</sup>**

Syktvkar Branch. <sup>1</sup>Institute of Geology, FRS Komi Science Centre Ural Branch  
RAS, <sup>2</sup>Institute of Language, Literature and History, FRS Komi Science Centre Ural Branch  
RAS, <sup>3</sup>Museum Association NAO

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.108>

Городище Кобылиха расположено на западе Большеземельской тундры, на правом берегу долины р. Печоры, в пределах Заполярного района Ненецкого автономного округа (Россия). Открыто И. Б. Барышевым в 2001 г., исследовано им же в 2004, 2006, 2008 гг. Входит в состав недавно выделенной группы археологических памятников *новоборского (нижнепечорского) культурного типа*, локализованных в долине Заполярной Печоры (Мурыгин, 2017). Памятник может датироваться эпохой средневековья в достаточно широком временном диапазоне в рамках этого периода – втор. пол. I – перв. пол. II тыс. н. э. В 2019 и 2022 гг. памятник был исследован раскопом на площади 48 кв. м (А.М. Мурыгин, А.В. Коротаев). В числе находок преимущественно сырые кости животных и шлаки, реже – керамика, кремневый инвентарь, изделия и обломки из металлов, фрагменты небольших тигельков. Железосодержащие предметы представлены фрагментами лезвий ножей и фрагментами других изделий или их обломками. Все предметы сильно окислены, на их поверхности обнаружены растительные остатки и глинистые минералы. Для проведения микрозондовых исследований частично поверхность была зачищена до темно-серого цвета площадью не более 2 мм<sup>2</sup>, на единичных изделиях был сделан свежий срез.

*Обломки пластин (заготовки?)*. На глубине 183-187 см обнаружены две пластины прямоугольной формы (II/51, II/49). В горизонте 173–215 см найдены преимущественно обломки железа неправильной формы (III/55, 52, 15, IV/26). В составе пластины II/51 в одних участках содержания железа возрастает до 70.94 %, в других увеличивается содержания кислорода до 69.73%. Обломки железа без существенных примесей, однако установлен хлор, содержание которого варьирует от 2.17 до 10.47 %. На поверхности этих обломков данные соединения образуют таблитчатые гексагональные кристаллы. Составы артефактов II/49, III/55 однородны. Железо с содержанием 49–50% присутствует в окисной форме. В составе установлен фосфор 0.26–1.69%. В обломке III/55 содержание фосфора увеличивается до 1.26 %. В единичных обломках содержится кальций до 0.24 %. На глубине 203 см обнаружена угловатая пластинка черного цвета с бугристой поверхностью без продуктов окисления (III/57). По химическому составу пластинка близка к гематиту без элементов-примесей.

*Фрагменты орудий* представлены наконечниками, обломками лезвий ножей (II/16, II/7, II/9, IV/8, III/49) и пробойником (III/59). Плохая сохранность пробойника, обнаруженного на глубине 194 см, отражается на составе. Его сплав представлен окисным железом с содержанием Fe до 50%. Фрагмент лезвия ножа II/16, обнаруженный на глубине 146 см, сильно окислен. В составе сплава изделия содержание железа варьирует от 44.07 до 49.56%. Во всех анализах присутствует

кислород, содержание которого достигает 52.25%. Изделие без существенных примесей, однако установлен фосфор, содержание которого варьирует от 0.25 до 2.00%. В отдельных анализах установлен калий (0.08%), кальций (0.34%), алюминий (0.38%), присутствие которых, скорее всего, связано с загрязнением. По структуре сплав лезвия ножа П/7, найденный на глубине 137 см, не отличаются от предыдущего изделия. Составы идентичны, однако данный предмет имеет лучшую сохранность. На СЭМ-снимках видно, что сплав по составу однороден. Содержание железа достигает 98,72% с примесью фосфора до 1.28 %. Нож (П/9) изготовлен из фосфорного железа с содержанием Р до 0.19%.

*Фрагменты изделий* неустановленного назначения. Представлены железным стержнем (П/18; гл. 145 см) и единичными обломками (П/8, П/57, IV/25, 26, 27; гл. 172–218 см). Состав сплавов всех изделий соответствует чистому железу или фосфорному с содержанием Р от 0.5 до 1.8%.

С целью изучения процессов металлообработки был произведен поперечный срез отдельных фрагментов изделий неустановленного назначения и ножей. Металлографический анализ позволяет сделать вывод, что все предметы цельнокованные. Изделия ковались целиком из кричного железа или сырцового стали. Металл в большинстве изделий достаточно монолитен и тщательно прокован, хотя в нем и с разной степенью встречаются поры и неметаллические включения. В некоторых ножах (П/9) и изделиях (П/8) включения хорошо деформированы при ковке и создают полосчатую структуру. Преимущественно в изделиях встречается феррит феррито-перлит. Чаще всего, в фрагментах изделий (П/52), обломках, стержне ферритное зерно имеет мелкий размер, что рассматривается как признак правильного выбранного температурного режима. Структура феррито-перлит установлена в обломке (заготовка?) (П/8). Фрагментация феррита и преимущественно пластинчатое строение перлита наблюдается при нагреве до температуры 400 °С с выдержкой в течение 5 мин (Копцев и др., 2011). Плавные переходы между зонами также является характерным признаком применения поверхностной цементации (Кондрашин, 2022) Только в одном ноже (П/9) ферритная зона (центральная часть), феррито-перлитная и мартенситовая краевая зоны. Границы между структурами нечеткие. Следует отметить, что данное изделие прошла резкую локальную закалку с отпуском, что делает данное изделие более прочным.

Таким образом, кузнечные предметы преимущественно состоят из фосфорного железа. Сырьем для предметов являлись кричное железо и сырцовая сталь – продукты выплавки черного металла. В изученной коллекции, возможно, представлены обломки промежуточной стадии или заготовки для будущих изделий, которые прошли подготовительную технологическую стадию, в ходе которой удавалось частично избавиться от шлаковых включений и придавать мелкозернистую ферритную структуру. Нож изготовлен по наиболее простым технологическим схемам – ковка из цельносталевой заготовки, использовалась цементация сырья и поковки, термическая обработка изделий.

### **Список литературы**

Кондрашев В.В. Результаты археометаллографического исследования коллекции кузнечных изделий из сборов с Щербетьского селища на Нижней Каме // Поволжская археология. 2022. № 4. С. 50–60.

Копцева Н.В., Михоленко Д.А., Ефимова Ю.Ю. Эволюция микроструктуры и свойств при нагреве феррито-перлитных углеродистых конструкционных сталей с ультрамелкозернистой структурой, сформированной интенсивной пластической деформацией // Вестник ВГТУ. 2011. № 9. С. 85–91.

## ПРИРОДА ОКРАСКИ ШПИНЕЛИ ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ГОРОН НА ЮГО-ЗАПАДНОМ ПАМИРЕ

**Бахтин А.И., Николаев А.Г., Ягудина Л.Д., Нуриева Е.М.**

Казанское отделение. Казанский (Приволжский) федеральный университет

## THE NATURE OF SPINEL COLORING FROM THE GORGON DEPOSIT IN THE SOUTHWESTERN PAMIRS

**Bakhtin A.I., Nikolaev A.G., Yagudina L.D., Nurieva E.M.**

Kazan Branch. Kazan (Volga Region) Federal University

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.109>

Методами оптической спектроскопии и люминесценции был изучен образец шпинели месторождения Горон (Юго-Западный Памир). Он имеет необычную окраску: при дневном свете – голубая с фиолетовым оттенком, а при искусственном освещении лампами накаливания фиолетовый оттенок исчезает, но голубая краска сохраняется и дополняется розовым оттенком. Чтобы выяснить природу этого александритоподобного эффекта в окраске шпинели Горан, были записаны электронные спектры поглощения на двухлучевом спектрофотометре Shimadzu UV-3600 (Япония) в диапазоне длин волн 300 – 3000 нм, на спектрофотометре МСФУ (ЛОМО) в области 400–800 нм, и спектры люминесценции на приборе inVia Qontor Renishaw. Люминесценция возбуждалась лазером с длиной волны 532 нм и мощностью 500 мВт, в диапазоне 540–950 нм.

По результатам химического анализа, приведенного в работе (Ananyev et al., 2012) исследуемый образец шпинели имеет следующий состав (мас. %):  $\text{TiO}_2$  0.10;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  71.26;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  0.01;  $\text{FeO}$  2.29;  $\text{MgO}$  26.31;  $\text{MnO}$  0.02. Пересчет этого анализа на анионную сумму 4 позволяет записать кристаллохимическую формулу образца виде  $(\text{Mg}_{0.9397}\text{Fe}^{2+}_{0.0459}\text{Mn}^{2+}_{0.0004})_{0.9860}(\text{Al}_{2.0121}\text{Ti}_{0.0018}\text{Cr}_{0.0002})_{2.0141}\text{O}_4$ . Она показывает, что в структуре исследуемой шпинели имеется недостаток тетраэдрических и избыток октаэдрических катионов. Это значит, что шпинель должна проявлять признаки частичной обращенности своей структуры, а именно частичное заселение тетраэдрических позиций трехвалентными катионами. Присутствие в оптическом спектре шпинели интенсивной широкой полосы поглощения 2240 нм ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в тетраэдрах и отсутствие полос поглощения в области 900–1200 нм ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в октаэдрах свидетельствует о незначительной обращенности структуры нашей шпинели. В спектре люминесценции изучаемого образца присутствуют полосы изучения, характерные для  $\text{Fe}^{3+}_{\text{IV}}$  (740 нм) и  $\text{Mn}^{2+}_{\text{VI}}$  (650 нм), подтверждающие наличие небольшой обращенности в структуре. В спектре поглощения шпинели обнаружены следующие полосы 370, 385, 402, 410, 450, 460, 481, 550, 563, 590, 635, 920, 2240 нм. Из них наиболее интенсивными в видимой области спектра являются полосы 460 и 563 нм. Они совместно с длинноволновым крылом ультрафиолетовой полосы поглощения переноса заряда лиганд → металл в полиэдрах ионов железа создают в видимой области спектра два максимума пропускания света: один – в фиолетовой области при 440 нм, другой – в голубой области при 490 нм, которые и формируют фиолетово-голубую окраску шпинели Горон. В спектре люминесценции изучаемого образца шпинели обнаружены две широкие линии излучения 650, 740 нм и серия узких линий в области в 686 – 718 нм. Положение в спектре и характер этих полос и линий аналогичны им подобным в спектрах многих минералов (Таращан, 1978; Бахтин, 1985; Горобец и др., 2001). Поэтому по аналогии с другими минералами полоса 650 нм

соответствует ионам  $Mn^{2+}_{VI}$ , полоса 640 нм – ионам  $Fe^{3+}_{IV}$ , а узкие линии 686 – 718 нм – ионам  $Cr^{3+}_{VI}$  в структуре изучаемой шпинели. Химический анализ подтверждает присутствие этих элементов в изучаемом образце. В спектрах природных и синтетических шпинелей и рубинов ионы  $Cr^{3+}_{VI}$  порождают в видимой области две интенсивные полосы поглощения с максимумами в районах 390 – 420 нм и 545 – 560 нм (Платонов, 1976; Свиридов и другие, 1976). Поэтому в спектре шпинели Горон полосы поглощения 410 нм и 563 нм следует связывать с ионами  $Cr^{3+}_{VI}$ , присутствие которых в минерале подтверждается химическим анализом и спектром люминесценции. К ионам  $Fe^{3+}_{VI}$  в спектре поглощения шпинели Горон отнесены полосы 370, 402, 460, 590, 635, 920 нм. Проведенный расчет относительной энергии термов ионов  $Fe^{3+}_{VI}$ , отвечающих этим полосам поглощения, найденные параметры кристаллического поля:  $Dq = 1290 \text{ см}^{-1}$ ;  $B = 710 \text{ см}^{-1}$ ;  $C = 2970 \text{ см}^{-1}$  являются типичными для ионов  $Fe^{3+}_{VI}$ . Хорошее согласие энергии уровней и величины параметров кристаллического поля свидетельствуют, что ионы  $Fe^{3+}$  в структуре шпинели Горон заселяют не только тетраэдрические, но и октаэдрические позиции. Соотношение интенсивности полос поглощения ионов  $Fe^{3+}_{IV}$  и  $Fe^{3+}_{VI}$  позволяет предполагать, что они примерно в равной мере заселяют и октаэдры, и тетраэдры в структуре шпинели Горон.

В обменно-связанных парах  $Fe^{3+}_{IV} - Fe^{3+}_{VI}$  взамен спиновой структуры отдельных ионов  $Fe^{3+}$  происходит формирование новой спиновой структуры электронов для пары в целом. Электронные переходы становятся спин разрешенными, увеличивают свою интенсивность и вызывают возрастание интенсивности полос поглощения, отвечающих термам, вносящим наибольший вклад в обменные взаимодействия (Бахтин, 1985). Этим можно объяснить необычно повышенную интенсивность полос поглощения 450, 460 нм в спектрах шпинели, которые, разбивая фиолетово-голубое окно пропускания в спектре поглощения на отдельные фиолетовые и голубые части, обуславливают фиолетовые и голубые оттенки окраски этой шпинели и ее александритоподобный эффект. Обменными взаимодействиями  $Fe^{3+}_{IV} - Fe^{3+}_{VI}$  объясняются усиление полос поглощения 550 и 590 нм ионов  $Fe^{3+}_{IV}$  и  $Fe^{3+}_{VI}$  и, совместно с полосой поглощения 563 нм ионов  $Cr^{3+}$ , они создают красное окно пропускания, ответственное за розовый оттенок в окраске шпинели при искусственном освещении лампами накаливания.

### Список литературы

- Горобец Б.С., Рогожин А.А. Спектры люминесценции минералов. Справочник. М.: ВИМС. 2001. 316 с.
- Марфунин А.С. Введение в физику минералов. М. Недра, 1974. 324 с.
- Платонов А.Н. Природа окраски минералов. Киев. Наукова думка, 1976. 264 с.
- Таращан А.Н. Люминесценция минералов. Киев, Наукова думка, 1978. 296 с.
- Veronika D'Ippolito, Giovanni Battista Andreozzi, Ulf Halenius, Henrik Skogby. Kathrin Hametner, Detlef Gunther. Color mechanism in spinel: cobalt and iron interplay for the blue color // *Phys. Chem. Minerals*. 2015. Vol. 42. P. 431-439.
- David M. Sherman, T. David Waite. Electronic spectra of  $Fe^{3+}$  oxides and oxide hydroxides in the near IR to near UV // *American Mineralogist*. Vol. 70. 1985. P. 1262–1269.
- Ananyev S.A. Konovalenko S.I. Morphological and gemological features of gem-quality spinel from the Goron deposit, southwestern Pamir, Tajikistan // *J. Gemology*. 2012. Vol. 33. N 1-4. P. 15–18.

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

**Иванов М.А.<sup>1,2</sup>** (ivanov\_ma@pers.spm.ru), **Шевченко С.С.<sup>1,3</sup>,**  
**Сергеев С.А.<sup>1,3</sup>, Попов Г.Н.<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Санкт-Петербургское отделение. <sup>2</sup>Санкт-Петербургский горный университет,  
<sup>3</sup>Всероссийский научно-исследовательский геологический институт  
им. А.П. Карпинского, <sup>4</sup>ООО «Пангея»

ABOUT THE AGE OF THE ZIRCON MADE OF GRANITE OF THE FAMOUS GROM-  
STONE - PEDESTAL OF THE MONUMENT TO PETER I “THE BRONZE HORSEMAN”  
IN SAINT PETERSBURG

**Ivanov M.A.<sup>1,2</sup>, Shevchenko S.S.<sup>1,3</sup>, Sergeev S.A.<sup>1,3</sup>, Popov G.N.<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Saint Petersburg Branch. <sup>2</sup>Saint Petersburg Mining University, <sup>3</sup>Russian Geological Research  
Institute, <sup>4</sup>Pangea LLC

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.110>

1. Гром-камень, как и сам памятник Петру I «Медный всадник» в Санкт-Петербурге, привлекает внимание ореолом таинственности, навеянной образами художественной литературы. Открытыми остаются и вопросы о его геологической природе. Хотя в последние годы некоторые из них раскрыты минералогическими исследованиями А.Г. Булаха с коллегами по Санкт-Петербургскому государственному университету и Санкт-Петербургскому горному университету (публикации А.Г. Булаха, В.В. Гавриленко, М.А. Иванова, С.Ю. Янсон, Г.Н. Попова).

2. Изучение структурно-тестурных особенностей и минерального состава четырех гранитных глыб, из которых собран постамент памятника, а также микрозондовое исследование состава главных породообразующих и акцессорных минералов, определили сходство этой горной породы не с типичным рапакиви (выборгитом, питерлитом), как нередко высказывалось ранее. Сходство выявилось с топазсодержащими трахитоидными биотитовыми гранитами и пегматитами (штокшайдерами), характерными для поздней фазы гранитоидных некоторых массивов Северо-Запада России и Фенноскандинавии, а также ближайшего к Санкт-Петербургу Выборгского массива гранита рапакиви (Булах и др., 2017, 2021). Эти данные вселили надежду на то, что происхождение и коренной источник гранита легендарного Гром-камня все же можно скоро выяснить.

3. В связи с этим особую актуальность приобретает вопрос об изотопном определении возраста породы по циркону. Но как этот минерал найти и извлечь из постамента памятника? Это казалось невозможным до тех пор, пока не вспомнилась известная особенность циркона и других акцессориев неравномерно распределяться в породах гранитоидов и преимущественно концентрироваться в биотите. И когда с поверхности постамента с нескольких сотен кристаллов биотита величиной 2-5 мм ювелирным штихелем были отобраны крохотные частицы, и когда общая масса таких частиц достигла нескольких граммов, тогда из них и были выделены несколько десятков мельчайших (10–50 мкм) кристаллов циркона.

4. Геохронологические исследования циркона осуществлялись на вторично-ионном микронде SIMS SHRIMP-IIe (Secondary Ion Mass-Spectrometry by Sensitive

High-Resolution Ion Micro Probe) в Центре Изотопных Исследований ВСЕГЕИ. Выполнено 15 локальных изотопных U-Pb анализов по 12 представительным кристаллам акцессорного циркона (всего в пробе 45 зерен, относящихся к единой популяции), в доменах без минеральных и газовой-жидких включений, свободных от трещин и зон перекристаллизации. Параметры линейной (СКВО=1,6) зависимости в координатах Аренса-Везерилла ( $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ - $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ ) по всей совокупности (n=15) аналитических данных устанавливают возраст цирконов по верхнему пересечению изохронны с конкордией в  $1601.7 \pm 7.2$  млн лет. Мы полагаем, что средневзвешенное значение возраста кристаллизации цирконов по отношению  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ , рассчитанное только по конкордантным и субконкордантным результатам –  $1595.1 \pm 4.6$  млн. лет более адекватно и должно рассматриваться как время кристаллизации циркона и, соответственно, возраст породы-носителя (интервал **1591–1600** млн. лет).

5. Примечательно, что горных пород такого возраста до сих пор не отмечено ни в Выборгском (1665–1615 млн лет), ни в Салминском (1547–1535 млн лет) массивах гранита рапакиви (Ларин, 2011; Heinonen A.P. и др., 2017). Это обстоятельство, а также исключительно крупные размеры и монолитность исходного валуна Гром-камня, нехарактерные для моренных отложений Южной Карелии и Карельского перешейка, позволяют предположить наличие еще не выявленных промежуточных фаз раннерифейского гранитоидного магматизма А-типа в южной части Балтийского щита. О возможном расширении временных границ геологической истории магматизма в регионе ранее указывалось на основании результатов U-Pb датирования циркона трахитоидных гранитов, относимых к третьей фазе Выборгского массива (Губановская интрузия) – 1560–1540 млн лет (Петров и др., 2020).

6. Как видим, Гром-камень и на этот раз оправдал свою репутацию явления необычного и в определенной степени загадочного. Ну не вписывается он по этим геохронологическим данным в картину современных представлений о геологической истории развития магматизма в регионе.

Так что гранит знаменитого памятника, можно сказать, продолжает утаивать свое геологическое прошлое и настраивает на продолжение исследований.

### Список литературы

Булах А. Г. Минеральный состав и архитектоника пьедестала «Медного всадника» в Санкт-Петербурге / Булах А. Г., Попов Г. Н., Иванов М. А., Янсон С. Ю., Гавриленко В. В., Платонова Н. В. // ЗРМО. 2017. Вып. 6. С. 111–125.

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

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

Петров Д.А., Скублов С.Г., Марин Ю.Б., Кузьминых Е.Н. Результаты датирования циркона из трахитоидных гранитов Выборгского массива (тезисы доклада на конференции) // Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения - 2020): Материалы российской конференции с международным участием. Сыктывкар: ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, 2020. С. 5052.

Heinonen A. P., Rämö O. T., Mänttari I., Andersen T., Larjamo K. Zircon as a Proxy for the Magmatic Evolution of Proterozoic Ferroan Granites; the Wiborg Rapakivi Granite Batholith, SE Finland // J. Petrol. 2017. Vol. 58. P. 2493–2517.

## НОВЫЕ ДАННЫЕ О ГОЛУБОМ СКАПОЛИТЕ (ГЛАУКОЛИТЕ ИЗ СЛЮДЯНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ, ИРКУТСКАЯ ОБЛАСТЬ)

**Канева Е.В.**<sup>1,2</sup> (kev604@mail.ru), **Радомская Т.А.**<sup>1</sup> (taniaojigova@mail.ru), **Шендрик Р.Ю.**<sup>1</sup> (roshen@yandex.ru), **Логинова П.С.**<sup>2</sup> (loginovaps@ex.istu.edu)  
Восточно-Сибирское отделение. <sup>1</sup>Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, <sup>2</sup>Государственный минералогический музей им. А.В. Сидорова ИРНИТУ

## NEW DATA ON BLUE SCAPOLITE (GLAUCOLITE FROM SLYUDYANSKOYE DEPOSIT, IRKUTSK REGION)

**Kaneva E.V.**<sup>1,2</sup>, **Radomskaya T.A.**<sup>1</sup>, **Shendrik R.Yu.**<sup>1</sup>, **Loginova P.S.**<sup>2</sup>  
East Siberian Branch. <sup>1</sup>Vinogradov Institute of Geochemistry Siberian Branch RAS, <sup>2</sup>Sidorov State Mineralogical Museum

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.111>

Глауколит получил свое название от греческих слов «glaukos» и «lithos», означающих «зеленовато-голубой камень». Хотя это название широко используется в России в ювелирной и коллекционной среде, оно не является утвержденным и не используется в мировой научной литературе. Во многих геологических словарях значение слова соответствует минералу группы скаполита, однако встречаются и другие версии (например, содалит, лабродор, лазурит). В целом, название относят к минералу голубого цвета с разными оттенками из Слюдянского месторождения (район озера Байкал, Иркутская область, Россия). Глауколит представляет интерес как для коллекционеров, так и в качестве драгоценного камня.

В данной работе проводилось исследование образца глауколита из коллекции Минералогического музея им. А.В. Сидорова (Иркутский национальный исследовательский технический университет): «Глауколит, валун с шлирами слюдисто-карбонатных образований. Месторождение Слюдянка, Иркутская область» ([https://mineral-irnit.ru/ru/collection/slyudyanskiy\\_massiv/?sphrase\\_id=729#glaukolit\\_446](https://mineral-irnit.ru/ru/collection/slyudyanskiy_massiv/?sphrase_id=729#glaukolit_446)). Для диагностики и последующего изучения использовались методы порошковой рентгеновской дифракции, электронно-зондового микроанализа, ЭПР-спектроскопии и спектрофотометрии оптического поглощения.

Полученные результаты химического анализа (в мас. %): 43.8(3) SiO<sub>2</sub>, 30.3(1) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 19.38(4) CaO, 2.31(3) Na<sub>2</sub>O, 0.12(1) K<sub>2</sub>O, 1.38(4) SO<sub>3</sub>, 0.30(1) Cl, 2.84 CO<sub>2</sub>, -0.24 – O = Cl,S, сумма 100.19, представляющие собой среднее значение из 6 точечных анализов, позволили установить, что изучаемых образец относится к мейониту, разновидности минералов группы скаполита, со следующей эмпирической формулой: Ca<sub>3.13</sub>Na<sub>0.68</sub>K<sub>0.02</sub>[Al<sub>5.40</sub>Si<sub>6.60</sub>O<sub>24</sub>](CO<sub>3</sub>)<sub>0.58</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>0.16</sub>Cl<sub>0.08</sub>.

Скаполит – группа минералов, которые относятся к каркасным алюмосиликатам с дополнительными анионами. Общая формула минералов группы – M<sub>4</sub>[T<sub>12</sub>O<sub>24</sub>]A, где M = Na, K, Ca, Sr, Ba, Fe<sup>2+</sup>, T = Si, Al, Fe<sup>3+</sup>, и A = Cl, (CO<sub>3</sub>), (SO<sub>4</sub>). Это сложное семейство скаполитовых минералов может быть представлено в виде ряда твердых растворов. Конечными членами ряда являются мариалит (Ma) и (Na<sub>4</sub>[Al<sub>3</sub>Si<sub>9</sub>O<sub>24</sub>]Cl) и мейонит (Me) (Ca<sub>4</sub>[Al<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>24</sub>]CO<sub>3</sub>). При этом состав скаполита обозначается номером, обозначающим относительное содержание кальция в процентах (по формуле: Ca/(Ca+Na+K)×100% (Evans et al., 1969)) и соответствующим содержанию мейонитового минала (Me) в составе минерала. Помимо этого существует сульфатсодержащий член группы скаполита – сильвиалит с формулой (Ca,Na)<sub>4</sub>(Al<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>24</sub>)(SO<sub>4</sub>,CO<sub>3</sub>).

Химический анализ показал, что образец принадлежит к мейониту группы скаполита, формула соответствует  $Me_{81.7}$ .

Результаты ЭПР-спектроскопии и спектрофотометрии оптического поглощения показали, что присутствие анион-радикалов  $(CO_3)^{\cdot-}$  обуславливают голубую окраску минерала (в спектре поглощения можно увидеть широкую полосу поглощения с максимумом около 600 нм, связанную с этим анион-радикалом). ЭПР-спектр также показал наличие сигнала, характерного для таких анион-радикалов. Исследования люминесценции, проведенные при синхротронном возбуждении (Канева и др., 2022; Radomskaaya et al., 2022), показали, что наблюдаемые полосы люминесценции с максимумами 350 и 400 нм, возбуждаемые в области 5.5–6 эВ, могут быть отнесены к собственной люминесценции, связанной с комплексами  $(CO_3)^{2-}$ .

#### **Список литературы**

Канева Е.В., Радомская Т.А., Панкрушина Е.А., Козлова А.П., Красивых В.И., Панкратов В., Шендрик Р.Ю. Определение природы голубой окраски скаполита спектральными методами. // Материалы Всероссийской конференции «Современные направления развития геохимии». Иркутск. 2022. Т. 1. С. 222–224.

Evans R.W., Shaw D.M., Haughton D.R. Scapolite stoichiometry // *Contrib. Miner. Petrol.* 1969. Vol. 24. P. 293–305.

Radomskaaya T., Kaneva E., Pankrushina E., Kozlova A., Krasivyykh V., Pankratov V., Shendrik R. Transition metal and intrinsic luminescence of scapolite under synchrotron radiation excitation // *Book of abstracts of XVIII International Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Doped with Rare Earth and Transition Metal Ions (IFS-2022)*. Moscow. 2022. P. 161–162.

МИНЕРАЛОГИЯ АПОДОЛОМИТОВОГО НЕФРИТА КАВОКТИНСКОГО  
МЕСТОРОЖДЕНИЯ, СРЕДНЕ-ВИТИМСКАЯ ГОРНАЯ СТРАНА: ЗАЛЕЖЬ 1  
УЧАСТКА ПРОЗРАЧНЫЙ

**Кислов Е.В.** (evg-kislov@ya.ru)

Бурятское отделение. Геологический институт им. Н.Л. Добрецова СО РАН

MINERALOGY OF DOLOMITE TYPE NEPHRITE OF THE KAVOKTA DEPOSIT,  
MIDDLE VITIM MOUNTAIN COUNTRY: LODGE 1 OF THE PROZRACHNYI SITE

**Kislov E.V.**

Buryat Branch. Dobretsov Geological Institute Siberian Branch RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.112>

Кавоктинское – наиболее крупное месторождение аподоломитового нефрита России: на 01.01.2022 запасы по  $C_2$  346,81 т. В 2021 г. добыто 70.36 т или 28.58 % добычи нефрита России, в 2022 г. добыто 290.16 т. Месторождение выделяется высоким качеством нефрита. Площадь месторождения сложена гранитами, диоритами позднепалеозойского витимканского комплекса. В гранитах залегают ксенолиты сложной формы, останцы в провисах кровли метапесчаников, кристаллических сланцев, амфиболитов, доломитовых мраморов. Полная метасоматическая зональность: доломитовый мрамор – кальцифир – кальцит-тремолитовый скарн с нефритом – эпидот-тремолитовый скарн – амфиболит или диорит. На месторождении выделено 3 участка, состоящих из 6 нефритоносных зон, включающих в себя залежи нефрита. Участок Прозрачный на северо-западе месторождения включает нефритоносные зоны 1 и 2. Нефритоносная зона 1 субширотного простирания находится на южном фланге участка и объединяет залежи № 1, 4, 9.

**Залежь № 1** – нефритовое тело с тектоническими контактами сложной морфологии с пережимами, раздувами в районе контакта доломитовых мраморов с эпидотизированными амфиболитами. Длина залежи 15 м, мощность 0.2–2.8 м, падение крутое на юго-запад под углом 60–70°. Вскрыта на глубину 15 м. На глубине выявляется сложная пропеллереобразная морфология за счет изменения углов падения от 20 до 65° (Гомбоев и др., 2017). Кальцит-тремолитовые скарны, продуктивные на нефрит, слагают узкие зоны мощностью до 3–4 м. Распределение нефрита в телах скарнов крайне неравномерное. Наиболее характерна прожилковая и линзовидная форма обособлений нефрита мощностью от п мм до п см с постепенными переходами к кальцит-тремолитовым скарнам. Более крупные обособления нефрита обычно имеют тектонические контакты с кальцит-тремолитовыми скарнами, часто с зеркалами скольжения, вдоль которых развивается длинноволокнистый тремолит. Окраска нефрита серовато-белая, светло-салатная, серовато-салатная до зеленой и серовато-медовой (бурой). Просвечиваемость от 1 до 5 см.

Изучены 16 образцов керна залежи № 1. Структура нефрита в шлифах разнообразная часто с участками разных структур в одном шлифе: фибробластовая до гранонематобластовой, микроволокнистая до спутанно-микроволокнистой, радиально-лучистая, метельчатая, реликтовая до псевдоморфной. Текстура пятнистая, неоднородная, беспорядочная, реже массивная, сланцеватая, реликтовая, решетчатая.

Зафиксировано 25 минералов. Реликтовые минералы доломитов и амфиболитов: алланит, доломит, хроммагнетит, титанит, скаполит (мейонит), циркон, эпидот. Метасоматические минералы донефритовой (скарновой) стадии: диопсид (корродированные реликты), форстерит. Метасоматические минералы нефритовой

(метаморфической) стадии: апатит (отмечены включения кальцита), кальцит I (отмечены включения тремолита и фторапатита), тремолит, флогопит. Минералы гидротермальной стадии: ангидрит, барит, галенит, молибденит, пирит, сфалерит, флюорит, шеелит. В сульфидах за редким исключением не фиксируются изоморфные примеси, что говорит об их низкотемпературном происхождении. Минералы вторичных изменений: кальцит II, пренит, романешит(?), серпентин, хлорит.

Широкое развитие фторфлогопита и фторапатита объясняет отмечавшиеся ранее высокие содержания F в аподоломитовом нефрите. Редкие мелкие зерна флюорита не могут обеспечить этот феномен.

В тремолите 12 образцов различной окраски FeO не обнаружено. В серовато-салатных 550101 – 0–1.45 %, 519703 – 0–4.64 %, серовато-зеленых 915902 – 0.78–1.24 %, 916202 – 0.82–3.91 %, в черной части образца 916202 до 14.23 %. Зеленая окраска определяется примесью Fe в тремолите: по мере увеличения содержания Fe тон становится насыщеннее, что отмечалось и ранее (Гомбоев и др., 2017). Черная окраска нефрита в образце 916202 объясняется высоким содержанием Fe из-за близкого контакта с амфиболитом – только этот образец содержит титанит и хроммагнетит. Черный участок сложен тремолитом и актинолитом с крайне неравномерным распределением Fe.

Формирование нефрита, судя по взаимоотношениям минералов, проходит в несколько стадий. Первоначально доломит на прогрессивной стадии с участием содержащих кремнезем из амфиболитов флюидов замещается диопсидом:  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + 2\text{Si}^{4+} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CaMgSi}_2\text{O}_6 + 2\text{CO}_2$ . На регрессивном этапе уже диопсид при участии магния и кремнезема из амфиболитов замещается агрегатом тремолита (нефритом):  $2\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 + 3\text{Mg}^{2+} + 4\text{Si}^{4+} + \text{H}_2\text{O} + 5,5\text{O}_2 \rightarrow \text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$ . В другом варианте диопсид замещается кальцит-тремолитовым скарном - углекислота из первой реакции, кислород из вмещающих пород:  $5\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}_2 \rightarrow \text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2 + 3\text{CaCO}_3 + 2\text{SiO}_2$ . При этом кальцит скарна также может замещаться тремолитом с образованием нефрита:  $2\text{CaCO}_3 + 5\text{Mg}^{2+} + 8\text{Si}^{4+} + \text{H}_2\text{O} + 10,5\text{O}_2 \rightarrow \text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2 + 2\text{CO}_2$ . В некоторых образцах диопсид не установлен – либо он весь заместился либо тремолит образуется непосредственно по доломиту:  $2\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + 8\text{Si}^{4+} + 3\text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + 9,5\text{O}_2 \rightarrow \text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2 + 4\text{CO}_2$ . При продолжении регрессивного процесса тремолит замещается хлоритом и кальцитом с привнесом глинозема из амфиболита:  $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2 + \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 \rightarrow \text{Mg}_5\text{Al}[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{OH})_8 + 2\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 + 2,5\text{O}_2$ .

При этом роль гранитов сводится к региональному повышению температуры, обеспечивающему метасоматические реакции. Непосредственное участие в метасоматозе не гранита, а амфиболита, содержащего больше Fe, определяет разнообразие цветовой гаммы нефрита. Роль метаморфизма сводится к тектоническому дроблению, облегчающему проникновение флюидов, и стрессу, обеспечивающему спутанно-волокнистую скрытокристаллическую текстуру нефрита.

*Автор признателен за предоставленные материалы АО «Забайкальское горнорудное предприятие», персонально А.П. Суздальницкому, Е.В. Раевской, выполнение анализов - Е.А. Хромовой, Е.В. Ходыревой. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-27-20003, <https://rscf.ru/project/22-27-20003>.*

## Список литературы

Гомбоев Д.М., Андросов П.В., Кислов Е.В. Кавоктинское месторождение светлоокрашенного нефрита: условия залегания и особенности вещественного состава // Разведка и охрана недр. 2017. № 9. С. 44–50.

## ОСОБЕННОСТИ ОКРАСКИ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ ПРИРОДНЫХ АЛМАЗОВ

Лепеха С.В.<sup>1</sup> (Lepkha@igg.uran.ru), Васильев Е.А.<sup>2</sup> (simphy12@mail.ru),  
Зедгенизов Д.А.<sup>1</sup>

Уральское отделение.<sup>1</sup>Институт геологии и геохимии УрО РАН, <sup>2</sup>Санкт-Петербургский  
горный университет

### COLOR OF NICKEL-CONTAINING NATURAL DIAMONDS

Lepkha S.V.<sup>1</sup>, Vasilev E.A.<sup>2</sup>, Zedgenizov D.A.<sup>1</sup>

Ural Branch.<sup>1</sup>The Institute of Geology and Geochemistry Ural Branch RAS, <sup>2</sup>Saint Petersburg  
Mining University

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.113>

Цвет кристалла алмаза является одной из четырех основных характеристик при геммологической оценке драгоценного камня. Самыми распространенными камнями среди бриллиантов фантазийного цвета являются алмазы желтых оттенков (Breeding et al., 2020). Причиной желтой окраски алмаза считается наличие в значимых концентрациях дефектов кристаллической структуры (ДКС): С (одиночный замещающий атом азота), N3 (два соседних замещающих атома азота и вакансия), N3 и N2 (три соседних замещающих атома азота и вакансия), а также центр ответственный за поглощение с максимумом на 480 нм (с неизвестной структурой). Зачастую в природных кристаллах одновременно присутствует несколько окрашивающих ДКС, что формирует различные оттенки желтого цвета (Hainschwang et al., 2013).

В редких случаях желтые и оранжевые кристаллы алмаза наряду с центром 480 нм и С-центрами содержат никель (Breeding et al., 2020; Titkov et al., 2009; Hainschwang et al., 2013). И хотя считается, что ДКС, связанные с никелем, не вносят вклад в спектры поглощения и тем самым не влияют на появление желтого цвета в алмазе (Hainschwang et al., 2013), механизм окраски таких кристаллов представляется сложным и дискуссионным и делает актуальным изучение желтых природных никельсодержащих кристаллов алмаза.

Цель работы: представить спектроскопические особенности желтых никельсодержащих зональных кристаллов алмаза из россыпей Красновишерского района Урала.

Вопрос природы цвета для данных кристаллов алмаза уже обсуждался в предыдущих работах (Клепиков и др., 2019; Vasilev et al., 2020). Однако, были представлены не полные данные по набору ДКС.

**Образцы и методы исследования.** В данной работе изучались зональные кристаллы алмаза с желтой центральной частью и светло-желтой или бесцветной периферией из россыпей Красновишерского района Урала. Кристаллы были вырезаны и отполированы в пластинки параллельно плоскости {100}. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) записаны при температуре 77 К на спектрометре Horiba Lab RAM HR 800 Evolution с лазерным возбуждением  $\lambda_{ex} = 633$  нм и  $\lambda_{ex} = 488$  нм и спектрометре Renishaw InVia при возбуждении лазерами  $\lambda_{ex} = 405$  нм,  $\lambda_{ex} = 450$  нм,  $\lambda_{ex} = 488$  нм,  $\lambda_{ex} = 787$  нм. Поглощение в диапазоне длин волн 200-1100 нм анализировали с помощью двулучевого спектрофотометра UV-1700 Shimadzu при температуре 293 К. Инфракрасные (ИК) Фурье измерения выполнены на спектрометре Vertex 70 совмещенном с ИК микроскопом Nupregion 1000 при температуре 293 К с разрешением 1 см<sup>-1</sup>. ЭПР спектроскопия проводилась с помощью спектрометра Varian E-109 в X-диапазоне частот при температуре 293 К.

**Результаты.** Согласно спектрам ИК поглощения, преобладающей формой азота в исследуемых кристаллах алмаза являются А-центры (два соседних замещающих атома азота). Помимо этого, в центральной части кристаллов присутствует полоса  $1332\text{ см}^{-1}$ , соответствующая ДКС со структурой одиночного замещающего атома азота в положительно заряженном состоянии. В ЭПР спектрах наблюдаются центры ОК1 (атом титана в положении дивакансии с соседним атомом азота, аналог S1 центра в ФЛ) и P1 центры (одиночный замещающий атом азота, аналог C-центра в ИК). Содержание P1 центров в кристаллах, рассчитанное согласно работе (van Wyk et al., 1997), составляет не более 3 ppm. На спектрах оптического поглощения отмечено присутствие центра 480 нм, а в спектрах ФЛ с  $\lambda_{\text{ex}} = 488\text{ нм}$  ДКС соответствует широкой полосе с максимумом 680-700 нм, которая проявляется в ФЛ спектрах только центральной части кристаллов. Более того, в центральной части кристаллов присутствуют разнообразные никельсодержащие центры. В том числе наиболее изученные S2 (ион никеля в дивакансии окруженный тремя атомами азота) и ростовой центр 1.4 эВ (ион никеля в интерстиционном положении). Также на спектрах ФЛ отмечается присутствие азотно-вакансионных центров таких, как N3 и H3.

В центральной части исследуемых кристаллов наблюдаются все ДКС, которые согласно работе (Breeding et al., 2020) могут являться причинами желтой окраски в алмазе. Однако, концентрации этих ДКС ниже порога визуального восприятия, чтобы придавать насыщенный желтый цвет и затруднительно однозначно указать причину цвета.

*Работа выполнена в рамках темы № 123011800012-9 государственного задания ИГГ УрО РАН. Часть фотолюминесцентных спектров записана в ЦКП УрО РАН «Геоаналитик». Дооснащение и комплексное развитие ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН осуществляется при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования РФ, соглашение № 075-15-2021-680.*

### Список литературы

Клепиков И.В., Васильев Е.А., Антонов А.В. Особенности дефектно-примесного состава кристаллов алмаза с пирамидами роста  $\langle 100 \rangle$  из россыпей Красновишерского района, Урал // ЗРМО. 2019. Т. 5. С. 59–73.

Breeding C. M., Eaton-Magana S., Shigley J. E. Naturally Colored Yellow and Orange Gem Diamonds: The Nitrogen Factor // Gems & Gemology. 2020. Vol. 56. P. 194–219.

Hainschwang T., Fritsch E., Notari F., Rondeau B., Katrusha A. The origin of color in natural C center bearing diamonds // Diamond Related Materials. 2013. Vol. 39. P. 27–40.

Titkov S. V., Mineeva R. M., Zudina N. N., Sergeev A. M., Ryabchikov I. D., Shiryaev A. A., Speransky A. V., Zhikhareva V. P. The luminescent nature of orange coloration in natural diamonds: optical and EPR study // Physics and Chemistry of Minerals. 2015. Vol. 42. P. 131–141.

Tretiakova L., Spectroscopic methods for the identification of natural yellow gem-quality diamonds // Eur. J. Mineral. 2009. Vol. 21. P. 43–50.

Vasilev E. A., Zedgenizov D. A., Klepikov I. V. The enigma of cuboid diamonds: the causes of inverse distribution of optical centers within the growth zones // Journal of Geosciences. 2020. Vol. 65. P. 59–70.

Van Wyk J. A., Reynhardt E. C., High G. L., Kiflawi I., The dependences of ESR line widths and spin - spin relaxation times of single nitrogen defects on the concentration of nitrogen defects in diamond // J. Physics D: Applied Physics. 1997. Vol. 30. P. 1790–1793.

## ПОЛИВНОЙ ИЗРАЗЕЦ И ТЕРРАКОТА XVIII в. ИЗ КОЛЛЕКЦИИ ТОТЕМСКОГО МУЗЕЙНОГО ОБЪЕДИНЕНИЯ: ПЕРВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ИЗУЧЕНИЯ

**Лисенкова Ю.Ю.**<sup>1</sup> (ulia\_lisenkova@mail.ru), **Лобзова Р.В.**<sup>2</sup> (lobzovarv@mail.ru), **Магазина Л.О.**<sup>3</sup> (lara.magazina@mail.ru), **Морозова Е.А.**<sup>2</sup> (cathrine\_15@mail.ru)  
<sup>1</sup>независимый исследователь, <sup>2</sup>Государственный научно-исследовательский институт реставрации (ГОСНИИР), <sup>3</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН (ИГЕМ РАН)

## THE 18TH CENTURY GLAZED AND TERRACOTTA FROM THE COLLECTION OF THE TOTMA MUSEUM ASSOCIATION: FIRST RESULTS OF THE TECHNOLOGICAL STUDY

**Lisenkova Y.Y.**<sup>1</sup>, **Lobzova R.V.**<sup>2</sup>, **Magazina L.O.**<sup>3</sup>, **Morozova E.A.**<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>Independent researcher, <sup>2</sup>State Research Institute for Restoration, Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, <sup>3</sup>Mineralogy and Geochemistry RAS (IGEM)

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.114>

В 2023 году из коллекции изразцов Тотемского музейного объединения были взяты на технологическое изучение фрагмент рельефного полихромного поливного изразца XVIII в. и фрагменты без поливы, предположительно, местного производства.

Для исследования, проводимого комплексом методов оптической и аналитической электронной микроскопии, были отобраны пробы и сделаны прозрачно-полированные шлифы. Минералого-петрографическое исследование шлифов было выполнено на поляризационном микроскопе Olympus BX-51 (США) при разных увеличениях, микроморфология и элементный анализ проб на сканирующих электронных микроскопах: Hitachi TM 14000 Plus (Япония) с приставкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии Quantax 75 (Bruker, Германия) и JSM-5610LV (Япония) в отраженных электронах (BSE COMPO). Электронный микроскоп оснащен энергодисперсионным аналитическим спектрометром AztecOne (Oxford Instruments NanoAnalysis, Великобритания). Анализ проведен без учета углерода, о его присутствии можно судить по уровню пиков на энергодисперсионных спектрах.

Результаты петрографического исследования фрагментов поливного изразца и терракоты показали близость текстурно-структурных особенностей красножгущейся керамической массы, Структура черепка ориентированная, микротрещиноватая, отошитель представлен преимущественно зернами кварца. Помимо зерен кварца, отличающихся разным размером (от мелких фракций до крупных) и формой (угловые, полуокатанные мелкие зерна и мельчайшие остроугольные), отмечается наличие, отдельных углеродистых включений и полевого шпата в тонкозернистом метаглинистом веществе. Внутренняя поверхность терракотовых фрагментов имеет разную степень зауглероживания. В некоторых участках на черной поверхности видны белые налеты. На поверхности рельефа и в углублениях поливного изразца имеются наслоения: тонкозернистые белые – карбонатные и бурые – суглинка.

Полива рельефного поливного полихромного изразца традиционна, с набором цветов, зеленый, белый, бирюзовый, синий. Фон темнозеленый, рельеф белый, постепенно переходящий в бирюзовый разной степени насыщенности. На участке синего чистого цвета овальной формы видны переходы в зеленый и бирюзовый цвета фона и рельефа. В темнозеленом фоне различается овальное пятно глухого синего цвета. Толщина декоративного покрытия (глазури) составляет доли миллиметра;

структура неоднородна, с пузырьками газов в виде округлых пор разных размеров и количества. В поливе имеются включения кварца. Характерны микротрещины (чек мелкий). Состав глазури щелочный, свинцовый, с примесью олова. Содержание свинца составляет (атом. %) 9.1–12.0, в некоторых участках достигает 13.7, Особый интерес вызвало пятно синего цвета, яркий насыщенный, но очень хрупкий. Кобальта, как традиционного элемента – хромофора для получения такого синего цвета, не выявлено. Не обнаружена и медь, но присутствует железо.

Следует отметить, что применение железа<sup>+2</sup>, никеля, иногда меди вместо кобальта характерно для Великого Устюга конца XVII – первой трети XVIII вв., являвшегося крупным центром изразцового производства Русского Севера (Лисенкова, 2012, Ярош, Лобзова, 2014; Лобзова, Лисенкова, 2023).

*Приносим глубокую благодарность директору Тотемского объединения Новосёлову Алексею Михайловичу и научному сотруднику отдела «Открытое хранение фондов» Макаровой Ольге Николаевне.*

### **Список литературы**

Лисенкова Ю.Ю. Изразцовое убранство храмов Великого Устюга XVII – первой половины XVIII веков: этапы развития и художественные особенности. Дис. канд. искусствоведения. М., 2012.

Ярош В.Н., Лобзова Р.В. Технологические особенности поливных изразцов в архитектурном декоре храмов Великого Устюга // Экспертиза и атрибуция объектов изобразительного и декоративно-прикладного искусства: материалы XV–XVI науч. конф. ГТГ. 2014. С. 309–314.

Лобзова Р.В., Лисенкова Ю.Ю. Техничко-технологическое исследование изразцов XVIII века из Великого Устюга // Русский Север-2023. 2023. С. 288–294

## ЯРОЗИТЫ В ПРИРОДНЫХ И АРХИТЕКТУРНЫХ ОБЪЕКТАХ

**Лобзова Р.В.**<sup>1</sup> (lobzovarv@mail.ru), **Каримова О.В.**<sup>2</sup> (oxana.karimova@gmail.com),  
**Смолянинова В.Н.**<sup>2</sup> (smolvernik@yandex.ru), **Левченко Я.В.**<sup>3</sup>  
(levchenko.mggu@mail.ru), **Кадикова И.Ф.**<sup>1</sup> (kadikovairina@mail.ru), **Кротова А.А.**<sup>1</sup>  
(alinakrotova.msu@gmail.com)

Московское отделение. <sup>1</sup>Государственный научно-исследовательский институт реставрации, <sup>2</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, <sup>3</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

## JAROSITES IN NATURAL AND ARCHITECTURAL OBJECTS

**Lobzova R.V.**<sup>1</sup>, **Karimova O.V.**<sup>2</sup>, **Smolyaninova V.N.**<sup>2</sup>, **Levchenko Ya.V.**<sup>3</sup>,  
**Kadikova I.F.**<sup>1</sup>, **Krotova A.A.**<sup>1</sup>

Moscow Branch. <sup>1</sup>State Research Institute of Restoration, <sup>2</sup>Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry RAS, <sup>3</sup>National Research Technological University "MISIS"

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.115>

Ярозиты как составная часть различных охр, встречаются в различных породах. Они были найдены в глинах, сланцах, карбонатных породах, а также цементах и других техногенных продуктах. Одним из условий их сохранения служит кислотность среды (<3). В зависимости от содержания одновалентных и двухвалентных катионов  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ag^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $H_3O^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  и др., а также анионных групп  $[PO_4]^{3-}$ ,  $[AsO_4]^{3-}$ ,  $[SO_4]^{2-}$  выделяются различные минеральные виды. Впервые представители этой группы минералов в России были выявлены в зонах окисления железорудных и других сульфидных месторождений (Чухров 1950, Шадлун, 1948), систематизированы и описаны позднее в работах (Годовиков, 1983; Яхонтова, 2007) и <https://www.mindat.org/min-2078.html>.

Нами было проведено повторное исследование некоторых проб ярозитов из зон окисления рудных месторождений Казахстана, Киргизии, Среднего Урала, хранящихся в коллекции Рудно-петрографического музея ИГЕМ РАН методами СЭМ-ЭДС, рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии. Макроскопически образцы ярозита различались по твердости, цвету, красящими свойствами и минеральному составу. Методом сканирующей электронной микроскопии были выявлены различия в морфологических типах, составе и характере окружения ярозитовых образований. Они отличались размерами и формами: пластинчатой, псевдогексагональной и псевдокубической, пленочной и разным катионным составом. Анализом ЭДС в исследуемых ярозитах выявлено различное содержание калия, оксидов железа, серы. В некоторых обнаружен мышьяк, стронций, фосфор. Наименьшее содержание калия отмечено в свинцовых ярозитах. Подтверждены натровые типы ярозита, содержащих свинец. На картах распределения элементов некоторых проб отмечается слоистое и неоднородное строение: в красном поверхностном слое магний-кремний-алюминий, в желтых краевых участках – железо, сера, натрий.

Как составляющая часть охр ярозиты использовались в качестве пигмента в различных произведениях искусства. Наше внимание привлекли ярозиты, в катионной позиции которых присутствует свинец. Это связано с тем, что в качестве красок в живописи в эпиграфических надписях надгробных известняковых плит и в поливной архитектурной керамике использовались свинцовые белила, свинцовый сурик, охры

(Гренберг, Писарева), что характерно для изделий Средневековья. Поведение свинца в предметах, находившихся в различных условиях существования отличалось. Наблюдались изменение цвета, как белил, так и красочных слоев (особенно в буквах надписей на известняках), в контактной зоне черепка и поливы, в появлении высолов как на известняковых плитах. На закладной известняковой плите с латинской надписью, изначально находившейся на Спасской башне Московского Кремля, затем после различных местопребываний хранившейся Лапидарии, были обнаружены игольчатые высолы, которые по данным рентгеновской дифракции (аналитик И. М. Марсий 1999 г) отвечали эталонному калиевому сульфату железа – ярозиту. При перемещении плиты в экспозицию в Колокольню Ивана Великого условия ее хранения изменились, главный хранитель А.Б. Куклина обратила внимание на осыпание материала. Исследование корок отслоения на оборотной (тыльной) стороне плиты выявило наличие включений зеленоватого цвета, желтых и черных обособлений. В составе корок кроме кальцита идентифицированы ярозит, мелантерит, глауконит. ЭДС анализ ожелезненного отслоения на оборотной (тыльной) стороне показал наличие (атом.%): Fe 4.14, S 3.18, K 2.38, что отвечает составу ярозита. Присутствие в известняке магнезия (4.10) и примесь алюмосиликатного материала позволяет отнести этот известняк к магнезиальной разновидности.

Ярозит был определен также в составе желтых пятен и примазок по трещине в прослое с крупным органическим остатком сетчатой мшанки в современном реставрационном блоке мячковского известняка, используемого для облицовки фасада Троицкого собора Данилова монастыря в 2022 г. По данным электронной микроскопии определены минералы-гипс и Са- ярозит, Черные (пирит и мелантерит), черные микрокрастания – органическое вещество. Черные включения органического вещества приурочены к полостям органических остатков и локализуются в местах окисления железо-сульфидного заражения. Ярозита и гипс развиваются по сульфидам. Аналогичные выделения были обнаружены и в известняках кладки Успенского собора г. Владимира. Подобные породы в природных объектах различных месторождениях связаны с участками ожелезнения, которые обычно локализуются в верхних горизонтах залежей белого камня и развиты по зонам трещиноватости различной ориентировок: зонам контакта (горизонтальным по слоистости), зонам трещиноватости (вертикальным и сколовым) и, особенно, к верхним частям коры выветривания. Зоны обрушения подпочвенных участков отвечают условиям образования и сохранения ярозитовой минерализации. Такие участки могут быть источником разновидности пигмента золотистой охры. В этих же участках находятся наиболее качественные известняки слоя «Краснененький», которые представляют интерес для реставрации исторических изделий.

### **Список литературы**

- Годовиков А.А. Минералогия. М. Недра, 1983.
- Шадлун Т.Н. (1948). Минералогия зоны окисления колчеданных месторождений Блява на Южном Урале. М. АН СССР, 1948. 102 с.
- Чухров Ф.В. 1950 Образование ярозитов в зонах окисления // ДАН. 1950. Т. LXXII (78). № 4. С. 781–783.
- Яхонтова Л.К., Зверева В.И. Минералы гипергенеза. Владивосток. Дальнаука, 2007. 164 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ФРАГМЕНТОВ ПОЛИВНЫХ ИЗРАЗЦОВ ИЗ  
КОЛЛЕКЦИИ РОССИЙСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ВОЕННО-  
ИСТОРИЧЕСКОГО АРХИВА (РГВИА)

**Лобзова Р.В.**<sup>1</sup> (lobzovarv@mail.ru), **Тихомирова Т.М.**<sup>2</sup> ([tatiana.tm70@yandex.ru](mailto:tatiana.tm70@yandex.ru))  
Московское отделение. <sup>1</sup>Государственный научно-исследовательский институт  
реставрации, <sup>2</sup>Российский государственный военно-исторический архив

THE STUDY OF SOME FRAGMENTS OF IRRIGATION TILES FROM THE  
COLLECTION OF THE RUSSIAN STATE MILITARY HISTORICAL ARCHIVE  
(RGVIA)

**Lobzova R.V.**<sup>1</sup> (lobzovarv@mail.ru), **Tikhomirova T.M.**<sup>2</sup> (Tatiana.tm70@yandex.ru)  
Moscow Branch. <sup>1</sup>The State Scientific Research Institute of Restoration, <sup>2</sup>The Russian State  
Military Historical Archive

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.116>

Основу существующего музейного собрания керамического архитектурного декора составляют фрагменты изразцов, поднятые из земляных отвалов глубокой траншее при смене подземных коммуникаций на территории бывшего дворцового комплекса Франца Лефорта. Возведенный конце XVII века (1697–1699) каменных дел мастером Дмитрием Аксамитовым Лефортовский дворец (петровские палаты на Яузе) в последующее время претерпел ряд перестроек, что отразилось в изменении его названий: меньшиковский, слободкой и др. В Лефортовском дворце в XVIII веке было множество, до сотни, русских и голландских печей, и многие из них имели изразцовую облицовку. Благодаря сотрудникам музея, стараниями В.И. Егорова, который день за днем отмывал, просушивал, фотофиксировал, маркировал (нумеровал), обертывал, описал и упаковывал спасенные фрагменты была составлена коллекция. В музее сохранились фрагменты белокаменного декора (известный как аксамитовый известняк).

Методами оптической микроскопии (стереомикроскоп EZ4D. (Германия) и аналитической электронной микроскопии (сканирующий электронный микроскоп Hitachi TM 14000 Plus (Япония) с приставкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии Quantax 75 (Bruker, Германия), выявлены особенности микроструктуры поливы и черепка, их пористость, форму и характер распределения пор, микротрещиноватость, минеральные включения, новообразования поверхностные изменения и элементный состав черепка и красочного покрытия.

Из фрагментов изразцового декора особое внимание привлек фрагмент виноградной кисти. На буроватом фоне белым цветом и высоким рельефом выделяются виноградины. Поиски аналогов изображения выявили сходство указанного фрагмента с изображением изразца и его зарисовкой, сделанной П.Д.Барановским. Рисунок П.Д. Барановского хранится в ГНИМА им. А.В. Щусева, а сам изразец был передан в МГОМЗ «Коломенское». На зарисовке и фотографии изображена виноградная кисть синего цвета, которая занимает центральную часть изразца. В аналогичной детали из собрания РГВИА виноградины белые. В исследуемой нами детали выявлена синяя окраска виноградины, белая подложка и наслоения, скрывающие желтый фон. Белая эмаль глухая с многочисленными пузырями неровными контурами толщиной покрывает нижнюю часть виноградины и красный черепок. ЭДС анализ участков желтоватого и белого пористого слоя поливы (аналитик Д.С. Скицкая) выявил алюмосиликатный бесщелочной их состав, в котором (атом. %) кроме свинца (12.14 и 11.14) присутствует олово (11.69 и 12.89). Обращает внимание наличие в значительном

количестве фосфора (8.13 и 8.33) и хлора (7.97 и 7.25). Содержание кальция одинаково чуть более 10%, а железа – варьируется от 3.98 до 5.07, что видимо связано с захватом наслоения. В синей покраске меньше кальция, свинца, фосфора, но выявлен натрий. В синей покраске содержание элементов следующее (атом. %): Na (1.51), Al (4.82), Si (68.65), P (3.09), K (2.86), Ca (4.98), Fe (10.11), Pb (3.98). Подобный мотив виноградной лозы в том же масштабе можно видеть на колонке внутреннего портала Успенского храма Новодевичьего монастыря, выполненного из известняка. Аналогичный мотив резьбы, но выполненный по дереву (золоченая сень над мощами святителя Григория Неокесарийского в одноименном храме). Вариации подобного керамического декора имеются в Крутицах, Новом Иерусалиме и др.

В коллекции музея представлены фрагменты изразцов (кафлей 0303, 0305), которые сходны с сине-белыми фрагментами гладких изразцов из собрания Музея Новодевичьего монастыря (НДМ). В отличие от последних во фрагментах с росписью «яблоко» обводка выполнена синей, а не фиолетовой краской на белом фоне. Черепок светлый оранжевого оттенка. Эти особенности свидетельствуют о смене технологии изготовления печной изразцовой облицовки. Подобные изделия М.А.Шиманова относят ко второй половине XVIII века.

Элементный состав полив разного времени резко отличается как по содержанию основных компонентов алюминия и кремния, свинца и олова, так и красящих элементов – железа. Фосфор и олово выявлены только в полихромном фрагменте виноградного изразца, а мышьяк в белых поздних кафлях. Выявленные особенности керамического декора показали сходство техники росписи, цветовых решений использованных красок. Изменения отмечались в основном в текстурно-структурных особенностях и составе черепка. Сравнительный анализ состава поливы фона выявил различия в содержании основного плавня и глушителя, соответственно свинца и олова тенденцию уменьшения их при использовании, особенно свинца.

## ПРИРОДА ОКРАСКИ ГОЛУБОГО ДИОПСИДА ЙОКО-ДОВЫРЕНСКОГО МАССИВА

**Николаев А.Г.<sup>1</sup>** (anatolij-nikolaev@yandex.ru), **Бахтин А.И.<sup>1</sup>**, **Кислов Е.В.<sup>2</sup>**,  
**Ягудина Л.Д.<sup>1</sup>**, **Хасанова Н.М.<sup>1</sup>**, **Нуриева Е.М.<sup>1</sup>**

Казанское отделение. <sup>1</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет  
Бурятское отделение. <sup>2</sup>Геологический институт СО РАН

## COLOR NATURE OF BLUE DIOPSIDE FROM YOKO-DOVYREN MASSIF

**Nikolaev A.G.<sup>1</sup>**, **Bakhtin A.I.<sup>1</sup>**, **Kislov E.V.<sup>2</sup>**, **Yagudina L.D.<sup>1</sup>**, **Khasanova N.M.<sup>1</sup>**,  
**Nurieva E.M.<sup>1</sup>**

Kazan Branch. <sup>1</sup>Kazan (Volga Region) Federal University  
Buryat Branch. <sup>2</sup>Geological Institute Siberian Branch RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.117>

В научной литературе нет однозначности в объяснении природы голубой окраски диопсида. Поэтому нами проведено его дополнительное изучение. Изучался голубой диопсид из ксенолитов скарнов Йоко-Довыренского дунит-троктолит-габбрового массива (Северное Прибайкалье), где он найден впервые в конце 1950-х годов. Впоследствии находки этой разновидности диопсида сделаны на Иттуйском медно-вольфрамовом месторождении и Андатском массиве (Балахчинское золоторудное проявление) в Кузнецком Алатау, Тажеранском габбро-нефелинсиенитовом массиве в Приольхонье, Запевалихинском массиве в Восточных Саянах, Мурунском щелочном массиве на Алдане, Колосовском проявлении в Горной Шории. Голубой диопсид встречается в скарнах по карбонатным породам (доломитам) в эндоконтактах и ксенолитах интрузивов ультрабазит-базитового, сиенитового, диоритового, щелочного состава. В связи с гранитоидными интрузивами содержащие голубой диопсид метасоматические породы непосредственно контактируют с гибридными сиенитами.

В данной работе представлены результаты комплексного исследования голубого диопсида с целью выяснения природы его окраски. Исследование проводилось методом электронной оптической абсорбционной спектроскопии. В качестве дополнительных методов использовались люминесценция и электронный парамагнитный резонанс (ЭПР). В оптическом спектре голубого диопсида присутствуют интенсивная широкая полоса поглощения с максимумом 625 нм и слабые волнообразные изгибы при 435 нм и 460 нм. Максимум окна пропускания, т.е. минимум поглощения, располагается при 480 нм, то есть, приходится на голубую область спектра, с чем и связана голубая окраска диопсида. Полоса поглощения 625 нм оказывается главным доминирующим фактором формирования голубой окраски диопсида. Большинство исследователей связывают полосу поглощения 625 нм в спектрах голубого диопсида с ванадием. Однако, одни исследователи связывают ее с ионами  $V^{3+}$  (Бахтин, 1985), другие – с ионами ванадила  $VO^{2+}$  (т.е. с  $V^{4+}$ ) (Хоменко и др., 1986). Более того, в работе (Платонов, 1976) голубая окраска диопсида объясняется переносом заряда  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ . Вследствие этой неоднозначности в интерпретации полосы 625 нм и окраски минерала нами и было проведено дополнительное спектроскопическое исследование голубого диопсида.

В спектре поглощения изучаемого образца голубого диопсида доминирует широкая полоса поглощения 625 нм, которую можно отнести к переходу  ${}^3T_1 ({}^3F) \rightarrow {}^3T_2 ({}^3F)$  в ионах  $V^{3+}_{VI}$ . Слабые спин-запрещенные полосы в БИК области в нашем спектре

зафиксировать не удалось вследствие их малой интенсивности, а вот полоса перехода  ${}^3T_1 ({}^3F) \rightarrow {}^3T_1 ({}^3P)$ , в спектре присутствует, но является слабой и находится при 435 нм. Слабая полоса 460 нм отнесена к спин-запрещенному межконфигурационному переходу  ${}^3T_1 ({}^3F) \rightarrow {}^1A_1 ({}^1G)$  в ионах  $V^{3+VI}$ .

Полоса поглощения 625 нм может иметь и другую интерпретацию. Ее можно связать с ионами  $V^{4+VI}$ . Четырехвалентный ванадий имеет электронную конфигурацию  $3d^4$ . В кислородных комплексах ион  $V^{4+}$  с одним из кислородов своего полиэдра образует сильную двойную связь, что сопровождается укорачиванием расстояния V-O с этим кислородом, перекрыванием их атомных орбиталей и появлением сильной ковалентной связи между ними. Возникает как бы самостоятельный комплексный катион  $VO^{2+}$ , который называется ионом ванадила. Присутствие ионов ванадила ( $VO^{2+}$ ) в нашем образце голубого диопсида подтверждается исследованиями ЭПР. В спектре ЭПР в интервале 325–327 мТл присутствует типичный для ванадила сигнал. При высокотемпературном отжиге в воздушной атмосфере диопсид не менял цвет, сохранялся и ЭПР-сигнал ванадила, что косвенно может подтверждать связь полосы 625 нм с ионами  $V^{4+}$  в минерале.

Анализ спектроскопических данных показывает, что существенный вклад в интенсивность полосы поглощения 625 нм могут вносить и ионы  $Fe^{3+IV}$ , находящиеся в ионо-обменном взаимодействии через мостиковый лиганд с ионами  $Fe^{3+VI}$  в соседних октаэдрических позициях в структуре диопсида. Однако, ионы  $Fe^{3+}$  порождают более сильное, чем полоса 625 нм, УФ-поглощение переноса заряда  $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ , которое сдвигает окно пропускания из голубой в зеленую область и поэтому окраска будет сменяться с голубой на зеленую, при увеличении концентрации ионов  $Fe^{3+}$  в диопсиде. Поэтому голубую окраску диопсида ионы  $Fe^{3+}$  могут создавать при выполнении двух условий: 1) концентрация  $Fe^{3+}$  в минерале не должно быть высокой; 2) ионы  $Fe^{3+}$  должны изоморфно замещать кремний в тетраэдрах, по соседству с которыми в октаэдрах находятся ионы  $Fe^{3+}$  или  $V^{3+}$ . Это порождает еще одно дополнительное условие: в среде минералообразования должен быть дефицит кремния. Спектроскопические данные свидетельствуют, что полоса поглощения 625 нм в спектрах диопсида, как и его голубая окраска является полигенной. В ее формировании участвуют ионы  $V^{3+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $Fe^{3+IV}$ . Наложение друг на друга полос поглощения этих оптически-активных центров вызывает увеличение интенсивности и уширение результирующей полосы 625 нм в спектрах голубого диопсида. Голубая окраска диопсида может сформироваться и в отсутствие в минерале ванадия, она может обуславливаться поглощением в обменно-связанных парах  $Fe^{3+IV}-Fe^{3+VI}$  в его структуре.

### Список литературы

Бахтин А.И. Породообразующие силикаты: оптические спектры, кристаллохимия, закономерности окраски, типоморфизм. Изд. Казанск. Ун-та. 1985. 192 с.

Марфунин А.С. Введение в физику минералов. М. Изд. Недра. 1974. 328 с.

Никифоров А.Е., Мень А.Н., Черепанов В.Н. Роль обменного взаимодействия в спектроскопии примесных комплексов. Спектроскопия кристаллов. М.: Наука, 1975. С. 72–80.

Платонов А.Н. Природа окраски минералов. Киев. Наукова думка, 1976. 264 с.

Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнова Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. М., Наука, 1976. 226 с.

Weber M. J., Riseberg L. A. Optical Spectra of Vanadium Ions in Yttrium Aluminum Garnet // J. Chemical Physics. Vol. 55. N 5. P. 2032–2038.

## КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЛАЗУРИТА МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЦЕНТРАЛЬНОЙ АЗИИ ПО ДАННЫМ ЭПР СПЕКТРОКОПИИ

**Николаев А.Г.**<sup>1</sup>([anatolij-nikolaev@yandex.ru](mailto:anatolij-nikolaev@yandex.ru)), **Попов М.П.**<sup>2</sup>, **Хасанова Н.М.**<sup>1</sup>,  
**Ягудина Л.Д.**<sup>1</sup>, **Нуриева Е.М.**<sup>1</sup>

Казанское отделение. <sup>1</sup>Казанский федеральный университет  
Уральское отделение. <sup>2</sup>Институт геологии и геохимии УрО РАН, <sup>2</sup>Уральский  
государственный горный университет

## CRYSTAL CHEMICAL FEATURES OF LAZURITE DEPOSITS IN CENTRAL ASIA ACCORDING TO EPR SPECTROSCOPY DATA

**Nikolaev A.G.**<sup>1</sup>, **Popov M.P.**<sup>2</sup>, **Khasanova N.M.**<sup>1</sup>, **Yagudina L.D.**<sup>1</sup>, **Nurieva E.M.**<sup>1</sup>  
Kazan Branch. <sup>1</sup>Kazan (Volga Region) Federal University

Ural Branch. <sup>2</sup>Institute of Geology and Geochemistry, <sup>2</sup>Ural State Mining University

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.118>

Лазурит (от араб. lazaward или перс. lazward – синий камень) является одним из самых востребованных в мире ювелирно-поделочных камней; некоторые его месторождения разрабатываются уже более 6 тыс. лет и встречаются в разных странах: Афганистан, Таджикистан, Россия, Чили, США, Мьянма, Канада, Китай, Иран, Пакистан, Узбекистан. Лучшие образцы лазурита обладают насыщенным глубоким синим цветом, часто с вкраплениями пирита, а оправленные в золото лазуритовые кабошоны обладают неповторимой красотой. Лазурит формируется в скарнах в пределах метаморфических комплексов, включающих мраморы и сланцы с прослоями гнейсов, амфиболитов и кварцитов. Основным сопутствующим минералом лазурита является кальцит.

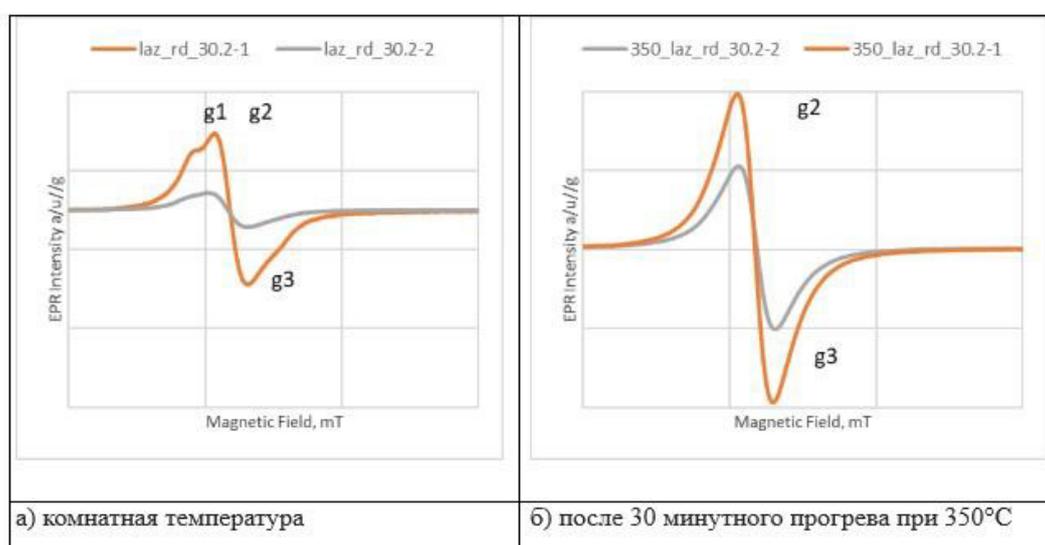
Цель настоящей работы состоит в выявлении с помощью электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) диагностического признака окраски лазурита ( $\text{Na}_7\text{Ca}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)(\text{S}_3)^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) и сопутствующего кальцита ( $\text{CaCO}_3$ ) за счет элементов-примесей. Вторым признаком лазурита служит сохранность цвета после прокаливания; для этого исследования методом ЭПР производились до и после отжига проб при температуре 350°C в течение 30 минут в окислительной атмосфере.

С помощью ЭПР нами проанализированы образцы лазурита разной степени окраски из месторождений Афганистана, России и Таджикистана. Образец лазурита был взят для исследования из древнейшего месторождения Сары-Санг в долине р. Кокша (провинция Бадахшан, Афганистан). Сегодня афганский лазурит считается лучшим в мире и обладает самой насыщенной окраской. Другой образец был отобран из крупнейшего лазуритоносного района Российской Федерации – юго-западное Прибайкалье. Также для исследования был взят образец, который происходит из северной части Бадахшанской лазуритоносной провинции в Юго-Западном Памире (Таджикистан).

Получены численные значения концентрации синего хромофора примесного аниона как маркера основного носителя цвета в лазурите и как включения элементов-хромофора в сопутствующем кальците. Численные значения концентрации ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в позиции Ca в структуре кальцита указывают на метасоматоз, происходящий в лазурите и кальците. Прокаливание до 350 °C свидетельствует о влиянии физико-химических условий метасоматоза на концентрацию синего хромофора.

По результатам проведенных исследований установлено (рис.), что для лазурита из месторождения Сары-Санг характерна широкая интенсивная линия радикала  $S_3^-$  (синий хромофор) в позиции аниона внутри каркаса (Платонов, 1987). Кальцит представлен здесь чистейшим беспримесным минералом. Отжиг проб сопровождается увеличением интенсивности ЭПР радикала и усилением окраски лазурита, что говорит о тесном микросрастании лазурита и кальцита. Для данного образца выявлена корреляция интенсивности сигнала ЭПР радикала  $S_3^-$  в позиции аниона лазурита и цветовой глубины. Лазурит образца из Прибайкалья не прорастает в сопутствующий кальцит и легко разделяется. Кальцит не подвержен выщелачиванию, встречается также новообразованный кальцит. В образце лазурит и кальцит из Таджикистана они взаимно прорастают друг в друга, а отжиг при  $350^\circ\text{C}$  практически не влияет на голубизну цвета лазурита. Отсюда, следовая концентрация радикала  $S_3^-$  в позиции аниона внутри каркаса лазурита из месторождений России и Таджикистана отвечает слабой голубовато-синей окраске данных образцов. Появление ионов  $Mn^{2+}$  в позиции  $Ca^{2+}$  в структуре кальцита свидетельствует о кристаллизации карбонатов на последних стадиях метасоматоза.

Таким образом, в ходе проведенных исследований минералов из лазуритовых месторождений Центральной Азии выявлено, что по линиям сигнала ЭПР марганца и сульфидного радикала  $S_3^-$  четко выделяется месторождение Сары-Санг. Для образцов из 2-х других месторождений получены сходные сигналы ЭПР и ростовые условия. Проведенные исследования позволяют с помощью метода ЭПР определять качество лазуритового сырья и его принадлежность к определенным месторождениям, что помогает провести минералогическую экспертизу.



**Рис.** ЭПР  $S_3^-$  радикала в структуре лазурита (Laz\_2\_1) и в сопутствующем минерале бесцветного кальцита  $CaCO_3$  (CaCO\_3\_2-2) из месторождения Сары-Санг (Афганистан): а) до прогрева; б) после 30 минутного прогрева при  $350^\circ\text{C}$  и охлаждения до комнатной температуры.

### Список литературы

- Платонов А.Н. Природа окраски минералов. Киев. Наукова думка, 1976. 264 с.  
 Платонов А.Н., Таран М.Н., Балицкий В.С. Природа окраски самоцветов. М.: Недра, 1984. 196 с.

## ДИАГНОСТИКА МУЗЕЙНЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ШВЕДСКОГО ПОРФИРА НЕРАЗРУШАЮЩИМИ МЕТОДАМИ

**Петров Д.А., Боровкова Н.В.**

Санкт-Петербургское отделение. Санкт-Петербургский горный университет

## DIAGNOSTICS OF MUSEUM PRODUCTS FROM SWEDISH PORPHAIR BY NON- DESTRUCTIVE METHODS

**Petrov D.A., Borovkova N.V.**

Saint Petersburg Branch. Saint Petersburg mining university

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.119>

Диагностика материала камнерезных изделий из музейных коллекций является важнейшим критерием для атрибуции музейных предметов из природного камня. При этом возникает ряд объективных ограничений – невозможность использования разрушающих методов, в том числе для диагностики их материала. А для монументальных изделий крайне желательно исследовать «на месте», не перемещая их. Примером такой задачи стала атрибуция каменных ваз из собрания Горного музея (1 ваза) и ГМЗ Петергоф (3 вазы). Для всех четырех изделий предполагается, что они произведены в Швеции на Королевской Эльфдаленской порфировой мануфактуре из местной горной породы, традиционно называемой порфиром.

Методология подобных исследований уже отработывалась ранее для изделий из яшм и яшмоподобных пород (Петров, Боровкова, 2021). Суть ее заключается в изучении структурно-текстурных особенностей, минерального и химического состава пород как в изделиях (неразрушающими методами), так и в образцах с точно известной привязкой к месторождениям, с последующим сравнением. В данном случае для сравнения были привлечены образцы т.н. шведского порфира и коргонского порфира (Алтай) из коллекций Горного Музея. Выбор коргонского порфира определялся тем, что эта порода активно использовалась в алтайских камнерезных изделиях, и в ряде случаев именно ее путали со шведским порфиром.

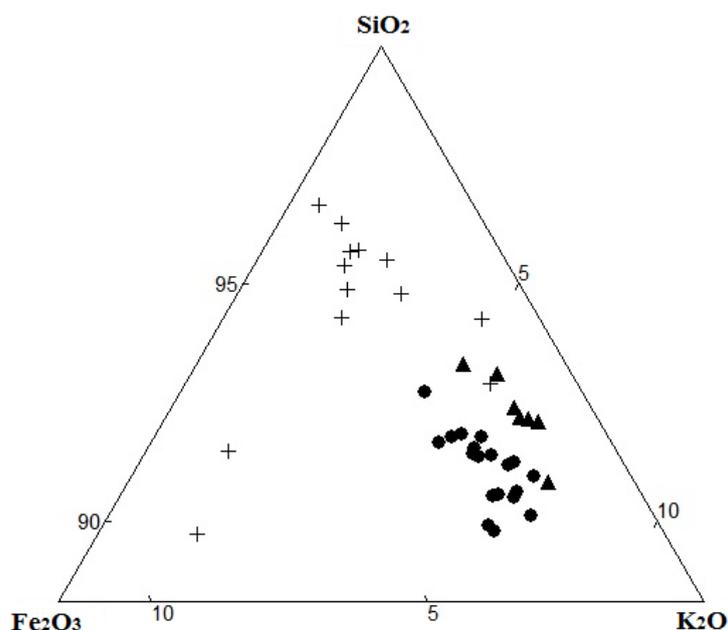
Все перечисленные образцы пород были исследованы в петрографических шлифах. Химический анализ как образцов пород, так и каменных ваз проводился неразрушающим методом приближенно-количественного рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РСФА). В нашем исследовании использовался портативный РСФ-анализатор Delta Olympus, который, как показали предыдущие работы (Borovkova, Machevariani 2019) с достаточной точностью определяет содержание в горной породе следующих главных элементов: кремния, калия, алюминия, железа и кальция. По соотношению оксидов этих элементов в породе, в том числе и графическом выражении (в виде треугольных диаграмм), можно наглядно разделить многие внешне похожие горные породы. Учитывая неоднородную текстуру породы и составное строение изделий, для каждой вазы было выполнено по 4–5 измерений в разных частях.

По результатам петрографического анализа шведский порфир представляет собой породу с порфировой структурой и флюидальной текстурой. Доля порфирированных вкрапленников составляет около 20%, размер их – 1.5–2.5 мм, представлены преимущественно калиевым полевым шпатом при подчиненном количестве кислого плагиоклаза (Pl<sub>10-15</sub>), кварц во вкрапленниках отсутствует. Калишпат во вкрапленниках умеренно пелитизирован, плагиоклаз – слабо серицитизирован. Основная масса тонкозернистая, кварц-полевошпатового состава, слабо хлоритизирована. Обращает на

себя внимание наличие в ней линзовидных полиминеральных агрегатов, согласных с флюидальностью, размером до 3–4 мм в длину и 0.5–1 мм в ширину, и сложенных, от периферии к центру, зернами кварца, альбита и флюорита (последние два – идиоморфные кристаллы до 0.3–0.5 мм). Таким образом, по структуре и составу порфировых вкрапленников породу из Швеции можно отнести к трахириодацитам.

Все взятые для сравнения образцы коргонского порфира, представляют собой не эффузивные, а эффузивно-обломочные породы: кластолавы либо кристаллокластические туфы, т.е. фрагменты эффузивных пород и порфировых вкрапленников, сцементированных вулканическим материалом того же состава. Среди порфировых вкрапленников преобладает не калиевый полевой шпат, а кислый плагиоклаз и кварц; также кварц доминирует в основной массе, возможно, это результат вторичного окварцевания. Основная масса породы обогащена пылевидными включениями рудного минерала. Таким образом, по петрографической классификации коргонский порфир соответствует риолитам или плагиориолитам.

Для интерпретации результатов приближенно-количественного химического анализа наиболее информативной оказалась тройная диаграмма в координатах  $\text{SiO}_2$ – $\text{Fe}_2\text{O}_3$ – $\text{K}_2\text{O}$  (на рисунке приведена ее часть вблизи вершины  $\text{SiO}_2$ ).



**Рис.** Составы изученных образцов на тройной диаграмме  $\text{SiO}_2$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{K}_2\text{O}$ . Кружки – вазы из Петергофа, треугольники – ваза и образец шведского порфира из Горного музея, крестики – образцы коргонского порфира из Горного музея

Как видно на диаграмме, точки, отвечающие изученным изделиям (как из Петергофа, так и из Горного музея) образуют достаточно тесное компактное поле, в который попадает и взятый для сравнения образец шведского порфира. Для изделий из Петергофа характерно чуть большее содержание железа; в обеих выборках отмечаются схожие вариации по кремнию и калию. Обе эти особенности можно объяснить фаціальными различиями горных пород внутри единого месторождения природного камня. Точки образцов коргонского порфира также образуют единое (хотя и менее компактное) поле, которое почти не перекрывается с полем точек шведских порфиров. Они отличаются более высоким содержанием кремния и более низким – калия, содержание железа варьирует в широких пределах.

Учитывая особенности формы, отделки и декоративного оформления изученных ваз, как еще один независимый признак, можно сделать вывод, что все четыре изделия представляют собой продукцию Эльфдаленской мануфактуры, а использованный в них природный камень – шведский порфир с одного и того же месторождения (скорее всего, гора Блюберг, Швеция) (подробнее см., Булах, 2015). Предложенная методика исследования, как и в случае с изделиями из яшм, показала свою эффективность; в дальнейшем она может быть дополнена, как еще одним признаком, цветовыми характеристиками горных пород.

### **Список литературы**

Петров Д.А., Боровкова Н.В. Опыт неразрушающего исследования яшм и яшмоподобных пород в музейных коллекциях // Материалы XIII Съезда Российского минералогического общества «Минералогия во всем пространстве сего слова: Проблемы развития минерально-сырьевой базы и рационального использования минерального сырья» и Федоровской сессии. Том 2. Санкт-Петербург: ЛЕМА. 2021. с. 188–190.

Borovkova N., Machevariani M. Identifying the Decorative Stone from the Mining Museum's Collection: First results // 14<sup>th</sup> International Congress for Applied Mineralogy (ICAM2019). Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. 2019. P. 475 – 478.

Булах А.Г. «...От вазы гранитной до двери дворца...»: Эльфдаленская порфиновая мануфактура и ее вазы в Петербурге. СПб. Санкт-Петербургский государственный университет, 2015. 128 с.

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ НОВОЙ УНИКАЛЬНОЙ ПЕЩЕРЫ  
«ЧЕРНЫЙ КОТ» В МРАМОРАХ ЛИПОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ  
(СВЕРДЛОВКАЯ ОБЛАСТЬ)

**Попов М.П.**<sup>1</sup> (porovm1@yandex.ru), **Пахотин С.А.**<sup>2</sup> **Сергушин А.В.**<sup>3</sup>, **Демина Л.А.**  
(lubusia2208@mail.ru)<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Уральское отделение. Уральский государственный горный университет,

<sup>2</sup>Свердловское отделение РГО, Городской клуб спелеологов СГС, <sup>3</sup>Природно-минералогический заказник «Режевской»

MINERALOGICAL FEATURES OF THE NEW UNIQUE CAVE “BLACK CAT” IN THE  
MARBLE OF THE LIPOVSKOYE DEPOSIT (SVERDLOVKA REGION)

**Popov M.P.**<sup>1</sup>, **Pakhotin S.A.**<sup>2</sup> **Sergushin A.V.**<sup>3</sup>, **Demina L.A.**<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ural Branch. Ural State Mining University, <sup>2</sup>City Speleologists Club SGS, <sup>3</sup>Natural and Mineralogical Reserve “Rezhevskoy”

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.120>

История изучения этой удивительной пещеры началась 3 октября 2020 года. Тогда в ходе спелео-подводной экспедиции, членами Свердловского отделения РГО, членами СГС (Городской Спелеосекции) под руководством Сергея Пахотина в Природно-минералогическом заказнике «Режевской» были обследованы затопленные карьеры, которые находились на территории знаменитого Липовского месторождения силикатных руд никеля (Режевской городской округ, Свердловская область). От сотрудников заказника спелеологи узнали, что недалеко в борту вскрылась полость. При дальнейшем детальном обследовании удалось выяснить, что в мраморах, обнажающихся в северо-западном борту карьера № 5 открыта настоящая пещера. На момент находки это была 4-я пещера в России, образовавшаяся непосредственно в мраморах. Пещера получила название «Черный кот» по красивому петроглифу природного генезиса в одном из гротов и занесена в всероссийский кадастр VII-2-1-2С-1 п. Черный кот. СГС-2022. В настоящее время, после детального обследования пещера имеет длину 106 метров и является третьей по протяжению среди подобных уральских объектов в мраморах. Пещера интересна и уникальна встреченными в ней породами и минеральными образованиями, которые были детально изучены как на самом объекте, так в лаборатории членами Уральского отделения РМО.

Изучение геологических образцов из пещеры «Черный кот», проводилось в лаборатории НИИЛ ВСПиР УГГУ. Минералы были изучены с помощью сканирующего электронного микроскопа VEGA LMS с энергодисперсионной приставкой Xplore 30 (ФГБОУ ВО УГГУ НИИЛ ВСПиР, аналитик Л.А. Демина), оптической микроскопии, на поляризационном микроскопе Olympus BX61 с программным комплексом «МинералС7» и рентгеноструктурном анализаторе ADANI PowDiX 600, методом порошковой рентгеновской дифрактометрии.

С геологической позиции пещера «Черный кот» расположена на территории Липовской геотехногенной системы, в которую входят четыре отработанных карьера, отвалы вскрышных пород, карьерные озера. Геологическое строение района имеет разнообразное геологическое строение и сложную историю образования. Основу всей системы составляет мурзинская свита (PR<sub>2</sub> – C<sub>1</sub>), сформированная около 560–540 млн лет назад, которая включает в свой состав гнейсы, мраморы, слюдисто-кварцевые сланцы, составляющие метаморфическую толщу, образованную под воздействием регионального и контактового метаморфизма. Далее 350–340 млн лет назад произошло

внедрение ультраосновных пород (дуниты, перидотиты) Возраст гипербазитовых массивов – нижнекарбонный. Позднее (300–290 млн лет) произошло внедрение жильных образований, которые представлены средне- и крупнозернистыми пегматоидными гранитами, аплитами, диоритами, кварцевыми диоритами. В верхнетриасово-нижнеюрское время (201–190 млн лет назад) произошло формирование первичных кор, карстовых пещер и воронок, и почти одновременное заполнение карстовых пустот рыхлыми продуктами верхних зон выветривания. В районе нахождения пещеры значительно развита трещинная тектоника, которая развита во всех породах (Кецко, 1996).

При изучении образцов, собранных в пещере «Черный кот» были встречены минералы, которые можно было разделить на три отдельные группы.

- *реликтовые* – минералы которые появились до образования пещеры;
- *привнесенные* – минералы, которые были привнесены в пещеру из соседних вмещающих пород;
- *новообразованные* – минералы, которые образовались в пещере в результате происходящих в ней процессов.

**Реликтовые минералы** составляют фрагменты горных пород, встреченных в пещере. *Микроклин, плагиоклаз, мусковит, биотит* – слагают небольшие жилы крупнозернистого пегматоидного гранита, которые были обнаружены в средней части пещеры в массе мраморов, в гроте «Режевском». *Кальцит, доломит, халцедон* – слагают многочисленные выходы мраморов, в которых образовалась сама пещера «Черный кот». *Мусковит, фуксит, кварц, корунд, амфиболы* – обнаружены в метасоматических жильных образованиях, встреченных в мраморах в дальней части пещеры около грота «Гордости». Отдельно, хотелось бы отметить находку розоватого корунда в одной из стенок пещеры, в месте контакта среднезернистых мраморов и метасоматических жильных образований (кварц-фуксит-мусковитовой жилки). Позднее зерно розового корунда было обнаружено в одной из шлиховых проб, отобранной со дна пещеры.

**Привнесенные минералы** встречаются в основном, в шлиховом материале, взятом в небольших углублениях в нижней части пещеры, в придонной части небольших луж и углублений «Зимнего хода». В качестве привнесенных минералов диагностированы *кварц, пирит, хромит, магнетит, ильменит*.

**Новообразованные минералы** диагностированы в новообразованиях, которые были обнаружены на дне и стенках пещеры. Это чаще всего конкреции и секрети, которые состоят из окислов и гидроокислов железа и марганца (лимонит, гематит, манганит), сульфид железа (марказит), каолинит.

Дальнейшее исследование пещеры «Черный кот» продолжается. Многочисленные данные указывают, что пещера имеет шансы стать самой протяженной в России и уникальным природным объектом России.

*Исследование проведено в рамках реализации федеральной программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» (ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»).*

### Список литературы

1. Кецко О.Г. Техногенез Липовского месторождения силикатного никеля (Средний Урал). Автореф. дисс... кандидата геол.-мин. наук. Екатеринбург. 1996. 23 стр.

ФОСФАТНАЯ ЛЕТОПИСЬ ОСАДКОВ ДЕНИСОВОЙ ПЕЩЕРЫ:  
МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩИЕ ПРОЦЕССЫ И АРХЕОЛОГИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ

Сокол Э.В.<sup>1</sup> (sokol\_ag@mail.ru), Козликин М.Б.<sup>2</sup>, Кох С.Н.<sup>1</sup>, Некипелова А.В.<sup>1</sup>,  
Кулик Н.А.<sup>2</sup>, Шуньков М.В.<sup>2</sup>

Западно-Сибирское отделение. <sup>1</sup>Институт геологии и минералогии СО РАН, <sup>2</sup>Институт археологии и этнографии СО РАН

PHOSPHATE RECORDS IN THE SEDIMENTS OF DENISOVA CAVE:  
MINERALFORMING PROCESSES AND ARCHAEOLOGICAL IMPORTANCE

Sokol E.V.<sup>1</sup>, Kozlikin M.B.<sup>2</sup>, Kokh S.N.<sup>1</sup>, Nekipelova A.V.<sup>1</sup>, Kulik N.A.<sup>2</sup>, Shunkov M.V.<sup>2</sup>

Western Siberian Branch. <sup>1</sup>Institute of Geology and Mineralogy Siberian Branch RAS,

<sup>2</sup>Institute of Archaeology and Ethnography Siberian Branch RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.121>

Пещеры отличают уникальные обстановки седиментации, диагенеза осадков и минералообразования. Подземные карстовые полости являются естественными ловушками осадочного материала, тип которого может меняться в ответ на изменения климата, географических условий, сейсмичности и биотической активности обитателей пещеры, включая человека. Сюда резко ограничен доступ света, вследствие чего угнетена фотосинтезирующая биота (за исключением предвходовых пространств) и процессы почвообразования, а сами осадки консервируются при минимальных колебаниях температуры и влажности. Однако диагенез пещерных осадков способен радикально изменить их состав и структуру, исказить исходную стратиграфию и вызвать смещение артефактов и органических останков. В результате реакционных взаимодействий между компонентами слоя (минеральными и биогенными) изменяется объем первичного осадка, уничтожается исходная и появляется ложная слоистость реакционной природы, литологические границы «стираются», уступая место поверхностям геохимических барьеров. Другим важнейшим следствием изменений химизма среды в осадке является консервирующее либо разрушающее действие реагентов на органические материалы, включая археологически значимые (Shahack-Gross et al., 2004; Karkanis, 2010). Эти изменения необходимо распознавать и учитывать, чтобы избежать ошибочной интерпретации осадочной летописи. Для целей археологии особую значимость имеют хемогенные фосфатные образования, поскольку доминирующим источником фосфора в пещерных осадках являются живые организмы (включая человека), их ткани, кости и продукты метаболизма. В пещерах обнаружено около 60 минералов, содержащих группы  $(\text{PO}_4)^{3-}$  и/или  $(\text{HPO}_4)^{2-}$  (Onac, Forti, 2011; Sokol et al., 2022).

Процессы преобразования пещерных осадков и заключенных в них артефактов и костного материала в зоне действия кислотных фосфатных «протечек» были охарактеризованы нами на материале Денисовой пещеры – опорного объекта изучения древнейшей истории Северной и Центральной Азии (Деревянко и др., 2003). Разнообразная фосфатная минерализация (9 видов) была обнаружена в слоях 6–11.2 разреза голоценовых – позднплейстоценовых осадков восточной галереи (Шуньков и др., 2018; Sokol et al., 2022). Были выявлены два главных источника фосфора, ответственные за его аномальные содержания фосфора в отложениях Денисовой пещеры (до 33 мас.%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) – гуано насекомоядных летучих мышей и костный материал, интенсивно растворявшийся при взаимодействии с органическими кислотами. Процессы кислотного дренажа создали в разрезе осадков Денисовой

пещеры профиль распределения аутигенных фосфатов Ca, Mg, K, Al, Fe мощностью около 130 см. Их набор в конкретных слоях был задан кислотностью среды ( $3 < \text{pH} \leq 8$ ) и типом осадка (карбонатный, алюмосиликатный и смешанный). В верхах зоны «фосфатных протечек» фосфор был иммобилизован лишь частично в форме устойчивых в кислых средах ардеалита, таранакита, и лейкофосфита. Ниже их сменяют витлокит, брушит и даллит ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3(\text{OH})$ ), устойчивые в слабокислых и нейтральных обстановках. Здесь же впервые в природной среде нами была обнаружена фаза ( $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). Основная масса фосфора мигрировала вниз с частично нейтрализованными растворами и была осаждена в форме апатита и брушита (> 50 мас. % суммарно) на естественном геохимическом барьере слоя 11.1. Это горизонт, содержащий глыбовый материал известняков, нейтрализовал кислотный потенциал «фосфатных протечек», предотвратив тем самым уничтожение уникальных археологических материалов, заключенных в слое 11.2 (включая костные остатки неандертальцев и денисовского человека).

### **Выводы**

В осадках Денисовой пещеры обнаружен профиль аутигенных фосфатов с уникальным набором геохимических и минералогических «меток». Реконструированы отвечающие ему археологически-значимые события. Фосфаты впервые использованы как индикаторы условий пещерной палеосреды на территории с холодным климатом.

Формирование фосфатного профиля явилась следствием биodeградации горизонтов гуано насекомоядных летучих мышей (с исходной мощностью > 2 м), сопровождавшейся продукцией органических кислот. Положение этих протогозонтов в низах голоценовой части разреза Денисовой пещеры было реконструировано на базе минералого-геохимических маркеров: (i) тонкие прослойки частично деградировавшего органического материала, богатого N (до 7.9 мас. %), S (до 3.5 мас. %),  $\text{P}_2\text{O}_5$  (11–33 мас. %), Zn (1200–3000 ppm), Cu (500–1800 ppm); (ii) фрагменты хитина насекомых; (iii) аномальное обогащение осадков S, P, Zn, Cu; (iv) ассоциация ардеалит ± таранакит ± лейкофосфит.

С высокой вероятностью в период формирования осадков 6, 7 и 8 слоев, в Денисовой пещере обитали крупные колонии летучих мышей, а люди не использовали эти пространства. Этот временной интервал ограничивают датировки осадков кровли 8 и 5 слоев ( $^{14}\text{C}$  даты 7700 и 4500 лет назад) (Деревянко и др., 2003).

Анализ «фосфатной летописи» Денисовой пещеры позволяет квалифицировать захороненный костный материал по степени его сохранности, что принципиально важно при выборе объектов для анализа древней ДНК. Вероятность обнаружения сохранных археологически-значимых материалов в слоях, глубоко затронутых кислотным дренажем, минимальна и существует лишь в узкой полосе, примыкающей к стенам пещеры.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 22–28–00049).*

### **Список литературы**

Деревянко А.П., Шуньков М.В., Агаджанян А.К. и др. Природная среда и человек в палеолите Горного Алтая. Н.: Изд-во ИАЭТ СО РАН. 2003. 448 с.

Шуньков М.В., Кулик Н.А., Козликин М.Б., Сокол Э.В., Мирошниченко Л.В., Ульянов В.А. Фосфатная минерализация плейстоцен-голоценовых отложений восточной галереи Денисовой пещеры // ДАН. 2018. Т. 478(3). С. 318–322.

Karkanias P. Preservation of anthropogenic materials under different geochemical processes: a mineralogical approach // Quater. Int. 2010. Vol. 214 (1–2). P. 63–69.

ВКЛАД КАМЕНОТЕСА-ВАЯТЕЛЯ САМСОНА СУХАНОВА  
В КАМЕННОЕ УБРАНСТВО САНКТ-ПЕТЕРБУРГА

**Столбова В.П.** (rugosamuseum@yandex.ru)

Отдел истории и культуры Северо-Западного региона Культурно-исторического центра  
«Светоч»

CONTRIBUTION OF STONECUTTER-SCULPTOR SAMSON SUKCHANOV  
IN THE STONE DECORATION OF ST. PETERSBURG

**Stolbova V.P.**

Department of History and Culture of the Northwest Region Cultural and historical center  
«Svetoch»

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.122>

В 2023 г. исполняется 320 лет со дня основания Санкт-Петербурга, 250 лет Санкт-Петербургскому горному университету и 255 лет со дня рождения каменотеса Самсона Ксенофонтовича Суханова. «Дней Александровых прекрасное начало» ознаменовалось созданием в Санкт-Петербурге парадных архитектурно-художественных ансамблей в стиле классицизма, определивших его неповторимое лицо. Над созданием каменного убранства имперской столицы трудились тысячи русских мастеровых, переводивших в камень чертежи и модели зодчих и ваятелей. Одним из них был Самсон Ксенофонтович Суханов, чье имя стало известным благодаря публикациям его современников.

В результате многолетних изысканий в фондах 20 архивов и музеев 8 городов России изучено в полном объеме творчество Самсона Суханова и оценен его вклад в формирование облика Северной столицы в эпоху ампира. Талантливый каменотес-ваятель приложил руку к сооружению 28-ми архитектурных и скульптурных памятников в Северной столице, многие из которых вошли в Свод объектов культурного наследия России. Его артель принимала участие в создании узнаваемых во всем мире символов Санкт-Петербурга, таких, как ансамбль Стрелки Васильевского острова, здания Горного кадетского корпуса, Казанского и Исаакиевского соборов.

Первым значимым этапом в творчестве мастера стало его участие в строительстве Казанского кафедрального собора по проекту А.Н. Воронихина. Самсон Суханов был определен главным приказчиком над каменотесами. В течение 3-х лет до 500 каменотесов под его надзором обрабатывали цельные колонны из морского финского гранита (гранита рапакиви), выломанные на о. Сорвали в имении Л.Г. фон Николаи. К 1 января 1806 г. все 56 колонн были поставлены внутри собора, разделив пространство на три нефа. Установка такого большого количества цельных гранитных колонн высотой 12,5 аршин и весом 1 500 пудов проводилась в России впервые.

Одновременно возводилась наружная колоннада храма из пудостского камня (известкового туфа), добывавшегося на ломке в мызе Новая Скворица у деревни Пудость под Гатчиной. Под руководством Суханова к 1 января 1808 г. 138 колонн, полуколонн и трехчетвертных колонн с капителями были обработаны и установлены в 2-х крыльях полуциркульной колоннады перед северным фасадом, 3-х портиках и 2-х проездах Казанского собора. Каждая колонна высотой 14.5 аршин собиралась из нескольких блоков с прокладками из «рольного свинца» и отделялась каннелюрами. Коринфская капитель вырезалась из 3-х кусков камня (РГИА, 1808).

В последующие годы производилась отделка интерьеров собора. Каменотесом были выполнены из шокшинского кварцита цоколь и ступени солеи, Императорского

места и проповеднической кафедры. Мастер украсил Императорское место двумя консолями сложной резьбы вместо перил, фризом с арабеском, карнизом с порезками и двумя фигурками херувимов из рускеальского мрамора (РГИА, 1808–1809). Из олонецкого мрамора им сооружена кафедра и вырезаны украшения для подкупольных столбов. Его артелью настланы мозаичные полы в виде ковров с геометрическими узорами из тысяч плиток из тивдийского и рускеальского мраморов, шокшинского кварцита и шунгитового сланца. В 1811 г. С. Суханову за его заслуги была пожалована золотая медаль «За усердие».

В 1807–1810 гг. Суханов участвовал в сооружении здания Горного кадетского корпуса по проекту А.Н. Воронихина на набережной Невы Васильевского острова. Мастер принял на себя поставку пудостского туфа и большую часть каменотесных работ. Рабочие его артели изготовили 12-ть колонн для портика здания. Колонны собирались из блоков пудостского камня и прокладных кругов из путиловской плиты между ними, скреплявшихся между собой скобами и заливавшихся свинцом. После чего они обрабатывались снаружи канеллюрами. К колоннам мастером высечены 12 капителей из пудостского туфа. Из путиловской плиты каменотесами был произведен цоколь здания.

В мае 1809 г. с Самсоном Сухановым был заключен контракт на поставку и грубую обтеску пудостского камня, предназначавшегося для двух скульптурных групп у портика здания, барельефов на фризах главного фасада и государственного герба для фронтона здания (ЦГИА СПб, 1809). Подрядчик поставил в мастерские не менее 64-х кусков. Колоссальные изваяния, высеченные мастером по моделям скульпторов В.И. Демут-Малиновского и С.С. Пименова, собирались из нескольких блоков, скрепленных между собой пиронами и скобами. К осени 1810 г. скульптурные группы «Похищение Прозерпины Плутоном» и «Геркулес, удушающий Антея» заняли свои места по сторонам парадной лестницы. Фризы украшены барельефами «Аполлон, приходящий к Вулкану за своей колесницей» и «Венера, требующая от Вулкана доспехи Марса», выполненными Сухановым по моделям Демут-Малиновского.

В эти же годы сухановская артель успевала вести каменотесные работы при сооружении грандиозного ансамбля Стрелки Васильевского острова по проекту архитектора Ж.-Ф. Тома де Томона. Каменотесами артели облицованы стены стилобата Биржи и «одеты в гранит» набережные по всему периметру Стрелки. Центральным звеном гранитной оправы Стрелки стала двухъярусная подковообразная набережная на намывной территории перед Биржей, предназначавшаяся для устройства пристани морского порта. В 1807–1808 гг. из блоков розового гранита была сложена полуциркулярная подпорная стенка с парапетом, украшенная символическим гротом в виде арки и 12-ю львиными масками из серого гранита. Парапеты спусков к пристани, огибающих стенку с наружной стороны, завершили два гранитных шара.

Перед Биржей по сторонам полукруглой площади в 1810 г. Сухановым возведены две Ростральные колонны, символизировавшие морские победы России и служившие маяками. Базы колонн вытесаны из серовато-розового гранита, а ступенчатое основание – из серого гранита. Фусты колонн сложены из пудостского туфа и кирпича. У подножия каждой колонны установили по 2 фигуры, олицетворяющие великие русские реки «Неву» и «Волхов», «Волгу» и «Днепр». Скульптуры высечены из пудостского туфа по моделям скульпторов Ж. Тибо и Ж. Камберлена С. Сухановым. Именно «за создание фигур к маякам» его наградили почетным кафтаном (РГИА, 1826–1831).

Затем пришел черед возведения четвертого по счету здания Исаакиевского собора по проекту О. Монферрана. Ни один подрядчик, кроме Самсона Суханова, не рискнул взяться за выломку из розового финского гранита цельных колонн для

портиков храма. Ведь еще никто в России не вырубал таких колоссальных гранитных монолитов – высотой 17 метров и весом в 114 тонн. В 1819 г. с мастером был подписан контракт на изготовление и доставку 36 колонн (РГИА, 1819–1822). Первые попытки выломки огромных монолитов по разработанному Сухановым способу были им предприняты в собственной ломке Вилькиля в бухте Виролахти Финского залива. Достигнув успеха, он продолжил добывать их в казенной каменоломне на мысе Хайлиниemi в той же бухте. Способом Суханова заинтересовались в Европе. Во время посещения гранитных ломок в 1820 г. прусским принцем Карлом, Суханову было поручено показать ему, как откалывать от скалы монолиты для колонн (РГИА, 1819). По его методу добыта Александровская колонна, воздвигнутая в 1834 г. на главной площади Санкт-Петербурга.

Таким образом, благодаря мастерству каменотесов, таких, как Самсон Суханов, исторический центр Санкт-Петербурга, оделся в мрамор и гранит и принял неповторимый «строгий, стройный вид», воспетый русским поэтом А.С. Пушкиным.

### **Список литературы**

- РГИА. Ф. 472. Оп. 12. Д. 68. 1826 – 1831. Л. 117 об., 122.
- РГИА. Ф. 817. Оп. 1. Д. 685. 1808. Л. 3.
- РГИА. Ф. 817. Оп. 1. Д. 688. 1808 – 1809. Л. 132 об., 134.
- РГИА. Ф. 1311. Оп. 1. Д. 44. 1819 – 1822. Л. 1 об. – 4 об.
- РГИА. Ф. 1311. Оп. 1. Д. 46. 1819. Л. 51.
- ЦГИА СПб. Ф. 963. Оп. 1. Д. 1949. Ч. 1. 1809. Л. 18.

**МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ  
КРИСТАЛЛОГРАФИЯ И  
КРИСТАЛЛОХИМИЯ.  
НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ**



## ТЕРМИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ШАЙРЕРИТА И ГАЛЕИТА

Авдонцева М.С.<sup>1</sup> (m.avdontceva@spbu.ru), Золотарев А.А. мл.<sup>1</sup>, Касаткин А.В.<sup>2</sup>,  
Золотарев А.А.<sup>1</sup>, Кривовичев С.В.<sup>1,3</sup>

Санкт-Петербургское отделение. <sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет  
Московское отделение. <sup>2</sup>Минералогический музей им. Е.А. Ферсмана РАН  
Кольское отделение. <sup>3</sup>ФИЦ Кольский научный центр РАН

## THERMAL EVOLUTION OF SCHAIRERITE AND GALEITE

Avdontceva M.S.<sup>1</sup>, Zolotarev A.A. Jr.<sup>1</sup>, Kasatkin A.V.<sup>2</sup>, Zolotarev A.A.<sup>1</sup>,  
Krivovichev S.V.<sup>1,3</sup>

Saint Petersburg Branch. <sup>1</sup>Saint Petersburg State University  
Moscow Branch. <sup>2</sup>Fersman mineralogical museum RAS  
Kola branch. <sup>3</sup>Kola Science Centre RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.123>

Методами рентгеноструктурного анализа и высокотемпературной монокристаллической терморентгенографии были уточнены кристаллические структуры, а также изучено термическое поведение и пределы устойчивости двух редких сульфатов натрия с дополнительными анионами фтора и хлора – галеита,  $\text{Na}_{15}(\text{SO}_4)_5\text{F}_4\text{Cl}$  и шайрерита  $\text{Na}_{21}(\text{SO}_4)_7\text{F}_6\text{Cl}$ . Оба данных минерала впервые описаны в эвапоритовых отложениях озера Серлс (Сан-Бернардино, Калифорния, США) (Foshag, 1931; Pabst et al., 1955).

Галеит и шайрерит кристаллизуются в тригональной сингонии, пространственная группа  $P31m$  (галеит:  $a = 12.1846(2)$ ,  $c = 13.9447(3)$  Å,  $V = 1792.93(6)$  Å<sup>3</sup> ( $R_1 = 0.034$ ); шайрерит:  $a = 12.1859(3)$ ,  $c = 19.3080(6)$  Å,  $V = 2483.04(12)$  Å<sup>3</sup> ( $R_1 = 0.035$ )). В основе кристаллической структуры как галеита, так и шайрерита лежит каркас, состоящий из чередующихся фтор- и хлор-центрированных октаэдров  $[\text{FNa}_6]$  и  $[\text{ClNa}_6]$ , связанных через общие вершины и грани, в полостях каркаса располагаются тетраэдры  $\text{SO}_4$ . Галеит и шайрерит могут быть отнесены к минералам с антиперовскитовым типом структуры, политипы  $5H$  и  $7H$ , соответственно (Krivovichev, 2008).

Термическое поведение данных минералов было изучено в температурном диапазоне 300–750 К. Кристаллическая структура галеита стабильна до 600 К, расчет коэффициентов тензора термического расширения показал, что структура расширяется анизотропно и максимальное термическое расширение наблюдается параллельно модулям анион-центрированных октаэдров ( $\alpha_{11} = 19.3$ ,  $\alpha_{33} = 42.6$ ,  $\alpha_v = 81.3$  (500 К) ( $\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ )).

В случае шайрерита было установлено, что данный минерал имеет по крайней мере две полиморфных модификации. Низкотемпературная фаза стабильна до температуры 500 К и, далее при температуре 600 К образуется новая высокотемпературная модификация, которая кристаллизуется в пространственной группе  $P-3m1$ ,  $a = 7.071(2)$ ,  $c = 19.597(2)$  Å,  $V = 848.66(5)$  Å<sup>3</sup>, данный переход обратим. Кристаллическая структура высокотемпературной фазы шайрерита стабильна до температуры 750 К. Кристаллические структуры обеих модификаций расширяются анизотропно и максимальное термическое расширение наблюдается параллельно оси  $c$ , вдоль которой вытянуты антиперовскитовые модули.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-77-00042, <https://rscf.ru/project/22-77-00042/>. Исследования проведены с использованием оборудования РЦ РДМИ Научного парка СПбГУ.*

### **Список литературы**

Foshag W.F. Schairerite, a new mineral from Searles Lake, California // American Mineralogist. 1931. Vol. 16. P. 133–139.

Pabst A., Sawyer D. L., Switzer G. Galeite, a new mineral from Searles Lake, California // Geological Society of America Bulletin. 1955. Vol. 66. P. 1658–1659.

Krivovichev S.V. Minerals with antiperovskite structure: a review // Zeitschrift für Kristallographie. 2008. Vol. 223. P. 109–113.

## АМГАИТ – ТЕЛЛУРАТ ТАЛЛИЯ, $Tl_2TeO_6$ – НОВЫЙ МИНЕРАЛ

**Анисимова Г.С.<sup>1</sup>(gsanisimova1952@mail.ru), Касаткин А.В.<sup>2</sup>, Нестола Ф.<sup>3</sup>,  
Плашил Я.<sup>4</sup>, Сейкора И.<sup>5</sup>, Шкода Р.<sup>6</sup>, Соколов Е.П.<sup>7</sup>, Кондратьева Л.А.<sup>1</sup>,  
Кардашевская В.Н.<sup>1</sup>.**

Якутское отделение.<sup>1</sup>Институт геологии алмаза и благородных металлов СО  
РАН.

Московское отделение.<sup>2</sup>Минералогический Музей им А.Е.Ферсмана РАН,<sup>3</sup>  
Университет г. Падуя,<sup>4</sup>Институт физики, г. Прага,<sup>5</sup>Национальный музей, г. Прага,  
<sup>6</sup>Университет Масарикова,<sup>7</sup>АО «Якутскгеология»

## AMGAITE - THALLIUM TELLURATE, $Tl_2TeO_6$ - NEW MINERAL

**Anisimova G.S.<sup>1</sup>, Kasatkin A.V.<sup>2</sup>, Nestola F.<sup>3</sup>, Plášil J.<sup>4</sup>, Sejkora J.<sup>5</sup>, Škoda R.<sup>6</sup>,  
Sokolov E.P.<sup>7</sup>, Kondratieva L.A.<sup>1</sup>, Kardashevskaja V.N.<sup>1</sup>**

Yakutian Branch. <sup>1</sup>Metal Geology Institute, Diamond and Precious SB RAS  
Moscow Branch. <sup>2</sup>Fersman Mineralogical Museum,

<sup>3</sup>Università di Padova, <sup>4</sup>Institute of Physics ASCR, Prague, <sup>5</sup>National Museum,  
Prague, <sup>6</sup>Masaryk University, <sup>7</sup>Russian Geological Survey “Yakutskgeologiya”

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.124>

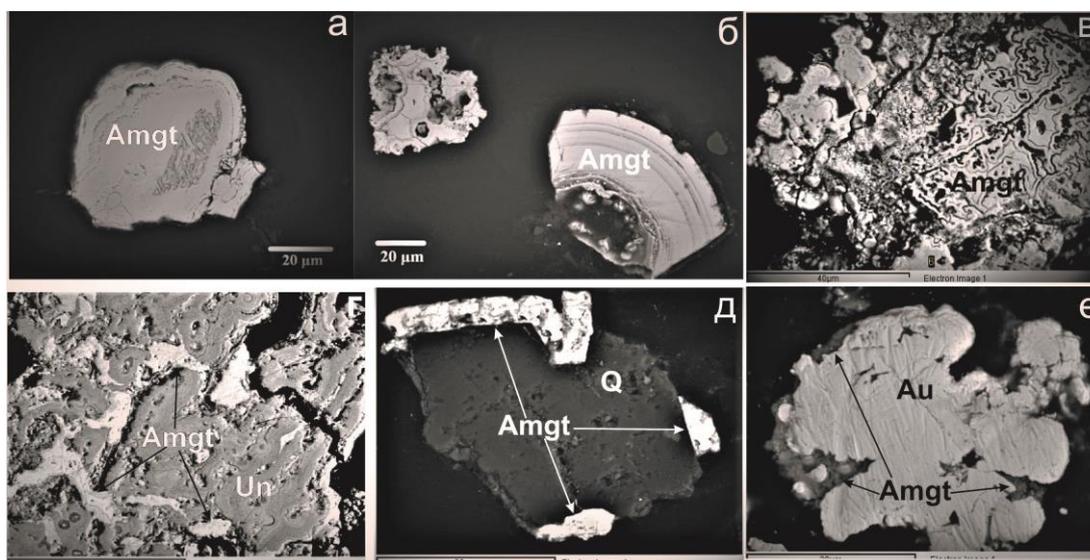
Коллективом авторов открыт новый минерал, теллурад таллия – *амгаит*,  $Tl_2TeO_6$  (Kasatkin et al., 2022). Найдено первое в мире природное соединение таллия с теллуриом.

Амгаит обнаружен в Хохойском золоторудном месторождении, расположенном в 120 км к западу от города Алдана, в верхнем течении ручья Хохой, правого притока реки Амга, в Алданском районе Республики Саха (Якутия), и назван в честь красавицы реки Амга. Минерал отмечен в сильно лимонитизированных глинисто-песчаных образованиях, содержащих многочисленные обломки первичных руд и вмещающих пород, заполняющих карстовые полости.

Физико-химические свойства амгаита изучены в лабораториях ИГАБМ СО РАН, Минералогического Музея им А.Е.Ферсмана РАН, Университета г. Падуя Италии, Института физики и Национального музея (оба – г. Прага) и Университета Масарикова г. Брно из Чехии. Теллурад таллия образует мелкозернистые ритмично-зональные агрегаты размером до 0,05 мм, прожилки в непоименованном антимонате таллия, каймы вокруг кварца и золота (рисунок). Кристаллизуется в тригональной сингонии. Цвет минерала от очень темного красновато-коричневого до черного. Твердость (по шкале Мооса): примерно 1.5–2. Хрупкий. Излом раковистый. Рентгенограмма идентична синтетическому аналогу, главные линии порошковой рентгенограммы: 3.352 (100) (111), 3.063 (15) (201), 2.619 (49) (300), 2.065 (18) (221), 1.804 (28) (302), 1.697 (8) (321), 1.625 (9) (411). Химический состав: MgO 0.43, CaO 1.62, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.25, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.16, Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 66.27, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 3.48, TeO<sub>3</sub> 27.31 (таблица). Идеальная формула химического соединения –  $Tl_2TeO_6$ . Амгаит встречается совместно с самородным золотом и другими минералами таллия: авиценнитом, вейсбергитом, а также с неидентифицированными карбонатами и антимонатами и кварцем (см. рис).

Очень сильные окислительные условия привели к тому, что и Tl, и Te достигли в амгаите своих высших валентных состояний: +3 и +6 соответственно (Kasatkin et al., 2022). Амгаит является лишь четвертым минералом, содержащим  $Tl^{3+}$  в качестве видоопределяющего элемента, после авиценнита  $Tl_2O_3$ , обнаруженного также на Хохойском месторождении, и двух эндемичных минералов из фумарол вулкана

Толбачик, также известных своими экстремально окислительными условиями: хризоталлита  $K_6Cu_6Ti^{3+}Cl_{17}(OH)_4 \cdot H_2O$  (Pekov et al., 2015) и калиталлита  $K_3Ti^{3+}Cl_6 \cdot 2H_2O$  (Pekov et al., 2017).



**Рис.** Формы выделения амгаита и его ассоциация с другими минералами : а-б – зональные агрегаты, в – ритмично-зональные индивиды, г – прожилки амгаита в неидентифицированном антимонате таллия, д – каймы амгаита вокруг кварца, е – тесная ассоциация самородного золота и амгаита. Amgt – амгаит, Au – самородное золото, Un – неидентифицированный антимонат таллия, Q – кварц.

**Табл.** Химический состав амгаита (Kasatkin et al., 2022)

Компоненты	Мас.%	Вариации	Стандартное отклонение	Стандарты
MgO	0.43	0.31–0.53	0.10	pyrope
CaO	1.62	1.50–1.69	0.09	fluorapatite
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.25	0.18–0.35	0.07	rhodonite
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.16	0.13–0.19	0.02	hematite
Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	66.27	64.68–67.12	0.98	Tl(Br,I)
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.48	2.11–5.74	1.51	Sb
TeO <sub>3</sub>	27.31	26.10–28.87	0.97	HgTe
Сумма	99.52			

*Работа выполнена по госзаданию ИГАБМ СО РАН*

### Список литературы

Kasatkin, Anatoly V., Galina S. Anisimova, Fabrizio Nestola, Jakub Plášil, Jiří Sejkora, Radek Škoda, Evgeniy P. Sokolov, Larisa A. Kondratieva, and Veronika N. Kardashevskaja Amgaitite,  $Tl^{3+}_2Te^{6+}O_6$ , a New Mineral from the Khokhoyskoe Gold Deposit, Eastern Siberia, Russia // Minerals. 2022. Vol.12. N 9. P. 1064.

Pekov I.V., Zubkova N.V., Belakovskiy D.I., Yapaskurt V.O., Vigasina M.F., Lykova I.S., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Y. Chrysothallite  $K_6Cu_6Ti^{3+}Cl_{17}(OH)_4 \cdot H_2O$ , a new mineral species from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia // Miner. Mag. 2015. Vol. 79. 365–376.

Pekov I.V., Krzhizhanovskaya M.G., Yapaskurt V.O., Belakovskiy D.I., Sidorov E.G. Kalithallite, IMA 2017-044. CNMNC Newsletter No. 39, October 2017, page 1280 // Miner. Mag. 2017. Vol. 81. P. 1279–1286

## ИНТРИГУЮЩАЯ КИНЕТИКА РОСТА КРИСТАЛЛОВ ГЕЛИЯ

**Асхабов А.М.** (askhabov@geo.komisc.ru)

Сыктывкарское отделение. Институт геологии им. академика Н.П. Юшкина  
ФИЦ Коми НЦ УрО РАН

## INTRIGUING KINETICS OF THE HELIUM CRYSTALS GROWTH

**Askhabov A.M.**

Syktvkar Branch. Yushkin Institute of Geology FRC Komi Science Centre Ural Branch RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.125>

Главная интрига в кинетике роста кристаллов гелия по данным В.Л. Цымбаленко (2015) связана с резким скачкообразным увеличением скорости роста на два – три порядка с ростом пересыщения. При этом совокупность экспериментально установленных фактов не позволяет объяснить взрывоподобный рост кристаллов процессами на поверхности растущего кристалла. Поскольку рост кристаллов происходит при температурах ниже точки сверхтекучего перехода, то и влияние транспортных процессов на кинетику роста должно быть ничтожно малым. Кроме того, оказались неубедительными и предположения о переходе кристалла в особую аномальную фазу с изменением условий роста.

Вместе с тем действительно удивительные особенности роста граней кристалла гелия могут быть достаточно просто объяснены, если мы воспользуемся для этого представлениями о неклассических механизмах роста кристаллов. Согласно этим представлениям, для роста кристаллов решающее значение имеют не структура поверхности и не транспортные эффекты, а природа и размеры формирующих кристалл строительных единиц. В частности, кватаронная концепция неклассического роста кристаллов (Асхабов, 2019) исходит из образования в кристаллообразующей среде в условиях пересыщения наноразмерных кластеров, названных кластерами «скрытой» фазы или кватаронами. В общем случае кватароны – это предкристаллизационные кластеры. Они образуются и существуют только в неравновесных условиях, обладают динамической структурой, отличаются от обычных энергетически минимизированных и пространственно-оптимизированных классических кластеров, им присущ определенный жидкостно-твердофазный дуализм. Свойства кватаронов как и всех других наноразмерных объектов зависят от их размеров, которые в свою очередь зависят от пересыщения. В кристаллогенетическом плане кватароны идеально подходят на роль строительных единиц при росте кристаллов. Но при этом они в неизменном виде не строят кристалл. Их полная адаптация к структуре кристалла происходит уже на самой растущей поверхности. Послойный механизм роста граней кристалла обеспечивается путем трансформации кватаронов в двумерные зародыши на грани.

Если предположить, что присущая для кристаллообразующих сред в пересыщенном состоянии неизбежная кластеризация в каком-то виде имеет место и для жидкого гелия вдали от равновесия, то это обстоятельство может многое прояснить в аномалиях роста кристаллов гелия. В настоящее время предположение об определенной кластеризации применительно к гелию невозможно подтвердить экспериментально. Обычные методы, в том числе и криоэлектронная микроскопия, которые часто используются для регистрации кластеров в жидких средах, в случае гелия не могут быть использованы. Однако, есть данные об устойчивом существовании кластеров гелия, образующихся при истечении газа из охлаждаемого сопла или в

результате фрагментации жидкости, а также о возникающих в жидком гелии пространственных неоднородностях даже в условиях равновесия. Так что явление типа предкристаллизационной кластеризации для гелия вполне возможно. В сущности, предположение о кластеризации означает всего лишь то, что характерная для жидкости единая сетка связанных атомов с ростом пересыщения нарушается и она как бы разбивается на отдельные кластеры (кватароны в нашей терминологии). По существу, в слабо связанной жидкости гелия они будут представлять собой области с чуть большей, чем окружающая среда, плотностью.

С учетом возможной наноструктурной саморганизации кристаллообразующей среды можно объяснить обнаруженные кинетические особенности роста кристаллов гелия, в частности связанный с пересыщением феномен резкого изменения скоростей их роста. Предположим, что при росте пересыщения, задаваемого в условиях эксперимента превышением давления над давлением фазового равновесия, происходит кластеризация среды. Присоединение кватаронов к кристаллу регулируется решеткой кристалла, а их размер отвечает за скорость роста. Кинетическое сопротивление для включения в решетку кристалла атомов соприкасающихся с ним кватаронов минимально. В результате создаются условия для реализации практически безбарьерного роста кристалла. Этому способствует и то, что при больших пересыщениях практически исчезает разница между структурой кристалла и структурой кластера. Кристаллизация кватаронов на растущей поверхности ведет к последовательной кристаллизации других по принципу домино, что и приводит к скачкообразному возрастанию скорости роста. Быстрый рост кристалла неизбежно приведет к уменьшению пересыщения в системе и последующему переходу в стадию так называемого сверхмедленного роста – еще одному интригующему кинетическому эффекту в росте кристаллов гелия. Такой рост обеспечивают лишь одиночные атомы, попадающие на грань кристалла.

Таким образом, согласно нашей модели, рост кристаллов гелия в зависимости от пересыщения может происходить в следующих трех непротиворечащих экспериментальным данным режимах:

- а) сверхмедленный рост, отвечающий атомарному классическому механизму по модели Косселя (при весьма малых пересыщениях),
- б) нормальный рост – это рост по кватаронному механизму послойного роста (малые и средние пересыщения),
- в) аномальный взрывоподобный рост – рост в кластеризованной среде по цепному механизму (высокие пересыщения).

В данной модели аномально быстрый рост реализуется независимо от наличия или отсутствия дефектов на растущих гранях. Эффект будет проявляться одновременно на всех кристаллографически разных гранях. Значение имеет только достижение критического пересыщения, необходимого для кластеризации в окружающей среде. Принципиально и то, что в этой модели мы уходим от всех предлагавшихся ранее объяснений явления аномального роста кристалла гелия. Дело вовсе не в процессах, происходящих на растущей поверхности и не в формировании нового состояния кристалла под воздействием пересыщения, а в свойствах пересыщенного состояния жидкого гелия и связанных с ним особенностей роста кристаллов.

### Список литературы

Цымбаленко В. Л. Удивительный рост граней кристалла гелия // Успехи физических наук. 2015. Т. 185. № 11. С. 1163–1178.

Асхабов А. М. Предзародышевые кластеры и неклассическое кристаллообразование // ЗРМО. 2019. С. 1–13.

# ЭВОЛЮЦИЯ ГЁРГЕЙИТА $K_2Ca_5(SO_4)_6 \cdot H_2O$ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ

Байкина А.С.<sup>1</sup> (baikina.anna@icloud.com), Борисов А.С.<sup>1</sup>, Задоя А.И.<sup>1</sup>,  
Сийдра О.И.<sup>1</sup>

Санкт-Петербургское отделение. <sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет

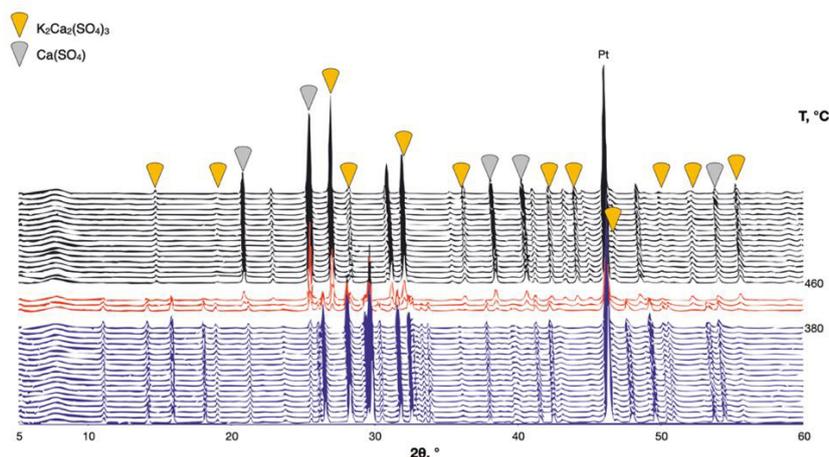
## EVOLUTION OF GÖRGEYITE $K_2Ca_5(SO_4)_6 \cdot H_2O$ IN A WIDE RANGE OF TEMPERATURES AND PRESSURES

**Baikina A.S.<sup>1</sup>, Borisov A.S.<sup>1</sup>, Zadoya A.I.<sup>1</sup>, Siidra O.I.<sup>1</sup>**  
Saint Petersburg Branch. <sup>1</sup>Saint Petersburg State University

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.126>

Выполнено комплексное исследование поведения минерала гёргейита  $K_2Ca_5(SO_4)_6 \cdot H_2O$  в широком интервале температур и давлений. Минерал является достаточно распространенным в эвапоритовых месторождениях. Целью данной работы являлось выявление особенностей трансформации гёргейита при высоких давлениях, низких и высоких температурах. Был использован ряд методов: комплексный термический анализ (ДСК и ТГА), порошковая терморентгенография при низких и высоких температурах, монокристалльный рентгеноструктурный анализ. Исследование порошковых проб при высоких давлениях (до 20 ГПа) выполнено на синхротроне ELETTRA.

По результатам высокотемпературной рентгенографии выделяется три этапа трансформации гёргейита (рис. 1). Гёргейит устойчив до температуры 380 °С. В ходе дальнейшего повышения температуры наблюдается распад на две фазы:  $K_2Ca_2(SO_4)_3$  и  $Ca(SO_4)$ , при этом пики гёргейита присутствуют на дифрактограммах до 460 °С, постепенно исчезая. При температуре 460 °С гёргейит полностью распадается.



**Рис. 1.** Эволюция порошковых дифрактограмм гёргейита  $K_2Ca_5(SO_4)_6 \cdot H_2O$  с ростом температуры.

Выполнен расчет тензора теплового расширения гёргейита в интервале от –180 до 380 °С (рис. 2). Значения КТР изменяются с ростом температуры:  $\alpha_{11} = 20.74(56) \cdot 10^{-6}$  при –180 °С и  $\alpha_{11} = 23.90(20) \cdot 10^{-6}$  при 380 °С;  $\alpha_{22}$  возрастает с  $12.65(34) \cdot 10^{-6}$  при –180 °С до  $20.15(16) \cdot 10^{-6}$  при 380 °С;  $\alpha_{33}$  увеличивается с  $7.19(20) \cdot 10^{-6}$  при –180 °С до  $20.27(16) \cdot 10^{-6}$  при 380 °С.

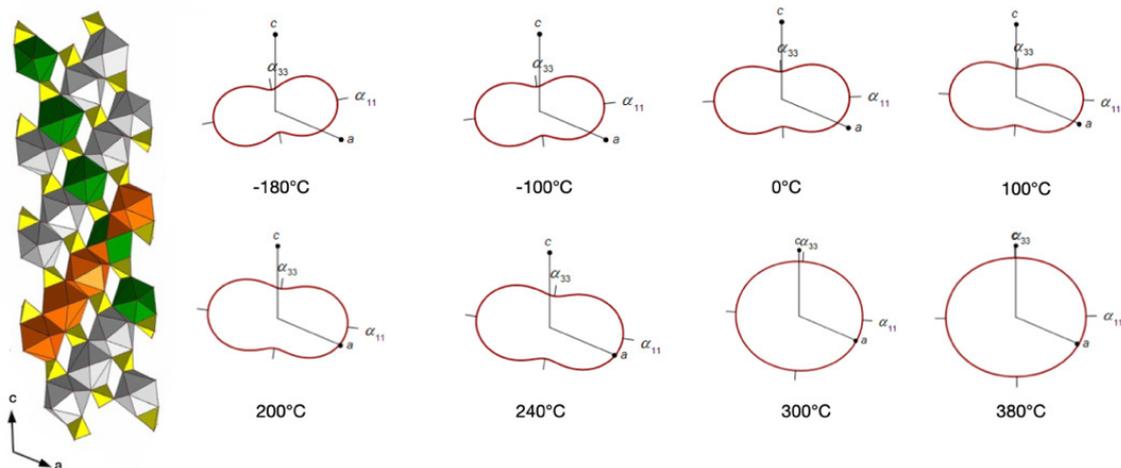


Рис. 2. Тензоры теплового расширения гёргейита

Порошковая дифракция при высоком давлении (рис. 4) выявила, что параметры элементарной ячейки  $a$ ,  $b$  и  $c$  монотонно убывают до давления 20 ГПа. Угол  $\beta$  возрастает со  $113.32^\circ$  при атмосферном давлении до  $113.69^\circ$  при давлении 14 ГПа, а затем снова уменьшается до  $113.59^\circ$  при давлении 20 ГПа. По этому параметру можно предположить наличие полиморфного перехода II рода.

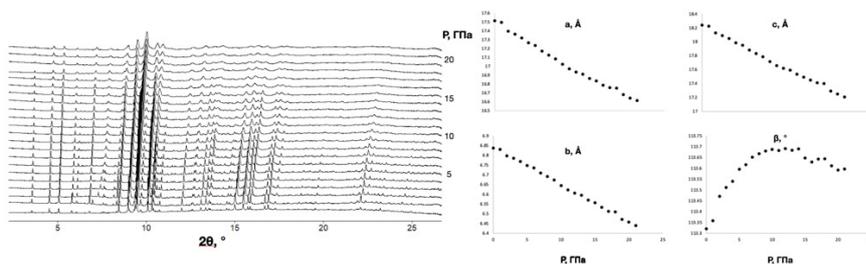


Рис. 3. Результаты порошковой дифракции при высоком давлении

#### Список литературы:

Мухтарова, Н.Н., Калинин, В.Р., Расцветаева, Р.К., Илюхин, В.В., Белов, Н.В. Кристаллическая структура гёргейита  $K_2Ca_5(SO_4)_6 \cdot (H_2O)$  // Доклады Академии Наук СССР. 1980. № 52. С. 102–105.

Mayrhofer, H. Gorceyit, ein neues Mineral aus der Ischler Salzlagerstätte // Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte. 1953. P. 35–44.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ ТЕНОРИТА И МАЛАХИТА. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ  
ИССЛЕДОВАНИЯ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОСНОВНОГО КАРБОНАТА МЕДИ

**Бубликова Т.М.** (tmb@iem.ac.ru), **Сеткова Т.В.**, **Балицкий В.С.**, **Некрасов А.Н.**  
Московское отделение. Институт экспериментальной минералогии им. Д.С.  
Коржинского РАН

SYNTHETIC ANALOGUES OF TENORITE AND MALACHITE. EXPERIMENTAL  
STUDY OF BASIC COPPER CARBONATE RECRYSTALLISATION

**Bublikova T.M., Setkova T.V., Balitsky V.S., Nekrasov A.N.**  
Moscow Branch. D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS

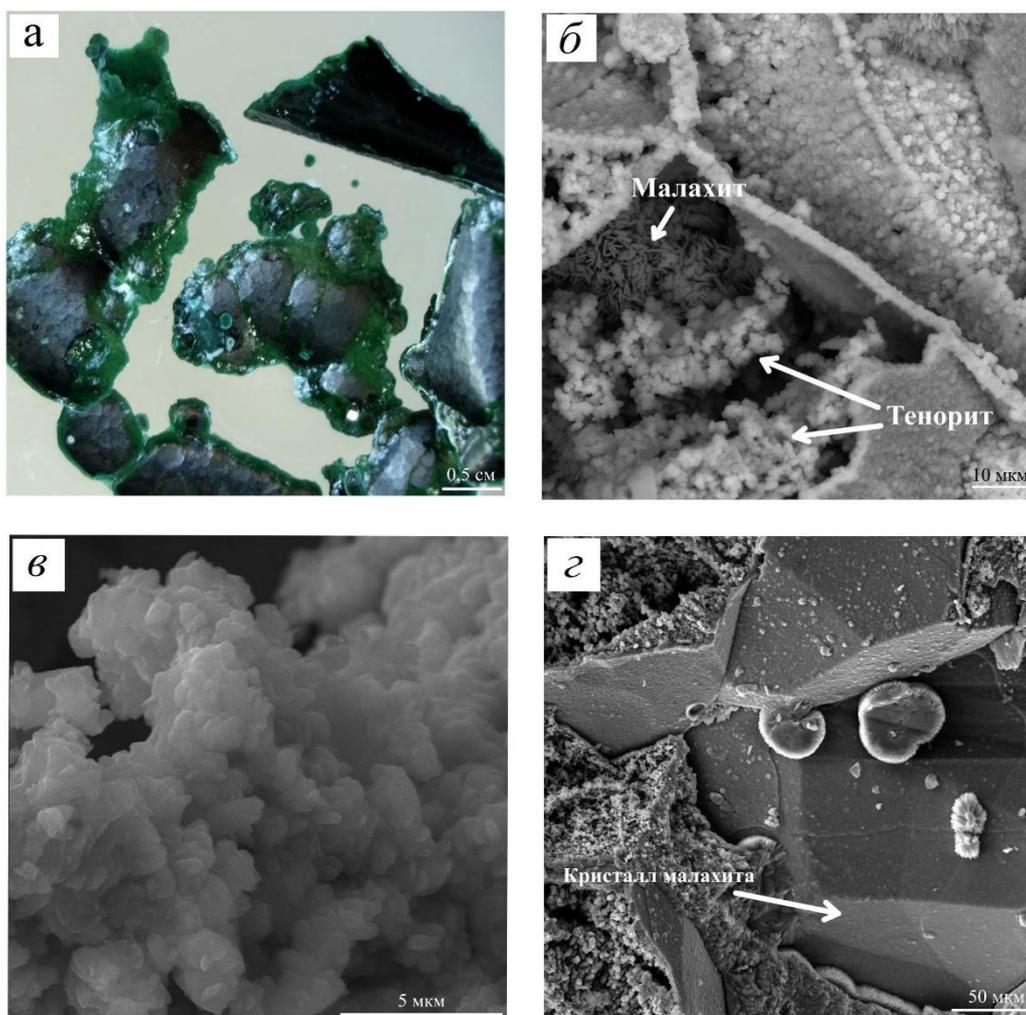
DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.127>

При проведении работ по определению условий синтеза и разработке метода получения синтетического малахита выполнялись эксперименты по изучению возможности получения кристаллических фаз тенорита ( $\text{CuO}$ ) и малахита  $[\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$ . Опыты проводили в кристаллизаторах рециркуляционно-испарительного типа (объем 0.8 л) по методу, разработанному в ИЭМ РАН (Бубликова, Балицкий, Тимохина, 2000). В качестве шихты использовали химический реактив – основной карбонат меди квалификации «хч». Температуру в зоне кристаллизации поддерживали на уровне 60–80 °С, в зоне растворения шихты  $55 \pm 2$  °С. В качестве кристаллизационных использовали растворы гидроксида аммония 0.5 и 2.0 м  $\text{NH}_4\text{OH}$  (Bublikova et al., 2013). Продолжительность опытов составляла 20–30 суток.

Идентификацию полученных фаз проводили на основе порошковых рентгенограмм, снятых на дифрактометре Bruker D8-advance. Морфологию и внутреннее строение образцов исследовали на поверхностях роста кристаллов, на сколах и полированных поверхностях с использованием растрового сканирующего микроскопа Tescan Vega II XMU с энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) INCA Energy 450.

В экспериментах был получен тонкокристаллический твердый нарост толщиной до 5 мм, состоящий из двух фаз: тенорита и малахита. Агрегаты синтезированного тенорита представлены двумя морфологическими видами. Первый вид – слой тонкодисперсных частиц, которые образуют плотный налет на малахите (рис. 1 *а*); второй тип – сфероподобные образования размером 2–5 мкм в диаметре, состоящие из кристаллов пластинчатого облика (рис., *б*, *в*). Кристаллизация подобных агрегатов происходила в свободных полостях между кристаллами малахита.

Нарост малахита на горизонтальной поверхности дна кристаллизатора неоднородный. Параллельно-шестоватые агрегаты сложены кристаллами призматического габитуса, размеры в поперечнике 80–100 мкм (рис. 1 *г*). В кавернах и трещинах нароста образовались сноповидные агрегаты малахита радиально-лучистого строения. Кристаллы агрегатов длиннопризматического габитуса, уплощенные, размеры в поперечнике 0.5–2 мкм (рис., *б*).



**Рис.** а – кристаллические фазы тенорита и малахита; б, в, г – РЭМ изображения синтезированных фаз: в – сфероподобные агрегаты тенорита, г – кристаллы малахита.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность получения синтетических аналогов природных минералов тенорита и малахита различных морфологических типов методом перекристаллизации основного карбоната меди в растворах гидроксида аммония.

*Работа выполнена в рамках темы НИР ИЭМ РАН № FMUF-2022-0002.*

### Список литературы

Бубликова Т.М., Балицкий В.С., Тимохина И.В. Синтез и основные свойства ювелирно-поделочного малахита. Синтез минералов. Т. 1. Александров, ВНИИСИМС. 2000. 662 с.

Bublikova T.M., Balitsky V.S., Setkova T.V. Study of basic copper carbonate solubility in aqueous ammonia solutions (theoretical and experimental data) // Experiment in Geosciences. 2013. Vol. 19 (1). P.74–75.

## ЧЕРМАКОВСКИЙ ТИП ИЗОМОРФИЗМА В МИНЕРАЛАХ НАДГРУППЫ ТУРМАЛИНА

**Верещагин О.С.<sup>1</sup>** (o.vereshchagin@spbu.ru), **Гриценко Ю.Д.<sup>2,3</sup>**, **Вигасина М.Ф.<sup>3</sup>**,  
**Дедушенко С.К.<sup>4</sup>**, **Горелова Л.А.<sup>1</sup>**, **Паутов Л.А.<sup>2,5</sup>**, **Агаханов А.А.<sup>2</sup>**, **Чернышова И.А.<sup>1</sup>**

Санкт-Петербургское отделение. <sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет,  
<sup>2</sup>Минералогический музей имени А. Е. Ферсмана РАН, <sup>3</sup>Московский государственный  
университет, <sup>4</sup>Национальный исследовательский технологический университет  
МИСИС, <sup>5</sup>Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии  
УРО РАН

## TSCHERMAK SUBSTITUTION IN TOURMALINE SUPERGROUP MINERALS

**Vereshchagin O.S.<sup>1</sup>**, **Gritsenko Yu.D.<sup>2,3</sup>**, **Vigasina M.F.<sup>3</sup>**, **Dedushenko S.K.<sup>4</sup>**, **Gorelova  
L.A.<sup>1</sup>**, **Pautov L.A.<sup>2,5</sup>**, **Agahanov A.A.<sup>2</sup>**, **Chernyshova I.A.<sup>1</sup>**

Saint-Petersburg Branch. <sup>1</sup>Saint Petersburg State University, <sup>2</sup>Fersman Mineralogical Museum  
RAS, <sup>3</sup>Moscow State University, <sup>4</sup>National University of Science and Technology MISIS,  
<sup>5</sup>South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.128>

Турмалин – самый распространенный в природе минерал бора (Grew et al., 2017) и хорошо известен изменчивостью своего химического состава (Van Hinsberg et al., 2011; Vereshchagin et al., 2021). Основу структуры турмалина составляют шестерные кольца из тетраэдров, преимущественно заселенные кремнием (Henry et al., 2011). Несмотря на то, что алюминий является практически постоянным компонентом турмалина (из 40 утвержденных Международной Минералогической Ассоциацией видов только 4 не содержат алюминий в идеальной формуле), его присутствие в тетраэдрической позиции обычно незначительно (Ertl et al., 2018).

В настоящей работе изучен турмалин из Фальтигля (Faltigl / Valtigels), Южный Тироль, Италия, который содержит до 25% тетраэдрического алюминия. Образец (№ 10997) поступил в коллекцию Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана (Москва, Россия) в 1921 г. и был идентифицирован как «меланит» (титансодержащий андрадит). В результате ревизии музейных предметов в 2020 году «меланит» оказался турмалином и повторно исследован. Турмалин изучен широким комплексом инструментальных методов: оптической и сканирующей электронной микроскопией, инфракрасной, Мёссбауэровской и Рамановской, энерго- и волноводисперсионной спектроскопией, лазерной абляцией с индуктивно связанной плазмой и рентгеновской дифракцией монокристаллов.

Турмалин формирует прожилки в богатой магнием и алюминием, и относительно бедной кремнеземом породе (магнезиальный скарн?), состоящей из шпинели, паргасита, клинохлора, флогопита и гидроксипатита. Турмалин встречается в виде прозрачных черных или темно-синих изометричных кристаллов размером до 3 мм. Все исследованные кристаллы турмалина характеризуются химической зональностью. Однако, в позиции крупного катиона (X-позиция) всегда доминирует кальций, октаэдрические позиции (Y и Z) заняты магнием и алюминием, а анионная позиция (W) практически полностью занята кислородом, т.е. изученный турмалин относится к кальциевой группе, окси-подгруппе. Изменения в составе турмалина могут быть описаны чермаковским типом изоморфизма ( ${}^{[6]}Me^{2+} + {}^{[4]}Si^{4+} \leftrightarrow {}^{[6]}Al^{3+} + {}^{[4]}Al^{3+}$ , где  ${}^{[6]}Me^{2+} = Mg, Fe$ ). Зоны с относительно высоким содержанием кремния (Si 5.5

коэффициентов в формуле (к.ф.), Al 0.5 к.ф.) имеют ярко выраженные следы растворения, а обедненные кремнием зоны (Si 4.5 к.ф., Al 1.5 к.ф.) обрастают зоны, богатые кремнием.

По РТ-расчетам (Nozaka et al. 2016) и данным о синтетических турмалинах с высоким содержанием алюминия в тетраэдре (Лебедев и др., 1988), турмалин из Фальтигля формировался при 0.15–0.20 ГПа и 600–750 °С. Можно сделать вывод, что образование обогащенных тетраэдрическим алюминием турмалинов является довольно экзотическим процессом и, по-видимому, связано с десиликацией первичных пород.

*Работа выполнена с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ «Рентгендифракционные методы исследования» и «Геомодель» и поддержана грантом Президента Российской Федерации для ведущих научных школ (НШ-1462.2022.1.5).*

### **Список литературы:**

Лебедев А.С., Каргальцев С.В., Павличенко В.С. Синтез и свойства турмалинов серий Al-Mg-(Na) и Al-Fe-(Na) // Труды по генетической и экспериментальной минералогии. Рост и свойства кристаллов. Новосибирск.: Наука, 1988. 189 с.

Ertl A., Henry D.J., Tillmanns E. Tetrahedral substitutions in tourmaline: a review // European Journal of Mineralogy. 2018. Vol. 30. P. 465–470.

Grew E. S., Hystad G., Hazen R.M., Krivovichev S.V., Gorelova L. A. How many boron minerals occur in Earth's upper crust? // American Mineralogist. 2017. Vol. 102. 8. P. 1573–1587.

Henry D.J., Novák M., Hawthorne F.C., Ertl A., Dutrow B.L., Uher P., Pezzotta F. Nomenclature of the tourmaline-supergroup minerals // American Mineralogist. 2011. Vol. 96. P. 895–913.

Nozaka T., Meyer R., Wintsch R.P., Wathen, B. Hydrothermal spinel, corundum and diaspore in lower oceanic crustal troctolites from the Hess Deep Rift // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2016. Vol. 171. P. 1–14.

Van Hinsberg V.J., Henry D.J., Marschall H.R. Tourmaline: An ideal indicator of its host environment // Canadian Mineralogist. 2011. Vol. 49. P. 1–16.

Vereshchagin O.S., Britvin S.N., Wunder B., Frank-Kamenetskay O.V., Wilke F.D.H., Vlasenko N.S., Shilovskikh V.V., Bocharov V.N., Danilov D.V. Ln<sup>3+</sup> (Ln<sup>3+</sup> = La, Nd, Eu, Yb) incorporation in synthetic tourmaline analogues: Towards tourmaline REE pattern explanation // Chemical Geology. 2021. Vol. 584. P. 120526.

# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ Na-Ni-3ХРЯДНОГО ЛЕНТОЧНО-ЦЕПОЧЕЧНОГО ГИДРОСИЛИКАТА

Гатина Э.Н. (gatina.en@iscras.ru), Масленникова Т.П.

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН

## SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF NaNi-3-ROW RIBBON-CHAIN HYDROSILICATE

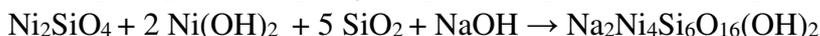
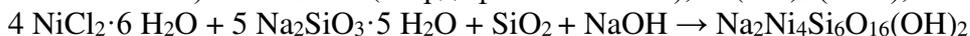
Gatina E.N.<sup>1</sup>, Maslennikova T.P.<sup>1,2</sup>

Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.129>

В природе известны силикаты, содержащие в своей структуре одномерные цепочки и ленты из кремнийкислородных тетраэдров, соединенные общими вершинами в бесконечные ряды (так называемые – трехрядные гидросиликаты). Данная структура уникальна и получить ее в лабораторных условиях важная задача для исследователей. Впервые никельсодержащие волокна состава  $\text{Na}_2\text{Ni}_6\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$  были синтезированы гидротермальным методом из Na–Ni-амфибола, которые химически устойчивы по отношению к кислотам/щелочам (Федосеев и др., 1968). Ранее был получен Ni- гидросиликат с ленточно-цепочечной структурой из гидросиликата-талька  $\text{Na}_2(\text{Mg},\text{Ni})_4\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$  при 500 °С (Макарова и др., 1990) который был опробован как наполнитель для полимерного композита с ароматическим полиамидоимидом (Kononova et al., 2018).

Для синтеза Na-Ni-3хрядного ленточно-цепочечного гидросиликата в качестве исходных компонентов использовали  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (имп.),  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  («ч»),  $\text{SiO}_2$  (силикагель КСМГ) и с  $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$  (твердофазный синтез),  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  (имп.),  $\text{SiO}_2$ :



Синтез Ni-трехрядных гидросиликатов был осуществлены по первой реакции при давлении в автоклаве 90 МПа, температурах 350-500 °С, в среде 1-2 мас. % NaOH и продолжительности 48 ч. По второй реакции Ni-3хрядный был получен при давлении 70 МПа, температуре 400 °С, в течение 24 ч. После гидротермальной обработки полученные продукты синтеза промывали, высушивали и исследовали с помощью комплекса методов (РФА, СЭМ, ПЭМ и ИК-спектроскопии, ДСК+ТГ).

По данным РФА и ПЭМ установлено, что конечный продукт по фазовому составу принадлежит Na-Ni-гидросиликату с трехрядной цепочечной структурой, имеющий волокнистую лентовидную морфологию. На микрофотографиях представлены как отдельные довольно длинные волокна длиной более 1 мкм и толщиной 10-70 нм, так и большое количество переплетенных гидросиликатных масс из мельчайших волокон.

### Список литературы

Федосеев А.Д., Макарова Т.А., Пивоварова Л.Н. Гидротермальный синтез волокнистого никелевого амфибола и его некоторые свойства // Неорганические материалы. 1968. Т. 4. № 5. С. 796–797.

Макарова Т.А., Пивоварова Л.Н., Романов Д.П. Образование волокнистых никельсодержащих силикатов в области 300–500°С // Неорганические материалы. 1990. Т. 26. № 12. С. 2570–2574.

Kononova S.V., Gubanova G.N., Korytkova E.N., Sapegin D.A., Setnikova K., Petrychovych R., Uchytıl P. Potymer Nanocomposite Membranes // Applied Sciences. 2018. Vol. 8(7). P. 1181.

## ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЛЮМОАРСЕНАТНОГО ПОЛЕВОГО ШПАТА ФИЛАТОВИТА

Горелова Л.А.<sup>1</sup> (l.gorelova@spbu.ru), Верещагин О.С.<sup>1</sup>, Бочаров В.Н.<sup>2</sup>,  
Потехина Н.В.<sup>3</sup>, Житова Е.С.<sup>4</sup>, Пеков И.В.<sup>3</sup>

Санкт-Петербургское отделение. <sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет,  
<sup>2</sup>Ресурсный центр «Геомодель», Санкт-Петербургский государственный университет.  
Московское отделение. <sup>3</sup>Московский государственный университет.  
Дальневосточное отделение. <sup>4</sup>Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН

## THERMAL BEHAVIOR OF ALUMINO-ARSENATE FELDSPAR FILATOVITE

Gorelova L.A.<sup>1</sup>, Vereshchagin O.S.<sup>1</sup>, Bocharov V.N.<sup>2</sup>, Potekhina N.V.<sup>3</sup>, Zhitova E.S.<sup>4</sup>,  
Pekov I.V.<sup>3</sup>

Saint Petersburg Branch. <sup>1</sup>Saint Petersburg State University, <sup>2</sup>Geomodel Resource Center,  
Saint Petersburg State University. Moscow Branch. <sup>3</sup>Moscow State University.  
Far Eastern Branch. <sup>4</sup>Institute of volcanology and seismology FEB RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.130>

К надгруппе полевых шпатов (Кривовичев, 2020) относится 29 минеральных видов, среди которых, помимо распространенных алюмосиликатов, есть также боро- и феррисиликаты, бериллофосфаты и алюмоарсенаты. Последний представлен фумарольным минералом филатовитом, кристаллизующимся в моноклинной сингонии, пр. гр. *I2/c* (Filatov et al., 2004). Первоначально филатовит был описан с формулой  $K(Al,Zn)_2(As,Si)_2O_8$  (Vergasova et al., 2004; Filatov et al., 2004), однако, как показали недавние исследования (Shchipalkina et al., 2020), кристаллы богатых  $As^{5+}$  полевых шпатов в фумарольных эксгальциях Толбачика характеризуются широкими вариациями соотношений Si, Al и As и зачастую зональны; филатовит в них образует протяженный ряд твердых растворов с санидином  $KAlSi_3O_8$ , а Zn нередко отсутствует.

Изученный в настоящей работе образец филатовита отобран из инкрустаций активной фумаролы Арсенатной (Толбачинский дол, Камчатка). Упрощенная эмпирическая формула исследованного минерала –  $K_{0.9}Na_{0.1}Al_2AsSiO_8$ . Изучение термического поведения филатовита выполнено *in situ* методами монокристалльного рентгеноструктурного анализа (РСА) и КР (рамановской) спектроскопии в интервале температур 25–600 °С. Показано, что минерал стабилен в этом диапазоне температур и не претерпевает никаких структурных изменений. При 800 °С он полностью аморфизуется.

КР-спектр нашего образца при обычных условиях очень близок к полученному ранее для филатовита (Shchipalkina et al., 2020). При увеличении температуры все линии претерпевают характерное для таких условий красное смещение, однако скорость смещения линий в низкочастотной области (до 500  $cm^{-1}$ ) заметно меньше по сравнению с более высокочастотной областью (500–1300  $cm^{-1}$ ).

Коэффициенты термического расширения показывают его резко анизотропный характер: максимальное расширение происходит практически вдоль оси *a* ( $\alpha_a = 15.70(4) \times 10^6 \text{ } ^\circ C^{-1}$ ), тогда как расширение вдоль других кристаллографических осей практически отсутствует. Среднее объемное термическое расширение филатовита составляет  $\alpha_V = 16(1) \times 10^6 \text{ } ^\circ C^{-1}$ . Такое поведение характерно для большинства полевых шпатов (Henderson, 2021).

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант № 22-77-10033.*

## Список литературы

Кривовичев С.В. Полиморфизм полевых шпатов: разнообразие, сложность, стабильность // ЗРМО. 2020. Т. 149. С. 16–66.

Filatov S.K., Krivovichev S.V., Burns P.C., Vergasova L.P. Crystal structure of filatovite,  $K((Al,Zn)_2(As,Si)_2O_8)$ , the first arsenate of the feldspar group // *Eur. J. Mineral.* 2004. Vol. 16. P. 537–543.

Henderson C.M.B. Composition, thermal expansion and phase transitions in framework silicates: revisitation and review of natural and synthetic analogues of nepheline-, feldspar- and leucite-mineral groups // *Solids.* 2021. Vol. 2. P. 1–49.

Shchipalkina N.V., Pekov I.V., Britvin S.N., Koshlyakova N.N., Sidorov E.G. Arsenic and phosphorus in feldspar framework: sanidine – filatovite solid solution series from fumarolic exhalations of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia // *Phys. Chem. Minerals.* 2020. Vol. 47. P. 1.

Vergasova L.P., Krivovichev S.V., Britvin S.N., Burns P.C., Ananiev V.V. Filatovite,  $K[(Al,Zn)_2(As,Si)_2O_8]$ , a new mineral species from the Tolbachik volcano, Kamchatka peninsula, Russia // *Eur. J. Mineral.* 2004. Vol. 16. P. 533–536.

ГИДРОТЕРМАЛЬНОЕ ИЗМЕНЕНИЕ ЧЕРНОБЫЛЬСКОГО КОРИУМА:  
ОБРАЗОВАНИЕ ВТОРИЧНЫХ ФАЗ УРАНИЛА

Гуржий В.В.<sup>1</sup> (vladgeo17@mail.ru), Бураков Б.Е.<sup>2</sup>, Зубехина Б.Ю.<sup>3</sup>,  
Касаткин А.В.<sup>4</sup>

Санкт-Петербургское отделение. <sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, <sup>2</sup>Физико-технический институт имени А.Ф.Иоффе, <sup>3</sup>Японское агентство по атомной энергии

Московское отделение. <sup>4</sup>Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана РАН

HYDROTHERMAL ALTERATION OF CHERNOBYL CORIUM: FORMATION OF  
SECONDARY URANYL PHASES

Gurzhiy V.V., Burakov B.E., Zubekhina B.Yu., Kasatkin A.V.

Saint Petersburg Branch. <sup>1</sup>Saint Petersburg State University, <sup>2</sup>Ioffe Institute, <sup>3</sup>Japan Atomic Energy Agency. Moscow Branch. <sup>4</sup>Fersman Mineralogical Museum RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.131>

Тяжелая ядерная авария на 4-м блоке Чернобыльской АЭС (ЧАЭС) 26 апреля 1986 г. характеризовалась высокотемпературным взаимодействием между уран-оксидным ядерным топливом, его оболочкой из циркониевого сплава и конструкционными материалами, такими как сталь, серпентинит и бетон [1]. В матрицах, так называемых чернобыльских «лав» и «горячих» частиц, идентифицированы продукты образования и затвердевания кориума в виде твердых растворов « $UO_2-ZrO_2$ » с различным соотношением U/Zr [2,3]. Кроме того, недавно были обнаружены продукты кориума в матрице необычного материала, состоящего в основном из расплавленной и окисленной стали [4]. Такой материал образовался на начальной очень высокотемпературной (не менее 2400–2600 °С) стадии аварии и был закачан в помещение 305/2 (прямо под активной зоной), где быстро затвердел без взаимодействия с силикатным конструкционным материалом (серпентинит и бетон). Установлено (впервые в 1990 г.), что матрицы чернобыльской «лавы» взаимодействуют с окружающей средой. Этот процесс сопровождается образованием таких фаз уранила, как  $UO_4 \cdot 4H_2O$ ;  $UO_3 \cdot 2H_2O$ ;  $UO_2 \cdot CO_3$ ;  $Na_4(UO_2)(CO_3)_3$  и др.

На поверхности образца чернобыльского кориума, подвергнутого гидротермальной обработке в дистиллированной воде при 150 °С в течение одного года идентифицированы кристаллы двух фаз, являющиеся аналогами распространенных вторичных минералов урана: беккерелит,  $Ca[(UO_2)_6O_4(OH)_6] \cdot 8H_2O$ , и фуркалит  $Ca_2[(UO_2)_3O_2(PO_4)_2] \cdot 7H_2O$ .

Аналоги беккерелита, обнаруженные в ходе эксперимента, по химическому составу и кристаллической структуре существенно не отличаются от изученных ранее природных образцов. Вместе с тем, кристаллическая структура беккерелита впервые уточнена в стандартной установке пространственной группы  $Pna2_1$ , а также определены позиций всех атомов H, что позволяет описать разветвленную систему водородных связей. Исследования аналогов фуркалита показали различия в структурной архитектуре известных природных и полученных синтетических фаз. Так, была обнаружена новая октаэдрическая позиция между уранил-фосфатными слоями, заселенная атомами Mn. Можно предположить, что включение катиона в позицию Mn3 и образование Mn-Са пентамеров приводит к более прочному связыванию уранил-фосфатных слоев в трехмерную структуру. Компенсация дополнительного положительного заряда, возникающего при вхождении катионов  $Mn^{2+}$ , происходит за

счет гетеровалентного изоморфизма катионов  $\text{Si}^{4+}$  в позициях  $\text{P}^{5+}$ . Дополнительную компенсацию, при необходимости, может дать замещение молекул  $\text{H}_2\text{O}_{16}$  и  $\text{H}_2\text{O}_{19}$ , формирующих экваториальную плоскость Mn-центрированного октаэдра и входящих в координационную сферу катионов Ca2, на анионы  $\text{O}^{2-}$  или  $\text{OH}^-$  группы. Таким образом, формула исследуемого кристалла фуркалита по данным РСА и СЭМ может быть представлена как  $\text{Ca}_2\text{Mn}_{0.03}[(\text{UO}_2)_3\text{O}_2(\text{PO}_4)(\text{P}_{0.94}\text{Si}_{0.06}\text{O}_4)] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Интересно, что в предыдущих исследованиях природных кристаллов фуркалита в межслоевом пространстве не было обнаружено никаких дополнительных катионных позиций, кроме Ca1 и Ca2. Этот пример показывает, что возможное повторное исследование образцов минерала фуркалита необходимо для проверки того, занимают ли какие-либо дополнительные катионы октаэдрическую позицию Mn3.

Образец Чернобыльского кориума, использованный в данном исследовании, является продуктом высокотемпературного совместного плавления многих компонентов [4]. В результате чего он имеет уникальный и сложный химический и фазовый состав. Это может объяснить состав уранил-содержащих фаз, образовавшихся в ходе эксперимента. Уран происходит из реликтов перегретого ядерного топлива ( $\text{UO}_x$ ) и включений кориума (U-Zr-O с высоким отношением U/Zr), который легко окисляется до степени 6+ в водных растворах. Кальций и Si поступают из бетона. Фосфор и Mn, скорее всего, поступают из конструкционной стали марки 10ХСНД, из которой было сделано основание реактора. Эта сталь содержит 0.5–0.8 мас. % Mn и до 0,035 мас. % P.

Экспериментальное изучение химических изменений чернобыльского кориума и «лавы» очень важно для моделирования поведения этих высокорadioактивных материалов в течение длительного времени. Полученная информация может быть использована для прогнозирования свойств расплавленных топливных материалов, контактирующих с водой с 2011 г. на энергоблоках №1, 2 и 3 АЭС АЭС Фукусима-дайити (Фукусима-1).

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 23-17-00080)*

### **Список литературы:**

Burakov B.E., Anderson E.B., Shabalev S.I., Strykanova E.E., Ushakov S.V., Trotabas M., Blanc J-Y., Winter P., Duco J. The behaviour of nuclear fuel in first days of the Chernobyl accident. In: Scientific Basis for Nuclear Waste Management XX. Mat. Res. Soc. Proc. 1997. 465. 1297–1308.

Burakov B.E., Shabalev S.I., Anderson E.B. Principal Features of Chernobyl hot particles: phase, chemical and radionuclide compositions. In: S. Barany Ed. Role of Interfaces in Environmental Protection // Earth and Environmental Sciences. 2003. Vol. 24. P. 145–151.

Burakov B.E. Lava-like materials formed and solidified during Chernobyl accident. In: Comprehensive Nuclear Materials. Konings, R.J.M., Stoller, R.E. Eds. 2020. Vol. 2. P. 525–540.

Shiryayev A.A., Burakov B.E., Yapaskurt V.O., Zubekhina B.Yu., Averin A.A., Petrov Yu., Orlova V., Silantyeva E., Nickolsky M.S., Zirlin V.A., Nikolaev L.D. Products of molten corium-metal interaction in Chernobyl accident: Composition and leaching of radionuclides. // Progr. Nucl. Energy. 2022. Vol. 152. P. 104373.

Gurzhiy V.V., Burakov B.E., Zubekhina B.Y., Kasatkin A.V. Evolution of Chernobyl Corium in Water: Formation of Secondary Uranyl Phases // Materials. 2023. Vol. 16. P. 4533.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ БЕЗВОДНЫХ СУЛЬФАТОВ  
МЕДИ: ХАЛЬКОКИАНИТА  $\text{CuSO}_4$ , ДОЛЕРОФАНИТА  $\text{Cu}_2(\text{SO}_4)\text{O}$  И КАМЧАТКИТА  
 $\text{KCu}_3(\text{SO}_4)_2\text{OCl}$

**Жданова Л.Р.<sup>1</sup>, Назарчук Е.В. (e\_nazarchuk@mail.ru)<sup>1</sup>, Тагирова Я.Г.**

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет

HIGH TEMPERATURE CRYSTAL CHEMISTRY OF ANHYDROUS COPPER  
SULFATES: CHALCOCYANITE  $\text{CuSO}_4$ , DOLEROPHANITE  $\text{Cu}_2(\text{SO}_4)\text{O}$ , AND  
КАМЧАТКИТЕ  $\text{KCu}_3(\text{SO}_4)_2\text{OCl}$

**Zhdanova L.R.<sup>1</sup>, Nazarchuk E.V.<sup>1</sup>, Tagirova Y.G.**

<sup>1</sup>Saint Petersburg State University

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.132>

Фумарольные поля вулкана Толбачик (п-ов Камчатка, Россия) привлекают все больше внимания исследователей. Уникальные физико-химические условия фумарол окислительного типа, высокие градиенты температур совместно с широким спектром халькофильных элементов приводят к кристаллизации богатейших минеральных ассоциаций. Рекордсменами по числу открытых минеральных видов являются фумаролы Второго конуса Большого трещинного Толбачинского извержения, в которых среди прочих халькофильных элементов наибольшее распространение получила медь. В пределах Второго конуса описано несколько крупных фумарол, наибольшую известность из которых получила фумарола «Ядовитая». В разрезе фумаролы четко прослеживается так называемая «сульфатная зона», в которой широко представлены такие минералы как: тенорит  $\text{CuO}$ , халькокианит  $\text{CuSO}_4$ , эвхлорин  $\text{KNaCu}_3(\text{SO}_4)_3\text{O}$ , долерофанит  $\text{Cu}_2(\text{SO}_4)\text{O}$ , ключевскит  $\text{K}_3\text{Cu}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_4\text{O}_2$ , алюмоключевскит  $\text{K}_3\text{Cu}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_4\text{O}_2$ , вергасоваит  $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{MoO}_4, \text{SO}_4)\text{O}$ , камчаткит  $\text{KCu}_3(\text{SO}_4)_2\text{OCl}$ . Среди факторов, определяющих устойчивость фумарольных минералов, исследователи выделяют температуру и влажность.

В рамках настоящей работы предпринята попытка изучения высокотемпературной кристаллохимии ряда безводных сульфатов меди комплексом порошковых и монокристалльных рентгеновских методов. Синтез данных, полученных двумя методами, позволяет изучить влияние градиента температуры на минерал как на уровне фазовых преобразований и изменения параметров элементарной ячейки, так и на уровне координат атомов.

В докладе представлены результаты исследования трех минералов: халькокианита  $\text{CuSO}_4$ , долерофанита  $\text{Cu}_2(\text{SO}_4)\text{O}$  и камчаткита  $\text{KCu}_3(\text{SO}_4)_2\text{OCl}$ , отобранных одним из авторов из сульфатной зоны фумаролы «Ядовитая» во время экспедиции на Второй шлаковый конус вулкана Толбачик.

Монокристалльные рентгеноструктурные эксперименты проводились с использованием дифрактометра Rigaku XtaLAB Synergy-S, оснащенного детектором PhotonJet-S с использованием системы стабилизации температуры образца потоком газа «Hot Air Gas Blowers». Термостатирование кристалла в экспериментальной точке осуществлялось в течение 5 минут. Данные собирались с экспозицией 3-5 сек. через каждые  $0.5^\circ$  по  $\omega$ . Термическое поведение порошковых проб изучено с использованием рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima (излучение  $\text{CoK}_\alpha$ ), оснащенного высокотемпературной камерой Rigaku HTA 1600. Проба осаждалась из гексановой суспензии на Pt подложку и анализировалась на воздухе в интервале температур 300-1100 К шагом 20 К.

Халькокианит устойчив до температуры  $950 \pm 10$  К. Тепловое расширение минерала резко анизотропно ( $\alpha_{11} = 7.36$ ,  $\alpha_{22} = 31.85$ ,  $\alpha_{33} = 2.36 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Главные значения тензора теплового расширения практически не меняются вплоть до температуры плавления. В направлении наибольшего теплового расширения в структуре минерала вытянуты цепочки, построенные объединением полиэдров  $\text{CuO}_6$  по ребру. Анизотропия изменения длин связей в октаэдрах  $\text{CuO}_6$  обеспечивает неравномерное расширение структуры минерала.

Долерофанит устойчив до температуры  $910 \pm 10$  К. Тепловое расширение минерала резко анизотропно ( $\alpha_{11} = -2.14$ ,  $\alpha_{22} = 12.21$ ,  $\alpha_{33} = 18.1$ ,  $\alpha_{\beta} = 5.96 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Главные значения тензора теплового расширения незначительно уменьшаются вплоть до температуры плавления ( $\alpha_{11} = -2.14 \rightarrow -2.32$ ,  $\alpha_{22} = 12.21 \rightarrow 12.20$ ,  $\alpha_{33} = 18.1 \rightarrow 18.0$ ,  $\alpha_{\beta} = 5.96 \rightarrow 5.94 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Особенности теплового расширения минерала объясняются анизотропией изменения длин связей в слоях  $[\text{Cu}_2\text{O}]^{2+}$ .

Камчаткит устойчив до температуры  $590 \pm 10$  К. Тепловое расширение минерала анизотропно ( $\alpha_{11} = 24.41$ ,  $\alpha_{22} = 2.80$ ,  $\alpha_{33} = 7.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Значение  $\alpha_{11}$  уменьшается ( $24.41 \rightarrow 24.26$ ), а  $\alpha_{22}$  и  $\alpha_{33}$  остаются неизменными вплоть до температуры плавления. Анизотропия теплового расширения камчаткита объясняется сдвиговыми деформациями его кристаллической структуры.

Длины связей и объемы сульфатных тетраэдров и полиэдров  $\text{OSu}_4$  практически не меняются с увеличением температуры. Большой вклад в анизотропию теплового расширения минералов вносят изменения длин связей в полиэдрах меди и щелочных катионов, а также изменения углов между координационными полиэдрами.

*Рентгеновские исследования проведены с использованием оборудования РЦ СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».*

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ЧАРМАРИТА: НОВЫЙ ТИП КАТИОННОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ ДЛЯ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ

**Житова Е.С.<sup>1</sup>** (zhitova\_es@mail.ru), **Золотарёв А.А.<sup>2</sup>**, **Касаткин А.В.<sup>3</sup>**,  
**Кривовичев С.В.<sup>2,4</sup>**

Камчатское отделение. <sup>1</sup>Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, <sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, <sup>3</sup>Минералогический музей им А.Е. Ферсмана РАН, <sup>4</sup>Кольский научный центр РАН

## THE CRYSTAL STRUCTURE OF CHARMARITE: NEW TYPE OF CATION ORDERING FOR LAYERED DOUBLE HYDROXIDES

**Zhitova E.S.<sup>1</sup>**, **Zolotarev A.A.<sup>2</sup>**, **Kasatkin A.V.<sup>3</sup>**, **Krivovichev S.V.<sup>2,4</sup>**

Kamchatka Branch. <sup>1</sup>Institute of Volcanology and Seismology FEB RAS, <sup>2</sup>Saint Petersburg State University, <sup>3</sup>Fersman Mineralogical Museum RAS, <sup>4</sup>Kola Science Center RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.133>

Чармарит – поздний гидротермальный минерал надгруппы гидроталькита с химической формулой  $Mn_4Al_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 3H_2O$ , описанный в щелочном комплексе Мон-Сент-Илер (Квебек, Канада) (Chao, Gault, 1997). На сегодняшний день чармарит остается эндемиком этого объекта. Минерал известен в небольшом количестве, образует пластинчатые кристаллы до нескольких миллиметров в поперечнике, его кристаллическая структура ранее не определялась. Кристаллические структуры минералов надгруппы гидроталькита состоят из положительно заряженных октаэдрических слоев (в центре октаэдров расположены двух- и трехвалентные катионы) и отрицательно заряженных межслоевых комплексов, в которые могут входить молекулы воды. В оригинальной статье о чармарите (Chao, Gault, 1997) на основе рентгенодифракционных данных было предположено, что минерал образует два политипа:  $2H$  (пр. гр.  $P6_322$ ,  $a = 10.985$ ,  $c = 15.10$  Å,  $V = 1578$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ) и  $3T$  (пр. гр.  $P3_112$  или  $P3_212$ ,  $a = 10.558$ ,  $c = 22.71$  Å,  $V = 2192$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 6$ ). Стоит отметить, что чармарит является  $Mn^{2+}$ -аналогом минерала квинтинита  $Mg_4Al_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 3H_2O$ . Серия наших предыдущих работ показала, что формирование политипов квинтинита определяется такими критериями, как наличие или отсутствие упорядоченного распределения Mg и Al согласно  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  сверхструктуре в октаэдрическом слое и типом чередования октаэдрических слоев вдоль направления слоистости. Согласно нашим структурным определениям, квинтинит встречается в пяти политипах:  $2T$  (пр. гр.  $P-3c1$ ,  $a \sim 5.27$ ,  $c \sim 15.12$  Å),  $2H$  (пр. гр.  $P6_3/mmc$ ,  $a \sim 3.05$ ,  $c \sim 15.12$  Å),  $1M$  (пр. гр.  $C2/m$ ,  $a \sim 5.27$ ,  $b \sim 9.1$ ,  $c \sim 7.8$ ,  $\beta \sim 103^\circ$ ),  $3R$  (пр. гр.  $R-3m$ ,  $a \sim 3.05$ ,  $c \sim 22.7$  Å) и  $2T-3c$  (пр. гр.  $R32$ ,  $a \sim 5.27$ ,  $c \sim 45.4$  Å) (Krivovichev et al., 2010a,b; Zhitova et al., 2010, 2018).

В настоящей работе чармарит из массива Мон-Сент-Илер (из личной коллекции 3-го автора) был исследован методами монокристалльной (с использованием прибора Rigaku XtaLAB Synergy-S) и порошковой рентгеновской дифракции (Rigaku RAxis Rapid II), сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (Hitachi FlexSEM 1000, оснащенный детектором EDS Xplore Contact 30) с целью получения данных о кристаллической структуре и химическом составе минерала.

Порошковая рентгеновская дифракция и химический анализ подтвердили принадлежность исследуемого образца к чармариту. Массив данных монокристалльной рентгеновской дифракции был проиндексирован в пространственной группе  $P-3$ ,  $a = 10.9630(4)$ ,  $c = 15.0732(5)$  Å,  $V = 1568.89(12)$ ,  $Z = 4$ . Анализ сечений обратного

пространства подтвердил правильность выбора элементарной ячейки с удвоенным (по сравнению с Mg,Al-упорядоченными политипами квинтинита) параметром  $a$ . Кристаллическая структура решена и уточнена в пространственной группе  $P-3$  до фактора расходимости  $R_1 = 0.075$  на основе 3801 рефлексов с  $F_o > 2\sigma(F)$ . Элементарная ячейка включает два октаэдрических слоя, между которыми расположены межслоевые комплексы. В каждом из двух октаэдрических слоев элементарной ячейки расположено по две независимых позиции Mn и Al, что вызвано существенной разницей в размерах Al- и Mn-центрированных октаэдров, приводящей к сильному искажению Mn-центрированных октаэдров и, как следствие, образованию двух типов Al-центрированных октаэдров с несколько различным окружением и, соответственно, искажением. Данные октаэдрические слои упакованы в трехмерную кристаллическую структуру по гексагональному типу (через отражение каждого второго слоя в расположенной ровно посередине между ними плоскости симметрии). Компоненты межслоевого пространства, в целом, подчиняются принципу распределения заряда октаэдрического слоя. В общих чертах, расположение карбонатных групп и молекул воды схоже с тем, что ранее было определено для квинтинита. Отличительной особенностью чармарита является упорядочение в октаэдрических слоях  $Mn^{2+}$  и Al согласно сверхструктуре  $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ , которая ранее на экспериментально определенных кристаллических структурах не подтверждалась, хотя и была предложена на основе рентгенодифракционной картины чармарита при первом описании минерала, не сопровождавшемся структурным определением.

*Исследование выполнено в рамках гранта РФФ 22-77-10036. Исследование выполнено с использованием оборудования Ресурсных центров СПбГУ «РДМИ» и «Геомодель».*

### Список литературы

Chao G.Y., Gault R.A. Quintinite-2H, quintinite-3T, charmarite-2H, charmarite-3T and caresite-3T, a new group of carbonate minerals related to the hydrotalcite - manasseite group // *Can. Mineral.* 1997. Vol. 35. P. 1541–1549.

Krivovichev S.V., Yakovenchuk V.N., Zhitova E.S., Zolotarev A.A., Pakhomovsky Y.A., Ivanyuk G.Y. Crystal chemistry of natural layered double hydroxides. I. Quintinite-2H-3c from the Kovdor alkaline massif, Kola peninsula, Russia // *Mineral. Mag.* 2010. Vol. 74. P. 821–832.

Krivovichev S.V., Yakovenchuk V.N., Zhitova E.S., Zolotarev A.A., Pakhomovsky Y.A., Ivanyuk G.Y. Crystal chemistry of natural layered double hydroxides. 2. Quintinite-1M: First evidence of a monoclinic polytype in  $M^{2+}$ - $M^{3+}$  layered double hydroxides. *Mineral. Mag.* 2010. Vol. 74(5). P. 833–840.

Zhitova E.S., Yakovenchuk V.N., Krivovichev S.V., Zolotarev A.A., Pakhomovsky Y. A., Ivanyuk G.Y. Crystal chemistry of natural layered double hydroxides. 3. The crystal structure of Mg, Al-disordered quintinite-2H // *Mineral. Mag.* 2010. Vol. 74(5). P. 841–848.

Zhitova E.S., Krivovichev S.V., Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Y., Pakhomovsky Y. A., Mikhailova J.A. Crystal chemistry of natural layered double hydroxides: 4. Crystal structures and evolution of structural complexity of quintinite polytypes from the Kovdor alkaline-ultrabasic massif, Kola peninsula, Russia // *Mineral. Mag.* 2018. Vol. 82. P. 329–346.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, СХЕМА ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ И СТРУКТУРНАЯ СЛОЖНОСТЬ АЛУНОГЕНА  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$  С ВЕРХНЕ-КОШЕЛЕВСКОГО ТЕРМАЛЬНОГО ПОЛЯ (КАМЧАТКА, РОССИЯ)

**Житова Е.С.<sup>1</sup>** (zhitova\_es@mail.ru), **Шевелева Р.М.<sup>1,2</sup>**, **Золотарев А.А. мл.<sup>1,2</sup>**,  
**Нуждаев А.А.<sup>1</sup>**

Камчатское отделение. <sup>1</sup>Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН; <sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет

CRYSTAL STRUCTURE, HYDROGEN BONDING AND STRUCTURAL COMPLEXITY OF ALUNOGEN,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ , FROM VERKHNE-KOSHELEVSKY GEOTHERMAL FIELD (KAMCHATKA, RUSSIA)

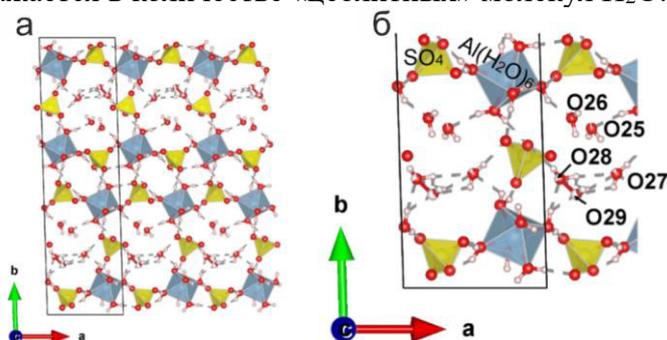
**Zhitova E.S.<sup>1</sup>**, **Sheveleva R.M.<sup>1,2</sup>**, **Zolotarev A.A. Jr.<sup>1,2</sup>**, **Nuzhdaev A.A.<sup>1</sup>**  
Kamchatka Branch. <sup>1</sup> Institute of Volcanology and Seismology FEB RAS, <sup>2</sup>Saint Petersburg State University

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.134>

Алуноген  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$  встречается среди солевых выцветов в зонах техногенного кислотного выщелачивания, а также в условиях низкотемпературных фумарол или псевдофумарол (например, при горении угольных толщ) (Biagioni et al., 2020; Košek et al., 2018; Zhitova et al., 2022; Zhitova et al., 2023a). Алуноген считается одним из основных алюминиевых сульфатов, образующихся на поверхности Марса (Kahlenberg et al., 2015), чем обусловлена необходимость детальных кристаллохимических исследований наиболее доступных образцов с поверхности Земли. Уточнения кристаллической структуры алуногена проводились в 1970-х годах без локализации атомов водорода (Menchetti and Sabelli, 1974; Fang and Robinson, 1976). Кроме того, изучение кристаллической структуры алуногена с термальных полей ранее не проводилось, несмотря на то что эти условия считаются подобными марсианским. Исследованный образец алуногена был отобран среди солевых выцветов в ассоциации с галотрихитом, метавольтином и минералами группы вольтаита на поверхности прогретых аргиллизированных и обогащенных пиритом грунтов Верхне-Кошелевского термального поля (вулкан Кошелева, Камчатка, Россия).

По результатам рентгеноструктурного анализа и электронно-зондовой микроскопии, изоморфные замещения в составе алуногена отсутствуют, несмотря на обогащенную железом среду образования минерала. Кристаллическая структура алуногена решена и уточнена до фактора расходимости  $R_1 = 0.068$  на основе 5112 независимых рефлексов с  $I > 2\sigma(I)$ . Алуноген кристаллизуется в пространственной группе  $P-1$ ,  $a = 7.4194(3)$ ,  $b = 26.9763(9)$ ,  $c = 6.0549(2)$  Å,  $\alpha = 90.043(3)$ ,  $\beta = 97.703(3)$ ,  $\gamma = 91.673(3)$  °,  $V = 1200.41(7)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ . Кристаллическая структура алуногена состоит из сдвоенных псевдо-слоев, сложенных чередующимися изолированными тетраэдрами  $\text{SO}_4$  и октаэдрами  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6$ , соединенными водородными связями; а в «межслоевом» пространстве располагаются изолированные тетраэдры  $\text{SO}_4$  и «цеолитные» молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  (рис., а, б). Таким образом, молекулы воды в структуре алуногена можно разделить на два типа: (I) находящиеся в полостях и имеющие «цеолитную» природу (5 на идеальную формулу); и (II) координирующие октаэдры Al (12 на идеальную формулу: по 6 на каждую из двух позиций Al). Согласно данным рентгеноструктурного анализа, данный образец алуногена характеризуется небольшой степенью дегидратации и может быть описан химической формулой  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 15.8 \text{H}_2\text{O}$ , т.е. на 1 формульную единицу минерала приходится всего 3.8 «цеолитных» молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . В то же время,

одна из четырех «цеолитных» молекул воды разупорядочена, что проявляется в расщеплении на две частично заселенные позиции (рис, б). Т.о, гибкость структуры алуногена отражается в количестве «цеолитных» молекул  $H_2O$ .



**Рис.** (а) Кристаллическая структура алуногена, (б) маркировка структурных единиц и «цеолитных» молекулы воды, из которых O28 и O29 являются разупорядоченными и частично заселенными позициями одной из молекул  $H_2O$ .

Структурная сложность алуногена и его модификаций колеблется от 333–346 бит на ячейку для моделей с нелокализованными атомами водорода до 783–828 бит на ячейку для моделей с локализованными атомами водорода. При этом, более высокие значения соответствуют более высокой степени гидратации алуногена. Таким образом, водородные связи являются структурообразующими в кристаллической решетке алуногена, что характерно для гидратированных сульфосолей и также отражается на увеличении структурной сложности более чем в 2 раза при учете позиций водорода, как это было показано на примере галотрихита (Zhitova et al., 2023b).

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ (проект № 22-77-10036) с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ «Рентгенодифракционные методы» и «Геомодель».*

## Список литературы

- Biagioni C., Mauro D., Pasero, M. Sulfates from the pyrite ore deposits of the Apuan Alps (Tuscany, Italy): A review // *Minerals*. 2020. Vol. 10. P. 1092.
- Fang J.H., Robinson P.D. Alunogen,  $Al_2(H_2O)_{12}(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$ : Its atomic arrangement and water content // *Am. Mineral*. 1976. Vol. 61. P. 311–317.
- Kahlenberg V., Braun D.E., Orlova M. Investigations on alunogen under Mars-relevant temperature conditions: An example for a single-crystal-to-single-crystal phase transition // *Am. Mineral*. 2015. Vol. 100. P. 2548–2558.
- Košek F., Culka A., Žáček V., Laufek F., Škoda R., Jehlička J. Native alunogen: A Raman spectroscopic study of a well-described specimen // *JMS*. 2018. Vol. 1157. P. 191–200.
- Menchetti S., Sabelli C. Alunogen. Its structure and twinning // *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* 1974. Vol. 21. P. 164–178.
- Zhitova E.S., Khanin D.A., Nuzhdaev A.A., Nazarova M.A., Ismagilova R.M., Shilovskikh V.V., Kupchinenko A.N., Kuznetsov R.A., Zhegunov P.S. Efflorescent Sulphates with  $M^+$  and  $M^{2+}$  Cations from Fumarole and Active Geothermal Fields of Mutnovsky Volcano (Kamchatka, Russia) // *Minerals*. 2022. Vol. 12. P. 600.
- Zhitova E.S., Sheveleva R.M., Zolotarev A.A., Nuzhdaev A.A. Atomic Arrangement, Hydrogen Bonding and Structural Complexity of Alunogen,  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 17H_2O$ , from Kamchatka Geothermal Field, Russia // *Crystals*. 2023a. Vol. 13(6). P. 963.
- Zhitova E.S., Sheveleva R.M., Zolotarev A.A., Krivovichev S.V., Shilovskikh V.V., Nuzhdaev A.A., Nazarova M.A. The crystal structure of magnesian halotrichite,  $(Fe,Mg)Al_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$ : Hydrogen bonding, geometrical parameters and structural complexity // *J. Geosci.* 2023b, accepted.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА  
ГИДРАТИРОВАННЫХ СУЛЬФАТОВ С ТЕРМАЛЬНЫХ ПОЛЕЙ КАМЧАТКИ

**Житова Е.С.<sup>1</sup>** (zhitova\_es@mail.ru), **Шевелева Р.М.<sup>1,2</sup>**, **Нуждаев А.А.<sup>1</sup>**, **Купчиненко А.Н.<sup>1</sup>**, **Золотарёв А.А. мл.<sup>2</sup>**, **Назарова М.А.<sup>1</sup>**, **Шиловских В.В.<sup>2</sup>**, **Жегунов П.С.<sup>1</sup>**  
Камчатское отделение. <sup>1</sup>Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН; <sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет

CHEMICAL COMPOSITION AND CRYSTAL STRUCTURE OF HYDRATED  
SULFATES FROM KAMCHATKA GEOTHERMAL FIELDS

**Zhitova E.S.<sup>1</sup>**, **Sheveleva R.M.<sup>1,2</sup>**, **Nuzhdaev A.A.<sup>1</sup>**, **Nazarova M.A.<sup>1</sup>**, **Kupchinenko A.N.<sup>1</sup>**,  
**Zolotarev A.A. Jr.<sup>2</sup>**, **Shilovskikh V.V.<sup>2</sup>**, **Zhegunov P.S.<sup>1</sup>**  
Kamchatka Branch. <sup>1</sup>Institute of Volcanology and Seismology FEB RAS; <sup>2</sup>Saint Petersburg  
State University

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.135>

На поверхности термальных полей в результате комбинации процессов выноса (относительно глубинных) химических элементов парогазовыми струями, выщелачивания исходных пород кислыми водами, циркуляции разбавленных термальных вод в приповерхностной зоне термального поля происходит постоянная кристаллизация минеральных солей. Ввиду широкого распространения сульфатных вод и достаточно низких температур широко распространены гидратированные сульфаты. В качестве основных катионов выступают наиболее распространенные породообразующие элементы: Mg, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Al, Ca, K, Na, а также специфичный, но широко представленный в исследованных обстановках (NH<sub>4</sub>)<sup>+</sup>. Минералогическое исследование гидратированных сульфатов одно-, двух- и трехвалентных катионов зачастую вызывает интерес у исследователей Марса ввиду близости минеральных ассоциаций. Подобные (но не идентичные) минеральные ассоциации характерны и для обстановок техногенного кислотного выщелачивания. Гидратированные сульфаты термальных полей, по крайней мере, с Камчатки, охарактеризованы достаточно слабо ввиду того, что минералы образуют тесные сростания и очень мелкие кристаллы или тонкодисперсные массы, легко растворимые в воде, изучение которых аналитическими методами проблематично даже с применением современной техники. Отдельной сложностью является труднодоступность мест отбора образцов и доставка этих хрупких агрегатов к местам аналитического исследования. Образцы минералов для исследования были отобраны на термальных полях Камчатки, связанных с активными вулканами Мутновский, Камбальный, Кошелева, массивом Большой Семячик и Паужетским геотермальным месторождением. Одно из первых наших исследований гидратированных сульфатов с термальных полей Камчатки (Zhitova et al., 2018) было посвящено описанию нового минерала аммонивольтаита (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe<sup>2+</sup><sub>5</sub>Fe<sup>3+</sup><sub>3</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>12</sub>(H<sub>2</sub>O). Последующее детальное исследование минералов группы вольтаита позволило установить присутствие на термальных полях, по крайней мере, 4 минералов группы вольтаита: аммонивольтаита, аммониагнезиовольтаита, вольтаита и магнезиовольтаита, что определяется изоморфизмом одно- и двухвалентных катионов: NH<sub>4</sub> или K и Fe<sup>2+</sup> или Mg. В минералах группы вольтаита фиксируются примеси Na, K и P. Минералы группы вольтаита изоструктурны и кристаллизуются в кубической элементарной ячейке (пр. гр. *Fd-3c*, *a* = 27.18–27.32 Å). Для минералов группы квасцов показано, что наиболее распространен на термальных полях чермит (NH<sub>4</sub>)Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O (Житова и др., 2019), менее распространен, но

встречен с ним в тесной ассоциации его  $\text{Fe}^{3+}$ -аналог – лонкрикит (Zhitova et al., 2022), единично идентифицирован алюмонатриевый квасец. Причем по имеющимся данным для минералов ряда чермигит-лонкрикит не выявлена серия твердых растворов, содержание Al в лонкриките и  $\text{Fe}^{3+}$  в чермигите менее 8 %. Похожая ситуация с формированием  $\text{Fe}^{3+}$ - и Al-доминантных членов в тесной ассоциации отмечена нами для ярозита, алунита и их Na-аналогов (натроалунита и натроязроита) на термальном поле Дачное вулкана Мутновский (Zhitova et al., 2022).

Исследование химического состава галотрихита показало, что образцы с различных термальных полей представлены магниальной разновидностью собственно галотрихита  $\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ , широкой вариации химического состава не обнаружено, несмотря на различные года и места отбора (Житова и др., 2023). Кристаллическая структура галотрихита определена для двух образцов в пространственной группе  $P2_1/n$ ,  $a = 6.1947(2)/6.1963(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 24.2966(8)/24.2821(14) \text{ \AA}$ ,  $c = 21.0593(8)/21.063(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 96.512(4)/96.563(9)^\circ$ ,  $V = 3149.2(2)/3148.3(5) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$  до фактора расходимости  $R_1 = 0.055$  и  $0.067$  для 5673 и 3936 рефлексов, соответственно (Zhitova et al., 2023). Структурное уточнение позволило более аккуратно локализовать атомы кислорода и впервые локализовать атомы водорода. Галотрихит относится к группе минералов с высокой сложностью кристаллической структуры, которая составляет 2305 бит на ячейку. Галотрихит — характерный минерал вулканических низкотемпературных обстановок, он образуется в результате изменения первичных минералов за счет взаимодействия вода-порода и, по всей видимости, ни химический состав, ни кристаллическая структура не отражают некоторые вариации термодинамических и физико-химических условий образования минерала. Механизм образования галотрихита как на геотермальных полях, так и в зонах окисления сульфидных руд, вероятно, идентичный.

Для галотрихита не обнаружено существенных вариаций химического состава и кристаллической структуры (даже по содержанию воды). В то время как минералы групп вольтаита, квасцов и надгруппы алунита показывают большую вариабильность, в зависимости от локальных геохимических условий.

*Исследование выполнено в рамках гос. задания ИВиС ДВО РАН, кристаллохимическое исследование сульфатов железа поддержано грантом Президента РФ МК МК-451.2022.1.5. Исследование выполнено с использованием оборудования Ресурсных центров «РДМИ» и «Геомодель».*

## Список литературы

Шевелева Р.М., Назарова М.А., Нуждаев А.А., Жегунов П.С., Житова Е.С. Распространенность и химический состав галотрихита на геотермальных полях Камчатки // Вестник КРАУНЦ (Науки о Земле). 2023. 58(2), принята к печати.

Zhitova E.S., Sheveleva R.M., Zolotarev A.A., Krivovichev S.V., Shilovskikh V.V., Nuzhdaev A.A., Nazarova M.A. The crystal structure of magnesian halotrichite,  $(\text{Fe,Mg})\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ : hydrogen bonding, geometrical parameters and structural complexity // J. Geosci. 2023, accepted.

Zhitova E. S., Khanin D. A., Nuzhdaev A. A., Nazarova M. A., Ismagilova R. M., Shilovskikh V. V., Kupchinenko A.N., Kuznetsov R.A., Zhegunov, P. S. Efflorescent sulphates with  $M^+$  and  $M^{2+}$  cations from fumarole and active geothermal fields of Mutnovsky Volcano (Kamchatka, Russia) // Minerals. 2022. Vol. 12(5). AN. 600.

Zhitova E.S., Siidra O.I., Belakovsky D.I., Shilovskikh V.V., Nuzhdaev A.A., Ismagilova R.M. Ammoniovoltaite,  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}^{2+}_5\text{Fe}^{3+}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_{12}(\text{H}_2\text{O})_{18}$ , a new mineral from the Severo-Kambalny geothermal field, Kamchatka, Russia // Miner. Mag. 2018. Vol. 82(5). P. 1057–1077.

## ОКСИСУЛЬФИДНЫЕ ФАЗЫ ИЗ ГОРЕЛЫХ ОТВАЛОВ ЧЕЛЯБИНСКОГО УГОЛЬНОГО БАССЕЙНА

**Золотарев А.А. мл.** (a.zolotarev@spbu.ru)<sup>1</sup>, **Авдонцева М.С.**<sup>1</sup>, **Кривовичев С.В.**<sup>1,2</sup>,  
**Власенко Н.С.**<sup>1</sup>, **Бочаров В.Н.**<sup>1</sup>, **Золотарев А.А.**<sup>1</sup>, **Житова Е.С.**<sup>3</sup>, **Рассомахин М.А.**<sup>4</sup>

Санкт-Петербургское отделение. <sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет  
Кольское отделение. <sup>2</sup>Кольский научный центр РАН  
Камчатское отделение. <sup>3</sup>Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН  
Ильменское отделение. <sup>4</sup>ЮУ ФНЦ минералогии и геоэкологии УрО РАН

## OXYSULFIDE PHASES FROM THE BURNED DUMPS OF THE CHELYABINSK COAL BASIN

**Zolotarev A.A. Jr.**<sup>1</sup>, **Avdontceva M.S.**<sup>1</sup>, **Krivovichev S.V.**<sup>1,2</sup>, **Vlasenko N.S.**<sup>1</sup>, **Bocharov  
V.N.**<sup>1</sup>, **Zolotarev A.A.**<sup>1</sup>, **Zhitova E.S.**<sup>3</sup>, **Rassomakhin M.A.**<sup>4</sup>

Saint Petersburg branch. <sup>1</sup>Saint Petersburg State University. Kola Branch. <sup>2</sup>FRC Kola Science  
Centre, RAS. Kamchatka branch. <sup>3</sup>Institute of Volcanology and Seismology FEB RAS  
Imeny branch. <sup>4</sup>SU FRC of Mineralogy and Geoecology of Ural Branch RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.136>

Фазообразование на отвалах Челябинского угольного бассейна (ЧУБ) характеризуется разными температурными режимами (вплоть до весьма высоких), различными окислительно-восстановительными условиями, высокой ролью газовой составляющей, что в результате приводит к образованию уникальных минералоподобных фаз (Чесноков и др., 2008). В данном докладе представлены результаты кристаллохимического изучения двух окисульфидных фаз из горелых отвалов ЧУБ: техногенной фазы «овчинниковита» (Чесноков и др., 1993) и минерала баженовита (Чесноков и др., 1987).

«Овчинниковит» смешанный оксид-сульфид кальция и железа был впервые описан Чесноковым с соавторами на месте горелого отвала угольного разреза «Коркинский» как новый безводный сульфид-оксид-карбонат кальция и железа с формулой  $4\text{FeS}\cdot\text{FeO}\cdot 3\text{CaO}\cdot\text{CaCO}_3$ . «Овчинниковит» является продуктом высокотемпературной (1000–1200 °С) переработки ксенолитов сидеритовых и анкеритовых пород, захваченных «базальтовым» расплавом. В его образовании важную роль играет газовая составляющая, содержащая сульфидную серу (Чесноков, Щербакова, 1991; Чесноков и др., 2008).

«Овчинниковит» ромбический, параметры элементарной ячейки  $a = 17.4822(11)$ ,  $b = 11.1462(8)$ ,  $c = 11.1455(7)$  Å,  $V = 2171.8(2)$  Å<sup>3</sup>. Кристаллическая структура «овчинниковита» была решена и уточнена нами в пр. гр. *Cmce* до  $R_1 = 0.038$  ( $wR_2 = 0.078$ ). В ее основе находятся двойные блоки (пакеты) из разных полиэдрических слоев, вытянутых перпендикулярно оси  $a$ . Каждый такой блок состоит из чередования слоев, образованных смешанными полиэдрами железа ( $\text{FeO}_2\text{S}_4$  и  $\text{FeO}_4\text{S}_2$ ) и кальция ( $\text{CaO}_5\text{S}_4$ ). По структурным данным вкупе с исследованиями химического состава для изученных нами образцов «овчинниковита» карбонатных групп в составе обнаружено не было. Компенсация заряда происходит из-за одновременного присутствия в «овчинниковите» двух- и трехвалентного железа в идеальном соотношении  $3\text{Fe}^{2+}/2\text{Fe}^{3+}$ . Кристаллохимическая формула исследованного нами «овчинниковита» может быть представлена в следующем идеализированном виде  $\text{Ca}_{4.00}\text{Fe}^{2+}_{3.00}\text{Fe}^{3+}_{2.00}\text{O}_6\text{S}_4$ .

Баженовит  $\text{Ca}_8\text{S}_2(\text{S}_3)(\text{S}_2\text{O}_3)(\text{OH})_{12}\cdot 20\text{H}_2\text{O}$  - один из немногих «техногенных минералов», который был утвержден в качестве действительного минерального вида (Чесноков и др., 1987). Баженовит был установлен Чесноковым с соавторами в горелых отвалах разреза «Коркинский» и описан как водный полисульфид-тиосульфат-гидроксид кальция. Образует кристаллы характерного желто-оранжевого цвета.

Баженовит моноклинный,  $a = 8.3966(2)$ ,  $b = 17.6334(3)$ ,  $c = 8.2425(2)$  Å,  $\beta = 118.962(3)^\circ$ ,  $V = 1067.77(5)$  Å<sup>3</sup>. Кристаллическая структура баженовита была решена и уточнена нами в пр. гр.  $Pc$  до  $R_1 = 0.0291$  ( $wR_2 = 0.0900$ ). Чесноков с соавторами детально исследовали баженовит различными аналитическими методами, было сделано предположение о вероятно слоистом характере структуры, где выделяются два типа слоев:  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  «портландитовые» слои и слои «полисульфидной» части вместе с молекулами воды (Чесноков и др., 1987). Позднее Бинди с соавторами расшифровали кристаллическую структуру баженовита в пр. гр.  $P2_1/c$  и дали ее подробное описание (Bindi et al., 2005). При этом наличие тиосульфатной группы в минерале не подтвердилось. По данным Бинди с соавторами кристаллическая структура баженовита представляет собой чередующуюся последовательность двух видов слоев. Первый слой состоит из антипризм  $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6$  и октаэдров  $\text{Ca}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ . Второй - из неупорядоченных полисульфидных группировок  $\text{S}_3^{2-}$  и, в меньшей степени,  $\text{S}_4^{2-}$  с возможным присутствием дополнительных  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{S}$  (Bindi et al., 2005). В нашем случае, было установлено, что первый тип слоев (образованный полиэдрами  $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ ) полностью соответствует тому, что был описан Бинди с соавторами, тогда как второй тип состоит из полностью упорядоченных полисульфидных комплексов  $\text{S}_4^{2-}$  и трех молекул воды. Обнаруженное упорядочение понижает симметрию минерала (пр. гр.  $Pc$ ). Наличие тиосульфатной группы в структуре минерала также не подтверждается. Бинди с соавторами констатировали, что весьма вероятно, что разные образцы баженовита будут отличаться друг от друга содержанием тиосульфатной группы (Bindi et al., 2005). Чесноков с соавторами также отмечали тот факт, что часть полисульфидной серы в баженовите может перейти в тиосульфатную при изменении минерала (Чесноков и др., 1987). Идеализированную формулу для исследованного нами образца баженовита можно представить в следующем виде:  $\text{Ca}_4(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_8[\text{S}_4]^{2-}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-27-00147, <https://rscf.ru/project/23-27-00147/>. Исследования проведены с использованием оборудования РЦ РДМИ и «Геомодель» Научного парка СПбГУ.*

### Список литературы

Чесноков Б.В., Щербакова Е.П., Нишанбаев Т.П. Минералы горелых отвалов Челябинского угольного бассейна // УрО РАН: Миасс. 2008. 139 с.

Чесноков Б.В., Баженова Л.Ф., Бушмакин А.Ф., Вилисов В.А., Крецер Ю.Л., Нишанбаев Т.П. Новые минералы из горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (сообщение 4-е) // Уральский мин. сборник. № 1. УрО РАН. 1993. С. 3–25.

Чесноков Б.В., Поляков В.О., Бушмакин А.Ф. Баженовит  $\text{CaS}_5\cdot\text{CaS}_2\text{O}_3\cdot 6\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 20\text{H}_2\text{O}$  - новый минерал // ЗВМО. 1987. Т. 116. 6. С. 737–743

Чесноков Б.В., Щербакова Е.П. Минералогия горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (опыт минералогии техногенеза). М., Наука, 1991. 152 с.

Bindi L., Bonazzi P., Dei L., Zoppi A. Does the bazhenovite structure really contain a thiosulfate group? A structural and spectroscopic study of a sample from the type locality // American Mineralogist. 2005. Vol. 90. P. 1556–1562.

## ОТЖИГ НЗ-ДЕФЕКТОВ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ПРИРОДНЫХ АЛМАЗОВ МЕТОДОМ КР-СПЕКТРОСКОПИИ

**Исаенко С. И.** (s.i.isaenko@gmail.com)

Сыктывкарское отделение. Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН

## ANNEALING OF N3-DEFECTS IN THE STUDY OF NATURAL DIAMONDS BY RAMAN SPECTROSCOPY

**Isaenko S.I.**

Syktvykar Branch. Institute of Geology FRC Komi Science Centre Ural Branch RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.137>

Метод КР-спектроскопии успешно работает для фазовой диагностики, в том числе, углеродного вещества. При исследовании природного алмаза помимо линии  $1332\text{ см}^{-1}$  (мода  $T_{2g}$ ) в КР-спектрах попутно регистрируются полосы люминесценции дополнительных азотных дефектов, несущих важную генетическую информацию. Как было показано ранее, поскольку при регистрации спектров используется лазер, то возникает необходимость тщательно контролировать его мощность для минимизации неизбежного нагрева образцов (Исаенко, 2021).

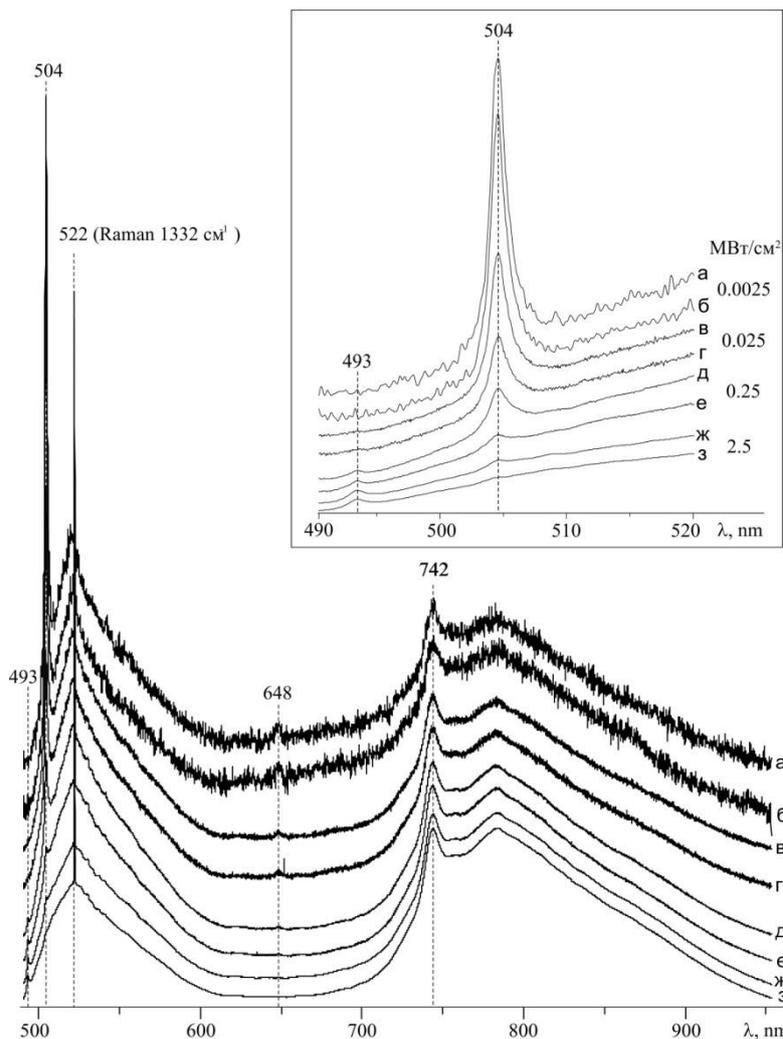
Проведены исследования природных алмазов методом КР-спектроскопии с контролируемой мощностью лазера с целью установления степени влияния лазерного нагрева на полосы люминесценции азотных дефектов. Эксперимент проводился над природными алмазами с зелеными пятнами на поверхности, которые связывают с эпигенетическими радиационными дефектами.

Исследования выполнены в ЦКП «Геонаука» (ИГ ФИЦ КОМИ НЦ УрО РАН, Сыктывкар) на рамановском спектрометре LabRam HR 800. Параметры эксперимента:  $Ag^+$  лазер 488 нм, выходная мощность лазера при регистрации спектров составляла 0.1–100 мВт, решетка спектрометра 600 ш/мм, конфокальное отверстие 300 мкм, щель – 100 мкм, объектив х50, время накопления сигнала – от 1 до 10 секунд. Регистрация спектров осуществлялась в диапазоне  $100\text{--}10000\text{ см}^{-1}$ , что соответствует 490–950 нм. Исследования проводились при комнатной температуре.

Проведенный анализ массива спектров показал, что при ступенчатом увеличении мощности лазера с 0.1 мВт (рисунок, а–б) до 100 мВт (рисунок, ж–з) происходит падение интенсивности полосы 504 нм и одновременный рост интенсивности полосы 493 нм. Соотношение площадей полос 493/504 вырастает с 0.4 до 138 в течение всего эксперимента длительностью 41 минуту. Таким образом, наблюдается отжиг и трансформация НЗ-дефектов в дефекты «490 нм». Согласно данным (Пэнт, 2022) НЗ-центр в алмазе является фотостабильным и избегающим обесцвечивание при уровне лазерного излучения до значений  $10\text{--}70\text{ МВт/см}^2$ . Нами была произведена оценка плотности теплового потока в проведенном эксперименте по формуле:

$$q = Q/F, \text{ где } Q - \text{тепловой поток, Вт; } F - \text{площадь пятна, см}^2.$$

Установлено, что при плотности теплового потока  $0.025\text{ МВт/см}^2$  начинает наблюдаться незначительный отжиг НЗ-дефектов (рисунок, в-г), при значении  $0.25\text{ МВт/см}^2$  фиксируется заметная трансформация НЗ-дефектов в дефекты «490нм», а при значении  $2.5\text{ МВт/см}^2$  НЗ-дефекты практически едва различимы в спектре, что свидетельствует об их почти полном отжиге.



**Рис.** Спектры люминесценции в диапазоне 490–950 нм, полученные при ступенчатом увеличении мощности лазера 488 нм, объектив х50, 295К: а–б – начало отжига, мощность 0.1 мВт; в–г – мощность 1 мВт; д–е – мощность увеличена до 10 мВт, ж–з – мощность 100 мВт. На вкладке приведен диапазон 490–520 нм, справа приведены значения плотности теплового потока.

Проведенные исследования показали, что во время регистрации спектров люминесценции, при воздействии лазера выходной мощностью превышающей 1 мВт (плотность теплового потока составляет 0.025 MW/cm<sup>2</sup>), может происходить отжиг Н3-дефектов и их трансформация в дефекты

«490 нм». Полученный результат может быть использован, в том числе, для установления корректной частоты встречаемости дополнительных азотных дефектов в алмазах из месторождений различного генезиса при их исследовании методом КР-спектроскопии.

### Список литературы

Исаенко С. И., Шумилова Т. Г. Термостимулированные и динамические эффекты при диагностике и изучении углеродных веществ методом спектроскопии комбинационного рассеяния света. Записки Казанского университета // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2021. Т. 163. кн. 1. С. 72–87.

Pant A., Gupta Ch., Senkalla K., Felsted G., Xia X., Spohn T., Dunham S.T., Jelezko F., Pauzauskis P.J. Reduced photothermal heating in diamonds enriched with N3 point defects // Journal of Applied Physics. 2022. Vol. 131. No. 23. PP. 234401.

## КРИСТАЛЛОХИМИЯ СЛОЖНЫХ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ ПОРОД МУРУНСКОГО МАССИВА

**Канева Е.В.** (kev604@mail.ru), **Шендрик Р.Ю.** (roshen@yandex.ru), **Радомская Т.А.**  
(taniaojigova@mail.ru)

Восточно-Сибирское отделение. Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН

## CRYSTAL CHEMISTRY OF COMPLEX LAYERED SILICATES OF ALKALINE ROCKS OF THE MURUN MASSIF

**Kaneva E.V., Shendrik R.Yu., Radomskaya T.A.**

East Siberian Branch. Vinogradov Institute of Geochemistry Siberian Branch RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.138>

Минералы фторкарлтонит,  $\text{KNa}_4\text{Ca}_4[\text{Si}_8\text{O}_{18}](\text{CO}_3)_4(\text{F},\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$ , карлтонит,  $\text{Na}_4\text{Ca}_4[\text{Si}_8\text{O}_{18}](\text{CO}_3)_4(\text{OH},\text{F})\cdot\text{H}_2\text{O}$ , и федорит,  $(\text{Na},\text{K})_{2-3}(\text{Ca},\text{Na})_7[\text{Si}_{16}\text{O}_{38}](\text{OH},\text{F})_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , относящиеся к группе сложных слоистых силикатов, были исследованы с помощью мультиметодного подхода.

Карлтонит и недавно описанный фторкарлтонит (Kaneva et al., 2020a; 2022; 2023) являются редкими щелочными силикатами, обладающими сложной кристаллической структурой с двумерной бесконечной тетраэдрической полимеризацией (с четырех- и восьмичленными кольцами тетраэдров  $\text{SiO}_4$ ), слоями Na- и Ca-центрированных полиэдров, связанных изолированными группами  $(\text{CO}_3)^{2-}$  и катионами  $\text{K}^+$ , занимающими полости восьмимерных кремнекислородных колец. Группы  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}_2\text{O}$  координируют полиэдры Na.

Спектроскопическими методами, а также *ab initio* расчетами показано, что за синюю окраску исследованных образцов ответственны дырочные дефекты  $(\text{CO}_3)^{\cdot-}$ . В обоих исследованных соединениях наблюдается люминесценция, обусловленная переходом 5d–4f в ионах  $\text{Ce}^{3+}$ . Кроме того, в изученных минералах впервые регистрируется свечение, относящееся к собственной люминесценции. Выявленные специфические свойства этих слоистых силикатов указывают на то, что фторкарлтонит и карлтонит могут быть перспективными материалами для новых люминофоров и фосфоров. Анализ спектров оптического поглощения позволяет предположить, что дефекты  $(\text{CO}_3)^{\cdot-}$  в кристаллической структуре локализованы в структурной позиции C1. Высокотемпературное рентгеноструктурное исследование выявило непрерывное расширение ячейки в диапазоне температур 25–550 °С, тогда как качество данных дифракции быстро снижается при  $T > 550$  °С. Дальнейшие экспериментальные исследования позволят определить диапазон температур, при котором происходит разрыв связей O–H и последующее разрушение связей C–O в группе  $(\text{CO}_3)^{2-}$ .

Федорит представляет собой редкий слоистый силикат, имеющий кристаллическую структуру, характеризующуюся двумерной бесконечной полимеризацией слоев  $\text{SiO}_4$ -тетраэдров, которые расположены между непрерывными слоями (Ca,Na)-октаэдров, и содержащий межслоевые атомы Na, K и молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . Проведен сравнительный анализ образцов с различающимся содержанием межслоевых ионов калия и молекул воды по различным геометрическим характеристикам и параметрам деформации (Kaneva et al., 2020b). Для образцов федорита получены спектры ЭПР и оптического поглощения, в результате чего установлено, что малиново-красная окраска минерала может быть связана с присутствием примесных ионов  $\text{Mn}^{4+}$ .

Результаты высокотемпературного рентгеноструктурного исследования, а также *ex situ* ИК спектроскопии, свидетельствуют о непрерывной реакции дегидратации,

происходящей до температуры ~ 600 °С (Lacalamita et al., 2023). Высвобождение ионов F происходит выше 700 °С, а разрушение кристаллической структуры – примерно при 1000 °С.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22–27–00183, <https://rscf.ru/project/22-27-00183/>.*

### **Список литературы**

Kaneva E.V., Shendrik R.Y., Radomskaya T.A., Suvorova L.F. Fedorite from Murun alkaline complex (Russia): spectroscopy and crystal chemical features // *Minerals*. 2020b. Vol. 10(8). P. 702.

Kaneva E., Bogdanov A., Radomskaya T., Belozerova O., Shendrik R. Crystal-chemical characterization and spectroscopy of fluorcarletonite and carletonite // *Mineralogical Magazine*. 2023. P. 1–28. DOI: <https://doi.org/10.1180/mgm.2023.15>

Kaneva E., Radomskaya T., Shendrik R. Fluorcarletonite – a new blue gem material // *Journal of Gemmology*. 2022. Vol. 38(4). P. 376–385.

Kaneva E., Radomskaya T., Suvorova L., Sterkhova I., Mitichkin M. Crystal chemistry of fluorcarletonite, a new mineral from the Murun alkaline complex (Russia) // *European Journal of Mineralogy*. 2020a. Vol. 32(1). 137–146.

Lacalamita M., Mesto E., Kaneva E., Shendrik R., Radomskaya T., Schingaro E. High temperature behavior of fedorite,  $\text{Na}_{2.5}(\text{Ca}_{4.5}\text{Na}_{2.5})[\text{Si}_{16}\text{O}_{38}]\text{F}_2 \cdot 2.8\text{H}_2\text{O}$ , from Murun alkaline complex (Russia) // *Mineralogical Magazine*. 2023. P. 1–32. DOI: <https://doi.org/10.1180/mgm.2023.31>

ПРИМЕНЕНИЕ ГРАФОВ К ОПИСАНИЮ СТРУКТУР МИНЕРАЛОВ ПЛАТИНОВОЙ  
ГРУППЫ НА ПРИМЕРЕ СОЕДИНЕНИЙ Pd<sub>8</sub>X<sub>3</sub> (X=As, Sb).

**Каримова О.В.**<sup>1</sup> (oxana.karimova@gmail.com), **Межуева А.А.**<sup>1</sup>

Московское отделение. <sup>1</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии,  
минералогии и геохимии (ИГЕМ) РАН

GRAPHS AS A KEY TO ANALYSIS OF PLATINUM GROUP MINERALS  
STRUCTURES

**Karimova O.V., Mezhueva A.A.**

Moscow branch. <sup>1</sup>Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and  
Geochemistry RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.139>

На примере структур группы соединений с общей формулой (X=As, Sb) рассматривается применение графов для описания и анализа структур минералов платиноидов. В рассматриваемую группу входят: минералы стилватерит, Pd<sub>8</sub>As<sub>3</sub>, арсенопалладинит, Pd<sub>8</sub>As<sub>2.5</sub>Sb<sub>0.5</sub>, мертиит, Pd<sub>8</sub>Sb<sub>2.5</sub>As<sub>0.5</sub>, и синтетическая фаза Pd<sub>8</sub>Sb<sub>3</sub>.

Соединения ряда составов Pd<sub>8</sub>As<sub>3</sub> – Pd<sub>8</sub>Sb<sub>3</sub> характеризуются отсутствием полной изоморфной смесимости. В зависимости от соотношения содержания As/Sb в составе минерала меняется его структура. В ряду Pd<sub>8</sub>As<sub>3</sub> – Pd<sub>8</sub>Sb<sub>3</sub> реализуются три структурных типа: Pd<sub>8</sub>As<sub>3</sub>, Pd<sub>8</sub>As<sub>2.5</sub>Sb<sub>0.5</sub>, и Pd<sub>8</sub>Sb<sub>3</sub>, которые обладают как общими чертами, так и характерными отличиями. Структуры этих соединений могут быть описаны как производные внедрения от плотнейшей упаковки, образованной атомами пниктидов – мышьяка либо сурьмы, пустоты которой заполнены атомами палладия.

В предлагаемом подходе к описанию структур палладиевых минералов структуры «раскладываются» на слой-сетки из атомов. Выбор такого описания обусловлен распределением атомов палладия и мышьяка либо сурьмы по разным слоям в структурах, которые параллельны плоскости *ab* и чередуются вдоль оси *c* в разных соотношениях. Если рассматривать атомы в качестве узлов сетки, и соединить между собой ближайшие узлы (все атомы, принадлежащие одному слою) линиями связности – образуется сетка, которая представляет собой двумерный граф. Геометрия распределения линий и узлов – определяет топологию слоя. Слои атомов мышьяка и сурьмы имеют одинаковую топологию во всех структурах ряда Pd<sub>8</sub>As<sub>3</sub> – Pd<sub>8</sub>Sb<sub>3</sub>: это треугольные сетки 3<sup>6</sup> (им присвоен буквенный код “A” и “D”). Различаются структуры этого ряда топологией слоев палладия, и последовательностью чередования слоев. Выделено три типа слоев атомов палладия: треугольные сетки 3<sup>6</sup> (“B”), сетки из треугольников и пятиугольников (“C”), сетки из четырехугольников и треугольников (“E”). Стилватерит, Pd<sub>8</sub>As<sub>3</sub>, характеризуется последовательностью слоев ABCDEEDCB... и параметром *c* элементарной ячейки равным 10.311 Å. Арсенопалладинит, Pd<sub>8</sub>As<sub>2.5</sub>Sb<sub>0.5</sub>, имеет 6 слоев в ячейке: ABCDCB... и параметр *c*=7.5255 Å. Сурьмяные разновидности – мертиит, Pd<sub>8</sub>Sb<sub>2.5</sub>As<sub>0.5</sub>, и синтетическая фаза Pd<sub>8</sub>Sb<sub>3</sub> – обладают ячейкой из 36 слоев (*c*=43.037 Å) – ABCDCBABCDCBABCDCBABCDCBABCDCBABCDCBABCDCBABCDCBABCDCBABCDCB...

As(Sb)-слои имеют три структурно независимые позиции. Рассматриваются возможные варианты заселения узлов сеток атомами мышьяка либо сурьмы. Для минералов Pd<sub>8</sub>As<sub>3</sub> – Pd<sub>8</sub>Sb<sub>3</sub> характерно упорядочение атомов мышьяка и сурьмы по разным позициям. Также в структурах сурьмяных разновидностей этой группы наблюдается разупорядочение расположения слоев (смещение в плоскости *ab*), что обуславливает увеличение параметра *c* ячейки.

$\text{Na}_3(\text{VO})(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)$  – НОВЫЙ СИНТЕТИЧЕСКИЙ ПРЕДСТАВИТЕЛЬ СЕМЕЙСТВА  
ФОСФАТО-КАРБОНАТОВ: СРАВНИТЕЛЬНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ И  
ПРЕДСКАЗАННАЯ Na-ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ

Кириухина Г.В.<sup>1,2</sup> (g-biralo@yandex.ru), Якубович О.В.<sup>1</sup>, Волков А.С.<sup>3</sup>,  
Димитрова О.В.<sup>1</sup>

Московское отделение. <sup>1</sup>Московский государственный университет, <sup>2</sup>Институт  
экспериментальной минералогии им. акад. Д.С. Коржинского РАН, <sup>3</sup>Сколковский  
институт науки и технологий

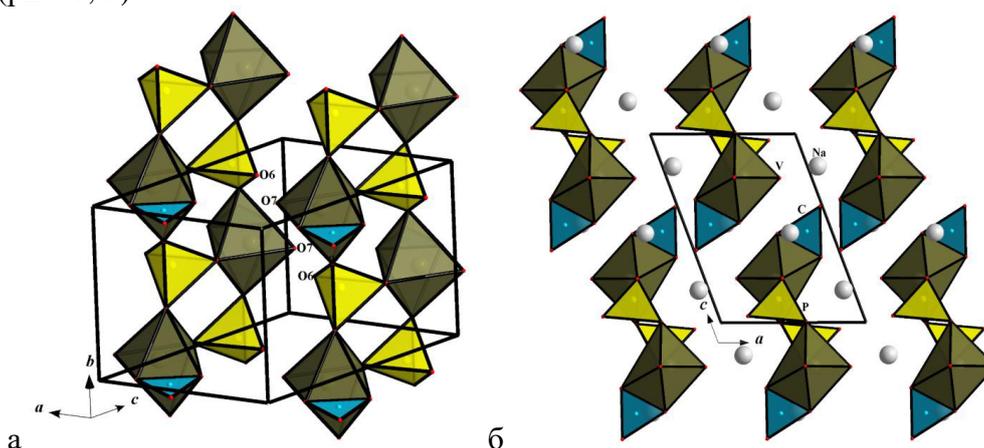
$\text{Na}_3(\text{VO})(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)$  – A NEW SYNTHETIC MEMBER IN THE FAMILY OF  
PHOSPHATE CARBONATES: COMPARATIVE CRYSTAL CHEMISTRY AND  
PREDICTED Na-ION MIGRATION

Kiriukhina G.V.<sup>1,2</sup>, Yakubovich O.V.<sup>1</sup>, Volkov A.S.<sup>3</sup>,  
Dimitrova O.V.<sup>1</sup>

Moscow Branch. <sup>1</sup>Lomonosow Moscow State University, <sup>2</sup>Korzhinskii Institute of  
Experimental Mineralogy RAS, <sup>3</sup>Skolkovo Institute of Science and Technology

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.140>

В высокотемпературных ( $500^\circ \text{C}$ ) гидротермальных условиях получены монокристаллы нового фосфата-карбоната  $\text{Na}_3(\text{VO})(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)$ . Химический состав фазы и ее структура изучены методами сканирующей электронной микроскопии и монокристаллической рентгеновской дифракции:  $a = 6.3646(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 6.3135(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.8975(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 110.334(6)^\circ$ ,  $Z = 2$ , пр. гр.  $P2_1/m$ ,  $R = 0.021$  (Yakubovich *et al.*, 2023). В кристаллической постройке нового соединения  $\text{VO}_6$  октаэдры объединяются по вершинам с  $\text{PO}_4$  тетраэдрами с образованием лент, декорированных  $\text{CO}_3$ -треугольниками, вытянутых в направлении оси  $b$  элементарной ячейки (рис. 1, а). Между гетерополиэдрическими ленточными полианионами расположены катионы натрия (рис. 1, б).

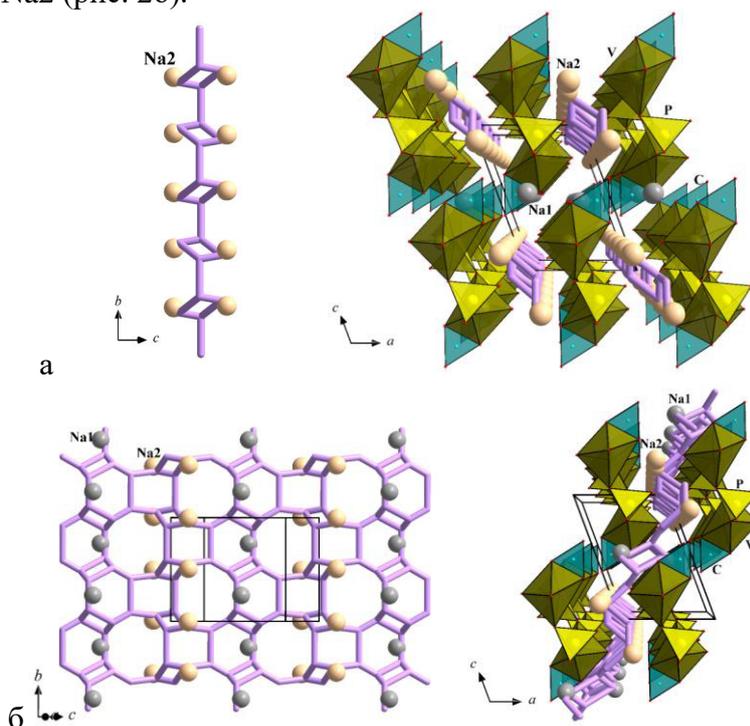


**Рис.1.** Ленточные фрагменты кристаллической структуры  $\text{Na}_3(\text{VO})(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)$  в аксонометрической проекции (а) и в проекции на плоскость  $ac$  (б).

Ванадил фосфат-карбонат натрия  $\text{Na}_3(\text{VO})(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)$  является новым синтетическим членом в семействе брадлеита,  $\text{Na}_3\text{Mg}(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)$ , которое включает Mn- и Fe- аналоги: сидоренкит и бонштедтит, – названные в честь русских минералогов А.В. Сидоренко и Э.М. Бонштедт-Куплетской. Вхождение ванадил-иона  $(\text{VO})^{2+}$  в позицию двухвалентных катионов  $\text{Mn}^{2+}$  или  $\text{Fe}^{2+}$  приводит к изменению размерности

кристаллической постройки от слоистой в природных фазах до ленточной в синтетическом соединении.

Расчеты путей миграции катионов натрия между ленточными фрагментами структуры были выполнены в программе ToposPro (Blatov *et al.*, 2014). Они показали, что при выбранных теоретических значениях радиуса сферического домена  $R_{sd}$  1.54 Å и радиуса канала  $R_{ch}$  2.0 Å миграция атомов Na2 будет осуществляться по цепочкам, вытянутым вдоль оси  $b$  элементарной ячейки (рис. 2, а). Расчет с использованием эмпирических значений радиуса сферического домена  $R_{sd}$  1.35 Å предполагает двумерные пути миграции атомов натрия в плоскости  $ac$ , содержащей обе структурные позиции Na1 и Na2 (рис. 2б).



**Рис.2.** Рассчитанные пути миграции ионов натрия в кристаллической структуре  $\text{Na}_3(\text{VO})(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)$ : цепочка, связывающая атомы Na1 (а), слои, объединяющие атомы натрия в позициях Na1 и Na2 (б).

### Список литературы

Yakubovich O.V., Kiriukhina G.V., Simonov S.V., Volkov A.S., Dimotrova O.V.  $\text{Na}_3(\text{VO})(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)$ : a synthetic member of the bradleyite phosphate carbonate family with a new type of crystal structure // *CrystEngComm*. 2023. *Accepted Manuscript*.

Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. Applied topological analysis of crystal structures with the program package ToposPro // *Cryst. Growth Des.* 2014. Vol. 14. P. 3576–3586.

РЕНТГЕНОГРАФИЯ И СПЕКТРОСКОПИЯ ФАЗ СЕМЕЙСТВА  $LnBSiO_5$  ( $Ln = La, Ce, Nd$ ) ТИПА СТИЛЛУЭЛЛИТА ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ  $-180 - 1000$  °С

**Копылова Ю.О.**<sup>1,2</sup> (yuliua.kopylova@gmail.com), **Кржижановская М.Г.**<sup>1,2</sup> (krzhizhanovskaya@mail.ru), **Бочаров В.Н.**<sup>2</sup>, **Поволоцкий А.В.**<sup>1</sup>  
Санкт-Петербургское отделение. <sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, <sup>2</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН

X-RAY DIFFRACTION AND SPECTROSCOPIC STUDY OF STILLWELLITE-TYPE  $LnBSiO_5$  ( $Ln = La, Ce, Nd$ ) PHASES AT TEMPERATURE RANGE OF  $-180 - 1000$  °C

**Kopylova Yu.O.**<sup>1,2</sup>, **Krzhizhanovskaya M.G.**<sup>1,2</sup>, **Bocharov V.N.**<sup>2</sup>, **Povolotsky A.V.**<sup>1</sup>  
Saint Petersburg Branch. <sup>1</sup>Saint Petersburg State University, <sup>2</sup>Institute of Silicate Chemistry, RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.141>

Решенная в 70-х годах структура минерала стиллуэллита-Ce ( $REEBSiO_5$ ) дала толчок к созданию и изучению синтетических материалов на ее основе. Минерал послужил прототипом для ряда соединений  $REEBTO_5$  ( $T = Si, Ge$ ), обладающих высокоэффективными нелинейно-оптическими и сегнетоэлектрическими свойствами (Stefanovich et al. 1997). Основу структуры стиллуэллита составляют спиральные цепи из тетраэдров  $BO_4$  и  $SiO_4$ , соединенные через катионы редкоземельных элементов (Voronkov, Pyatenko et al. 1967). Для ряда синтетических стиллуэллитов описано фазовое превращение при различных температурах (Belokoneva et al. 1996; Stefanovich et al. 1997; Strukov et al. 1998). В настоящей работе исследовано термическое поведение фаз  $LnBSiO_5$  ( $Ln = La, Ce, Nd$ ) по данным монокристаллической и порошковой терморентгенографии, а также спектроскопии комбинационного рассеяния электронов, в диапазоне температур  $-180 - 1000$  °С. При нагревании кристаллическая структура всех трех фаз испытывает обратимый переход типа порядок-беспорядок (наблюдается упорядочение одной из позиций кислорода в тетраэдре  $BO_4$ ), также, вероятно, происходит повышение симметрии. Характер изменения параметров ячейки при нагреве до и после перехода подобен для всех трех фаз, что может говорить об идентичности характера превращения. Температура перехода возрастает при уменьшении радиуса редкоземельного катиона от 150 °С для  $LaBSiO_5$  и 450 °С для природного стиллуэллита-Ce (Krzhizhanovskaya et al., 2023) до  $\sim 900$  °С для  $NdBSiO_5$ .

Считается, что переход  $P3_1 \leftrightarrow P3_121$  доказан для  $LaBSiO_5$  (Belokoneva et al. 1996; Li et al. 2017). Однако симметрия низкотемпературной модификации  $LaBSiO_5$ , как и стиллуэллита-Ce и  $NdBSiO_5$  остается дискуссионной, несмотря на тщательное исследование структур методом рентгеновской монокристаллической дифракции. Для уточнения этого вопроса нами была использована спектроскопия комбинационного рассеяния и ИК-спектроскопия. Оказалось, что рамановские спектры фаз  $LnBSiO_5$  ( $Ln = La, Ce, Nd$ ) при комнатной температуре практически идентичны (до области люминесценции), что может говорить о сходной симметрии для всех трех соединений  $Ln = La, Ce$ , спектр  $NdBSiO_5$  удалось записать лишь с низким качеством из-за сильной люминесценции неодима. Для фаз  $Ln = La, Ce$ , проведены также первичные спектроскопические исследования при высоких температурах. Спектры фотолюминесценции трех фаз показывают, что наиболее интенсивную люминесценцию в составе дает Nd.

Авторы благодарны Пекову И.В. (МГУ) и Верещагину О.С. (СПбГУ) за образцы для исследования, а также центр «Рентгенодифракционных методов исследований»

*и «Геомодель» СПбГУ за возможность осуществления инструментальных исследований. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (22-27-00430).*

### **Список литературы**

Belokoneva E.L., Shuvaeva V.A., Antipin M.Yu., Leonyuk N.I. Crystal structure of a high-temperature modification of  $\text{LaBSiO}_5$ , a synthetic analog of stillwellite. // Zh. Neorg. Khim. 1996. Vol. 41. P. 1097–1101.

Krzhizhanovskaya M. G., Kopylova Yu. O., Obozova E. D., Zalesskii V. G., Lushnikov S. G., Gorelova L. A., Shilovskikh V. V., Ugolkov V. L., Britvin S. N., Pekov I. V. Thermal evolution of stillwellite,  $\text{CeBSiO}_5$ , a natural prototype for a family of NLO-active materials. // J. Solid. State Chem. 2023. Vol. 318. P. 123786.

Ling-Yun Li, Yanping Lin, Lizhen Zhang, Qiuchan Cai, Yan Yu. Flux exploration, growth and optical spectroscopic properties of large size  $\text{LaBSiO}_5$  and  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{LaBSiO}_5$  crystals. // Cryst. Growth Des. 2017. Vol. 17(12). P. 6541–6549

Stefanovich S. Yu., Mill B., Sigaev V. N. Processing and characterisation of ferro/piezoelectrics in the stillwellite family. // Ferroelectrics. 1997. Vol. 201. P. 285–294.

Strukov B.A., Ragula E.P., Stefanovich S.Yu., Shnidshtein I.V., Arkhangel'skaya S.V., Onodera A. Ferroelectric phase transition in  $\text{LaBSiO}_5$  crystals from results of thermal and dielectric measurements. // Phys. Solid State. 1998. Vol. 40(7). P. 1193–1195.

Voronkov A.A., Pyatenko Y.A. X-ray diffraction study of the atomic structure of stillwellite  $\text{CeBO}[\text{SiO}_4]$ . // Sov. Phys. Crystallogr. 1967. Vol. 12. P. 214–220.

ВОДОСОДЕРЖАЩИЕ ДЕФЕКТЫ В МОЛОЧНО-БЕЛОМ КВАРЦЕ  
МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЮЖНОГО УРАЛА

**Корекина М.А.<sup>1</sup>** (maria@mineralogy.ru), **Савичев А.Н.<sup>1</sup>**, **Игуменцев К.В.<sup>2</sup>**, **Штенберг М.В.<sup>1</sup>**, **Морозов Р.С.<sup>2</sup>**

Ильменское отделение. <sup>1</sup>Южно-уральский федеральный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, <sup>2</sup>Южно-Уральский государственный университет

WATER-CONTAINING DEFECTS IN MILKY-WHITE QUARTZ DEPOSITS OF THE  
SOUTH URALS

**Korekina M.A.<sup>1</sup>**, **Savichev A.N.<sup>1</sup>**, **Igumentsev K.V.<sup>2</sup>**, **Shtenberg M.V.<sup>1</sup>**, **Morozov R.S.<sup>2</sup>**  
Ilmen Branch. <sup>1</sup>Ural Federal Center of Mineralogy and Geoecology Ural Branch RAS, <sup>2</sup>South  
Ural State University

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.142>

Водосодержащие дефекты в кварце локализуются в микротрещинах, микропорах, межзерновых границах, кроме того, источником воды в кварце являются гидроокислы. Наличие водосодержащих дефектов оказывает влияние на гидrolитическое ослабление в кварце, за счет гидролиза связи Si–O, что в свою очередь приводит к снижению вязкости кварцевого стекла и соответственно деформации кварцевых тиглей при воздействии высоких температур. Кроме того, присутствие водорода из воды или ОН групп вызывают образование газов, которые остаются в кварцевых стеклах в виде пузырей.

Объектами исследования послужили жилы молочно-белого кварца Наилинского и Ларинского месторождений, а также проявления Песчаного, отличающиеся степенью перекристаллизации и гранулометрическими характеристиками кварца (Анфилогов и др., 2012; Кабанова и др., 2019; Корекина и др., 2023). Качественная и количественная характеристика водосодержащих дефектов проводилась с помощью инфракрасной спектроскопии. Регистрация и первичная обработка ИК-спектров произведена на инфракрасном Фурье-спектрометре Iaffinity-1S Shimadzu с программным обеспечением LabSolutions IR. Методика расчета подробно описана в работах (Штенберг и др., 2010; Aines, Rossman, 1984; Kats, 1962; Kronenberg, 1994). Инфракрасные спектры кварца, зарегистрированные в области 3000–3800 см<sup>-1</sup> были разложены на суперпозицию гауссовских линий. Анализ полос был выполнен в рамках одной модели с использованием программы PeakFit, т.к. спектры в целом однообразны, основное отличие заключается в интенсивности полос.

Установлено, что концентрация молекулярной воды повышается в ряду: Ларинское месторождение → проявление Песчаное → Наилинское месторождение. Максимальные содержания воды (660–1560 ppm) характерны для более крупнозернистого кварца Наилинского месторождения. Для кварца Ларинского месторождения показан широкий разброс значений (70–490 ppm), при котором более высокие содержания воды установлены в образцах шестоватого крупно-гигантозернистого кварца (103–490 ppm), а более низкие значения (до 250 ppm) в интенсивно деформированном кварце с высоким содержанием новообразованных зерен. На проявлении Песчаное повышенные концентрации показаны в центральной части жильной зоны (200–480 ppm), в то время как уменьшение водонасыщенности приурочено к призолябандовым частям кварцевых жил, более подвергнутым процессам катаклаза (150–270 ppm). Самые высокие показатели Al–ОН группировок

установлены в кварце проявления Песчаное (в среднем 8.3 ppm), на фоне более низких значений в кварце Ларинского (3.66 ppm) и Наилинского (2.3 ppm) месторождений.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ и Челябинской области (грант 22–27–20077).*

### **Список литературы**

Кабанова Л.Я., Игуменцева М.А., Никандрова Н.К., Анфилогов В.Н., Рыжков В.М. Геологическое строение и петрография месторождения жильного кварца «Песчаное» (Южный Урал) // Разведка и охрана недр. 2019. № 5. С. 18–24.

Анфилогов В.Н., Кабанова Л.Я., Игуменцева М.А., Насыров Р.Ш., Штенберг М.В., Лебедев А.С., Рыжков В.М., Ардышев П.А. Геологическое строение, петрография и технологические характеристики кварца кварцевого месторождения «жила Толстиха» // Разведка и охрана недр. 2012. С. 12–16.

Корекина М.А., Савичев А.Н. Потенциал молочно-белого кварца Ларинского месторождения (Южный Урал) для получения глубокообогащенных кварцевых концентратов // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2023. № 1. С. 177–187.

Штенберг М.В., Игуменцева М.А., Быков В.Н. Инфракрасная Фурье спектроскопия воды и Н-дефектов в гранулированном кварце Кузнечихинского месторождения (Ю.Урал) // Литосфера. 2010. № 4. С. 152–156.

Aines R.D., Rossman G.R. Water in minerals? A peak in the infrared // J. Geophys. Res. 1984. Vol. 89. N 6. P 4059–4071.

Kats A. Hydrogen in Alpha-quartz // Philips Res. Repts. 1962. Vol. 17. P 133–195.

Kronenberg A.K. Hydrogen speciation and chemical weakening of quartz // Rev. Mineral. 1994. Vol. 29. P 123–176.

## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ПОЛИОКСОКУПРАТОВ: КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ТРЕХ НОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

**Корняков И.В.<sup>1,2</sup>** (ikornyaakov@mail.ru), **Шиловских В.В.<sup>1</sup>**, **Бочаров В.Н.<sup>1</sup>**,  
**Калашникова С.А.<sup>1,2</sup>**, **Кривовичев С.В.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, <sup>2</sup>Кольский научный центр РАН

## HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS OF POLYOXOCUPRATES: CRYSTAL STRUCTURE OF THREE NOVEL COMPOUNDS

**Kornyaakov I.V.<sup>1,2</sup>** (ikornyaakov@mail.ru), **Shilovskikh V.V.<sup>1</sup>**, **Bocharov V.N.<sup>1</sup>**,  
**Kalashnikova S.A.<sup>1,2</sup>**, **Krivovichev S.V.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Saint Petersburg State University, <sup>2</sup>Kola Science Centre RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.143>

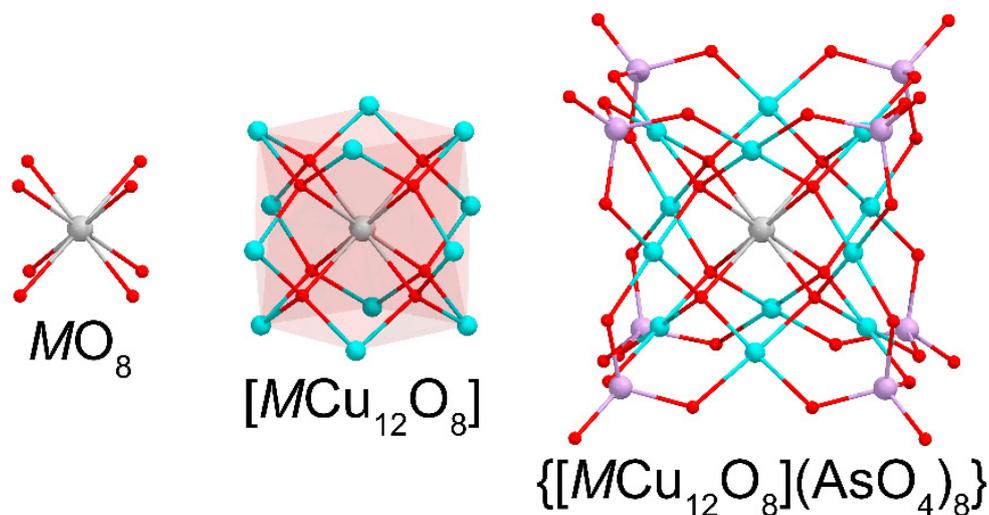
Полиоксометаллаты (ПОМ) – класс анионных оксометаллических кластеров, образованных ионами переходных металлов в высоких степенях окисления (V, Nb, Ta, Mo, W). Повышенный интерес к этим соединениям связан с их необычным структурным разнообразием и широкой области применения материалов на их основе (Carvalho, Aureliano, 2023). Подавляющее большинство изученных полиоксометаллатов являются гидратированными т.к. наиболее общепринятым методом их синтеза является процесс «самосборки» в водных растворах (Miras et al., 2017).

Отмечены также и находки полиоксометаллатов в природе. На 2023 год известно более 42 минералов, кристаллические структуры которых содержат ПОМ кластеры (Krivovichev, 2020). Как в случае и с синтетическими соединениями, подавляющее количество природных ПОМ являются гидратированными, за исключением двух минералов, найденных среди продуктов поствулканической активности вулкана Толбачик, Камчатка: арсмирандит,  $\text{Na}_{18}\text{Cu}^{2+}_{12}\text{Fe}^{3+}\text{O}_8(\text{AsO}_4)_8\text{Cl}_5$ , и леманнит,  $\text{Na}_{18}\text{Cu}^{2+}_{12}\text{Ti}^{4+}\text{O}_8(\text{AsO}_4)_8\text{Cl}_5$  (Britvin et al., 2020; Pekov et al., 2020). Отличительной особенностью их кристаллических структур является наличие полиоксометаллатных кластеров, «погруженных» в матрицу NaCl. В центре кластеров  $\{[\text{MCu}_{12}\text{O}_8](\text{AsO}_4)_8\}$  ( $M = \text{Fe}^{3+}, \text{Ti}^{4+}$ ) находятся катионы M в кубической координации из «дополнительных» атомов кислорода, не принадлежащих тетраэдрическим анионам  $\text{AsO}_4^{3-}$  (Krivovichev et al., 2013). Каждый дополнительный атом кислорода координирован тремя катионами двухвалентной меди, образуя ПОМ кластер, декорированный арсенатными тетраэдрами (Рис. 1). Несмотря на то, что кластеры такой топологии уже были получены в лабораторных условиях для полиоксопалладатов (Yang, Kortz, 2018), в кристаллических структурах минералов они наблюдаются впервые.

Нам удалось синтезировать три новых соединения, кристаллические структуры которых содержат кластеры, аналогичные ПОМ-кластерам в структурах арсмирандита и леманнита:  $\text{Na}_{21}\text{Cl}_6\text{F}[\text{TiF}_6][\text{TiCu}_{12}\text{O}_8(\text{AsO}_4)_8]$  (**1**),  $\text{Na}_{18}\text{Cl}_6[\text{TiCu}_{12}\text{O}_8(\text{AsO}_4)_8]$  (**2**), и  $\text{Na}_{18}\text{Cl}_5[\text{BiCu}_{12}\text{O}_8(\text{AsO}_4)_8]$  (**3**). Соединения были получены в кварцевых трубках в вакууме при температуре 600 °С.

Все три новых соединения содержат в своих кристаллических структурах кластеры  $\{[\text{MCu}_{12}\text{O}_8](\text{AsO}_4)_8\}$  ( $M = \text{Bi}^{3+}, \text{Ti}^{4+}$ ), находящиеся внутри галитоподобной матрицы, образованной ионами  $\text{Na}^+$  и Cl. Способ упаковки кластеров внутри данной матрицы отличается от структуры к структуре. В структуре **1** упаковка кластеров соответствует кубической плотнейшей упаковке со слоями ...ABCA..., уложенными вдоль оси c. Упаковка кластеров в соединении **2** уникальна, и образует каркас из кагомэ-подобных слоев, взаимно проникающих друг в друга. В свою очередь,

структура **3** является высокосимметричным аналогом структур минералов, где кластеры упакованы соответственно гексагональной плотнейшей упаковке с чередованием слоев ...*ABAB*...



**Рис.** Иллюстрация идеализированного кластера  $\{[MCu_{12}O_8](AsO_4)_8\}$ . Слева – центральный куб  $MO_8$ ; в центре – куб  $MO_8$  с прикрепленными катионами меди; справа – изображение кластера целиком, с прикрепленными арсенатными тетраэдрами.

Таким образом, благодаря минералогической информации, удалось синтезировать уникальные по своему типу соединения, представляющие из себя полиоксометаллатные кластеры, внедренные в матрицу NaCl. Полученные экспериментальные данные открывают новый путь синтеза и новый способ организации полиоксометаллатных кластеров в пространстве, что потенциально может привести к синтезу новых соединений с интересными физическими свойствами.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант 19-17-00038).*

### Список литературы

Britvin S.N., Pekov I.V., Yapaskurt V.O., Koshlyakova N.N., Göttlicher J., Krivovichev S.V., Turchkova A.G., Sidorov E.G. Polyoxometalate chemistry at volcanoes: discovery of a novel class of polyoxocuprate nanoclusters in fumarolic minerals // *Sci. Rep.* 2020. Vol. 10. P. 6345.

Carvalho F., Aureliano M. Polyoxometalates Impact as Anticancer Agents // *Int. J. Mol. Sci.* 2023. Vol. 24. P. 5043.

Krivovichev S.V. Polyoxometalate Clusters in Minerals: Review and Complexity Analysis // *Acta Crystallogr.* 2020. Vol. B76. P. 618–629.

Krivovichev S.V., Mentre O., Siidra O. I., Colmont M., Filatov S.K. Anion-Centered Tetrahedra in Inorganic Compounds // *Chem. Rev.* 2013. Vol. 113. P. 6459–6535.

Miras H.N., Long D.-L., Cronin L. Exploring Self-Assembly and the Self-Organization of Nanoscale Inorganic Polyoxometalates Clusters // *Adv. Inorg. Chem.* 2017. Vol. 69. P. 1–28.

Pekov I. V., Britvin S. N., Yapaskurt V. O., Koshlyakova N. N., Polekhovsky Yu.S., Göttlicher J., Chukanov N.V., Vigasina M.F., Krivovichev S. V., Turchkova A. G., Sidorov E. G. Arsmirandite,  $Na_{18}Cu_{12}Fe^{3+}O_8(AsO_4)_8Cl_5$ , and lehmannite,  $Na_{18}Cu_{12}Ti^{4+}O_8(AsO_4)_8Cl_5$ , New Mineral Species from Fumarole Exhalations of the Tolbachik Volcano, Kamchatka, Russia // *ЗРМО.* 2020. Vol. 149. P. 1–17.

Yang P., Körtz U. Discovery and Evolution of Polyoxopalladates // *Acc. Chem. Res.* 2018. Vol. 51. P. 1599–1608.

## КРИСТАЛЛОХИМИЯ РЯДА СЛОЖНЫХ СИЛИКАТОВ С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

**Кржижановская М.Г.** (krzhizhanovskaya@mail.ru)

Санкт-Петербургское отделение. Санкт-Петербургский государственный университет

CRYSTAL CHEMISTRY OF COMPLEX SILICATES WITH RARE-EARTH ELEMENTS

**Krzhizhanovskaya M.G.**

Saint Petersburg Branch. Saint Petersburg State University

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.144>

Исследования минералов с редкоземельными элементами (РЗЭ) стабильно актуальны в связи с устойчивым ростом дефицита редких металлов, широко применяемых в высокотехнологичных процессах. В работе Мияваки (Miyawaki, 1993) приводятся 226 минеральных видов, содержащих РЗЭ в значительном количестве. В последних работах упоминается более 250 минералов РЗЭ (Dushyantha et al., 2020). Утверждение новых минералов, отличных лишь доминантным РЗЭ, часто скептически принимается в научном мире, т. к. свойства и размеры атомов особенно в группах легких и тяжелых РЗЭ меняются слабо и, соответственно, метрика ячейки и структура, как правило, почти не меняются. В данной работе на примере ряда сложных силикатов трех семейств – гадолинита, стиллуэллита и гелландита – показано, как структура и свойства их представителей зависят от состава и, в частности, типа РЗЭ. Проанализированы кристаллохимические данные, полученные по результатам дифракционных экспериментов в широком интервале температур (от –180 до 1200 °С), включая деформации, превращения и области стабильности структур. Дополнительно обсуждаются влияние процессов окисления на термическую эволюцию структур, спектроскопические характеристики и некоторые структурно-чувствительные свойства в зависимости от химического состава. Особое внимание будет уделено обнаруженному нами феномену резкого изменения термического поведения структуры типа стиллуэллита при замене РЗЭ (Krzhizhanovskaya et al., 2023).

*Автор благодарит Пекова И.В. (МГУ) и Верецагина О.С. (СПбГУ) за образцы для исследования, а также центры «Рентгенодифракционных методов исследований», «Геомодель» и «Оптических и лазерных методов исследований вещества» СПбГУ за возможность осуществления инструментальных. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (22-27-00430).*

### Список литературы

Dushyantha N., Batapola N., Ilankoon I.M.S.K., Rohitha S., Premasiri R., Abeysinghe B., Ratnayake N., Dissanayake K. The story of rare earth elements (REEs): occurrences, global distribution, genesis, geology, mineralogy and global production // *Ore Geol. Rev.* 2020. Vol. 122. P. 103521.

Krzhizhanovskaya M. G., Kopylova Yu. O., Obozova E. D., Zalesskii V. G., Lushnikov S. G., Gorelova L. A., Shilovskikh V. V., Ugolkov V. L., Britvin S. N., Pekov I. V. Thermal evolution of stillwellite, CeBSiO<sub>5</sub>, a natural prototype for a family of NLO-active materials // *J. Solid. State Chem.* 2023. Vol. 318. P. 123786.

Miyawaki R. Crystal structures of rare earth minerals // *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths.* 1993. Vol. 16. P. 249–518.

## СТРУКТУРНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ И СЛОЖНОСТЬ АНТИПЕРОВСКИТОВ

**Кривовичев С.В. (s.krivovichev@ksc.ru)<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> Кольский научный центр РАН, <sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет

### STRUCTURE DIVERSITY AND COMPLEXITY OF ANTIPEROVSKITE

**Krivovichev S.V.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Kola Science Centre, <sup>2</sup>Saint Petersburg State University

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.145>

Минералы с перовскитовой или перовскитоподобной структурой широко распространены в природе, а их синтетические аналоги и структурно близкие фазы имеют широкое применение в современных материалах самых разнообразных отраслей промышленности (Mitchell, 2002). За последние два десятилетия особый интерес вызывают перовскитовые структуры, в которых анионы X и катионы А поменяны местами: тогда как в перовскитах основу структуру составляют катионоцентрированные октаэдры (AX<sub>6</sub>), антиперовскитовые мотивы основаны на анионоцентрированных октаэдрах (XA<sub>6</sub>). Такая «обратная» кристаллохимия хорошо известна для тетраэдрических комплексов – в частности, кристаллохимия минералов и неорганических соединений с анионоцентрированными тетраэдрами была развита в работах (Кривовичев, Филатов, 2001; Krivovichev et al., 2013). Минералы с антиперовскитовыми структурами хорошо известны (Krivovichev, 2008; Galuskin et al., 2021). В связи с особым интересом к антиперовскитам с точки зрения их уникальных физических свойств (Wang et al., 2020; Xia et al., 2022), нами проведена полная структурная систематика природных и синтетических антиперовскитов, рассмотрено свыше 280 минералов и неорганических соединений и выделено 45 топологических типов комплексов, образованных конденсацией анионоцентрированных октаэдров (18 каркасов, 14 слоев, 6 цепочек и 7 островных комплексов). Для каждого комплекса проведен топологический анализ составляющих его октаэдров с использованием диаграмм связности и выявлена положительная корреляция между средней связностью октаэдра в комплексе и значением отношения X:A. Сформулированы основные правила топологии антиперовскитов и проведен анализ структурной сложности комплексов и основанных на них кристаллических структур.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 19-17-00038).*

#### Список литературы

- Кривовичев С.В., Филатов С.К. Кристаллохимия минералов и неорганических соединений с комплексами анионоцентрированных тетраэдров. СПб: СПбГУ. 2001.
- Galuskin E., Galuskina I., Krüger B., Krüger H., Vapnik Y., KrzaTała A., Srodek D., Zielinski G. Nomenclature and classification of the arctite supergroup. Aravaite, Ba<sub>2</sub>Ca<sub>18</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>[(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)]F<sub>3</sub>O, a new arctite supergroup mineral from Negev Desert, Israel // Can. Miner. 2021. Vol. 59. P. 191–209.
- Krivovichev S.V. Minerals with antiperovskite structure: a review // Z. Kristallogr. 2008. Vol. 223. P. 109–113.
- Krivovichev S.V., Mentré O., Siidra O.I., Colmont M., Filatov S.K. Anion-centered tetrahedra in inorganic compounds // Chem. Rev. 2013. Vol. 113. P. 6459–6535.
- Mitchell R.H. Perovskites Modern and Ancient. Almaz Press, 2002.
- Wang Y., Zhang H., Zhu J., Lü X., Li S., Zou R., Zhao Y. Antiperovskites with Exceptional Functionalities // Adv. Mater. 2020. Vol. 32. Paper 1905007.
- Xia W., Zhao Y., Zhao F., Adair K., Zhao R., Li S., Zou R., Zhao Y., Sun X. Antiperovskite Electrolytes for Solid-State Batteries // Chem. Rev. 2022. Vol. 122. P. 3763–3819.

# ЦИФРОВОЙ КАТАЛОГ ТОПОЛОГИЙ СТРУКТУРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ОКСОСОЛЕЙ

**Купорев И.В.<sup>1</sup>** (st054910@student.spbu.ru), **Гуржий В.В.<sup>1</sup>** **Кривовичев С.В.<sup>1,2</sup>**  
Санкт-Петербургское отделение. <sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет,  
<sup>2</sup>Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр РАН»

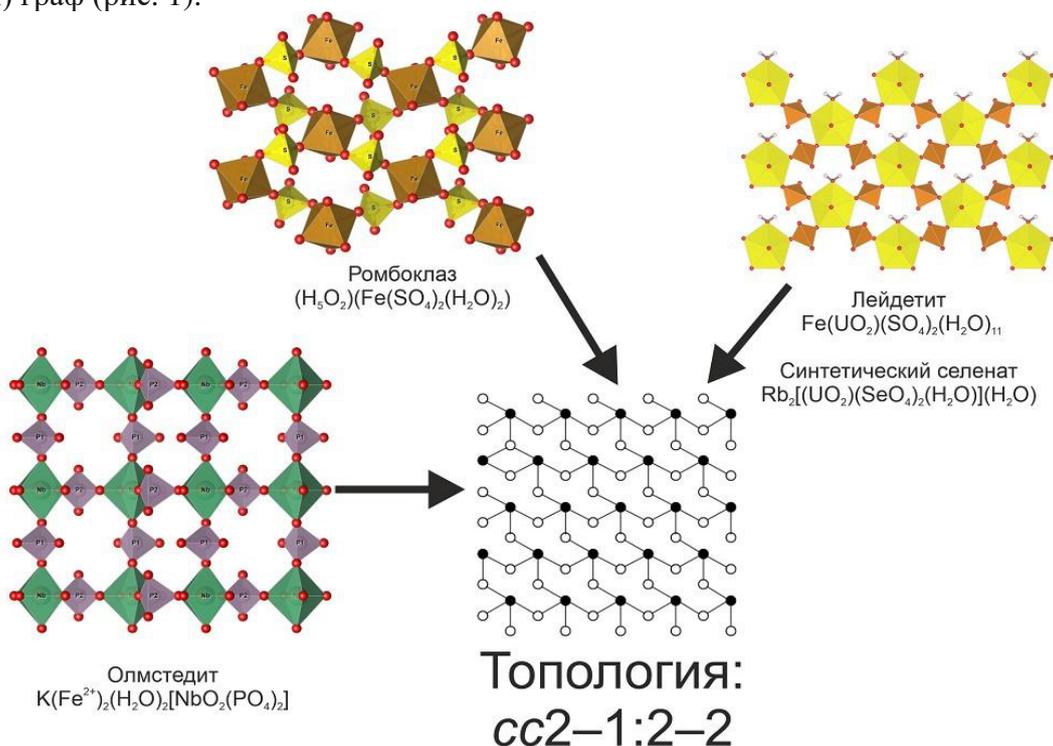
## DIGITAL CATALOG OF TOPOLOGIES OF STRUCTURAL COMPLEXES OF OXYSALTS

**Kuporev I.V.<sup>1</sup>, Gurzhiy V.V.<sup>1</sup> Krivovichev S.V.<sup>1,2</sup>**

Saint Petersburg Branch. <sup>1</sup>Saint Petersburg State University, <sup>2</sup>Federal Research Center «Kola  
Science Center RAS»

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.146>

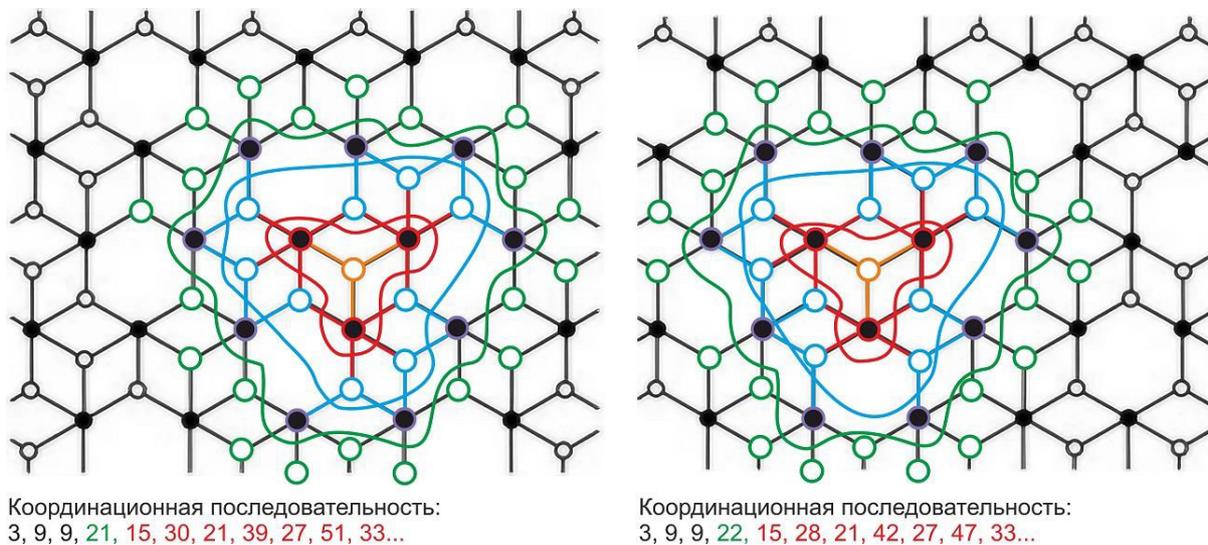
Соединения, представляющие собой соли кислородных кислот, можно рассматривать как совокупность прочно связанного структурного комплекса и промежуточных катионов. Сопоставив каждому полиэдру комплекса — вершину, а общим атомам кислорода — ребро между соответствующими вершинами, можно получить неориентированный граф. Различным по химическому составу и геометрии полиэдрам отвечают вершины разного цвета. В частности, если комплекс состоит только из двух типов полиэдров, то ему можно сопоставить двухцветный (черно-белый) граф (рис. 1).



**Рис. 1.** Представление структурных комплексов в виде полиэдрической модели и соответствующий им граф топологии.

Структурные комплексы, имеющие одинаковую топологию, могут быть образованы различными координационными полиэдрами. Топологический подход позволяет сравнивать различные группы соединений между собой. А также изучать различия в структурных комплексах одной топологии.

Подробный обзор представлен в монографии (Krivovichev, 2009). Вместе с тем, список топологий структурных комплексов кислородных кислот продолжает активно пополняться.



**Рис. 2.** Изображены первые четыре координационные сферы вершины, а также ее координационная последовательность до 11 порядка.

Для автоматизации процесса сравнения и каталогизации топологий был использован метод, базирующийся на координационных последовательностях (рисунок 2), а также создана его программная реализация. Такой подход, в частности, позволяет различить те топологии, которые плохо поддаются визуальному анализу. База данных составлялась на основании монографии (Krivovichev, 2009), ряда обзорных статей (Gurzhiy, 2019), а также анализа банков структур CCDC и ICSD.

На текущий момент доступен сайт (<https://graphviewer.ru>), где представлен каталог 1-мерных и 2-мерных топологий, а также присутствует возможность определять топологию по пользовательскому .cif файлу. Он может применяться при анализе минералов и синтетических соединений: в частности, селенатов, сульфатов и фосфатов. На текущий момент содержит каталог из 48 слоевых и 19 цепочечных топологий комплексов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант №19-17-00038).*

### Список литературы

- Krivovichev S. V. Structural Crystallography of Inorganic Oxysalts // Oxford University Press. 2009.
- Gurzhiy V.V., Plašil J. Structural complexity of natural uranyl sulfates // Acta Cryst. 2019. Vol. 75. P. 39–48.
- Gurzhiy V.V., Kuporev I.V., Kovrugin V.M., Murashko, M.N., Kasatkin A.V., Plášil J. Crystal chemistry and structural complexity of natural and synthetic uranyl selenites // Crystals. 2019. Vol. 9. P. 639.

## ПРИНЦИП КЮРИ И СИММЕТРИЯ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Левин Б. (ber-levin@rambler.ru)  
Кольское отделение. Израиль

## CURIE PRINCIPLE AND SYMMETRY OF GEOLOGICAL PROCESSES

**Levin B.**  
Kola Branch. Israel.

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.147>

Принцип Кюри в приложении к геологии должен помочь при решении генетических задач восстановления геопроцессов, создавших или изменивших геологическое проявление – кристалл, горнопородное тело, тектоническую структуру и пр. Исходя из положения, что симметрия геопроцессов определяет симметрию их производных, можно решать обратную задачу – по симметрии вещественных образований восстанавливать симметрию образовавших их процессов, Конкретный инструментарий для таких работ предложен ранее (Левин, 2018). На очереди задача определения возможных типов симметрий самих геопроцессов, и о ней – далее.

Федоровские группы симметрии отражают дискретные сущности, выстроенные согласно кратной повторяемости в пространстве. Процессы, наоборот, неразрывно связаны с атрибутом времени и, так же как время, дискретности не подлежат. Отсюда, симметрия геопроцессов не может быть охарактеризована федоровскими группами, и для них надо искать другие симметричные представления. В первом приближении процессам соответствуют *предельные точечные группы симметрии* (Шубников, 1956), разработанные Пьером Кюри для описания симметрии физических полей, которые тоже недискретны. Выходит, что процесс по своей структурной характеристике близок к полевым сущностям, ну а результаты процессов проявляются в вещественной среде.

Предельных точечных групп всего семь (рис. 1). Абстрагируясь от закрученных и вращающихся осей, характеризующих особые случаи, симметрия геопроцессов в простейших ситуациях сведется к трем простым типам: шар, цилиндр и конус. У шара бесконечное число осей бесконечного порядка, и он отображает изотропные процессы. Его иллюстрация – покоящаяся среда. У цилиндра и конуса только по одной оси бесконечного порядка. У конуса она – направленный вектор. У цилиндра она - скаляр, т.к. оба ее конца аналогичны. Конусная симметрия иллюстрируется направленным потоком, а цилиндр отражает колебательные процессы типа стоячих волн.

На данном этапе разработки видов симметрий геопроцессов они заметно уступают в разнообразии видам симметрий вещественных тел, но по качественной характеристике последние более ограничены. Так, процесс с симметрией цилиндра порождает тела с выделенной осью симметрии, но не всегда бесконечного порядка. В кристаллах, например, эта ось ограничена только известными порядками – 2, 3, 4, 6. То есть процесс минералообразования имеет более высокую симметрию, чем кристаллы, им образованные, но его симметрия необходимо включает в себя симметрию кристаллов как свою составную часть. На других уровнях геологии вещественные образования могут симметрично совпадать с породившими их процессами (например, шаровые конкреции, образующиеся в морской среде, или же алмазоносные трубки, подчиняющиеся конусной симметрии прорыва на поверхность глубинного взрыва).

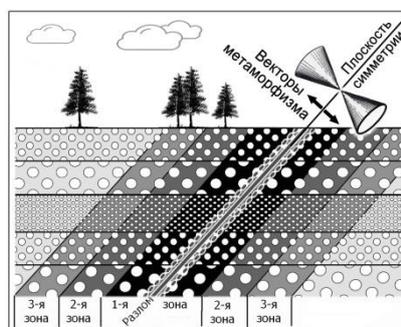
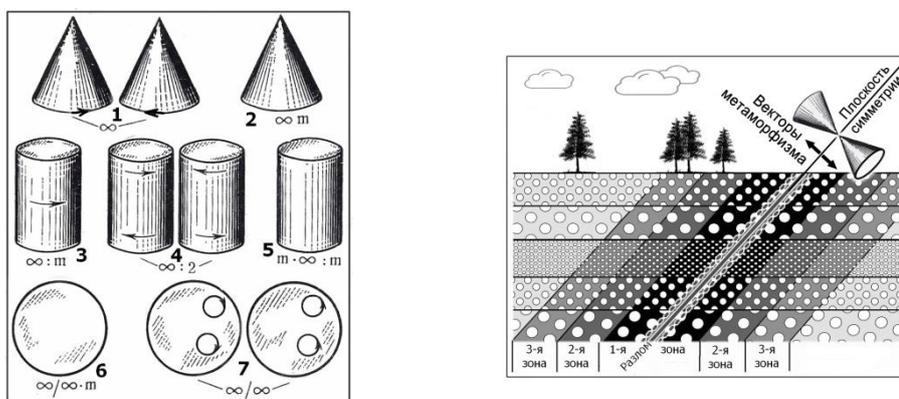
Но симметрия геопроцессов не сводится лишь к системе полевой симметрии Кюри. Это видно из ряда примеров минералогического и обще-геологического плана. Так, процесс зонального метаморфизма имеет выделенную плоскость симметрии,

делящую пополам его центральную зону. По Кюри такую имеют только цилиндры (простой и вращающийся), но их симметрии к этой ситуации не подходят, поскольку здесь мы имеем направленные изменения уровня метаморфизма в обе стороны, т.е. две векторные оси, ориентированные в противоположных направлениях. Принимая общие термины системы Кюри, здесь надо фиксировать новую группу предельной симметрии - два сопряженных конуса, зеркально отражающих друг друга (рис. 2).

Сходная направленность изменений (их векторность) характерна также и для контактового метаморфизма, только тут вместо центральной плоскости симметрии выступает магматический объект, и указанные векторы ориентированы по нормальям к его поверхности. При аппроксимации объемного магматического тела в виде шара получаем радиально направленные векторы градиента метаморфизма, т.е. приходим к еще одной новой группе предельной симметрии – шару с векторными радиусами, который заполнит пустующую вакансию в системе групп Кюри между двумя шарами - простым (со скалярными радиусами) и тензорным (с закрученными радиусами).

На минеральном уровне векторно-шаровая симметрия, похоже, ответственна за рост вершинных и реберных форм кристаллов, а двухконусная система симметрии, сходная с симметрией зонального метаморфизма, явно просматривается в процессе двойникования по типу «песочные часы». Однако, здесь на собственно двухконусную симметрию процесса накладываются ограничения кристаллической симметрии (по Кюри – это сложение диссимметрий), и центральная плоскость симметрии редуцируется до оси второго порядка. Ну а учитывая, что реальный кристалл складывается пирамидами роста граней, можно видеть, что вообще симметрия процесса образования кристаллов соответствует пучку конусов, исходящих из точки роста кристалла.

Приведенными примерами явно не исчерпываются возможные дополнительные формы симметрии геопроцессов - работы тут предстоит еще очень много.



**Рис.1.** Предельные точечные группы симметрии. Взято из статьи А. В. Шубникова (1956) и добавлена оцифровка с названиями: 1 – вращающийся конус; 2 – простой конус; 3 – вращающийся цилиндр; 4 – закрученный цилиндр; 5 – простой цилиндр; 6 – простой шар; 7 – шар с закрученными радиусами (тензорными). В тексте слово «простой» опускается

**Рис. 2.** Схема зонального метаморфизма

### Список литературы

Левин Б.С. Приложения принципа Кюри в геологии // ЗРМО. 2018. № 6. С.136–144.  
 Шубников А.В. О работах Пьера Кюри в области симметрии. / Успехи физ. наук. 1956. № 59. С. 541–602.

## О ДОПОЛНЕНИЯХ К СИСТЕМЕ ПРЕДЕЛЬНЫХ СИММЕТРИЙ КЮРИ

**Левин Б.** (ber-levin@rambler.ru)  
Кольское отделение. Израиль

## ON ADDITIONS TO THE CURIE SYSTEM OF LIMITING SYMMETRIES

**Levin B.**  
Kola Branch. Israel.

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.148>

Французский физик и кристаллограф Пьер Кюри привнес в науку не только глубокую мысль, названную затем принципом его имени, но еще и разработку новых видов симметрий – 7 их предельных форм для описания структур физических полей при пьезоэффектах. Затем А.В.Шубников (1956) отобразил их в виде рисунков и в таком виде они фигурируют до сих пор (см. рис. 1, здесь в др. статье, или в Левин, 2021)

Так же академик Шубников ввел в кристаллографию понятие движений четырех типов – 2 типа векторов и 2 типа тензоров, с выделением в каждой паре вращательного и полярного типов. И он же сопоставил всю эту четверку с предельными симметриями (Шубников и др., 1940, рис. 333). Здесь далее речь пойдет только о полярных векторе и тензоре. Первый из них – суть направленное, линейное перемещение, отображаемое простой стрелкой  $\uparrow$ . Второй - отображается двумя разнонаправленными стрелками  $\downarrow$  (или же сходящимися таковыми – без разницы) и обозначает сжатие-растяжение, а так же просто схождение или же расхождение в противоположные стороны.

Принцип Кюри достоин распространения за границы кристаллографии вплоть до общегеологического его использования – от минералогии до тектоники. Первые же попытки в этом направлении (Левин, 2021) привели к представлению о новых формах предельной симметрии, дополняющих те известные формы Кюри-Шубникова. Сейчас просматриваются две таких формы: (1) фигура из двух соосных разнонаправленных конусов, и (2) шар с полярно-векторными радиусами. Обе отвергались рецензентами (в отзывах к еще не опубликованным работам), и по большей части – голословно. Только раз критика фигуры двухконусной симметрии привела довод, представляющийся на некотором уровне вполне обоснованным. Это и рассмотрено ниже – так это или не так.

Начнем с рассмотрения структуры зонального метаморфизма. Его центральной частью является плоскость симметрии, по удалению от которой в обе стороны степень метаморфизма симметрично понижается. Так же симметричным в обе стороны было, очевидно, и движение флюидов – агентов метаморфизма. И если движение в одну сторону имеет симметрию простого конуса, то симметрия движения, расходящегося в обе стороны, просится быть отображенной двумя разноориентированными конусами (см. рис. 2, здесь в др. статье, или в Левин, 2021). То же самое относится и к симметрии вещественно проявленных зон метаморфизма – это тот же раструб из двух конусов (или состыковка их друг с другом их основаниями, то без разницы). А в векторно-тензорных терминах Шубникова это есть полярный тензор – тензор сжатия-растяжения. Здесь и возникло возражение, что два соосных, разнонаправленных полярных вектора (полярный тензор) имеют симметрию неподвижного цилиндра, и никаких новых форм симметрии тут не требуется. Чисто визуально это утверждение выглядит странно - все сечения неподвижного цилиндра, параллельные центральной плоскости симметрии, одинаковы, и это не вяжется с параллельными, но ясно различными зонами

метаморфизма. Однако, визуальность – это еще не довод. А геометрически, в самом деле, симметрия двух соосных конусов и симметрия цилиндра в целом аналогичны – ось бесконечного порядка, перпендикулярная ей плоскость симметрии и бесконечное количество продольных плоскостей. Это так, если абстрагироваться от векторов в двухконусной симметрии... Но можно ли считать их таким незначительным довеском?

Вот тут рецензент может опереться на авторитет самого Шубникова (1940, стр. 264): «Покоящийся цилиндр, а так же цилиндр растянутый или сжатый вдоль геометрической оси, имеет симметрию  $m^{\infty}:m$  ...». И в завершении там этого абзаца предлагается обозначать ось неподвижного цилиндра «...двухконечными стрелками», т.е. по типу тензора. Итак, по Шубникову, симметрия простого цилиндра не меняется при его сжатии-растяжении и вполне аналогична полярному тензору. Эту свою мысль он подкрепляет в другой статье (Шубников, 1956) мысленным опытом прессования кубика каменной соли, теряющего от давления свою кубическую сингонию и принимающего симметрию четверной призмы ( $m^4:m$ ), которая, естественно, есть некая часть симметрии неподвижного цилиндра  $m^{\infty}:m$ . Отсюда и вывод, что симметрия тензора сжатия (т.е. двух соосных векторов) это попросту симметрия цилиндра. Так зачем тут заикливаться на векторах и сооружать конструкции из конусов? Это звучит весело, но все же, для проверки, расширим тот опыт Шубникова – заменим под прессом каменную соль минералом с полярной осью, типа турмалина. При сдавливании его по этой оси проявится пьезоэффект – наведется электрическое поле, полярное по своей внутренней сущности (как это и открыли братья Кюри еще в позапрошлом веке). И теперь анализируем данный результат в свете принципа Кюри.

Ясным выводом из принципа Кюри является такое положение: симметричный элемент, находящийся в новообразованной системе, обязательно имеет место в симметриях каждого из явлений, образующих эту систему. В нашем опыте появилось векторно ориентированное электрическое поле, т.е. с обязательным его атрибутом – полярной осью симметрии. Оно явилось следствием двух явлений: (1) направленного давления и (2) конкретной структуры кристалла, и, из принципа Кюри, полярная ось должна быть у обеих причин. У кристалла она есть по условиям постановки опыта, а что у другой причины? Так и у тензора давления есть даже два встречных полярных вектора, вот один из них и является необходимым элементом симметрии для появления векторно-направленного электрического поля. Тут вот и проясняется, что в симметрии тензора давления важнейшим атрибутом являются разнонаправленные вектора и их никак не заменит простой цилиндр, не имеющий векторов. Что и требовалось доказать!

Итак, единственно правомерной предельной симметрией здесь является система из двух соосных конусов. И эта симметричная интерпретация будет справедлива не только для сжатия-растяжения, но и для любого воздействия, ориентированного в две противоположные стороны – того же, к примеру, зонального метаморфизма.

Ну а дальше – на очереди объединение в единую систему семи предельных симметрий Кюри-Шубникова с доказанной тут предельной двухконусной симметрией и плюс к этому еще с предельной симметрией шара с радиусами-векторами. Ее существование так же вполне доказуемо методом, близким к вышеописанному.

### **Список литературы**

Левин Б. Принцип Кюри – история становления и перспективы в геологии. Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2021. 18. С.258–264. <https://doi.org/10.31241/FNS.2021.18.048>

Шубников А.В. О работах Пьера Кюри в области симметрии. // Успехи физ. наук. 1956. № 59. С. 541-602.

Шубников А.В., Флинт Е.Е., Бокий Г.Б. Основы кристаллографии. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1940. 488 с.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА С ЛЕДЕНЦОВОЙ СКУЛЬПТУРОЙ

**Лебеденко А.В.<sup>1</sup>** (st068736@student.spbu.ru), **Клепиков И.В.<sup>1</sup>**, **Бенкен К.А.<sup>1</sup>**  
Санкт-Петербургское отделение. <sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет

### ANALYSIS OF THE SURFACE OF DIAMOND CRYSTALS WITH ENHANCED LUSTER

**Lebedenko A.V.<sup>1</sup>, Klepikov I.V.<sup>1</sup>, Benken K.A.<sup>1</sup>**  
Saint Petersburg branch. <sup>1</sup>Saint Petersburg State University

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.149>

Описание тонких особенностей поверхности природных кристаллов алмаза является важной задачей, позволяющей понять условия их формирования и последующего изменения. Для кристаллов алмаза из россыпей Западного Приуралья характерна леденцовая скульптура, представленная полированными поверхностями: выступающие части кристаллов, ребра и вершины имеют макроскопически гладкую поверхность с характерным блеском (Афанасьев и др., 2000; Win et al., 2001). Говоря о происхождении леденцовой скульптуры, часть исследователей придерживается мнения, что она образовалась из-за механогенной полировки в условиях относительно мягкого гидравлического режима и не слишком жесткой абразивной среды (Афанасьев и др., 2000; Афанасьев и др., 2008). Другие исследователи говорят о данной скульптуре как о результате химической полировки кристаллов (Laiginhas, 2008). Леденцовая скульптура характерна для алмазов из россыпей разных регионов мира, но также известны кристаллы из лампроитов Эллендейл (Hall, Smith, 1984).

В работе приведены сведения об изучении леденцовой скульптуры на поверхности двух кристаллов алмаза из аллювиальных россыпей Красновишерского района Урала. Первоначальное изучение алмазов проводилось с помощью стереомикроскопа Leica M205 C. Для более детального изучения особенностей поверхности использовался многофункциональный растровый электронный микроскоп с интегрированной системой фокусированного ионного пучка Quanta 200 3D. Анализ тонких особенностей граней образцов проводился на атомно-силовом микроскопе - зондовой нанолaborатории INTEGRA-AURA. Исследования были выполнены с использованием аналитических возможностей ресурсного центра Санкт-Петербургского государственного университета «Микроскопии и микроанализа».

Исследуемые кристаллы алмаза являются додекаэдроидами, имеют характерный округлый габитус с “оплавленными” ребрами и жирным блеском. Алмазы бледно-желтого цвета, прозрачные, практически не содержат включений и трещин (рис. 1А). В обратно-рассеянных электронах хорошо визуализируются неровные округлые ребра и гранные швы (рис. 1Б). На поверхности кристаллов присутствуют каплевидные бугорки высотой 0.35–0.5 мкм, штриховка и четырехугольные углубления. Применение метода атомно-силовой микроскопии позволило детально просканировать участки вблизи ребер кристалла, обладающих леденцовым блеском. Они имеют гладкую округлую поверхность извилистой формы без сколов, трещин, следов удара и истирания (рис. 1В, 1Г).

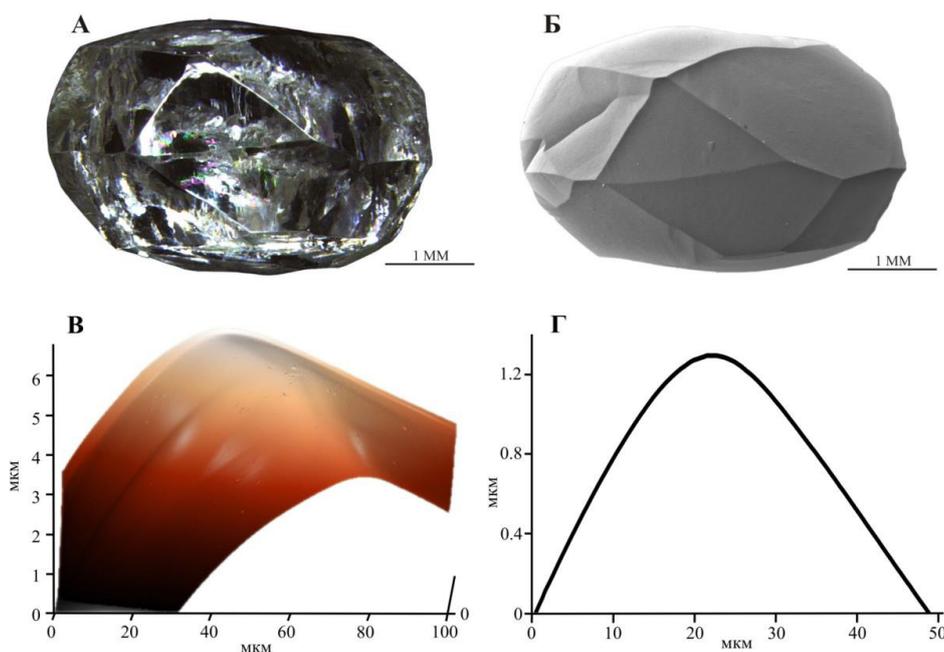


Рис. 1. А – общий вид кристалла алмаза 16670-72 с леденцовой скульптурой; Б – изображение кристалла в обратно-рассеянных электронах; В – трехмерное топографическое АСМ-изображение участка кристалла вблизи ребра с леденцовым блеском; Г – профиль поверхности этого же участка кристалла.

Таким образом, исследованные кристаллы алмаза из аллювиальных россыпей Красновишерского района Урала с леденцовой скульптурой не обнаружили следов механического износа/истирания по ребрам. Округлые «оплавленные» ребра с леденцовым блеском характеризуются гладкой поверхностью, принципиально не отличающейся от всей поверхности кристалла, сформированной процессами растворения. Эти наблюдения подтверждаются результатами исследования поверхности алмазов с помощью стереомикроскопа, растрового электронного микроскопа и атомно-силового микроскопа.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант № 21-77-20026.*

### Список литературы

Афанасьев В.П., Ефимова Э.С., Зинчук Н.Н., Коптиль В.И. Атлас морфологии алмазов России // Новосибирск: СО РАН НИЦ ОИГГМ, 2000. 298 с.

Афанасьев В.П., Николенко Е.И., Тычков Н.С., Титов А.Т., Толстов А.В., Корнилова В.П., Соболев Н.В. Механический износ индикаторных минералов кимберлитов: экспериментальные исследования // Геология и геофизика. 2008. Т. 49. № 2. С. 120–127.

Hall A.E., Smith C.B. Lamproite diamonds - are they different? In: Kimberlite Occurrence and Origin: a Basis for Conceptual Model in Exploration. 1984. P. 167–212.

Laiginhas F. Diamonds from the Ural Mountains: their characteristics and the mineralogy and geochemistry of their Inclusions // Unpublished PhD Thesis. Glasgow Univ. 2008. 225 p.

Win T.T., Davies R.M., Griffin W.L., Wathanakul P., French D.H. Distribution and characteristics of diamonds from Myanmar // Journal of Asian Earth Sciences. 2001. Vol. 19. P. 563–577.

## О СВЯЗИ СОСТАВА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ И ПИТАЮЩЕГО РАСПЛАВА НА ПРИМЕРЕ Be-Mg-Al-СИЛИКАТНОЙ СИСТЕМЫ

**Мамонтова С.Г.** (svelta@igc.irk.ru), **Белозерова О.Ю.**

Восточно-Сибирское отделение. Институт геологии и геохимии СО РАН

## THE RELATIONSHIP OF THE CRYSTALLINE PHASE AND THE FEEDING MELT COMPOSITION ON THE EXAMPLE OF A Be-Mg-Al-SILICATE SYSTEM

**Mamontova S.G., Belozerova O.Yu.**

East Siberian Branch. Institute Geology and Geochemistry Siberian Branch RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.150>

В концепции представлений об эволюционных рядах кристаллических веществ предлагается включать в описание любого соединения (кристаллического и аморфного) не только традиционные параметры – состав и структуру (Евзикова, 1983), но и такой неоднозначный до настоящего времени аспект как природа структурных мотивов ассоциаций атомов в расплаве. Фундаментальным итогом такой работы будет являться нахождение всех возможных форм кристаллохимических зародышей будущей фазы (Асхабов, 2019), закономерностей отбора зарождающихся фаз кристаллообразующей средой (Гликин, 2007) и построение полного фазового портрета кристаллизации для любого изучаемого соединения (Михайлов, 2012).

Традиционно модельным объектом для исследований в этом направлении в работах группы М.А. Михайлова (ИГХ СО РАН, Иркутск) являлся бериллиевый индиалит (БИ). Это соединение структурного типа берилла, имеющее идеальную формулу  $Mg_2BeAl_2Si_6O_{18}$ , с обширным полем кристаллизации в системе  $BeO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$  [Михайлов и др., 2007] и возможностью варьирования соотношением видообразующих компонентов. На сложность характера дифференциации Sr-содержащих Mg-Al-Be-кремнеземистых расплавов при выращивании БИ различными методами был сделан акцент в нескольких работах (напр., Михайлов и др. 2007; Михайлов и др., 2018). С точки зрения эволюционных рядов описано формирование БИ в системе аморфный ксерогель – кристаллическая фаза [Мамонтова и др., 2018]. Отмечено, что для БИ характерно образование кристаллов со структурно-химическими неоднородностями, обусловленными как зонально-секториальным ростом, так и микровключениями примесных или метастабильных фаз. Это свойство представляет интерес для изучения перераспределения и взаимодействия компонентов экспериментальной системы (Мамонтова и др., 2018), расширяя спектр микрогеохимических факторов, влияющих на особенности онтогении минеральных объектов (Алексеев, Марин, 2012).

В настоящей работе рассмотрена термическая эволюция расплава с исходным соотношением компонентов, мас. %: 14.15 MgO, 3.95 BeO, 19.68  $Al_2O_3$ , 62.22  $SiO_2$  (или 90% минала БИ + 10% минала кордиерита), соответствующего области существования твердых растворов на основе БИ. В шихту вводился дополнительный элемент  $Cr_2O_3$  (0.5 мас. %): это позволило ярко визуализировать кристаллизующиеся фазы (хризоберилл, шпинель, БИ), дифференцировать зоны слитка (благодаря проявлению хромофорных свойств этого элемента практически во всех фазах исследуемой системы), а также выявить неоднородность индивидов (зональность, пирамиды роста, микровключения). Шихта, приготовленная из смеси сухих оксидов, предварительно спекалась твердофазно. Последующая кристаллизация расплава происходила на затравку природного кордиерита. Полученный зональный слиток был распилен вдоль

вертикальной оси и изучен методом рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа с привлечением рентгеноструктурного фазового анализа и кристаллооптики. Методика синтеза и анализа описана в (Михайлов и др., 2018).

Расчет кристаллохимических формул фаз в последовательно кристаллизовавшихся зонах слитка (снизу-вверх, от затравки к поверхности) показал:

1) эволюция состава основной фазы БИ шла в направлении приближения к идеальной стехиометрии за счет восполнения исходного избытка Al и компенсации дефицита Si ( $2.44 \rightarrow 2.26$  форм.ед. и  $5.76 \rightarrow 5.82$  форм.ед., соответственно); отметим, что расплав на всех стадиях синтеза расходовался полностью;

2) хромофорные элементы (хром и железо из затравки) преимущественно вовлекались в фазы первых стадий кристаллизации;

3) примесные фазы – шпинель и хризоберилл – выполнили функцию своего рода «депо», являясь основными «поглотителями» ионов Cr и одновременно «поставщиками» ионов Al в процессе синтеза;

4) основная масса средней части слитка представлена метастабильной фазой со структурой  $\beta$ -кварца, состав которой близок к составу стабильного БИ (в пересчете на 18 атомов кислорода  $Mg_{1.94}Be_{0.90}Al_{2.69}Si_{5.86}O_{18}$ ); синтез образцов фазы со структурой  $\beta$ -кварца даст возможность установить более тонкий механизм перераспределения Al между ней, питающим расплавом, примесными фазами и стабильным БИ;

5) состав закаленного расплава  $Mg_{1.86}Cr_{0.01}Fe_{0.01}Be_{1.08}Al_{2.26}Si_{5.82}O_{18}$  практически соответствовал стехиометрии БИ.

*Работа выполнена в рамках выполнения государственного задания по проекту № 0284–2021–0005 с использованием оборудования ЦКП «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН. В работе использованы образцы и данные, полученные ранее совместно с М.А. Михайловым.*

### Список литературы

Евзикова Н.З. Конституционное родство и генетические ряды минералов / Новые идеи генетической минералогии. Л. Наука, 1983. С. 12–21.

Асхабов А.М. Предзародышевые кластеры и неклассическое кристаллообразование // ЗРМО. 2019. Т. 148, № 6. С. 1–13.

Гликин А.Э. К генетической природе изоморфизма: механизм отбора компонентов при образовании кристалла // ЗРМО. 2007. № 2. С. 1–6.

Михайлов М.А. О создании фазовых портретов вещества / Мат-лы Всерос. совещ. «Современные проблемы геохимии», Иркутск. 2012. С. 288–291.

Михайлов М.А., Дёмина Т.В., Мамонтова С.Г., Богданова Л.А. О механизмах изменения координационных чисел Mg и Al в центральной части системы  $MgO-BeO-Al_2O_3-SiO_2$  // ЗРМО. 2007. спец. вып. С. 199–213.

Михайлов М.А., Мамонтова С.Г., Зеленцов С.З., Белозерова О.Ю., Богданова Л.А. О сосуществовании химически сходных стабильной и метастабильных фаз в системе  $BeO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$  // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2018. № 8. С. 24–29.

Мамонтова С.Г., Богданова Л.А., Зеленцов С.З., Белозерова О.Ю. Фазовые ассоциации и кристаллохимическое наследование при субсолидусной кристаллизации  $Be-Mg-Al$ -силикатов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2018. № 12. С. 76–80.

Алексеев В.И., Марин Ю.Б. Структурно-химическая неоднородность природных кристаллов и микрогеохимическое направление в онтогении минералов // ЗРМО. 2012. № 1. С. 3–21.

СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛОХИМИИ МИНЕРАЛОПОДОБНЫХ  
СИЛИКАТОВ ШЕСТИВАЛЕНТНОГО УРАНА

**Назарчук Е.В.** (e.nazarchuk@spbu.ru)  
Санкт-Петербургский государственный университет

SYNTHESIS AND CRYSTAL CHEMISTRY FEATURES OF MINERAL-LIKE URANYL  
SILICATES

**Nazarchuk E.V.**  
Saint Petersburg State University

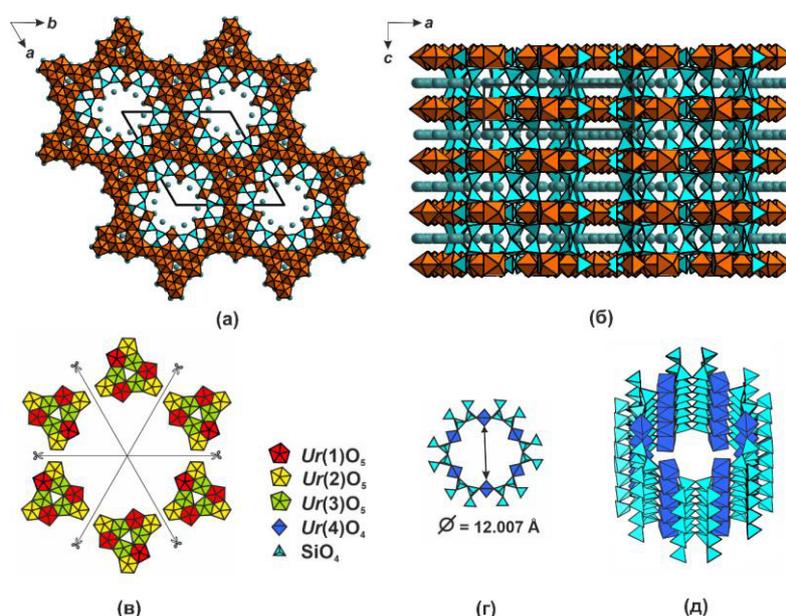
DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.151>

Типичные представители зон окисления урановых месторождений, силикаты уранила, играют существенную роль в процессах миграции радионуклидов в геологической и техногенной среде. На сегодняшний день установлен 21 минеральный вид и получено порядка 40 синтетических соединений. Сильная метамиктизация, процессы гидратации и дегидратации существенно затрудняют исследование минералов урана комплексом рентгеновских методов, поэтому важнейшей является задача получения синтетических аналогов. Разработано несколько подходов к синтезу силикатов уранила: твердофазный синтез, низко и высокотемпературный гидротермальный синтез с применением как тефлоновых вкладышей, так и ампул из благородных металлов. Эти методы позволяют реализовать синтез при высокой температуре в безводной системе или получать гидратированные фазы при температурах до 350 °С. Нами предпринята попытка комбинирования условий синтеза. В рамках настоящего исследования синтеза проводились в активированных, вакуумированных кварцевых ампулах с добавлением дистиллированной воды или с использованием в качестве одного из начальных реагентов  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Активация кварцевых ампул производилась концентрированной плавиковой кислотой, в синтез дополнительно вводился оксид свинца. Температуры синтеза колебались в пределах 800–950 °С. Проведение синтезов в таких условиях позволило авторам получить ряд силикатов шестивалентного урана (табл.).

**Табл.** Кристаллографические параметры изученных силикатов шестивалентного урана

формула	пр. гр.	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	$\beta$ (°)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )
$\text{Rb}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_8\text{O}_{19})](\text{H}_2\text{O})_{2.5}$	<i>Cmca</i>	14.5795	14.2083	23.1412		4793.70
$(\text{K,Rb})_2[(\text{UO}_2)(\text{Si}_{10}\text{O}_{22})]$	<i>C2/m</i>	23.0027	8.0983	11.9736	90.372	2230.43
$\text{Cs}[(\text{UO}_6)_2(\text{UO}_2)_9(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{F}]$	<i>P-3<sub>1c</sub></i>	10.2040		17.1278		1544.45
$\text{Rb}_2[(\text{PtO}_4)(\text{UO}_2)_5(\text{Si}_2\text{O}_7)]$	<i>P4/mb</i>	16.040		3.9231		1009.3
	<i>m</i>					
$\text{Rb}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_5\text{O}_{13})](\text{H}_2\text{O})_2$	<i>C2/m</i>	14.2907	14.1893	9.6137	111.343	1815.72
$\text{Rb}_2(\text{UO}_2)_2\text{O}(\text{Si}_3\text{O}_8)$	<i>P6/m</i>	27.7992		7.2346		4841.8
$[\text{NaF}]_2[(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_4)]$	<i>I4<sub>1/am</sub></i>	6.9787		18.2955		891.03
	<i>d</i>					
$[\text{Rb}_3\text{Cl}][(\text{UO}_2)(\text{Si}_4\text{O}_{10})]$	<i>Imma</i>	15.271	7.9647	12.460		1515.6
		2		7		
$[\text{Cs}_3\text{Cl}][(\text{UO}_2)(\text{Si}_4\text{O}_{10})]$	<i>Imma</i>	15.414	7.9229	13.021		1590.3
		8		4		0
$\text{Cs}_2[(\text{UO}_2)_5(\text{SiO}_4)_2\text{F}_4](\text{H}_2\text{O})_2$	<i>P2<sub>1/n</sub></i>	8.3870	13.4612	10.9503	91.223	1236.00

Кристаллические структуры силикатов уранила демонстрируют широкое топологическое разнообразие, во многом обусловленное вариативностью координации уранил иона и способностью кремнекислородных полиэдров к полимеризации. Объединение силикатных тетраэдров по вершинам приводит к образованию островных комплексов, цепей и слоев. В структуре одного соединения могут реализоваться нескольких силикатных мотивов. В отличие от большинства соединений уранила структуры силикатов чаще всего представлены микропористыми каркасами, обладающим потенциальными ионообменными свойствами. В каркасах отмечаются системы крупных каналов. Например, в кристаллической структуре  $\text{Rb}_2(\text{UO}_2)_2\text{O}(\text{Si}_3\text{O}_8)$  (рис.) каналы представлены нанотрубчатыми комплексами  $[(\text{UO}_2)(\text{Si}_6\text{O}_{17})]^{8-}$ , внутренний диаметр которых составляет 12.007 Å.



**Рис.** Проекция кристаллической структуры  $\text{Rb}_2(\text{UO}_2)_2\text{O}(\text{Si}_3\text{O}_8)$  на плоскости  $ab$ (а) и  $ac$ (б). Выделение элементарных модулей в уранил силикатных слоях (в). Строение комплексов  $[(\text{UO}_2)(\text{Si}_6\text{O}_{17})]^{8-}$  в структуре  $\text{Rb}_2(\text{UO}_2)_2\text{O}(\text{Si}_3\text{O}_8)$  (г, д).

В ходе синтеза из расплава в вакууме получен синтетический аналог уиксита, кристаллическая структура которого представляет собой микропористый каркас. В структуре выделяется система каналов, заселенных атомами рубидия и молекулами воды. Проведение при 210 °С ионно-обменных реакций с кристаллами  $\text{Rb}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_5\text{O}_{13})](\text{H}_2\text{O})_2$ , в растворах, насыщенных хлоридом цезия, позволило получить как смешанный Cs-Rb, так и чисто цезиевый аналог уиксита.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 23-27-00153, <https://rscf.ru/project/23-27-00153/>. Рентгеновские исследования проведены с использованием оборудования РЦ СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».*

## ТРАНСФОРМАЦИЯ ВУОННЕМИТА ПРИ ГИДРОЛИЗЕ

**Паниковский Т.Л.** (t.panikorovskii@ksc.ru), **Самбуров Г.О., Яковенчук В.Н.,**  
**Грязнова Д.В., Гойчук О.Ф., Пахомовский Я.А., Кривовичев С.В.**  
Кольское отделение. Кольский научный центр РАН

## VUONNEMITE TRANSFORMATION UNDER HYDROLYSIS

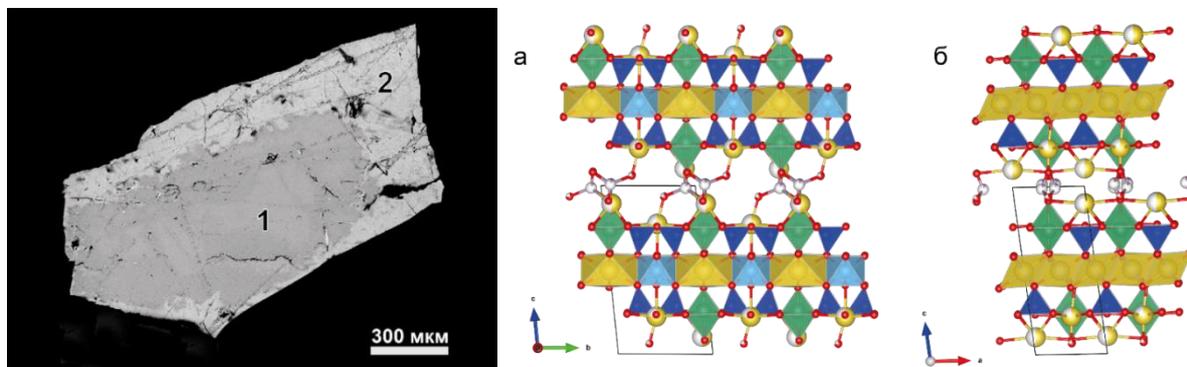
**Panikorovskii T.L., Samburov G.O., Yakovenchuk V.N., Gryaznova D.V., Goychuk**  
**O.F., Pakhomovskii Ya.A., Krivovichev S.V.**  
Kola Branch. Kola Science Centre RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.152>

Вуоннемит – гетерофиллосиликат,  $\text{Na}_{11}\text{TiNb}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{PO}_4)_2\text{O}_3\text{F}$ , распространенный на территории России в пегматитовых ассоциациях ультрааппаитовых пород Ловозёрского, Хибинского щелочных массивов, а также в массивах Илимауссак (Гренландия) и Сент-Илер (Канада). Минерал был открыт в 1969 году на г. Карнасурт в Ловозёрских тундрах (Буссен и др. 1973). В рамках концепции образования трансформационных минералов, было выдвинуто предположение о том что вуоннемит переходит в эпистолит результате реакции гидролиза:  $4\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_5\text{TiNb}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_3\text{F} \cdot 2\text{Na}_3\text{PO}_4(\text{вуоннемит}) = \text{Na}_5\text{TiNb}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_3\text{F} \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{эпистолит}) + 2\text{Na}_3\text{PO}_4$  (Хомяков и др., 1975; Хомяков, 1976; Хомяков, 1990). Экспериментальные исследования гидролиза в работе (Selivanova et al., 2008) показали, что схема превращения вуоннемита в эпистолит с потерей  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  неверна, в результате его изменения образуется фосфорсодержащая натрий-дефицитная фаза. Новые данные о составе измененного вуоннемита из пегматита «Шкатулка» и отвалов рудника Карнасурт (Лыкова, 2016) свидетельствуют о возможности потери вуоннемитом большей части Na и P, образуя фазу близкую по своему химическому составу к эпистолиту. Приведенные в этой же работе новые данные по гидролизу вуоннемита, в целом, согласуются с опытами (Selivanova et al., 2008), однако, в результате гидролиза отмечено параллельное образование промежуточной фазы с  $d_{001} = 16.8 \text{ \AA}$  (содержание P составляет 1.1–1.4 к.ф.) и минимальное содержание P составило 0.5 к.ф. для фазы с  $d_{001} = 12.9 \text{ \AA}$  (Лыкова, 2016). Эти данные позволили вернуться к идее образования эпистолита трансформационным путем по вуоннемиуту.

Нами были получены данные химического состава, порошковой рентгенографии, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа для вуоннемита обработанного при температурах 35, 60, 85, 110 и 135 °C в 0.001 М растворах HCl с использованием автоклавов объемом 20 мл и временем выдержки 24 часа. Эмпирическую формулу исходного вуоннемита можно записать как  $(\text{Na}_{10.03}\text{Mn}^{2+}_{0.25}\text{Ca}_{0.08})_{10.36}\text{Ti}(\text{Nb}_{1.69}\text{Ti}_{0.32})_{2.03}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{PO}_4)_{1.99}\text{O}_{2.72}\text{F}_{0.67}\text{OH}_{0.61}$ . После обработки кислотой результирующую формулу можно записать как:  $(\text{Na}_{4.52}\text{Mn}^{2+}_{0.25}\text{Ca}_{0.09})_{4.86}\text{Ti}(\text{Nb}_{1.56}\text{Ti}_{0.41})_{1.97}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{PO}_4)_{0.42}\text{O}_{2.46}\text{OH}_{1.00}\text{F}_{0.54}$ . Существенный вынос Na и P из вуоннемита, приводит к изменению среднего атомного номера полученной фазы и изменения состава отлично видны на РЭМ-изображениях (рис. 1). Параметры элементарной ячейки полученной фазы ( $a = 5.4571$ ,  $b = 7.1495(3)$ ,  $c = 13.0216(12) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 95.977(5)$ ,  $\beta = 96.711(5)$ ,  $\gamma = 90.029(3)^\circ$   $V = 501.78(5)$  близки к таковым для эпистолита, однако параметр  $c$  увеличен примерно на 1  $\text{ \AA}$ , а также наблюдаются дополнительные позиции Na и разупорядоченные  $\text{PO}_4$  группы в межслоевом пространстве (рис. 2).

В результате многочисленных экспериментов гидролиза вуоннемита получены данные о строении и структуре промежуточной фазе между вуоннемитом и эпистолитом вкуче с предыдущими данными (Selivanova et al., 2008, Лыкова, 2016), позволяют предположить, что трансформационный механизм образования эпистолита из вуоннемита не является доминирующим в природе.



**Рис. 1.** РЭМ-изображение кристалла вуоннемита (1) обработанного 0.001 М раствором HCl в течении 1 суток при температуре 85 °С, с каймой (2) эпистолитоподобной Р-содержащей фазы.

**Рис. 2.** Проекция кристаллической структуры вуоннемита после обработки кислотой в течении 1 суток: вдоль [100] (а) и вдоль [010] (б).

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 21-77-10103) на оборудовании Центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ РАН.*

### Список литературы

Лыкова И.С. Минералы группы эпистолита: посткристаллизационные преобразования и их кристаллохимические механизмы (природные системы и модельные эксперименты). // Дисс. ... учен. степ. к.г.-м.н. Москва, 2016. 235 С.

Хомяков А.П., Семенов Е.И., Еськова Е.М., Казакова М.Е., Шумяцкая Н.Г., Рудницкая Е.С. Вуоннемит из Ловозера // Известия АН СССР. Серия геол. Т. 8. 1975. С. 78–87.

Хомяков А.П. Конституция и типохимические особенности минералов группы ломоносовита / Конституция и свойства минералов. Киев: Наукова думка. 10. 1976. С. 96–100.

Хомяков А.П. Минералогия ультраагпаитовых щелочных пород. М: Наука, 990. 200 с.

Selivanova E.A., Yakovenchuk V.N., Pakhomovsky Ya.A., Ivanyuk G.Yu. Features of low-temperature alteration of Ti- and Nb-phylosilicates under laboratory condition / Minerals as Advanced Materials I. 2008. P. 143–151.

## КИНЕТИКА ПОСЛОЙНОГО РОСТА ВБЛИЗИ РАВНОВЕСИЯ: НАНОМАСШТАБ

**Пискунова Н.Н.** (piskunova@geo.komisc.ru)

Сыктывкарское отделение. Институт геологии им. академика Н.П. Юшкина ФИЦ Коми  
НЦ УрО РАН

## NANOSCALE LAYER-BY-LAYER GROWTH KINETIC CLOSE TO EQUILIBRIUM

**Piskunova N.N.**

Syktvykar Branch. Yushkin Institute of Geology, Komi Science Centre Ural Branch RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.153>

Механизм формирования зональности в кристаллах подразумевает момент остановки роста грани, иногда ее растворения и вновь возобновления роста. Взаимные переходы из роста в растворение также нередки на финальном этапе роста кристалла, когда ощущается нехватка свободного вещества в растворе и система близка к насыщению. Понимание механизмов лежащих в основе процессов, протекающих в кристаллообразующих средах вблизи точки насыщения, важно не только для реконструкции процессов минералообразования, но и для задач промышленного выращивания кристаллов.

При описании этих механизмов важным является вопрос о взаимобратимости роста и растворения. Многие методы основываются на предпосылке, в которой рост и растворение понимаются как эквивалентные, но обратные процессы (Elts et al., 2017). Ведь они протекают по идентичным механизмам, включающим два основных этапа: (1) массоперенос из/в раствора через диффузионный слой, (2) поверхностная реакция и интеграция/деинтеграция в кристалл. По аналогии с ростом, высвобождение вещества в раствор происходит со скоростью, которая контролируется преодолением энергетических барьеров либо на дислокационных дефектах, либо путем зарождения двумерных островков вакансий. Иллюстрация по доказательству идентичности механизмов роста и растворения с применением атомно-силовой микроскопии (АСМ) содержится в работе (Dove, Nan, 2007).

Аргументы против даже формальной эквивалентности процессов роста и растворения, также весомые. Рост кристаллов, как известно, может происходить присоединением кластеров-прекурсоров, но его растворение происходит все же посредством отсоединения мономеров. Доказано, что растворение, в отличие от роста, ограничено объемной диффузией (Eisenschmidt, 2018), а рост кристаллов контролируется более медленной кинетикой зарождения и роста. В результате скорость растворения обратно пропорциональна размеру кристалла, что проявляется через кривизну поверхности, а скорость роста не зависит от размера кристалла (Simakin, Bindeman, 2008). Также во время растворения форма кристалла отдалается от стационарной формы, тогда как во время роста она может приближаться к ней (Snyder et al., 2007). Экспериментально показано, что некоторые факторы влияют на рост так, как не влияют на растворение. Теории применения циклов роста-растворения для управления конечной формой кристалла базируются исключительно на анизотропии скоростей роста и растворения. Но при этом доказано, что процесс обратим, когда относительные скорости роста и растворения для каждой грани равны и ни одна из граней не исчезает с поверхности кристалла (Snyder et al., 2007).

В настоящих тезисах мы анонсируем результаты двух подробных экспериментов с помощью АСМ по быстрому и медленному переходу от растворения к росту на одной и той же винтовой дислокации. В эксперименте по медленному переходу через точку

насыщения рассчитаны более 30 тысяч значений тангенциальной скорости ступеней полигональной спирали и их флуктуации. Проведен анализ изменения формы одних и тех же мономолекулярных ступеней при росте и во время их растворения.

По данным АСМ изготовлен видеофильм в формате MPEG, демонстрирующий процесс перехода от растворения к росту на винтовой дислокации.

*Исследования проводились на оборудовании ЦКП «Геонаука» (Сыктывкар).*

### **Список литературы**

Eltz E., Greiner M., Briesen H. In Silico Prediction of Growth and Dissolution Rates for Organic Molecular Crystals: A Multiscale Approach // Crystals. 2017. 7(10). P. 288. <https://doi.org/10.3390/cryst7100288>.

Dove, P.M., N. Han. Kinetics of Mineral Dissolution and Growth as Reciprocal Microscopic Surface Processes Across Chemical Driving Force. In: Perspectives on Inorganic, Organic and Biological Crystal Growth: From Fundamentals to Applications Direction. Eds: Skowronski, M., DeYoreo, J.J. and Wang, C. Am. Inst. Physics Conference Series. 2007. Vol. 916. P. 215–234. <https://doi.org/10.1063/1.2751917>.

Eisenschmidt H. A Cyclic Growth-Dissolution Process for the Controlled Manipulation of Crystal Shape Distributions. Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades Doktoringenieur. 2018. <https://d-nb.info/1166753107/34>.

Simakin A.G. Bindeman I.N. Evolution of crystal sizes in the series of dissolution and precipitation events in open magma systems // Journal of Volcanology and Geothermal Research. 2008. Vol. 177 4. P. 997–1010. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2008.07.012>.

Snyder R. C., Studener S., Doherty M. F. Manipulation of crystal shape by cycles of growth and dissolution // Journal of American Institute of Chemical Engineers. 2007. Vol. 53(6). P. 1510–1517. <https://doi.org/10.1002/aic.11174>.

СТРУКТУРНАЯ МОДЕЛЬ ПОТЕНЦИАЛЬНО НОВОГО МИНЕРАЛА -  
Zn,Fe,Mn,Sb-АНАЛОГА МАГНЕЗИОХЁГБОМИТА-2N3S

Расцветаева Р.К.<sup>1</sup> (rast@crys.ras.ru), Гридчина В.М.<sup>1</sup>, Варламов Д.А.<sup>2,3</sup>,  
Чуканов Н.В.<sup>3</sup>

Московское отделение. <sup>1</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ  
«Кристаллография и фотоника» РАН, <sup>2</sup>Институт экспериментальной минералогии РАН,  
<sup>3</sup>ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН

CRYSTAL STRUCTURE MODEL OF A POTENTIALLY NEW MINERAL,  
Zn,Fe,Mn,Sb-ANALOGUE OF MAGNESIOHÖGBOMITE-2N3S

Rastsvetaeva R.K.<sup>1</sup>, Gridchina V.M.<sup>1</sup>, Varlamov D.A.<sup>2,3</sup>,  
Chukanov N.V.<sup>3</sup>

Moscow Branch. <sup>1</sup>Shubnikov Institute of Crystallography, FSRC “Crystallography and  
Photonics” RAS, <sup>2</sup>Institute of Experimental Mineralogy, RAS, <sup>3</sup>FRC of Problems of  
Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.154>

Надгруппа хёгбомита объединяет минералы, относящиеся к полисоматической  $S_nN_m$ -серии тригональных (пр.гр.  $P-3m1$ ) и гексагональных (пр. гр.  $P6_3/mmc$ ) сложных оксидов с различными законами регулярного чередования шпинелевых ( $S$ ) со стехиометрией  $[T_2M_4O_8]$  и ноланитовых ( $N$ ) со стехиометрией  $[TM_4O_7(OH)]$  модулей (где  $T$  – тетраэдрические, а  $M$  – октаэдрические катионы) [Armbruster, 2002]. В частности, в структуре магнезиохёгбомита-2N3S  $Mg_{3.8}Fe_{3.2}Zn_{1.6}Ti_{1.0}Al_{18.3}O_{38}(OH)_2$  (Ockenga, 1998; Hejny, 2002) периодически повторяющаяся единица состоит из двух ноланитовых и трех шпинелевых модулей, чередующихся в последовательности  $NSSNS$ . Детальное исследование вариаций химического состава минералов надгруппы хёгбомита из несурьфидных эндогенных Pb-Zn-Sb-As ассоциаций Пелагонийского массива показало, что химическое разнообразие этих минералов выходит за рамки принятой их номенклатуры и в качестве главных компенсирующих заряд высоковалентных катионов в них могут выступать  $Mn^{4+}$  или  $Sb^{5+}$  (Ермолаева, 2018). В рудах метасоматического генезиса, расположенных в пределах так называемой «смешанной серии» Пелагонийского массива (Республика Северная Македония) были открыты 5 новых минералов (Ермолаева, 2018; Chukanov, 2015), в том числе структурный аналог магнезиохёгбомита-2N3S, отличающийся от последнего видообразующей ролью одновременно четырех компонентов – Zn,  $Fe^{3+}$ , Mn и Sb. Этот потенциально новый минерал изучен в данной работе методами электроннозондового и рентгеноструктурного анализа

Дифракционный эксперимент получен от синтаксического сростка минерала надгруппы хёгбомита и нежиловита с близкими параметрами элементарной ячейки. Параметры тригональной ячейки изученного минерала:  $a = 5.8805(3)$ ,  $c = 23.077(8)$  Å,  $V = 691.50(3)$  Å<sup>3</sup>, пр. гр.  $P-3m1$ . Модель структуры уточнена по ограниченному числу (1165) независимых рефлексов с  $F > 4\sigma(F)$  до  $R = 0.068$ . Основные особенности состава и структуры исследованного минерала отражены в его кристаллохимической формуле ( $Z = 1$ ), которая находится в хорошем соответствии с эмпирической:  $^S[(Zn_2)^{IV}(Sb^{5+}_{0.65}Mn^{2+}_{0.35})^{VI}]$   $^S[(Zn_2)^{IV}(Mg_1)^{VI}]_2$   $^N[(Zn_1)^{IV}(Mn)^{VI}]_2$   $^O[(Al_3)^{VI}]$   $^O[(Fe^{3+}_{2.5}Sb^{5+}_{0.5})^{VI}]_2$   $^O[(Fe^{3+}_{2.25}Sb^{5+}_{0.75})^{VI}]_2$   $O_{37}(O,OH)_3$ , где квадратными скобками выделен состав модулей, римскими цифрами обозначена координация атомов, буквами O, N и S обозначены октаэдрический слой и гетерополиэдрические ноланитовый и шпинелевый

слои соответственно. Упрощенная формула минерала имеет вид ( $Z = 1$ ):  $Zn_8(Mn^{2+}, Mn^{3+})_2Mg_2Al_3(Sb^{5+}_{0.65}Mn^{2+}_{0.35})(Fe^{3+}_5Sb^{5+})(Fe^{3+}_{4.5}Sb^{5+}_{1.5})O_{37}(O, OH)_3$ . Основой его структуры являются шпинелевые слои из реберно-связанных октаэдров  $Fe^{3+}$  и Al. Эти слои чередуются с гетерополиэдрическими слоями из тетраэдров Zn, объединяющих октаэдры, центрированные (Sb, Mn), Mn и Mg. Сравнение состава позиций в Zn, Fe, Mn, Sb-аналоге и магнезиохёгбомите-2N3S (Hejny, 2002) даны в таблице, где позиции обозначены в соответствии с принятыми в работе (Hejny, 2002).

**Табл.** Состав позиций в Zn, Fe, Mn, Sb-аналоге магнезиохёгбомита-2N3S (I) и магнезиохёгбомите (Hejny, 2002) (II)

Позиция	Состав ( $Z = 1$ )	
	(I)	(II)
M1	$0.65Sb^{5+} + 0.35Mn^{2+}$	1Al
T2	2Zn	$[0.77(Fe, Zn) + 0.23Mg]_2$
M3	$5Fe^{3+} + 1Sb^{5+}$	6Al
T4	2Zn	$[0.67(Fe, Zn) + 0.33Mg]_2$
M5	$2Mn^{2+}$	$[0.50Ti + 0.45(Fe, Zn) + 0.05Mg]_2$
M6	$4.5Fe^{3+} + 1.5Sb^{5+}$	6Al
T7	2Zn	$[0.43(Fe, Zn) + 0.57Mg]_2$
M8	2Mg	2Al
T9	2Zn	$[0.57(Fe, Zn) + 0.43Mg]_2$
M10	3Al	3Al

Найденная модель структуры Zn, Fe, Mn, Sb-аналога магнезиохёгбомита-2N3S в достаточной степени достоверна. Она подтверждается локальным балансом зарядов и позволяет считать этот уникальный по составу минерал потенциально новым минеральным видом. Поскольку некоторые минералы группы шпинели обладают ферромагнитными свойствами, которые находят применение в технологии, полученные данные по кристаллохимии данного минерала могут быть полезны при синтезе материалов с магнитными свойствами.

### Список литературы

- Ермолаева В.Н., Варламов Д.А., Янчев С., Чуканов Н.В. Шпинелиды и минералы надгруппы хёгбомита из бессульфидных эндогенных Pb-Zn-Sb-As ассоциаций в Пелагонийском массиве, Македония // Записки РМО. 2018. Т. 147. № 3. С. 27–43.
- Armbruster T. Revised nomenclature of h ogbomite, nigerite, and taaffeite minerals // European Journal of Mineralogy. 2002. Vol. 14. P. 389–395.
- Chukanov N.V., Jan ev S., Pekov I.V. The association of oxygen-bearing minerals of chalcophile elements in the orogenetic zone related to the “Mixed Series” complex near Ne ilovo, Republic of Macedonia // Macedonian J. Chem. 2015. Vol. 34. No. 1. P. 115–124.
- Hejny C. and Armbruster Th. Polysomatism in h ogbomite: The crystal structures of 10T, 12H, 14T, and 24R polysomes // American Mineralogist. 2002. Vol. 87. P. 277–292.
- Ockenga, E., Yal ın,  ., Medenbach, O., and Schreyer, W. Zincoh ogbomite, a new mineral from eastern Aegean metabauxites // European Journal of Mineralogy. 1998. Vol. 10. P. 1361–1366.

## ДИХРОИЗМ И КР-СПЕКТРОСКОПИЯ КУПЕРИТА

**Рождествина В.И.** (veronika@ascnet.ru), **Мудровская Н.В.** (fedorova@ascnet.ru)  
Амурское отделение. Институт геологии и природопользования ДВО РАН

### DICHROISM AND RAMAN SPECTROSCOPY OF COOPERITE

**Rozhdestvina V.I., Mudrovskay N.V.**

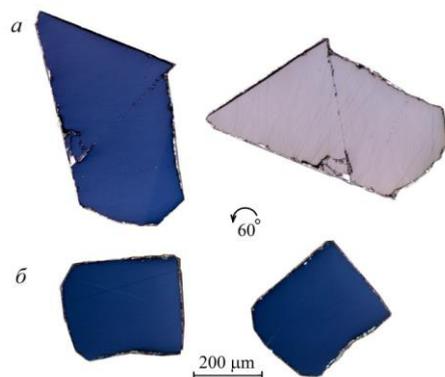
Amur branch. Institute Geology and Environmental Management Far East Branch RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.155>

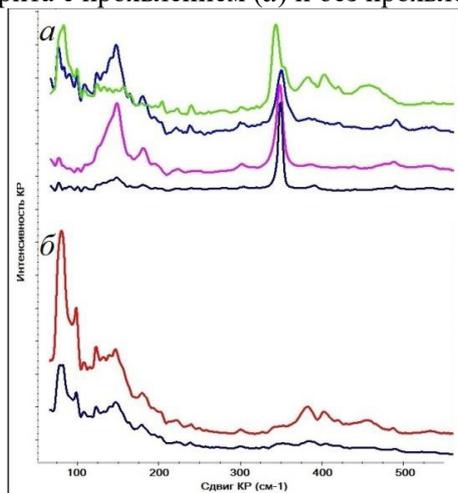
Куперит, согласно исследованиям (Bannister, Hey, 1932), кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами решетки  $a = 3.47$ ,  $c = 6.10$  Å, пр. гр.  $P4_2/mmc$  (№ 131) и  $Z=2$ , в которой каждый атом Pt образует четыре компланарные связи, а каждый атом серы – четыре тетраэдрические связи. Сера занимает одну частную позицию. Исследования природных монокристаллов куперита (PtS) (Рождествина и др, 2008, 2016) показали, что их кристаллическое строение имеет целый ряд особенностей, которые не получили однозначной интерпретации, не смотря на использование прецизионных методов (монокристалльной дифрактометрии, высокоразрешающей электронной просвечивающей микроскопии, ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^{195}\text{Pt}$ ). Использование этих методов лишь позволило выявить эти особенности и актуализировало необходимость проведения исследований с привлечением большого количества образцов для решения вопросов статистического анализа и интерпретации данных. Установлено, что на рентгенограммах куперита, кроме основных рефлексов, которые соответствуют известной тетрагональной ячейке, отчетливо проявляется много слабых рефлексов с интенсивностями  $I \leq 60 \sigma(I)$ , учет которых отвечает тетрагональной ячейке (пр. гр.  $I4/mmm$ ) с удвоенными параметрами. Атомы S в структуре малой ( $P4_2/mmc$ ) и большой ячеек ( $I4/mmm$ ) статистически занимают две частные позиции.

Методами рентгеноспектрального микроанализа установлено, что химический состав монокристаллов куперита черного цвета, отобранных из шлихов из шлихов Юнско-Даньского золотоносного узла Приохотской платиноносной провинции Маймаканской зоны Дальнего Востока, отличается от стехиометрического состава дефицитом платины в одних образцах и избытком в других (Рождествина В.И. и др, 2008). В группе образцов с дефицитом платины нередко образцы с примесями Fe. Образцов с дефицитом серы существенно больше. Отношение содержания Pt/S колеблется в пределах 5.54–7.54 по сравнению с 6.08, характерного для стехиометрического состава. Обобщенная кристаллохимическая формула для исследованных образцов куперита может быть представлена в следующем виде –  $\text{Pt}_{1-x}\text{S}_{1+x}$  ( $x = -0.05 \div +0.1$ ). Отдельные кристаллы содержат примеси палладия до 3.5 мас. %, спорадически отмечаются микропримеси Cu и Ni.

Для одноосных минералов наибольшие различия в поглощении света различных длин волн наблюдаются вдоль оптической оси и во всех направлениях, перпендикулярных ей. Куперит, соответственно, должен иметь два основных цвета при наблюдении в указанных направлениях. В остальных направлениях его цвет имеет промежуточные между этими двумя цветами. Однако среди зерен куперита присутствуют как проявляющие (рис. 1, а), так и не проявляющие (рис. 1, б) дихроизм.



**Рис. 1.** Зерна куперита с проявлением (а) и без проявления (б) дихроизма.



**Рис. 2.** Различия в КР-спектрах для зерен куперита с проявленным (а) и не проявленным (б) дихроизмом.

Исследования монокристаллических образцов куперита методом КРС проведены на спектрометре DXR Raman Microscope. В исследуемой коллекции минералов установлены группы кристаллов с различными спектрами КРС (рис. 2). В спектрах, полученных от различных граней одного кристалла, существенных различий не выявлено. Ионы металла в куперите занимают  $2c$  позиции, поэтому основными активными модами при комбинационном рассеянии являются  $B_{1g} + E_g$  и при инфракрасном  $2A_{2u} + 3E_u$ . Основное колебание экспериментального спектра (рис. 2, а) в области  $350 \text{ см}^{-1}$  соответствуют модельным построениям (Smirnov M.B., Kazimirov V.Yu., 2001) для структуры, в которой сера занимает две частные позиции. Присутствует серия кристаллов, в которых сильная полоса в области  $350 \text{ см}^{-1}$  не проявлена, а в области решетчатых колебаний (менее  $200 \text{ см}^{-1}$ ) наблюдается серия сильных полос (рис. 2, а).

### Список литературы

- Bannister F.A., Hey M.H. // Mineral. Mag. 1932. Vol. 28. P. 188.  
 Рождествина В.И., Иванов А.В., Заремба М.А., Анцуткин О.Н, Форшлинг В. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 3. С. 423–430.  
 Рождествина В.И., Удовенко А.А., Рубанов С.В., Мудровская Н.В. // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 2. С. 215–224.  
 Smirnov M.B., Kazimirov V.Yu. Lady. Software for lattice dynamics simulations. Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna. 2001. P. 54.

## ИЗОМОРФИЗМ В СМЕШАННЫХ СУЛЬФАТ-СЕЛЕНАТАХ УРАНИЛА С РУБИДИЕМ

Самаркина Н.К. (st087390@student.spbu.ru), Корняков И.В., Гуржий В.В.  
Санкт-Петербургское отделение. Санкт-Петербургский государственный университет

## ISOMORPHISM IN MIXED URANYL SULFATE-SELENATES WITH RUBIDIUM

Samarkina N.K., Korniyakov I.V., Gurzhiy V.V.  
Saint Petersburg branch. Saint Petersburg State University

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.156>

Для сульфатов и селенатов уранила с К наблюдается довольно сложная эволюция структуры и состава фаз с изменением соотношения Se:S (в дальнейшем содержание Se и S будет дано в процентах). В диапазоне содержания Se в растворе 76.5–100% кристаллизуются фазы в моноклинной сингонии,  $P2_1/c$ . Сама структура уранил селенат-сульфатных слоев довольно плотная, каждый сульфат-селенатный тетраэдр связан тремя ионами уранила через общие вершины; при этом, все ионы уранила являются пятикоординированными. В растворах с содержанием Se 67.0–73.0%, наблюдается кристаллизация фаз с пространственной группой  $C2/c$ . В данных структурах каждый сульфат-селенатный тетраэдр связан только с двумя ионами уранила; при этом, один уранил-ион координирован четырьмя тетраэдрами через общие вершины. Структура с содержанием Se в растворе 67.0 % относится к пространственной группе  $P2_1$ . При содержании Se в растворе 0–66.8% начинают кристаллизоваться ромбические фазы,  $Amm2$ , слои которых включают как двух-, так и трехсвязные сульфато-селенатные тетраэдры (Gurzhiy et al., 2016). В уранил-сульфат-селенатной системе с Cs характерна структура, где уранил связан с пятью сульфат-селенатными тетраэдрами; а на один тетраэдр, связанный с четырьмя уранильными бипирамидами, приходится три тетраэдра, связанных с тремя уранил-ионами. Кристаллизуется в тетрагональной сингонии с пространственной группой  $P-42_1m$  (Gurzhiy et al., 2017; Korniyakov et al., 2019).

С целью выявления закономерностей фазообразования была изучена сульфат-селенатная система уранила, содержащая ионы Rb. Методом изотермического испарения при комнатной температуре было получено шесть новых фаз (табл.). Растворы получены смешением нитрата уранила, нитрата рубидия, дистиллированной воды, а также серной и селеновой кислот в различных соотношениях.

Три из полученных соединений (**1-3**) кристаллизуются в ромбической сингонии в пространственной группе  $Amm2$ , тогда как другие три (**4-6**) — в тетрагональной пространственной группе  $P-42_1m$ . В диапазоне содержания Se по отношению к S в растворе от 0% до 52%, кристаллизуются ромбические фазы с относительно низким содержанием Se в структуре (0-5%). В диапазоне от 53% до 76% кристаллизуются тетрагональные фазы с содержанием Se в структурах 5–15%. Проведение экспериментов по синтезу в диапазоне содержания Se по отношению к S в растворе от 76% до 100% привело к образованию фазы  $Rb(UO_2)(SeO_4)(HSeO_3)$  (Almond, Albrecht-Schmitt, 2002).

Таким образом, поскольку ионный радиус катионов Rb является промежуточным между радиусами катионов K и Cs, удалось выявить момент перехода из ромбического структурного типа фаз **1-3** (характерный для K-содержащих фаз) в тетрагональный структурный тип **4-6** (характерный для Cs-содержащих фаз), что может является

важным кристаллохимическим фактором, способным оказывать влияние на кристаллизацию уран-содержащих соединений как в природных, так и в техногенных условиях.

**Табл.** Соединения, образовавшиеся в результате эксперимента

№	Формула	Пр. гр.	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	<i>R</i> <sub>1</sub> , %
1	Rb <sub>2.95</sub> (H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>1.225</sub> [(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O)](HSO <sub>4</sub> ) <sub>0.175</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>1.884</sub>	<i>Amm2</i>	13.023	18.3412	12.7005	3033.61	1.83
2	Rb <sub>2.82</sub> (H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>1.5</sub> [(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O)](HSO <sub>4</sub> ) <sub>0.32</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2.427</sub>	<i>Amm2</i>	13.1546	18.4086	12.7626	3090.57	2.56
3	Rb <sub>2.82</sub> (H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>1.5</sub> [(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4.751</sub> (SeO <sub>4</sub> ) <sub>0.249</sub> (H <sub>2</sub> O)](HSO <sub>4</sub> ) <sub>0.32</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2.69</sub>	<i>Amm2</i>	13.1921	18.421	12.7719	3103.73	2.99
4	Rb <sub>2</sub> [(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2.154</sub> (SeO <sub>4</sub> ) <sub>0.846</sub> ]	<i>P-42<sub>1</sub>m</i>	9.5011	9.5011	7.8757	710.94	2.13
5	Rb <sub>2</sub> [(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2.228</sub> (SeO <sub>4</sub> ) <sub>0.772</sub> ]	<i>P-42<sub>1</sub>m</i>	9.5065	9.5065	7.8714	711.37	3.69
6	Rb <sub>2</sub> [(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2.324</sub> (SeO <sub>4</sub> ) <sub>0.676</sub> ]	<i>P-42<sub>1</sub>m</i>	9.503	9.503	7.8694	710.65	3.36

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 23-17-00080)*

### Список литературы

Almond P.M., Albrecht-Schmitt T.E. Hydrothermal Syntheses, Structures, and Properties of the New Uranyl Selenites Ag<sub>2</sub>(UO<sub>2</sub>)(SeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, M[(UO<sub>2</sub>)(HSeO<sub>3</sub>)(SeO<sub>3</sub>)] (M = K, Rb, Cs, Tl), and Pb(UO<sub>2</sub>)(SeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> // *Inorganic Chemistry*. Vol. 2002. 41(5). P. 1177–1183. <https://doi.org/10.1021/ic0110732>

Gurzhij V.V., Tyumentseva O.S., Krivovichev S.V., Krivovichev V.G., Tananaev I. G. Mixed Uranyl Sulfate–Selenates: Evolution of Structural Topology and Complexity vs Chemical Composition // *Crystal Growth & Design*. 2016. Vol. 16(8). P. 4482–4492. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b00611>

Gurzhij V.V., Tyumentseva O.S., Krivovichev S.V., Tananaev I.G. Selective Se-for-S substitution in Cs-bearing uranyl compounds // *Journal of Solid State Chemistry*. 2017. Vol. 248. P. 126–133. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.02.005>

Kornyakov I.V., Gurzhij V.V., Szymanowski J. E. S., Zhang, L., Perry, S. N., Krivovichev S. V., & Burns P. C. A Novel Family of Np(VI) Oxysalts: Crystal Structures, Calorimetry, Thermal Behavior, and Comparison with U(VI) Compounds // *Crystal Growth & Design*. 2019. Vol. 19(5). P. 2811–2819. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b00043>

## Ga,Ge-СОДЕРЖАЩИЙ ТУРМАЛИН: РОСТ, СТРУКТУРА, МЁССБАУЭРОВСКАЯ И КР СПЕКТРОСКОПИЯ, ПОВЕДЕНИЕ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Сеткова Т.В.<sup>1</sup>(setkova@iem.ac.ru), Спивак А.В.<sup>1</sup>, Боровикова Е.Ю.<sup>2,3</sup>, Аксенов С.М.<sup>3</sup>, Зарубина Е.С.<sup>3</sup>, Аносова О.А.<sup>4</sup>, Фролов К.В.<sup>4</sup>

Московское отделение. <sup>1</sup>Институт экспериментальной минералогии им. акад. Д.С. Коржинского РАН, <sup>2</sup>Московский государственный университет, <sup>3</sup>Кольский научный центр РАН, Лаборатория арктической минералогии и материаловедения, <sup>4</sup>Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и Фотоника» РАН

## Ga,Ge-RICH TURMALINE: GROWTH, STRUCTURE, MÖSSBAUER AND RAMAN SPECTROSCOPY, HIGH PRESSURE BEHAVIOR

Setkova T.V.<sup>1</sup>, Spivak A.V.<sup>1</sup>, Borovikova E.Yu.<sup>2,3</sup>, Aksenov S.M.<sup>3</sup>, Zarubina E.S.<sup>3</sup>, Anosova O.A.<sup>4</sup>, Frolov K.V.<sup>4</sup>

Moscow Branch. <sup>1</sup>Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy of RAS, <sup>2</sup>Lomonosov Moscow State University, <sup>3</sup>Laboratory of Arctic Mineralogy and Material Sciences, Kola Science Centre, <sup>4</sup>Shubnikov Institute of Crystallography of FSRC “Crystallography and Photonics” RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.157>

Кристаллы турмалина обладают уникальными физическими свойствами, такими как пьезо- и пирозлектричество, постоянная спонтанная поляризация, электролиз воды инфракрасным излучением и др. (Pandey, Schreuer, 2012). Рост кристаллов и комплексное изучение турмалинов новых составов является важной областью исследований как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения.

Монокристаллы Ga,Ge-содержащего турмалина (до 12.43 мас.% GeO<sub>2</sub> и 11.03 мас.% Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) были выращены на затравке в виде новообразованного слоя толщиной до 1.2 мм (рис. 1) в гидротермальных условиях при 600/650 °С и 100 МПа в автоклавах из Ni-Cr сплава, с использованием борных, борно-щелочных, борно-фторидных растворов. Применяли две схемы роста: I)- в условиях прямого температурного градиента, где в качестве шихты использовали оксиды германия и галлия с примесью кварца и корунда (низ автоклава); II- в условиях обратного температурного градиента с шихтой из смеси, состоящей из оксидов германия и галлия (низ автоклава) и кристаллических топаза и кварца (верх автоклава). Химический состав и кристаллическая структура выращенных турмалинов, а также распределение галлия и германия по кристаллографическим позициям изучены с помощью электронного микронзондового анализа, монокристалльного рентгеноструктурного анализа, Мессбауэровской и КР-спектроскопии. Параметры элементарной ячейки и уточненная кристаллохимическая формула двух монокристаллических образцов:  $X(\text{Na}_{0.66}\square_{0.34})^X Y(\text{Fe}^{2+}_{1.78}\text{Al}_{0.5}\text{Fe}^{3+}_{0.36}\text{Ni}_{0.19}\text{Ti}_{0.17})^Z (\text{Al}_{4.91}\text{Ga}_{1.09})^T (\text{Si}_{4.78}\text{Ge}_{0.94}\text{Al}_{0.28}\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3^V (\text{OH})_3^W [(\text{OH})_{0.42}\text{O}_{0.58}]$ ,  $a = 16.0518(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.1874(4) \text{ \AA}$ ,  $V = 1603.80(13)$  и  $X(\text{Na}_{0.17}\square_{0.83})^X Y(\text{Fe}^{2+}_{1.31}\text{Al}_{1.35}\text{Fe}^{3+}_{0.27}\text{Ni}_{0.07})^Z (\text{Al}_{5.43}\text{Ga}_{0.57})^T (\text{Si}_{5.15}\text{Ge}_{0.55}\text{Al}_{0.30}\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3^V (\text{OH})_3^W [(\text{OH})_{0.51}\text{O}_{0.49}]$ ,  $a = 16.0083(8)$ ,  $c = 7.1508(4) \text{ \AA}$ ,  $V = 1587.00(14)$ .

В КР-спектрах Ga, Ge-содержащего турмалина с высоким содержанием Ge практически исчезает полоса при 976 см<sup>-1</sup> характерная природному эльбаиту и появляется новая полоса колебаний Ge – O при 869-875 см<sup>-1</sup>. Ее интенсивность коррелирует с содержанием Ge в образце. На основании спектров в высокочастотной области (3300–3900 см<sup>-1</sup>) можно установить преобладание двухвалентных или

трехвалентных катионов в  $Y$ -позиции для турмалинов, в структурах которых  $Z$ -позиция полностью занята трехвалентными катионами.

Проведены высокобарные *in situ* исследования структурных особенностей синтетических Ga,Ge-турмалинов при давлениях до 30 ГПа. Основные полосы комбинационного рассеяния сдвигаются в сторону более высоких частот с увеличением давления из-за уменьшения длин связей, связанного со структурными деформациями. Моделирование динамики решетки на основе структурных данных турмалинов различного состава подтверждено экспериментально. Анализ экспериментальных и теоретических данных показывает возможный фазовый переход при  $\sim 18,4$  ГПа в турмалинах с содержанием до 10 мас. %  $Ga_2O_3$  и 9 мас. %  $GeO_2$  (Spivak et al., 2021).



**Рис.** Наросший слой Ga,Ge-содержащего турмалина на природной эльбаитовой затравке. Полихромная окраска связана с зональным распределением элементов (Ga, Ge, Fe, Ni) в нарощенном слое.

*Работа выполнена в рамках темы НИР ИЭМ РАН № FMUF-2022-0002.*

### Список литературы

Pandey S., Schreuer J. Elastic and piezoelectric constants of tourmaline single crystals at non-ambient temperatures determined by resonant ultrasound spectroscopy // J. Appl. Phys. 2012. Vol. 111.

A. V. Spivak, E. Yu Borovikova, T. V. Setkova. /Raman spectroscopy and high pressure study of synthetic Ga,Ge-rich tourmaline // Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2021. Vol. 248. P. 119171.

*IN SITU* ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ Ga,Ge-АНАЛОГОВ  
МИНЕРАЛЬНЫХ ФАЗ, ЗНАЧИМЫХ В НАУКАХ О ЗЕМЛЕ

**Спивак А.В.<sup>1</sup>** (spivak@iem.ac.ru), **Сеткова Т.В.<sup>1</sup>**, **Боровикова Е.Ю.<sup>2</sup>**, **Захарченко Е.С.<sup>1</sup>**, **Искрина А.В.<sup>1,2</sup>**, **Ковалев В.Н.<sup>1,2</sup>**, **Кузьмин А.В.<sup>3</sup>**

Московское отделение. <sup>1</sup>Институт экспериментальной минералогии им. акад. Д.С. Коржинского РАН, <sup>2</sup>Московский государственный университет, <sup>3</sup>Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН

*IN SITU* HIGH PRESSURE STUDY Ga, Ge – ANALOGUES OF IMPORTANT MINERAL  
PHASES FOR THE EARTH SCIENCE

**Spivak A.V.<sup>1</sup>**, **Setkova T.V.<sup>1</sup>**, **Borovikova E.Yu.<sup>2</sup>**, **Zakharchenko E.S.<sup>1</sup>**, **Iskrina A.V.<sup>1,2</sup>**,  
**Kovalev V.N.<sup>1,2</sup>**, **Kuzmin A.V.<sup>3</sup>**

Moscow Branch. <sup>1</sup>Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS, <sup>2</sup>Lomonosov  
Moscow State University, <sup>3</sup>Osipyan Institute of Solid State Physics RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.158>

Изучение минеральных фаз, имеющих большое значение в науках о Земле, особенно их превращений в условиях высоких давлений переходной зоны и нижней мантии, является одним из актуальных направлений экспериментальной минералогии. Решение этих научных задач может быть найдено на основе систематического изучения отдельных классов соединений. В качестве объектов исследования выбраны оксиды, силикаты и алюмосиликаты с различными типами структурных мотивов. Эти минералы были синтезированы в автоклавах с гидротермальным термоградиентным режимом при  $T = 600/650$  °C и давлении 100 МПа по мере роста затравки и спонтанной нуклеации. Структурные особенности кристаллов изучались *in situ* методом КР-спектроскопии с использованием ячеек с алмазными наковальнями при давлениях до 30 ГПа.

На основании экспериментальных данных для Ga,Ge-турмалинов мы получили корреляцию между положением полос КР-спектров и катионными замещениями в тетраэдрических и октаэдрических позициях при стандартных условиях. Новая полоса валентных колебаний Ge–O, не характерная для природных турмалинов, зафиксирована при  $\sim 870$   $\text{см}^{-1}$ . Анализ экспериментальных и теоретических данных показывает возможный фазовый переход при  $\sim 18.4$  ГПа в турмалинах с содержанием до 10 мас. %  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  и 9 мас. %  $\text{GeO}_2$  (Spivak et al., 2021).

КР-спектры кристаллов бруногайерита  $\text{Fe}_2\text{GeO}_4$  состоят из интенсивной основной полосы при  $756$   $\text{см}^{-1}$  и четырех менее интенсивных полос при  $\sim 644$ ,  $472$ ,  $302$  и  $\sim 205$   $\text{см}^{-1}$  при стандартных условиях. Все пять полос, присущих спектру кубической шпинели, присутствуют и плавно изменяются в спектрах высоких давлений до 30 ГПа. Цвет кристалла изменяется от коричнево-оранжевого до красноватого в центре при 22,7 ГПа и становится непрозрачно-черным до 30.2 ГПа. При этом в спектрах при высоких давлениях наблюдалось расщепление некоторых полос и появление дополнительных полос в широком диапазоне давлений (от 1.6 до 30 ГПа). Фактор-групповой анализ с расчетом динамики решетки потенциальных искажений кристаллической структуры показывает снижение симметрии структуры до тетрагональной или ромбоэдрической в этом диапазоне давлений (Setkova et al., 2022).

Получены результаты по выявлению основных различий между КР-спектрами кризелита и топаза при стандартных условиях. Проведено отнесение наблюдаемых и рассчитанных полос  $A_g$  ( $\text{см}^{-1}$ ) в неполяризованных КР-спектрах. С помощью *in situ* КР-

спектроскопии при высоких давлениях установлена зависимость смещения положения основных полос КР-спектра кризелита от давления. По данным рамановской спектроскопии выявлено, что кристалл кризелита не претерпевает структурных изменений до 30 ГПа. Вероятный путь искажения кристаллической структуры в пространственной группе  $Pnma$  был предложен на основе моделирования спектров КР высокого давления (Borovikova et al., 2023).

Показано, что при давлении до ~30 ГПа структура  $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$  испытывает полиморфный переход предположительно в структуру с пр.гр.  $P2_1/c$  при ~18 ГПа и ~16 ГПа через возможное образование промежуточной фазы «кварц-II» при ~11 ГПа и ~9 ГПа для составов  $\alpha\text{-Si}_{0.908}\text{Ge}_{0.092}\text{O}_2$  и  $\alpha\text{-Si}_{0.805}\text{Ge}_{0.195}\text{O}_2$  соответственно. Структура «кварц-II» определена по результатам первопринципных расчетов (Krivovichev, 2021). Для состава  $\alpha\text{-Si}_{0.04}\text{Ge}_{0.96}\text{O}_2$  зафиксирован переход только в пр.гр.  $P2_1/c$  при ~7,5 ГПа. Экспериментально показано, что значение давления полиморфного перехода снижается с увеличением содержания германия.

*Работа выполнена в рамках темы НИР ИЭМ РАН № FMUF-2022-0002.*

### Список литературы

Spivak A.V., Borovikova E.Yu, Setkova T.V. Raman spectroscopy and high pressure study of synthetic Ga,Ge-rich tourmaline // Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2021. Vol. 248. P. 119171. DOI: 10.1016/j.saa.2020.119171

Setkova T.V., Spivak A.V., Borovikova E.Yu., Voronin M.V., Zakharchenko E.S., Balitsky V.S., Kuzmin A.V., Sipavina L.V., Iskrina A.V., Khasanov S.S. Synthetic brunogeierite  $\text{Fe}_2\text{GeO}_4$ : XRD, Mössbauer and Raman high-pressure study // Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2022. Vol. 267(2), P. 120597. DOI: 10.1016/j.saa.2021.120597

Borovikova E.Yu., Spivak A.V., Setkova T.V., Kvas P.S., Kuzmin A.V., Zakharchenko E.S., Balitsky V.S., Khasanov S.S., Lazarenko V.A., Dorovatovskii P.V., Korshunov D.M., Aksenov S.M. Synchrotron single-crystal XRD, IR-, Raman spectroscopy and high pressure study of synthetic kieselite // Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2023. Vol. 288. 122137. DOI:10.1016/j.saa.2022.122137

Krivovichev S.V. High-pressure Silicates: Crystal Chemistry and Systematics // Zapiski RMO (Proceedings of the Russian Mineralogical Society). 2021. Vol. 150. N 5. 1–78.

## СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ОБЛИКА КРИСТАЛЛОВ ГРАНАТА ЗАПАДНЫХ КЕЙВ, КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ

**Степенщиков Д.Г. (d.stepenschikov@ksc.ru)**

Кольское отделение. Геологический институт КНЦ РАН

## COMPARATIVE EVALUATION OF THE CRYSTAL HABIT OF GARNETS, WESTERN KEIVY, KOLA PENINSULA

**Stepenshchikov D.G. (d.stepenschikov@ksc.ru)**

Kola Branch. Geological institute Kola Science Centre RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.159>

Искаженная форма кристалла, полученная в результате неравномерного роста граней, может быть информативной для выяснения условий его образования (Шафрановский, 1954; Войтеховский, Степенщиков, 2005; Павлушин, 2015). Одним из способов оценки степени искажения кристалла является анализ его облика – самой простой характеристики, учитывающей всего три линейных параметра. Однако в ряде случаев такой подход сопряжен с неопределенностью выбора направлений, вдоль которого эти параметры могут быть измерены (Степенщиков, Войтеховский, 2012; Степенщиков, 2017). Автором был предложен способ оценки облика кристалла с помощью описанного вокруг него трехосного эллипсоида минимального объема. Метод был успешно опробован на примере искаженных форм октаэдров (Степенщиков, 2020). Для плоскогранных октаэдрических и додекаэдрических кристаллов также была разработана методика измерения их формы, для последующего построения эллипсоида.

В данной работе представлены первые результаты по применению авторского метода для оценки облика реальных кристаллов. Материалом явились отобранные в ходе полевых работ 2006 и 2009 гг. коллекции кристаллов граната альмандина из трех месторождений района Западных Кейв, Кольский п-ов – г. Березовая, г. Макзабак и г. Тахлинтуайв (Бельков, 1963; Войтеховский, 2013).

Для проведения измерений из коллекции кристаллов с каждого месторождения было отобрано по 50 образцов, разбитых на пять классов крупности: –10, +10–20, +20–30, +30–40 и +40 мм. Все кристаллы являются полногранными и плоскогранными ромбододекаэдрами. Измерение расстояний между параллельными гранями кристаллов и длин трех ложных ребер проводилось с помощью штангенциркуля ШЦ-I (предел допускаемой погрешности  $\pm 0.02$  мм) с округлением значений до 0.1 мм. С помощью авторской программы по измеренным параметрам рассчитывались координаты вершин реальной формы ромбододекаэдра (Voytekhovsky, Stepenshchikov, 2004). В другой авторской программе, основанной на итерационном алгоритме (Шор, Стеценко, 1990), рассчитывался трехосный эллипсоид минимального объема, полуоси которого  $a \leq b \leq c$  задавали точку ( $a/b$ ;  $b/c$ ) на диаграмме облика (Степенщиков, 2018).

Результаты представлены на Рис. 1. Поскольку все измеренные кристаллы близки к изометричной форме, приведены только верхние правые части диаграмм. По результатам измерений можно сделать вывод, о том, что кристаллы граната месторождений г. Березовая и г. Макзабак по форме более схожи между собой, и отличны от кристаллов месторождения г. Тахлинтуайв. Последние отличаются более широким полем изменения облика, тяготея к уплощенной и досковидной форме, что можно объяснить анизотропией кристаллообразующей среды (Степенщиков, 2011).

К достоинствам предложенного метода можно отнести переход от качественной к точной количественной оценке различия искаженных форм кристаллов.

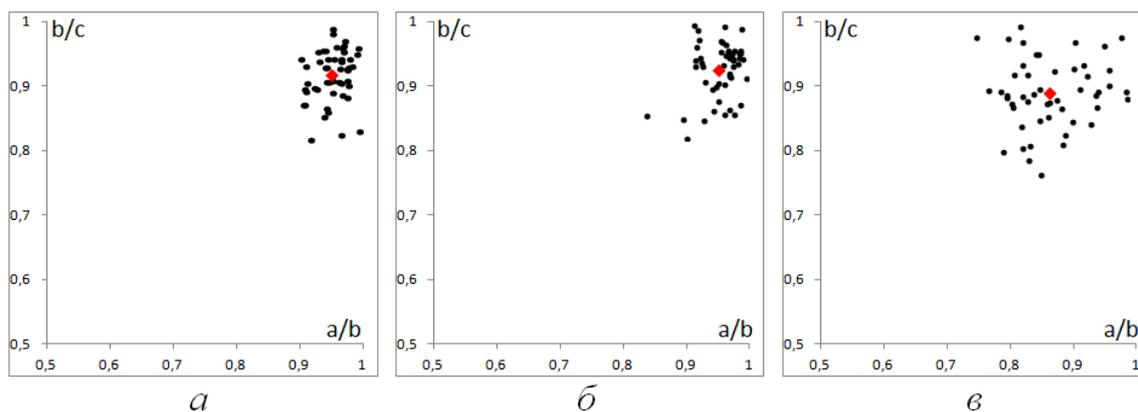


Рис. 1. Диаграммы обликов кристаллов гранатов из месторождений Западных Кейв, Кольский полуостров: *a* – г. Березовая, *б* – г. Макзабак, *в* – г. Тахлингуайв. Геометрический центр облаков точек показан красным.

*Работа выполнена в рамках темы НИР № 0226-2019-0052*

### Список литературы

Шафрановский И.И. Внешняя симметрия реальных кристаллов и симметрия питающей среды // ЗВМО. 1954. № 3. С. 198–211.

Бельков И.В. Кианитовые сланцы свиты Кейв. Москва-Ленинград. Изд-во АН СССР. 1963.

Шор Н. З., Стеценко С. И. Алгоритм последовательного сжатия пространства для построения описанного эллипсоида минимального объема // Исследование методов решения экстремальных задач. Киев: ИК АН УССР. 1990. с. 25–29.

Voytekhovsky Y.L., Stepenshchikov D.G. On the real crystal rhombododekahedra // Acta Cryst. 2004. N 60. P. 582–584.

Войтеховский Ю.Л., Степенщиков Д.Г. Реальные ромбододекаэдры: теория и приложение к гранатам г. Макзапахк, западные Кейвы, Кольский полуостров // Зап. РМО. 2005. № 1. С. 97–103.

Степенщиков Д.Г. Реальная форма кристалла в анизотропной среде (на примере ромбододекаэдра граната) // ЗРМО. 2011. № 1. С. 127–132.

Степенщиков Д.Г., Войтеховский Ю.Л. О связи облика и реальной формы кристалла // Вестник Кольского научного центра РАН. 2012. № 1. С. 145–148.

Войтеховский Ю.Л. Гранат западных Кейв (Кольский полуостров) // Минералогический Альманах. 2013. № 2. С. 66–73.

Павлушин А.Д. Анализ анизотропии пространственно-неоднородной кристаллообразующей среды природного алмаза // Материалы международной научной конференции, XII Съезд Российского минералогического общества «Минералогия во всем пространстве сего слова». 2015. С. 348–350.

Степенщиков Д.Г. Облик как характеристика искаженных кристаллов // Материалы юбилейного съезда Российского минералогического общества «200 лет РМО». СПб. 2017. Т. 1. С. 132–133.

Степенщиков Д.Г. Аппроксимация облика кристалла трехосным эллипсоидом // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2018. № 15. С. 357–360.

## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ УРАНИЛ СИЛИКАТОВ: УИКСИТА И КАЗОЛИТА

**Тагирова Я.Г.** (yanki.tagirova@yandex.ru), **Назарчук Е.В.**  
Санкт-Петербургский государственный университет

### HIGH-TEMPERATURE CRYSTAL CHEMISTRY OF URANYL SILICATES: WEEKSITE AND KASOLITE

**Tagirova Y.G.<sup>1</sup>, Nazarchuk E.V.**  
Saint Petersburg State University

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.160>

Типичными минералами зон окисления урановых месторождений являются силикаты шестивалентного урана. Благодаря способности силикатного аниона к полимеризации с образованием сложных комплексов разной размерности, в структурах уранил силикатов реализуется широкий спектр микропористых каркасных построек. Топологии кристаллических структур уранил силикатов и эксперименты по ионному обмену демонстрируют значимость этих соединений, как прототипов новых функциональных материалов. Изучение процессов образования и преобразования уранил силикатов в зонах окисления урановых месторождений во многом только начинается. Одним из ключевых параметров, влияющих как на устойчивость уранил силикатов, так и на их способность к ионному обмену является температура.

Настоящее исследование направлено на изучение термического поведения двух уранил силикатов: уиксита  $K_2(UO_2)_2(Si_5O_{13}) \cdot 4H_2O$  (Anderson Mine, США) и казолита  $Pb(UO_2)(SiO_4) \cdot H_2O$  (Shinkolobwe Mine, ДР Конго) методами монокристаллической и порошковой терморентгенографии. В рамках исследования получен и структурно охарактеризован рубидиевый аналог уиксита.

Уиксит кристаллизуется в пространственной группе  $C2/m$ ,  $a = 14.1957(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 14.2291(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.6305(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 111.578(3)^\circ$ ,  $V = 1808.96(10) \text{ \AA}^3$  (Fejrarova, 2012). Структура минерала представляет собой каркас, построенный объединением уранил силикатных слоев через свободные вершины  $SiO_4$  тетраэдров. В каналах каркаса располагаются атомы калия и молекулы воды. Рубидиевый аналог уиксита  $Rb_2(UO_2)_2(Si_5O_{13}) \cdot 2H_2O$  получен методом синтеза из расплава в вакууме. Кристаллическая структура соединения решена в группе  $C2/m$ ,  $a = 14.004(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 14.2318(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.6105(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 108.234(2)^\circ$ ,  $V = 1819.21(6) \text{ \AA}^3$ ,  $R_I = 0.032$ .

Казолит кристаллизуется в пространственной группе  $P2_1/c$ ,  $a = 6.7050(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 6.9257(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.2857(5) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 105.064(4)^\circ$ ,  $V = 595.74(3) \text{ \AA}^3$  (Fejrarova, 2013). Кристаллическая структура минерала построена на основе слоев с уранофановой топологией, между которыми располагаются атомы свинца и молекулы воды.

Монокристаллические рентгеноструктурные эксперименты при комнатной температуре и в градиенте температур проводились на дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy-S с высокотемпературной приставкой «Hot Air Gas Blowers». Терморентгенографические порошковые исследования проводились на дифрактометре Rigaku Ultima IV с высокотемпературной приставкой «SHT-1500». Исследования методами монокристаллической и порошковой терморентгенографии позволяют не только изучить фазовые преобразования и изменения параметров элементарной ячейки минералов в градиенте температур, но и описать тепловое расширение их структур, опираясь на изменения координат атомов.

Уиксит устойчив до температуры  $875 \pm 25$  К, выше которой отмечается полное исчезновение дифракционных максимумов, свидетельствующее о плавлении минерала. На графиках зависимости параметров элементарной ячейки от температуры наблюдаются два температурных интервала 300–450 К и 450–875 К. В интервале 300–450 К отмечается резкое уменьшение параметров  $b$  и  $\beta$ , свидетельствующее о дегидратации минерала. В интервале 450–875 К параметры  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\beta$ ,  $V$  увеличиваются. Тепловое расширение уиксита анизотропно  $\alpha_{11} = -2.4$ ,  $\alpha_{22} = 0.3$ ,  $\alpha_{33} = 5 \cdot 10^{-6}$  К<sup>-1</sup>. Значения главных коэффициентов теплового расширения, полученные для синтетического аналога минерала близки  $\alpha_{11} = -1.7$ ,  $\alpha_{22} = 4.5$ ,  $\alpha_{33} = 7.2 \cdot 10^{-6}$  К<sup>-1</sup>.

Казолит устойчив до температуры  $950 \pm 10$  К, после чего разлагается с образованием смеси оксидов урана, свинца и кремния. Процесс дегидратации минерала проходит в интервале 300–450 К и отмечается резким уменьшением параметра  $a$  и увеличением угла  $\beta$ . В интервале 450–950 К параметры  $a$ ,  $c$ ,  $V$  увеличиваются, в то время как  $b$  и  $\beta$  уменьшаются. Термическое расширение казолита резко анизотропно  $\alpha_{11} = -33 \rightarrow 42$ ,  $\alpha_{22} = -30 \rightarrow 24$ ,  $\alpha_{33} = 10 \rightarrow 6.9 \cdot 10^{-6}$  К<sup>-1</sup>. Максимальное тепловое расширение отмечается перпендикулярно плоскости уранил силикатных слоев.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 23-27-00153, <https://rscf.ru/en/project/23-27-00153/>. Рентгеновские исследования проведены с использованием оборудования РЦ СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».*

### Список литературы

Fejfarova K., Plasil J., Yang H., Cejka J., Dusek M., Downs R., Barkley M., Skoda R. Revision of the crystal structure and chemical formula of weeksite,  $K_2(UO_2)_2(Si_5O_{13}) \cdot 4H_2O$  // Am. Mineral. 2012. Vol. 97. P. 750–754.

Fejfarova K., Dusek M., Plasil J., Cejka J., Sejkora J., Skoda R. Reinvestigation of the crystal structure of kasolite,  $Pb[(UO_2)(SiO_4)](H_2O)$ , an important alteration product of uraninite,  $UO_{2+x}$  // J. Nucl. Mater. 2013. Vol. 434. P. 461–467.

## ПРОИСХОЖДЕНИЕ ОКРУГЛОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ В ПРИРОДНЫХ АЛМАЗАХ ПО ДАННЫМ ИК-МИКРОСПЕКТРОСКОПИИ

**Титков С.В.** (titkov@igem.ru), **Новочадов С.Л.**, **Прокофьев В.Ю.**

Московское отделение. Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ) РАН

## OCCURRENCE OF CURVED ZONING IN NATURAL DIAMONDS AS REVEALED BY IR-MICROSPECTROSCOPY

**Titkov S.V., Novochadov S.L., Prokofiev V.Yu.**

Moscow Branch. Institute of geology of ore deposits, petrography, mineralogy and geochemistry RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.161>

Как известно, в некоторых природных кристаллах алмаза октаэдрического и ромбододекаэдрического габитусов наблюдается округлая концентрическая зональность, напоминающая годовые кольца на срезах деревьев. После обнаружения этого типа зональности в алмазах в 1965 году М. Силом были высказаны различные предположения о причине ее возникновения (см. Титков, 2004). Одни авторы объясняют образование округлой зональности периодической сменой процессов роста и растворения кристалла, другие - проявлением антискелетного роста кристаллов, когда происходит скопление торцов слоев роста октаэдрических граней, последовательно уменьшающихся в размерах. Первая точка зрения получила широкое распространение среди зарубежных исследователей.

В настоящей работе для выявления происхождения округлой зональности в природных алмазах было исследовано распределение структурных примесей в кристаллах с использованием ИК-микроспектроскопии. При этом были изучены 5 крупных пластин со средними размерами 5×5 мм в поперечнике, изготовленных из алмазов из кимберлитов Сибирской платформы, в картинах аномального двупреломления которых наблюдается характерная округлая зональность. Исследования были проведены в лаборатории геохимии ИГЕМ РАН с использованием FTIR-спектрометрического микроскопа LUMOS II Imaging (Bruker), который позволяет проводить исследования распределения структурных дефектов в пластинах в сканирующем режиме и получать карты их распределения с разрешением до 5 мкм.

Как свидетельствует анализ ИК-спектров в однофононной области, все изученные алмазы содержат азотные дефекты А [N-N], некоторые – азотные дефекты В [4N-V], т.е. относятся к типам IaA и IaAB по физической классификации алмазов (Collins, 2021).

На полученных картах распределения структурных дефектов отчетливо видно, что водородные центры, с которыми связана линия 3107 см<sup>-1</sup>, локализованы в пределах округлых зон. Традиционно линия 3107 см<sup>-1</sup> приписывалась колебаниям связей C-H, но в более поздних работах было высказано предположение, что она обусловлена присутствием центра N<sub>3</sub>VH (Collins, 2021). Округлые зоны с водородными центрами могут располагаться в центре кристалла или в промежуточной зоне. В одном кристалле была выявлена пульсирующая смена округлых и плоских зон: о-п-о-п. При этом в плоских зонах роста водородные центры полностью отсутствовали. В округлых зонах роста также были установлены слабая широкая полоса с максимумом в области 3400 см<sup>-1</sup> и полоса 1650 см<sup>-1</sup>, которые связываются с присутствием воды. Ранее эти полосы наблюдались в расщепленных кристаллах алмаза кубического габитуса с большим

количеством расплавно-флюидных микровключений (Зедгенизов и др., 2011). Возможно, вода присутствует в изученных алмазах в составе микровключений, не различимых в оптическом микроскопе. Кроме того, в округлых зонах были выявлены необычные полосы  $2849\text{ см}^{-1}$  и  $2923\text{ см}^{-1}$ . Очень похожие полосы были установлены ранее в синтетических алмазах, выращенных в системах с добавлением воды, и были отнесены к проявлению углеводов (Palyanov et al., 2013). Эти данные подтверждают мнение о ростовом происхождении округлых зон при антискелетном характере развития граней.

Во внешней морфологии антискелетный рост проявляется в таком развитии октаэдрической грани, когда каждый последующий слой треугольной формы имеет меньшую площадь, чем предыдущий. В результате образуются округлые кристаллы ромбододекаэдрического габитуса с характерной параллельной штриховкой. Следует отметить, что среди природных алмазов гораздо более широко распространены округлые кристаллы ромбододекаэдрического габитуса, образованные в процессе растворения (Орлов, 1984). Для таких кристаллов характерна сноповидная штриховка и гранные швы.

Согласно одной из гипотез образование алмазов происходит в процессе движения глубинных флюидов системы C-H-O, содержащих примеси N, S, Ni, Fe, через породы литосферной мантии (Титков, 2004). Фазовый состав таких флюидов определяется многими факторами, и в частности, термодинамическими параметрами, при которых они находятся. По-видимому, изменение какого-либо параметра алмазообразующей системы, в том числе и в пульсирующем режиме, приводит к образованию таких водородсодержащих соединений, которые способны активно адсорбироваться на торцах растущих октаэдрических слоев, приводя к их торможению.

Полученные данные хорошо согласуются с результатами экспериментальных исследований, согласно которым добавление воды в кристаллизационную систему приводит к развитию антискелетного роста кристаллов алмаза (Palyanov et al., 2013).

Таким образом, результаты проведенных исследований свидетельствуют в пользу происхождения округлой концентрической зональности в кристаллах природных алмазов в процессе антискелетного роста, развивающемуся в результате отравления торцов растущих октаэдрических граней примесями водородсодержащих флюидов.

*Работа выполнена по госзаданию ИГЕМ РАН (тема 0136-2019-0011)*

## **Список литературы**

Зедгенизов Д.А., Рагозин А.Л., Шацкий В.С., Араухо Д., Гриффин В.Л. Карбонатные и силикатные среды кристаллизации волокнистых алмазов из россыпей северо-востока Сибирской платформы // Геология и геофизика. 2011. Т. 52. № 11. С. 1649–1664.

Орлов Ю.Л. Минералогия алмаза. 2-е изд. М.: Наука, 1984. 264 с.

Титков С.В. Ростовые дефекты в природных кристаллах алмаза и их генетическое значение // Проблемы рудной геологии, петрологии, минералогии и геохимии. Под ред. Н.П.Лаверова. М.: ИГЕМ РАН, 2004. С. 386–410.

Collins A.T. Defects in natural, synthetic, and treated diamonds // Diamonds: natural, synthetic, and laboratory grown. Ed. by B. Deljanin. Gemmol. Res. Ind. Inc. Canada, 2021. P. 14–29.

Palyanov Yu. N., Khokhryakov A. F., Borzdov Yu. M., Kupriyanov I. N. Diamond growth and morphology under the influence of impurity absorption // Crystal Growth and Design. 2013. Vol. 13. N 12. P. 5411–5419.

# ПРЕДСКАЗАНИЕ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ВОЛЛАСТОНИТОВОЙ ЦЕПОЧКИ С СЕМЕЙСТВЕ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ

Топникова А.П.<sup>1</sup> (nastya\_zorina@rambler.ru), Белоконева Е.Л.<sup>1</sup>, Димитрова О.В.<sup>1</sup>,  
Волков А.С.<sup>2</sup>

Московское отделение. <sup>1</sup>Московский государственный университет, <sup>2</sup>Сколковский институт науки и технологии

## STRUCTURE PREDICTION BASED ON WOLLASTONITE CHAIN IN THE FAMILY OF NATURAL AND SYNTHETIC LAYERED SILICATES

Topnikova A.P.<sup>1</sup> (nastya\_zorina@rambler.ru), Belokoneva E.L.<sup>1</sup>, Dimitrova O.V.<sup>1</sup>,  
Volkov A.S.<sup>2</sup>

Moscow Branch. <sup>1</sup>Lomonosov Moscow State University, <sup>2</sup>Skolkovo Institute of Science and Technology

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.162>

Проведен тополого-симметричный анализ OD-теории (Dornberger-Schiff, 1964) различных синтетических и природных представителей семейства слоистых силикатов (Топникова, 2021). В качестве основной строительной единицы выделена волластонитовая цепочка симметрии  $m_x$  и проанализированы основные способы ее сочленения. В результате анализа различных членов семейства было выявлено три симметричных способа формирования лент из цепочек ( $m_y$ ,  $\bar{1} (=2_x)$  и  $a_y$ ), что может быть записано через группоид симметрии для двумерного случая:

$$\begin{array}{ll} P(m_x)1 & \lambda\text{-PO} \\ \{\bar{1} \parallel m_y \parallel a_y\} & \sigma\text{-PO} \end{array}$$

Также были рассмотрены три возможных симметричных способа сочленения лент между собой в слой ( $m_y$ ,  $\bar{1} (=2_x)$  и  $a_y$ ):

$$\begin{array}{ll} (Pmm2 \parallel P2/m \parallel Pma2) 1 & \lambda\text{-PO}, \\ \{\bar{1} \parallel m_y \parallel a_y\} & \sigma\text{-PO}. \end{array}$$

Например, в структуре сажинита  $\text{Na}_2\text{Ce}[\text{Si}_6\text{O}_{14}(\text{OH})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Shumyatskaya, 1980), волластонитовая цепочка размножается в ленту за счет зеркальной плоскости  $m_y$  и затем в слой центрами инверсии. В кристаллической структуре  $\text{Na}_{2.4}\text{Ce}[\text{Si}_6\text{O}_{15}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Jeong, 2002) цепочки соединяются в ленту плоскостью  $a_z$  и далее также центрами инверсии в слой. В  $\text{NaNd}[\text{Si}_6\text{O}_{13}(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Haile, 1997) наблюдаются два варианта формирования лент: зеркальной плоскостью  $m_x$  (как в сажините) и скользящей плоскостью  $b_x$  (как в  $\text{Na}_{2.4}\text{Ce}[\text{Si}_6\text{O}_{15}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

Использование различных симметричных операций для составления пар цепочек и лент позволило не только проанализировать известные структуры семейства, но и предсказать новые гипотетические слои и ленты, в том числе более сложные, были выведены их пространственные группы (рис. 1). Большинство предсказанных гипотетических слоистых и ленточных кристаллических структур еще не известны и их модели могут быть подтверждены новыми находками как в природе среди минералов, так и в синтетических экспериментах.

### Список литературы

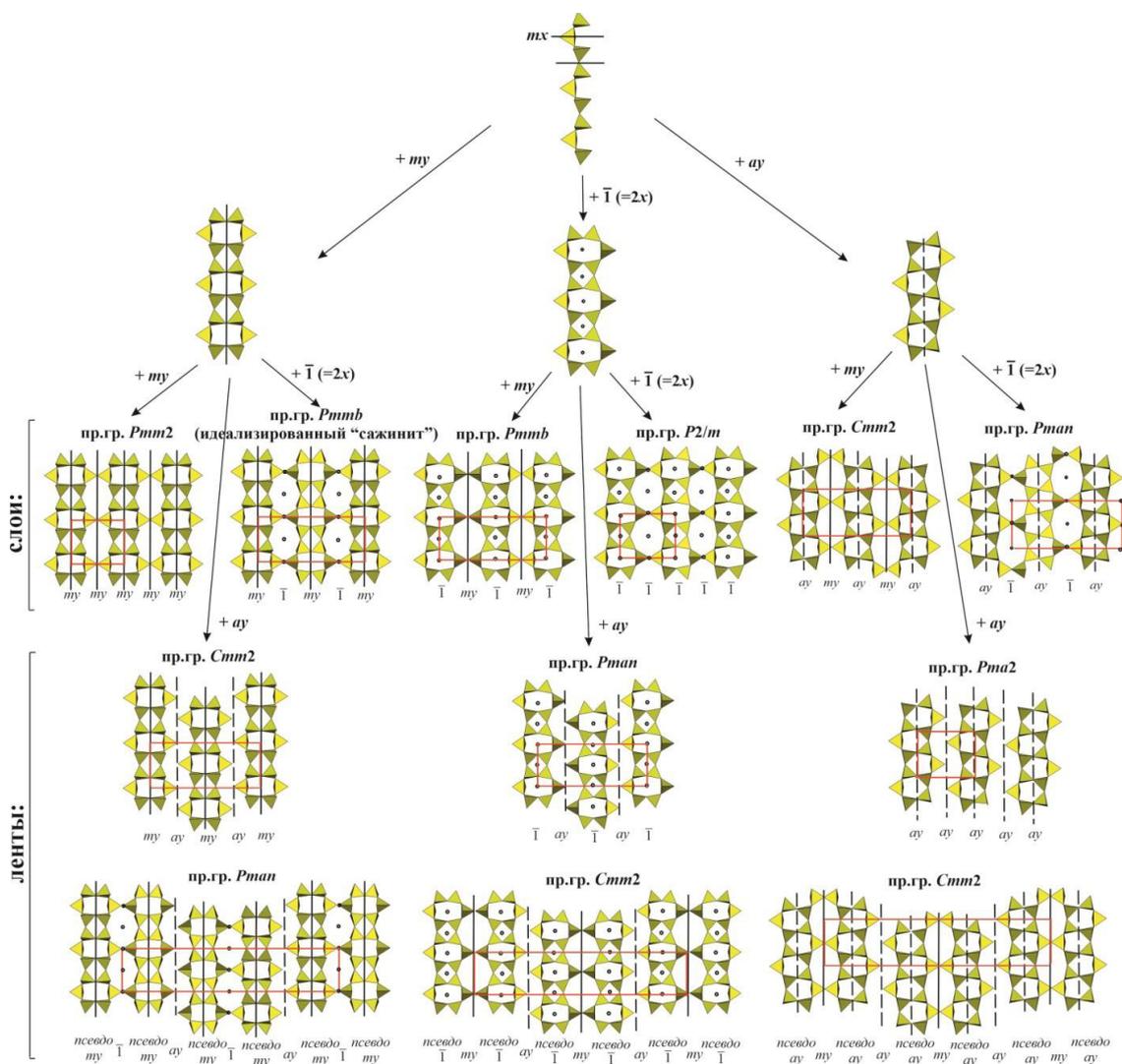
Dornberger-Schiff K. Grundzuege Einer Theorie der OD-Strukturen aus Schichten // Berlin: Akad.-Verl. 1964. Vol. 3. 106 P.

Haile S.M., Wuensch B.J., Laudise R.A., Maier J. Structure of  $\text{Na}_3\text{NdSi}_6\text{O}_{15} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – a Layered Silicate with Paths for Possible Fast-Ion Conduction // Acta Cryst. 1997. Vol. 53. P. 7–17.

Jeong H.-K., Chandrasekaran A., Tsapatsis M. Synthesis of a new open framework cerium silicate and its structure determination by single crystal X-ray diffraction // Chem. Commun. 2002. P. 2398–2399.

Shumyatskaya N.G., Voronkov A.A., Pyatenko Yu.A. Sazhinite  $\text{Na}_2\text{Ce}[\text{Si}_6\text{O}_{14}(\text{OH})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , a new member of crystal chemical family of dalyite // Sov. Phys. Cryst. 1980. Vol. 25. P. 728–734.

Topnikova A., Belokoneva E., Dimitrova O., Volkov A., Deyneko D.  $\text{Rb}_{1.66}\text{Cs}_{1.34}\text{Tb}[\text{Si}_{5.43}\text{Ge}_{0.57}\text{O}_{15}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , a new member of the OD-family of natural and synthetic layered silicates: topology-symmetry analysis and structure prediction // Minerals. 2021. Vol. 11. N 4. P. 395–407.



## ДИФФУЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В АЛМАЗАХ

**Угапьева С.С.<sup>1</sup>** (sargylana-ugapeva@yandex.ru), **Афанасьев В.П.<sup>2</sup>**  
Якутское отделение. <sup>1</sup>Институт геологии алмаза и благородных металлов СО РАН,  
<sup>2</sup>Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН

## DIFFUSION PROCESSES IN DIAMONDS

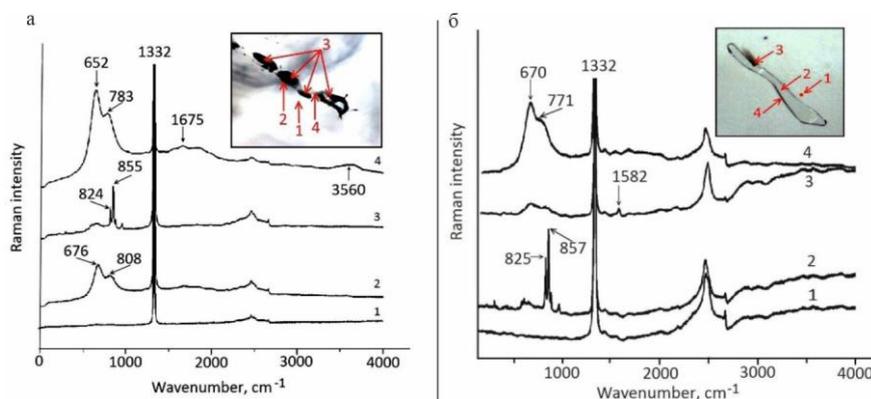
**Ugapeva S.S.<sup>1</sup>, Afanasiev V.P.<sup>2</sup>**  
Yakutian Branch. <sup>1</sup>Diamond and Precious Metal Geology Institute Siberian Branch RAS,  
<sup>2</sup>Sobolev Institute of Geology and Mineralogy Siberian Branch RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.163>

Одними из первых на возможность преобразования морфологии включений в алмазах указали Б.А. Мальков и А.М. Асхабов (1987), предположившие, что октаэдрическая огранка включений различных минералов в алмазах может быть результатом диффузионного преобразования исходной формы включений в соответствии со структурой алмаза, но они не рассматривали механизмы преобразования формы включений и сделали вывод лишь о ксеногенности алмазов. Предполагается, что такой диффузии способствовали высокие температуры в области алмазообразования и, вероятно, присутствие включений флюидной фазы в алмазах, упомянутые в работах (Melton, Giardini, 1975; Бартошинский и др., 1980). В работе (Nimis et al., 2016) исследования твердых включений в литосферных алмазах из Сибири и кратона Каарваал методами конфокальной микрорамановской спектроскопии и рентгеновской томографии показали наличие тонких флюидных пленок на границе включение-алмаз, включающих силикаты  $\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_6$ ,  $\text{Si}(\text{OH})_4$  и воду  $\text{H}_2\text{O}$ . Флюидные включения в изобилии представлены в алмазах кубического габитуса, характеризующихся волокнистым ростом, но нередко встречаются в других типах алмазов. В работе (Stachel, Luth, 2015) показана эффективность водосодержащей среды для образования мантийных алмазов. Она же может способствовать диффузионным процессам внутри алмазов, в том числе преобразованию формы включений в алмазах. Эти данные, наряду с изучением морфологии включений в алмазах, дают основание рассмотреть возможность преобразования формы включений с точки зрения минимизации удельной поверхности включений и в целом минимизации энергии на границе алмаз-включение, как термодинамически обусловленный процесс. Нами методами рамановской спектроскопии исследованы кристаллы алмаза с включениями оливинов, форма которых с высокой долей вероятности указывает на возможность изменения их морфологии внутри алмаза.

Получены точечные спектры в областях «алмаз», «включение», «граница алмаз-включение», «ореол включения» (рис., а, б). КР спектры включений соответствуют оливину с характерным дублетом 824–825 и 855–857  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 1, а, спектр 3; рис. 1, б, спектр 2). Во всех полученных спектрах присутствуют интенсивный сигнал комбинационного рассеяния первого порядка от алмаза 1332  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{sp}^3$ -связи), а также несколько более слабых полос (~ 1850, 2020, 2460 и 2670  $\text{cm}^{-1}$ ), относящиеся к пикам второго порядка (рис.). Спектры границ алмаз-включение характеризуются двумя основными широкими пиками при 650–680  $\text{cm}^{-1}$  и 760–830  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 1, а, спектр 2; рис. 1, б, спектр 4). Наблюдаемые полосы соответствуют мономерам  $\text{Si}(\text{OH})_4$  (780–830  $\text{cm}^{-1}$ ) и димерам  $\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_6$  (650–680  $\text{cm}^{-1}$ ) в водной среде согласно (Ratcliffe, Irish, 1982; Hunt et al., 2011). Указанные широкие полосы сопровождаются слабыми в области ~ 1675  $\text{cm}^{-1}$  и 3595  $\text{cm}^{-1}$ , которые относятся соответственно, к деформационному и валентному

колебаниям H<sub>2</sub>O (Ratcliffe, Irish, 1982). Полоса в области ~800 см<sup>-1</sup> соответствует симметричному растяжению Si–O в мономере Si(OH)<sub>4</sub>. Частоты димера в области ~600 см<sup>-1</sup>, соответствующие симметричному растяжению, зависят от величины угла Si–O–Si и уменьшаются с увеличением этого угла. Пиковые частоты, соответствующие колебаниям Si–O и Si–O–Si, зависят от давления и температуры и от химического состава конкретной локальной сольватационной среды (Ratcliffe, Irish, 1982; Hunt et al., 2011).



**Рис.** КР спектры кристаллов алмаза с включениями оливина 3156 (а) и 3230 (б). На вставках фото включений. Нумерация спектров соответствует точкам на вставках. **а:** 1– алмаз, 2 – граница алмаз-оливин, 3 – спектр оливинов, 4 – область ореола между оливинами. **б:** 1– алмаз, 2 – оливин (спектры оливина идентичны вдоль всего включения), 3 – область, примыкающая к границе алмаз–оливин, 4 – граница алмаз–оливин.

Наличие флюидной фазы на границе «алмаз-включение» и нетипичная форма включений оливина в исследованных образцах предполагает возможность диффузионных процессов в алмазах. Флюидная фаза скорее всего служит проводником вещества и алмаза, и включения.

Работа выполнена в рамках госзаданий ИГАБМ СО РАН и ИГМ СО РАН (№122041400157-9).

### Список литературы

Бартошинский З.В., Ефимова Э.С., Жихарева В.П., Соболев Н.В. Кристалломорфология включений граната в при-родных алмазах // Геология и геофизика. 1980. № 3. С. 12–22.

Мальков Б.А., Асхабов А.М. Кристаллические включения с октаэдрической огранкой (отрицательные кристаллы) – свидетельства ксеногенного происхождения алмазов в кимберлитах // ДАН СССР. 1978. Т. 238. № 3. С. 695–699.

Hunt J.D., Kavner A., Schauble E.A., Snyder D., Manning C.E. Polymerization of aqueous silica in H<sub>2</sub>O–K<sub>2</sub>O so-lutions at 25–200 °C and 1 bar to 20 kbar // Chemical Geolog. 2011. Vol. 283. P. 161–170.

Melton C.E., Giardini A.A. Experimental evidence that oxygen in principal impurity in natural diamonds // Nature. 1976. Vol. 263. N 5575. P. 309–310.

Nimis P., Alvaro M., Nestola F., Angel R.J., Marquardt K., Rustioni G., Harris J.W., Marone F. First evidence of hydrous silicic fluid films around solid inclusions in gem-quality diamonds // Lithos. 2016. Vol. 260. P. 384–389.

Ratcliffe C., Irish D. Vibrational spectral studies of solutions at elevated temperatures and pressures. 5. Raman studies of liquid water up to 300 degree // Phys. Chem. 1982. Vol. 86. N 25. P. 4897–4905.

Stachel T., Luth R.W. Diamond formation—where, when and how? // Lithos. 2015. P. Vol. 220–223.

## О СТРУКТУРНОЙ ПРИРОДЕ ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТУРМАЛИНОВ

**Чернышова И.А.<sup>1</sup>** (i.chernyshova@spbu.ru), **Франк-Каменецкая О.В.<sup>1</sup>,**  
**Горелова Л.А.<sup>1</sup>, Верещагин О.С.<sup>1</sup>**

Санкт-Петербургское отделение. <sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет

### ON THE STRUCTURAL NATURE OF THE TOURMALINE PYROELECTRIC PROPERTIES

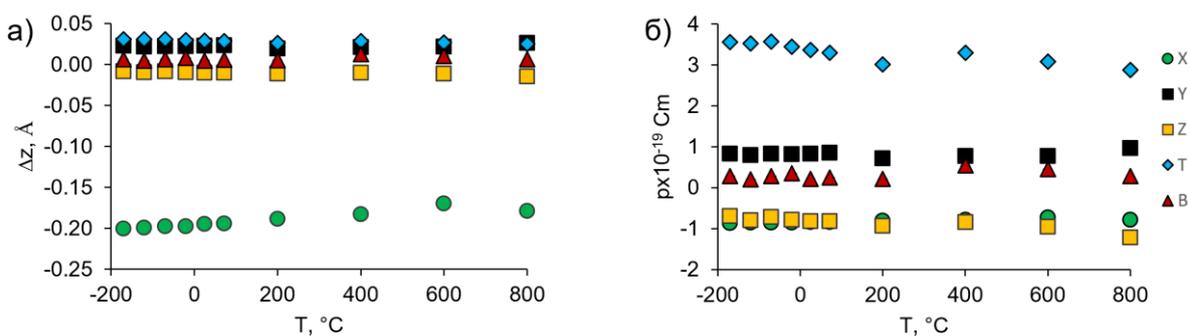
**Chernyshova I.A.<sup>1</sup>, Frank-Kamenetskaya O.V.<sup>1</sup>, Gorelova L.A.<sup>1</sup>, Vereshchagin O.S.<sup>1</sup>**  
Saint Petersburg Branch. <sup>1</sup>Saint Petersburg State University

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.164>

Минералы надгруппы турмалина – самые распространенные в природе боратосиликаты с общей формулой  $X_{1-0}Y_3Z_6(T_6O_{18})(BO_3)_3V_3W$ , где:  $X - Ca^{2+}, Na^+, K^+$ ;  $Y - Fe^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}$  и др.  $Z - Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}$  и др.;  $T - Si^{4+}, Al^{3+}, B^{3+}$ ;  $V - OH^-, O^{2-}$ ;  $W - OH^-, F^-, O^{2-}$  (Henry et al. 2011). Турмалин принадлежит к полярному классу симметрии (пр. гр. сим.  $R3m$ ). Именно в кристалле турмалина впервые был обнаружен пирозлектрический эффект (Curie, Curie, 1882). Выявление связи между кристаллической структурой и пирозлектрическими свойствами турмалина дает возможность понять их структурную природу и разработать направленный синтез материалов с улучшенными пирозлектрическими свойствами. На сегодняшний день для турмалинов было предпринято несколько попыток рассчитать дипольные моменты и пирозлектрический коэффициент по рентгеновским данным (Donnay, 1974; Zhou et al., 2018), однако результаты расчетов вызывают множество вопросов (Chernyshova et al., 2021), а монокристалльные данные для турмалинов при высоких температурах на сегодняшний момент отсутствуют.

Целью нашей работы было получение с использованием рентгеноструктурного анализа (монокристалльный и порошковый методы) достоверных данных по влиянию температуры (в диапазоне от -170 до 800 °C) на кристаллическую структуру турмалина, расчет по ним дипольного момента и анализ вклада различных атомов и полиэдров в дипольный момент, и, следовательно, в пирозкоэффициент турмалина. Для исследования были выбраны два турмалина: 1) образец 1, синтетический Ni-обогащенный турмалин (в связи с простотой его химического состава); 2) образец-2, природный Al-Li-обогащенный турмалин, так как для турмалинов такого состава ранее был выявлен самый высокий пирозлектрический коэффициент (Hawkins et al., 1995).

Результаты исследования показали, что структура турмалина стабильна в выбранном интервале температур. Основные смещения атомов происходят в полярном направлении и в образце-1 ранжируются следующим образом:  $X > O5 > O4 > O2 > B \sim O6 = O8 \sim Z > O1w > O3v > O7 > Y \gg T$ . Наибольшему расширению подвержен  $XO_9$ -полиэдр,  $YO_6$ - и  $ZO_6$ -октаэдр с температурой расширяются, в то время как  $TO_4$ -тетраэдр и  $BO_3$ -треугольник практически не изменяются. Несмотря на то, что самое большое смещение катиона вдоль полярного направления (ось  $c$ ) выявлено в  $XO_9$ -полиэдре (Рис.1а), наибольший вклад в дипольный момент вносит тетраэдр (Рис.1б), что согласуется с литературными данными (Zhou et al., 2018), и объясняется высоким зарядом кремния и кратностью его позиции в ячейке турмалина. Наименьший вклад в дипольный момент вносит треугольник  $BO_3$ . Показано, что с температурой отношение вклада различных полиэдров в дипольный момент не изменяется. Кроме того, наибольший вклад в изменение дипольного момента с температурой и, следовательно, в пирозлектрический коэффициент вносит тетраэдр  $SiO_4$ .



**Рис.** Вклад полиэдров в дипольный момент при разных температурах (образец 1): а) смещение катиона из геометрического центра полиэдра вдоль направления поляризации; б) дипольные моменты.

*Работа проводилась при поддержке гранта Президента Российской Федерации НШ-1462.2022.1.5 на базе ресурсного центра СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».*

### Список литературы

Chernyshova I.A., Vereshchagin O.S., Malyshkina O. V, Goncharov A.G., Kasatkin I.A., Murashko M.N., Zolotarev A.A., Frank-Kamenetskaya O. V. Tourmalines pyroelectric effect depending on the chemical composition and cation oxidation state // J. Solid State Chem. 2021. Vol. 303. P. 122512.

Curie J., Curie P. Phénomènes électriques des cristaux hémihédres à faces inclinées // J. Phys. Theor. Appl. 1. 1882. P. 245–251.

Donnay B.Y.G. Structural Mechanism of Pyroelectricity in Tourmaline Boguslawski's theory // Acta Cryst. 1974. Vol. A33. P. 927–932.

Hawkins K.D., Mackinnon I.D.R., Schneeberger H. Influence of chemistry on the pyroelectric effect in tourmaline // American Mineralogist. 1995. Vol. 80. P. 491–501.

Henry D.J., Novák M., Hawthorne F.C., Ertl A., Dutrow B.L., Uher P., Pezzotta F. Nomenclature of the tourmaline-supergroup minerals // American Mineralogist. 2011. Vol. 96. P. 895–913.

Zhou G., Liu H., Chen K., Gai X., Zhao C., Liao L., Shen K., Fan Z., Shan, Y. The origin of pyroelectricity in tourmaline at varying temperature // J. All. Comp. 2018. Vol. 744. P. 328–336.

# ЭВОЛЮЦИЯ МЕТАМИКТНОГО ТОРИТА И ХУТТОНИТА С РОСТОМ ТЕМПЕРАТУРЫ

Чэнь Ж. (st051720@student.spbu.ru), Сийдра О.И.  
Санкт-Петербургский государственный университет

## HIGH-TEMPERATURE EVOLUTION OF METAMICT THORITE AND HUTTONITE

Chen R., Siidra O.I.  
Saint Petersburg State University

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.165>

Исследование процессов трансформации минералов силикатов тория представляет интерес с точки зрения разработки материалов для захоронения радиоактивных отходов в виде стекол. В данной работе три образца минералов с общей формулой  $\text{ThSiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  были исследованы с использованием методов рентгеноспектрального микроанализа (EMPA), терморентгенографии (HTXRD), Рамановской спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии и дифракции отраженных электронов (EBSD).

Исследуемые образцы, обозначенные как торит, из бывшей коллекции музея кафедры месторождений полезных ископаемых СПбГУ, изначально являлись рентгеноаморфными. После нагревания метамиктных образцов выявлены два полиморфа  $\text{ThSiO}_4$  – торит и хуттонит. Рассчитаны коэффициенты теплового расширения для обоих полиморфов. Торит и хуттонит распределены неравномерно в нагретом образце (рис. 1). Рамановские спектры нагретых образцов также подтверждают наличие двух полиморфных модификаций. Результаты терморентгенографии *in situ* показывают, что торит кристаллизуется раньше хуттонита (рис. 2). Формула раскристаллизованного торита была рассчитана на основе  $\text{O}=4$ :  $(\text{Th}_{0.75}\text{U}_{0.11}\text{Ca}_{0.16}\text{Zr}_{0.14}\text{Mn}_{0.02})_{\Sigma=1.19}(\text{Si}_{0.89}\text{Al}_{0.01})_{\Sigma=0.91}\text{O}_4$ .

Из-за невозможности разделения хуттонита и торита для выполнения исследований на монофазных образцах, порошковая рентгенография была выполнена для поликристаллической пробы. Методом Ритвельда установлено следующие процентные содержания кристаллических фаз в зернах после нагрева (мас. %): хуттонит 60.0, торит 29.8, другие фазы 10.21.

Тепловое расширение хуттонита и торита описано тензорами 2-го ранга. Коэффициенты теплового расширения (КТР) показаны на Рисунке 3. Тепловое расширение синтетических аналогов хуттонита и торита в диапазоне 25–900 °С было ранее исследовано Князевым и соавторами (2017). КТР нашего торита, полученного после нагрева метамиктного образца, схоже с полученными ранее значениями. В то время как КТР для хуттонита показывает отличие с ранее изученной синтетикой.

Несоответствие в характере теплового расширения хуттонита и торита может вызывать микронапряжения и, следовательно, приводить к образованию трещин в силикатных керамиках и стеклах с торием.

*Выражаем благодарность за техническую поддержку Ресурсным центрам СПбГУ.*

### Список литературы

Knyazev A. V., Komshina M. E., Savushkin I. A. Synthesis and high-temperature X-ray diffraction study of thorium orthosilicate // Radiochemistry. 2017. Vol. 59. № 3. P. 225–228.

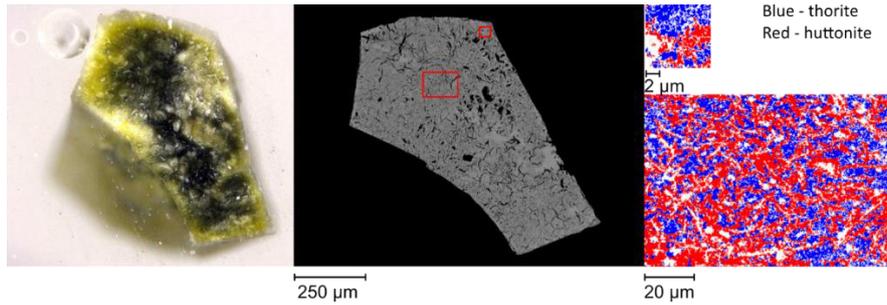


Рис. 1. Фотография под оптическим и электронным микроскопом одного из нагретых изученных зерен из смеси полиморфов силикатов тория

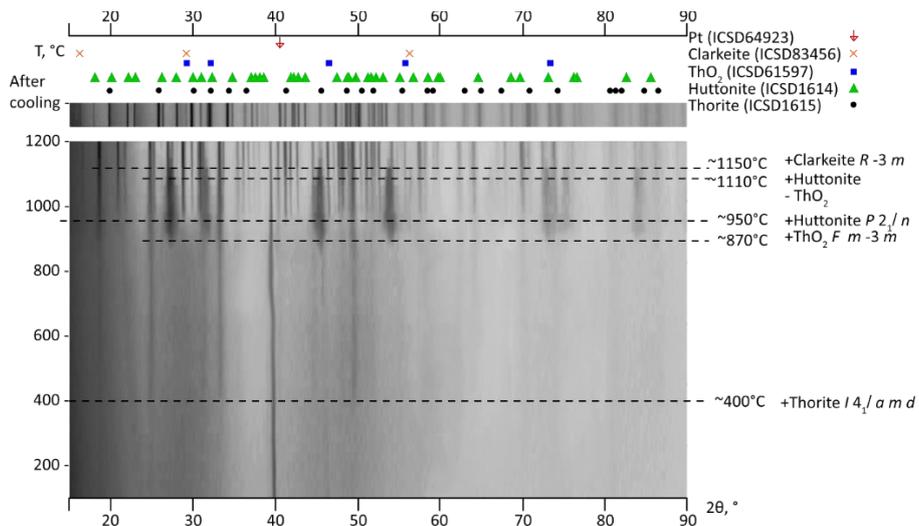


Рис. 2. Эволюция рентгенограмм метамиктного силиката тория с ростом температуры.

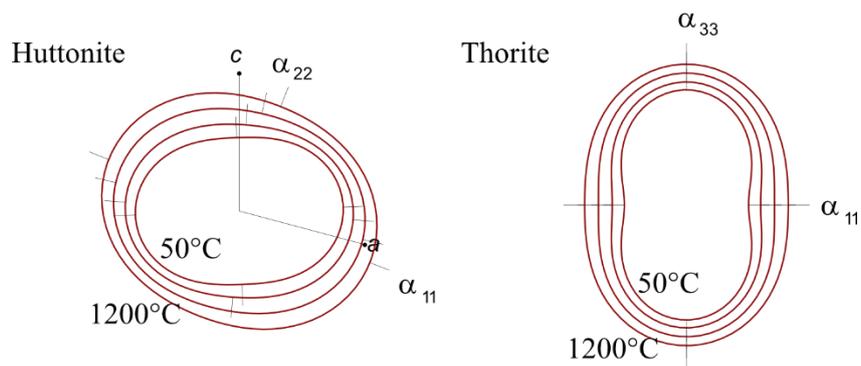


Рис. 3. Эволюция тензоров КТР хуттонита и торита с ростом температуры.

ЭВОЛЮЦИЯ ЦИАНОХРОИТА  $K_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  И СОЕДИНЕНИЙ  $A^+_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$   
( $A^+ = (K,Rb), Rb, Cs$ ) ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

**Шадрин Г.В.<sup>1</sup>** (st076586@student.spbu.ru), **Борисов А.С.<sup>1</sup>**, **Сийдра О.И.<sup>1</sup>**, **Чаркин Д.О.<sup>2</sup>**  
Санкт-Петербургское отделение. <sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет  
Московское отделение. <sup>2</sup>Московский государственный университет

EVOLUTION OF CYANOCHROITE  $K_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  AND  $A^+_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  ( $A^+ =$   
( $K,Rb$ ),  $Rb$ ,  $Cs$ ) COMPOUNDS AT HIGH TEMPERATURES

**Shadrin G.V.<sup>1</sup>**, **Borisov A.S.<sup>1</sup>**, **Siidra O.I.<sup>1</sup>**, **Charkin D.O.<sup>2</sup>**  
Saint Petersburg Branch. <sup>1</sup>Saint Petersburg State University  
Moscow Branch. <sup>2</sup>Lomonosov Moscow State University

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.166>

Цианохроит  $K_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  – гидратированный сульфат калия и меди, относящийся к группе пикромерита с общей формулой  $A^+_2M^{2+}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ . Цианохроит встречается в различных геохимических обстановках (Bosi et al., 2009), и характерен для эвапоритовых месторождений, отложений действующих гейзеров и fumarol активных вулканов. Данный минерал является одной из наиболее распространенных вторичных гидратированных сульфатных фаз в приповерхностных зонах fumarol с богатой медной минерализацией на Втором шлаковом конусе БТТИ, вулкан Толбачик, Камчатка. Ранее было экспериментально показано (Siidra et al., 2021), что цианохроит входит в число основных продуктов гидратации первичных эксгаляционных безводных сульфатов. Изучение преобразований цианохроита и родственных ему соединений дополнит направление по эволюции минералов с сульфатным анионом. Помимо этого, синтетические аналоги цианохроита (как частный случай солей Туттона) могут быть интересны с точки зрения проявления магнитных свойств (Peets et al., 2022).

Основная цель данной работы – исследование фазовых превращений и трансформации синтетического цианохроита и родственных соединений с различными щелочными катионами в широком температурном диапазоне. Аналог цианохроита  $K_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , а также соединения  $(K,Rb)_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Rb_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  и  $Cs_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  были получены методом испарения из водных растворов. Эволюция фазовых преобразований исследована с использованием порошковой терморентгенографии, дополненной комплексным термоанализом. Также путем последовательного прокаливания были выполнены исследования термохромных свойств. По результатам порошковой терморентгенографии в диапазоне температур от 25 °С до 600 °С для каждого изучаемого соединения был выделен ряд трансформаций. Первые стадии трансформаций связаны с дегидратацией (последовательной потерей четырех и двух молекул воды), что подтверждается данными комплексного термоанализа. Продукты дальнейших преобразований в общем случае включают простые сульфаты калия, сульфаты калия и меди, относящихся к саранчинаитовому морфотропному ряду, а также безводные окосульфаты калия и меди (аналог федотовита). Интересной особенностью явилось сильное различие в поведении соединений  $A^+_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  ( $A^+ = K, (K,Rb), Rb, Cs$ ) с повышением температуры, в зависимости от размера щелочного катиона. Последовательность фазообразования (на примере синтетического цианохроита) приведена в Таблице 1. Для каждого соединения были также выполнены эксперименты по прокаливанию с целью исследования термохромных свойств (рис.). Фазовый состав на каждом этапе эксперимента (табл.)

отличается от соответствующих стадий при терморентгенографии ввиду непрерывного нагрева без промежуточных стадий закалки.

**Табл.1.** Фазообразование при нагреве аналога цианохроита  $K_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  в ходе терморентгенографического эксперимента и при последовательных стадиях прокаливанию

Данные терморентгенографии		Эксперименты по прокаливанию	
Темп.	Фазовый состав	Темп.	Фазовый состав
25-60 °C	$K_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	25 °C	$K_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$
60-100 °C	$K_2Cu(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$	80 °C	$K_2Cu(SO_4)_2 \cdot 2H_2O + Cu(SO_4)_4$
100-220 °C	$K_2Cu(SO_4)_2 \cdot 2H_2O + K_2Cu(SO_4)_2$	160 °C	$K_2Cu_3O(SO_4)_3 + K_2Cu(SO_4)_2 + Cu(SO_4)_4 \cdot 5H_2O$
220-260 °C	$K_2Cu(SO_4)_2 \cdot 2H_2O + K_2Cu(SO_4)_2 + K_2(SO_4)$	-	
260-380 °C	$K_2Cu_2(SO_4)_3$	320 °C	$K_2(SO_4) + CuO$
380-480 °C	$K_2Cu(SO_4)_2 + K_2(SO_4) + Cu(SO_4)_4 + Cu_2O(SO_4)$	470 °C	$K_2(SO_4) + Cu_2O(SO_4) + K_2Cu_3O(SO_4)_3$
480-560 °C	$K_2Cu_3O(SO_4)_3$	550 °C	$K_2Cu_3O(SO_4)_3 + K_2(SO_4)$
560-600 °C	$K_2Cu(SO_4)_2$	600 °C	$K_2Cu_3O(SO_4)_3 + K_2(SO_4)$

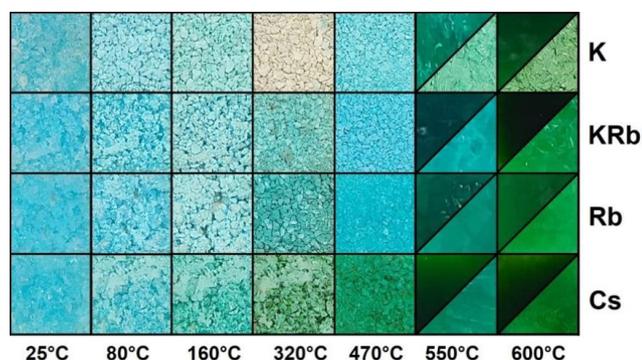


Рис. 1. Термохромные свойства соединений  $A^+_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  ( $A^+ = K, (K,Rb), Rb, Cs$ ) при различных температурах. Для температур в 550 и 600 °C указано различие в цвете сразу после нагрева (верхний треугольник) и через минуту после первого снимка (нижний треугольник).

Результаты данной работы позволили установить термические пределы устойчивости синтетических аналогов цианохроита, а также сложный характер фазообразования при их разложении в широком диапазоне температур. Полученные данные дополняют сведения о генезисе фумарольных сульфатных ассоциаций, а также представляют интерес в ключе практического использования сульфатных материалов с функциональными свойствами.

### Список литературы

Bosi F., Belardi G., Ballirano P. Structural features in Tutton's salts  $K_2[M^{2+}(H_2O)_6](SO_4)_2$ , with  $M^{2+} = Mg, Fe, Co, Ni, Cu,$  and  $Zn$  // American Mineralogist. 2009. Vol. 94. P. 74–82.

Peets D., Avdeev M., Rahn M., Inosov D. Crystal growth, structure, and noninteracting quantum spins in cyanochroite,  $K_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  // ACS Omega. 2022. Vol. 7. P. 5139–5145.

Siidra O.I., Borisov A.S., Charkin D.O., Depmeier W., Platonova N.V. Evolution of fumarolic anhydrous copper sulfate minerals during successive hydration/dehydration // Mineralogical Magazine. 2021. Vol. 85. P. 262–277.

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА  
СИНТЕТИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ НАМИБИТА

**Шванская Л.В.** (lshvanskaya@mail.ru), **Бушнева Т. Д., Васильев А.Н.**  
Московское отделение. Московский государственный университет

MAGNETIC PROPERTIES OF SYNTHETIC ANALOGUES OF NAMIBITE

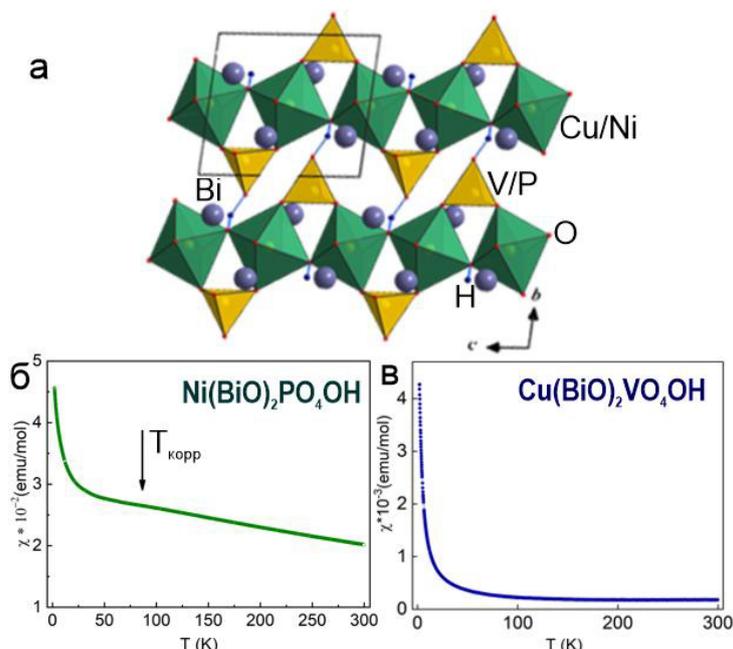
**Shvanskaya L.V., Bushneva T.D., Vasiliev A.N.**  
Moscow Branch. Lomonosov Moscow State University

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.167>

Намибит,  $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$ , редкий вторичный минерал, впервые найденный в 1981 году в небольшой полиметаллической жиле в пустыне Намиб (Намибия), за что и получил свое название (Von Knorring, 1981). Его кристаллическая структура была достоверно установлена лишь в 2000 году из-за отсутствия качественных кристаллов и их склонности к двойникованию (Kolitsch, 2000). Особенностью кристаллической постройки  $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$  является наличие цепочек из связанных вершинами медь-центрированных искаженных октаэдров. Такие цепочки армируются тетраэдрами ванадия и разделены атомами висмута (рис., а). Подобный мотив из катионов переходных металлов является интересным для проявления редких магнитных квантовых состояний, например, квантовой спиновой жидкости.

Интересно, что первые попытки синтеза намибита предпринимались еще авторами работы (Deason, 1994). Однако в то время не было известно, что минерал содержит гидроксильные группы и авторы применили метод высокотемпературного синтеза. В результате были получены темно-красные, обладающие плеохроизмом монокристаллы ванадата висмута и меди  $\text{Cu}_3\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{14}$ . Было показано, что полученная фаза также как и намибит относится к триклинной сингонии и имеет близкий объем элементарной ячейки. Уже в нашем веке методом гидротермального синтеза был получен никель-фосфатный аналог намибита,  $\text{Ni}(\text{BiO})_2\text{PO}_4\text{OH}$  при температуре 417 °С и давлении 480–500 атмосфер (Aksenov, 2017). Но, его физические свойства изучены не были.

Были изучены термодинамические свойства и намагниченность:  $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$  и его никель-фосфатного аналога,  $\text{Ni}(\text{BiO})_2\text{PO}_4\text{OH}$ . Последний синтезирован по методике, предложенной в работе (Aksenov, 2017). Интересно, что  $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$  был получен нами в более мягких гидротермальных условиях при температуре 230°С и давлении 300 атм. (Шванская, 2023). По данным измерений температурных зависимостей магнитной восприимчивости можно судить об отсутствии магнитного упорядочения вплоть до температуры 2 К для обоих аналогов намибита. В отличие от плавного подъема кривой  $\chi(T)$  для  $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$  при понижении температуры в интервале от 300 до 2 К, никелевый аналог демонстрирует широкий горб с максимумом при температуре около 83 К (рис. 1б), характерный для низкоразмерных магнитных систем и свидетельствующий о наличии корреляций ближнего порядка. Парамагнитный ход кривой для медного аналога намибита во всем интервале температур (рис., в) связан с обменными магнитными взаимодействиями в цепочке, сопоставимыми с комнатной температурой, что было подтверждено теоретическими расчетами (Шванская, 2023). Отсутствие фазовых переходов для  $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$  и  $\text{Ni}(\text{BiO})_2\text{PO}_4\text{OH}$  подтверждается также и поведением температурных зависимостей теплоемкости, не содержащих ярких аномалий.



**Рис.** Кристаллическая структура намибита (а). Температурные зависимости магнитной восприимчивости синтетических аналогов намибита:  $\text{Ni}(\text{BiO})_2\text{PO}_4\text{OH}$ (б),  $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$ (в).

Таким образом, аналоги минерала намибита являются уникальными соединениями, в которых реализуются целочисленные и полуцелочисленные спиновые цепочки, демонстрирующими спин-жидкостное поведение.

### Список литературы

Шванская Л.В., Бушнева Т.Д., Иванова А.Г., Пчелкина З.В., Васильчикова Т.М., Волкова О.С., Васильев А.Н. Низкоразмерный магнетизм в намибите  $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$  // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2023. Том 164. Вып. 4 (10). С. 1–8.

Aksenov S. M., Mironov V. S., Borovikova E. Y., Yamnova N. A., Gurbanova O. A., Volkov A. S., Dimitrova O. V., & Deyneko D. V. Synthesis, crystal structure, vibrational spectroscopy and expected magnetic properties of a new bismuth nickel phosphate  $\text{Ni}(\text{BiO})_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$  with a namibite-type structure // Solid State Sciences. 2017. Vol. 63. P. 16–22.

Deacon G.V., Gatehouse B. M., Ward G.N.  $\text{Cu}_3\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{14}$ , a New Compound // Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. 1994. Vol. 50. N 8. P. 1178–1180.

Kolitsch U., Giester, G. The crystal structure of namibite,  $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4(\text{OH})$ , and revision of its symmetry // Am. Miner. 2000. Vol. 85. P. 1298–1301.

Von Knorring O., Sahama T.G. Namibite, a new copper-bismuth-vanadium mineral from Namibia // Schweiz. Miner. Petrog. 1981. Vol. 61. P. 7–12.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ГОЛДХИЛЛИТА  
 $\text{Cu}_5\text{Zn}(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Шевелева Р.М.<sup>1,2</sup> (rezeda\_marsovna@inbox.ru), Житова Е.С.<sup>2</sup>, Золотарев А.А. мл.<sup>1</sup>,  
 Кривовичев С.В.<sup>1,3</sup>, Шиловских В.В.<sup>1</sup>, Власенко Н.С.<sup>1</sup>

Санкт-Петербургское отделение. <sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет;  
<sup>2</sup>Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН; <sup>3</sup>Федеральный исследовательский  
 центр Кольский научный центр РАН

CRYSTAL STRUCTURE AND CHEMICAL COMPOSITION OF GOLDHILLITE,  
 $\text{Cu}_5\text{Zn}(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Sheveleva R.M.<sup>1,2</sup>, Zhitova E.S.<sup>2</sup>, Krivovichev S.V.<sup>1,3</sup>, Zolotarev A.A. Jr.<sup>1</sup>, Shilovskikh  
 V.V.<sup>1</sup>, Vlasenko N.S.<sup>1</sup>

Saint Petersburg Branch. <sup>1</sup>Saint Petersburg State University, <sup>2</sup>Institute of Volcanology and  
 Seismology Far East Branch RAS, <sup>3</sup>Federal Research Center Kola Science Center RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.168>

Голдхиллит описан в качестве нового минерала, крайнего арсенатного члена ряда голдхиллит-филипсбергит-кипушит с идеальной формулой  $\text{Cu}_5\text{Zn}(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Ismagilova et al., 2022). Одновременно с этим, по результатам исследования (Ismagilova et al., 2022) филипсбергит был переутвержден в качестве арсенатно-фосфатного аналога кипушита с идеальной формулой  $\text{Cu}_5\text{Zn}[(\text{AsO}_4)(\text{PO}_4)](\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Кипушит является полностью фосфатным аналогом голдхиллита и филипсбергита с формулой  $\text{Cu}_5\text{Zn}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Piret et al., 1985). В данной работе приводится кристаллохимическое описание образца голдхиллита из месторождения Голд Хилл (шт. Юта, США), ранее идентифицированного как «филипсбергит» (Krivovichev et al., 2018).

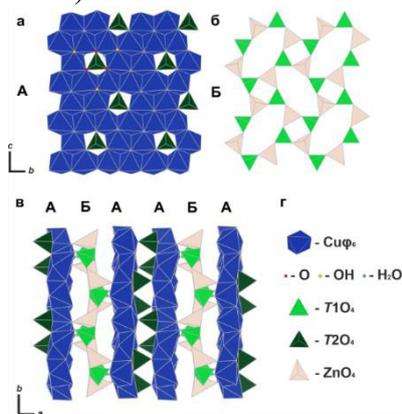
В Табл. 1 представлены результаты электронно-зондового микроанализа. Эмпирическая формула голдхиллита  $\text{Cu}_{4.69}\text{Zn}_{1.23}[(\text{AsO}_4)_{1.72}(\text{PO}_4)_{0.36}](\text{OH})_{5.61} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , расчет формулы проводился по сумме катионов  $\text{Cu} + \text{Zn} + \text{As} + \text{P} = 8$ , содержание ОН-групп определялось по балансу зарядов, а количество молекул  $\text{H}_2\text{O}$  – согласно структурным данным.

**Табл.** Идеальный химический состав минералов группы кипушита и данные электронно-зондового микроанализа для эталонного образца голдхиллита.

Оксиды, масс. %	Кипушит, теор.	Филипсбергит, теор.	Голдхиллит, теор.	Результаты анализа
ZnO	11.74	11.04	10.42	13.18
CuO	57.39	53.96	50.92	48.91
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	20.48	9.63	0	3.25
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0	15.59	29.43	26.06
SiO <sub>2</sub>	0	0	0	0
H <sub>2</sub> O	10.39	9.78	9.23	8.97
<b>Всего</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100.37</b>

Структура голдхиллита была решена и уточнена до  $R_1 = 0.054$  по 2365 независимым рефлексам с  $F > 2\sigma(I)$  методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа в пространственной группе  $P2_1/c$  со следующими параметрами:  $a = 12.3573(5)$ ,  $b = 9.2325(3)$ ,  $c = 10.7163(4)$  Å,  $\beta = 97.346(4)^\circ$ ,  $V = 1212.59(8)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ . Голдхиллит изоструктурен с филипсбергитом и кипушитом.

В кристаллической структуре голдхиллита атомы Cu формируют пять искаженных октаэдров  $\text{Cu}\varphi_6$ , где  $\varphi = \text{O}^{2-}$ ,  $(\text{OH})^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Атомы As образуют тетраэдры  $T1\text{O}_4$  и  $T2\text{O}_4$ , соответственно; а атомы Zn – тетраэдры  $\text{ZnO}_4$ . Октаэдры  $\text{Cu}\varphi_6$  объединяются друг с другом по ребрам, образуя октаэдрический слой А-типа с вакантными октаэдрами (рис., а). Над каждым таким вакантным октаэдром располагаются тетраэдры  $T2\text{O}_4$ , связывающие два соседних октаэдрических слоя А-типа. Тетраэдры  $T1\text{O}_4$  чередуются с тетраэдрами  $\text{ZnO}_4$  по общим вершинам (рис., б), образуя восьми- и четырехчленные кольца тетраэдрического слоя апофиллитовой топологии (слой Б-типа). Слои А- и Б-типа располагаются перпендикулярно оси *a*, при этом сдвоенные слои А-типа чередуются с одинарным слоем Б-типа, обеспечивая тем самым соотношение А:Б как 2:1 (рис., в). В кристаллической структуре голдхиллита небольшая примесь фосфора избирательно замещает тетраэдры  $T1\text{O}_4$  слоя Б, в то время как в случае филипсбергита тетраэдры  $T1\text{O}_4$  почти полностью заселены фосфором, а тетраэдры  $T2\text{O}_4$  заселены, в основном, мышьяком (Ismagilova et al., 2022). В случае кипушита, обе тетраэдрические позиции *T1* и *T2* заселены фосфором (Piret et al., 1985).



**Рис.** Кристаллическая структура голдхиллита: (а) слой А-типа; (б) слой Б-типа; (в) проекция кристаллической структуры перпендикулярно оси *c*; (г) легенда,  $\varphi = \text{O}^{2-}$ ,  $(\text{OH})^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ; *T1* и *T2* преимущественно заселены атомами As.

Так, методом монокристаллической рентгеновской дифракции была обнаружена тенденция к упорядочению мышьяка и фосфора по позициям *T1* и *T2* кристаллической структуры минералов группы кипушита, в результате чего был описан новый минерал - голдхиллит, а филипсбергит был переутвержден в качестве полностью упорядоченного арсенат-фосфата меди и цинка. Упорядочение такого типа встречается достаточно редко, чаще в изоморфных сериях арсенатов-фосфатов фосфор и мышьяк неограниченно замещают друг друга в любой позиции.

*Исследование голдхиллита выполнено в рамках проекта РФФИ №20-35-90007 на оборудовании РЦ «РДМИ» и «Геомодель» СПбГУ; образец предоставлен Минералогическим Музеем им. Ферсмана (г.Москва).*

### Список литературы

Ismagilova R.M., Rieck B., Kampf A.R., Giester G., Zhitova E.S., Lengauer C.L., Krivovichev S.V., Zolotarev A.A., Ciesielczuk J., Mikhailova J.A, Belakovskiy D.I., Bocharov V.N., Shilovskikh V.V., Vlasenko N.S., Nash B.P., Adams P.M. Goldhillite,  $\text{Cu}_5\text{Zn}(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , a new mineral species, and redefinition of philipsburgite,  $\text{Cu}_5\text{Zn}[(\text{AsO}_4)(\text{PO}_4)](\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , as an As-P ordered species // Mineral. Mag. 2022. Vol. 86 (3). P. 436–446.

Krivovichev S.V., Zhitova E.S., Ismagilova R.M., Zolotarev A.A. Site-selective As–P substitution and hydrogen bonding in the crystal structure of philipsburgite,  $\text{Cu}_5\text{Zn}((\text{As,P})\text{O}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  // Phys. Chem. Miner. 2018. Vol. 45. P. 917–923.

Piret P., Deliens M., Piret-Meunier J. Occurrence and crystal structure of kipushite, a new copper-zinc phosphate from Kipushi, Zaire // Can. Mineral. 1985. Vol. 23. P. 35–42.

## СПЕКТРОСКОПИЯ СТИЛЛУЭЛЛИТА-(СЕ) И РИДМЕРДЖНЕРИТА ИЗ ЩЕЛОЧНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ДАРА-Й-ПИОЗ (ТАДЖИКИСТАН)

**Шендрик Р.Ю.** (roshen@yandex.ru)<sup>1</sup>, **Канева Е.В.** (kev604@mail.ru)<sup>1</sup>, **Радомская Т.А.** (taniaojigova@mail.ru)<sup>1</sup>, **Панкратова В.<sup>2</sup>**, **Панкратов В.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Восточно-Сибирское отделение. Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН

<sup>2</sup>Институт физики твердого тела Университета Латвии

## SPECTROSCOPY OF STILLWELLITE-(CE) AND REEDMERGNERITE FROM THE DARA-I-PIOZ ALKALINE MASSIF (TAJKISTAN)

**Shendrik R.Yu.<sup>1</sup>**, **Kaneva E.V.<sup>1</sup>**, **Radomszkaya T.A.<sup>1</sup>**, **Pankratova V.<sup>2</sup>**, **Pankratov V.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>East-Siberian branch. Vinogradov Institute of Geochemistry Siberian Branch RAS

<sup>2</sup>Institute of Solid State Physics, University of Latvia

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.169>

В работе проводится исследование электронных и колебательных свойств боросиликатных минералов стиллуэллита-(Ce),  $\text{CeBSiO}_5$  и ридмерджнерита  $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$ . Кристаллическая структура стиллуэллита-(Ce) состоит из спиралеобразных цепочек тетраэдров ( $\text{BO}_4$ ), которые связаны общими вершинами и обрамлены тетраэдрами ( $\text{SiO}_4$ ), имеющими две общие вершины с соседними тетраэдрами ( $\text{BO}_4$ ). Ионы редкоземельных элементов, координированные 9-ю атомами кислорода, связываются в полиэдрические цепочки. Стиллуэллит-(Ce), имеет тригональную симметрию, пространственная группа –  $P31$ . Положение одного из атомов кислорода в тетраэдре  $\text{BO}_4$  кристаллической структуры стиллуэллита-(Ce) расщеплено на две подпозиции (Krzhizhanovskaya et al., 2023).

Ридмерджнерит,  $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$ , изоструктурен альбиту и имеет триклинную симметрию (пространственная группа  $C-1$ ). Трехмерный тетраэдрический каркас структуры минерала построен из четверных колец тетраэдров, упорядоченно заселенных Si и B. В полостях каркаса локализуются атомы натрия.

Соединения на основе стиллуэллита и ридмерджнерита активно синтезируются, изучаются и применяются в разных областях материаловедения в качестве стеклокерамики с сегнетоэлектрическими свойствами (Krzhizhanovskaya et al., 2023) и люминофоров (Juwari and White, 2010).

В настоящей работе приводятся данные по спектроскопии ионов  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{2+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$  в ридмерджнерите и стиллуэллите-(Ce). Впервые определены оптические запрещенные зоны данных минералов, а также положение уровней  $2+$  и  $3+$  лантаноидов в их запрещенной зоне.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22–27–00183, <https://rscf.ru/project/22-27-00183/>.*

### Список литературы

- Juwari H. K., White W. B. // Mat. Let. 2010. Vol. 64. P. 1751–1754  
Krzhizhanovskaya M. G. Kopylova, Y. O., Obozova, E. D., Zalesskii, V. G., Lushnikov, S. G., Gorelova, L. A., Shilovskikh V. V., Ugolkov V.L., Britvin S.N., Pekov, I. V. // J. Sol. St. Chem. 2023. Vol. 318. P. 123786.

## НОВЫЕ ДАННЫЕ О ПРИМЕСИ КИСЛОРОДА В ПРИРОДНЫХ АЛМАЗАХ

**Ширяев А.А.**<sup>1</sup> (a\_shiryayev@mail.ru), **Чесноков Ю.М.**<sup>2</sup>, **Васильев А.Л.**<sup>2</sup>, **Ханшванг Т.**<sup>3</sup>  
Московское отделение. <sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии РАН, <sup>2</sup>Институт кристаллографии РАН, <sup>3</sup>GEMLAB, Liechtenstein

### NEW DATA ON OXYGEN IMPURITY IN NATURAL DIAMOND

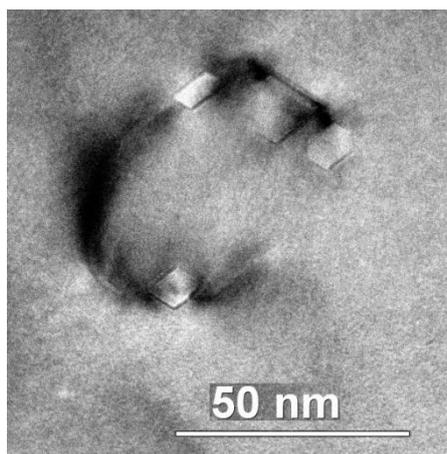
**Shiryayev A.A.**<sup>1</sup>, **Chesnokov Yu.M.**<sup>2</sup>, **Vasiliev A.L.**<sup>2</sup>, **Hainschwang T.**<sup>3</sup>  
Moscow Branch. <sup>1</sup>Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, <sup>2</sup>Institute of Crystallography RAS, <sup>3</sup>GEMLAB, Liechtenstein

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.170>

Вопрос о возможности вхождения примеси кислорода в решетку алмаза в процессе роста обсуждается на протяжении многих лет. Хотя известен ряд парамагнитных и люминесцирующих дефектов, предположительно связанных с данной примесью, доказательств присутствия кислорода в решетке недостаточно для окончательных выводов. В спектрах инфракрасного (ИК) поглощения некоторых природных монокристаллических алмазов наблюдаются полосы поглощения CO<sub>2</sub> под остаточным давлением до 5.5 ГПа и, соответственно, находящемся в форме льда (фаза CO<sub>2</sub>-I) (Schrauder, Navon, 1993). На основании детального спектроскопического изучения в работе (Barannik et al., 2021) был сделан вывод о том, что в таких алмазах сдвиг линий CO<sub>2</sub> в ИК спектрах поглощения от их положения при нормальных условиях не обязательно связан именно с высоким остаточным давлением, а может объясняться примесями (например, азот и вода) и/или морфологией включений.

В настоящей работе представлены результаты изучения алмазов с сильным поглощением CO<sub>2</sub> в ИК спектрах методом просвечивающей электронной микроскопии и электронной томографии (см. также Shiryayev et al., 2023). В кристаллах обнаружены многочисленные выделения размером 5–15 нм (в ряде случаев до 40 нм), имеющие форму квазиизометричных или сильно уплощенных вытянутых октаэдров (рис.). Химический анализ (ЭДС) данных объектов показал, что они содержат кислород, при этом концентрация азота находится ниже пределов обнаружения. В совокупности с данными ИК спектроскопии, свидетельствующими о низкой степени агрегации азота и малой концентрацией планарных дефектов (плейтелетс) в кристаллах, такой состав позволяет исключить гипотезу о том, что наблюдаемые выделения являются известными дефектами voidites.

Принципиально важным является тот факт, что в большинстве случаев наблюдаемые объекты декорируют дислокационные петли или находятся внутри них. Такое пространственное соотношение является типичным для случая распада твердых растворов примеси в полупроводниковых соединениях и весьма редко встречается при захвате материала окружающей среды при росте кристаллов. Таким образом, наиболее вероятным объяснением возникновения наблюдаемых дефектов является предположение о том, что в процессе образования в решетку изученных алмазов вошло значительное количество примеси кислорода. При изменении РТ-условий окружающей среды (в данном случае, понижение Т и, возможно, Р) в ходе роста или постростовой истории алмазов данного типа растворимость кислорода в решетке превысила равновесные значения и избыточное количество кислорода образовало выделения CO<sub>2</sub>. Различия в морфологии выделений и их точного химического состава вероятно связаны



**Рис.** ПЭМ изображение кислород-содержащих выделений на дислокационной петле.

с деталями процесса распада твердого раствора (степень пересыщения, температурный режим и т.п.).

#### **Список литературы**

Schrauder M., Navon O. Solid carbon dioxide in a natural diamond // *Nature*. 1993. Vol. 365(6441). P. 42–44

Barannik E.P., Shiryaev A.A., Hainschwang T. Shift of CO<sub>2</sub>-I absorption bands in diamond: A pressure or compositional effect? A FTIR mapping study // *Diamond & Related Materials*. 2021. Vol. 113. 108280

Shiryaev A.A., Chesnokov Y., Vasiliev A.L., Hainschwang T. Exsolution of oxygen impurity from diamond lattice and formation of pressurized CO<sub>2</sub>-I precipitates // *Carbon Trends*. 2023. Vol. 11. 100270. <https://doi.org/10.1016/j.cartre.2023.100270>



ИСТОРИЯ НАУКИ.  
МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ  
МУЗЕИ И КОЛЛЕКЦИИ.  
ОПЫТ ПРЕПОДАВАНИЯ  
МИНЕРАЛОГИИ

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ МУЗЕЙ АО «БАЙКАЛКВАРЦСАМОЦВЕТЫ»

**Булавинцева И.В.** (bulavintseva\_iv@bk.ru)

Восточно-Сибирское отделение. Геолого-промышленное предприятие АО  
«Байкалкварцсамоцветы»

MINERALOGICAL MUSEUM JSC “BAIKALQUARTSSAMOTSVETY”

**Bulavintseva I.V.**

East Siberian Branch. Geological and Industrial Interprise JSC “Baikalkvartssamotsvety”

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.171>

В теме раскрываются цели и задачи создания минералогической коллекции музея на базе геолого-промышленного предприятия «Байкалкварцсамоцветы», с учетом накопленного опыта музейной деятельности начиная с 1968 года.

Минералогический музей «Байкалкварцсамоцветы» изначально был создан для того, чтобы сохранить минеральное разнообразие в коллекции, работы мастеров в готовых резных изделиях, достижения сотрудников, опыт изысканий и открытий в геологической сфере деятельности компании для последующих поколений. В коллекции музея есть уникальные образцы чароита, дианита, федорита, франк-каменита, тинаксита, декоративные породы, ювелирно-поделочные и многие другие, а также образчики технических видов сырья, привезенных геологами из экспедиций.

Музей расширяет кругозор посетителей, впечатляя своим разнообразием и совершенством естественной красоты коллекции минералов и горных пород, а также созданными высокохудожественными произведениями рук человеческих из камней, добытых и обработанных в разные годы существования компании (рис. 1).



Рис. 1. Главный геолог ГППП «Байкалкварцсамоцветы» Брензей А.А первооткрыватель Прибайкальской провинции особо чистого кварца.

В настоящий момент, используя возможность производить геологоразведочные и добычные работы на месторождениях чароита, нефрита, офикальцита, нами формируется обменный фонд для экспонирования в выставочном зале и пополнения коллекций минералогических музеев страны и научных институтов для исследований.

Кроме богатой коллекции минералогического музея, посетители могут ознакомиться с открытыми для просмотра цехами камнеобработки, и увидеть своими глазами деятельность сотрудников компании. Это позволило войти предприятию в рейтинг, как одного из самых лучших в России профессиональных центров по профориентации молодежи (рис. 2, 3). Музей является проводником в историю и культуру, пропагандой профессий, связанных с науками о Земле, развитием и продолжением камнерезного дела Иркутской области.

Мы открыты для сотрудничества и готовы поделиться с планами развития в создании современного музейного комплекса в Байкальском регионе, с площадкой для проведения мастер-классов, семинаров, выставок, научных конференций.



Рис. 2. Локации музея, экспонаты и работа резчика по камню в мастерской.



Рис. 3. Школьники на экскурсии в минералогическом музее «Байкалкварцсамоцветы»

## ЗАЧЕТНАЯ КНИЖКА К.Н. ПАФФЕНГОЛЬЦА

**Бондарева О.Н.** (bondareva\_on@pers.spm.ru), **Иванов М.А.**  
Санкт-Петербургское отделение. Санкт-Петербургский горный университет

CREDIT BOOK OF K.N. PAFFENGOLTS

**Bondareva O.N., Ivanov M.A.**

Saint Petersburg Branch. Saint Petersburg Mining University

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.172>

Студенческая зачетная книжка выпускника Горного института Императрицы Екатерины II (Санкт-Петербург) Константина Николаевича Паффенгольца случайно была обнаружена и приобретена в Санкт-Петербурге у одного коллекционера. Сохранность этого документа довольно высокая, так что к собирателю антикварных вещей он явно попал не случайно из мусора, а из семейного или государственного архива (рис.).



Рис. Титульная страница зачетной книжки К.Н. Паффенгольца

Как видим, студент К.Н. Паффенголец – в будущем известный исследователь геологии Кавказа, академик Армянской и Азербайджанской АН, Почетный член Всесоюзного минералогического общества – поступил в Горный институт в 1911 году и учился почти десять лет, сдав последнее учебное испытание в 1920 году, когда уже был опытным геологом. Но, как же готовили в то время таких профессионалов? Вот

выписка из его зачетной книжки (таблица). Обратим внимание на то, что перечень преподаваемых учебных курсов (по-современному – учебных дисциплин) был не велик, всего 28 наименований. Зато их объемы, судя по числу сдаваемых разделов, существенно выше принятых на геологических факультетах в наше время. И сдавать их можно было не в строго определенном порядке, а свободно, по принципу логической последовательности. Так что же способствовало становлению таких геологов как К.Н. Паффенгольц? Думается, во-первых, высокий уровень преподавателей: химия – Н.С. Курнаков, геология – Д.М. Богданович, стратиграфия – Д.В. Наливкин, горная механика – А.П. Герман. Во-вторых, освоение учебных курсов по индивидуальному графику. Это позволяло совмещать обучение в институте с практической научно-производственной деятельностью.

Профессиональные дисциплины наполняли образовательный процесс все годы обучения, тем самым они увлекали, поддерживали и развивали интерес к избранной профессии, предопределяли жизненный путь талантливых и целеустремленных молодых людей.

**Табл. Выписка из зачетной книжки К.Н. Паффенгольца**

Наименование предметов		Число разделов	Баллы (оценки)	Год сдачи
1.	Высшая математика	5	5,4,5,4,5	1912, 1913, 1915,
2.	Физика	4	4,5,4,5	1912
3.	Термодинамика	1	4	1915
4.	Электротехника	1+ проект	4, 4	1915, 1916
5.	Химия	4	3 ½, 5,5	1913, 1914
6.	Пробирное искусство	1	5	1920
7.	Кристаллография	1	5	1917
8.	Определение оптических констант	1	Исполн.	1917
9.	Минералогия	4	4, 4, 5, исполн.	1912, 1920
10.	Палеонтология	2	Зачтено	1913
11.	Петрография	1	5	1920
12.	Геология	3	4 ½, 4, 5, 5	1913, 1915, 1920
13.	Рудные месторождения	1	5	1920
14.	Техническое черчение	8	4,4,4, 3 ½, 4 ½, 5, 5, 5	1911
15.	Геодезия	1+ практика	5, исполн.	1912
<b>Специальные отделы для разведчиков</b>				
16.	Маркшейдерское искусство	5	5,5, 4,4, исполнено	1916
17.	Строительное искусство	3 + проект	5,5,5,5	1919
18.	Горное искусство	8+ 2 практики и Проект	4,5,4 ½, зачтено, 5,4,5,5	1916, 1917, 1919
19.	Курс для горного разряда	1	4	1919
20.	Технология металлов	1	5	1919
21.	Механика теоретическая	2	5,5	1913, 1915
22.	Механика строительная	5	5,4,3,4,5	1916, 1917
23.	Прикладная механика	5+ 3 проекта	5,5,4 ½,5,5,4,5	1916, 1917, 1919
24.	Горнозаводской проект	1	5	1919
25.	Богословие	1	5	1912
26.	Горное право	1	5	1912
27.	Горная статистика	1	5	1919
28.	Технические переводы	1	5	1915
28 предметов		83 раздела 6 проектов, 3 практики	Средний балл 4,56	1911 - 1920

## ПАРАДОКСЫ ТВОРЦОВ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

**Глазов А.И.**

Санкт-Петербургское отделение

## PARADOXES OF THE CREATORS OF CRYSTALLOGRAPHY

**Glazov A.I. †**

Saint-Petersburg Branch

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.173>

Персона	Даты жизни	Профессия по образованию	Вклад в науку о кристаллах
<i>Пифагор</i>	<i>VI–V в. до н. э.</i>	<i>философия</i>	<i>5 правильных многогранников (?)</i>
<i>Платон</i>	<i>V–IV в. до н. э.</i>	<i>философия</i>	<i>5 правильных многогранников («тела Платона») - ???</i>
<i>Теэтет</i>	<i>V–IV в. до н. э.</i>	<i>математика</i>	<i>Доказательство существования только пяти правильных многогранников</i>
<i>Архимед</i>	<i>287–212 гг до н. э.</i>	<i>физика, математика</i>	<i>13 полуправильных многогранников</i>
<i>Альбрехт Дюрер</i>	<i>1471–1528</i>	<i>изобразительное искусство</i>	<i>Первое изображение минерального многогранника</i>
<i>Джироламо Кардано</i>	<i>1501–1576</i>	<i>медицина</i>	<i>Плотнейшая упаковка шаров</i>
<i>Иоганн Кеплер</i>	<i>1571–1630</i>	<i>богословие</i>	<i>Плотнейшие упаковки шаров</i>
<i>Эразм Бартолин</i>	<i>1625–1698</i>	<i>медицина, математика</i>	<i>Открытие двупреломления в кристаллах</i>
<i>Николай Стенон</i>	<i>1638–1686</i>	<i>медицина</i>	<i>Открытие постоянства углов в кристаллах</i>
<i>М.А. Капеллер</i>	<i>1685–1769</i>	<i>медицина</i>	<i>Введение термина «кристаллография»</i>
<i>Ж.Б.Л. Роме-Делиль</i>	<i>1736–1790</i>	<i>Колледж Сент-Барб, артиллерия</i>	<i>Установление кристаллографии как самостоятельной науки</i>
<i>Р.Ж. Гаюи</i>	<i>1743–1822</i>	<i>регент духовных коллегий</i>	<i>Полиэдрическая структура кристаллов</i>
<i>Х.С. Вейс</i>	<i>1780–1856</i>	<i>физика</i>	<i>Символы граней</i>
<i>И.Ф.Х. Гессель</i>	<i>1796–1872</i>	<i>медицина</i>	<i>32 вида симметрии</i>
<i>У.Х. Миллер</i>	<i>1801–1880</i>	<i>физика</i>	<i>Символы граней и ребер</i>
<i>Огюст Браве</i>	<i>1811–1863</i>	<i>метеорология, навигация</i>	<i>14 пространственных решеток; символы граней</i>
<i>Аксель Гадолин</i>	<i>1828–1892</i>	<i>артиллерия</i>	<i>32 точечные группы</i>
<i>Е.С. Фёдоров</i>	<i>1853–1919</i>	<i>военный инженер</i>	<i>Пространственные группы</i>

### Комментарии к таблице

Термин «Парадоксы» в заглавии ясен из взгляда на таблицу: многие, если не большинство этих персонажей, *по образованию* не имели никакого отношения к кристаллам, а тем более к науке о них. В истории культуры это не такая уж редкость. Достаточно вспомнить А.П. Чехова, врача по образованию. Самый яркий пример XX века – англичанин Майкл Вентрис (1922–1956), по профессии архитектор. Он, любитель, расшифровал «линейное письмо Б» крито-микенской культуры, что не удавалось сделать самым выдающимся профессиональным лингвистам.

С правильными многогранниками человек был давно знаком. Хорошо известны находки бронзовых моделей правильных додекаэдров, использовавшихся этрусками, вероятно, в религиозных целях. Большинство математиков считают, что прообразами этих моделей служили кристаллы пирита, часто имеющие форму «почти правильных» додекаэдров. Этот вывод касается и умозаключений древних философов. В частности, предполагают, что Пифагор знал всего 3 таких многогранника: тетраэдр (сфалерит или халькопирит), октаэдр и куб (тот же пирит).

Любопытна история возникновения термина «тела Платона». Платон, конечно, знал о пяти правильных многогранниках, существование которых обосновал его младший современник Тезтэт. Но, базируясь на своей идее о сложении всего мира из 4-х сущностей – земли, воды, воздуха и огня, он почему-то решил их сопоставить с правильными полиэдрами (возможно, из-за их совершенства). Ему пришлось ограничиться четырьмя, додекаэдр не вписывался в эту концепцию. Последователи Платона и ввели в историю науки этот нелепый термин.

Из правильных многогранников на кристаллах возможны лишь 3. Первое изображение не правильного, но реально существующего минерального кристалла (повидимому, кальцита) встречается на знаменитой гравюре А. Дюрера «Меланхолия».

Дж. Кардано, вероятно, первый упомянул о том, что в плотнейшей упаковке шаров каждый шар окружен ровно 12-ю шарами того же радиуса (Шафрановский, 1978). Это его заключение имело, видимо, чисто технический характер. Во времена парусного флота критично было минимизировать объем любых грузов. Запас ядер для орудий имеет минимальный объем как раз при плотнейшей упаковке с к.ч. =12.

Гениального Кеплера следует считать настоящим отцом кристаллографии. Его небольшое сочинение “De Nive Sexangula” (аутентичный перевод, отсутствующий в отечественной литературе – «О шестиугольной снежинке» – Глазов, 2010) содержит первое, хотя и неполное, представление о структуре льда, основанное на понятии о плотнейшей упаковке шаров в трех измерениях. Здесь же он впервые привлек внимание к симметрии этих упаковок – понятию, сыгравшему фундаментальную роль во всем дальнейшем развитии кристаллографии. Вслед за ним эту идею развивали (хотя и без особых новаций) такие выдающиеся ученые, как Ренэ Декарт, Роберт Гук, Михаил Ломоносов (Шафрановский, 1980).

Остальные пояснения будут даны в презентации к устному сообщению.

### Список литературы

Шафрановский И.И. История кристаллографии с древнейших времен до начала XIX столетия. Л: Наука, 1978. 296 с.

Шафрановский И.И. История кристаллографии: XIX век. Л: Наука, 1980. 324 с.

Глазов А.И. Письмо в редакцию // Тиетта. 2010. № 11. С. 95.

## ЭКСПОЗИЦИЯ УЧЕБНОЙ КОЛЛЕКЦИИ В ОТДЕЛЕ ИСТОРИИ ИНСТИТУТА ЗЕМНОЙ КОРЫ СО РАН

**Иванова Л.А.** (liva@crust.irk.ru)

Восточно-Сибирское отделение. Институт земной коры СО РАН

THE EDUCATIONAL COLLECTION IN THE DEPARTMENT OF  
HISTORY THE EARTH'S CRUST INSTITUTE SB RAS

**Ivanova L.A.**

East Siberian Branch. Institute of the Earth's Crust Siberian Branch RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.174>

Все каменные коллекции в Отделе истории Института земной коры служат наглядным материалом при проведении лекционных и практических занятий со студентами Иркутского государственного университета (ИГУ) и Иркутского национального исследовательского технического университета (ИРНИТУ). Используя Отдел как учебную аудиторию для занятий, удается усилить восприятие излагаемого материала слушателями, так как многие экспонируемые образцы принимают непосредственное участие в лекционном процессе. На примере расширенных и обновленных коллекций появилась возможность наглядной демонстрации образцов при чтении курса лекций по «Природе окраски минералов» студентам кафедры ювелирного дизайна и технологий в Институте недропользования ИРНИТУ.

Как известно, при разработке месторождений каменного сырья попутно с добычей кондиционного материала вывозится большое количество низкосортного, использование которого в качестве поделочного камня ограничено. Непостоянство рыночного спроса на изделия из каменного материала тех или иных оттенков создает дополнительные трудности, значительное количество сортового материала в обработку не вовлекается. Однако, многие природные самоцветы, как правило, независимо от проявленной окраски содержат несколько других типов центров окраски: либо потенциальных, которые могут проявляться при каких-либо физических воздействиях, либо скрытых («затушеванных») уже проявленной более интенсивной окраской. Температурная устойчивость центров, процессы их образования и разрушения различны. Поэтому, изменяя температурный интервал отжига, можно разрушать одни и сохранять другие центры окраски.

Экспозиция результатов разработанного сотрудниками лаборатории петрологии, геохимии и рудогенеза Института земной коры СО РАН способа обработки природных камней и изделий из них, наглядно демонстрирующая возможности облагораживания некондиционного поделочного сырья на примере улучшения декоративно-художественных свойств нефрита и других минералов служит наглядным пособием учебной коллекции в процессе проведения занятий в курсе лекций по «Облагораживанию ювелирных камней».

Еще в Древнем Китае практиковалось искусственное окрашивание нефрита в каштановый цвет – жад конский. В настоящее время облагораживание нефрита проводится в автоклавах в восстановительной атмосфере при давлении 400–500 атм., температуре 300–500 °С в течение 24–100 ч. (Медведев, 1989). В результате за счет изменения соотношения  $FeO/Fe_2O_3$  происходит изменение цвета нефрита от грязно-зеленого до устойчивого яблочно-зеленого. Из табачно-бурых нефритов в окислительных условиях получают сургучно-красные и желтые. Иногда при этом получают полихромные нефриты зеленовато-красного цвета, а бледно окрашенные

разности в значительной степени осветляются. Методика облагораживания природных камней и изделий из них в гидротермальных условиях при высокой температуре и под давлением является для нефрита наиболее оптимальным методом обработки некондиционного материала с целью вовлечения его в производство.

В коллекции представлены исходные и облагороженные образцы Улан-Ходинского и Витимского нефритов: пластины, кольца, браслеты, двухцветная гемма и другие изделия.

Несомненный интерес в учебной коллекции вызывают образцы агатов, обработанных в газовых средах при атмосферном давлении (рис. 1) и методом изобарно-изотермической выдержки (автоклавная методика) (Иванова, 2013). В агатах окраска зачастую связана с тонкодисперсной примесью других минералов. Высокотемпературный отжиг применяется, чтобы усилить или проявить красно-оранжевую окраску, которая связана с тонкодисперсной примесью окислов и гидроокислов железа. Выдержка в окислительной среде приводит к усилению яркости окраски за счет частичного окисления железа до трехвалентной формы, а в восстановительной среде частичное восстановление железа до двухвалентного приводит к осветлению и проявлению скрытых полос. Автоклавная методика позволяет улучшать декоративно-художественные свойства агатов и халцедонов, проявляя тончайшие ранее невидимые зоны и усиливая яркость и контрастность камня.

Экспонируются в коллекции облагороженные образцы желто-зеленых бериллов Шерловой горы, приобретающих после обработки аквамариновые окраски (рис. 2). Представлена работа по залечиванию трещин в бериллах.



**Рис.1.** Концентрически-зональный агат: справа – исходный, слева – термообработанный



**Рис. 2.** Аквамарины (справа), полученные методом автоклавной обработки желто-зеленых бериллов (слева)

Демонстрируется проведенное исследование по облагораживанию некондиционных чароититов, увеличивающее их декоративно-художественные свойства и повышающее эффективность эксплуатации изначально некондиционного сырья.

Аспиранты Института земной коры, начиная с первого года обучения в курсе обязательных лекций ведущих научных сотрудников института, получили возможность на примере экспозиции учебной коллекции более детально ознакомиться с представленным научным направлением.

### Список литературы

Иванова Л.А., Медведев В.Я. Природа окраски и методы облагораживания минералов: учебное пособие. Иркутск: ИрГТУ. 1913. 216 с.

Медведев В.Я., Иванова Л.А. Флюидный режим нефритообразования. – Новосибирск: Наука? 1989. 129 с.

## ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ Д.В. РУНДКВИСТА ВО ВСЕГЕИ, 1954–1984

**Колбанцев Л.Р.** (Leonid\_Kolbantsev@vsegei.ru )  
Санкт-Петербургское отделение. Всероссийский научно-исследовательский  
геологический институт им. А.П. Карпинского

## ACTIVITIES D.V. RUNDQVIST IN VSEGEI, 1954-1984

**Kolbantsev L.R.**  
Saint-Petersburg Branch. Russian Geological Research Institute

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.175>

Дмитрий Васильевич Рундквист (1930–2022) – выдающийся советский и российский ученый-геолог, минералог и металлогенист, доктор геолого-минералогических наук, профессор, президент Российского минералогического общества (1987–2015), академик Российской академии наук, действительный член Академии горных наук. Он внес существенный вклад в теоретическую геологию и металлогению: исследовал процессы минерало- и рудообразования, проанализировал наиболее общие тенденции эволюции минералообразования в геологической истории. Ему принадлежат большие заслуги в разработке структурно-вещественных принципов выделения, классификации и установления рудоносности геологических формаций, в создании серии специализированных металлогенических карт, отражающих главные закономерности размещения месторождений полезных ископаемых и количественную оценку прогнозных ресурсов перспективных районов территории СССР. Становление Д.В. Рундквиста как крупного ученого-металлогениста проходило в Всесоюзном научно-исследовательском геологическом институте (ВСЕГЕИ), где он работал 30 лет, прошел путь от младшего научного сотрудника до заместителя директора по научной части. В 1953 г. Д.В. Рундквист окончил геологоразведочный факультет Ленинградского горного института и был зачислен в аспирантуру при кафедре минералогии. Одновременно, он начал работать в отделе металлогении ВСЕГЕИ, где занимался изучением оловорудных месторождений в Хабаровском крае под руководством Г.В. Ициксон. Результаты этих работ стали основой кандидатской диссертации «Минералогия Хинганского оловорудного месторождения», защищенной в 1957 г. и вошли в коллективную монографию «Оловорудные месторождения Малого Хингана» (1959). После защиты диссертации он проводил самостоятельные работы по изучению закономерностей размещения редкометальной минерализации, детальному изучению рудных месторождений, их зональности, минералогии руд в пределах Восточного склона Урала, в Центральном Казахстане, Забайкалье и на Дальнем Востоке. В результате работ были установлены крупные рудоконтролирующие структуры, намечены перспективные площади и выявлены новые редкометальные рудопроявления. В сфере научных интересов Д.В. Рундквиста центральное место занимала проблема эволюции процессов рудообразования в геологической истории, «фактор времени» в образовании рудных месторождений, идеи о связи онтогенеза и филогенеза месторождений. В 1969 г. он защищает докторскую диссертацию «Онтогенез и филогенез грейзеновых месторождений», становится признанным специалистом по грейзеновым месторождениям и одним из лидеров советской металлогенической школы. Основные направления его исследований – минералогия, петрография, зональность месторождений олова, вольфрама, молибдена, меди, никеля; метасоматические измененные породы, их классификация и рудоносность; гранитоидный магматизм и сопутствующее ему оруденение; формационный анализ

горных пород и руд, его применение при металлогенических исследованиях и прогнозной оценке территории СССР. В 1969 г. Д.В. Рундквиста назначили заместителем директора по научной работе ВСЕГЕИ. На этом посту в головном институте Министерства геологии СССР он бессменно работал в течение 15 лет, проявляя большие организаторские способности, талант крупного исследователя, обладающего огромной эрудицией по обширной металлогенической проблематике. В 1960-х годах приоритетными направлениями стали прогнозно-металлогенические исследования и их научно-методическое обеспечение для создания опережающего роста разведанных запасов минерального сырья и повышения эффективности поисково-съёмочных и разведочных работ, улучшения качества подготовки запасов полезных ископаемых. Во главе этих работ ВСЕГЕИ стоял зам. директора института Д.В. Рундквист. Благодаря его энергии и инициативе были разработаны структурно-вещественные принципы классификации и рудоносности геологических формаций, которые нашли воплощение в создании серии специализированных металлогенических карт территории СССР. По воспоминаниям самого Д.В. Рундквиста, в конце 1960–1970-х и начале 1980-х годов во ВСЕГЕИ возникла сильная группа инициативных и озаренных новыми подходами к геологии исследователей: Э.И. Кутырев, С.С. Шульц, В.И. Васильев, Ю.М. Шувалов, А.Н. Кен, К.А. Марков, И.А. Неженский, В.К. Денисенко, Ю.Е. Рыцк и др. В 1964–1980 гг. проводилось большое число общесоюзных совещаний, по метасоматозу и формационному анализу, по тектонике плит и по уровням организации вещества. За период с 1968 по 1980 гг. издали порядка 20 монографий в нескольких сериях, в которых Д.В. Рундквист непосредственно участвовал как составитель отдельных разделов и как главный редактор. Методика и результаты прогнозно-металлогенических исследований обсуждались и на международном уровне. Д.В. Рундквист участвовал в нескольких совещаниях с коллегами из США и Канады, которые занимались аналогичными вопросами, был участником 25, 26 и 27 сессий Международного геологического конгресса в 1976 (Сидней), 1980 (Париж), 1984 (Москва) годах. В 1976–1979 гг. геологами стран-членов Совета экономической взаимопомощи (СЭВ), под руководством Д.В. Рундквиста были проведены исследования по теме «Разработка критериев и методик прогноза месторождений рудных и нерудных полезных ископаемых», под его редакцией были опубликованы несколько завершающих монографий, посвященных методике, критериям и результатам прогнозирования в странах СЭВ. В то же время Д.В. Рундквист активно и плодотворно занимался развитием Всероссийского минералогического общества и журнала «Записки ВМО». В 1971 г. он избран Вице-президентом, а в 1987 г. – Президентом ВМО и возглавлял Минералогическое общество в течение 28 лет, дольше чем кто-либо прежде! В 1984 г. Д.В. возглавил Институт геологии и геохронологии докембрия АН СССР, и вся дальнейшая его деятельность была связана с Академией наук, но связей с ВСЕГЕИ и своими бывшими сотрудниками он не прекращал. Необходимо отметить еще один аспект деятельности Д.В. Рундквиста. По свидетельству знающих его людей, он всегда с огромным уважением относился к музеям, не как к хранилищам древностей, а как к настоящим научным центрам, и месту культурно-просветительской работы. В Центральном научно-исследовательском геологоразведочном музее им. академика Ф.Н. Чернышева (ЦНИГР музей) хранятся 12 коллекций, собранных им в период 1957–1964 гг. Это руды и вмещающие породы бериллиевых, вольфрамовых, полиметаллических, золоторудных месторождений Урала, Казахстана, Карелии, Алтая, Забайкалья, Приморья и Северо-Востока СССР, а также рудных месторождений Чехословакии, Японии и США, всего около 600 образцов. Образцы поступали в музей и позже, в 1990-х годах, когда Д.В. Рундквист уже не работал в институте.

## МИХАИЛ НИКОЛАЕВИЧ ГОДЛЕВСКИЙ И ЕГО МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

**Криволицкая Н.А.**<sup>1</sup> (nakriv@mail.ru), **Сидорова Е.В.**<sup>2</sup>  
(sidorova.evgenia2011@yandex.ru), **Колбанцев Л.Р.**<sup>3</sup> (Leonid\_Kolbantsev@vsegei.ru)

<sup>1</sup>Московское отделение. Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, <sup>2</sup>Центральный научно-исследовательский геологоразведочный институт цветных и благородных металлов Санкт-Петербургское отделение. <sup>3</sup>Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А. П. Карпинского

## MIKHAIL GODLEVSKY AND HIS MINERALOGICAL WORKS

**Krivolutskaya N.A.**<sup>1</sup>, **Sidorova E.V.**<sup>2</sup>, **Kolbantsev L.R.**<sup>3</sup>  
Moscow Branch. <sup>1</sup>Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS,  
<sup>2</sup>Central Research Institute of Geological Prospecting for Base and Precious Metals  
Saint Petersburg Branch. <sup>3</sup>Karpinsky Russian Geological Research Institute

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.176>

Михаил Николаевич Годлевский (1902–1984) принадлежит к замечательной плеяде выпускников Ленинградского Горного института наряду с академиками Д.С. Коржинским, В.С. Соболевым, членом-корреспондентом О.Д. Левицким и другими. Имя М.Н. Годлевского менее известно, чем его титулованных соратников, в силу трагических жизненных обстоятельств, в результате которых он 15 лет провел в немецких и советских лагерях. Но по уровню дарования и вкладу в развитие геологии, особенно в теорию магматического рудообразования, Михаил Николаевич не уступает своим выдающимся коллегам.

Михаил Николаевич был дипломированным минералогом, состоял доцентом Ленинградского горного института с 1931 г. по 1938 г. по кафедре минералогии, возглавляемой профессором А.К. Болдыревым, а после ареста последнего был заведующим этой кафедры до ухода на фронт 3 июля 1941 г. Одновременно все эти годы М.Н. Годлевский работал в ЦНИГРИ (с 1939 г. ВСЕГЕИ), где возглавлял Минералогическую секцию. Он опубликовал курс кристаллографии (Годлевский, 1932), и главу «Окислы и гидроокислы» в учебнике коллектива авторов – А.Г. Бетехтина, А.К. Болдырева и др. (1934 г.). М.Н. Годлевский делал регулярные обзоры новейшей литературы по минералогии и кристаллографии (1932–1940), часто в соавторстве с А.В. Немиловой, используя свое знание пяти языков. В 1937 г. М.Н. Годлевский был избран в Совет Всесоюзного минералогического общества, а затем – его почетным членом (1976 г.).

В довоенный период М. Н. Годлевский исследовал Индерские месторождения боратов в Казахстане. В этой работе проявились черты геолога-энциклопедиста: Михаил Николаевич сначала детально описал известные на тот момент на Индере минералы бора – гидроборацит, улесит, иньоит, колеманит и другие, а также открыл новые минералы – курнаковит, метагидроборацит (позже утвержденный как индерборит, открытый ранее В.И. Семеновой в 1940 г.). Но Михаил Николаевич никогда не ограничивался только изучением минералов. Им была составлена карта распространения минеральных ассоциаций и сделан вывод об образовании борной минерализации. Как подчеркивал сам М.Н. Годлевский, «генезис – это реконструкция процессов фазообразования, которые привели к существующей геологической ситуации» (Годлевский, 1937). Первоначально он составил генеральную схему образования месторождения, базирующуюся на геологических данных по истории

развития региона, где выделены четыре принципиально важных этапа. Затем он реконструировал процесс образования главного минерала месторождения – гидроборацита, отмечая, что «вопрос о генезисе гидроборацита ранних генераций, несомненно, является одним из наиболее спорных вопросов для Индера». В дальнейшем (Годлевский, 1938) Михаил Николаевич разделил все парагенезисы боратов на равновесные и неравновесные и проанализировал поля их устойчивости, используя представления Д.С. Коржинского (Коржинский, 1936) о вполне подвижных и инертных компонентах при метасоматозе. В результате разработанная ранее схема получила физико-химическое обоснование. Таким образом, базируясь на минералогических данных, М.Н. Годлевский решил вопросы генезиса борных руд очень логично.

Попад в 1947 г. в Норильский район в результате репрессий, М.Н. Годлевский оказался связан с ним на всю жизнь. Анализ творчества Михаила Николаевича за этот период представляет собой непростую задачу: в силу статуса заключенного многие его работы были анонимными; осложняется дело и общей секретностью многих материалов по Норильску. Наиболее полная картина может быть получена только с использованием фондовых материалов, а также его неопубликованной докторской диссертации, состоящей из четырех томов, включающих 1300 страниц текста и 300 иллюстраций. Михаил Николаевич впервые описал интрузив Норильск 1, с которым тогда были связаны основные запасы никеля и платиноидов. Им охарактеризованы все разновидности пород, встреченные на месторождении. Огромное внимание он уделил изучению состава порообразующих минералов на столике Федорова. Несмотря на «домикрозондовую эпоху» проведения исследований, им получены очень точные составы оливинов, пироксенов и плагиоклазов, подтвержденные позже с помощью микрорентгеноструктурного анализа. Михаил Николаевич дал характеристику главным рудным минералам, выделив несколько генераций каждого. Он подчеркивал отличия состава норильских руд от руд других подобных месторождений мира (только в Норильске медь преобладает над никелем:  $Cu:Ni = 2:1$ ) и наличие в них большого количества редких и рассеянных элементов, особенно платиноидов, образующих много самостоятельных фаз. Систематическая работа в Норильском районе на протяжении многих лет (1947–1957 гг.) позволила М.Н. Годлевскому накопить богатый фактический материал по геологии района и сульфидных месторождений, который и лег в основу генетической концепции формирования магматических руд, связанных с базитовым магматизмом Сибирской платформы (Годлевский, 1968).

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 22-27-00387).*

### **Список литературы**

Годлевский М. Н. Краткий курс кристаллографии. Пособие для ВТУЗов, техникумов и заочного обучения в 2-х томах. Л. М. : Георазведиздат. 1932. 60 с.

Годлевский М.Н. Очерки по минералогии боратовых месторождений Индерского района// ЗВМО. 1937. Ч. 66. № 2. с.315–344.

Годлевский М.Н. Анализ парагенезисов, наблюдаемых в Индерских месторождениях//ЗВМО. 1938. Ч. 67. Вып.1. с. 18–30.

Годлевский М.Н. Магматические месторождения // Генезис эндогенных рудных месторождений. М. 1968. с. 7–83.

Коржинский Д. С. Подвижность и инертность компонентов при метасоматозе // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1936. № 1. С. 35–60.



М.Н. Годлевский. 1932 г.

АРХИВ ВИМСа ПО КОЛЛЕКЦИЯМ «БЕРИЛЛИЕВЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ РОССИИ И СТРАН СНГ», ОЦИФРОВАННЫЙ И.И. КУПРИЯНОВОЙ. ЕГО ДОСТОИНСТВА И ПРОБЛЕМЫ

**Куприянова И.И.** (kuprijan@aha.ru), **Кувшинова Л.А.** (laklik04@yandex.ru),  
**Кувшинова К.А.** (kaelmo@yandex.ru), **Клименцова Н.И.** (niknik@yandex.ru)  
Московское отделение.

VIMS ARCHIVE BY COLLECTIONS "BERYLLIUM DEPOSITS OF RUSSIA AND CIS COUNTRIES", DIGITIZED BY I.I.KUPRIYANOVA. ITS ADVANTAGES AND AND PROBLEMS

**Kupriyanova I.I., Kuvshinova L.A., Kuvshinova K.A., Klimenkova N.I.**  
Moscow Branch.

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.177>

Начиная с 1956 г., в ВИМСе группой сотрудников под руководством А.И. Гинзбурга и Н.П. Заболотной проводились широкомасштабные исследования бериллиевых месторождений и рудопроявлений по всей территории Советского Союза. В результате были собраны обширные коллекции, характеризующие вещественный состав руд, окolorудные метасоматиты, вмещающие породы и магматические комплексы месторождений всех генетических и промышленных типов, обнаруженных на территории Евразии.

Коллекции представлены двумя, неравнозначными по объему частями: 1) компактные коллекции в литотеке, дающие общее представление о месторождении, и 2) рабочие коллекции, включающие каменный материал, который характеризует руды, минералы и породы месторождений во всем их многообразии по простираанию и в вертикальном разрезе и предоставляет возможность дальнейших углубленных исследований.

Коллекции являются уникальными и, как правило, невосполнимыми, так как значительная часть каменного материала отобрана по ныне отработанным горизонтам и блокам или собрана в процессе дорогостоящих геологоразведочных работ, которые не могут быть повторены.

В настоящее время есть монография (Куприянова, 2011), в которой обобщен опыт многолетнего изучения месторождений бериллия на территории России и стран СНГ и оцифрован архивный материал. Оцифрованный архив представляет собой большой объем информации (около 700 МБ) и состоит из 39 папок, в которых содержится 463 файла. Был выполнен огромный объем работы на высокопрофессиональном уровне по сбору, сопровождающей коллекции документации (полевых книжках, журналах образцов, графических материалах), по установлению места хранения материальной части коллекции (хранилища, шкафы, лотки, коробки) и по сбору результатов минералого-геохимических и физических методов исследования.

Целью постановки работ по созданию банка данных служит сохранение накопленной за многие годы информации, в современной, удобной для использования форме.

Практически, оцифрованный архив представляет собой профессионально подготовленный материал для цифровой трансформации, которая шла параллельно на этом материале в тесном контакте специалиста в области изучения минералогии и IT-специалиста, что отражено в печатных работах (Кувшинова, 2015, 2015, 2017). Однако, ввиду стихийной оцифровки материала, проводимой, как правило, для решения

локальных задач, архив, оцифрованный в различных приложениях (\*.txt, \*.doc, \*.xls, \*.dbf, и т.д.) в табличной, таксонной или описательной форме носит «лоскутный» характер. В данной работе рассмотрена проблема трансформации «лоскутного» оцифрованного архива в электронный фонд пользования и на его основе создание поисковой системы.

### **Список литературы**

Куприянова И.И., Шпанов Е.П. Бериллиевые месторождения России // М.: ГЕОС. 2011. 353 с.

Лариса А. Кувшинова, К.А. Кувшинова, Н.И. Клименцова. Макет реализации поисковой системы для научной информации // Софийская инициатива «Сохранение минерального разнообразия» Доклады, София. 2015. С. 79–88.

Лариса А. Кувшинова, К.А. Кувшинова, Н.И. Клименцова. Концепция поисковой системы для научной информации // Софийская инициатива «Сохранение минерального разнообразия» Доклады, София. 2015. С. 89–92.

Лариса А. Кувшинова, К.А. Кувшинова, И.И. Куприянова, Н.И. Клименцова. Модель фактографической поисковой системы для коллекционных и архивных материалов в эпоху цифровизации // Софийская инициатива «Сохранение минерального разнообразия» Доклады, София. 2017. С. 87–92.

КОЛЛЕКЦИЯ ФОРМ ВЫДЕЛЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ АГРЕГАТОВ В СОБРАНИИ  
ГЕОЛОГИЧЕСКОГО МУЗЕЯ ИМ.А.А. ШТУКЕНБЕРГА КФУ

**Нуриева Е.М., Петрова Р.Д.**

Казанское отделение. Казанский (Приволжский) федеральный университет,

COLLECTION OF FORMS OF SEPARATION OF MINERAL AGGREGATES IN THE  
COLLECTION OF THE GEOLOGICAL MUSEUM NAMED AFTER  
A.A.STUCKENBERG KFU

**Nurieva E.M., Petrova R.D.**

Kazan Branch. Kazan (Volga Region) Federal University

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.178>

В собрании Геологического музея им.А.А. Штукенберга КФУ находятся обширная коллекция минералов и горных пород, которая собиралась с 1804 года – начала создания Казанского университета, при большом внимании попечителей Казанского университета. Значительная часть сохранившихся старинных образцов закупалась в 1833 году у А.Б.Кеммерера и с 1840 года до 1896 года в фирмах А. Кранца и Ф.Кранца (Каталог образцов руд и полезных ископаемых, 1898; Штукенберг, 1901). Минералы размещены в нескольких экспозициях: по регионам России, в соответствии с кристаллохимической классификацией (со всего мира), по классификации Е.Ю. Киевленко. Отдельная экспозиция посвящена формам выделения минеральных агрегатов. Она включает в себя темы: закономерные сростания кристаллов минералов, незаконномерные сростки кристаллов (друзы и щетки), лучистые агрегаты, округлые агрегаты (секреции, конкреции и оолиты); натечные агрегаты; дендритные формы; псевдоморфозы и параморфозы (Бетехтин, 2008; Григорьев, Жабин, 1975; Мокиевский, 1983; Егоров-Тисменко, 2005).

Закономерные сростания кристаллов минералов представляют

- параллельные сростки кристаллов аметиста (Швеция), кварца (Казахстан); берилла (Франция), кальцита (Селезия, Польша);
- эпитаксические сростания кристаллов рутила в гематите (Швейцария);
- двойниковые сростания кристаллов минералов, в том числе: двойники прорастания магнетита, пирита, ставролита, карлсбадских двойников ортоклаза, двойников флюорита по шпинелевому закону; двойники сростания гипса «ласточкин хвост», японский двойник кварца, коленчатые двойники рутила, тройники арагонита, хризоберилла.

В собрании Геологического музея сохранилась коллекция цветных картонных моделей двойниковых сростаний минералов, закупленных в разные годы в минералогическом магазине А. Кранца и Ф. Кранца и сохранивших оригинальные этикетки. Они аналогичны моделям, представленным в коллекции кристаллографических моделей Берлин ([https://commons.wikimedia.org/wiki/Category:Crystallographic\\_Model\\_Collection\\_Berlin;](https://commons.wikimedia.org/wiki/Category:Crystallographic_Model_Collection_Berlin;))

Незакономерные сростки кристаллов минералов – это друзы кристаллов серы, целестина, «гипсовые розы», кальцита из месторождений Европы и России. Лучистые агрегаты включают в себя образцы арагонита, десмина, малахита, кианита и «турмалиновые солнца». Округлые агрегаты – это секреции натролита и мориона; конкреции пиритов, халькопиритов и барита; оолиты кальцита («гороховый камень»). Натечные агрегаты кальцита, малахита и гётита. Дендритные формы представлены образцами самородного серебра (Фрайберг, Норвегия и Гарц) и дендритами марганца на доломите (Германия).

Псевдоморфозы, параморфозы, фитоморфозы образуют отдельную экспозицию. В процессе систематического описания запасных фондов Геологического музея КГУ им А.А. Штукенберга выяснилось, что музей располагает многочисленными экспонатами разнообразных природных псевдоморфоз (Нуриева, Лопатин, 2008). Большая часть образцов, очевидно, была приобретена в годы организации Казанского Императорского университета и его Минералогического Кабинета в частности. Судя по старинным этикеткам, экспонаты псевдоморфоз поставлялись в университет из известных коллекционных фирм Кранца и Верта (Германия), Дамона (Англия), Небеля и Вендлера (Австрия). Из наиболее наглядных и представительных псевдоморфоз, имеющих в экспозиции Геологического музея можно отметить следующие: псевдоморфозы превращения или изменения, вытеснения или замещения, контурные, футляровидные псевдоморфозы (периморфозы), биоморфозы, фитоморфозы и зооморфозы. Частным случаем псевдоморфоз превращения являются параморфозы. Примерами параморфоз являются образцы, полученные из Уральской конторы Кржижановского, ложных кристаллов ромбического борацита по кубическому борациту из Ганновера (Люнебург) размером  $0.8 \times 0.9 \times 0.6$  см; ложных кристаллов  $\alpha$ -кварца по  $\beta$ -кварцу; образцы кальцита по арагониту с включениями желтой самородной серы из Джирженти (Сицилия); ложных кристаллов кианита (дистена) по андалузиту из Лизенга (Тироль) и др.

Коллекция форм выделения минеральных агрегатов Геологического музея им. А.А. Штукенберга КФУ востребована на занятиях по различным геологическим дисциплинам со студентами бакалавриата ИГиНГТ КФУ, юными геологами и на экскурсиях с посетителями музея. Собрание Геологического музея им.А.А. Штукенберга КФУ, зародившееся в XIX веке и регулярно пополняемое новыми поступлениями минеральных агрегатов, является источником преемственности научных знаний и представлений о минералах и минеральных агрегатах, растущих в недрах Земли.

### Список литературы

- Бетехтин А.Г. Курс минералогии. М. КДУ, 2008. 736 с.
- Григорьев Д.П., Жабин А.Г. Онтогенез минералов (индивиды). М. Изд-во «Наука», 1975. 339 с.
- Егоров-Тисменко Ю.К. Кристаллография и кристаллохимия: учебник М.: КДУ, 2005, 592 с.
- Каталог образцов руд и других полезных ископаемых Коллекция геологического музея Императорского Казанского университета, Казань, Типография Императорского университета, 1898 г.
- Мокиевский В.А. Морфология кристаллов: методическое руководство. Л. Недра, 1983. 295.
- Нуриева Е.М. Псевдоморфозы в Геологическом музее имени А.А. Штукенберга Казанского государственного университета / Е. М. Нуриева, О. Н. Лопатин // Ученые записки Казанского государственного университета. Серия: Естественные науки. 2008. Т. 150. № 1. С. 191–198.
- Штукенберг А.А. Материалы для истории минералогического и геологического кабинетов Императорского Казанского университета (1805–1865). Казань, Типография Императорского университета. 1901
- [https://commons.wikimedia.org/wiki/Category:Crystallographic\\_Model\\_Collection\\_Berlin;\\_solids\\_on\\_blue](https://commons.wikimedia.org/wiki/Category:Crystallographic_Model_Collection_Berlin;_solids_on_blue)

## СОХРАННОСТЬ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ КОЛЛЕКЦИЙ И УНИКАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ

**Плечов П.Ю.** (pplechov@gmail.com)

Московское отделение. Минералогический музей им. А.Е.Ферсмана РАН

## PRESERVATION OF SCIENTIFIC RESEARCH COLLECTIONS AND UNIQUE SPECIMENS

**Plechov P.Yu.**

Moscow Branch. Fersman Mineralogical Museum

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.179>

Обширные геологические и минералогические работы, проводимые на территории РФ и других стран на протяжении многих десятилетий сопровождались сбором ценнейшего научного материала. Небольшая часть этого материала сохранилась в федеральных и территориальных музеях, часть безвозвратно пропала в 1990-е годы, но еще очень значительная часть существует в виде рабочих коллекций в научных институтах и у отдельных исследователей. Необходимость системной работы с этими коллекциями очевидна, так как неизбежная смена научно-исследовательских поколений ежегодно приводит к утрате информации о десятках тысяч образцов, повторный отбор которых зачастую невозможен.

В докладе будет показан опыт Минералогического музея им. А.Е.Ферсмана РАН по системной работе с научно-исследовательскими и уникальными образцами. Было принято, что образцы в МинМузее РАН относятся к четырем различным категориям, у каждой из которых есть специфические условия учета и хранения: 1) основной фонд, 2) материалы временного хранения, 3) научно-исследовательский фонд (далее НИФ) и 4) рабочие коллекции.

Основной фонд МинМузея РАН является неотъемлемой частью государственной части музейного фонда РФ. К материалам временного хранения относятся образцы, полученные МинМузеем РАН, но еще не внесенные в основной фонд решением экспертно-фондово-закупочной комиссии (далее ЭФЗК). С такими образцами проводится работа по их чистке, препарации, составлению описаний, а в некоторых случаях – дополнительные минералогические исследования. Цель этих работ – подготовка и достаточная атрибуция образцов для обоснованного решения ЭФЗК.

Рабочие коллекции содержат образцы и препараты, необходимые для научных исследований сотрудников Музея. Эти рабочие коллекции собираются сотрудниками в ходе полевых экспедиций Музея или другими способами. Рабочие коллекции хранятся в рабочих помещениях и лабораториях Музея. Каждый сотрудник ведет самостоятельный учет образцов своей рабочей коллекции. При прекращении трудовой деятельности сотрудника, рабочая коллекция поступает в распоряжение Музея. В этом случае коллекция вначале просматривается ответственными сотрудниками на предмет включения отдельных уникальных образцов в основной фонд Музея, а затем на предмет включения в НИФ Музея. Оставшиеся после этого образцы сокращаются.

НИФ Музея содержит образцы и препараты для проведения научно-исследовательских работ как сотрудниками Музея, так и внешними исследователями. Он пополняется за счет рабочих коллекций, а также за счет централизованного сбора, обмена научным материалом, передаче образцов в НИФ различными физическими и юридическими лицами. В НИФ могут быть включены материалы временного хранения

в случае отрицательного решения ЭФЗК о включении в основной фонд Музея. В некоторых случаях, в НИФ могут быть включены образцы, списанные решением ЭФЗК из основного фонда по каким-либо причинам (например, частичное разрушение). При выявлении в НИФ образцов, представляющих интерес для включения в основной фонд Музея, эти образцы передаются по акту в материалы временного хранения для подготовки к ЭФЗК. Их учет, хранение, порядок проведения научных исследований, а также хранение полученной информации осуществляются по правилам, установленным приказами директора и внутренними правилами Музея.

Описанный выше подход позволил организовать систематическую работу со всеми категориями минералогических образцов. За два года (2021–2022) в основной фонд поступило 1433 образца, а НИФ пополнился 1072 образцами и препаратами. Особенно можно выделить работу с метеоритным веществом, в ходе которой через НИФ прошло 82 различных метеорита. Поступающее в музей вещество (подозрение на метеорит) регистрируется в научно-исследовательском фонде, а затем оно изучается и диагностируется. Обнаруженные при этой работе новые метеориты регистрируются в международной базе данных и, после присвоения уникального имени, передаются в основной фонд Музея. При этом, препараты (шлифы и шашки) остаются в научно-исследовательском фонде и доступны для дополнительных исследований. Среди зарегистрированных нами метеоритов встречаются и уникальные, например, железный метеорит Оротукан (вес 555 кг, найден в Магаданской области), углистые хондриты NWA12590 и NWA14914, уреилит NWA13125 и др. Также основной фонд Музея был расширен за счет образцов метеоритных минералов-эндемиков (добреелит, кушироит, гроссманиит, гексамолибден и др.).

В Музее была обнаружена и документирована старая шлифотека (1373 шлифа), которая создавалась и поддерживалась Музеем в 1946-1986 годах, а также аншлифы, отборки минералов, данные выполненных анализов. Принципы наполнения старой шлифотеки (лучшие рабочие материалы, шлифы из образцов основного фонда и т.д.) очень похожи на те принципы, которые мы используем сейчас. Отличия заключаются в современных типах препаратов и методах исследования, а также в возможности поддержания электронных каталогов. МинМузей РАН заинтересован в кооперации с научно-исследовательскими организациями по вопросам сохранения научно-исследовательских коллекций и уникальных образцов для нынешнего и будущих поколений исследователей. Наиболее актуальным направлением кооперации может быть организация эталонных коллекций по уникальным минералогическим объектам, изученным коллективами институтов за последние десятилетия. Музей готов к методической и технической поддержке этой работы.

## АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абдрахманов И.А., 4  
Авдонцева М.С., 249, 274  
Агаханов А.А., 259  
Азовскова О.Б., 209  
Акбарпуран Хайяти С.А., 6  
Аксенов С.М., 313  
Алексеев В.И., 8, 11  
Алексеев И.В., 8  
Андрианов В.А., 11  
Аникин Л.П., 19  
Анисимов Р.Л., 53  
Анисимова Г.С., 251  
Аносова М.О., 98  
Аносова О.А., 313  
Антонов А.В., 106  
Антошкина А.И., 190  
Астахова И.С., 217  
Асхабов А.М., 253  
Афанасьев В.П., 10, 325  
Ащепков И.В., 27  
Бабушкина М.С., 48  
Баданина И.Ю., 128  
Базай А.В., 165  
Байкина А.С., 255  
Бакшеев И.А., 11  
Балицкий В.С., 257  
Балтыбаев Ш.К., 53, 102  
Барнс С. Дж., 114  
Бахтин А.И., 219, 235  
Белозерова О.Ю., 36, 38, 299  
Белозёрова О.Ю., 57  
Белоконева Е.Л., 323  
Беляева Т.В., 142  
Бенкен К.А., 297  
Березин А.В., 63, 65  
Берзин С.В., 13  
Бондарева О.Н., 342  
Борздов Ю.М., 59  
Борисов А.С., 255, 331  
Боровикова Е.Ю., 313, 315  
Боровкова Н.В., 239  
Бортников Н.С., 44  
Бочаров В.Н., 48, 262, 274, 283, 287  
Бритвин С.Н., 15, 21  
Брусницын А.И., 17  
Бубликова Т.М., 257  
Бубнова Т.П., 194  
Булавинцева И.В., 340  
Булатов В.А., 128  
Булах М.О., 19  
Буравлева Ю.А., 198  
Бураков Б.Е., 264  
Буханова Д.С., 161  
Бушнева Т. Д., 333  
Ванштейн Б.Г., 63  
Варламов Д.А., 307  
Васильев А.Л., 338  
Васильев А.Н., 333  
Васильев Е.А., 4, 11, 104, 106, 227  
Верещагин О.С., 17, 21, 215, 259, 262, 327  
Ветошкина О.С., 200  
Вигасина М.Ф., 51, 259  
Вирюс А.А., 91  
Власенко Н.С., 21, 274, 335  
Власов Д.Ю., 204, 211, 213, 215  
Войтин А.А., 128  
Волков А.С., 281, 323  
Воронкова В.С., 208  
Гавриленко В.В., 57  
Галанкина О.Л., 75  
Гаматаев И.И., 202  
Гатина Э.Н., 261  
Гембицкая И.М., 4  
Герасимов Б.Б., 108, 110, 138  
Гильбрихт С., 114  
Глазов А.И., 344  
Глазунова М.Ю., 165, 184  
Глухов Ю.В., 152  
Годель Б.М., 114  
Гойчук О.Ф., 23, 303  
Горелова Л.А., 259, 262, 327  
Горячев Н.А., 112  
Гребенникова А.А., 112  
Гридчина В.М., 307  
Гриценко Ю.Д., 114, 259  
Гроховский В.И., 13  
Грязнова Д.В., 165, 169, 303  
Гульбин Ю.Л., 4, 6  
Гуржий В.В., 206, 264, 291, 311  
Даувальтер В.А., 167  
Даувальтер М.В., 167  
Дедушенко С.К., 259  
Демина Л.А., 242  
Денисов Д.Б., 167  
Детков Д.Г., 171  
Димитрова О.В., 281, 323  
Дирксен А., 106  
Доброшевский К.Н., 112  
Докучиц Э.Ю., 57  
Дугушкина К.А., 13  
Дымшиц А.М., 25  
Дэмбэрэл С., 13  
Евдокимов Ф.А., 202  
Екименкова И.А., 11  
Ерофеев А.Е., 163  
Ефанова Л.И., 116

Жданова Л.Р., 266  
 Жегунов П.С., 142, 272  
 Житова Е.С., 142, 262, 268, 270, 272, 274, 335  
 Журавлев А.И., 118, 138  
 Задоя А.И., 255  
 Зарубина Е.С., 313  
 Захарченко Е.С., 315  
 Зедгенизов Д.А., 227  
 Зеленская М.С., 204, 211  
 Зинченко В.Н., 27  
 Золотарев А.А., 73, 249, 268, 274  
 Золотарев А.А. мл., 208, 249, 270, 272, 274, 335  
 Зубехина Б.Ю., 264  
 Зубкова Н.В., 51  
 Иванов А.И., 118  
 Иванов А.С., 27, 120  
 Иванов М.А., 221, 342  
 Иванов М.С., 118  
 Иванова Л.А., 346  
 Иващенко О.В., 171  
 Игуменцев К.В., 285  
 Изатулина А.Р., 204, 206  
 Исаенко С.И., 100, 276  
 Искрина А.В., 315  
 Кадикова И.Ф., 231  
 Кайгородова Е.Н., 122  
 Калашников А.О., 184  
 Калашникова Г.О., 165, 169  
 Калашникова С.А., 287  
 Канева Е.В., 57, 223, 278, 337  
 Кардашевская В.Н., 251  
 Каримова О.В., 231, 280  
 Карташов П.М., 122  
 Касаткин А.В., 249, 251, 264, 268  
 Каюков А.Е., 171  
 Кирюхина Г.В., 281  
 Кислов Е.В., 67, 225, 235  
 Клепиков И.В., 297  
 Клименцова Н.И., 353  
 Ковалев В.Н., 315  
 Ковалев С.Г., 30  
 Ковалев С.С., 30  
 Ковалевский В.В., 32  
 Ковальчук Н.С., 116  
 Козина Н.В., 144  
 Козликин М.Б., 244  
 Козырева И.В., 87  
 Козьменко О.А., 71  
 Колбанцев Л.Р., 348, 350  
 Колмаков Ю.В., 124  
 Компанченко А.А., 184  
 Кондратьева Л.А., 251  
 Кондрикова А.П., 114  
 Коноплева Н.Г., 23  
 Конышев А.А., 173  
 Копылова А.Г., 21  
 Копылова Ю.О., 283  
 Корекина М.А., 285  
 Корнеев А.В., 198, 206, 211  
 Корняков И.В., 287, 311  
 Королёв А.Э., 34  
 Кортаев А.В., 217  
 Корякина А.В., 126  
 Котельников А.Р., 91  
 Котельникова Е.Н., 207, 208  
 Котенко Т.А., 69  
 Котова О.Б., 175, 177  
 Кох С.Н., 244  
 Кошлякова Н.Н., 19  
 Кржижановская М.Г., 283, 289  
 Кривовичев С.В., 1, 249, 268, 274, 287, 290, 291, 303, 335  
 Криволицкая Н.А., 350  
 Кротова А.А., 231  
 Крук А.Н., 71  
 Крючкова Л.Ю., 208  
 Кувшинова К.А., 353  
 Кувшинова Л.А., 353  
 Кузьмин А.В., 315  
 Кузьмина М.А., 206  
 Кулик Н.А., 244  
 Купорев И.В., 291  
 Куприянова И.И., 353  
 Купчиненко А.Н., 272  
 Куранов Г.Л., 198  
 Кутырев А.В., 142  
 Лавров О.Б., 194  
 Лазарев А.Ф., 124  
 Лебедева М.И., 181  
 Лебеденко А.В., 297  
 Левин Б., 293, 295  
 Левицкий В.И., 36, 38  
 Левицкий И.В., 36, 38  
 Левочская Д.В., 163  
 Левченко Е.Н., 179  
 Левченко Я.В., 231  
 Леонова Л.В., 190, 209  
 Лепеха С.В., 227  
 Лешуков С.И., 104  
 Лисенкова Ю.Ю., 229  
 Лиханов И.И., 40, 42  
 Лобзова Р.В., 229, 231, 233  
 Логинова П.С., 223  
 Лоскутов Е.Е., 118  
 Любимцева Н.Г., 44  
 Магазина Л.О., 229  
 Майорова Т.П., 116  
 Макеев Б.А., 152, 200

Малич К.Н., 128  
Мамонтова С.Г., 299  
Мамыкина М.Е., 46  
Марин Ю.Б., 8, 48  
Масленникова Т.П., 261  
Межуева А.А., 280  
Мигдисова Н.А., 77, 98  
Милютин В.В., 169  
Митичкин М.А., 57  
Мокрушин А.В., 130  
Молчанов В.П., 132  
Морозов Г.Г., 106  
Морозов Р.С., 285  
Морозова Е.А., 229  
Москалёва С.В., 161  
Мотов А.П., 134  
Мочалов А.Г., 136  
Мудровская Н.В., 309  
Мурыгин А.М., 217  
Назарова М.А., 272  
Назарчук Е.В., 266, 301, 319  
Некипелова А.В., 244  
Некрасов А.Н., 257  
Нестола Ф., 251  
Никитина Л. П., 48  
Николаев А.Г., 219, 235, 237  
Николаева Э.В., 104  
Новигатский А.Н., 144  
Новоцадов С.Л., 321  
Нуждаев А.А., 270, 272  
Нуриева Е.М., 219, 235, 237, 355  
Ожогина Е.Г., 177, 181, 196  
Округин А.В., 118, 138  
Осипов А.С., 184  
Павлушин А.Д., 140  
Пальянов Ю.Н., 59  
Пальянова Г.А., 142  
Паникоровский Т.Л., 165, 169, 303  
Панкратов В., 337  
Панкратова В., 337  
Панкрушина Е.А., 13  
Папынов Е.К., 169  
Пархачева К.Г., 152  
Пастухович А.Ю., 13  
Паутов Л.А., 259  
Пахомовский Я.А., 169, 184, 303  
Пахотин С.А., 242  
Пеков И.В., 19, 51, 262  
Пенделяк Р.Н., 75, 104  
Перова Е.Н., 17  
Петракова М.Е., 53  
Петров Д.А., 239  
Петрова Р.Д., 355  
Пискунова Н.Н., 305  
Плашил Я., 251  
Плечов П.Ю., 357  
Плотинская О.Ю., 126  
Поволоцкий А.В., 283  
Понарядов А.В., 175, 186  
Пономарева Н.И., 48  
Попов Г.Н., 221  
Попов М.П., 237, 242  
Попова Т.В., 55  
Портнягин М.В., 81  
Потапов С.С., 188  
Потехина Н.В., 262  
Прокофьев В.Ю., 321  
Проскурнин В.Ф., 48  
Радомская Т.А., 57, 223, 278, 337  
Рассомахин М.А., 274  
Расцветаева Р.К., 307  
Рейхард А.Г., 144  
Рейхард Л.Е., 144  
Реутский В.Н., 59  
Родина О.А., 215  
Рождествина В.И., 61, 309  
Романов А.А., 184  
Румянцева Н.А., 63  
Саблуков С.М., 146  
Саблукова Л.И., 146  
Савичев А.Н., 285  
Сазанова К.В., 211  
Салдин В.А., 152  
Салимгараева Л.И., 65, 75  
Самаркина Н.К., 311  
Самбуров Г.О., 169, 303  
Сандимиров С.С., 167  
Сейкора И., 251  
Сергеев С.А., 65, 221  
Сергушин А.В., 242  
Сереткин Ю.В., 142  
Сеткова Т.В., 257, 313, 315  
Сидорова Е.В., 350  
Сийдра О.И., 255, 329, 331  
Симаков С.К., 148  
Симакова Ю.С., 152, 190  
Синопальников Н.И., 67  
Сироткин А.Н., 48  
Скублов С.Г., 75  
Сластников В.В., 150  
Служеникин С.Ф., 114  
Слуковский З.И., 167  
Смирнов С.З., 69  
Смоленский В.В., 11  
Смольянинова В.Н., 231  
Смыслов С.А., 171  
Соболев А.О., 134  
Сокерин М.Ю., 152  
Сокерина Н.В., 152  
Сокол А.Г., 71

Сокол Э.В., 244  
Соколов А.Р., 106  
Соколов Е.П., 251  
Соколова А.Н., 171  
Соловьева А.Д., 73  
Сорока Е.И., 209  
Специус З.В., 120  
Спивак А.В., 313, 315  
Спиридонов Э.М., 154  
Спиридонов Э.М., 157  
Стегницкий Ю.Б., 148  
Степанов В.А., 159  
Степанов В.С., 55  
Степенщиков Д.Г., 140, 317  
Стецкая Е.В., 75  
Столбов Н.М., 48  
Столбова В.П., 246  
Сущевская Н.М., 77, 98  
Тагирова Я.Г., 266, 319  
Тимина Т.Ю., 69  
Тимонина Н.Н., 79  
Тимофеева М.Н., 169  
Титков С.В., 321  
Тихомирова Т.М., 233  
Тобелко Д.П., 81  
Товпенец Т.Ю., 32  
Топникова А.П., 323  
Третьякова Л.И., 83, 85  
Угапьева С.С., 325  
Удоратина О.В., 87  
Уляшев В.В., 100  
Устинов В.Н., 75, 104  
Федоров В.Г., 124  
Филенко Р.А., 192  
Филиппов А.С., 144  
Филь З., 21  
Фомин А.В., 184  
Франк-Каменецкая О.В., 198, 204, 206, 213,  
215, 327  
Фролов К.В., 313  
Фролов П.В., 194  
Хамдард Н., 89  
Ханшванг Т., 338  
Хасанова Н.М., 235, 237  
Хмельницкая М.О., 21  
Хозяинов М.С., 196  
Чаркин Д.О., 331  
Чебыкин Н.С., 13  
Чевычелов В.Ю., 91  
Черкашин Е.А., 25  
Чернышова И.А., 215, 259, 327  
Чернятьева А.П., 165  
Чесноков Ю.М., 338  
Чуканов Н.В., 51, 307  
Чэнь Ж., 329  
Шадрин Г.В., 331  
Шарипова А.А., 30  
Шарьгин В.В., 93, 95  
Шванская Л.В., 333  
Швейгерт П.Е., 161  
Шевелева Р.М., 270, 272, 335  
Шевченко Б.А., 215  
Шевченко С.С., 221  
Шендрик Р.Ю., 57, 223, 278, 337  
Шиенг Сан, 175  
Шиловских В.В., 142, 272, 287, 335  
Ширяев А.А., 338  
Шишкина Т.А., 77, 98  
Шкода Р., 251  
Шонвельд Л., 114  
Штенберг М.В., 285  
Шубин И.И., 67  
Шуйский А.С., 87  
Шумилова Т.Г., 100  
Шуньков М.В., 244  
Щербаков В.Д., 51  
Щипцов В.В., 194  
Юдовская М.А., 114  
Юргенсон Г.А., 192  
Юрченко А.В., 102  
Ягудина Л.Д., 219, 235, 237  
Якич Т.Ю., 163  
Яковенчук В.Н., 165, 303  
Якубович О.В., 136, 281  
Якушина О.А., 181, 196, 202  
Янсон С.Ю., 204  
Япаскурт В.О., 19

## AUTHOR INDEX

- Abdrakhmanov I.A., 4  
Afanasiev V.P., 10, 325  
Agahanov A.A., 259  
Akbarpuran Haiyati S.A., 6  
Aksenov S.M., 313  
Alekseev I.V., 8  
Alekseev V.I., 8, 11  
Andrianov V.A., 11  
Anikin L.P., 19  
Anisimov R.L., 53  
Anisimova G.S., 251  
Anosova M.O., 98  
Anosova O.A., 313  
Antonov A.V., 106  
Antoshkina A.I., 190  
Ashchepkov I.V., 27  
Askhabov A.M., 253  
Astakhova I.S., 217  
Avdontceva M.S., 249, 274  
Azovskova O.B., 209  
Babushkina M.S., 48  
Badanina I.Yu., 128  
Baikina A.S., 255  
Bakhtin A.I., 219, 235  
Baksheev I.A., 11  
Balitsky V.S., 257  
Baltybaev Sh.K., 53, 102  
Barnes S.J., 114  
Bazai A.V., 165  
Beliaeva T.V., 142  
Belokoneva E.L., 323  
Belozerova O.Yu., 36, 38, 57, 299  
Benken K.A., 297  
Berezin A.V., 63, 65  
Berzin S.V., 13  
Bocharov V.N., 48, 262, 274, 283, 287  
Bondareva O.N., 342  
Borisov A.S., 255, 331  
Borovikova E.Yu., 313, 315  
Borovkova N.V., 239  
Bortnikov N.S., 44  
Borzdov Y.M., 59  
Britvin S.N., 15, 21  
Brusnitsyn A.I., 17  
Bublikova T.M., 257  
Bubnova T.P., 194  
Bukhanova D.S., 161  
Bulakh M.O., 19  
Bulavintseva I.V., 340  
Burakov B.E., 264  
Buravluova Y.A., 198  
Bushneva T.D., 333  
Charkin D.O., 331  
Chebykin N.S., 13  
Chen R., 329  
Cherkashin E.A., 25  
Chernyatieva A.P., 165  
Chernyshova I.A., 215, 259, 327  
Chesnokov Yu.M., 338  
Chevychelov V.Yu., 91  
Chukanov N.V., 51, 307  
Dauvalter M.V., 167  
Dauvalter V.A., 167  
Dedushenko S.K., 259  
Demberel S., 13  
Demina L.A., 242  
Denisov D.B., 167  
Detkov D.G., 171  
Dimitrova O.V., 281, 323  
Dirksen A., 106  
Dobroshevskiy K.N., 112  
Dokuchits E.Yu., 57  
Dugushkina K.A., 13  
Dymshits A.M., 25  
Efanova L.I., 116  
Ekimenkova I.A., 11  
Erofeev A.E., 163  
Evdokimov F.A., 202  
Fedorov V.G., 124  
Fihl Z., 21  
Filenko R.A., 192  
Filippov A.S., 144  
Fomin A.V., 184  
Frank-Kamenetskaya O.V., 198, 204, 206, 213, 215, 327  
Frolov K.V., 313  
Frolov P.V., 194  
Galankina O.L., 75  
Gamataev I.I., 202  
Gatina E.N., 261  
Gavrilenko V.V., 57  
Gembitskaya I.M., 4  
Gerasimov B.B., 108, 110, 138  
Gilbricht S., 114  
Glazov A.I., 344  
Glazunova M.Yu., 165, 184  
Glukhov Yu.V., 152  
Godel B.M., 114  
Gorelova L.A., 259, 262, 327  
Goryachev N.A., 112  
Goychuk O.F., 23, 303  
Grebennikova A.A., 112  
Gridchina V.M., 307  
Gritsenko Yu.D., 114, 259

Grokhovsky V.I., 13  
 Gryaznova D.V., 165, 169, 303  
 Gulbin Yu.L., 4, 6  
 Gurzhiy V.V., 206, 264, 291, 311  
 Hainschwang T., 338  
 Hamdard N., 89  
 Igumentsev K.V., 285  
 Isaenko S.I., 100, 276  
 Iskrina A.V., 315  
 Ivanov A.I., 118  
 Ivanov A.S., 27, 120  
 Ivanov M.A., 221, 342  
 Ivanov M.S., 118  
 Ivanova L.A., 346  
 Ivaschenkova O.V., 171  
 Izatulina A.R., 204, 206  
 Janson S. Yu., 204  
 Kadikova I. F., 231  
 Kaigorodova E.N., 122  
 Kalashnikov A.O., 184  
 Kalashnikova G.O., 165, 169  
 Kalashnikova S.A., 287  
 Kaneva E.V., 57, 223, 278, 337  
 Kardashevskaya V.N., 251  
 Karimova O.V., 231, 280  
 Kartashov P.M., 122  
 Kasatkin A.V., 249, 251, 264, 268  
 Kayukov A.E., 171  
 Khasanova N.M., 235, 237  
 Khmel'nitskaya M.O., 21  
 Khozyainov M.S., 196  
 Kiriukhina G.V., 281  
 Kislov E.V., 67, 225, 235  
 Klepikov I.V., 297  
 Klimenkova N.I., 353  
 Kokh S.N., 244  
 Kolbantsev L.R., 348, 350  
 Kolmakov Y.V., 124  
 Kompanchenko A.A., 184  
 Kondratieva L.A., 251  
 Kondrikova A.P., 114  
 Konopleva N.G., 23  
 Konyshev A.A., 173  
 Kopylova A.G., 21  
 Kopylova Yu.O., 283  
 Korekina M.A., 285  
 Korneev A.V., 198, 206, 211  
 Korniyakov I.V., 287, 311  
 Korolev A.E., 34  
 Korotaev A.V., 217  
 Koryakina A.V., 126  
 Koshlyakova N.N., 19  
 Kotelnikov A.R., 91  
 Kotelnikova E.N., 207, 208  
 Kotenko T.A., 69  
 Kotova O.B., 175, 177  
 Kovalchuk N.S., 116  
 Kovalev S.G., 30  
 Kovalev S.S., 30  
 Kovalev V.N., 315  
 Kovalevski V.V., 32  
 Kozina N.V., 144  
 Kozlikin M.B., 244  
 Kozmenko O.A., 71  
 Kozyreva I.V., 87  
 Krivolutskaya N.A., 350  
 Krivovichev S.V., 1, 249, 268, 274, 287, 290,  
 291, 303, 335  
 Krotova A.A., 231  
 Kruk A.N., 71  
 Kryuchkova L.Yu., 208  
 Krzhizhanovskaya M.G., 283, 289  
 Kulik N.A., 244  
 Kupchinenko A.N., 272  
 Kuporev I.V., 291  
 Kupriyanova I.I., 353  
 Kuranov G.L., 198  
 Kuttyrev A.V., 142  
 Kuvshinova K.A., 353  
 Kuvshinova L.A., 353  
 Kuz'mina M.A., 206  
 Kuzmin A.V., 315  
 Lavrov O.B., 194  
 Lazarev A.F., 124  
 Lebedenko A.V., 297  
 Lebedeva M.I., 181  
 Leonova L.V., 190, 209  
 Lepekha S.V., 227  
 Leshukov S.I., 104  
 Levchenko E.N., 179  
 Levchenko Ya.V., 231  
 Levin B., 293, 295  
 Levitskiy I.V., 36, 38  
 Levitskiy V.I., 36, 38  
 Levochskaya D.V., 163  
 Likhanov I.I., 40, 42  
 Lisenkova Y.Y., 229  
 Lobzova R.V., 229, 231, 233  
 Loginova P.S., 223  
 Loskutov E.E., 118  
 Lyubimtseva N.G., 44  
 Magazina L.O., 229  
 Makeev B.A., 152, 200  
 Malitch K.N., 128  
 Mamontova S.G., 299  
 Mamykina M.E., 46  
 Marin Yu.B., 8, 48  
 Maslennikova T.P., 261  
 Mayorova T.P., 116  
 Mezhueva A.A., 280

Migdisova N.A., 77, 98  
 Milyutiv V.V., 169  
 Mitichkin M.A., 57  
 Mochalov A.G., 136  
 Mokrushin A.V., 130  
 Molchanov V.P., 132  
 Morozov G.G., 106  
 Morozov R.S., 285  
 Morozova E.A., 229  
 Moskaleva S.V., 161  
 Motov A.P., 134  
 Mudrovskay N.V., 309  
 Murygin A.M., 217  
 Nazarchuk E.V., 266, 301, 319  
 Nazarova M.A., 272  
 Nekipelova A.V., 244  
 Nekrasov A.N., 257  
 Nestola F., 251  
 Nikitina L.P., 48  
 Nikolaev A.G., 219, 235, 237  
 Nikolaeva E.V., 104  
 Novigatsky A.N., 144  
 Novochadov S.L., 321  
 Nurieva E.M., 219, 235, 237, 355  
 Nuzhdaev A.A., 270, 272  
 Okrugin A.V., 118, 138  
 Osipov A.S., 184  
 Ozhogina E.G., 177, 181, 196  
 Pakhomovskii Ya.A., 169, 184, 303  
 Pakhotin S.A., 242  
 Palyanov Y.N., 59  
 Palyanova G.A., 142  
 Panikorovskii T.L., 165, 169, 303  
 Pankratov V., 337  
 Pankratova V., 337  
 Pankrushina E.A., 13  
 Papynov E.K., 169  
 Parkhacheva K.G., 152  
 Pastukhovich A.Yu., 13  
 Pautov L.A., 259  
 Pavlushin A.D., 140  
 Pekov I.V., 19, 51, 262  
 Pendeliak R.N., 104  
 Pendelyak R.N., 75  
 Perova E.N., 17  
 Petrakova M.E., 53  
 Petrov D.A., 239  
 Petrova R.D., 355  
 Piskunova N.N., 305  
 Plášil J., 251  
 Plechov P.Yu., 357  
 Plotinskaya O.Yu., 126  
 Ponariadov A.V., 175, 186  
 Ponomareva N.I., 48  
 Popov G.N., 221  
 Popov M.P., 237, 242  
 Popova T.V., 55  
 Portnyagin M.V., 81  
 Potapov S.S., 188  
 Potekhina N.V., 262  
 Povolotsky A.V., 283  
 Prokofiev V.Yu., 321  
 Proskurnin V.F., 48  
 Radomskaya T.A., 57, 223, 278, 337  
 Rassomakhin M.A., 274  
 Rastsvetaeva R.K., 307  
 Reikhard A.G., 144  
 Reutsky V.N., 59  
 Reykhard L.Ye., 144  
 Rodina O.A., 215  
 Romanov A.A., 184  
 Rozhdestvina V.I., 61, 309  
 Rumyantseva N.A., 63  
 Sablukov S.M., 146  
 Sablukova L.I., 146  
 Saldin V.A., 152  
 Salimgaraeva L.I., 65  
 Salimgarayeva L.I., 75  
 Samarkina N.K., 311  
 Samburov G.O., 169, 303  
 Sandimirov S.S., 167  
 Savichev A.N., 285  
 Sazanova K.V., 211  
 Schonveld L., 114  
 Schweigert P.E., 161  
 Sejkora J., 251  
 Sergeev S.A., 65, 221  
 Sergushin A.V., 242  
 Seryotkin Yu.V., 142  
 Setkova T.V., 257  
 Setkova T.V., 313, 315  
 Shadrin G.V., 331  
 Sharipova A.A., 30  
 Sharygin V.V., 93, 95  
 Shcherbakov V.D., 51  
 Shchiptsov V.V., 194  
 Shendrik R.Yu., 57, 223, 278, 337  
 Shevchenko B.A., 215  
 Shevchenko S.S., 221  
 Sheveleva R.M., 270, 272, 335  
 Shilovskikh V.V., 142, 272, 287, 335  
 Shiryaev A.A., 338  
 Shishkina T.A., 77, 98  
 Shiyong Sun, 175  
 Shtenberg M.V., 285  
 Shubin I.I., 67  
 Shuisky A.S., 87  
 Shumilova T.G., 100  
 Shunkov M.V., 244  
 Shvanskaya L.V., 333

Sidorova E.V., 350  
 Siidra O.I., 255, 329, 331  
 Simakov S.K., 148  
 Simakova Y.S., 152, 190  
 Sinopalnikov N.I., 67  
 Sirotkin A.N., 48  
 Škoda R., 251  
 Skublov S.G., 75  
 Slastnikov V.V., 150  
 Slukovskii Z.I., 167  
 Sluzhenikin S.F., 114  
 Smirnov S.Z., 69  
 Smolensky V.V., 11  
 Smolyaninova V.N., 231  
 Smyslov S.A., 171  
 Sobolev A.O., 134  
 Sokerin M.Yu., 152  
 Sokerina N.V., 152  
 Sokol A.G., 71  
 Sokol E.V., 244  
 Sokolov A.R., 106  
 Sokolov E.P., 251  
 Sokolova A.N., 171  
 Soloveva A.D., 73  
 Soroka E.I., 209  
 Spetsius Z.V., 120  
 Spiridonov E.M., 154, 157  
 Spivak A.V., 313, 315  
 Stegnitsky Yu.B., 148  
 Stepanov V.S., 55  
 Stepanov V.A., 159  
 Stepenshchikov D.G., 140, 317  
 Stetskaya E.V., 75  
 Stolbov N.M., 48  
 Stolbova V.P., 246  
 Sushchevskaya N.M., 77, 98  
 Tagirova Y.G., 266, 319  
 Tikhomirova T.M., 233  
 Timina T.Yu., 69  
 Timofeeva M.N., 169  
 Timonina N.N., 79  
 Titkov S.V., 321  
 Tobelko D.P., 81  
 Topnikova A.P., 323  
 Tovpenets T.Yu., 32  
 Tretiakova L.I., 83, 85  
 Udoratina O.V., 87  
 Ugapeva S.S., 325  
 Ulyashov V.V., 100  
 Ustinov V.N., 75, 104  
 Vanshtein B.G., 63  
 Varlamov D.A., 307  
 Vasilev E.A., 4, 11, 104, 106, 227  
 Vasiliev A.L., 338  
 Vasiliev A.N., 333  
 Vereshchagin O.S., 17, 21, 215, 259, 262, 327  
 Vetoshkina O.S., 200  
 Vigasina M.F., 51, 259  
 Viryus A.A., 91  
 Vlasenko N.S., 21, 274, 335  
 Vlasov D.Yu., 204, 211, 213, 215  
 Volkov A.S., 281, 323  
 Voronkova V.S., 208  
 Voytin A.A., 128  
 Yagudina L.D., 219, 235, 237  
 Yakich T.Yu., 163  
 Yakovenchuk V.N., 165, 303  
 Yakubovich O.V., 136, 281  
 Yakushina O.A., 181, 196, 202  
 Yapaskurt V.O., 19  
 Yudovskaya M.A., 114  
 Yurchenko A.V., 102  
 Yurgenson G.A., 192  
 Zadoya A.I., 255  
 Zakharchenko E.S., 315  
 Zarubina E.S., 313  
 Zedgenizov D.A., 227  
 Zelenskaya M.S., 204, 211  
 Zhdanova L.R., 266  
 Zhegunov P.S., 142, 272  
 Zhitova E.S., 142, 262, 268, 270, 272, 274, 335  
 Zhuravlev A.I., 118, 138  
 Zinchenko V.N., 27  
 Zolotarev A.A., 73, 249, 268, 274  
 Zolotarev A.A. Jr, 208, 249, 270, 272, 274, 335  
 Zubekhina B.Yu., 264  
 Zubkova N.V., 51

## СОДЕРЖАНИЕ

<i>Кривовичев С.В.</i> В.И. Вернадский и современная минералогия (к 160-летию со дня рождения) .....	1
Общие вопросы минералогии. Минеральные ассоциации и процессы минералообразования. Минералы – индикаторы петро- и рудогенеза. ..	4
Минералогические критерии прогнозирования и оценки месторождений стратегического минерального сырья.....	104
Технологическая и экологическая минералогия .....	165
Органическая минералогия и биоминералогия .....	198
Природный камень в искусстве и архитектуре. Археоминералогия. Минералогия камнесамоцветного сырья и геммология.....	217
Минералогическая кристаллография и кристаллохимия. Новые минералы.....	249
История науки. Минералогические музеи и коллекции. Опыт преподавания минералогии .....	340
Авторский указатель.....	359