## SOFIA INITIATIVE "MINERAL DIVERSITY PRESERVATION"

# X International Symposium MINERAL DIVERSITY RESEARCH AND PRESERVATION

# СОФИЙСКАЯ ИНИЦИАТИВА "СОХРАНЕНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО РАЗНООБРАЗИЯ"

# Х Международный симпозиум МИНЕРАЛЬНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И СОХРАНЕНИЕ

EARTH AND MAN NATIONAL MUSEUM

4, Cherny vruh Blvd., 1421 Sofia, Bulgaria 14-16 OCTOBER 2019

НАЦИОНАЛЬНЫЙ МУЗЕЙ "ЗЕМЛЯ И ЛЮДИ"

бул. "Черни връх" 4, София 1421, Болгария 14-16 ОКТЯБРЬ 2019

© Национальный музей "Земля и люди", София, 2020 ISSN - 1313-9231

## 20 ЛЕТ СОФИЙСКОЙ ИНИЦИАТИВЫ СОХРАНЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО РАЗНООБРАЗИЯ – ИТОГИ

### МИХАИЛ МАЛЕЕВ

Президент Организационного комитета симпозиума

Фонд Земля и люди; maleevm@abv.bg

Уважаемые коллеги минералоги – профессиональные и любители! Уважаемые гости! Дорогие друзья!

Трудно поверить, что мы в десятый раз собираемся в Софии под крышей музея "Земля и люди» в желании приобщить нашу любовь к камням к усилиям людей построить справедливое общество, называемое Устойчивым развитием (УР), в котором люди будут жить в гармонии с природой и между собой. Я хочу поблагодарить всех вас за постоянство и усилия внести наш минералогический вклад в построении мира новой человеческой цивилизации.

*Устойчивое развитие* – нет более употребляемого сочетания слов в мировом информационном потоке за последние 25 лет.

Устойчивое развитие - нет идеи, которой посвящены больше форумов самого высокого международного уровня за последние 25 лет с соответственными решениями, декларациями, хартами, планами, конвенциями.

*Устойчивое развитие* – ни в одном языке народов мира нет других слов, которые превратились бы в символ мечты и надежды людей для справедливого общества, Рая на Земле.

*Устойчивое развитие* – нет идеи, которая носила бы столько огорчений от несбывшейся мечты и надежд, явившихся на небосводе истории после Саммита Рио,92.

Дорогие друзья, следует ли и нам присоединиться к общему огорчению, что процесс УР не развивается такими темпами, как мы полагали прежде?

Огорчаться можно, но продолжать работу надо, ясно понимая, что сохранение минерального разнообразия (СМР) во всей его полноте можно добиться только на волне всеохватных работ по УР в далеком будущем, но при этом всеми возможными собственными ресурсами следует развивать и углублять инициативу, которую можно называть более близким горнякам термином "Минералогическая рекультивация" месторождений.

Какие основные итоги за 20 лет можно отметить?

- В известной степени достигнута концептуальная завершенность инициативы СМР состоящая в основном постулате УР о равных правах поколений пользоваться благами Земли для удовлетворения своих разумных потребностей. Наряду с основным постулатом Устойчивого развития сформулировано ряд смыслов и понятий собирать, изучать и сохранять минералы, близких для восприятия обществом.

- Коллекционирование минералов и работа минералогических музеев оценивается обществом как важная уникальная природоохранная деятельность.

- Авторитет коллекционеров и музеев как место хранения миниатюрных фрагментов исчезнувшей природы утверждается.

- В переживаемые смутные времена, когда любому музею, государственному или частному грозят ликвидация и бездумные трансформации, их связь с новой цивилизационной парадигмой устойчивого развития служили убедительной защитой от разных посягательств.

- В научных и учебных институциях формируются структуры сохранения научных коллекций.

- Сами минералоги – профессиональные и любители, работая по Софийской инициативе, приобщились к всеохватной идее устойчивого развития.

- Коллекционированиеминералов и рынок минералов расширяются, достигая гигантских размеров.

- В общих природоведческих музеях формируются отделы "минералогии".

- Усилиям вписать сохранение минерального разнообразия в структуры сохранения природного наследства и У.Р. сулит в будущем заботы о СМР на государственном и надгосударственном уровнях.

- Целенаправленная работа по СМР продолжает быть долей отдельных энтузиастов.

- Расширилось смысловое значение СМР, как поиском новых смыслов, так и расширением и углублением существующих. Наиболее существенные из них следующие:

- Камни единственные свидетели истории Земли и основной объект ее познания.

- На каждом камне записана его собственная история, которую возможно познать.

- Красота камня, доставляет несравнимое эстетическое чувство.

- Камни имеют собственное энергетическое поле, в котором живет человек.

- Камни сыревая первооснова человеческой цивилизации.

- Камни оказывают несравнимое эмоциональное воздействие на человека. Существуют "Люди камня".

- Коллекционные минералы – эстетические и научные сами по себе представляют огромную материальную ценность формирующую рынок минералов.

- Научные коллекции минералов – условие воспроизводства знания о минералах.

- Кристаллы минералов – исторически первые цветы вселенной.

- Культурно-исторический смысл камня.

- Камни формируют духовную среду человека своей красотой и культурно-историческим смыслом.

Какие основные препятствия СМР, которые нужно преодолеть?

- Недостаточно высокая культура коллекционирования, отсутствие каталогов, этикеток, архивных документов к коллекциям.

- Традиционное разбазаривание коллекций после кончины ее собственника или структурных перемен и ликвидации горно-добывающих предприятий.

- Отсутствие действенных механизмов защиты коллекций от посягательств даже служителей, обязанных заботиться и охранять ее.

- Недостаточная популяризация и информационное обеспечение, позволяющие доступ к минеральным коллекциям исследователей.

- Отсутствие возможности ее долговечного хранения и доступа к ней заинтересованных исследователей.

- Мощная современная техника в горно-добывающих предприятиях, препятствующая работе исследователей и коллекционеров.

- Затруднительный доступ исследователей и коллекционеров в частных горнодобывающих предприятиях.

Какие из действий по СМР кажутся наиболее эффективными, дающими возможность развивать инициативу в современных трудных условиях?

Хотел бы обратить внимание на несколько:

- Всячески содействовать сохранению существующих музеев от попыток их фактической ликвидации через приватизацию и реорганизации. Укреплять солидарность "Людей камня".

- Повысить культуру коллекционирования через популяризацию лучших примеров современными информационными методами.

- Не допускать разбазаривания частных коллекций после кончины их создателя, в той же степени и ведомственных коллекций при всевозможных реорганизациях.

- Проявлять активность, инициативу и личный пример для формирования в музеях и ВУЗ-ах фондов научных коллекций.

- Общими согласованными усилиями разработать типовые эталоны нормативных документов по научным коллекциям и предложить для всеобщего пользования.

Как выглядит сегодняшнее состояние работы на фоне будущей завершенности Софийской инициативы СМР? Замечательный пример, который мы рассмотрим для наших целей дает интерпретация молодого Владимира Вернадского христианства по знаменитой картине Альбрехта Дюрера "Четыре апостола" от 1526 г., сохраняемой в старой мюнхенской пинакотеке. Интерпретация дана в личном письме от 29.01.1889 г. его супруге Наталии Егоровне.

Божественная истина христианства воспринимается и выражается через образы каждого из апостолов Йоан, Петр, Павел и Марк различным способом.

- Формулировка божественной великой идеи, выражающей правильный божественный путь жизни (Йоан).

- Ее частичное осмысливание и выражение понятиями близкими для восприятия обществом (Петр).

- Создание политической организации под знаменем идеи (Павел).

-Реализация через принуждение, инквизицию и уничтожение всего, которое не соответствует ней (Марк).

Перейду к нашему вопросу о СМР.

- Формулировка великой идеи УР – «Будущие поколения имеют равные права с нынешним пользоваться благами Матери Земли для удовлетворения своих разумных потребностей».

- Ее частичное осмысливание для целей СМР через раскрытие смыслов Софийской инициативы и их развитие и углубление.

- Создание организации под знаменем идеи – в будущем, пока отдельные энтузиасты – коллекционеры минералов и музейные работники.

- Реализация через принуждение – в будущем.

Нам следует решить следующий вопрос.

При обстановке бурных перемен всей планетарной организации, когда общество не созрело духовно для новой цивилизации УР, а старый путь развития ведет к неминуемой гибели существующей порочной потребительской цивилизации, уничтожающей самативе коллег – идти к заветной цели справедливого общества разными путями, сохраняя генеральное направление определяемое любовью к людям и к Матери Земли, стараясь чтобы наш ежедневный жизненный путь соответствовал великой конечной цели.

В заключении хотел бы пригласить вас все вместе поблагодарить самых преданных нашей общей инициативе коллег Аню Г. Турчкову и Игоря В. Пекова, неотменно активно участвующих во всех десять симпозиумов СМР в Софии.

В еще большей степени мы благодарны преданным организаторам всех симпозиумов Светлане Енчевой, Петко Петрову и Милене Христовой.

Желаю успешной работы и новых успехов всем вам, дорогие коллеги и друзья!

# СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ МЕСТНОЙ ЛЕТУЧЕЙ ЗОЛЫ

#### АЛЕКСАНДЪР НИКОЛОВ

#### Институт минералогии и кристалографии, БАН, София, drsashko@imc.bas.bg

**Abstract.** The geopolymers are inorganic polymers synthesized by the reaction of an aluminosilicate powder with alkali hydroxide or silicate solution. They posses superior properties like good mechanical strength, chemical resistance, thermal resistance and possibility of utilization of industrial waste materials In the present study thermal properties of geopolymer prepared from local coal fly ash (TPP Maritza) was examined. The geopolymer pastes was synthesized using potassium hydroxide and sodium water glass. At 180<sup>th</sup> day sample was heated to 400, 800 and 1150 °C. Density, volume change, water absorption and compressive strength were measured before and after the heat exposure. The density of the prepared fly-ash geopolymers are relatively low compared to conventional cement pastes. The high water absorption suggests well developed porosity. Heating to 400 °C lead to significant shrinkage and decrease of the compressive strength. Further heating to 800 °C and 1150 °C showed increase in mechanical properties accompanied with high volume changes.

Резюме. Геополимеры представляют собой неорганические полимеры, синтезируемые реакцией алюмосиликатного порошка с раствором гидроксида щелочного металла или силиката. Геополимеры обладают превосходными свойствами, такими как хорошая механическая прочность, химическая стойкость, термическая стойкость и возможность утилизации промышленных отходов. В настоящем исследовании были изучены термические свойства геополимера, приготовленного из местной угольной летучей золы (ТЭС Марица). Геополимерные пасты были синтезированы с использованием гидроксида калия и натриевого жидкого стекла. На 180-й день образец нагревали до 400, 800 и 1150 °С. Плотность, изменение объема, водопоглощение и прочность на сжатие, измеряли до и после воздействия тепла. Плотность получаемых геополимеров зольной пыли относительно низкая по сравнению с обычными цементными пастами. Высокое водопоглощение предполагает хорошо развитую пористость. Нагрев до 400 °С приводит к значительной усадке и снижению прочности на сжатие. Дальнейшее нагревание до 800 °С и 1150 °С показало увеличение механических свойств, сопровождаемое большими уменьшениями объема.

#### Введение

Геополимеры представляют собой неорганические материалы, образованные щелочной или кислотной активацией глинозема и кремнеземсодержащего материала посредством процесса поликонденсации, в котором тетраэдрический кремнезем и глинозем связаны путем обмена атомами кислорода. Геополимеры являются продуктом реакции между порошковым сырьем и раствором активатора. Концептуальная модель процесса геополимеризации включает следующие стадии: растворение алюмосиликатного предшественника, видообразование, равновесие, гелеобразование, реорганизация, полимеризация и упрочнение (Duxson et. al, 2007). Затвердевший геополимер характеризуется рентгеновской аморфной структурой с широким ореолом между 25-40 20 ° (Davidovits, 2008). Многие исследования показали, что геополимеры обладают высокой прочностью на сжатие (Nugteren et al., 2009), хорошей кислотостойкостью (Bakharev, 2005; Song et al., 2005) и хорошей огнестойкостью (Bakharev, 2006). Эти превосходные характеристики делают геополимер перспективной потенциальной альтернативой для портландцемента в гражданском строительстве. В то время как обычный портландцемент разрушается и резко теряет прочность при температуре выше 400 °C (Xiao & König, 2004), геополимер обладает отличной стойкостью к повышенной температуре. Barbosa & MacKenzie (2003) сообщили о геополимерах, имеющих термическую стабильность до 1300 °C. Сырьем могут быть различные недорогие материалы или промышленные побочные продукты, такие как доменный шлак, летучая и донная зола с ТЭС. На территории Болгарии много потенциальных прекурсоров геополимеров (Nikolov, 2019). Недавние исследования показали свойства геополимера на основе местного сырья, такого как метакаолин (Nikolov, 2018), природный цеолит (Nikolov & Rostovsky, 2017; Nikolov et al., 2017), медный шлак (Nikolov et al., 2018), летучая зола (Nikolov & Barbov, 2018).

Летучая зола является побочным продуктом сжигания пылевидного угля, собираемого из дымовых газов угольных электростанций. Типичный диапазон размеров частиц

составляет от 1 до 150 µm. Некоторые частицы летучей золы имеют сферическую форму, что улучшает реологию свежих смесей (Deb et al., 2014). Основная проблема утилизации летучей золы заключается в различном составе различных тепловых электростанций и партид угля. Однако кальциевая летучая зола (класс C) проявляет хорошую пуццолановую активность и была разрешена для использования в обычных смешанных цементах до 55% (CEM II A / B V согласно EN 206-1 (B. S. Institutuin, 2006). С другой стороны, летучая зола класса F оставалась неиспользованно и хранилась на свалках. Это мотивирует ученых к поиску новых приложений. Подробные обзоры геополимеров на основе летучей золы были сделаны Lahoti et al. (2019), Xu & Shi (2018), Gollakota et al. (2019), Paizun (2019).

В Болгарии часть отходов тепловых электростанций (ТЭС) использовалась при строительстве дорог, насыпей и зданий; производство смешанных цементов, бетонов или растворов. Летучая зола болгарских теплоэлектростанций (ТЭС) может быть использована для синтеза микро- и мезопор цеолитов (Barbov & Kalvachev, 2015; Boycheva at al., 2015). Целью настоящего исследования является изучение тепловых свойств геополимеров на основе местной летучей золы.

#### Материалы и методы

Сырьем, использованным в настоящем исследовании, была летучая зола с низким содержанием кальция, класс F согласно ASTM C618-91 (2008), от ТЭС Галабово AES, Болгария. Щелочной отвердитель готовили с использованием твердого КОН, водопроводной воды, раствора силиката натрия моларным соотношением SiO<sub>2</sub> / Na<sub>2</sub>O = 2,98.

Рентгенограммы были получены с использованием Bruker D-2 Phaser с геометрией Брэгга-Брентано с использованием источника Си Ка.

Дифференциальную сканирующую калориметрию и термогравиметрию (ДСК/ТГ) проводили на SETSYS2400, SETARAM, в следующих условиях: диапазон температур от 20 до 1200 °C, в атмосфере статического воздуха, со скоростью нагрева 10 °C/min и macca образца 10-15 mg.

Плотность рассчитывали путем измерения объема кубического образца с помощью цифрового штангенциркуля в 4 местах каждого измерения. Прочность на сжатие измеряли на трех образцах куба (3,17х3,17х3,17 mm) в каждой серии при скорости увеличения нагрузки 2400 N/s.

#### Результаты

Характеристика предшественника. Химический состав использованной летучей золы представлен в таблице 1. Летучая зола содержит минеральные фазы: кварц, плагиоклаз, гематит, ангидрит. Аморфная фаза представлена широким ореолом от 15 до 25 °θ (Фигура 1).

Таблина 1. Хими	ический состав л	етучей золы	Галабово AES.	опрелелен по	XRF (%)
raconinga rerinnin			I WIWOODO I ILD	определен по	<b>m</b> ( / v )

SiO <sub>2</sub>	$Al_2O_3$	CaO	$K_2O$	MgO	$Fe_2O_3$	Na <sub>2</sub> O	$TiO_2$	MnO	$P_2O_5$	$SO_3$
46.18	24.73	8.42	1.58	2.36	10.39	1.43	0.67	0.08	0.10	4.04



Фигура 1. Рентгеновская дифрактограмма летучей золы, используемой для синтеза геополимеров. Q - кварц, P - плагиоклаз, H - гематит, A - ангидрит

Синтез геополимеров. Рецепт серии для синтеза образцов обозначеных сокращением FFA был выбран из предыдущего исследования, где он показал наилучшие характеристики (серия B1 в исследовании Nikolov & Barbov, 2018). Молярный состав раствора активатора был SiO<sub>2</sub> / M<sub>2</sub>O = 0,70; H<sub>2</sub>O / M<sub>2</sub>O = 10, и его готовили растворением 26,7 g гранул КОН в 19,2 g воды и 50 g силиката натрия (на 100 g летучей золы). Активатор и летучаю золу гомогенизировали в течении 2 min с помощью механической мешалки и выливали в стальные формы. Геополимеры упрочнились в полиэтиленовых пакетах в лабораторных условиях. Образцы были извлечены по течению 3 дней.

Дифференциальную сканирующую калориметрию и термогравиметрию. Для того чтобы сначала проанализировать термохимические реакции, которые происходят во время термической обработки, были проведены измерения. приготовленного геополимера. Результаты показали эндотермический пик при 92 °C, связанный с потерей адсорбированной воды, сопровождающейся потерей массы на 8,32%. Эндотермический пик около 440 °C, вероятно, связан с дегидроксилизацией частично гидратированного геополимера. Небольшой эндотермический пик наблюдается около 573 °C, связанный с превращением кварца, содержащегося в предшественнике. При температуре выше 1000 °C наблюдается постепенная кристаллизация левцита, связанная с широким пиком при 1160 °C.



Фигура 2. Кривые ДСК/ТГ для геополимера на основе летуче золы (FFA)

Нагрев до 1150 °С. На 180-й день образцы нагревали в муфельной печи до 400, 800 и 1150 °С (обозначены FFA400, FFA800, FFA1150) с температурным изменением 5 °С/тіп и выдержке 1 часа при максимальной температуре. Произошло изменение цвета, вызванное окислением железа. Плотность, изменение объема, водопоглощение и прочность на сжатие измеряли до и после термического воздействия. Результаты показаны в Таблице 2. Наблюдалась значительная усадка, и объем образцов уменьшался на 13,94% для нагретых образцов до 1150 °С. Плотность полученных геополимеров летучей золы относительно низкая по сравнению с обычными цементными пастами (1,78 g/cm<sup>3</sup> (Николов, 2018)). Высокое водопоглощение предполагает хорошо развитую пористость. Нагрев до 400 °С приводит к значительной усадке и снижению прочности на сжатие с 7,1 МРа до 3,9 МРа. Испарение поглощенной воды вызывает внутренние напряжения, приводящие к образованию трещин. Дальнейшее нагревание до 800 °С и 1150 °C показало увеличение прочность на сжатие до 11,4 МРа, которое сопровождалось большими изменениями объема.



Фигура 3. Слева: муфельная печь; справа: образцы сверху вниз FFA, FFA400, FFA800, FFA1150

	Плотность, (g/cm <sup>3</sup> )	Δ Обем, (%)	Впитывание воды, (%)	Прочность на сжатие, (MPa)
FFA	1.15		20	7.1±0.3
FFA400	1.22	-4.52	26.09	3.9±0.4
FFA800	1.23	-11.24	25.72	8.7±0.4
FFA1150	1.27	-13.94	24.89	11.4±1.1

Таблица 2. Физические свойства приготовленных и нагретых геополимеров

#### Заключение

Геополимер на основе летучей золы AES Гълъбово в Болгарии характеризовался относительно низкой плотностью (1,15 g/cm<sup>3</sup>) и высоким водопоглощением (20%). Нагрев до 400 °C приводит к значительному снижению прочности на сжатие, сопровождаемому уменьшением объема. Дальнейший нагрев до 800 °C и 1150 °C показал увеличение механических свойств до 11,4 MPa. Однако поведение геополимера на основе летучей золы при повышенных температурах показало многообещающий потенциал. Автор предлагает добавить на несколько процентов более химически активный предшественник, такой как метакаолин, для усиления и стабилизации свойств.

Выражение признательности: результаты этой работы были достигнуты при выполнении проекта, финансируемого Национальным научным фондом Болгарии по контракту № DM17 / 3. Автор хотел бы поблагодарить за помощь коллегам ИМК-БАН: Л. Цветанову — XRF; 3. Делчеву - ДСК/ТГ; проф. Б. Шивачеву за эксперименты с печами; Л. Димитрову перевод.

#### ЛИТЕРАТУРА

Николов, А., "Геополимери на основа естествен зеолит за приложение в строителството. Състав, структура, свойства", София, 2018.

ASTM C618-91, "Standard Specification for Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use as Mineral Admixture in Portland Cement Concrete" 2008.

B. S. Institution, Concrete--complementary British Standard to BS EN 206-1: Specification for Constituent Materials and Concrete. BSI, 2006.

Bakharev, T., "Resistance of geopolymer materials to acid attack" Cem. Concr. Res., vol. 35, no. 4, pp. 658–670, 2005.

**Bakharev, T**., "Thermal behaviour of geopolymers prepared using class F fly ash and elevated temperature curing" Cem. Concr. Res., vol. 36, no. 6, pp. 1134–1147, Jun. 2006.

Barbosa, V. and K. J. D. MacKenzie, "Thermal behaviour of inorganic geopolymers and composites derived from sodium polysialate" Mater. Res. Bull., vol. 38, no. 2, pp. 319–331, 2003.

Barbov, B. and Y. Kalvachev, "Seed-assisted synthesis of nanosized beta zeolite," Comptes rendus l'Académie Bulg. des Sci., vol. 68, no. 8, 2015.

Boycheva, S., D. Zgureva, B. Barbov, and Y. Kalvachev, "Synthetic micro-and nanocrystalline zeolites for environmental protection systems" in Nanoscience Advances in CBRN Agents Detection, Information and Energy Security, Springer, 2015, pp. 443–450.

Davidovits, J., "Geopolymer chemistry and applications," 2008.

**Deb**, **P.**, **P. Nath, and P. K. Sarker**, "The effects of ground granulated blast-furnace slag blending with fly ash and activator content on the workability and strength properties of geopolymer concrete cured at ambient temperature", Mater. Des., vol. 62, pp. 32–39, 2014.

Duxson, P., A. Fernández-Jiménez, J. L. Provis, G. C. Lukey, A. Palomo, and J. S. J. van Deventer, "Geopolymer technology: the current state of the art", J. Mater. Sci., vol. 42, no. 9, pp. 2917–2933, 2007.

Gollakota, A., V. Volli, and C.-M. Shu, "Progressive utilisation prospects of coal fly ash: A review", Sci. Total Environ., vol. 672, pp. 951–989, 2019.

Lahoti, M., K. H. Tan, and E.-H. Yang, "A critical review of geopolymer properties for structural fire-resistance applications" Constr. Build. Mater., vol. 221, pp. 514–526, Oct. 2019.

**Nikolov A., R. Titorenkova, N. Velinov, Z. Delcheva**, "Characterization of a novel geopolymer based on acidactivated fayalite slag from local copper industry", Bulgarian Chemical Communications, Volume 50, Special Issue F, 2018,p. 54–61 Nikolov, A., "Geopolymers based on Bulgarian raw materials – preliminary studies", Int. Sci. J. "Machines, Technol. Mater., vol. XIII, no. 2, pp. 197–199, 2019.

Nikolov, A. and B. Barbov, "Lightweight geopolymer based on fly ash", Rev. Bulg. Geol. Soc., vol. 79, no. part 3, pp. 23–24, 2018.

**Nikolov, A. and I. Rostovsky**, "Sodium-silicate geopolymers based on natural zeolite – clinoptilolite", Comptes Rendus L'Academie Bulg. des Sci., vol. 70, no. 12, 2017.

Nikolov, A., "Geopolymers based on metakaolin – literature review and preliminary studies", 2018.

Nikolov, A., I. Rostovsky, and H. Nugteren, "Geopolymer materials based on natural zeolite", Case Stud. Constr. Mater., 2017.

Nugteren, H., V. C. L. Butselaar-Orthlieb, and M. Izquierdo, "High strength geopolymers produced from coal combustion fly ash", Glob. NEST J., vol. 11, no. 2, pp. 155–161, 2009.

**Paizun, A., M. Fathullah, M. M. A. Abdullah, Z. Shayfull, and F. Tahir**, "A short review on fly ash geopolymer machining: A large gap with bright potential for engineering applications" in AIP Conference Proceedings, 2019, vol. 2129, no. 1, p. 20184.

Song, X., M. Marosszeky, M. Brungs, and R. Munn, "Durability of fly ash based geopolymer concrete against sulphuric acid attack" in Proceedings of the international conference on durability of building materials and components, Lyon, France, 2005, pp. 369–375.

Xiao, J. and G. König, "Study on concrete at high temperature in China - An overview", Fire Saf. J., 2004.

**Xu, G and X. Shi**, "Characteristics and applications of fly ash as a sustainable construction material: A state-of-theart review", Resour. Conserv. Recycl., vol. 136, pp. 95–109, 2018.

## МИНЕРАЛЬНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ ПО СТРАНАМ МИРА (ВОСТОЧНОЕ ПОЛУШАРИЕ) В ГЛАВНОЙ (СИСТЕМАТИЧЕСКОЙ) КОЛЛЕКЦИИ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО МУЗЕЯ ИМ. А.Е. ФЕРСМАНА РАН

#### АЛЕКСАНДР А. ЕВСЕЕВ

#### Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Москва

Систематическая коллекция Минералогического музея им. А. Е. Ферсмана РАН (Москва) отражает систематику минералов - минеральные виды и разновидности, которые сгруппированы по классификации А.А. Годовикова. Наша коллекция на текущий момент насчитывает более 96000 образцов, представляющих около 3800 из более чем 5500 известных в природе минеральных видов. В эту коллекцию подобраны образцы, характеризующие разнообразие видов и разновидностей минералов по составу, морфологии, физическим свойствам, ассоциациям с другими минералами.

В экспозиции музея она занимает центральную часть первой половине зала. Чтобы показать всё разнообразие видов, большинство минералов на ней представлены одним образцом.



Источник и подробнее: <u>https://www.fmm.ru/Систематическая\_коллекция</u>

Географическое распределение ~ более 3100 образцов экспозиции "Систематика минералов" в Минерал. музее им.А.Е. Ферсмана РАН по листам карты мира. Составил: А. Евсеев, 2018.08.29 \\ №1-2; №2 -118; №3-326; №4-67; №5-632; №6 - 54; №7 - 182; №8-62; №9 - 66; №10-19; №1 - 109; №12 - 91; №13 - 137; №14 - 254; №15 - 78; №16 - 8; №17 -34 и т.д \\ В экспозиции "Систематика минералов" в большинстве случаев каждый минерал представлен одним образцом, то есть она отражает и видовое разнообразие минералов по странам и регионам. \\ http://geo.web.ru/druza/m-obr\_min\_FM\_sist\_exp\_180829\_k-33\_1-31.JPG



Страны восточного полушария, представленные в систематической коллекции Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН более чем одной тысячей образцов. Составил А. Евсеев, 2019. \ Countries of the Eastern Hemisphere represented in the systematic collection of the Mineralogical Museum named after A.E. Fersman's more than 1 thousand specimens. \\ http://geo.web.ru/druza/k-33E\_FM\_sist\_strany\_1000obr.jpg

Количество образцов минералов в систематической коллекции Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН по странам восточного полушария (данные на 2014 г., ~ до № 94601)

Австралия - 482	Израиль - 16	Мали - 16	Сьерра Леоне - 4
Австрия - 678	Индия - 234	Марокко - 142	Таджикистан - 2421
Азербайджан - 803	Индонезия - 52	Мозамбик - 32	Танзания -34
Алжир - 88	Иордания - 4	Молдавия -2	Тунис -10
Албания - 3	Иран - 55	Монголия - 659	Туркмения - 488
Ангола - 2	Ирландия - 20	Мьянма - 17	Турция - 57
Антарктида - 16	Исландия - 223	Намибия - 642	Уганда -5
Армения - 364	Испания - 271	Непал - 7	Узбекистан - 835
Афганистан - 82	Италия -266	Нигер -1	Украина - 2786
Белоруссия - 39	Йемен - 4	Нигерия - 6	Филиппины - 1
Бельгия - 123	Казахстан - 6981	Новая Зеландия - 54	Финляндия - 507
Болгария - 401	Камбоджа - 2	Норвегия -1616	Франция - 815
Великобритания - 1567	Камерун - 5	НР Конго -1	Хорватия - 6
Венгрия - 425	Киргизия - 1818	Пакистан - 41	Чад - 4
Вьетнам- 80	Китай - 1543	Польша - 499	Черногория - 1
Габон - 12	Кения -10	Португалия - 36	Чехия - 1816
Гана - 2	Кипр - 7	Россия - 44564	Швейцария - 750
Гвинея - 21	КНДР - 1	Руанда - 82	Швеция - 701
Германия - 4471	Конго (без уточнения) -	Румыния - 814	Шри Ланка - 127
Греция -79	49	Саудовская Аравия -	Экватор. Гвинея - 25
Грузия -1184	Корея (без уточнения) - 7	4	Эстония - 28
Дания (+Гренландия) -	Лаос - 1	Сенегал - 4	Эфиопия - 9
532	Латвия - 12	Сербия - 91	Южн. Африка - 121
ДР Конго - 238	Либерия -1	Сирия - 50	Южн. Корея - 7
Египет - 19	Ливия — 1	Словакия - 455	Япония - 405
Замбия -13	Мадагаскар - 269	Словения - 43	
Зимбабве - 9	Македония - 205	Сомали - 5	
	Малави - 2	Судан - 3?	
	Малайзия 79	Таиланд - 5	

### ЖИДКОСТНАЯ НЕСМЕСИМОСТЬ ВО ФЛЮИДНО-МАГМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ КАК ФАКТОР ПЕТРОГЕНЕЗИСА И РУДООБРАЗОВАНИЯ

# АЛЕКСЕЙ Р. КОТЕЛЬНИКОВ<sup>1</sup>, НАТАЛИЯ И. СУК<sup>1</sup>, ЗОЯ А. КОТЕЛЬНИКОВА<sup>1,2</sup>, ВАЛЕНТИНА С. КОРЖИНСКАЯ<sup>1</sup>

#### <sup>1</sup>Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область, Россия; kotelnik@iem.ac.ru; sukni@iem.ac.ru

<sup>2</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Россия; kotelnik@igem.ac.ru

**Резюме.** Экспериментально исследованы фазовые отношения в системах силикатный расплав – солевой (карбонатный, фосфатный, фторидный, хлоридный) расплав, силикатный расплав I – силикатный расплав II, а также во флюидно-магматических системах в присутствии фторидов щелочных металлов. Исследовано распределение целого ряда рудных элементов (Y, P3Э, Sr, Ba, Ti, Nb, Zr, Ta, W, Mo, Pb, Cs) в процессах жидкостной несмесимости в широком интервале температур 900-1250°С и давления 1–5.5 кбар. Показано, что коэффициенты разделения между несмешивающимися фазами достаточны для концентрирования рудных элементов в количестве, необходимом для генезиса рудных месторождений. Изучены процессы взаимодействия гетерофазного флюида в системе гранит (кварц) – рудный минерал – гетерофазный флюид (Li,Na,K-фторид) при 650–850°С и Р=1 кбар. Показано образование фазы высокощелочного флюидонасыщенного силикатного расплава, концентратора Та и Nb, в результате реакции флюида с породой и рудным имнералами.

**Abstract.** The phase relations were experimentally investigated in systems of silicate melt – salt (carbonate, phosphate, fluoride, chloride) melt, silicate melt I – silicate melt II, as well as in fluid-magmatic systems in the presence of alkali metal fluorides. The distribution of a number of ore elements (Y, REE, Sr, Ba, Ti, Nb, Zr, Ta, W, Mo, Pb, Cs) in liquid immiscibility processes in a wide temperature range of 900–1250°C and pressure of 1–5.5 kbar was studied. It is shown that partition coefficients between immiscible phases are sufficient for the concentration of ore elements in the amount necessary for the genesis of ore deposits. The processes of the interaction of a heterophase fluid in a system of granite (quartz) – ore mineral – heterophase fluid (Li, Na, K-fluoride) at 650–850°C and P = 1 kbar were studied. The formation of a phase of a highly alkaline fluid-saturated silicate melt – a Ta and Nb concentrator – is shown as a result of the reaction of the fluid with the rock and ore minerals.

#### ВВЕДЕНИЕ

Исследование связей петрогенезиса с рудообразованием является одной из ключевых проблем современной геологической науки. Многие ученые двадцатого века активно занимались решением этой проблемы, как со стороны геологов – рудников (В.И.Смирнов, Ю.А.Билибин, И.Я. Некрасов, Г.П.Зарайский и др.), так и со стороны петрологов – геохимиков (А.А.Маракушев, В.И.Коваленко, В.А.Жариков, Ф.Г.Рейф, С.С. Зимин, И.Н.Говоров, А.Е.Рингвуд и др.). Были выполнены колоссальные по объемам исследования теоретические и экспериментальные), во многом обогатившие (полевые, наши представления в отношении связи петро- и рудогенеза (металлогенические провинции, связь магматизма и оруденения, разработка теории метасоматоза, открытие литий-фтористых гранитов, как концентраторов редких элементов, лампроитов Австралии и т.д). Тем не менее, остался нерешенным ряд вопросов. Основным является вопрос о концентрировании рудного вещества (имеются в виду редкие, редкоземельные элементы и ряд халькофильных элементов) до промышленных значений. Практически все предлагаемые процессы кристаллизационная дифференциация, гидротермальная переработка и другие – позволяют повысить концентрации элементов примерно на порядок, при этом остается неясным этап концентрирования элементов до рудных значений, что требует еще 1-2 порядка. Так литийфтористые граниты повышают концентрации тантала до 20-50 ррт, в то время как необходимые рудные составляют 150-300 ррт. Одним из перспективных механизмов концентрации является обогащение рудными элементами при их распределении между сосуществующими жидкими фазами (ликвация). Данный вопрос рассматривался в работах многих выдающихся ученых - петрологов и геохимиков (Ф.Ю. Левинсоном-Лессинг, А.А. Маракушев, Д.С. Коржинский, В.А. Жариков, Э. Редер и др.). К настоящему времени накоплен обширный петрологический и геохимический материал, который свидетельствует о наличии несмесимости в природных расплавах и растворах. Эффект расслоения на две жидкие фазы и распределение компонентов между ними лежит в основе экстракции – одного из самых эффективных методов химической технологии для выделения и концентрирования полезных компонентов. Вопрос связи жидкостной несмесимости с процессами магматизма и рудообразования до сих пор является малоизученным и остается весьма актуальным. Решению этой проблемы посвящены работы, например (Граменицкий, 1986; Маракушев, 1979; Маракушев и др., 1983). При реконструкции процессов рудогенеза возникают следующие, еще не решенные до конца, вопросы: (1) какая фаза ответственна за процесс концентрирования рудного вещества в количествах, соответствующих реальным концентрациям рудных элементов в месторождениях; (2) какие процессы петрогенеза приводят к образованию этой фазы – концентратора рудных материалов; (3) каким образом эволюционировала данная фаза, чтобы в результате образовались рудные парагенезисы (кварцевые жилы с рудными минералами, «апограниты», нефелин – апатитовые руды и т.п.). Целью наших исследований было нахождением ответов на эти вопросы.

#### ФЛЮИДЫ И МАГМАТИЧЕСКИЕ РАСПЛАВЫ

Свойства флюидов при высоких РТ-параметрах определяют их фазовые диаграммы. В природе флюиды представляют собой, в простейшем случае, водно-солевые смеси. Экспериментально фазовые диаграммы исследованы в работах (Валяшко, 1990; Равич, 1974; Bodnar, e.a., 1985). Практически все бинарные водно-солевые системы (важные для петрологии) характеризуются явлением расслоения на две фазы (пар+жидкость, жидкость 1 + жидкость 2). Их диаграммы характеризуются явлениями несмесимости, причем при снижении лавления области гетерофазности имеют тенденцию к росту (вне зависимости от типа системы). Фазы при расслоении имеют различный состав. Как правило, при давлении меньшем 1.5 кбар сосуществуют слабоконцентрованный раствор (C<sub>i</sub> < 1-2 мас.%) и высококонцентрированная фаза (C<sub>i</sub> ≥ 50 мас.%). Как было показано экспериментально, данная высокосолевая фаза практически (в отношении распределения элементов в системах силикатный расплав – солевой расплав) эквивалентна сухому солевому расплаву (Граменицкий и др., 2004; Сук, 2017). Поэтому при декомпрессии флюдно-магматических систем может происходить образование высококонцентрированной фазы солевого расплава. Эта солевая фаза может служить эффективным концентратором рудных элементов.

Другим механизмом образования несмесимости силикатный – солевой расплавы могут являться процессы частичного плавления мантийного вещества в присутствии щелочей и углерода (Шацкий, Литасов, 2015). В данной работе на основании обширного экспериментального материала показана возможность образования карбонатных расплавов в мантийном веществе и возможности миграции этих расплавов в поле температурного градиента и при градиенте давления (механических напряжений). При подъеме мантийного вещества в условиях декомпрессии возможно образование гетерофазных силикатно-солевых Возможно, что следствием таких процессов может объясняться происхождение систем. щелочных карбонатных расплавов в равновесии с силикатными (вулканические лавы Олдоньи-Ленгаи), а также ультращелочные Хибинский и Ловозерский массивы (Маракушев и др., 2010; Сук, 1993, 2007; Сук, 2017).

Сухие силикатные расплавы могут гетерогенизоваться на контрастные по составу фазы. Подобные равновесия были изучены в работах (Григорьев, Искюль, 1937; Roedder, 1978). Однако более интересным в петрологическом плане являются системы расплавов в равновесии с летучими компонентами, детально рассмотренными в работах Жарикова (2005). Из топологии фазовых диаграмм данных систем можно сделать вывод о гетерогенизации водонасыщенных силикатных расплавов в условиях декомпрессии. В пользу этого свидетельствуют наблюдения природных объектов (Yanev, 2003) и наши экспериментальные данные (Котельников и др., 2019; Шаповалов и др., 2019).

Еще одним механизмом, ведущим к гетерогенизации силикатных систем, является кислотно-основное взаимодействие в равновесии конденсированных фаз (расплавов, систем

расплав-минерал, минеральных ассоциаций) с летучими. Это кислотно-основное взаимодействие реализуется в условиях декомпрессии, при гетерогенизации флюидной водно-солевой фазы. В растворах идут процессы гидролиза солей, простейший пример – система H<sub>2</sub>O – NaCl. В растворе протекает реакция:

#### $NaCl + H_2O \leftrightarrow NaOH + HCl$

При условии существования двухфазной среды (пар + жидкость) кислотные компоненты обогащают менее плотные фазы (пар, низкоплотную жидкую фазу), в то время, как щелочные перераспределяются в более плотные (жидкость, расплав). При этом жидкая фаза существенно обогащается щелочными элементами. Экспериментально этот процесс был изучен в работах (Алехин, Вакуленко, 1987; Вакуленко, 1987). Изменение состава жидкой фазы в сторону увеличения содержания щелочных элементов (Na, K) может привести к ретроградному плавлению кристаллических фаз по механизму «метасоматоза как магматического замещения» (Граменицкий и др., 2005). При этом образующаяся щелочная фаза силикатного расплава может экстрагировать ряд редких элементов (Zr, Nb, Ta, Hf и др.).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ РУДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЛИКВИРУЮЩИХ СИСТЕМАХ

1. Системы силикатный расплав – солевой расплав.

Экспериментально исследовано распределение элементов в системах алюмосиликатный расплав (различного состава) – солевой расплав. Опыты проводили при температурах 1000 – 1250°С и давлении 1 – 2 кбар в «сухих» условиях. Длительность опытов варьировала от 6 до 150 часов (в зависимости от температуры). В качестве солевой фазы использовали следующие соли: NaF, NaCl, NaPO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>,

Силикатно-фторидные системы

Для этих систем нами изучено межфазовое распределение ряда редкоземельных элементов (РЗЭ) таких как Y, La, Ce, Gd, Dy, а также Ti и редких элементов: V, Nb, Ta, Zr, Hf. В качестве исходных материалов использовали порошок гранита, предварительно наплавленный при 1200°C и 4 кбар в течение 6 ч, реактив NaF и оксиды рудных элементов. Опыты проводили на установке высокого газового давления в двух режимах: 1) первоначальная выдержка один час при T = 1250°C и P = 5 кбар, затем снижение параметров до необходимых условий опыта с длительностью в течение 5 ч; 2) проведение опытов при необходимых параметрах в течение 1–7 суток. Получены коэффициенты разделения PЗЭ между солевым и силикатным расплавом:  $K_i = (C_i^{F-\phi})/(C_i^{AlSi-melt})$ . Получены следующие значения (для опытов при 900°C и 1 кбар, в скобках данные значения для опытов при 2 кбар) для: Y – 12.3 (11.2), La – 19.2 (11.7), Ce – 13.3 (10.5), Gd – 11.1 (8.46), Dy – 6.10 (5.13). В среднем коэффициент разделения  $\Sigma$ (РЗЭ) = ( $\Sigma K_i/n$ ) при 1 кбар примерно на 20% выше, чем при 2 кбар (12.4 и 10.3, соответственно). Показано, что V, Nb, Ta и Ti, Zr, Hf обогащают силикатный расплав относительно солевого.

При 1200°С и при P = 1-2 кбар величины  $K_i = (C_i^{\text{F-}\phi})/(C_i^{\text{AlSi-melt}})$  для группы РЗЭ практически не зависят от давления, их усредненные значения составляют для: Y – 17.7, La – 19.1, Ce – 15.5, Gd – 14.4, Dy – 10.4. Сравнение этих данных со значениями, полученными при 900°С, показывает, что коэффициенты разделения для La и Ce практически не меняются, в то время как для группы тяжелых редких земель, включая Y, значение  $K_i = (C_i^{\text{F-}\phi})/(C_i^{\text{AlSi-melt}})$  увеличивается в среднем на 37%.

Полученные данные свидетельствуют, что при 900–1200°С и 1–2 кбар РЗЭ обогащают фторидную фазу относительно силикатного расплава, а V, Nb, Ta, так же как Ti, Zr, Hf, практически всегда предпочитают силикатный расплав относительно фторидного расплава.

Силикатно-фосфатные системы

Опыты в силикатно-солевых системах проводились на установке высокого газового давления при T=1250°C и P=2 кбар в сухих условиях и в присутствии воды (12 мас.% от навески). Составы модельных систем задавались смесями природных минералов (нефелина, альбита, диопсида, калиевого полевого шпата, апатита) и NaPO<sub>3</sub>.

В изученных силикатно-фосфатных системах установлены широкие области расслоения на две несмешивающиеся жидкие фазы – силикатный и щелочно-фосфатный расплавы, которые образуют либо капли одного расплава в другом, либо выделяются в виде слоя с четкой фазовой границей. Эксперименты, проведенные в сухих и водосодержащих системах, демонстрируют инверсию плотностей: растворение флюида в фосфатном расплаве приводит к уменьшению его плотности по сравнению с силикатным расплавом, в результате чего он «всплывает» и локализуется в верхней части образца. Наблюдается закономерное изменение составов сосуществующих расплавов: чем больше солевого компонента содержит тем более кислый состав имеет равновесная силикатная фаза. В результате система. происходит разделение элементов между фазами, так что Ca, Mg, Na концентрируются в фосфатном расплаве. Выявлена высокая эффективность фосфатной экстракции в отношении РЗЭ, Ті, Nb, Ta, W, Sn. Коэффициенты разделения (К =  $C^{\phi oc\phi}/C^{cun}$ ) для РЗЭ всегда много больше единицы, для: Ті составляли 2-3.4, Nb – от 4 и выше, Ta – 1.8-3.1, Sn – 1.36-4.63 (Сук, 1997, 2017). Характер распределения Zr между несмесимыми расплавами зависит от исходного состава системы, который коррелирует с составами образующихся несмешивающихся фаз. Коэффициенты разделения ( $K_{Zr} = C_{Zr}^{\phi oc\phi}/C_{Zr}^{cun}$ ) варьируют от 2.15 до 0.76, уменьшаясь с увеличением отношений Ca/(Na + K) и Ca/(Si + Al) и ростом агпаитности ((Na + K)/Al) силикатного расплава.

Силикатно-хлоридные системы

Опыты проводились при 960°С и 1 кбар, а также при 1200 и 1250°С и 2 кбар. В экспериментах систематически наблюдалось разделение исходных расплавов на две жидкости – силикатную и солевую (хлоридную).

При 1200°С и 2 кбар наблюдается высокая эффективность хлоридной экстракции вольфрама, так что он практически полностью переходит в расплав NaCl. Содержание WO<sub>3</sub> в силикатном стекле не превышает 1 мас.% (до 0.23 ат.% W). Исследовано распределение Ti, Zr, P3Э, Nb и Ta между расслоенными силикатной и хлоридной фазами при T = 1250°С и P = 2 кбар. Р3Э (La, Ce), Nb, Ta, Ti, Zr также преимущественно концентрируются в силикатном расплаве. Солевая составляющая (NaCl) по данным микрозондового анализа не содержит эти элементы, что соответствует оценкам баланса масс. Таким образом, эксперименты показывают, что хлоридная экстракция металлов, как любая другая солевая экстракция, имеет избирательный характер. Ti, Zr, P3Э, Nb и Ta практически не экстрагируются из алюмосиликатных расплавов хлоридными расплавами. Их содержания несколько возрастают в алюмосиликатных расплавах, соответственно, с выносом в хлоридные фазы хлора и натрия.

Силикатно-карбонатные системы

Экспериментальное исследование при T = 1100 и  $1250^{\circ}$ С и P = 2 кбар выявило широкую область расслоения силикатно-карбонатных расплавов на силикатную и карбонатную жидкости. Наблюдается неоднородность карбонатных жидкостей, проявляющаяся в разделении карбонатной фазы на преимущественно натровую и щелочно-известковую фракции. Предположительно, эта неоднородность имела место в жидком состоянии.

Изучение распределения РЗЭ между силикатным и карбонатным расплавами показало, что их коэффициенты разделения зависят от исходного состава расплавов и коррелируют с составом силикатного расплава. Наблюдается увеличение  $K_{P39}$  с ростом отношения (Al + Si)/(Na + K + Ca) и с уменьшением отношений Ca/(Na + K) и Ca/(Si + Al) в силикатном расплаве. При 1100°С и 2 кбар в щелочных силикатно-карбонатных системах (где в силикатном расплаве Ca/(Na + K) < 0.5, a Ca/(Si + Al) < 0.25) легкие РЗЭ (La, Ce) накапливаются в карбонатных фазах (K =  $C^{P39}_{\text{карб}}/C^{P39}_{\text{сил.}} > 1$ ). РЗЭ преимущественно концентрируются в кальциевых разностях карбонатных расплавов, в то время как натровые расплавы практически не содержат РЗЭ. В известковых силикатно-карбонатных системах (где в силикатном расплаве Ca/(Na + K) > 0.5, a Ca/(Si + Al) > 0.25) РЗЭ концентрируются в силикатном расплаве. Для Y, который рассматривается в качестве модели тяжелых

редкоземельных элементов, коэффициенты разделения становятся больше единицы только в системах, где Ca/(Na + K) ниже ~ 0.05, а Ca/(Si + Al) ниже ~0.03.

Полученные экспериментальные результаты хорошо согласуются с данными (Hamilton et al., 1989) для La, Ce, Yb и Gd (1150°C и 2 кбар) и (Veksler et al., 1998) для La и Y (для 965°C и ~ 940 бар и 1015°C и ~ 850 бар). При T = 1250°C и P = 2 кбар наблюдается преимущественное концентрирование редких земель в силикатном расплаве: их коэффициенты разделения (K =  $C^{P39}_{карб}/C^{P39}_{сил.}$ ) меньше 1. Полученные результаты выявляют обратную зависимость коэффициента разделения редких земель от температуры: при близких исходных составах систем ее повышение от 1100 до 1250°C ведет к перераспределению P3Э в пользу силикатной фазы. Это согласуется с данными Д.Л. Гамильтона и др. (Hamilton et al., 1989).

Nb и Та в изученных системах концентрируются в силикатном расплаве как при 1100°С, так и при 1250°С. Ва и Sr при 1250°С и 2 кбар накапливаются в карбонатных фазах, при этом, по-видимому,  $K = C_{\text{карб.}}/C_{\text{сил.}}$  также зависит от исходного состава системы. Наблюдается тенденция увеличения коэффициентов разделения Ва и Sr в калийсодержащих системах. Кроме того, в экспериментах при  $T = 1250^{\circ}$ С и P = 2 кбар было показано увеличение коэффициента разделения редкоземельных элементов между несмешивающимися фазами при добавлении в систему фосфора и фтора (Сук, 2017).

### 2. Щелочные алюмосиликатные системы с рудными компонентами

Эксперименты при 1200 и 1250°С и 2 кбар без участия летучих компонентов и под давлением водного или щелочного водно-солевого флюидов показали эффект флюидного магматические системы. этих режимах были воздействия на В исследованы алюмосиликатные щелочные магматические системы (состава Ab<sub>60</sub>Ne<sub>40</sub>), содержащие Ti, РЗЭ (La, Ce), Y, Sr и Nb, а также в серии опытов Zr. Состав флюида, задавался 10%раствором NaOH, 27%-раствором NaOH, 1 М раствором Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> или 0.5 М раствором NaF. В сухих системах, содержащих Ті, РЗЭ (La, Ce), Y, Sr и Nb, наблюдалось образование кристаллов лопарита в силикатной матрице (рис. 1а). В этих же системах под давлением водного (или щелочного) флюида было получено расслоение расплава на алюмосиликатную жидкость, образующую матрицу, и богатую Ті, РЗЭ (La, Ce), Y, Sr и Nb с примесью силикатной составляющей, образующую капли (рис. 1б) размером от 1 до 3 мкм (Сук, 2007, 2017). Расплав в каплях резко обогащен Ті, РЗЭ и Nb и обеднен Si и Al. Для TiO2 коэффициенты разделения (К =  $C_{\text{кап.}}/C_{\text{сил.}}$ ) больше 5, для SiO<sub>2</sub> – меньше 0.35, для Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> приблизительно составляют 10-20, а для РЗЭ – больше 15. Для SrO коэффициенты разделения варьируют от 2.3 до 7.6. В системах, содержащих Zr, наблюдалось его вхождение в капли. При этом содержание циркония в каплях было значительно (до 8.4 мас. % ZrO<sub>2</sub>). Полученные данные показывают возможность концентрирования циркония совместно с титаном и редкоземельными элементами в результате процесса жидкостной несмесимости такого типа. Коэффициент разделения ZrO<sub>2</sub> между каплями и алюмосиликатным расплавом матрицы (К = Скап./Ссил.) по приблизительным оценкам составляет от ~ 3.5 до 9. Титанатносиликатное расслоение было также обнаружено при плавлении малиньита (породы, с которой в Ловозерском массиве связаны наиболее богатые лопаритовые руды) при 1250°С и 3 кбар в присутствии 15 мас.% H<sub>2</sub>O. После опыта получено силикатное стекло, в котором наблюдались участки с микроэмульсионной структурой (рис. 1в), а также округлые выделения рудного расплава.

#### 3. Жидкостная несмесимость в алюмосиликатных системах

Для бинарных систем силикатный минерал (кварц, альбит) – вода характерны фазовые равновесия, свойственные системам P–Q типа, осложненные расслаиванием жидкости (Жариков, 2005). Для них характерно наличие двух – нижней и верхней – областей флюидной несмесимости. В верхней области сосуществуют две жидкости, а не пар и жидкость, как в нижней. Кроме того, в определенном интервале *P-T-X* условий возможно расслаивание жидкой фазы, т.е. появляется еще одно поле несмесимости.



Рис. 1. Кристаллы лопарита в алюмосиликатной матрице, образовавшиеся без участия летучих компонентов (а), капельное расслоение в этой же системе под давлением водного флюида при *T*=1200°C, *P* = 2 кбар (б) и капельное расслоение, полученное при плавлении малиньита при *T*=1250°C и *P* = 3 кбар в присутствии 15 мас.% H<sub>2</sub>O (в)

Fig. 1. Loparite crystals in the aluminosilicate matrix, formed without the participation of volatile components (a), droplet separation in the same system under the pressure of aqueous fluid at  $T = 1200^{\circ}$ C, P = 2 kbar (b) and droplet separation obtained by melting malignite at  $T = 1250^{\circ}$ C and P = 3 kbar in the presence of 15 wt.% H<sub>2</sub>O (c)

Экспериментальное изучение гетерогенизации во флюидно-магматических системах проводилось, исходя из предположения о возможности сосуществования двух кислых силикатных расплавов, главным различием в составе которых являлось содержание воды (Котельников и др., 2019). В качестве исходного материала был использован трахириолит с добавлением ~15 мас.% H<sub>2</sub>O. Опыты проводили в условиях декомпрессии, имитирующих вулканический процесс, при этом происходило снижение ТР-параметров: 1200°С и 5 кбар → 1000°С и 1 кбар. При 1200°С и 5 кбар проходило плавление, гомогенизация и насыщение расплава флюидными компонентами. С понижением параметров до 1000°С и 1 кбар возникала жидкостная несмесимость с образованием капель (фаза L<sub>2</sub>) размером 100–120 мкм в расплаве (фаза L<sub>1</sub>) (Котельников и др., 2019). Было изучено распределение различных групп малых («индикаторных») элементов (La, Nb, Sr, Rb, Cs, Cr, Fe, Mo, W) между фазами L1 и L2 (рис. 2). Коэффициенты разделения между этими фазами для  $Nb_2O_5 \approx 10$ , а для  $La_2O_3 \approx 29$ . Специальными экспериментами выявлено обогащение фазы капель (L<sub>2</sub>) K, Rb и Cs (коэффициенты разделения оксидов этих элементов равны 1.26, 1.97 и 2.15, соответственно). Коэффициенты разделения Fe (в пересчете на FeO) и Cr (в пересчете на Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) равны 4.25 и 7.43 соответственно, т.е. эти элементы обогащают  $L_2$ . Добавление солей  $Na_2MoO_4 \times 2H_2O$  и Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>  $\times$  2H<sub>2</sub>O показало, что Мо и W обогащают капли L<sub>2</sub>, коэффициенты распределения которых в пересчете на MoO<sub>3</sub> и WO<sub>3</sub> равны 1.11 и 1.20 соответственно. Таким образом, что состав капель сходен с таковым основной массы, отличаясь только установлено, содержанием воды, концентрацией индикаторных компонентов и соотношениями щелочных и шелочноземельных элементов.

#### 4. Флюидно-магматические системы

Для изучения влияния присутствия силикатного вещества на растворимость пирохлора и танталита во фторидных растворах были проведены опыты с добавками кварца и гранита и без них. Эксперименты продолжительностью 7–15 суток проводились при 550, 650 и 850°C и давлении 1 кбар в растворах LiF (0.08 M); NaF (1 M); KF (0.5 и 1 M) на гидротермальных установках с внешним нагревом и холодным затвором и в «газовых бомбах». В качестве исходных материалов использовался кварц. пирохлор, формула:  $(Na_{0.92}Ca_{0.95}Sr_{0.06})_{1.93}(Ti_{0.04}Nb_{2.02})_{2.06}O_6[F_{1.02}(OH)_{0.18}]_{1.20}$ танталит. формула: И (Mn<sub>0.705</sub>Fe<sub>0.223</sub>)<sub>0.928</sub>(Ti<sub>0.120</sub>Nb<sub>1.643</sub>Sn<sub>0.038</sub>Ta<sub>0.297</sub>W<sub>0.020</sub>)<sub>2.118</sub>O<sub>6</sub>. Для оценки фазового состояния флюида использовался метод синтетических флюидных включений в кварце. Закалочный раствор после опыта анализировался методами ICP/MS и ICP/AES (масс-спектральный и атомно-эмиссионный) методами на ряд элементов (Nb, Ta, Na, Ca, Mn, Fe, Ti и др.), а также измерялся pH раствора.



Рис. 2. Жидкостная несмесимость в экспериментах по плавлению трахириолитов с добавками La, Nb, Sr в условиях понижения температуры и давления (1200°С и 5 кбар → 1000°С и 1 кбар)
Fig. 2. Liquid immiscibility in experiments on melting of trachybryolites with additions of La, Nb, and Sr under conditions of decreasing temperature and pressure (1200°C and 5 kbar → 1000°C and 1 kbar)

#### Фазовое состояние флюида

Данные о фазовом состоянии флюида получены с помощью синтетических флюидных включений в кварце. Было показано, что в опытах с растворами LiF (концентрация 0.08 М) при давлении 1 кбар и температурах 550, 650°С флюид существовал в гетерогенном состоянии. В опытах с раствором NaF (концентрация 1 М), в отличие от растворов LiF, при давлениях 0.5 и 1 кбар и температуре 550°С присутствовал гомогенный флюид. С увеличением температуры до 650°С взаимодействие флюида с фазами-хозяевами привело к осаждению небольшого количества твердых фаз. Процесс гомогенизации двухфазных включений близкритический, что свидетельствует о близости *P-T-X* параметров опыта к критической точке системы. В опытах с раствором КF (концентрации 0.5 М и 1 М) для 550°С и 1 кбар при стартовой концентрации раствора 2.9 мас. % (0.5 М) флюид гомогенен. При повышении концентрации раствора до 1 М (5.8 мас.%) флюид гетерогенизируется. Согласно результатам изучения флюидных включений в кварце, при заданных параметрах (550, 650, 750 и 850°С и 1 кбар) 1 М (5.8 мас.%) растворы КF расслаивались на паровую (низкоконцентрированную) фазу и солевой флюид (высококонцентрированную фазу).

### Растворимость пирохлора и танталита

При 550°С силикатное вещество (кварц или гранит) снижает растворимость пирохлора. Содержание Nb в растворах KF уменьшается более чем на три порядка (Котельников и др., 2018а, 2018б). Для температур 650 и 850°С наличие кварца в системе увеличивает равновесное содержание Nb в растворе на порядок. При 650°С содержание ниобия в 1 M KF составляет без кварца –  $2.91 \times 10^{-5}$ , а в присутствии кварца –  $1.59 \times 10^{-4}$  моль/кг H<sub>2</sub>O, а при 850°С содержание Nb составляет без кварца –  $2.38 \times 10^{-4}$ , а с кварцем или с гранитным расплавом –  $2.39 \times 10^{-3}$  моль/кг H<sub>2</sub>O. Измерение pH растворов до и после опытов показало, что для 550°С исходный раствор 1 M KF в ходе опыта подщелачивается; для 650°С – раствор подкисляется, pH после опыта меняется на полпорядка; для 850°С – раствор становится

существенно кислым: (до опыта pH = 7.32, а после опыта pH = 1.901). Изменение величин pH свидетельствует о протекании реакций с изменением фазового состава системы. Исследование флюидных включений в кварце, изменение pH, а также исследование продуктов опыта под микроскопом и на микрозонде показало, что при заданных параметрах экспериментов протекают реакции высокотемпературного гидролиза KF: KF +  $H_2O = KOH \downarrow + HF\uparrow$ .



Рис. 3. Фаза щелочного силикатного стекла, полученного в опытах при растворении танталита (*T* = 850°C, *P* = 1 кбар, 1M KF). Lsil – фаза силикатного расплава с повышенным содержанием ниобия и тантала; Tal – танталит; Pchl – пирохлор

Fig. 3. Alkaline silicate melt obtained in experimental runs during dissolution of tantalite ( $T = 850^{\circ}$ C, P = 1 kbar, 1M KF). Lsil is a phase of silicate melt with elevated contents of Nb and Ta; (Tal) tantalite; (Pchl) pyrochlore

При этом происходит взаимодействие подщелоченного плотного раствора с кварцем или с гранитным расплавом по реакции: SiO<sub>2</sub> + 2KOH = K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O с образованием щелочного силикатного или алюмосиликатного стекла (водного раствора–расплава). Эта щелочная силикатная фаза при 850°C и 1 кбар в опытах с 1 M KF в присутствии пирохлора в качестве насыщающей фазы содержит до 15.8 мас.% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. В экспериментах с танталитом при аналогичных P-T-X параметрах силикатная фаза содержит 7.8 мас.% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и 5.7 мас.% Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (рис. 3). При 650°C и 1 кбар в опытах с 1 M KF в присутствии пирохлора содержание Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в силикатной фазе равно 8.2 мас.%. При использовании гранитного материала в присутствии 1 M растворов NaF и KF при 750–850°C и 1 кбар образуется щелочной алюмосиликатный расплав гранитного состава. Этот щелочной алюмосиликатный расплав в присутствии насыщающих фаз содержит до 6 мас.% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – при 850°C и 1 кбар; при 750°C, 1 кбар – 3.1 мас.% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и 6.7 мас.% Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Таким образом, щелочной силикатный расплав служит эффективным концентратором Nb и Ta на низкотемпературных стадиях кристаллизации редкометальных гранитов.

#### КРАТКОЕ ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Концентрирование рудных элементов в процессах эволюции магматических комплексов и образования рудных месторождений – одна из ключевых задач современной петрологии и геохимии. Ранее в работе (Зарайский, 2004) была показана недостаточность современных теорий для объяснения необходимых условий рудогенеза. Нужен процесс, приводящий к накоплению рудных элементов относительно их содержаний в исходных породах на 1.5 – 2 порядка. Таким процессом может служить экстракция компонентов в условиях существования жидкостной несмесимости.

Экспериментально определены количественные значения коэффициентов разделения компонентов в гетерофазных некристаллических системах при температурах 900 -1250 С и

давлении 1-2 кбар. Изучены системы силикатный расплав – солевой расплав (соли представлены хлоридами и фторидами щелочных металлов, а также их фосфатами и карбонатами). Кроме того, исследованы равновесия щелочных алюмосиликатных расплавов с титанатными расплавами. При этом коэффициенты межфазового разделения рудных элементов (Sr, Ba, P, Nb, Ti, Zr, W, P3Э) достигают значений десятков и сотен (в пользу солевых и титанатных фаз). Этого вполне достаточно для образования месторождений редких и редкоземельных элементов. Экспериментальные данные позволили обосновать концепцию рудогенеза, основанную на концентрировании рудных компонентов солевыми и титанатными расплавами (Маракушев и др. 2010; Сук, 2017 и др.). Кроме того, в условиях декомпрессии важную роль начинает играть гетерогенизация флюидно-магматических систем. Нами исследовано распределение ряда рудных элементов (La, Nb, Sr, Cr, Fe, Mo, W) между фазами расслоенного силикатного расплава при 1000°С и 1 кбар. Показано, что величины К варьируют от 2 до 30. В условиях декомпрессии данный процесс гетерогенизации расплава может обеспечивать предварительное обогащение рудными компонентами отдельных участков магматических пород (Котельников и др., 2019). Значительное внимание в нашей работе уделено изучению процессов взаимодействия гетерофазного флюида с силикатным веществом в системе гранит (кварц) – рудный минерал - гетерофазный флюид (Li, Na, К-фторид) при 650-850°С и 1 кбар. Показано образование высокощелочного флюидонасыщенного силикатного расплава, который является концентратором Та и Nb, в результате реакции флюида с породой и рудными минералами. Такая фаза является ответственной за концентрацию рудных компонентов и одновременно является средой рудоотложения тантало-ниобатов и приводит к образованию рудных «апогранитов» и кварцевых жил. (Котельников и др., 2018; Шаповалов и др., 2019).

#### выводы

1. Заложены экспериментальные основы для построения геохимических моделей поведения различных элементов в процессах солевой экстракции.

2. Сделан вывод о ключевой роли жидкостной несмесимости в процессах концентрирования рудного вещества и образования месторождений полезных ископаемых на магматическом этапе.

3. Представлены данные по экспериментальным исследованиям солевой экстракции целого ряда рудных элементов (Y, P3Э, Sr, Ba, Ti, Nb, Zr, Ta, W, Mo, Pb) в процессах жидкостной несмесимости в интервале температур 800–1250°С и давлении 1–5.5 кбар. Показано, что коэффициенты разделения достаточны для концентрирования рудных элементов в количестве, необходимом для генезиса рудных месторождений.

4. Исследованы процессы жидкостной несмесимости во флюидонасыщенном расплаве трахириолита. Показано его расслоение на две силикатные жидкости, определены коэффициенты разделения ряда элементов (Sr, La, Nb, Fe, Cr, Mo, K, Rb, Cs) между фазами L<sub>1</sub> и L<sub>2</sub>.

5. Изучены процессы взаимодействия гетерофазного флюида в системе гранит (кварц) – рудный минерал-гетерофазный флюид (Li, Na, K-фторид) при 650–850°С и 1 кбар. Продемонстрировано образование высокощелочного флюидонасыщенного силикатного расплава, который является концентратором Та и Nb, в результате реакции флюида с породой и рудными минералами. Такая фаза является ответственной за концентрацию рудных компонентов и одновременно является средой рудоотложения.

#### ЛИТЕРАТУРА

Валяшко В.М. Фазовые равновесия и свойства гидротермальных систем. М., Наука, 1990, 270с.

Алехин Ю.В., Вакуленко А.Г. Растворимость и термодинамические свойства NaCl в водяном паре при температурах 300-500°С и давлениях до 300 бар. Геохимия. 1987 № 10 С. 1468–1481.

**Вакуленко А.Г.** Растворимость и гидролиз в системе H<sub>2</sub>O–NaCl при параметрах существования двухфазного флюида. Автореферат диссертации на соискание уч. степ. канд г.-м. н. Черноголовка. 1987 18 с.

Граменицкий Е.Н. К познанию эволюции гидротермально-магматический систем. Вест. Моск. ун-та. Сер. геология. 1986. № 2. С. 3–17.

Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И., Девятова В.Н. Фазовые отношения во фторсодержащих гранитной и нефелин-сиенитовой системах и распределение элементов между фазами (экспериментальное исследование). М.: ГЕОС, 2005. 188 с.

Григорьев Д.П., Искюль Е.В. Дифференциация некоторых силикатных расплавов как результат образования двух несмешивающихся жидкостей. Изв. АН СССР, сер.геол. 1937. № 1. С. 77–107.

Жариков В.А. Основы физической геохимии. М.: Изд. МГУ: Наука. 2005. 654 с.

Зарайский Г.П. Условия образования редкометальных месторождений, связанных с гранитным магматизмом. Смирновский сборник-2004. М.: Фонд им. акад. В.И. Смирнова. 2004. С. 105–192.

Котельников А.Р., Коржинская В.С., Котельникова З.А., и др. Влияние силикатного вещества на растворимость пирохлора во фторидных растворах при T=550°-850°C, P=50 – 100 МПа (экспериментальные исследования). Доклады Академии наук. 2018. Т. 482. № 2. С. 196–199.

Котельников А.Р., Сук Н.И., Котельникова З.А., Янев Й., Енчева С., Ананьев В.А. Жидкостная несмесимость во флюидно-магматических системах (экспериментальное исследование). Петрология. 2019. Т. 27. № 2. С. 206-224.

Маракушев А.А. Петрогенезис и рудообразование (геохимические аспекты). М.: Наука. 1979. 262 с.

Маракушев А.А., Граменицкий Е.Н., Коротаев М.Ю. Петрологическая модель эндогенного рудообразования. Геология рудных месторождений. 1983. № 1. С. 3–20.

**Маракушев А.А., Панеях Н.А., Зотов И.А.** Парагенезисы рудных металлов в месторождениях щелочных комплексов. Новые горизонты в изучении процессов магмо- и рудообразования. Материалы конфер., посвящ. 80-летию ИГЕМа. М.: ИГЕМ РАН. 2010. С. 120–121.

Равич М.И. Водно-солевые системы при повышенных температурах и давлениях. М., Наука, 1974, 151с.

Сук Н.И. Жидкостная несмесимость в фосфорсодержащих расплавах в связи с генезисом апатитовых месторождений (экспериментальные исследования). Петрология. 1993. Т. 1. N 3. С. 282-291.

Сук Н.И. Поведение рудных элементов (W, Sn, Ti и Zr) в расслаивающихся силикатно-солевых системах. Петрология, 1997. Т. 5. N 1. C. 23–31.

Сук Н.И. Экспериментальное исследование щелочных магматических алюмосиликатных систем в связи с генезисом редкоземельно-ниобиевых лопаритовых месторождений. Докл. АН. 2007. Т. 414. № 2. С. 249–252.

Сук Н.И. Жидкостная несмесимость в щелочных магматических системах. 2017. М.: «КДУ», «Университетская книга». 238 с.

Шаповалов Ю.Б., Котельников А.Р., Сук Н.И., Коржинская В.С., Котельникова З.А. Жидкостная несмесимость и проблемы рудогенеза (по экспериментальным данным). Петрология. 2019. Т. 27. № 5. С. 577-597.

Шацкий А. Ф., Литасов К. Д. Условия образования карбонатов и механизм миграции карбонатных расплавов в мантии земли. Новосибирск, Изд. СО РАН, 2015, 247с.

**Bodnar R.J., Burnham C.W., Sterner M.S.** Synthetic fluid inclusion in natural quartz. III. Determination of phase equilibrium in the system H2O-NaCl to 1000°C and 1500 bars. Geochim. et Cosmochim. Acta., 1985. V. 49. p.1861-1873.

Hamilton D.L., Bedson P., Esson J. The behaviour of trace elements in the evolution of carbonatites // In "Carbonatites. Genesis and evolution". Bell K.,Ed., London: Unwyn Hyman, 1989, P. 405-427.

**Roedder E.** Silicate liquid immiscibility in magmas and in the system K<sub>2</sub>O-FeO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- SiO<sub>2</sub>: an example of serendipity. Geochim. Cosmochim. Acta. 1978. V. 42. P. 1597–1617.

Veksler I.V., Petibon C., Jenner G.A., et al. Trace element partitioning in immiscible silicate-carbonate liquid systems: An initial experimental study using a centrifuge autoclave. J. Petrol. 1998. V. 39. № 11,12. P. 2095–2104.

**Yanev Y.** Petrology of Golobradovo perlite deposit, Eastern Rhodopes. Geochem. Mineral. Petrol. Sofia. 2003. V. 40. P. 1–20.

### СИНТЕЗ As-СОДЕРЖАЩИХ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ И ФЕЛЬДШПАТОИДОВ

# АЛЕКСЕЙ Р. КОТЕЛЬНИКОВ<sup>1</sup>, НАДЕЖДА В. ЩИПАЛКИНА<sup>2</sup>, НАТАЛИЯ И. СУК<sup>1</sup>, ВАЛЕРИЙ В. АНАНЬЕВ<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область, Россия; kotelnik@iem.ac.ru; sukni@iem.ac.ru <sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва, Россия <sup>3</sup>Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН (ИВиС ДВО РАН), Петропавловск-Камчатский, Россия

Резюме. Синтезированы полевые шпаты с изоморфным замещением  $2Si^{4+} \leftrightarrow Al^{3+} + As^{5+}$ , синтетические аналоги филатовита KAl<sub>2</sub>SiAsO<sub>8</sub>. Исходными материалами служило стекло филатовитового состава, полученное сплавлением метаарсената калия (KAsO<sub>3</sub>) и геля силлиманита (Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>) при 1300°C в течении 6 часов. Опыты проводили при температуре 600-650°C, давлении 1-1.5 кбар в золотых ампулах. Для поддержания необходимого потенциала кислорода в ампулы добавляли 10% раствор H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Опыты проводили на гиротермальных установках с внешним нагревом и холодным затвором. Точность регулировки и контроля температуры  $\pm 5^{\circ}$ C, давления  $\pm 50$  бар. Продукты опытов изучали рентгенофазовым и микрозондовым методами. В продуктах опытах фиксировалась смесь фаз, состоящая из кристаллов филатовита, As-содержащего кальсилита, и райтита (K<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O[AsO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>). Приводятся составы фаз и рентгеновские данные.

**Abstract.** Feldspars with an isomorphic  $2Si^{4+} \leftrightarrow Al^{3+} + As^{5+}$  substitution, synthetic analogs of the filatovite KAl<sub>2</sub>SiAsO<sub>8</sub>, were synthesized. The starting materials were glass of filatovite composition, obtained by fusing of potassium meta arsenate (KAsO<sub>3</sub>) and sillimanite gel (Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>) at 1300°C for 6 hours. The experiments were carried out at T=600-650°C, a P=1-1.5 kbar in gold ampoules. To maintain the required oxygen potential, a 10% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution was added to the ampoules. Experiments were carried out in hydrothermal apparatus with external heating and cold gate. The products of the experiments were studied by X-ray and microprobe methods. In the products of the experiments, a mixture of phases consisting of crystals of filatovite, As-containing kalsilite, and wrightite (K<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O[AsO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>) was fixed. Phase compositions and X-ray data are given.

Филатовит с усредненной формулой KAl<sub>2</sub>SiAsO<sub>8</sub> – мышьяковый полевой шпат из фумарол влк. Толбачик, был впервые изучен и описан в работе Вергасовой и др., (2004) (рис. 1). Ранее был синтезирован фосфорсодержащий калиевый полевой шпат с кристаллохимической формулой KAl<sub>2</sub>SiPO<sub>8</sub> (Simpson, 1977; Бычков и др., 1989). В этих полевых шпатах осуществляется изоморфное замещение типа  $2Si^{4+} \leftrightarrow Al^{3+}+P^{5+}(As^{5+})$ . Мы решили осуществить синтез филатовита в лабораторных условиях.

#### МЕТОДИКА ОПЫТОВ

Исходные вещества. Для синтеза филатовита было решено использовать стекло состава KAl<sub>2</sub>SiAsO<sub>8</sub>, поскольку другие стартовые вещества, например, гелевые смеси, были неприменимы вследствие различий в растворимости их компонентов. Соли ортомышьяковой кислоты (ортоарсенаты) активно гидратируются даже влагой из воздуха, поэтому использовать их было затруднительно. Гораздо более удобен метаарсенат калия – KAsO<sub>3</sub>. Метаарсенат калия был приготовлен следующим образом. Сначала путем окисления металлического мышьяка в перекиси водорода (30 мас.%) была получена ортомышьяковая кислота:  $2As_{met} + H_2O_2 + 2H_2O = 2H_3AsO_4$ . Данная реакция протекает с большим выделением тепла. Для предотвращения вскипания необходимо охлаждать реакционную емкость. Затем, добавляя в раствор необходимое количество гидроокиси калия, и упаривая раствор, мы получили метаарсенат калия:  $H_3AsO_4 + KOH = KAsO_3 + 2H_2O\uparrow$ . Процесс упаривания хорошо проводить в стеклоуглеродных чашках. Метаарсенат калия практически не поглощает влагу и с ним удобно работать. Мы смешивали метаарсенат калия и гель силлиманитового состава под слоем спирта в яшмовой ступке:  $KAsO_3 + Al_2SiO_5 = KAl_2SiAsO_8$ . Полученную смесь просушивали 2-3 часа при 150°С в сушильном шкафу. После чего засыпали смесь в платиновый тигель и выдерживали при 1300°С в лабораторной печи КО-14. Разогрев до заданной температуры проводили за 6 часов. Выдержка при 1300°С составляла 2 часа. Микрозондовый анализ показал гомогенность стекла по составу. В стекле изредка встречались игольчатые кристаллики корунда размером 20х2-3мкм.



Рис. 1. Кристаллы филатовита К[(Al,Zn)<sub>2</sub>(As,Si)<sub>2</sub>O<sub>8</sub>]. Влк. Большой Толбачик, фумарольные образования (Vergasova et al, 2004)

Fig. 1. Filatovite crystals K[(Al,Zn)<sub>2</sub>(As,Si)<sub>2</sub>O<sub>8</sub>]. Volcano Greater Tolbachik, fumarole formations (Vergasova et al, 2004)

Аппаратура. Все опыты проводили на гидротермальных установках с внешним нагревом и холодным затвором (УВД) конструкции ИЭМ РАН. Точность поддержания температуры составляла  $\pm 5^{\circ}$ С и давления  $\pm 506$ ар. Опыты по пиросинтезу проводили в печи КО-14. Точность регулировки температуры также составляла  $\pm 5^{\circ}$ С.

Методика опытов. Опыты по синтезу филатовита проводили в золотых ампулах, в которые загружали 75-100 мГ стекла KAl<sub>2</sub>SiAsO<sub>8</sub> и заливали 5 мкл 10% раствора перекиси водорода. Перекись водорода нужна для поддержания необходимого потенциала кислорода. Ампулы заваривали и помещали в реакторы УВД. Длительность опытов при 650°С и 1.5 кбар составляла 14 суток. Контроль герметичности осуществляли весовым методом. Также проводили опыты по сухой раскристаллизации стекол (пиросинтез) при 750°С и атмосферном давлении в муфельной печи. Продолжительность пиросинтеза составляла 30 суток.

Методы анализа. Продукты опытов анализировали на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega II XMU (Tescan, Чехия), оснащенном системой для рентгеноспектрального микроанализа INCA Energy 450 с энергодисперсионным (INCAx-sight) и кристалл-дифракционным (INCA wave 700) рентгеновскими спектрометрами (Oxford Instruments, Англия) и программной платформой INCA Energy+, а также изучали рентгеновским методом. Было проведено уточнение параметров элементарных ячеек синтезированных фаз.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

Были синтезированы полевые шпаты с изоморфным замещением  $2Si^{4+} \leftrightarrow Al^{3+} + As^{5+}$ , синтетических аналогов филатовита KAl<sub>2</sub>SiAsO<sub>8</sub>. В продуктах опытах фиксировалась смесь фаз, состоящая из кристаллов филатовита, As-содержащего кальсилита, и райтита (K<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O[AsO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>) (рис. 2). В гидротермальных условиях синтезированы мышьяксодержащие полевые шпаты, кальсилиты, содержащие As, и некоторое количество минерала райтита. Их составы приведены в табл.1.



а б

Рис. 2. Продукты опытов по гидротермальному синтезу филатовита. Видны кристаллы кальсилита (Kls), филатовита (Filat) и райтита (Wrght)

Fig. 2. The products of experiments on hydrothermal synthesis of filatovite. Crystals of kalsilite (Kls), filatovite (Filat) and wright (Wrght) are visible

Филатовит				Кальсилит					
Оксид	Среднее	Вариация	Ex	Оксид Среднее Вариация Ех					
K <sub>2</sub> O	12.48	$12.05 \div 13.31$	0.57	K <sub>2</sub> O	27.04	$24.33 \div 29.23$	1.81		
$Al_2O_3$	32.13	$31.17 \div 32.47$	0.59	$Al_2O_3$	32.35	$30.95 \div 34.00$	1.03		
SiO <sub>2</sub>	19.92	$19.58 \div 20.35$	0.35	SiO <sub>2</sub>	$28.70 \div 37.62$	3.08			
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	35.52	$34.52 \div 36.75$	0.93	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5.70	$0.10 \div 13.54$	4.57		
Sum	100.05	-	-	Sum	98.34	-	-		
Формула (пересчет на 8 атомов О):				Формула (пересчет на 4 атома О):					
$K_{0.844}Al_{2.009}Si_{1.054}As_{0.982}O_8$				$K_{0.930}Al_{1.027.896}As_{0.081}O_4$					

Таблица 1. Составы синтетических филатовитов и кальсилитов (мас.%) Table 1. Compositions of synthetic filatovites and kalsilites (wt.%)

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек синтетических фаз. Table 2. Parameters of unit cells of synthetic phases

Обр.	Простр	a, [A]	b, [A]	c, [A]	β, [°]	$V, [A]^3$	Ссылка
	группа						
Filat. синт.	I2/c	8.738(4)	13.330(5)	14.767(5)	115.96(3)	1536(1)	1
Filat. прир.	I2/c	8.772(1)	13.370(2)	14.690(2)	115.944(6)	1549.24	2
Kls синт.	P63	5.1664(9)	5.1664(9)	8.717(2)	-	201.49(7)	3
Kls-PDF	P6 <sub>3</sub>	5.161(4)	5.161(4)	8.693(5)	-	200.52	3

1 – наши данные; 2 – Vergasova et al., 2004; 3 – PDF data base #85-1413.

Filat. – филатовит, Kls – кальсилит

Кроме кальсилита и филатовита, в продуктах опытов найдены отдельные зерна минерала райтита. Пересчет его состава на 9 атомов (О) дал следующую формулу K<sub>1.819</sub>Al<sub>1.554</sub>Si<sub>0.337</sub>O<sub>0.864</sub>[AsO<sub>4</sub>]<sub>2.034</sub>. Как видно из таблицы 1, составы синтетических As-полевых шпатов варьируют незначительно, что косвенно свидетельствует об их равновесном синтезе. В то же время мышьяксодержащие кальсилиты отличаются значительными вариациями состава (табл. 1). Показано, что в кальсилитах осуществляются изоморфные замещения типа  $2Si^{4+} \leftrightarrow Al^{3+} + As^{5+}$ . Зависимость 2Si=f(Al+As) имеет высокий коэффициент корреляции ( $r_{xy} =$ 0.996) и описывается уравнением регрессии: Si = 4.257-2.224\*(Al+As); r=0.996; S<sub>x</sub>=0.014; E<sub>x</sub>=0.012.

Проведено уточнение параметров элементарных ячеек синтезированных фаз. Данные приведены в таблице 2.

В таблице 3 и на рис. 3 показана зависимость ПЭЯ от среднего размера каркасообразующего тетраэдра (Al, Ga, Fe, Si, Ge, P, As)O<sub>4</sub><sup>-</sup>.

Таблица 3. Параметры элементарных ячеек полевых шпатов в зависимости от среднего радиуса тетраэдрического катиона

Table 3. The parameters of	the feldspar unit cel	ls depending on the av	verage radius of th	ne tetrahedral cation
----------------------------	-----------------------	------------------------	---------------------	-----------------------

Полевой шпат, формула	R <sub>i</sub> [A], сред.	a, [A]	b, [A]	c, [A]	α, [°]	β, [°]	γ, [°]	V,[A] <sup>3</sup>	Ref
KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> -h	0.43	8.605	13.031	7.177	90.0	116.00	90.0	723.3	1
KAl <sub>2</sub> SiPO <sub>8</sub>	0.443	8.621	13.084	7.203	90.0	115.99	90.0	730.3	2
KGaSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0.453	8.661	13.110	7.239	90.0	116.08	90.0	738.8	3
KFeSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0.458	8.689	13.12	7.319	90.0	116.10	90.0	749.3	3
KAl <sub>2</sub> SiAsO <sub>8</sub>	0.483	8.772	13.37	7.345	90.0	115.94	90.0	774.5	4
$\frac{K_{0.84}Al_{2.01}Si_{1.05}}{As_{0.98}O_8}$	0.467	8.738	13.330	7.383	90.0	115.96	90.0	768.4	5
KAlGe <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0.53	8.816	13.55	7.457	90.0	115.89	90.0	801.7	6
KGaGe <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0.55	8.872	13.631	7.491	90.0	115.99	90.0	814.3	7
KFeGe <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0.56	8.891	13.703	7.542	90.0	115.86	90.0	826.9	7

1 – Kroll&Ribbe, 1987; 2 – Simpson, 1977; 3 – Pentinghaus, 1980; 4 – Vergasova, e.a. 2004; 5 – наши данные; 6 – Kroll, et.al, 1991; 7 – Pentinghaus, 1970



Рис. 3. Зависимости параметра (а) и объема элементарной ячейки (V) калиевых полевых шпатов (пр.гр. c2/m) от средней величины каркасообразующего катиона (R<sub>i</sub>)

Fig. 3. Dependences of parameter (a) and unit cell volume (V) of potassium feldspars (space group c2 / m) on the average value of the frame-forming cation (Ri)

#### выводы

1. В гидротермальных условиях синтезированы мышьяксодержащие полевые шпаты и кальсилиты.

2. Проведено уточнение параметров элементарных ячеек синтезированных фаз.

3. Показана зависимость ПЭЯ от среднего размера каркасообразующего тетраэдра (Al, Ga, Fe, Si, Ge, P, As)O4<sup>-</sup>.

ЛИТЕРАТУРА

Бычков А.М., Котельников А.Р., Романенко И.М., Сендеров Э.Э. Влияние изоморфного замещения кремния фосфором на структурные особенности полевых шпатов. Геохимия. 1989. №2. С. 310-313.

Kroll H., Ribbe P.H. Determining (Al,Si) distribution and strain in alkali feldspars using lattice parameters and diffraction-peak positions: A review. Amer.Miner., 1987, V. 72. P. 491-506.

Kroll H., Flogel J., Breit U., Pentinghaus H.Order and anti-order in Ge- substituted alkali feldspars. Eur.J.Mineral., 1991. V. 3. P. 739-749.

**Pentinghaus H.** Der Einbau von Al(III), Ga(III), Fe(III) und Si(IV), Ge(IV) in syntetische Alkalifeldspate. Dissertation. 1970. Munster. 203 s.

**Pentinghaus H.** Polymorphie in den feldspatbildenden systemen A+T3+T4+O8 und A2+T23+T24+O8 alkali und erdalkali -, bor-, aluminium-, gallium-, eisen-silikate und germanate. Habil.Diss., 1980. Munster. 210 s.

Simpson D.R. Aluminium phosphate variants of feldspar. American Mineralogist, 1977. V. 62. P. 351-355.

**Vergasova L.P., Krivovichev S.V., Britvin S.N., Burns C.P., Ananiev V.V.** Filatovite, K[(Al,Zn)2(As,Si)2O8], a new mineral species from the Tolbachik volcano, Kamchatka peninsula, Russia. Eur. J. Mineral. 2004. V. 16. P. 533-536.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ Na, К В СИСТЕМЕ ПОЛЕВОЙ ШПАТ (Na,K)GaSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> – ФЛЮИД ПРИ Т=550°С И Р=1.5 КБАР

# АЛЕКСЕЙ Р. КОТЕЛЬНИКОВ<sup>1</sup>, НАТАЛИЯ И. СУК<sup>1</sup>, ГАЛИНА М. АХМЕДЖАНОВА<sup>1</sup>, ТАТЬЯНА Н. КОВАЛЬСКАЯ<sup>1</sup>, НАДЕЖДА В. ЩИПАЛКИНА<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область, Россия; kotelnik@iem.ac.ru; sukni@iem.ac.ru

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва, Россия

Резюме. Изучены катионообменные равновесия в системе галлиевый полевой шпат – флюид: NaGaSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>ss + KClaq = KGaSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>ss + NaClaq. Опыты проводили по ампульной методике при T=550°C и P=1.5 кбар. На основании данных о межфазовом распределении натрия и калия, а также границах области распада твердого раствора рассчитаны избыточные энергии смешения. Проведено уточнение параметров элементарных ячеек синтетических галлиевых щелочных полевых шпатов. Показано, что натровые полевые шпаты относятся к структурному типу C1, а калиевые разности – к C2/m. Приводятся концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек. Рассчитаны избыточные объемы смешения твердого раствора полевых шпатов. Проводится сравнение функций смешения галлиевых полевых шпатов с другими твердыми растворами каркасных алюмосиликатов.

**Abstract.** The cation-exchange equilibria in the gallium feldspar – fluid system were studied: NaGaSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>ss + KClaq = KGaSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>ss + NaClaq. The experiments were carried out according to the ampoule method at T=550°C and P=1.5 kbar. Based on the data of the interphase distribution of sodium and potassium, as well as the boundaries of the decomposition region of the solid solution, excess mixing energies are calculated. The parameters of the unit cells of synthetic gallium alkaline feldspars were refined. It was shown that sodium feldspars belong to the structural type C1, and potassium differences – to C2/m. The concentration dependences of the parameters of unit cells are given. The excess volumes of mixing feldspar solid solution are calculated. The mixing functions of gallium feldspars with other solid solutions of frame aluminosilicates are compared.

#### ВВЕДЕНИЕ

Галлиевые щелочные полевые шпаты ряда NaGaSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> – KGaSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> интересны для изучения физико-химических свойств минералов группы каркасных алюмосиликатов, а также как модели твердых растворов, в которых структурное упорядочение в значительной степени определяет их термодинамические свойства. В природных условиях галлиевые полевые шпаты состава (NaxCa<sub>1-x</sub>)Ga<sub>2-x</sub>Si<sub>2+x</sub>O<sub>8</sub> встречены во флюидных включениях в сфалерите из месторождения Альмадена (Испания). Это связано с тем, что сфалерит является природным минералом – концентратором таких редких элементов как галлий и индий. Впервые синтетические Ga-полевые шпаты изучены в основополагающей работе (Pentinghaus, 1980). На основе рентгеновских исследований была построена схематическая TX-диаграмма твердых растворов (Na,K)GaSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> полевых шпатов и показана общирная область их несмесимости. Было показано, что галлиевый альбит аналогичен (Al,Si)-альбиту и его структура соответствует пространственной группе C1(-), в то время как синтетический KGaSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> характеризуется группой C2/m.

Цель нашей работы состояла в изучении катионообменной реакции: NaGaSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> + KClaq = KGaSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> + NaClaq для оценки пределов изоморфной смесимости, расчету термодинамических свойств твердого раствора и уточнения параметров элементарных ячеек галлиевых полевых шпатов.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Стартовые материалы. В качестве исходных материалов применяли стекла составов NaGaSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> и KGaSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. Стекла были приготовлены плавлением предварительно декарбонатизированных смесей оксидов и карбонатов при 1200°С и давлении 2 кбар в течении 6 часов. Для приготовления данных смесей использовали реактивы: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>. Микрозондовый анализ показал гомогенность этих стекол и соответствие их

стехиометрическим формулам. В качестве исходных растворов для ионообменных опытов применяли 1M растворы NaCl и KCl.

Аппаратура. Все опыты проводили на гидротермальных установках высокого давления с внешним нагревом и холодным затвором конструкции ИЭМ РАН. Точность регулировки и контроля температуры составляла ±3°С; давления ±50 бар. Время ввода в режим составляло 1.5-2 часа. Время охлаждения (закалки) по окончании опыта не превышало 5-10мин. Длительность опытов при 550°С и давлении 1.5 кбар составляла от 12 до 22 суток.

Методика опытов. Все катионообменные опыты проводили по ампульной методике. В основном применяли золотые ампулы диаметром 5 мм, толщина стенок 0.2 мм. В ампулы загружали навески стекол составов NaGaSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> и KGaSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> и заливали раствор необходимого состава. Ампулу заваривали и взвешивали. Контроль герметичности проводили весовым методом. Составы исходных навесок подбирали так, чтобы подход к равновесию осуществлялся с двух сторон.

Методы анализа. Составы продуктов опытов определяли на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega II XMU (Tescan, Чехия), оснащенном системой для рентгеноспектрального микроанализа INCA Energy 450 с энергодисперсионным (INCAx-sight) и кристалл-дифракционным (INCA wave 700) рентгеновскими спектрометрами (Oxford Instruments, Англия) и программной платформой INCA Energy+. Состав растворов изучали методом ААС. Проводили рентгеновское исследование синтезированных образцов и проводили уточнение параметров элементарных ячеек (ПЭЯ).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

Условия и результатов опытов представлены в табл.1 и на рис.1. Из рисунка 1 видно, что распределение калия между полевым шпатом и флюидом неидеальное. При невысоких содержаниях калия в твердом растворе, калий перераспределяется в пользу флюида, в то время как при высоких содержаниях калия, он обогащает полевой шпат. При параметрах опытов (550°C и 1.5 кбар) наблюдается область распада твердого раствора. Границы области распада (n=5) следующие:  $X_{K}^{(1)} = 0.14(6)$ ;  $X_{K}^{(2)} = 0.88(5)$ .

Таблица 1. Условия и результаты опытов по катионному обмену твердых растворов (Na,K)GaSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> с флюидом (550°С и 1.5 кбар)

Table 1. Conditions and results of experiments on the cation exchange of  $(Na,K)GaSi_3O_8$  solid solutions with fluid (550°C and 1.5 kbar)

N⁰	Навеска	$X_{K}^{fl}$ ,	Длит	$X_K^{NaFsp} \pi/o$	$X_{K}^{KFsp} \pi/o$	n	X <sub>K</sub> <sup>fl</sup> , п/о
оп		д/о					
			Сут.				
7229	100 мг Ga-Ab gl.	1	12	0.074(9)	0.87(2)	17	0.39
7230	100 мг Ga-Ksp gl.	0	12	0.16(1)	0.90(4)	12	0.396
7231	100 мг Ga-Ab gl.	0.5	12	0.07(2)	0.96	10	0.39
7232	100 мг Ga-Ksp gl.	0.5	12	-	0.98(2)	5	0.606
7233	50 мг Ga-Ab gl. + 50 мг Ga-	0	12	0.18(5)	0.83(5)	5	0.404
	Ksp gl.						
7234	50 мг Ga-Ab gl. + 50 мг Ga-	1	12	0.20(7)	0.85(5)	11	0.377
	Ksp gl.						
7247	150 мг Ga-Ksp gl.	0.72	20	-	0.97(3)	10	0.72
7248	150 мг Ga-Ab gl.	0.20	20	0.016(5)	-	6	0.24
7253	100 мг Ga-Ab gl.	0.30	25	0.056*	-	-	0.31
7254	100 мг Ga-Ksp gl.	0.40	25	-	0.91*	-	0.439

\* - валовый анализ навески; n – число анализов.



Puc.1. Распределение калия между галлиевыми полевыми шпатом и флюидом при 550°С и 1.5 кбар. Fig. 1. Potassium distribution between gallium feldspar and fluid at 550°С and 1.5 kbar.



Рис. 2. Избыточные энергии смешения (а) и избыточные объемы смешения (б) твердых растворов щелочных галлиевых полевых шпатов в сравнении с другими твердыми растворами каркасных алюмосиликатов



Можно провести расчет избыточной энергии смешения твердых растворов щелочных галлиевых полевых шпатов (рис. 2a), по составам области распада (Котельников 1995). Расчет значений избыточных энергий позволил получить следующие значения параметров двупараметрической модели Маргулеса: W1=17.83(±0.18) и W2 = 18.37(±0.15) кДж/моль (при 550°C). Также рассчитаны избыточные объемы смешения твердого раствора полевых шпатов (рис. 2б). На рис. 2 также проводится сравнение функций смешения галлиевых полевых шпатов с другими твердыми растворами каркасных алюмосиликатов.

### РЕНТГЕНОВСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ГАЛЛИЕВЫХ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ

Уточненные значения ПЭЯ приведены в табл. 2. На рис. 3 показаны концентрационные зависимости ПЭЯ. На основе зависимости (cos2a)\*1000 от состава твердого раствора (рис. 4) определена точка структурного перехода C1(-) – C2/m: этот переход осуществляется при  $X_{\rm K}^{\rm Fsp} = 0.39 \pm 0.02$ . По-видимому, область распада связана именно с этим структурным переходом.

№ оп	$X_{K}^{Fsp}$	a,[A]	b, [A]	c, [A]	α, [°]	β, [°]	γ, [°]	$V, [A]^3$
PDF	0	8.166	12.858	7.204	94.37	116.52	87.14	674.6
7248	0.020	8.163(1)	12.869(2)	7.207(1)	94.37(2)	116.52(1)	87.14(2)	675.9(2)
7229	0.074	8.202(1)	12.877(1)	7.202(1)	93.85(1)	116.44(1)	87.46(1)	679.5(2)
7231	0.070	8.201(1)	12.878(1)	7.201(1)	93.84(1)	116.45(1)	87.47(1)	679.3(2)
7233	0.092	8.205(1)	12.877(1)	7.200(1)	93.80(1)	116.39(1)	87.49(1)	679.9(2)
7234	0.150	8.252(1)	12.932(1)	7.218(1)	93.53(1)	116.28(1)	87.88(1)	689.4(2)
7230	0.160	8.243(1)	12.918(1)	7.210(1)	93.34(1)	116.38(1)	87.81(1)	686.1(2)
7233	0.800	8.560(3)	13.110(2)	7.229(1)	90.0	116.11(1)	90.0	728.5(4)
7229	0.870	8.610(2)	13.093(2)	7.218(1)	90.0	116.10(1)	90.0	730.8(3)
7230	0.900	8.612(1)	13.100(1)	7.235(1)	90.0	116.11(1)	90.0	733.5(2)
7231	0.960	8.642(4)	13.107(5)	7.235(3)	90.0	116.11(1)	90.0	735.8(7)
7232	0.980	8.653(1)	13.108(1)	7.240(1)	90.0	116.07(1)	90.0	737.7(1)
7247	0.980	8.667(1)	13.083(1)	7.225(1)	90.0	116.12(1)	90.0	735.4(1)
PDF	1.00	8.661	13.110	7.239	90.0	116.08	90.0	738.8

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек (Na,K) GaSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> Table 2. Unit Cell Parameters of (Na,K) GaSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>





Fig. 3. Concentration dependences of the unit cell parameters of (Na, K)GaSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> solid solutions

выводы

1. На основе катионообменных опытов построена изотерма распределения калия между твердым раствором (Na,K)GaSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> и равновесным флюидом. Обнаружена область распада твердого раствора.

2. По границам области распада твердого раствора рассчитаны параметры модели Маргулеса.

3. Уточнены параметры элементарных ячеек твердого раствора галлиевых полевых шпатов и их концентрационные зависимости.

4. На основе зависимости (cos2a)\*1000 от состава твердого раствора определена точка структурного перехода C1(-) – C2/m.



Рис. 4. Зависимость  $(\cos 2a)$ \*1000 от состава твердого раствора галлиевых полевых шпатов Fig. 4. Dependence of  $(\cos 2a)$  \* 1000 on the composition of the solid solution of gallium feldspars

#### ЛИТЕРАТУРА

**1. Котельников А.Р.** Изоморфизм в каркасных алюмосиликатах. Автореф. докт. диссерт., Москва, МГУ, 1995, с.41.

2. **Pentinghaus H.** Polymorphie in den feldspatbildenden systemen A+T3+T4+O8 und A2+T23+T24+O8 alkaliund erdalkali-, bor-, aluminium-, gallium-, eisen-silikate und -germanate. Habil.Diss. 1980. Munster. 210 s.

#### ТОМСКАЯ МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ШКОЛА

### АНАТОЛИЙ Я. ПШЕНИЧКИН

Томский политехнический университет, Россия, 634050? г. Томск, пр-т Ленина, 30, paya@tpu.ru

**Резюме.** Приведены данные о более 70 новых минералах и минеральных разновидностях, открытых томскими выпускниками-геологами и учеными политехнического института и государственного университета, в том числе 13 минералов названы в их честь.

**Abstract.** The data on more than 70 new mineral raw and mineral varieties discovered by Tomsk graduatesgeologists and scientists of the Polytechnic Institute and the State University, including 13 minerals are named in their honor.

Ученые Томского института и Томского государственного университета в XX веке В.А. Обручев, М.А. Усов, К.И. Сатпаев, Н.Н. Урванцев, Ю.А. Кузнецов, Ф.Н. Шахов, А.М. Кузьмин, К.В. Радугин, И.М. Зайцев, И.К. Баженов, А.Я. Булынников, В.А. Хахлов и многиемногие другие внесли существенный вклад в изучение недр нашей страны, в создание её минерально-сырьевой базы. Их труд отмечен почётными званиями и наградами Родины, их именами названы горные хребты и вершины гор, ледники и реки, площади, улицы городов и посёлков, пароходы и месторождения, ископаемые флора и фауна, и вновь открытые минералы.

Более 70 новых минералов и минеральных разновидностей открыто томскими выпускниками-геологами и учёными политехнического института и государственного университета, в том числе 13 минералов названы в их честь. Для геолога большая честь открыть новый минерал, а уж тем более, если его именем назван минерал! По одному-двум новым минералам открыли выпускники и ученые Томска – это А.И. Баженов, И.А. Белицкий, О.М. Глазунов, В.Е. Загорский, А.А. Иванов, А.М. Кузьмин, Ю.В. Миртов, А.М. Сазонов, Д.А. Тимофеевский, С.Л. Шварцев. Пять минералов открыл А.Д. Ножкин, шесть – А.А. Ким, двенадцать – С.И. Коноваленко [2, 3]. Но наибольшее количество минералов (двадцать один) было открыто выпускником ТПИ 1953 г. В.И. Васильевым. Канадскими и американскими учёными в его честь назван минерал «васильевит». А выпускник ТПИ 1968 г. О.К. Гречищев посвятил ему стихи [4].

Увековечен в минерале В. Васильеву

От имени ушедших и живых, Которых набралось уже немало, Кто был увековечен в минералах Стараниями ума и рук твоих.

Не помышляй об отдыхе пока, Не обращай вниманья на усталость – Три четверти столетия – не старость, Коль острый ум и крепкая рука.

Тебе любое дело по плечу: Исследовать ли вещества частицу Иль вырастить в Сибири алычу, Найти в лесу хорошую грибницу.

Научный подвиг твой не позабыт – Случиться же такому было надо: Не у себя в России, а в Канаде Назвали минерал *«васильевит»!*  Минералы, названные в честь томских геологов Васильевит –  $(Hg)^{2+}{}_{10}O_{6}J_{3}Br_{2}Cl(CO)_{3}$  (канадские и американские учёные, 2003 г.). Гречищевит –  $Hg_{3}S_{2}(Br,Cl,J)_{2}$  (В.И. Васильев, 1989 г.). Ивановит – водный хлорборат Са и К (Л.В. Громов, 1982 г.). Кузнецовит –  $Hg_{3}As_{2}Cl_{2}O_{9}$  (В.И. Васильев, 1980 г.). Кузьминит –  $Hg_{3}(Br,Cl)$  (В.И. Васильев, 1986 г.). Наследовит –  $Pb_{3}Al(CO_{3})_{4}(SO_{4})_{0,5}$  5 $H_{2}O$  (М.П. Еникеев, 1958 г.). Обручевит (асфальтит) – (S,H,N,O) (Л.В. Громов, 1982 г.). Обручевит – (Y,U,Th,Ca)<sub>2-x</sub>(Ta,Nb)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(OH) (А.А. Беус, 1956 г.). Русаковит – (Fe,Al)<sub>5</sub>[(V,P)O\_4]<sub>2</sub>(OH)<sub>9</sub> 3 $H_{2}O$  (Е.А. Анкинович, 1960 г.). Сатпаевит –  $Al_{3}[VO_{4}]_{2}(OH)_{3}$  8 $H_{2}O$  (Е.А. Анкинович, 1959 г.). Урванцевит –  $Pd_{2}PbBi_{3}$  (H.C. Рудашевский, 1976 г.).

Шаховит – Hg<sub>4</sub>SbO<sub>6</sub> (В.И. Васильев, 1980 г.).

Минералы и минеральные разновидности, открытые томскими геологами Баженов А.И. Эпидот редкоземельный – Ca<sub>2</sub>(Al,Fe,Ce,Y,La,Yb)[Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>][SiO<sub>4</sub>][OH] Баженов В.И. и Яхонтова Л.К. Смольяниновит –  $(Co, Ni, Ca, Mg)_3Fe_2(AsO_4)_4$  11H<sub>2</sub>O Белицкий И.А. Эрионит - KCaAl<sub>3</sub>Si<sub>9</sub>O<sub>24</sub> 9H<sub>2</sub>O Васильев В.И. Арказит –  $Hg_3S_2(Br,Cl)_2$ Баянханит – Си<sub>6</sub>HgS<sub>4</sub> Бромистая каломель – Hg(Cl,Br) Br-эглестонит – Hg4(Cl,Br,J)2O  $\Gamma$ речищевит – Hg<sub>3</sub>S<sub>2</sub>(Br,Cl,J)<sub>2</sub> Кадырелит – Hg<sub>4</sub>(Br,Cl)<sub>2</sub>O Келянит – Hg<sub>36</sub>Sb<sub>3</sub>(Cl,Br)<sub>9</sub>O<sub>28</sub> Кордероит –  $\alpha$ -Hg<sub>3</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> Кузнецовит –  $Hg_6As_2Cl_2O_9$ Кузьминит – Hg<sub>2</sub>(Br,Cl) Лаврентьевит – Hg<sub>3</sub>S<sub>2</sub>(Cl,Br)<sub>2</sub> Hg-дигенит – (Cu,Hg)<sub>9</sub>S<sub>5</sub> Нд-зандбергерит – (Cu,Hg,Zn)<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub> Нд-сфалерит – (Zn, Hg)S Hg-Cd- сфалерит – (Zn,Hg,Cd)S Hg-теннантит – (Cu,Hg)<sub>12</sub>As<sub>4</sub>S<sub>13</sub> Поярковит – Hg<sub>3</sub>ClO Cауковит – (Hg,Cd, Zn)S Твалчрелидзеит – Hg<sub>12</sub>(Sb,As)<sub>8</sub>S<sub>15</sub> Шаховит – Hg<sub>4</sub>SbO<sub>6</sub> Чурсинит –  $(Hg_2)_3(AsO_4)_2$ Глазунов А.М. Минерал из группы меррихьюита-рёддерита – (K,Na)<sub>2</sub>(Fe,Mg)<sub>5</sub>[Si<sub>12</sub>O<sub>30</sub>] Загорский В.Е. Борокукеит –  $(Al, Si_3)O_{10}(OH)_8$ Висмутоколумбит – Bi(Ni,Ta)O4 Висмутотанталит – BiTa(Nb,Sb)O4 Иванов А.А. и др.

```
Тыретскит –3CaO <sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2,5H<sub>2</sub>O
Ким А.А. и др.
Деклаузит – Pb,Zn[VO<sub>4</sub>](OH)
V,Si-содержащий дугганит – Pb<sub>3</sub>Zn<sub>3</sub>Te(As,V,Si<sub>6</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>1.4</sub>
Kyксит - Pb_3Zn_3TeO_6(PO_4)_2
Самородный кремнистый марганец – (Mn,Fe)<sub>3</sub>(C,Si)
Черемныхит – Pb<sub>3</sub>Zn<sub>3</sub>TeO<sub>6</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>
Яфсоанит – (Zn, Ca, Pb)_3 TeO_6
Коноваленко С.И. и др.
Виитаньемиит – Na(Ca,Mn)Al(PO_4)(F,OH)_3
Гамбергит – Ве<sub>2</sub>ВО<sub>3</sub>(ОН, F)
Еремеевит – Al_6B_5O_{15}(F,OH)_3
Иксиолит вольфрамистый – (Ta,Nb,Sn,W,Fe,Mn)<sub>4</sub>O<sub>8</sub>
Манганоколумбит вольфрамистый – (Mn,Fe)(Nb,Ta,W)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>
Мп-эльбаит – Na(Li,Al,Mn)<sub>3</sub>Al<sub>6</sub>[Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>]<sub>3</sub>(OH,F)<sub>4</sub>
Пирохлор вольфрамистый – NaCa(Nb,Na,W)<sub>2</sub>(O,OH,F)<sub>6</sub>
Россовскит – (Fe<sup>3+</sup>,Ta)(Nb,Ti)O<sub>4</sub>
Стибиоколумбит вольфрамистый – Sb(Nb,W)O4
Tетравикманит - MnSn(OH)_6
Тусионит – MnSn(BO_3)_2
Ферро-педрисит – NaLi<sub>2</sub> (Fe<sup>2+</sup><sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Li)Si<sub>8</sub>O<sub>22</sub>(OH)
Кузьмин А.М.
Хёгбомит (ибонит) – (Ca, TR)(Al, Fe, Ti, Si)<sub>12</sub>O<sub>19</sub>
Миртов Ю.В. и др.
Парбигит – Ca<sub>2</sub>(Fe,Mg,Sr,Ba)P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 2,5H<sub>2</sub>O
Ножкин А.Д.
Везувиан редкометалльный ураносодержащий – Ca<sub>10</sub>Al<sub>4</sub>(TR,U,Th)(Mn,Fe)<sub>2</sub>(OH,F)<sub>4</sub>
Прозопит – CaAl_2(OH)_4F_4
Флюорит редкоземельно-ториевый – Ca(Th,TR)F2
Ярлит – Na(Sr,Ca)<sub>3</sub>Al<sub>3</sub>(F,OH)<sub>16</sub>
Ножкин А.Д. и Гавриленко В.А.
Усовит - Ba_2MgAl_2F_{12}
Олейников Б.В., Олейников О.Б. и др.
Алюминий самородный – Al
Олейников Б.В. и др.
Кадмий самородный – Cd
Олейников Б.В., Шварцев С.Л.
Никельгексагидрит – (Ni,Mg,Fe)SiO<sub>4</sub>6H<sub>2</sub>O
Пшеничкин А.Я.
Апирит – FeS<sub>2</sub>
Сазонов А.М.
Сплав золота с алюминием – AuAl<sub>2</sub>
Сплав золота с оловом – AuSn
Тимофеевский Д.А.
Фрейбергит – (Ag,Cu)_{12}(Sb,As)_4S_{13}
```

Это, по-видимому, далеко не полный перечень минералов, названных в честь наших учёных, или открытых нашими выпускниками. Так как недавно, просматривая журналы «Известия АН СССР», обнаружил в № 1 за 1939 г. статью Г.Н. Вертушкова [1], где он описывает два новых минерала, возникшие в результате подземных пожаров на серно-колчеданных рудниках Урала, названные им в честь С.М. Кирова: кировит – Fe[SiO4]7H2O и купрокировит – (Fe,Mg,Cu)[SiO4]7H2O.
Сергей Миронович Киров (Кострикова) в 1904-1905 гг. учился на вечерних общеобразовательных подготовительных курсах в Томском технологическом институте для последующего поступления в институт. Но бурная революционная деятельность не позволила ему это сделать. А 5 марта 1935 г. Постановлением ЦИК СССР об увековечивании памяти С.М. Кирова Томскому индустриальному институту было присвоено имя Кирова С.М.

В декабре 2016 г. на моё имя пришло письмо из Новой Шотландии (Канада) с просьбой выслать фотографию А.М. Кузьмина для издания энциклопедии учёных, в честь которых названы новые минералы (кузьминит). Биографические данные и фотография А.М. Кузьмина были высланы в Канаду.

Преподавателями и сотрудниками университетов и геологических организаций г. Томска проводится большая работа по пропаганде геологических и минералогических знаний среди студентов, школьников, молодёжи. Это и геологические экскурсии по природным геологическим объектам в окрестностях города, и экскурсии по минералогическим музеям вузов, лекции, семинары, конференции. Большая работа проводится в школе юных геологов.

Так в Томском политехническом университете ежегодно с 1970 г. по настоящее время в апреле месяце проводится Международный симпозиум студентов и молодых учёных, посвящённый академику М.А. Усову (первому выпускнику института 1908 г.) с изданием трудов «Проблемы геологии и освоения недр». На конференции присутствуют до 600 и более участников из России, ближнего и дальнего зарубежья.

Более 25 лет раз в два года в разных городах России (и Казахстана) проводится Всероссийская олимпиада юных геологов-школьников (в 2019 г. олимпиада прошла под г. Новосибирском), где томские школьники – юные геологи, под руководством преподавателей и сотрудников Томского политехнического и Томского государственного университетов занимают призовые места. Дважды юные геологи занимали первое место. Оформлен стенд с призами и наградами в геологическом корпусе ТПУ.

В Томске успешно работает Томское отделение Российского минералогического общества (председатель д.г.-м.н., профессор А.В. Мананков), под эгидой которого раз в два года проводятся конференции по разным областям геологии, в т.ч. по геммологии. Издаются сборники трудов конференций, монографии. Так в монографии «Пириты золоторудных месторождений», изданной по материалам кандидатской диссертации А.Я. Пшеничкина (1993), разработаны критерии оценки продуктивности и перспективности золоторудных месторождений Алтае-Саянской складчатой области на глубину и фланги на основании изучения типоморфных свойств пирита: кристалломорфологии, его элементов-примесей и термо-электрических свойств.

В монографии-альбоме «Минералогический музей» (2018) описана история создания минералогического музея и представлены фотографии прекрасных образцов минералов, украшающих минералогический музей Томского государственного университета.

В монографии А.М. Кузьмина «Периодическо-ритмические явления в минералогии и геологии» (2019) (редактор А.Я. Пшеничкин), где автором на основании экспериментальных исследований колец Лизиганга и огромного фактического материала, собранного им в полевых условиях, дано детальное описание тончайших нюансов в динамике отложения осадков, образования бурых железняков, ортштейна, оолитов, агатов и предпринята попытка сформулировать некий общий закон о непрерывно-прерывистых периодическо-ритмических явлениях в минералогии и геологии и дать ему количественную оценку.

В 2014 г. издана антология стихов о минералах «Поэтическая минералогия» в подарочном варианте (составитель А.Я. Пшеничкин), где собрано более 450 стихов о 140 минералах 159 авторов (от поэтов древности до современных, поэтов- классиков и профессионалов, до любителей поэзии и минералогии). В альманахе каждое стихотворение иллюстрировано цветным фото минералов из коллекций минералогических музеев гг. Томска и Новосибирска. Поэтическая минералогия пропагандирует в поэтической форме

минеральное богатство Земли. В предисловии книги написано: «Мир камня, мир минераловсамоцветов украшает нашу жизнь, при их созерцании они ласкают наши взоры, бередят наши сердца и души, овладевают нашим сознанием. Нас более всего привлекает разнообразие их окраски, строгость, совершенство и гармония форм кристаллов минералов, блеск и неповторимая игра огранки драгоценных камней. Стремясь к их обладанию, мы прикасаемся к пониманию тайн бытия, заглядываем в прошлое нашей матушки Земли!»

Директор Лондонского минералогического музея Раймар Зельтман, которому была подарена «Поэтическая минералогия», написал, что это единственная в мире книга подобного рода и что издание её было гениальной идей.

Книга участвовала на Международных книжных выставках-ярмарках в Москве (дважды в 2014 г.), Париже (2015), Лондоне (2017), Барселоне (2018), Нью-Йорке (2019), Гонконге (2019), где награждена Дипломами и медалями.

В настоящее время подготовлен макет 2-го издание «Поэтической минералогии», переработанного и дополненного более 110 новыми стихотворениями о минералах. Планируется издание её в 2020 г.

Я проникаюсь чувством гордости за наших выпускников и учёных, которые своим трудом и открытиями прославляют *Alma Mater*. И, обращаясь к студентам-геологам, молодым и умудрённым жизненным и научным опытом и знаниями преподавателям и научным сотрудникам, хочу пожелать всем: надо дерзать! Ещё не все тайны открыла нам наша матушка Земля. Она открывает их только смелым, настойчивым, целеустремлённым и одержимым, тем, кто не боится трудностей и лишений, кого влечёт страсть к путешествиям и романтическая профессия геолога, безграничная любовь к природе и страсть открытия нового, неизведанного, будь то новый минерал или нетрадиционного типа месторождение!

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фунда-ментальных исследований (проект 19-45-700001).

#### ЛИТЕРАТУРА

**Вертушков Г.Н**. Кировит и купрокировит – новые минералы из колчеданных пожаров Урала // Известия АН СССР. Серия геологическая. – 1939. – № 1. – С. 109-115.

Пшеничкин А.Я. Минералы, названные в честь геологов-политехников или

открытые ими // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 1. – С. 235-242.

Пшеничкин А.Я. Минералы, открытые выпускниками-геологамии учёными томских

вузов, или названные в их честь // Геммология: Сборник статей. – Томск: Томский ЦНТИ, 2009. – С. 92-109. Пшеничкин А.Я. Томская школа минералогии // Поэтическая минералогия /

Составитель А.Я. Пшеничкин. – Томск: Издательский дом «D-Print", 2014. – С. 391-393.

REFERENCES

Vertuchkov G.N. Kirovit i kuprokirovit – novye mineraly iz kolchedannyh pozarov Yrala

[Kirovite and kuprokirovite - new minerals from pyrite fires of the Urals]. Izvestiya AN SSSR. Geological series. – 1939. – No. 1. – P. 109-115. (rus)

**Pshenichkin A.Ya.** Mineraly, nazvannye v chest` geologov-politerhikov ili otkrytye imi [The Minerals, na med in honor of geologists polytechnics or open them]. Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. -2005. - T. 308. - No. 1. - P. 235-242. (rus)

**Pshenichkin A.Ya.** Mineral, otkrytye vypsknikami-geologami i uchenymi tomskikh vyzov, ili nazvannye v ich chest` [The Minerals, open to graduates of Tomsk scientists geologiithe University, or named after them]. Gemmology: a Collection of articles. Tomsk: Tomsk CSTI, 2009. – P. 92-109. (rus)

**Pshenichkin A.Ya.** Tomskaya shkola mineralogii [Poetic Mineralogy / Compiler Pshenichkin A. Ya. Tomsk: Publishing house "D-Print", 2014. – P. 391-393]. (rus)

# БАЗА ДАННЫХ «WWW-MINCRYST» ПО КРИСТАЛЛОХИМИИ МИНЕРАЛОВ И СОПУТСТВУЮЩИЕ ИНФОРМАЦИОННО-РАСЧЕТНЫЕ ИНСТРУМЕНТЫ ДЛЯ МИНЕРАЛОГОВ И КРИСТАЛЛОГРАФОВ

# ДМИТРИЙ ВАРЛАМОВ, ТАТЬЯНА ДОКИНА, НАТАЛЬЯ ДРОЖЖИНА, ОЛЬГА САМОХВАЛОВА

### Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского Российской Академии Наук, г.Черноголовка, РФ, <u>dima@iem.ac.ru</u>

Аннотация. В статье рассматривается разработанная авторами общедоступная информационновычислительная система (ИВС) «WWW-Mincryst» по структурам и кристаллохимии минералов (более 10850 структур для 4470 минералов и их аналогов). ИВС предназначена в качестве эффективного инструмента минералогов и кристаллографов для работы с кристаллическими структурами минералов и их синтетических аналогов через Интернет ресурс. Описаны идеология и методы реализации системы, ее основные компоненты: база данных, комплексы интеллектуальных средств поиска и выбора информации, средства мультимедийного интерактивного представления информации, средства формирования перекрестных ссылок и использования вспомогательной информации.

**Abstract.** The article discusses a publicly available information-computing system (ICS) «WWW-Mincryst» developed by the authors on the structures and crystal chemistry of minerals (more than 10,850 structures for 4,470 minerals and their analogues). The system is intended as an effective tool for mineralogists and crystallographers to work with the crystal structures of minerals and their synthetic analogues through an Internet resource. The ideology and implementation methods of the system, its main components are described: a database, complexes of intelligent tools of searching and selecting information, tools of multimedia interactive presentation of information, means of forming cross-references and using auxiliary information.

### ИВС «WWW-Mincryst», ее создание и развитие

В конце 1997 г. на основе возникших первых средств разработки интерактивных Интернет-ресурсов была создана база данных WWW-MINCRYST, ставшая одним из первых интерактивных мультимедийных Интернет-ресурсов в области наук о Земле в России и в мире (Chichagov et al., 2001; Чичагов и др., 2007). Инициатором работ был заведующий группой РСА ИЭМ РАН выдающийся кристаллограф А.В. Чичагов (увы, скончавшийся в 2010 году). Целью ресурса стало обеспечение интерактивного Интернет-доступа пользователям к большим массивам минералого-кристаллохимической информации. Стало ясно, что обеспечить доступ к большим, постоянно растущим объемам информации возможно только через стремительно формирующийся тогда Интернет, а чтобы снабдить исследователей максимумом возможности обработки информации – необходимо ввести в состав ресурса интерактивные инструменты по обработке информации. Фактологической основой WWW-MINCRYST послужили накопленные с 1985 года литературные данные по кристаллическим структурам минералов, сведенные в локальную базу данных (на основе литературных источников и авторских аналитических данных — всего около 3500 объектов на старте проекта). Далее, была создана ИВС WWW-MINCRYST (http://mincryst.iem.ac.ru) с различными инструментами по интерактивной обработке данных и их анализу в ее составе. В ходе проекта в состав ИВС вводились авторские программные разработки по обработке кристаллоструктурных и кристаллохимических данных, их анализу и мультимедийной визуализации. Основы идеологии и технологии ИВС описаны здесь (Чичагов и др., 2007; Варламов и др., 2013; Варламов и др., 2018а,б). ИВС WWW-MINCRYST изначально опиралась на использование Интернет-технологий и стала одним из пионерских интерактивных научных Интернет-ресурсов как в России, так и в мире (в области наук о Земле). Первый полностью работоспособный вариант WWW интерфейса был создан в рамках гранта РФФИ № 96-07-89162 и представлен пользователям в декабре 1997 года, т.е. ИВС функционирует, развивается и активно востребована пользователями почти 23 года.

Цель создания ИВС WWW-MINCRYST и входящих в ее состав интерактивных Интернет-инструментов – обеспечить возможность работы максимально широкого круга пользователей во всех областях науки, оперирующих с кристаллическим веществом

(геология, геохимия, кристаллография, физика твердого тела, физика поверхности, материаловедение и т.п.) с достоверной и актуальной информацией в области структурной кристаллохимии минералов, их синтетических аналогов и элементов, по возможности – развить методы обработки и визуализации кристаллоструктурных данных.

В ходе проекта ИВС WWW-MINCRYST нарастил свой информационный фонд почти в 3 раза (более чем на 7500 объектов) и по праву вошел в первые ряды рентгеноструктурных и кристаллохимических баз данных, связанных с изучением минерального вещества, как по оценкам пользователей, так и по мнению составителей отраслевых каталогов информационных ссылок.

### Базовые компоненты ИВС и техническая реализация

Основным компонентом ИВС WWW-MINCRYST является собственно база данных или Информационный фонд (на сентябрь 2019 года — около 10850 информационных объектов для 4470 уникальных фаз, включая 4250 природных минералов и 200 синтетических фаз, не имеющих пока натуральных аналогов).

Информационный фонд содержит информацию о большинстве минеральных видов (около 4250 из 5562) официально признанных на январь 2020 года International Mineralogy Association (http://cnmnc.main.jp/IMA\_Master\_List\_(2020-01).pdf), кристаллические структуры которых расшифрованы к настоящему времени. Помимо природных минеральных видов, в базе данных представлены синтетические минералы – их структурные аналоги, отличающиеся по составу (например, с заменой одного из катионов/анионов), и неорганические соединения (силикаты, фосфаты, бораты и др.), близкие по свойствам к природным веществам. Информационный фонд содержит данные структурных работ из более чем 140 иностранных и отечественных журналов за период от 1930-х годов по настоящее время. Ежегодный прирост новых или заново переопределенных/уточненных кристаллических структур минералов и их аналогов достаточно значителен, чтобы требовалась постоянная актуализация информационного фонда (в среднем, до 350-400 новых структур в год + 150-200 структур, подвергнутых ревизии и изменениям). В последние годы основной акцент был сделан на новые минералы, активно пополняемые в том числе российскими исследователями.

Пользовательский интерфейс ИВС **WWW-МИНКРИСТ** представляет собой многоуровневую информационную двуязычную (РУС/ENG языки интерфейса/компонентов и названия минералов) систему. В интерфейс входят: (а) комплексные поисковые интерфейсы, использующие как критерии поиска (в различных комбинациях) названия минералов, химический состав, кристаллоструктурные параметры, литературные ссылки и вспомогательную информацию, причем возможны комбинации поисковых признаков; (б) модули мультимедийного представления информации (интерактивные полиэдрические и шаровые структуры, линейчатые и непрерывные спектры — через Java-апплеты WWW-CrystPic и WWW-MixiPol; (в) классификационные схемы нескольких авторов [Годовиков, Бокий, Chiriotti и т.д.]; (г) модули организации взаимосвязей с внешними информационными ресурсами через систему динамически формируемых ссылок; (д) WWW-ориентированный инструментарий разработчика (включая систему импорта, поверки и редакции данных, а также архивации и резервного копирования).

Технологически ИВС WWW-MINCRYST как web-сервис реализована на "классической" связке Linux-Apache-Mysql-PHP (LAMP) с использованием JavaScript и (для интерактивных апплетов) Java (на базе Sun/Oracle JDK). Размещена ИВС на сервере баз данных ИЭМ РАН, доступ не лимитирован.

Основным источником информации для ИВС служат журнальные статьи. Извлеченная кристаллоструктурная информация помещается (в соответствии со специальным форматом записи) в ASCII текстовый файл с последующей программной экспертизой (проводимой авторами-экспертами на локальных ПК) по результатам расчета межатомных расстояний и других кристаллоструктурных характеристик и, в случае положительного решения,

импортируется в ИВС специальными средствами через web-интерфейс как в виде единичных записей, так и пакетов записей (до нескольких сот) с входным контролем данных, что позволяет проводить постоянную актуализацию информационного фонда. Также реализована возможность редактирования записей в on-line режиме, их удаления, замены служебных файлов записей, архивации и восстановления базы данных через web-интерфейс.

В теоретической основе ИВС WWW-MINCRYST был положен ряд принципиальных на тот момент "идеологических" моментов. Синтез информации о кристаллической фазе, рассматриваемой как "монокристалл" и/или "поликристалл" с заменой экспериментальных поликристалл-стандартов расчетными – базовая идея WWW-MINCRYST, существенно расширяющая информационную базу сравнительно с чисто аналитической. На базе введенной информации программный пакет эксперта-разработчика позволяет автоматически сформировать вторую, производную от первой (аналитической), базу *расчетных* поликристалл-стандартов, проводя синтез двух типов информации о кристаллической фазе. Связка "Кристаллическая структура фазы и ее *расчетная* поликристалл-рентгенограмма" является информационной основой ИВС WWW-MINCRYST и служит важнейшим инструментарием в руках пользователя. Стержневая идея WWW-MINCRYST о синтезе двух типов кристаллоструктурной информации о кристаллической фазе реализует принципиально новый подход к формированию всей кристаллоструктурной информации о веществе и организации доступа к ней.

Информационная запись для индивидуального кристаллического вещества содержит информацию о названии (в соответствии с классификацией International Mineralogy Association или рекомендациями по наименованию неорганических веществ IUPAC), химическом составе, симметрии, параметрах элементарной ячейки, координатах атомных позиций с изотропными температурными факторами и заселенностями, информацию о межплоскостных расстояниях, HKL-индексах и интенсивностях сильнейших рефлексов рентгенодифракционной картины поликристалл-фазы, а также ссылки на соответствующие публикации по расшифровке или уточнению кристаллической структуры. Запись может быть специфицирована по полезным свойствам, особенностям химического состава и структуры, Р-Т условиям синтеза, принадлежности к условным минеральным группам. Каждая запись содержит "монокристальные" и "поликристальные" характеристики кристаллической фазы. Минералы классифицированы в соответствии с таксонами структурно-химических классификаций А.А. Годовикова, М. Чириотти, Г.Б. Бокия. Для 2500 фаз сделаны экспрессоценки потенциальной энергии кристаллической решетки. В настоящее время создается система расчета содержаний элементов в соответствии с идеальной и реальной формулами минерала. В последние годы в записи вводились также географические привязки (при их наличии в статье) и прочие дополнительные сведения. Эти дополнительные сведения будут реализованы во вновь создаваемом варианте представления пользователю найденной информации.

В ИВС реализована система поиска фаз по отдельным наборам или комплексу критериев: название минерала (полное или частичное, по спецификации, в составе общеупотребительных групп – типа цеолитов, возможны алфавитные списки), химический или элементный состав в различных комбинациях (присутствие/отсутствие элементов, их комбинации, устойчивые химические группы катионов/анионов и силикатных групп, химические классы веществ), кристаллоструктурные характеристики (симметрия, пространственные группы, параметры элементарной ячейки, межплоскостные расстояния d(hkl)), что в сочетании с химическим (элементным) составом дает возможность прямого интерактивного качественного рентгенофазового анализа по результатам измерений. В систему поиска добавлен поиск по классификационным параметрам нескольких кристаллохимических и структурных классификаций (Годовиков, Чириотти, Бокий). Система поиска по этим параметрам обеспечивает поиск (и группировку) минералов по указанным низшим и промежуточным таксонам классификаций. Возможен поиск по литературным источникам (авторы, журналы, названия статей). По ряду параметров поиска ИВС WWW- MINCRYST до сих пор не имеет аналогов в мире среди минералого-кристаллографических баз данных.

По результатам поиска пользователь получает ссылку на список фаз, отвечающих поисковым критериям, с указанием ID записи, названия фазы, формулы и пространственной группы с возможностью последующего перехода по гиперссылке. В случае единичного успешного ответа пользователь сразу автоматически переводится на найденный объект, если найдена группа объектов – предлагается список выбора.

В 2017-2019 годах в систему поиска по химическому составу сделаны важные дополнения для поиска по устойчивым сочетаниям элементов (типа анионов/катионов: SO<sub>4</sub>, CO<sub>3</sub>; нейтральных групп – H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>; структурных силикатных мотивов – SiO<sub>3</sub>, Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub> и т.п.), реализована возможность поиска по примесным изоморфным атомам, не отраженным в идеализированных формулах минералов (что важно для рассеянных элементов); улучшены схемы поиска по взаимным критериям «отсутствие-присутствие» элементов. Закончен переход на унифицированную кодировку utf-8 (для внутреннего представления текстовой информации в базе данных и выдачи пользователю), что упрощает работу с современными браузерами и позволяет использовать диакритические знаки в написании оригинальных имен минералов, что важно для европейских языков. В модуле WWW-Crystpic исправлен ряд неточностей и замечаний по работе с размножением сверхструктурных элементов, расширены возможности работы с большими (по количеству атомов, до 200, например, в сложных структурах цеолитах) структурами.

В «карте» найденного объекта представлены основные данные (как статические из БД, так и динамически рассчитываемые) – название, формула, параметры ячейки, различные кристаллографические данные (кол-во рефлексов, рентгеновские плотности, коэффициенты поглощения); CPDS карта – 20 максимальных рефлексов, их hkl позиции и интенсивности; базовые атомные позиции и их заселенности; полная информационно-расчетная карта (рентгеновские плотности, все рефлексы и т.п.); рассчитанные энергии решетки; принадлежность к различным классификационным схемам; источники данных; автоматически формируемые ссылки на внешние ресурсы и поисковые запросы.

Для всех записей через апплет WWW-Crystpic (пока – Java-3D с использованием библиотек OpenGL) доступны динамически создаваемые интерактивные изображения моделей кристаллических структур в шарах-сферах и в полиэдрических проекциях (до 138 позиций и до 1500(!) атомов на структуру). Программа позволяет делать всевозможные манипуляции с моделью структуры, включая масштабирование, непрерывное и/или автоматическое дискретное вращение вокруг "экранных" осей Х,Ү,Z; ориентацию по кристаллографическим осям, hkl-фрагментацию структуры (на hkl-ориентированные фрагменты толщиной d(hkl)), наращивание элементарных ячеек вдоль любых выбранных направлений для формирования "сверхструктур" и мотивов, а также прямой "ручной" и автоматизированный для малых полиэдров (тетраэдров и октаэдров) расчет любых межатомных расстояний и углов (плоских и телесных) в структуре. Программа изображает любые включая "дефектные" с необычно малыми ("плохими") межатомными полиэдры, расстояниями. Примеры моделей кристаллических структур (до 600 атомов) приведены на рис.1.

В настоящее время существуют проблемы с работой с внешними библиотеками OpenGL (на которых реализован апплет) и параноидальными настройками безопасности Java 8, которые решаются вмешательством пользователя. Однако из-за этого сейчас крайне необходим перенос апплета на новые программные платформы типа встроенных средств HTML5 или WebGL.

Модуль в виде апплета WWW-Mixipol предназначен для графического представления полных расчетных спектральных профилей поликристалл-рентгенограмм с возможностями манипулирования спектрами для разных источников излучения и разных типов спектральных шкал. Также модуль способен формировать рентгенограммы смесей фаз (до 6

фаз одновременно) при возможности варьирования относительными содержаниями компонентов смеси. Пример расчетных спектров смеси шести фаз приведен на рис.2.

Как для структур, так и для спектров минералов предусмотрены «упрощенные» варианты представления в виде интерактивных традиционных шаровых структур и линейчатых спектров.



Рис. 1. Примеры интерактивных моделей кристаллической структуры (смешанное представление в шарах и полиэдрах)



поликристалл-рентгенограмм (смесь 6 фаз)

Одной из первых среди научных интернет-ориентированных баз данных для ИВС WWW-MINCRYST была разработана система динамически формируемых перекрестных вебссылок для связи объектов с записями для конкретных минералов в ведущих минералогических базах данных в Интернете (типа Mindat, Webmineral и т.п.). Система генерации динамических гиперссылок на внешние информационные ресурсы (на минералогические базы данных и поисковые системы) позволяет "прозрачно" для пользователя подключать внешние массивы данных, используя метод "генеральных" запросов (Варламов и др., 2019). При этом пользователь сразу получает доступ к информации по интересующему его объекту, минуя стадии поиска или просмотра всей внешней базы. Кроме того, данный механизм реализует обратную связь, позволяя таким же образом ссылаться этим базам уже напрямую на наши информационные объекты, что резко повышает востребованность ИВС внешними пользователями.

Наличие в ИВС WWW-MINCRYST данных по 10850 кристаллическим структурам, встроенного расчетного комплекса и развитых средств визуализации позволили помимо возможностей, ориентированных на поиск и предоставление информации, использовать ИВС в разработке нетрадиционных научных подходов к интерпретации и представлению некоторых кристаллических структур. Обработка комплексными SQL запросами массива накопленных данных позволил получить весьма нетривиальные статистические выборки, например, по распределению в природе минералов среди групп симметрии кристаллов. WWW Xraypol позволил выявить в традиционных структурах возможность гибкого использования полиэдров и почти автоматически формировать различные варианты структурных моделей минералов. Благодаря гибкому использованию полиэдров, позволяющему формировать различные варианты структурных моделей минералов, для части минералов можно нестрого привязываться к традиционному катионно-анионному изображению, а формировать структуры на основе любых атомов, входящих в ее состав.

Востребованность WWW-MINCRYST хорошо подтверждается статистикой обращений (за 2019 год – 5 млн. успешных единичных запросов, более 217 Гб скачанной информации, почти 48000 уникальных сайтов-клиентов), а также большим количеством отзывов, описаний и внешних ссылок на WWW-MINCRYST (см. раздел "Ссылки" на сайте).

### Заключение

Описанная ИВС «WWW-MINCRYST» является общедоступным, дружелюбным к пользователю интерфейсом к большому массиву кристаллохимической и минералогической информации с развитыми средствами поиска, представления и обработки и может служить мощным инструментарием для всех исследователей в минералогии, кристаллографии, физике твердого тела, материаловедении и прочих смежных областях науки.

Проведение работ по ИВС WWW-MINCRYST в течение 1997-2017 годов было поддержано 6-ю грантами РФФИ.

#### ЛИТЕРАТУРА

**1.Chichagov A.V., Varlamov D.A., Dilanyan R.A., Dokina T.N., Drozhzhina N.A., Samokhvalova O.L., and Ushakovskaya T.V.** *MINCRYST: a Crystallographic Database for Minerals, Local and Network (WWW) Versions //* Crystallography Reports, 2001, v.46, 5, pp.876-879 DOI 10.1134/1.1405882

**2.Варламов Д.А., Докина Т.Н., Дрожжина Н.А., Самохвалова О.Л.** WWW-MINCRYST: Интернеториентированная информационно-вычислительная система по кристаллографии и кристаллохимии минералов // Вестник ЮУрГУ, Сер. «Вычислительная математика и информатика», 2013, т.2, вып.1, с.26-32 DOI:10.14529/cmse130103

**З.Варламов Д.А., Докина Т.Н., Дрожжина Н.А., Самохвалова О.Л.** Информационно-вычислительная система WWW-MINCRYST – общедоступный Web-инструментарий по кристаллическим структурам минералов и их аналогов // Научный сервис в сети Интернет: труды XX Всероссийской научной конференции (17-22 сентября 2018 г., г. Новороссийск). - М.: ИПМ им. М.В.Келдыша, 2018. с.111-121 DOI:10.20948/abrau-2018-49

**4.Варламов Д.А., Подлесский К.К., Докина Т.Н., Дрожжина Н.А., Самохвалова О.Л**. Мультимедийные Web-ориентированные базы данных в науках о Земле (кристаллохимия, минералогия, петрология) // Научный сервис в сети Интернет: труды XXI Всероссийской научной конференции (23-28 сентября 2019 г., г. Новороссийск). М.: ИПМ им. М.В.Келдыша, 2019. с. 198-209. DOI:10.20948/abrau-2019-89

**5.Варламов Дмитрий, Докина Т., Дрожжина Н., Самохвалова О.** Информационно-вычислительная система по кристаллохимии и минералогии «WWW-MINCRYST»: 20 лет развития // Сборник трудов IX Int.

Symposium "Mineral Diversity – Research and Preservation"», 16-18 October, 2017, Sofia, Bulgaria. Sofia, National Museum «Earth and Man», 2018, (250 c.), ISSN - 1313-9231, c.52-58

**6.Чичагов А.В., Варламов Д.А., Ершов Е.В., Докина Т.Н., Дрожжина Н.А., Самохвалова О.Л.** Кристаллографическая и кристаллохимическая база данных для минералов и их структурных аналогов (WWW-MINCRYST) // Записки РМО, 2007, т.136, № 3, с.135-141

#### REFERENCES

**1.A.V. Chichagov, D.A. Varlamov, R.A. Dilanyan, T.N.Dokina, N.A. Drozhzhina, O.L. Samokhvalova, and T.V. Ushakovskaya.** *MINCRYST: a Crystallographic Database for Minerals, Local and Network (WWW) Versions //* Crystallography Reports, 2001, v.46, 5, pp.876-879 DOI 10.1134/1.1405882

**2.D.A. Varlamov, T.N. Dokina, N.A. Drozhzhina, O.L. Samokhvalova.** WWW-MINCRYST: Internetorientirovannaia informatsionno-vychislitelnaia sistema po kristallografii i kristallokhimii mineralov // Herald of South-Urals State University, Ser. «Vychislitelnaia matematika i informatika», 2013, t.2, vyp.1, s.26-32 DOI:10.14529/cmse130103

**3.D.A. Varlamov, T.N. Dokina, N.A. Drozhzhina, O.L. Samokhvalova** Informatsionno-vychislitelnaia sistema WWW-MINCRYST – obshchedostupnyi Web-instrumentarii po kristallicheskim strukturam mineralov i ikh analogov // Nauchnyi servis v seti Internet: trudy XX Vserossiiskoi nauchnoi konferentsii (17-22 sentiabria 2018 g., Novorossiisk). - M.: IPM im. M.V.Keldysha p.111-121 DOI:10.20948/abrau-2018-49

**4.D.A. Varlamov, K.K. Podlesskii, T.N. Dokina, N.A. Drozhzhina, O.L.** Samokhvalova Multimedia Web-based databases in Earth sciences (crystal chemistry, mineralogy, petrology) // Nauchnyi servis v seti Internet: trudy XXI Vserossiiskoi nauchnoi konferentsii (23-28 sentiabria 2019 г., Novorossiisk). M.: IPM im. M.V.Keldysha, 2019. p. 198-209. DOI:10.20948/abrau-2019-89

**5.Varlamov Dmitry, Dokina T., Drozhzhina Natalya, Samokhvalova O.** Information-calculation system on crystal chemistry and mineralogy «WWW-MINCRYST»: 20 years of development // Materials of IX Int. Symposium "Mineral Diversity – Research and Preservation"», 16-18 October, 2017, Sofia, Bulgaria. Sofia, National Museum «Earth and Man», 2018, (250 p.), ISSN - 1313-9231, pp.52-58

**6.A.V. Chichagov, D.A. Varlamov, E.V. Ershov, T.N. Dokina, N.A. Drozhzhina, O.L. Samokhvalova**. Kristallograficheskaia i kristallokhimicheskaia baza dannykh dlia mineralov i ikh strukturnykh analogov (WWW-MINCRYST) // Zapiski RMO, 2007, t.136, № 3, s.135-141

## ALTERATION MINERALS OF THE KEKURA GOLD DEPOSIT, WESTERN CHUKOTKA

# EKATERINA V. NAGORNAYA <sup>1,2</sup>, I.A. BAKSHEEV <sup>2</sup>

### 1Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, Russia; e-mail: chp312@gmail.com 2Faculty of Geology, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

Abstract. The Kekura gold deposit, amongst other volcanogenic Au-Ag, intrusion-related Au and porphyry Au-Mo-Cu deposits (Kupol, Dvoinoe, Klen, Peschanka, Nakhodka) of the region, is considered to be of economic importance. It is associated with the central part of the Early Cretaceous stock-shaped three-phase Kekura granitoid intrusive. Gold-bearing quartz veins and lenses occur within the intrusive and near-contact country rocks. Five types of alteration were recognized at the deposit: potassium propylitic, tourmaline–albite–sericite–quartz with molybdenum mineralization, unmineralized quartz–albite–sericite±tourmaline, quartz–sericite–dolomite with arsenopyrite and/or pyrite and argillic.

**Резюме.** Месторождение Кекура наряду с другими важными вулканогенными Au-Ag, плутоногенными Au и Au-Mo-Cu-порфировыми месторождениями региона (Купол, Двойное, Клен, Песчанка, Находка) является перспективным объектом с экономической точки зрения. Месторождение приурочено к центральной части Кекурского ранненемелового штокообразного трехфазного гранитоидного интрузива, который содержит ксенолиты габброидов и прорывается многочисленными дайками гранитоид-порфиров. Золотоносные кварцевые жилы и линзы расположены в пределах интрузива и его экзонтакте. На месторождении выделяются 5 типов метасоматических пород: калиевые пропилиты, турмалин–альбит–серицит–кварцевые, сопровождающиеся молибденовой минерализацией, безрудные кварц–серицит–карбонатные с турмалином, золотоносные кварц-серицит-доломитовые с арсенопиритом и/или пиритом (березиты) и редкие аргиллизиты, приуроченные к поздним зонам дробления.

The Kekura hydrothermal gold deposit is situated 120 km south of the town of Bilibino, Western Chukotka. It belongs to the South Anyui tectonic zone which also comprises the Karalveem gold deposit. The Kekura deposit is associated with the central part of the eponymous Early Cretaceous stock-shaped three-phase granitoid intrusive. The intrusive contains xenoliths of gabbroids and is cut by numerous dikes of granitoid porphyries. Few data on the geology and mineralogy of the deposit are known and mostly published as abstracts in conference proceedings (Dvurechenskaya et al., 2007; Baksheev et al., 2015; Nagornaya et al., 2019). Therefore, we believe that the results obtained in the research of alteration mineralogy may deepen understanding of the Kekura deposit formation.

Five types of alteration were recognized at the deposit (from early to late): potassium propylitic, tourmaline–albite–sericite–quartz with molybdenum mineralization, unmineralized quartz–albite–sericite±tourmaline, quartz–sericite–dolomite with arsenopyrite and/or pyrite (berezites) and rare argillic confined to late fractured zones.

*Potassium propylitic alteration* is developed locally over host intrusive rocks: monzonites, syenites, granodiorite porphyries, granite porphyries and diorite porphyries. It is represented by two facies.

The early facies is composed of a relatively high-temperature epidote, low-titanium (0.40– 0.60 wt% TiO<sub>2</sub>) biotite, amphiboles (anthophyllite, magnesio- and ferro-gornblende), potassium feldspar and quartz. Anthophyllite (Mg/(Mg + Fe<sup>2+</sup>) 0.37–0.83) and magnesio-hornblende (Mg/(Mg + Fe<sup>2+</sup>) 0.51–0.96) replace magmatic pyroxene. The epidote replaces plagioclase and forms fine needles, individual veinlets and relict tabular crystals intergrown with magnesio-hornblende in the mass of late chlorite.

The late facies is composed of low-temperature tremolite–actinolite, chlorite, calcite and rare sericite. Tremolite–actinolite forms rims around the crystals of magnesio-horbende and anthophyllite and is characterized by the value of Mg/(Mg + Fe<sup>2+</sup>) from 0.52 to 0.95. Chlorite occurs as green flakes up to several tens of microns in size and is the most abundant mineral of propylites. Together with calcite chlorite replaces the epidote and earlier amphiboles and along with sericite it replaces biotite. By its chemical composition chlorite belongs to ferrous and high-iron clinochlore (Si 2.67–3.31 apfu; Fe/(Fe + Mg) 0.25–0.49) and chamosite (Si 2.73–3.02 apfu; Fe/(Fe

+ Mg) 0.51–0.68). The mineral contains an admixture of Ti (up to 0.04 apfu), which probably indicates replacement of dark mica with chlorite, as well as Na (up to 0.02 apfu) and Mn (up to 0.06 apfu). Calcite forms separate crystals and is in intergrowth with chlorite and replaces amphibole, biotite and epidote. The mineral contains small impurities of Mg (up to 0.04 apfu), Mn (up to 0.02 apfu) and Fe (up to 0.02 apfu). White mica of propylites is found as fine-grained mass, together with chlorite it replaces earlier biotite. By its chemical composition it belongs to muscovite and contains insignificant impurities of Na (up to 0.09 apfu) and Ti (up to 0.01 apfu). The Fe<sub>tot</sub>/(Fe<sub>tot</sub> + Mg) ratio of the mineral varies from 0.35 to 0.58.

*Tourmaline–albite–sericite–quartz rocks* with molybdenum mineralization seem to have been widespread at the deposit. However, they were largely transformed by the later berezite process and in most cases only preserved tourmaline and sometimes albite can be observed.

Tournaline of the metasomatic rocks occurs as dark brown crystals several hundred microns in size and as their aggregates. Electron microscopic observations revealed two generations of tournaline. Tournaline I occurs as relatively large crystals up to several mm in size with complex zonality. Tournaline II in association with muscovite and/or dolomite composes thin veinlets cutting the tournaline of the first generation (Fig. 1).



Fig.1. Tourmaline-albite-sericite-quartz alteration accompanied with molybdenum mineralization. (Tur-I) tourmaline-I, (Tur-II) tourmaline-II, (Qtz) quartz, (Dol) dolomite, (Ilt) illite Фиг.1. Турмалин-альбит-серицит-кварцевые породы с молибденовой минерализацией. (Tur-I) турмалин-I, (Tur-II) турмалин-II, (Qtz) кварц, (Dol) доломит, (Ilt) иллит

Compositions of tourmaline I plotted in X-site vacancy – Na(+K) – Ca triangular diagram occupy the field of alkali group, while several compositions fall into the field of calcic tourmalines (Fig. 2a). Also, the calculated amount of  $Fe^{2+}$  in Y position (0.88–2.42 apfu) and OH<sup>-</sup> in W position (0.83–1.00 apfu) in the structure allows to refer mineral to intermediate members of the schorl–dravite series enriched with Ca and some compositions belong to the series of uvite–feruvite, according to the classification in (Henry et al., 2011). Although direct measurement of  $Fe^{3+}$  content in tourmaline may change this correspondence. Tourmaline I contains an admixture of Ti up to 0.55 apfu. Calculated  $Fe^{3+}/Fe_{tot}$  ratio varies from 0 to 0.2 and  $Fe^{3+}$  content ranges from 0 to 0.48 apfu.

Compositions of tournaline II belong to the field of alkali group in X-site vacancy – Na(+K) – Ca triangular diagram (Fig. 2a), but show very low Ca content and higher X-site vacancies as compared to tournaline I (0.33–0.43 apfu vs. 0.04–0.24 apfu). This, in combination with the calculated  $Fe^{2+}$  in Y position and  $OH^-$  in W position in the structure, allows us to refer tournaline to intermediate members of the dravite–magnesio-foitite series (according to the classification in (Henry et al., 2011)). Low content of Ca in tournaline can be explained by the partitioning of the element into paragenous carbonate. Calculated  $Fe^{3+}/Fe_{tot}$  ratio does not exceed  $n \cdot 0.01$  and  $Fe^{3+}$  concentration in the mineral reaches only  $n \cdot 0.01$  apfu.



Fig. 2. Triangular plots illustrating tourmaline compositions in terms of X-site vacancy – Na(+K) – Ca.
 (a) Tourmaline-albite-sericite-quartz alteration accompanied with Mo mineralization, (b) unmineralized quartz-albite-sericite±tourmaline alteration

Фиг. 2. Тройная диаграмма Х-вакансия – Na(+K) – Ca . (а) турмалин-альбит-серицит-кварцевые метасоматиты с молибденовой минерализацией, (б) безрудные кварц-альбитсерицит±турмалиновые метасоматиты

On the Fe vs. Mg binary plots (Fig. 3a) compositions of described tournalines of schorl–dravite series are located parallel to the exchange vectors  $FeAl_{-1}$ ,  $AlO(FeOH)_{-1}$  and  $^{X} \Box Al(NaFe)$ , which are typical of tournaline of porphyry type deposits (Baksheev et al., 2012). The vectors are corresponding to substitutions  $Fe^{3+} \leftrightarrow Al$ ,  $Al + O^{2-} \leftrightarrow Fe^{2+} + OH^{-}$  and X-vacancy +  $Al \leftrightarrow Na + Fe^{2+}$ .



Fig. 3. Fe versus Mg binary plots illustrating composition of tourmalines from (a) tourmaline-albitesericite-quartz alteration accompanied with Mo mineralization and (b) unmineralized quartz-albitesericite±tourmaline alteration. (1) schorl, (2) oxy-schorl, foitite, (3) oxy-foitite, (4) "oxy-magnesiofoitite", (5) oxy-dravite, magnesio-foitite, (6) dravite

Фиг. 3. Диаграммы соотношения содержаний Fe и Mg. (а) турмалин-альбит-серицит-кварцевые метасоматиты с молибденовой минерализацией, (б) безрудные кварц-альбит-

серицит±турмалиновые метасоматиты. 1 – шерл, 2 – фойтит и оксишерл, 3 – окисфойтит, 4 – «оксимагнезиофойтит», 5 – магнезиофойтит, оксидравит, 6 – дравит

Unminiralized quartz-albite-sericite±tourmaline metasomatic rocks were found only at the eastern flank of the deposit. Although they may have existed elsewhere at the deposit but have been destroyed by later alteration.

White mica forms individual flakes up to 50 microns in size, as well as a fine-grained mass with plagioclase and calcite. In terms of chemical composition it belongs to muscovite and contains minor impurities of Na (up to 0.09 apfu). Fe<sub>tot</sub>/(Fe<sub>tot</sub>+Mg) of the mineral varies from 0 to 0.21.

Two generations of tourmaline are developed. Tourmaline I forms complexly zoned crystals of the size of n mm. Tourmaline II overgrows tourmaline I and fills interstices between its grains.

The interstices between the tournaline crystals of both generations and the cracks in them are filled with calcite (Fig. 4).



Fig. 4. Unmineralized quartz–albite–sericite±tourmaline metasomatic rocks. (Tur-I) tourmaline I, (Tur-II) tourmaline II, (Cal) calcite Фиг. 4. Безрудные кварц-альбит-серицит±турмалиновые метасоматиты. (Tur-I) турмалин I, (Tur-II)

турмалин II, (Cal) кальцит

Compositions of tourmaline of both generations plotted in X-site vacancy – Na(+K) – Ca triangular diagram fall into the field of alkali group (Fig. 2b). According to the nomenclature in (Henry et al., 2011), tourmaline I with calculated values of  $Fe^{2+}$  in Y position (0.81–2.67 apfu) and OH<sup>-</sup> in W position (0.66–1.00 apfu) can be referred to intermediate members of the schorl–dravite series. Tourmaline II with calculated  $Fe^{2+}$  in Y position (2.11–2.67 apfu) and OH<sup>-</sup> in W position (0.84–1.00 apfu) is classified as schorl. However, the direct determination of the  $Fe^{3+}$  content in tourmaline may change this correspondence. Tourmaline of both generations contains an admixture of Ti (0.03–0.29 apfu). The calculated  $Fe^{3+}/Fe_{tot}$  ratio in both cases is close and ranges from 0 to 0.1, the calculated  $Fe^{3+}$  content is 0–0.29 apfu.

On the Fe vs. Mg binary plots (Fig. 3b) compositions of described tournalines of schorldravite series are located parallel to the exchange vector MgFe<sub>-1</sub>, which is corresponding to the substitution  $Fe^{2+} \leftrightarrow Mg$ . The correlation coefficient between calculated  $Fe^{2+}$  and Mg is -0.92. Thus, the leading type of substitution in tournaline of quartz-albite-sericite±tournaline rocks is  $Fe^{2+} \leftrightarrow Mg$ .

The  $Fe^{2+} \leftrightarrow Mg$  substitution distinguishes the described tourmaline from the tourmaline of tourmaline–albite–sericite–quartz rocks with molybdenum mineralization. This type of substitution is common for tourmalines of sodium propylites developed at intrusion-related gold deposits and preceding quartz–sericite–carbonate alteration.

Rutile is present as an accessory mineral in metasomatic rocks. It occurs as fine grains up to 50 microns in size, well-formed crystals with rhythmic zoning (Fig. 5) and their aggregates up to 500 microns in size. Heterogeneous structure of rutile grains is caused by different chemical composition. Light zones in rutile are enriched with W (up to 6.20 wt% WO<sub>3</sub>) and contain small impurities of V (up to 0.73 wt% V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and Fe (up to 1.33 wt% FeO). Dark zones are characterized by significantly lower WO<sub>3</sub> content of 0.13 wt% and absence of V and Fe. Calculations show that iron in the mineral is in both II and III oxidation state. Therefore, the substitutions  $2Ti^{4+} \leftrightarrow Fe^{2+} + W^{6+}$ ,  $2Fe^{3+} + W^{6+} \leftrightarrow 3Ti^{4+}$ ,  $2V^{3+} + W^{6+} \leftrightarrow 3Ti^{4+}$ ,  $2V^{3+} + W^{6+}$  can be assumed mechanisms of impurities incorporation in the crystal structure.



Fig. 5. The zonal structure of rutile. (Rt) rutile, (Zrn) zircon, (Ap) apatite, (Py) pyrite Фиг. 6. Зональность в рутиле. (Rt) рутил, (Zrn) циркон, (Ap) апатит, (Py) пирит

The W- and V-rich rutile (8.44 wt% WO<sub>3</sub> and 1.65 wt % V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) was determined in the composition of the postscarn mineralization at the Bestiube plutonogenic gold deposit in Northern Kazakhstan (Baksheev et al., 1994) in association with muscovite, carbonate, scheelite, molybdosheelite and sulfides; at the Hemlo gold deposit in Canada (5.87 and 6.09) (Urban et al., 1992), where it is associated with molybdenite and barium-containing microcline; in propylites and quartz-sericite metasomatic rocks at the porphyry Au-Mo-Cu deposits of Peschanka (4.52 and 1.38) and Nakhodka (7.54 and 4.15) in Chukotka (Nagornaya, 2013; Ivanova, 2019). Rutile enriched with W but not containing V was found at the Kori Kollo gold deposit in Bolivia (5.3 wt% WO<sub>3</sub>) (Rice et al., 1998). Rutile of the Karalveem gold deposit in Chukotka contains a significant impurity of tungsten (up to 5.45 wt% WO<sub>3</sub>) but has low vanadium content (up to 0.60 wt% V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (Ivanova, 2019).

Quartz-sericite-dolomite metasomatic rocks (berezites) composed of dolomite-ankerite, quartz, muscovite, abundant arsenopyrite and/or pyrite are the most common in the deposit. The crucial distinction between berezites and other types of metasomatic rocks is the widespread development of carbonate of dolomite-ankerite series and abundant arsenopyrite and/or pyrite. The presence of carbonates is due to high fugacity of CO<sub>2</sub> typical of the fluids responsible for the formation of berezites.

White mica of metasomatic rocks is muscovite and phengite. Minerals compose split finegrained flakes up to 40 microns in size and, in rare cases, xenomorphic tabular crystals up to 300 microns in size. Muscovite and phengite occur as close intergrowth or replace earlier chlorite and potassium feldspar. Muscovite contains admixtures of Na up to 0.14 apfu and Ti up to 0.08 apfu, the ferruginocity of the mineral varies widely (Fe<sub>tot</sub>/(Fe<sub>tot</sub> + Mg) 0.12–1). Phengite is less ferrous (0.13–0.63) with content of Na 0.14 apfu and Ti up to 0.02 apfu. No significant difference between muscovites of propylite and berezite is observed.

Dolomite forms crystals of several tens of microns in size and together with chlorite, muscovite and quartz replaces earlier actinolite. The Fe/(Fe + Mg) ratio varies widely from 0.05 to 0.66, probably due to the composition of the substituted minerals. Mn content does not exceed 0.12 apfu.

Thus, the obtained data indicate multistage metasomatism and its telescoping at the Kekura deposit. It seems that the earliest alteration is potassium propylitic, followed by the formation of tourmaline–albite–sericite–quartz rocks with molybdenum mineralization. Both types of altered rocks are common at porphyry type deposits. Then unmineralized quartz–albite–sericite±tourmaline metasomatites are formed, which can be referred to the formation of sodium propylites, and berezites. These two types of rocks are common at intrusion-related gold deposits. At the final stage, rare argillic rocks are formed associated with fractured zones.

The reported study was funded by Russian Foundation for Basic Research according to the research project No. 18-35-20034. Authors are grateful to the geologists of the "Bazoviye Metally" CJSC for the samples kindly placed at their disposal.

#### REFERENCES

**Baksheev I.A., Demin A.D., Bryzgalov I.A., Marushchenko L.I., Prokofiev V.Yu., Nikolaev Yu.N., Kosyatov V.V.** Mineralogy of wall-rock alterations and ores at the Kekura gold deposit, Western Chukchi Peninsula, Russia. Proceedings of the VIII International symposium "Mineral Diversity: Research and Preservation", Sofia, Bulgaria, 2015. P. 20.

Baksheev I.A., Guseva E.V., Spiridonov E.M. W-rutile from post-scarn vein mineralization of the Bestiube deposit, Northern Kazakhstan // IMA-94, Pisa, 1994. Abst., P. 25–26.

Baksheev I.A., Prokof'ev V.Yu., Zaraisky G.P., Chitalin A.F., Yapaskurt V.O., Nikolaev Yu.N., Tikhomirov P.L., Nagornaya E.V., Rogacheva L.I., Gorelikova N.V., Kononov O.V. Tourmaline as a prospecting guide for the porphyry-style deposits // European J. Mineral. 2012. Vol. 24, no. 6. P. 957–979.

**Dvurechenskaya S.S., Kryazhev S.G., Nurgaliev G.N., Elmanov A.A.** Mineralogical characteristics of the Kekura gold deposit (Chukchi Peninsula) // Mineralogical studies and mineral resources of Russia. Proceedings of the Annual meeting of the Russian Mineralogical Society, 2007. Vol. 2007-2. P. 23–26. (in Russian)

Henry D.J., Novák M., Hawthorne F., Ertl A., Dutrow B., Uher P., Pezzotta F. Nomenclature of the tourmalinesupergroup minerals // Amer. Mineral. 2011. Vol. 96. P. 895–913.

**Ivanova Yu.A.** Rutile of metasomatic rocks and ores of the Peschanka porphyry copper deposit, Western Chukchi Peninsula. Unpublished BSc thesis, Faculty of Geology, Lomonosov MSU, Moscow, 49 p. (in Russian)

Nagornaya E.V. Mineralogy and zoning of the porphyry Cu-Mo Nakhodka ore field, Chukchi Peninsula. PhD thesis, Lomonosov MSU, Moscow. 171 p. (in Russian)

Nagornaya E.V., Volkova M.M., Baksheev I.A., Khabibullina Yu.N., Anosova M.O. Trace element geochemistry in scheelite from the Kekura gold deposit, Chukchi Peninsula, Russia // Goldshmidt Conference, Barcelona, Spain, 18–23 august 2019. https://whiteiron.org/uploads/conferences/29/abstracts/original PDFs/2019002395-20190514043406.pdf

Rice C.M., Darke K.E., Still J.W., Lachowski E.E. Tungsten-bearing rutile from the Kori Kollo gold mine, Bolivia // Mineral. Mag. 1998. Vol. 62, no. 3. P. 421–429.

Urban A.J., Hoskins B.F., Grey I.E. Characteristics of V-Sb-W-bearing rutile from the gold deposit Hemlo, Ontario // Can. Miner. 1992. Vol.30. P. 319–326.

# НОВЫЕ ДАННЫЕ О МИНЕРАЛАХ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ ЩЕЛОЧНО-УЛЬТРАОСНОВНОГО МАССИВА ЧАД, ХАБАРОВСКИЙ КРАЙ, РОССИЯ

# ЕВГЕНИЙ А. ВЛАСОВ<sup>1</sup>, А.Г. МОЧАЛОВ<sup>2</sup>, Д.И. НАУМОВ<sup>1</sup>

1 – Геологический ф-т, Московский Государственный Университет, e-mail: user420@geol.msu.ru 2 – Институт геологии и геохронологии докембрия РАН

Резюме. Щелочно-ультраосновной массив Чад и продуцируемые им россыпные месторождения платиновых металлов расположены на севере Хабаровского края. Главным источником минералов платиновой группы (МПГ) россыпей являются дуниты. Из МПГ наиболее распространена изоферроплатина; подчиненное значение имеют тетраферроплатина, самородный иридий и осмий, лаурит-эрлихманит, купроиридсит, кашинит, ирарситхоллингвортит и др. В изоферроплатине установлены силикатные включения, которые представлены, как правило, полиминеральными агрегатами в форме отрицательных кристаллов, что позволяет рассматривать их как сингенетичные изоферроплатине. В составе включений установлены клинопироксены, амфиболы, флогопит, полевые шпаты, титанит, нефелин, апатит и стеклоподобные криптоагрегаты. Распространение в отрицательных кристаллах минералов, содержащих в своем составе щелочные металлы, фосфор, титан и т.д. указывает на метасоматический характер образования МПГ в дунитах. Источником минералобразующих флюидов, воздействующих на дуниты, могут являться поздние фазы внедрения расплавов, в том числе повышенной щелочности.

**Abstract.** The Chad concentric zoned alkaline-ultramafic massif located in the northern part of the Khabarovsk Krai. Dunite is the major source for the platinum group minerals (PGM) in placers. Isoferroplatinum is the most abundant among PGM; was also identified tetraferroplatinum, native osmium and iridium, laurite-erlichmanite, cuproiridsite, kashinite, irarsite-hollingworthite and others.Silicate inclusions are polymineralic and are negative crystals in shape. Silicate inclusions are considered to be syngenetic to isoferroplatinum. They are composed as rule by clinopyroxene, amphibole, phlogopite; in some cases, feldspar, nepheline, titanite, apatite, and glass-like cryptoaggregates are identified. Minerals containing alkalis, P, and Ti in inclusions indicate metasomatic origin of PGM in dunite. The fluids affecting dunite core of the Chad massif could be derived from the late intrusion phases including those with high alkalinity.

Щелочно-ультраосновной массив Чад<sup>1</sup> расположен на севере Хабаровского края, в 180 км к западу от пос. Аян и в 120 км к югу от щелочно-ультраосновного массива Кондёр, с которым связан каскад крупных россыпных месторождений платиновых металлов (Мочалов, 1997). Массив Чад имеет концентрически-зональное строение - его центральная часть сложена дунитами, которые последовательно окаймляются оливиновыми и магнетитовыми клинопироксенитами и меланогаббро, а на юго-восточном фланге диоритами и монцодиоритами. Щелочные породы представлены редкими дайками, гораздо менее разнообразного состава по сравнению с щелочно-ультраосновным массивом Кондёр. На современном эрозионном уровне интрузивные породы прорывают песчаниково-алевролитовую толщу рифея с линзами известняков, вызывая ороговикование, скарнирование и щелочной метасоматоз. С массивом Чад связаны россыпи платиновых металлов с запасами около 4 тонн (Богомолов, 1968; Геодинамика..., 2006; Некрасов и др., 1994; Мочалов, 1997).

Главным источником МПГ россыпей массива Чад являются дуниты ядерной части. Кроме находок МПГ непосредственно в дунитах, это подтверждается многочисленными срастаниями изоферроплатины с идиоморфными кристаллами хромшпинелидов (магнезиальность Mg#=Mg/(Mg+Fe<sup>2+</sup>) 0.33-0.66, хромистость (Cr#=Cr/(Fe<sup>3+</sup>+Al+Cr) 0.54-0.75), с частично серпентинизированным оливином (Fo<sub>93-94</sub>, NiO (мас.%) 0.2-0.4), клинопироксеном (магнезиальность Mg#=Mg/(Mg+Fe<sub>общ</sub>) 0.94-0.98; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (мас.%) 0.3-0.9), магнезиогастингситом. Химические составы хромшпинелидов, оливина и клинопироксена (рис.1) из срастаний с изоферроплатиной близки составу этих минералов в дунитах

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> В дальнейшем щелочно-ультраосновной массив Чад будет называть кратко – массив Чад.





Fig. 1. Features of the composition of clinopyroxene «panning platinum» from alluvial-deluvial deposits of the Chad massif

включения в изоферроплатине, х - срастания с изоферроплатиной, пунктиром отмечены поля составов клинопироксенов дунитов массива Чад (Некрасов и др., 1994)

Изоферроплатина является главным минералом платиновых металлов россыпей связанных с массивом Чад. Изоферроплатина представлена комковидно-ксеноморфными зернами размером от десятых долей мм до 3-5 мм. Для нее характерны постоянные примеси Ir и Rh (табл.1).

Помимо изоферроплатины установлены тетраферроплатина, самородный иридий и осмий, лаурит-эрлихманит, купроиридсит, кашинит, ирарсит-холлингвортит, также присутствует купрородсит и феррородсит (Рудашевский и др. 1985, Рудашевский и др., 1998) и другие минералы характерные для россыпных месторождений иридисто-платинового и платинового типов (Мочалов, 1994, 1997). Данные минералы встречаются, как правило, или в виде включений в изоферроплатине, или окаймляют ее.

Table 1. Average chemical composition of isoterroplatinum placers of the Chad massif (wt. %)										
n-106	Pt	Ir	Os	Ru	Rh	Pd	Fe	Ni	Cu	Сумма
Х	85.73	3.86	0.26	0.11	0.74	0.34	8.08	0.10	0.68	99.90
S	±3.46	±3.41	±0.51	±0.14	±0.32	±0.49	±1.31	±0.06	±0.41	

Таблица 1. Средний химический состав изоферроплатины россыпей массива Чад (мас.%)

Примечание. Анализы выполнены на рентгеновском микроанализаторе «Камебакс» (СВКНИЙ ДВО РАН), ускоряющее напряжение 20 кВ, ток 20-30 нА, диаметр зонда 2-3 мкм, время экспозиции 60 сек. Аналитические линии для платиновых металлов (кроме палладия) – La, для палладия – Lβ, для остальных элементов - Ka. Эталоны: чистые металлы: Pt, Os, Ir, Ru, Rh, Pd, Au, Ag, Fe, Ni, Cu. X – среднее значение, S – стандартное отклонение, n – число химических анализов.

Типичными включениями в изоферроплатине являются самородные иридий и осмий, а также минералы ряда лаурит-эрлихманит первой генерации (рис.2а,б); эти минералы, видимо, являются наиболее ранними МПГ. Это подтверждается находками включений самородных иридия-I и осмия-I в силикатах (клинопироксен, магнезиогастингсит), с которыми изоферроплатина образует срастания, обрастанием пластинок самородного осмия-I кристаллами хромшпинелидов. Кристаллы лаурита-I нарастают как на пластинки самородного осмия-I, так и на кристаллы хромшпинелидов (рис.2а).



Рис.2. Минералы МПГ россыпей массива Чад Fig. 2. Minerals PGM of placers of the Chad massif а – срастания пластинчатых кристаллов самородного осмия-I, зональных кристаллов лаурита-I (Lrt) и хромшпинелидов (Cr) в изоферроплатине (Ifp); б – зональный кристалл минерала ряда лауритэрлихманит-I в изоферроплатине; в – агрегат купроиридсита (Cpr), минерала ряда лаурит-элихманит-II и самородного осмия-II замещающий изоферроплатину; г – частичные псевдоморфозы эрлихманита-II (Erl) развивающиеся по пластинчатым кристаллам самородного осмия-I. Фото в отраженных электронах

Размер отдельных кристаллов самородных иридия-I и осмия-I может варьировать от первых десятков мкм до 0.4 мм. Для самородного иридия-I типична примесь (мас.%) Pt 11.9-15.6 и Rh 0.9-2.1; в самородном осмии-I содержание этих элементов существенно меньше – 1.8-3.9 и 0.2-1.0, соответственно. Содержание примеси Ru в этих минералах не превышает 3.4 мас.%. Для кристаллов минералов ряда лаурит-эрлихманит первой генерации характерно ритмично-зональное строение (рис.2а,б), связанное с вариациями содержания Os и Ru; в целом, от центра кристаллов к периферии содержание Os повышается.

К поздним по отношению к изоферроплатине МПГ относятся тетраферроплатина, образующая редкие каймы замещения вокруг изоферроплатины, а также самородные иридий

и осмий второй генерации, купроиридсит и минералы ряда лаурит-эрлихманит второй генерации.

Купроиридсит замещает изоферроплатину, частично окаймляя зерна изофероплатины или формируя в ней выделения неправильной формы размером от 30 мкм до 0,5 мм. Купроиридсит находится в тесной ассоциации с тонкопластинчатыми кристаллами самородного осмия и минералами ряда лаурит-эрлихманит второй генерации (рис. 2в). Эрлихманит-II также может псевдоморфно замещать пластинчатые кристаллы самородного осмия-I (рис. 2г); в таком случае эрлихманит-II по составу близок своей теоретической формуле OsS<sub>2</sub>.

Характерной особенностью изоферроплатины оказались многочисленные силикатные включения, которые были установлены, приблизительно, в 20% зерен этого минерала. Включения, как правило, представлены полиминеральными агрегатами и имеют форму хорошо сформированных отрицательных кристаллов (рис.3а).



Рис.3. Морфология силикатных включений в изоферроплатине Fig. 3. Morphology of silicate inclusions in isoferroplatinum а – силикатное включение в виде хорошо сформированного отрицательного кристалла; б,в – силикатные включения в ассоциации с самородными иридием-I и осмием-I; г – поверхность совместного роста между изоферроплатиной и силикатами (включение выкрошилось при полировке). Фото а-в – в отраженных электронах, фото г – во вторичных электронах

Размер силикатных включений составляет 10-100 мкм. Силикатные включения в изоферроплатине часто находятся в тесной ассоциации с самородными иридием-І или осмием-І, лауритом-І, а также более редкими минералами ряда ирарсит-холлингвортит (рис.3,4). Наличие границ совместного роста между изоферроплатиной и силикатами включений (рис.3г) позволяет рассматривать их как сингенетичные друг другу.

Включения имеют автономный, несколько различный, минеральный состав в каждом зерне изоферроплатины. Чаще всего включения образованы клинопироксеном, амфиболом и флогопитом; в некоторых включениях отмечаются альбит, К-Na полевой шпат, апатит и стеклоподобные криптоагрегаты силикатов (рис. 4а,б,в). Клинопироксен, амфибол и, нередко, флогопит включений представлены хорошо сформированными кристаллами, тогда как полевые шпаты и стеклоподобные криптоагрегаты выполняют пространство между ними. Апатит, как правило, образует включения во флогопите. Кроме того, часть объема отрицательных кристаллов могут занимать пустоты.



Рис. 4. Силикатные включения в изоферроплатине Fig. 4. Silicate inclusions in isoferroplatinum Amf – амфибол, cPx – клинопироксен, Ap – апатит, Phl – флогопит, Pl – плагиоклаз, Tit – титанит, Ne – нефелин, Gls – стеклоподобные криптоагрегаты силикатов, Irs – ирарсит

Магнезиальность клинопироксена колеблется в интервале 0.80-0.95, из примесей отмечаются (мас.%)  $Al_2O_3$  0.6-0.9 и  $TiO_2$  до 0.2 (табл. 2, ан. 1-2). Клинопироксен полиминеральных включений в изоферроплатине отличается от клинопироксена срастаний с изоферроплатиной и дунитов массива – сильнее всего различия проявляются в магнезиальности минералов и содержании примеси хрома (рис.1). Амфибол включений по составу отвечает эдениту, реже магнезиогастингситу (табл. 2, ан.4-7). Для флогопита характерна варьирующая магнезиальность (магнезиальность Mg#=Mg/(Mg+Fe<sub>общ</sub>) 0.64-0.93), примесь TiO<sub>2</sub> достигает 2.2 мас.% (табл. 2, ан.8-9). Стеклоподобные криптоагрегаты отличаются высоким содержанием кремнезема и низкой суммой анализа. Представительный анализ стеклоподобного криптоагрегата (мас.%): Na<sub>2</sub>O 4.1, K<sub>2</sub>O 1.7, CaO 0.6, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 14.6, SiO<sub>2</sub> 61.9.

Таблица 2. Представительные химические составы клинопироксенов, амфиболов и флогопита силикатных включений в изоферроплатине (мас.%)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Na <sub>2</sub> O	0.52	0.96	5.39	2.44	2.34	2.40	4.60	0.43	0.34
$K_2O$	-	-	-	0.98	0.46	0.54	0.61	10.04	9.48
CaO	23.54	22.65	15.91	11.18	12.22	12.19	10.07	0.12	-
BaO	-	-	-	-	-	-	-	0.21	0.20
MgO	15.99	16.69	8.74	10.16	19.90	18.62	19.22	22.19	15.10
$Al_2O_3$	0.94	0.50	5.59	11.15	8.50	9.22	7.86	17.21	14.52
SiO <sub>2</sub>	53.93	55.25	54.68	42.72	49.59	47.82	48.17	40.69	37.92
TiO <sub>2</sub>	-	0.24	0.17	0.90	1.07	0.99	1.41	2.21	1.23
$Cr_2O_3$	-	-	-	-	-	-	0.32	-	-
MnO	0.25	0.27	0.22	0.18	0.17	0.21	0.09	0.09	0.13
FeO <sub>общ</sub>	3.90	4.09	9.97	17.02	2.69	4.18	5.00	3.38	15.29
NiO	-	0.14	0.25	0.43	0.37	0.35	0.26	0.96	0.95
Cl	-	-	1	0.14	-	-	-	-	0.05
Сумма	99.16	100.79	100.92	97.31	97.34	96.55	97.61	97.65	95.21
Формулы	ные коэфф	ициенты							
Na	0.04	0.07	0.38	0.71	0.64	0.66	1.26	0.06	0.05
Κ				0.19	0.08	0.10	0.11	0.89	0.91
Ca	0.93	0.88	0.62	1.80	1.83	1.86	1.53	0.01	
Ba								0.01	0.01
Mg	0.88	0.90	0.47	2.28	4.16	3.96	4.06	2.29	1.70
Al	0.04	0.02	0.24	1.98	1.40	1.55	1.31	1.40	1.29
Si	1.98	1.99	1.98	6.43	6.95	6.82	6.82	2.82	2.86
Ti		0.01	0.01	0.10	0.11	0.11	0.15	0.12	0.07
Cr							0.04		
Mn	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.03	0.01	0.01	0.01
FeO <sub>общ</sub>	0.12	0.12	0.30	2.14	0.32	0.50	0.59	0.20	0.96
$\mathrm{Fe}^{2+}$	0.09	0.08	0.12	1.68	0.23	0.39	0.29		
Fe <sup>3+</sup>	0.03	0.04	0.18	0.47	0.09	0.11	0.30		
Ni		0.01	0.01	0.05	0.04	0.04	0.03	0.05	0.06
Cl				0.04					0.01

 Table 2. Representative chemical compositions of clinopyroxenes, amphiboles and phlogopite of silicate inclusions in isoferroplatinum (wt. %)

Примечание «-» - ниже предела обнаружения. Анализы выполнены в лаборатории локальных методов исследования вещества (каф. петрологии МГУ им. М.В. Ломоносова) на сканирующем электронном микроскопе "Jeol" JSM-6480LV с энергодисперсионным спектрометром "Inca Energy-350" со сверхтонким окном ATW-2 (площадь 10 мм<sup>2</sup>, разрешение 129 эВ), ускоряющее напряжение 20 кВ, ток 10 нА  $\pm$  0.005 нА. Аналитик Е.В. Гусева. Формульные коэффициенты для пироксенов (ан. 1-3) рассчитаны на сумму катионов равную 4, для амфиболов (ан. 4-7) на сумму октаэдрических и тетраэдрических катионов равную 13, для флогопита (ан. 8-9) на 22 единицы заряда. Разделение Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> проводилось по балансу зарядов.

Более редкие включения в изоферроплатине сложены пироксеном близким по составу омфациту или эгирин-авгиту (табл. 2, ан.3), флогопитом (Mg# 0.58-0.69, NiO до 2.9 мас.%, BaO до 0.6 мас.%), олигоклазом, титанитом, апатитом и нефелином (рис. 4г). Диагностика нефелина во включениях подтверждается методом КР-спектроскопии.

Минеральный состав силикатных включений отражает условия формирования россыпеобразующих МПГ (в первую очередь изоферроплатины) в дунитах массива Чад.

Обращает на себя внимание, что часть минералов включений (полевые шпаты, флогопит, апатит, титанит, нефелин) не характерна для дунитов. Развитие во включениях минералов, содержащих в своем составе щелочные металлы, фосфор, титан и т.д. указывает на метасоматический характер платиновой минерализации дунитов. Источником флюидов, воздействующих на дуниты ядерной части Чадского массива, могут являться поздние фазы внедрения щелочно-ультраосновных расплавов.

Замещение, часто псевдоморфное, более ранних МПГ поздними сульфидами (купроиридсит, минералы ряда лаурит-эрлихманит второй генерации) указывают на многостадийность процессов формирования МПГ дунитов массива Чад. На щелочноультраосновном массиве Кондёр поздние сульфиды, в том числе и тиошпинелиды, наиболее распространены в метасоматически-измененных дунитах рассеченных густой сетью более поздних жил пород основного, среднего и щелочного состава. Данные породы рассматриваются как источник серы, меди и др. элементов для формирования как самостоятельных выделений сульфидов (пентландит, борнит и др.), так и сульфидов замещающих МПГ в их агрегатах (Некрасов и др. 1994; Мочалов, 1997; Мочалов, Галанкина, 2018). Предположительно, формирование поздних сульфидов платиновых металлов Чадского массива имеет схожий механизм.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 18-05-00718).

#### ЛИТЕРАТУРА

**Богомолов М.А.** Некоторые особенности петрологии массивов центрального типа с дунитовым ядром на Алданском щите // Метасоматизм и другие вопросы физико-химической петрологии. М.: Наука, 1968. С. 312-363.

Геодинамика, магматизм и металлогения Востока России. Владивосток: Дальнаука. 2006.

**Мочалов А.Г.** Минеральные ряды минералого-геохимических типов россыпей платиноидов (основа локального прогноза) // Геология и генезис месторождений платиновых металлов. М.: Наука, 1994. С. 225-235.

**Мочалов А.Г.** Россыпи платиновых металлов // Россыпные месторождения России и других стран СНГ. М.: Научный мир, 1997. С. 127–165.

**Мочалов А.Г., Галанкина О.Л.** Особенности онтогении россыпеобразующих минералов платины в условиях полициклического формирования щелочно-ультраосновного массива Кондёр (Хабаровский край, Россия)// Эволюция вещественного и изотопного состава докембрийской литосферы. СПб., Издательско-полиграфическая ассоциация высших учебных заведений. 2018. С. 459-499.

Некрасов И.Я., Ленников А.М., Октябрьский Р.А., Залищак Б.Л., Сапин В.И. Петрология и платиноносность кольцевых щелочно-ультраосновных комплексов. М.: Наука. 1994.

Рудашевский Н.С., Меньшиков Ю.П., Мочалов А.Г., Трубкин Н.В, Шумская Н.И., Жданов В.В. Купрородсит CuRh2S4 и купроиридсит CuIr2S4 – новые природные тиошпинели платиновых элементов. ЗВМО, 1985, вып. 2, с.187-195.

Рудашевский Н.С., Мочалов А.Г., Меньшиков Ю.П., Шумская Н.И. Феррородсит (Fe,Cu)(Rh,Pt,Ir)2S4 – новый минерал. ЗВМО, 1998, № 5, с.37-41.

# DISTRIBUTION OF HEAVY MINERALS IN THE FLUVIOGLACIAL DEPOSITS ALONG THE CHERNI ISKAR RIVER AND ITS RIGHT TRIBUTARIES WITHIN THE MALYOVITSA PART OF RILA MOUNTAIN

## GERGANA BAKALOVA

**Abstract.** The magnetic, electromagnetic and non-electromagnetic fractions are found in all examined samples taken from the fluvioglacial deposits in the area of the Cherni Iskar river and its right tributaries. The electromagnetic fraction has the highest percentage at 83%. Its main minerals are garnet (56%) and epidote (26%). The non-electromagnetic fraction is 3% and consists mostly of zircon. The magnetic fraction with main mineral magnetite which is unstable at the surface is 14%. This content is analogous to that in the alluvial deposits of the rivers which wash away the same high-grade metamorphic rocks affected by physical weathering in the western part of Rila mountain. As it is assumed that the Lower-Middle Miocene crust of weathering has been destroyed by glaciers and glacier waters, the glacial and fluvioglacial deposits might have be supplied by rocks which have been covered by thin crust of weathering only in the uppermost surface layer.

**Резюме.** Тяжелые минеральные фракции – магнитная, электромагнитная и неэлектромагнитная, обнаружены в всех исследованных проб взятых из флювиогляциальных отложений в районе реки Черни Искър и её правых притоков. Электромагнитная фракция имеет наибольшее содержание – 83%. Её основными минералами являются гранат (56%) и эпидот (26%), Неэлектромагнитная фракция составляет 3% и состоит в основном из циркона. Магнитная фракция с главного минерала магнетита, являющегося неустойчивым на поверхности, представляет 14%. Это содержание аналогично её содержанию в аллювиальных осадках рек, которые размывают те же массивные породы подвержены физическому выветриванию в западной части Рилы. Поскольку предполагается, что нижнесредне-миоценская кора выветривания разрушена ледниками и ледниковыми водами, моренные и флювиогляциальные отложения должны питаться породами, которые были покрыты тонкой корой выветривания только на самых верхних поверхностных участках.

The studied area represents the catchments of the rivers which are located within the Malyovitsa part of Northwesten Rila mountain (Fig. 1). The Cherni Iskar river is a continuation of the Pravi Iskar river, which takes its sources from the vast cirque between the Green Peak and the Haramiyata Peak. It initially forms a deep valley and then runs through the Govedartsi field. The confluence of the Cherni and Beli Iskar rivers gives rise to the Iskar river. The Urdina, Malyovitsa, Rajdavica and Preka rivers are the main right tributaries within the upper course of the Cherni Iskar river. The Urdina river takes its sources close to Green Ridge which impresses with bizarre rock shapes (Fig. 2). The river is popular with beautiful waterfalls (Fig. 3). All around it and the other tributaries, the minerals of the heavy fine fraction are widespread in the fluvioglacial deposits. The present study aims to point out and explain some features of their diversity. This is achieved by interpretation of the data reported by Bakalov et al. (1966f).



Fig. 1. Scheme of Northwesten Rila Рис. 1. Схема Северо-Западной Рилы



Fig. 2. The Green Ridge Рис. 2. Зеленый хребет



Fig. 3. Waterfall of the Urdina river Рис. 3. Водопад на реке Урдина

To conduct mineralogical research, 107 samples (Fig. 4; Table 1) are taken from exploratory trenches with a depth of 2-2.5 m, a width of 1 m and a length of about 3 m. Each sample has a depth of up to 0.5 m, a width of 10 cm and a length which is equal to that of the corresponding exploratory trench. Material with a volume of 0.02 m<sup>3</sup> for flushing is taken from each of the samples. The exploratory trenches are at a distance of 30-50 m from each other on profile lines which are predetermined at distances of 100 to 300 m. The distance reaches 200-300 m only on some profile lines which are general. The exploratory trenches are driven manually. Blasting is done for the blocks and boulders which are encountered.



Fig. 4. Geological map of the area of the Cherni Iskar river and its right tributaries with indicated locations of the examined samples (Bakalov et al., 1966f with author's summary)

Quaternary deposits (1-3): 1 – alluvial; 2 – fluvioglacial; 3 – glacial; 4 – pre-Neogene massive rocks; 5 – locations of exploratory trenches and examined samples

Рис. 4. Геологическая карта района реки Черни Искар и её правых притоков с обозначением месторасположения исследованных проб (Бакалов и др., 1966ф с дополнениями автора) четвертичные отложения (1-3): 1 – аллювиальные; 2 – флювиогляциальные; 3 – ледниковые; 4 – докайнозойские массивные породы; 5 – месторасположение канавы и исследованной пробы

The fluvioglacial deposits, where exploratory trenches are driven for the purpose of prospecting placer gold and exploring heavy minerals, overlay high-grade metamorphic rocks. These deposits are widespread around the Urdina, Malyovitsa Rajdavica and Preka rivers (Fig. 4). They are ungraded – gravel and boulder clasts are chaotically embedded in a clay-sandy mass. The clasts are mostly represented by gneiss. Among them, pegmatites, aplites, amphibolites and quartz are less common.

As well as fluvioglacial deposits, there are also Quaternary glacial, deluvial and alluvial deposits in the area (Fig. 4). The moraines are of Pleistocene age and have a widespread presence in the through valley of the Malyovitsa river. They are ungraded deposits, consist of clay, sand and coarse gneiss debris with sizes of large boulders. The deluvial deposits are on the slopes where the soil top overlies clay-sandy material with many angular and weakly rounded grains ungraded in size and shape. Contemporary alluvial deposits are observed along the channel and embryonic floodplain of both the Cherni Iskar river and its tributaries – the Urdina river and Malyovitsa river (Fig. 4).

number		of:	
of	magnetic	electromagnetic	non-electromagnetic
samples	fraction	fraction	fraction
107	14%	83%	3%

Table 1. Percentage of the magnetic, electromagnetic and non-electromagnetic fractions in the examinedsamples (after Bakalov et al., 1966f)

Таблица 1. Процентное соотношение между магнитной, электромагнитной и неэлектромагнитной фракцией в исследованных пробах (Бакалов и др., 1966ф)

mineral composition of the electromagnetic fraction								
garnet,	%	epidote	, %	amphibole, %				
in the fraction	in the schlich	in the fraction	in the schli ch	in the fraction	in the schlich			
56	46.48	26	21.58	18	14.94			

Table 2. Mineral composition of the electromagnetic fraction in the examined samples(after Bakalov et al., 1966f)

Таблица 2. Минеральный состав электромагнитной фракции в исследованных пробах (Бакалов и др., 1966ф)

(schlich - total heavy fine fraction: magnetic, electromagnetic and non-electromagnetic)

mineral composition of the non-electromagnetic fraction									
zircon, %		titanite, %		rutile, %		apatite, %		antimonite, %	
in the	in the	in the	in the	in the	in the	in the	in the	in the	in the
fraction	schlich	fraction	schlich	fraction	schlich	fraction	schlich	fraction	schlich
89.21	2.68	6.57	0.20	2.65	0.08	1.50	0.04	0.07	0.01

 Table 3. Mineral composition of the non-electromagnetic fraction in the the examined samples (after Bakalov et al., 1966f)

Таблица 3. Минеральный состав неэлектромагнитной фракции в исследованных пробах (Бакалов и др., 1966ф)

The results of the mineralogical studies are shown in Tables 1, 2 and 3. The electromagnetic fraction has the highest percentage at 83% of the total heavy fine fraction. Its main minerals are garnet (56%) and epidote (26%). The magnetic fraction whose main mineral is magnetite is 14%. The non-electromagnetic fraction is 3% and consists mostly of zircon.



Fig. 5. One of Urdina glacial lakes Рис. 5. Урдиновое цирковое озеро



Fig. 6. Through valley of the Malyovitsa river Рис. 6. Троговая долина реки Малиовица

It is assumed (Kanev, 1975) that the Lower-Middle Miocene crust of weathering has destroyed by glaciers and glacier waters. Evidence of their activity is the variety of relief forms – sharp mountain peaks, glacial lakes (Fig. 5) and through valleys (Fig. 6). Besides, within the western part of Rila mountain, the rivers wash away the same high-grade metamorphic rocks which are affected by physical weathering (Bakalova, 2007). In their alluvial deposits, the amount of the magnetic fraction whose main mineral magnetite is unstable at the surface is analogous to that in the fluvioglacial deposits within the northwestern part of Rila mountain. Hence, the glacial and fluvioglacial deposits have been supplied by rocks which have been covered by thin crust of weathering only in the uppermost surface layer. That way, chemically weathered materials have been quickly removed and have not been preserved in the fluvioglacial deposits.

REFERENCES Bakalov, P. et al. 1966f – Nat. Geol. Fund (I-659) Bakalova, G. 2007. – Rev. Bulg. Geol. Soc., 68, 1-3, 107-119.

Kanev, D. 1975. Earth-crust movements. Sofia, Science and Art Publishing House, 203 p.

## TELLURIUM-BEARING MINERALS IN FUMAROLE SUBLIMATES OF THE TOLBACHIK VOLCANO (KAMCHATKA, RUSSIA)

# IGOR V. PEKOV<sup>1</sup>, A.G. TURCHKOVA<sup>1</sup>, V.O. YAPASKURT<sup>1</sup>, F.D. SANDALOV<sup>1</sup>, E.G. SIDOROV<sup>2</sup>

### <sup>1</sup>Faculty of Geology, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia <sup>2</sup>Institute of Volcanology and Seismology, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Petropavlovsk-Kamchatsky, Russia

**Abstract**. In active oxidizing-type fumaroles related to the Tolbachik volcano (Kamchatka, Russia), minerals with hexavalent tellurium are found, besides nabokoite KCu<sub>7</sub>Te<sup>4+</sup>O<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>Cl earlier discovered here. There are macalpineite Cu<sub>3</sub>Te<sup>6+</sup>O<sub>6</sub> and a new variety of rutile containing 3.5 - 11.3 wt.% TeO<sub>3</sub>. Hexavalent tellurium incorporates in rutile together with trivalent iron, according to the earlier unknown substitution scheme Te<sup>6+</sup> + 2Fe<sup>3+</sup>  $\rightarrow$  3Ti<sup>4+</sup>. They were formed under high-temperature conditions (> 400°C).

**Резюме**. Минералы шестивалентного теллура установлены в активных фумаролах окислительного типа, связанных с вулканом Толбачик (Камчатка, Россия), наряду с уже известным здесь набокоитом  $KCu_7Te^{4+}O_4(SO_4)_5Cl$ . Это макальпинеит  $Cu_3Te^{6+}O_6$  и новая разновидность рутила, содержащая 3.5 - 11.3 мас.% TeO<sub>3</sub>. Шестивалентный теллур входит в рутил вместе с трехвалентным железом, согласно ранее неизвестной схеме изоморфизма  $Te^{6+} + 2Fe^{3+} \rightarrow 3Ti^{4+}$ .

Tellurium-bearing minerals are very rare in fumarole sublimates, especially oxygen compounds of Te. The only such mineral described in literature is nabokoite, ideally  $KCu_7Te^{4+}O_4(SO_4)_5Cl$ , discovered in active oxidizing-type fumaroles at the Second scoria cone of the Northern Breakthrough of the Great Fissure Tolbachik Eruption 1975-1976 (NB GFTE), Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. In this mineral, 13.0 - 14.4 wt.% TeO<sub>2</sub> was detected while the isostructural mineral atlasovite  $KCu_6Fe^{3+}Bi^{3+}O_4(SO_4)_5Cl$  from the same assemblage contains 0.0 – 3.5 wt.% TeO<sub>2</sub>. No solid solution between these minerals was found (Popova et al., 1987). Tetravalent state of Te in nabokoite was confirmed by crystal structure data (Pertlik, Zemann, 1988). We found nabokoite (Figure 1) and atlasovite in Arsenatnaya and Glavnaya Tenoritovaya fumaroles located at the same Second scoria cone of the NB GFTE and confirmed that both minerals are chemically close to the end-members.



Figure 1. Tabular crystals of nabokoite on euchlorine crust from the Glavnaya Tenoritovaya fumarole, Tolbachik. SEM (SE) image

Рис. 1. Таблитчатые кристаллы набокоита на корке эвхлорина из фумаролы Главной Теноритовой, Толбачик. СЭМ-фотография во вторичных электронах Besides, minerals with hexavalent tellurium were detected by us in high-temperature (> 400°C) sublimates of the Arsenatnaya fumarole. This active fumarole was described by Pekov et al. (2018).

Mcalpineite, ideally  $Cu_3Te^{6+}O_6$ , occurs as rhombic dodecahedral crystals up to 7 µm overgrowing calciolangbeinite crust (Figure 2). Other associated minerals are urusovite, johillerite, sanidine and hematite. The chemical composition of mcalpineite determined using electron microprobe is: CuO 58.35, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.86, TeO<sub>3</sub> 41.30, total 100.51 wt.%; the empirical formula is  $Cu_{3.02}Fe^{3+}_{0.04}Te^{6+}_{0.97}O_6$ .



Figure 2. Rhombic dodecahedral crystal of macalpineite on calciolangbeinite from the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik. SEM (SE) image

Рис. 2. Ромбододекаэдрический кристалл макальпинеита на корке кальциолангбейнита из фумаролы Арсенатной, Толбачик. СЭМ-фотография во вторичных электронах

However, another find seems the most interesting, namely the Te-enriched variety of rutile which forms tetragonal prismatic crystals up to 15  $\mu$ m (Figure 3) associated with sanidine, arsmirandite and aphthtitalite. It contains 3.5 – 11.3 wt.% TeO<sub>3</sub> (Table); the empirical formula of the Te-richest sample is (Ti<sub>0.774</sub>Fe<sup>3+</sup><sub>0.116</sub>Te<sup>6+</sup><sub>0.057</sub>Sn<sub>0.047</sub>Zr<sub>0.006</sub>)O<sub>2</sub>.



Figure 3. Skeletal prismatic crystals of Te-enriched rutile on sanidine with spherulite of arsmirandite Na<sub>18</sub>Cu<sub>12</sub>Fe<sup>3+</sup>O<sub>8</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>Cl<sub>5</sub> from the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik. SEM (SE) image
 Рис. 3. Скелетные призматические кристаллы обогащенной теллуром разновидности рутила и сферолит арсмирандита Na<sub>18</sub>Cu<sub>12</sub>Fe<sup>3+</sup>O<sub>8</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>Cl<sub>5</sub> на щетке санидина из фумаролы Арсенатной, Толбачик. СЭМ-фотография во вторичных электронах

Table.	Chemical composit	ion of	Te-enriched	rutile from th	ne Arsenatna	ya fumarole,	Tolbachik volcan	0
	Analysis No.	1	2	3	4	5		
	W/4 0/							

110.					
Wt. %					
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.08	4.92	8.88	9.24	10.45
TiO <sub>2</sub>	87.92	81.42	70.85	71.85	69.59
$ZrO_2$	0.60	0.27	0.52	0.75	0.84
$SnO_2$	5.68	6.72	9.27	8.59	8.05
$Sb_2O_5$	0.16	0.61	0.45	0.35	0.00
TeO <sub>3</sub>	3.51	5.10	9.39	9.61	11.31
Total	100.85	99.04	99.36	100.39	100.24
Formulae	calculated b	based on $\Sigma M$	I = 1		
Fe <sup>3+</sup>	0.032	0.053	0.099	0.102	0.116
Ti	0.915	0.879	0.792	0.793	0.774
Zr	0.004	0.002	0.004	0.005	0.006
Sn	0.031	0.038	0.055	0.050	0.047
$\mathbf{Sb}^{5+}$	0.001	0.003	0.002	0.002	-
$Te^{6+}$	0.017	0.025	0.048	0.048	0.057
0	2.000	2.004	2.000	2.000	2.000

We believe that tellurium in this oxide mineral is  $Te^{6+}$  despite the existence of paratellurite, the modification of  $Te^{4+}O_2$  isostructural with rutile (Switzer, Swanson, 1960). Ionic radii (in octahedral coordination) of  $Ti^{4+}$ ,  $Te^{6+}$  and  $Te^{4+}$  are 0.605, 0.56 and 0.97 Å, respectively (Shannon, 1976). All studied samples of Te-bearing rutile show the atomic ratio  $Te:Fe \approx 1:2$  (Figure 4) which indicates the earlier unknown substitution scheme  $Te^{6+} + 2Fe^{3+} \rightarrow 3Ti^{4+}$  similar to the scheme  $W^{6+}$  $+ 2Fe^{3+} \rightarrow 3Ti^{4+}$  well-known for rutile. It is the first find of tellurium-bearing rutile.



Figure 4. The Te:Fe ratio in Te-enriched rutile from the Arsenatnaya fumarole (Tolbachik) Рис. 4. Соотношение теллура и железа в Те-содержащем рутиле из фумаролы Арсенатной (вулкан Толбачик); по осям отложены коэффициенты формул

The work was supported by the Russian Foundation for Basic Research, grant 18-05-00051.

#### REFERENCES

**Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Zubkova N.V., Lykova I.S., Britvin S.N., Yapaskurt V.O., Agakhanov A.A., Shchipalkina N.V., Turchkova A.G., Sidorov E.G.** (2018) Fumarolic arsenates – a special type of arsenic mineralization. Eur. J. Miner. 30. 305-322.

**Pertlik F., Zemann J.** (1988) The crystal structure of nabokoite,  $Cu_7TeO_4(SO_4)_5$ ·KCl: the first example of a Te(IV)O<sub>4</sub> pyramid with exactly tetragonal symmetry. *Mineral. Petrol.* 38. 291-298.

**Popova V.I., Popov V.A., Rudashevskiy N.S., Glavatskikh S.F., Polyakov V.O., Bushmakin A.F.** (1987) Nabokoite  $Cu_7TeO_4(SO_4)_5$ ·KCl and atlasovite  $Cu_6Fe^{3+}Bi^{3+}O_4(SO_4)_5$ ·KCl, new minerals of volcanic exhalations. *Zapiski VMO*. 116(3). 358-367 (in Russian).

Shannon R.D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Cryst. A32. 751-767.

Switzer G., Swanson H.E. (1960) News and notes: paratellurite, a new mineral from Mexico. Amer. Miner. 45. 1272-1274.

## ВОДОРАСТВОРИМЫЕ МИНЕРАЛЫ В АРИДНЫХ ПОЧВАХ РОССИИ И СОПРЕДЕЛЬНЫХ СТРАН

## ИРИНА А. ЯМНОВА

#### ФБГНУ Почвенный институт им. В.В. Докучаева РАН, Москва, Россия, irinayamnova@mail.ru

**Резюме.** Новообразования солей и гипса в аридных и семиаридных почвах свидетельствуют о процессе засоления и его динамике. Минералогические и морфологические особенности новообразований, их распределение по профилю почв, а также приуроченность к отдельным компонентам микростроения являются индикаторами почвенных процессов как современных, так и реликтовых. В работе приведены результаты комплексного морфоминералогического анализа солевых и гипсовых новообразований в засоленных почвах юга Европейской России и Предбайкалья, а также Закавказья, Средней Азии, Казахстана и Монголии.

**Abstract.** Pedofeatures of salts and gypsum in arid and semi-arid soils indicate the salinization process and its dynamics. Mineralogical and morphological features of pedofeatures, their distribution in the soil profile, as well as confinement to individual components of microstructure are indicators of soil processes, both modern and relict. The paper presents the results of a comprehensive morphmineralogical analysis of the newly formed salt and gypsum pedofeatures in saline soils in the South of European Russia and of the CIS-Baikal region, as well as Transcaucasia, Central Asia, Kazakhstan and Mongolia.

Основным направлением на современном этапе исследований аридных почв является изучение морфологии солевых и гипсовых новообразований на микро- и субмикроуровнях в разных типах почв. Изучение диагностики, генезиса и распространения солевых и гипсовых новообразований в почвах является актуальной и исследуется во многих странах мира (Герасимова и др., 1992; Лебедева, Куст, 2015; Минашина, 1958; Феофарова, 1950, 1958; International Symposium on Soils with Gypsum, 1996; Porta&Herrero, 1988; Rosa M. Poch, Octavio Artiedo, Marina Verba-Lebedeva, 2018; Verba, Yamnova, 1997).

Анализ существующей литературы показал, что вопрос о взаимосвязи морфологии и генезиса солевых и гипсовых новообразований с режимами функционирования почв и элементарными почвенными процессами (ЭПП), формирующими засоленные и гипсовые горизонты, нельзя считать решенными.

Исследовались почвы разных природных зон, различного химизма и степени засоления, формирующиеся как в условиях современного соленакопления, так и реликтового засоления. Изучались почвы пустынной, полупустынной и степной зон. 1. В пустынной зоне - в зоне крайнеаридных и настоящих пустынь гидроморфные солончаки сульфатные (солевые коры), автоморфные солончаки хлоридные и гипсоносный солончак (Монголия); гипсоносный солончак в пустыне суббореального пояса (Казахстан). 2. В полупустынной зоне – хлоридный солончак (западная часть Прикаспийской низменности), светлый корковый солонец и каштановая солонцеватая почвы (Хвалынская глинистая равнина); в пределах субтропической полупустыни - сероземно-луговая сильногипсоносная почва (Голодная степь, Узбекистан); содово-сульфатно-хлоридный солончак (аридные субтропики Закавказья, Араратская равнина Армения). 3. В степной зоне - гипсово-карбонатные почвы, на гипсово-карбонатных корах выветривания (гипсовая гажа) - сухостепная (Южный Урал); в лесостепной зоне - солончак гипсоносный на гажевых отложениях (Предбайкалье).

Морфотип скоплений солей (коры, корки, друзы, прожилки, налеты), а также форма и размер отдельных кристаллов солей, составляющих эти скопления; их обилие, минералогическая природа, приуроченность к определенным компонентам, как макро-, так и микростроения почвы, распределение по почвенному профилю - все эти признаки являются индикаторами процессов, протекающих или протекавших ранее в почве. Морфологическая оценка солевых новообразований проводится по физическим и химическим свойствам: а) твердости (менее твердые, чем силикаты); б) цвету (преимущественно белому с желтоватым и/или кремовым оттенком) и в) растворимости в воде (легкорастворимые соли) или в 10% HCl (гипс и карбонаты, последние – с выделением CO<sub>2</sub>).

На микро-уровне солевые аккумуляции отчетливо выделяются от вмещающей (силикатной) массы своим вещественным составом и представлены аккумуляциями карбонатов, гипса и легкорастворимых солей.

Наиболее информативными микроморфологическими и минералогическими показателями диагностики засоления почв являются: а) минералогический состав солей (реальный состав минералов солей в почвах); б) разнообразие морфологических форм солей и их приуроченность к элементам микростроения; характер связи определенных минералов солей с глинистой и карбонатной плазмой; в) связь особенностей морфологии солей как с типом засоления, так и с условиями их кристаллизации.

Минералогическая и микроморфологическая оценка солевых аккумуляций проводится сопряженно и поэтапно – в 4 этапа:

Макро-уровень – почвенный разрез. Подробное описание солевых аккумуляций в поле, выделение солевых корок, друз, скоплений, налетов солей на стенке разреза и/или на поверхности почвенных агрегатов. Солевые аккумуляции отличаются от силикатной части почвы по физическим и химическим свойствам: а) плотности (менее плотные); б) цвету (преимущественно белому с желтоватым и/или кремовым оттенком) и в) растворимости в воде (легкорастворимые соли) или в 10% HCl (гипс и карбонаты, последние – с выделением CO<sub>2</sub>).

С помощью качественных химических реакций проводится определение состава солевых аккумуляций на присутствие основных катионов и анионов (Cl, SO<sub>4</sub>, Na).

2) Мезо-уровень - описание образцов почв ненарушенного сложения под бинокуляром (в диапазоне увеличений от 10 до 100). Выделяются (путем препарирования – отделения от силикатной части) и диагностируются отдельные кристаллы, друзы, агрегаты и скопления солей размером ≥ 0,025мм, определяется их размер, форма, приуроченность к определенным элементам мезостроения (порового пространства, поверхности педов). Минералогическая диагностика солей проводится:

неизвестный диагностируется a) в иммерсиях, где минерал по его кристаллооптическим свойствам - показателю преломления, а также углу оптических осей 2V, углу погасания, спайности, излому, габитусу зерна минерала; б) с помощью рентгендифрактометрического метода, заключающемся в идентификации в образце кристаллических фаз по рентгеновским дифракционным спектрам); в) с помощью термогравиметрического метода; г) с помощью метода компьютерной томографии.

Микро-уровень - описание шлифов - тонких срезов образцов ненарушенного 3) сложения с помощью оптического поляризационного микроскопа (в диапазоне увеличений 200-500). Этот метол позволяет охарактеризовать от 100 ло микросложение, микроагрегированность, особенности строения порового пространства, характер солевых агрегатов и их приуроченность к определенным элементам микростроения. На этом уровне оптическая диагностика неизвестного минерала в шлифе проводится (аналогично по его кристаллооптическим свойствам - показателю диагностике в иммерсиях) преломления, а также углу оптических осей 2V, углу погасания, спайности, излому, габитусу зерна минерала.

4) Субмикро-уровень - описание образцов почв ненарушенного сложения с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ), сопряженного с рентгеновским микроанализатором (диапазон увеличений от 200-400 до 50000). При этом уровне увеличений дается: а) характеристика деталей солевых агрегатов; б) распределение кристаллов солей относительно элементов микростроения (агрегатов, пор, зерен минералов, растительных остатков); в) определение химического состава отдельных кристаллов солей и их индивидуальной минералогической природы. Минералогическая диагностика в образце проводится по его кристаллографическим показателям, а также по качественному химическому составу кристаллов.

Анализ солевых и гипсовых новообразований в засоленных гидроморфных и автоморфных почвах суббореальных пустынь Монголии и Казахстана, полупустынь

Прикаспия, Средней Азии и Закавказья, степей Забайкалья и Южного Урала позволил установить существенные различия в их морфологическом строении, а также в химическом и минералогическом составе в зависимости от состава засоления и степени гидроморфности.

1. Новообразования в почвах пустынь

Химический состав новообразований в автоморфных почвах пустынь показал наличие в их профиле исключительно нейтральных солей (хлоридов, сульфатов, гипса), в гидроморфных – кроме нейтральных, еще и щелочных солей. Минералогический состав новообразований в автоморфных почвах представлен минералами галитом, тенардитом, астраханитом, глауберитом, гидроглауберитом, в гидроморфных кроме перечисленных - мирабилитом и бурой. Микроморфологические особенности солевых и гипсовых новообразований в автоморфных почвах свидетельствуют об унаследованности от засоленных почвообразующих пород, в настоящее время происходит перераспределение солей по профилю. Так, специфической особенностью микростроения литогенных солончаков явилось наличие оптически ориентированной глины только в верхней части профиля, что указывает на активное участие солей в переорганизации микростроения. Новообразования галита представлены в форме тяжей и нераскристаллизованной глинистосолевой массы (рис.1). Нижние горизонты характеризуются фрагментарным микросложением, что типично для породы. Морфология кристаллов галита принципиально отлична от рассмотренных ранее и представлена: а) агрегатами, состоящими из правильных кубических кристаллов; б) фибровидными агрегатами, состоящими из волокон-фибров (рис. 2). Эти две специфические формы накопления галита по происхождению относятся к породному, когда кристаллизация происходила в стабильных условиях в отличие от сильноизмененного габитуса галита в корке.

микростроения Специфика заключается В высокой карбонатности (обилии криптозернистого кальцита). Микросложение плазменно-карбонатное, встречаются зоны, состоящие из агрегатов легкорастворимых солей неправильной формы (рис. 3). Гипс псевдоморфоз кальцита гипсу, присутствует В виде по много кристаллов псевдоромбоэдрального облика, состоящих из криптозернистого кальцита. В крупных карбонатно-плазменных агрегатах отмечены отрицательные кристаллы гипса. Bce перечисленные микропризнаки характерны для стадии разрушения и метаморфизма гипсовых новообразований в профиле автоморфных почв.



Рис. 1. Галит педогенный (РЭМ) X3000 Fig. 1. Pedogenic halite (SEM) X3000



Рис. 2. Галит литогенный (РЭМ) X3000 Fig. 2. Lithogenic halite (SEM) X3000

Для гидроморфных почв пустынь характерно тесное взаимодействие с плазмой - наличие глинисто-карбонатных пленок на поверхности агрегатов солей и приуроченность их, к мелким порам; разрыхляющее действие тенардита. Прослеживается дифференциация в морфологии кристаллов тенардита в корке (кристаллы призматические, собранные в ежевидные агрегаты) и тенардита вторичного, перекристаллизованного из мирабилита (рыхлые скопления мелких округлых кристаллов). Пористость также различна: в тенардитовом горизонте она составляет 47% (открытые поры при этом - 23%), а в мирабилитовом - 70%, причем 100% - открытые. В гидроморфных почвах микропризнаки свидетельствуют о прогрессивном соленакоплении, происходящем в настоящее время, и связи состава солей с составом грунтовых вод. Морфология и приуроченность гипсовых новообразований к элементам микростроения отражают процессы, формирующих профиль. В верхних горизонтах гипс, в основном, сосредоточен во внутрипедной массе и имеет псевдоромбоэдральный облик, нередки двойники в виде ласточкиного хвоста. При приближении к зеркалу грунтовых вод гипс заполняет поры, образуя однослойные и многослойные гипсаны, а также полностью заполняя поровое пространство. Эту форму гипса можно рассматривать как гидрогенную, что доказывается концентрическим строением гипсан с четким разделением разнозернистых слоев (рис. 4). Другая форма гипса – в виде идиоморфных кристаллов – образуется за счет кальция карбонатов плазмы - в процессе декарбонатизации близлежащих участков карбонатной плазмы.

## 2. Новообразования в почвах полупустынь

Химический состав новообразований в гидроморфных почвах полупустынь (Закавказье) определяется составом вод – содовых. Для содово-сульфатно-хлоридного засоления характерно: наличие пептизированной плазмы; присутствие в минералогическом составе, кроме содовых минералов (соды, термонатрита, нахколита), тенардита и галита. Специфическая форма кристаллов – неправильная, округлая, может служить диагностическим признаком перекристаллизованных кристаллогидратов.



Рис. 3. Солевые агрегаты (а) (поляризационный микроскоп), NX Fig. 3. Salt aggregates (a) (polarizing microscope), NX



Рис. 4. Гипсана (поляризационный микроскоп), NX Fig. 4. Gypsum coating (polarizing microscope), NX

### 3. Новообразования в почвах степей

В гипсоносных (гажевых) почвах степей Предуралья анализ микростроения основного гипсосодержащего горизонта показал, что преобладающим компонентом микростроения являются многочисленные очень мелкие кристаллы гипса псевдоромбоэдрального облика, друзы – единичны. Минералогический анализ подтвердил мономинеральный состав (гипс); процесс соленакопления не проявляется, идет процесс трансформации гипса. Для почв степной зоны Забайкалья – на гипсоносных породах – формируются степные гажевые почвы. Особенность микростроения – форма и размер кристаллов гипса, а также характер микросложения гажевого горизонта - подтвердили его образование в процессе седиментогенеза. Распределение по профилю кристаллов гипса и карбонатов выявило участие гажевого горизонта в формировании современной стадии профиля.

Микротомографические исследования солевых и гипсовых новообразований выявили значительные различия количественных показателей, определяющих водно-физические

свойства почв: открытой и закрытой пористости, связанности пор, что определяет их фильтрационную способность, а также количество контактов (показатель агрегированности) в солевых горизонтах (Таблица).

ЭМ	Томограф	Минерал	Размер кристалла, µ	Порис тость,%	
	L		-	общ.	опкр., % от общ.
		Тенардит Na2 SO4	20-50	47	23
		Мирабилит Na2 SO4 X 10H2O	<20	70	100
		Натрон Na2 CO3 X 10H2O	50-200	47	78
		Гипс CaSO4 X 2H2O	50-300	20	4,5

Таблица. Микростроение и пористость новообразований солей и гипса

Сравнительный анализ этих показателей в рыхлых солевых горизонтах с тенардитом, мирабилитом и содой (натроном), и в плотных - гипсовых и карбонатных, показал следующее. При общей высокой пористости (30-80%) солевых горизонтов закрытая пористость отсутствует (доля открытых пор составляет 100%); в гипсовых и карбонатных горизонтах при относительно невысокой общей пористости (3-18%) значительная часть (до 30%) приходится на долю закрытых пор. Доля связанности пор, в солевых горизонтах доходящая до 100%, в гипсовых и карбонатных горизонтах колеблется от 30 до 80%. Количество контактов между объектами в солевых горизонтах в 5-10 раз превышает количество их в карбонатных и гипсовых горизонтах. Эти данные свидетельствуют о неблагоприятных водно-физических свойствах гипсовых и карбонатных горизонтов, что резко затрудняет их сельскохозяйственное использование, и почвы, их содержащие, требуют специфических мелиоративных мероприятий. Поэтому эти показатели могут быть использованы разработке математических моделей процессов при уплотнения, фильтрационной способности почв, что позволит провести более грамотно их мелиорацию.

Таким образом, сравнительный морфоминералогический анализ новообразований показал, что процесс гидрогенного соленакопления для почв любой зоны не дифферен-

цирован и подчиняется законам минералообразования. В зональном ряду почв меняется интенсивность соленакопления в солевых горизонтах гидроморфных почв, при этом форма солевых и гипсовых новообразований не связана с биоклиматической зональностью, а определяется условиями минералообразования в условиях разной степени гидроморфности.

Солевые и гипсовые новообразования различаются по форме и размерам кристаллов, растворимости, степени гидратированности (кристаллогидраты), что определяет чувствительность их реакции на изменения условий почвообразования и подчеркивает их важную индикационную функцию, уточняя генезис новообразований и направленность процесса засоления.

#### ЛИТЕРАТУРА

Герасимова М.И, Губин С.В., Шоба С.А. Микроморфология почв природных зон СССР. Пущино, 1992. 215с.

**Лебедева М.П., Куст П.Г.** Новые достижения микроморфологического анализа в почвоведении Материалы Всероссийской конференции с международным участием Современные методы исследований почв и почвенного покрова. Москва, 9–11 ноября 2015 г. стр.65-85. Современные методы исследований почв и почвенного покрова. Материалы Всероссийской конференции с международным участием. Москва, 9–11 ноября 2015. – М. : Почвенный ин-т им. В.В. Докучаева, 2015. – 376 с.

**Минашина Н.Г.** Серо-коричневые гажевые (гипсоносные) почвы Кировабадского массива Азербайджанской ССР // Тр. Почв. ин-та, 1958. Т. LIV. С. 151-254.

Феофарова И.И. Псевдоморфозы кальцита по гипсу в почвах // Тр. Почв. ин-та. 1950. Т. 34. С. 202-207.

Феофарова И.И. Сульфаты в засоленных почвах // Тр. Почв. ин-та. 1958. Т. 53. С. 89-104

International Symposium on Soils with Gypsum / Ed. R. Poch. Lleida, 1996. 48 p.

Porta&Herrero Micromorphologia de suelos on yeso // An eda fol. y. agrobiol. 1988. V. 47. N 1-2. P. 179-197.

**Poch, R.M., Artieda, O. & Lebedeva, M.**, 2018. Gypsic features. In Stoops, G., Marcelino, V. & Mees, (eds.), Interpretation of Micromorphological Features of Soils and Regoliths. Second Edition. Elsevier, Amsterdam, pp. 259-287.

Verba M.P, Yamnova I.A. Gypsum neoformations in nonirrigated and irrigated soils of the serozem zone // Proceed. of the Int. Work. Meet. on Soil Micromorf. M., 1997. P. 187-195.
## **GEMSTONE DIVERSITY OF NORTH VIETNAM**

## KEVIN L. WALSH

# 23 Bridgewater Grange, Preston Brook, Cheshire, WA7 3AL, United Kingdom kevinzim@sky.com

**Abstract.** Studies of the gemstones of northern Vietnam have only recently become internationally available, as their discovery and economic importance has grown. The region has important and world-class deposits of corundum gems and spinel, whilst several other gemstones are found, including tourmaline, topaz, garnet, gem feldspar, aquamarine and danburite. Marketing of the gems is done through city dealers and gemstone markets.

**Резюме.** Исследования драгоценных камней северного Вьетнама только недавно стали доступны на международном уровне, поскольку их открытие и экономическое значение возросли. В регионе имеются важные месторождения корунда и шпинели мирового класса, в то время как несколько других драгоценных камней найдены, включая турмалин, топаз, гранат, драгоценный камень полевого шпата, аквамарин и данбурит. Маркетинг драгоценных камней осуществляется через городских дилеров и рынки драгоценных камней.

### Introduction

Vietnam, for historical and linguistic reasons, has been neglected as a location to study mineralogy, although there has existed since French colonial times a good academic tradition of study in the earth sciences. Post-independence in 1969, the Department of Geology and Minerals, Hanoi was assisted by Russian geologists (information from exhibit in the national geological museum). There are Geology Departments at several major universities such as the Vietnam National University of Science (VNU-HUS), Hanoi University of Mining and Geology (HUMG) and the Vietnam National University in Ho Chi Minh City (VNUHCM-HCMUS). There is also an Institute of Geological Sciences. Each of these institutions has lively research programmes, so it is surprising that the work done is little known outside the country. One reason is that much of it is written in Vietnamese, and another is that the researchers did not have the ability to write papers in English. However, the trend is more and more to publish in peer-reviewed international journals and to collaborate with foreign universities and institutions.

# Geological Setting for Vietnamese Gemstone deposits

Vietnam has a varied and complex geology. A series of geological and mineral resources maps of Vietnam were published at a scale of 1:200,000 by the Geology and Mineral Resources Department, such as the one covering the gemstone-rich Yên Bái district. (Nguyen, 2005). The geology of the gemstone deposits of Yên Bái is dominated by the large NW-trending Red River Shear Zone (Quan et al., 1998, Thinh and Hoang, 1997, Thinh et al., 1998, Phan et al., 1999, Quan et al., 2000, Garnier et al., 2005, Nam and Huyen, 2010). Rubies, sapphires and spinels are hosted in marble and sillimanite-garnet-biotite schists of Upper Proterozoic to Cambrian age, metamorphosed at least amphibolite facies during the Miocene (Pham et al, 2013). Peak temperatures of 800°C and 10 kbar suggest granulite facies may have been reached in places (Tran and Nguyen, 1986)

## Gem minerals of northern Vietnam

The north of Vietnam has a remarkable array of gemstone minerals, especially in Luc Yên

district. Around the small town of Yên Thế can be found world class spinel and ruby as well as sapphire, pargasite, garnets, tourmaline, aquamarine, topaz, clinohumite, danburite and gem feldspar (Pham et al., 2013). Good reviews of these minerals, discussed below, can be found in Pham et al. (2004a), Pham et al. (2012) [in Vietnamese], Pham (2013), Pham et al., (2014) and Huong et al. (2012).

Corundum, variety Ruby

First discovered in 1983 (Pham et al, 2004a) Vietnam is now a major producer of rubies of fine quality. The highest quality stones are sourced from Yên Bái, but the best star rubies are from Quỳ Châu in Nghệ An province (pers.comm. Pham Thi Thanh, Tran Chau Ngoc Viet company, 2019). Illegal artisanal mining, by thousands of independent miners from all over Vietnam, was rife in the early days of production (Kane et al., 1991). The main deposits in Yên Bái occur in eluvial gravels in valleys of the Bac Bo mountain range, a few kilometres south of Yên Thế (Kammerling et al., 1994). Those in Nghệ An from close to Quỳ Châu village (Kane et al., 1991, Pham et al., 2004b), where in 1996 a 56 ct stone was discovered and sold for US \$562,000 (Pham et al., 2004a). Yên Bái material typical consists of prismatic crystals of ruby, 2-6 cm long, but large examples are known (Pham et al., 2004c).

To discover the origin of the ruby deposits was the aim of a series of research programmes in the 1990s, which included Gaston Guiliani, Université de Lorraine, and University of Hanoi doctoral student Pham Van Long (Quan et al., 1998, Pham, 1996, Phan et al., 1998, Trinh et al., 1998, Hoang et al, 1999, Pham, 1999, Phan et al., 1999, Thinh et al., 1999). These papers, written in English, were all published in the local Vietnamese Journal of Geology (Tap Chí Địa Chất). The authors concluded that mineralisation was intimately connected with the Red River Shear Zone.

Geochronological studies on Vietnamese rubies began in 2002 when it was shown that cooling ages for co-existing phlogopite were at 23.2 - 22.4 Ma for Yên Bái and 21.0 - 22.5 Ma for Quý Châu. Another crystallisation event was recorded at 38 Ma and at temperatures of 650°C. Both the Miocene and the Oligocene events are related to collision between the Indian and Eurasian plates at this time (Garnier et al., 2002, 2005). An ore deposit genetic model was developed by Garnier et al. (2008) in which involved a metamorphic-fluid closed system with enough Al and metal ions in the Proterozoic-Cambrian shelf carbonates to produce the rubies. Evidence was supplied by C and O isotope analysis (Guiliani et al., 2003).

Spinel-rimmed ruby corundum crystals are found in gneisses, feldpathic pegmatoids and marbles close to Trúc Lầu. The coronas are thought to have formed under high grade metamorphism of the corundum crystals (Khoi, 2004, Häger et al., 2010, Hauzenberger et al., 2010).

# Corundum, variety Sapphire

High quality sapphires were found around Luc Yên following exploration in 1986-87, and by 1990 large quantities were being mined from alluvial deposits, in terrane underlain by Cambrian-Proterozoic marbles and associated with the Lo Gan zone of the Red River shear zone (Pham et al., 2004, Quan et al., 1998, Quan et al., 2000) . Pink to purple coloured stones are found in granitic gneisses (Khoi et al., 2016). Other sapphires hosted by migmatised gneisses at Luc Yên are colourless, grey, yellow, blue or brown (Pham et al., 2004, Khoi et al., 2016). The deposits formed 24-22 Ma ago at upper amphibolite to granulite facies (Khoi et al., 2016). Associated spinel crystals far outweigh the quantities of sapphire, and there are small quantities of tourmaline and garnet. (Kane et al., 1991). Production of sapphire this millennium is far less than during the 1990s (Pardieu and Pham, 2010).

Other deposits at Quỳ Châu (Nghệ An) produced rare finds of blue-coloured sapphire (Pham et al., 2004) associated with rubies. Here the host rocks are alluvial placers underlain by rocks of the Bu Khang extensional gneiss dome (Jolivet et al., 1999). Pale blue to colourless sapphire is additionally found in the Bâ Be deposit (correctly spelt Ba Bể), Bắc Kạn province, 320 km NW of Hanoi, hosted by a pegmatite cutting schists and marbles (Pham et al, 2004a, Khoi et al., 2011).

## Spinel

Large (>10cm) octahedra of red-pink gem spinel from Luc Yên perhaps typify the excellence and beauty of northern Vietnamese gemstones. Many sub-gem brown-red examples at over 10cm diameter are for sale in Yên Thế town, as are many examples of small (<1 cm) rough gem in marble, rough gems and faceted stones. They were first found by local farmers in placer deposits in 1987, but production today comes from marbles, where the spinel is associated with green pargasite. Most is mined in the An Phú, Cổng Trời, Minh Tiến and Khoán Thong areas (Pardieu and Pham, 2010). The spinel is derived from the Upper Proterozoic-Cambrian carbonate rocks, formed in a manner similar to the gem corundum but at a higher temperature, >700°C, corresponding to upper amphibolite to granulite facies (Hauzenberger et al., 2001, Pham et al., 2018). Uniform oxygen isotope values between marbles and included gem spinels were noted by Fallick et al. (2019), indicating that oxygen in the spinel originates from the carbonates.

## **Blue-coloured Spinel**

Blue spinels are found in discontinuous lenses in a layer of marble about 500 m thick on remote hillsides 10 km SE of Yên Thế and near An Phú, to the SE of where most of the red spinel production is located. They are mined by local artisanal workers from gravels and from outcrops in karst caves. They typically occur as well-defined octahedra of varying blue colours. Specimens mined from marble are often kept in marble for sale. The spinel is associated with pargasite and olivine in the marble (Chauviré et al., 2015).

When cut and polished the blue spinels often show fissures or internal fractures (Senoble, 2010) that reflect light, described by dealers in Hanoi as a star effect. The colour can range from light blue, through typical cobalt blue to lavender. Chauviré et al. (2015) attributed the colour as due to  $Co^{2+}$  partly substituting for  $Mg^{2+}$  in the spinel structure. Huong et al. (2017) suggested the cobalt-blue colour is due to the ions  $Co^{2+}$ , Fe<sup>2+</sup> and  $Cr^{3+}$  with significant contribution by  $Mn^{2+}$  and  $Ni^{2+}$ .

# Aquamarine

In the north of Vietnam the largest deposits of aquamarine are found at Xuân Lệ (Thanh Hoá province), Thạch Khoán (Phú Thọ province) and more rarely in Quỳ Châu (Nghệ An province) (Nguyen and Nguyen, 2019). The deposits at Xuân Lệ, 70 km west of Thanh Hóa city, are hosted in and mined from small pegmatite bodies in Paleogene granites, but mostly collected by hand from eluvial deposits in river beds. They are in well-formed crystals of an attractive blue colour, and command high prices. Highly colour-saturated examples are known in crystals up to 20 cm in length and these are rarely found associated with smoky quartz in host rocks. (Laurs, 2010). The aquamarines are characterised by low alkalies and high Fe and Ce (Huong et al., 2011).

## Tourmaline

Tourmaline group minerals are common in alluvial gravels in the gem bearing localities of yên bái (nhung and huong, 1996), in coloured varieties of green, brown, black, yellow and red (pham et al., 2013). Bicoloured specimens are also seen (tamagnini, 2007). Most tourmalines in the yên bái area are elbaites and at khai trung light pink rubellites are found, associated with lepidolite. (nhung et al., 2017). Schorl is also found in well-formed pyramidal, striated crystals. At minh tiến elbaite-liddicoatite tourmalines are mined from pegmatites (laurs et al., 2002, wilson, 2007). An example presumed to be from here, known as the ava tourmaline, was drawn (figure 1) by sowerby (1817) and the actual specimen remains in the british museum.



Fig. 1. The Ava Tourmaline, by Sowerby (1817) Рис. 1. Ава турмалин, Sowerby (1817)

## Danburite

Danburite, a calcium-boron sorosilcate,  $CaB_2Si_2O_8$ , occurs in eluvial deposits, such as at Bái Cát mine, beside the town of An Phú (Huong et al., 2016, 2017b). It occurs in transparent, honeyyellow crystals, which internally may show 'fingerprints', two-phase inclusions and growth zoning (Huong et al, 2016) as well as hollow tubes (Huong et al., 2018). The hollow tubes are tubular inclusions that may have formed by necking down (Krenn and Huong, 2019).

It is formed in the association of metacarbonates and pegmatites (Huong et al, 2016). The presence of sassolite and the association of topaz and tourmaline indicate a pegmatite origin (Huong et al., 2017a, b and this is supported by high REEs and Ba and a negative Eu anomaly (Huong et al, 2018). Fluid inclusion and Raman spectrographic studies support on origin within the shallow magmatic environment (Krenn and Huong, 2019).

## Garnet

Little work has been carried out on gem garnets in Vietnam despite their economic value. Huong et al. (2012) described a limited number of samples from Luc Yên district as from the almandine-pyrope series with compositions about 83% almandine. Additional localities for garnet were provided as at Thạch Khoán (*Phú Thọ*), Thường Xuân (Thanh Hóa) and *Kỳ Son (Nghệ An*) with no details given.

Realgems (2019) places the Thạch Khoán garnet locality a few km NW of La Phù, Thanh Thủy, *Phú Thọ* Province, where it is associated with quartz, tourmaline and aquamarine. A number of workings are found in the quartz-biotite schists cropping out in this area (Nguyen and Nguyen, 2008). Brown, orange, pink and red crystals can be seen obtained from the area (Vietrocks, 2019) and sub-gem 1-2 cm sized dodecahedra are common. Gem specimens can command high prices.

## Feldspar

Gem quality apple green coloured feldspars have been found in the Minh Tién area. Although marketed as 'amazonite' they are in fact green orthoclase (Pham, 2013). Structural investigations showed a single phase of orthoclase (Huong et al., 2013).

# Topaz

Gem topaz has been mined from pegmatites and placers in the Yên Bái, Phú Thọ and Thanh Hoà provinces. The main localities are Tử Lễ, Thạch Khoán, and Thường Xuân (Pham et al, 2013).

# Marketing of Vietnamese gemstones

There has been a daily gemstones market since 1987 (Pham et al., 2013) in the town of Yên Thế, known as the Luc Yen District Gemstones Market. Farmers and small-scale miners bring their finds to be sold to tourists and mineral dealers. The market is still popular, after 32 years, but material on sale is not especially good quality. However, it apparent that the industry has enriched the town and around the market are businesses selling gemstones, raw and cut, and the tools to exploit them. Cutting and polishing workshops are also seen.



Fig. 2. Gemstone market, Yên Thế town Рис. 2. Рынок драгоценных камней, город Yên Thế

In Hanoi a lively trade in gemstones takes place in numerous dealers' shops in Hoàn Kiếm, the old town. One of the longest-existing companies is Thần Châu Ngọc Việt owned by *Đào Trọng Cường* since 1984, which has had many influential foreign clients including Fidel Castro, George H Bush and Vladimir Putin. Several other dealers are found on the street Phố Mã Mây.

Art made from gemstones. 'gemstone painting' (Pham 2004) is a developing industry and some works are elaborate and highly prized. Sculpture of small and large gems adds to their use and sale to the local and tourist markets. Carved Buddhas are typical.



Fig. 3. Gemstone art, peach blossom of ruby and pink spinel; leaves, centres and branches of tourmaline. 25 cm across

Рис. 3. Драгоценный камень, персиковый цвет рубина и розовая шпинель; листья, центры и ветви турмалина. 25 см в поперечнике

# Conclusion

Gemstones of northern Vietnam are world-class deposits, and some minerals have been carefully researched. Others, for example garnet, have been neglected in research, and little detailed exploration has been done which could uncover further important finds.

#### REFERENCES

Chauviré B, Rondeau B, Fritsch E, Ressigeac P, Devidal J-L. 2015. Blue spinel from the Luc Yen District of Vietnam. Gems & Gemology 51(1), 2–17. http://dx.doi.org/10.5741/GEMS.51.1.2

Fallick AE, Giuliani G, Rigaudier T, Boyce AJ, Pham VL and Pardieu V. 2019. Remarkably uniform oxygen isotope systematics for co-existing pairs of gem-spinel and calcite in marble, with special reference to Vietnamese deposits. Comptes Rendus Geoscience 351 (2019) 27–36.

Garnier V, Giuliani G, Maluski H, Ohnenstetter D, Trinh PT, Vinh HQ, Long PV, Tich VV and Schwarz D. 2002. Ar–Ar ages in phlogopites from marble-hosted ruby deposits in northern Vietnam: evidence for Cenozoic ruby formation. Chemical Geology 188 (1-2), 33–49. http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00063

Garnier V, Giuliani G, Ohnenstetter D, Fallick AE, Dubessy J, Banks D, Hoàng QV, Lhomme T, Maluski H, Pecher A, Bakhsh KA, Pham VL, Trinh PT and Schwarz D. 2008. Marble-hosted ruby deposits from Central and Southeast Asia: Towards a new genetic model. Ore Geology Reviews 4 (1-2), 169–191, http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2008.03.003

Garnier V, Ohnenstetter D, Giuliani G, Maluski H, Deloule E, Phan TT, Pham VL and Hoang QV. 2005. Age and significance of ruby-bearing marble from Red River Shear Zone, northern Vietnam. Canadian Mineralogist 43(4)1315–1329. http://dx.doi.org/10.2113/gscanmin.43.4.1315

Giuliani G, Dubessy J, Banks D, Hoang QV, Lhomme T, Pironon J, Garnier V, Trinh PT, Long PV, Ohnenstetter D and Schwarz D. 2003. CO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>S–COS–S<sub>8</sub>–AlO(OH)-bearing fluid inclusions in ruby from marblehosted deposits in Luc Yen area, north Vietnam. Chemical Geology, Vol. 194, (1–3)167–185. http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00276-0.

**Häger T, Khoi NN. Tuan DA, Huong LTT, Hofmeister W.** 2010. Ruby and sapphire rimmed by spinel from the Luc Yen–Yen Bai gem mining area, Vietnam. 20th General Meeting of the International Mineralogical Association: Abstracts, Budapest, August 21–27, 27.

Hauzenberger CA, Häeger T, Baumgartner LT and Hofmeister W, 2001. High-grade metamorphism and stable isotope geochemistry of N-Vietnamese gem-bearing rocks. In: Proceedings of the Workshop on gems and minerals of Vietnam, Hanoi, 124-138.

Hauzenberger CA, Häger T, Wathanakul P, Khoi NN, Nantasin P, Goessler W. 2010. Petrology and geochemical characteristics of ruby with associated spinel corona from Truc Lau, N. Vietnam. Proceedings of the 5th International Conference on the Provenance and Properties of Gems and Geo-Materials, Hanoi, October 17–24, 23–28.

Hoang QV, Giuliani, G, Phan T-T, Coget P, France-Lanord C and Pham Van Long. 1999. Origin of ruby formation in Yen Bai Province. Journal of Geology (Vietnam), Series B, vol.13-14, pp.118-123.

**Huong LT-T, Haeger T and Phan T-L** 2017. Study of impurity in blue spinel from the Luc Yen mining area, Yen Bai province, Vietnam. Vietnam Journal of Earth Sciences 40(1), 47-55. DOI: 10.15625/0866-7187/40/1/1091547.

Huong L T-T, Hofmeister W, Häger T, Khoi NN, Nhung NT, Atichat W, and Pisutha-Arnond V. 2011. Aquamarine from the Thuong Xuan district, Thanh Hoa province, Vietnam. Gems and Gemology, Spring 2011, 43-48.

**Huong LT-T, Häger T, Hofmeister W, Hauzenberger C, Schwarz D, Long PV, Khoi NN, Nhung NT** 2012 Gemstones from Vietnam: An update. Gems and Gemology Vol. 48, No. 3, pp. 158–176, http://dx.doi.org/10.5741/GEMS.48.3.158

**Huong LT-T, Krenn K and Hauzenberger CA.** 2013 Sassolite- and CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-bearing Fluid Inclusions in Yellow Danburite from Luc Yen, Vietnam. The Journal of Gemmology, 35(6), 544–550. DOI: 10.15506/JoG.2017.35.6.544

**Huong LTT, Nhung NT, Kien NDT, Zubko M, Häger T, Hofmeister W.** 2016 Structural investigation of K-feldspar KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> crystals by XRD and Raman spectroscopy: An application to petrological study of Luc Yen pegmatites, Yen Bai Province, Vietnam. Acta Physica Polonica A, 130(4), 892–893. http://dx.doi.org/10.12693/APhysPolA.130.892

Femtosecond Laser Ablation-ICP-Mass Spectrometry and CHNS Elemental Analyzer Reveal Trace Element Characteristics of Danburite from Mexico, Tanzania, and Vietnam.

settings

Huong L, Otter L, Haeger T, Ullmann T, Hofmeister, Weis U and Jochum, K. 2016. A new finding of danburite in the Luc yen mining area, Vietnam. Gems and Gemology 52(4), 393-401. DOI: 10.5741/GEMS.52.4.393

Huong L T-T,Otter LM, Förster MW, Hauzenberger CA, Krenn, K, Alard O, Machold DS, Weis U, Stoll B and Jochum KP. 2018. Femtosecond Laser Ablation-ICP-Mass Spectrometry and CHNS Elemental Analyzer Reveal Trace Element Characteristics of Danburite from Mexico, Tanzania, and Vietnam. Minerals 2018, 8(6), 234.

Huong LTT, Otter LM. Häger, T, Ullmann T. Hofmeister W. Weis U, et al. 2017b. Charakterisierung gelber Danburite aus Luc Yen. Gemmologie: Zeitschrift der Deutschen Gemmologischen Gesellschaft 66(1/2), 41-52. [in German]

Jolivet L, Maluski H, Beyssac O, Goffé B, Lepvrier C, Phan TT, and Nguyen VV. 1999. Oligocene-Miocene Bu Khang extensional gneiss dome in Vietnam: Geodynamic implications. Geology, 27(1), 67-70.

**Kammerling RC, Keller AS, Scarratt KV and Repetto S.** 1994. Update on mining of rubies and fancy sapphires in Vietnam. Gems and Gemology June 1994. DOI: 10.5741/GEMS.30.2.109.

Kane RE, McClure SF, Kammerling RC, Khoa ND, Mora C, Repetto S, Khai ND, and Koivula J. 1991. Rubies and fancy sapphires from Vietnam. Gems & Gemology 27, 136-155.

Khoi NN, Sutthirat C, Tuan DA, Nam NV, Thuyet NTM, Nhung NT. 2011. Ruby and sapphire from the Tan Huong–Truc Lau Area, Yen Bai Province, northern Vietnam. Gems & Gemology 47(3), 182–195, http://dx.doi.org/10.5741/GEMS.47.3.182

Khoi NN, Hauzenberger CA, Tuan DA, Häger T, Nam NV and Duong NT. 2016. Mineralogy and petrology of gneiss hosted corundum deposits from the Day Nui Con Voi metamorphic range, Ailao Shan–Red River shear zone (North Vietnam). Journal of Mineralogy and Geochemistry (Neues Jb. Min.) 193(2), 161–181, http://dx.doi.org/10.1127/njma/2016/0300

**Krenn K, Huong LTT** 2019. Fluid characteristics from shallow magmatic environments: A contribution to danburite bearing Luc Yen pegmatites, northern Vietnam, Vietnam Journal of Earth Sciences 41 (1), 1-9.

Laurs BM, Simmons WB, Falster AU. 2002. Gem News International: Elbaite-liddicoatite tourmaline from Vietnam. Gems & Gemology 38(2), 181–182.

Laurs B. 2010. Recent finds of aquamarine and heliodor in Indochina. Gems and Gemology ebrief 11/07/210.

**Nam NV and Huyen NT.** 2010. Chemical composition characteristics and forming condition of ruby and sapphire in metamorphic rocks of Red River Shear Zone. Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Conference on the Provenance and Properties of Gems and Geo-Materials, Hanoi, October 17–24, pp. 224–232.

Nguyên KQ and Nguyên QA. 2019. Aquamarine, beryl and possibility of finding emerald and alexandrite in Việt Nam.

**Nguyen V** (Editor). 2005. Geology and Mineral Resources of the Yen Bai sheet (1:200,000 scale). Archives of Geology, General Dept. Geology and Minerals of Viet Nam, Hanoi.

Nguyen VB and Nguyen TH, 2008. A new investigation of Vietnam's beryl. ASEAN Journal on Science and Technology for Development 25(1), 37-46.

**Nhung NT and Huong VT**. 1996. Gemological characteristics of tourmaline from Luc Yen. Journal of Geology (Vietnam), Series A/237, 48–51 [in Vietnamese].

Nhung NT, Huong LTT, Thuet NTM, Häger T,Quyen NTL and Duyen TT. 2017. An update on tourmaline from Luc Yen, Vietnam. Gems & Gemology 53 (2), 190-203.

**Pardieu V and Pham VL.** 2010. Ruby, Spinel and Sapphire mining in Vietnam: An Update. Gems and Gemology Summer 2010, 151-152.

**Pham VL.** 2013. Update on gemstone mining in Luc Yen, Vietnam. Gems & Gemology 49(4), 233–245. http://dx.doi.org/10.5741/GEMS.49.4.233 **Pham VL, Giuliani G, Garnier V and Ohnenstetter D** 2004a. Gemstones in Vietnam. A review. The Australian Gemmologist 22(4).

**Pham VL, and Giuliani G, Fallick AE, Boyce AJ and Pardieu V.** 2018. Trace elements and oxygen isotopes of gem spinels in marble from the Luc Yen - An Phu areas, Yen Bai province, North Vietnam. Vietnam Journal of Earth Sciences, 40(2), 165-177, doi:10.15625/0866-7187/40/2/12241

**Phạm VL, Phạm ĐA, Phạm TTH.** 2012. Tổng quan về đá quý Việt Nam. Tổng Hội Địa Chất Việt Nam Vietnam Union of Geological Sciences online newsletter 17 February 2012 http://tonghoidiachat.vn/index.php?option=com\_content&view=article&id=107:bao-cao-4&catid=3:phobienkienthuc&Itemid=4

**Pham VL, Vinh HQ, Garnier V, Giuliani G, Ohnenstetter D, Lhomme T, Schwarz D, Fallick A, Dubessy J and Trinh PT**. 2004a. Gem corundum deposits in Vietnam. Journal of Gemmology 29(3), 129–147.

**Pham VL, Vinh HQ, Nguyen XN.** 2004b. Inclusions in Vietnamese Quy Chau ruby and their origin. Australian Gemologists, 22(2) 67-71.

Phạm VL, Vinh HQ, Garnier V, Giuliani G, Ohnenstetter D. 2004c. Marble-hosted ruby from Vietnam. Canadian Gemmologist, 25(3) 83-94.

**Pham VL, Pardieu V and Giuliani G.** 2014. Update on Gemstone Mining in Luc Yen, Vietnam, Gems & Gemology 49(4) 233-245.

**Phan TT, Leloup H P, Giuliani G, Hoang QV, Lacassin R, Pham VL**. 1999. Geodynamic role in the formation of ruby in the Red River shear zone and surrounding area. Journal of Geology (Vietnam), Series B, 13-14, 144-146.

**Phan TT, Leloup PH, Arnaud N, and Lacassin, N**. 1998. Formation of ruby in the Red river metamorphic zone. Proceedings of the National Centre for Natural Sciences and Technology 10/1, 143-148.

Quan TN, Nam NV, Tien LB, Bach VX, Thai TN, Hang NB, Thao NP. 1998. Genetic-industrial types of ruby and sapphire deposits in the Red River Shear Zone. Geology and Mineral Resources 6, 183–192.

**Quan TN, Bach VX, Nam NV, Thai TN, Tien LB, Tho PD, Hang NB, Thao NP.** 2000. Some newly discovered primary occurrences of ruby and sapphire in the Red River Shear Zone. Journal of Geology (Vietnam), Series A, 260, 63–69.

Realgems 2019. http://www.realgems.org/gemstone\_deposits/vietnam\_vietnam.html.

Senoble JB. 2010. Beauty and rarity – a quest for Vietnamese blue spinels. InColor 14, 18-23.

**Sowerby J.** 1817. Polyhalite, in Exotic Mineralogy or, Coloured Figures of Foreign Minerals as a Supplement to British Mineralogy, Volume 2 Arding and Merrett London.

**Tamagnini F.** 2007. Tormaline policrome in Vietnam. Un nuovo ritrovamento nei pressi di Luc Yen. Rivista Mineralogica Italiana, 31(2) 104-107 [in Italian].

**Tran DL and Nguyen** XB. 1986. Explanatory note of the geological map of Vietnam. Division of geological mapping, Hanoi.Trinh PT, Leloup PH, Arnaud N, Lacassin N. 1998. Formation of ruby in the Red River metamorphic zone. Proceedings of the National Centre for Natural Sciences and Technology, 10 (1) 143–148.

**Trinh PT, Leloup PH, Arnaud N, Lacassin N.** 1998. Formation of ruby in the Red River metamorphic zone. Proceedings of the National Centre for Natural Sciences and Technology, 10 (1) 143–148.

**Trinh PT, Leloup PH, Giuliani G, Vinh HQ, Lacassin R, Long PL**. 1999. Geodynamic role in the formation of ruby in the Red River Shear Zone and surrounding area. Journal of Geology, Series B, 13–14, 144–146.

Trinh PT and Hoang QV. 1997. Sketch tectonic map of Luc Yen area, Scale 1:200,000. Institute of Geological Sciences, Hanoi.

Vietrocks (2019) http://www.vietrocks.com/Garnet.html

**Wilson WE.** 2007. Tournaline from the Minh Tien pegmatite, Luc Yen mining district, Yen Bai Province, Vietnam. Mineralogical Record 38(6), 453–457.

# ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ПАМЯТЬ И РАЗВИТИЕ В ЭКСПОЗИЦИИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ (МУЗЕЙ ИНСТИТУТА ЗЕМНОЙ КОРЫ СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РАН)

# ЛАРИСА А. ИВАНОВА

### Россия, 664033, Иркутск-33, ул. Лермонтова, 128, ИЗК СО РАН; e-mail:liva@crust.irk.ru

**Резюме.** Поддерживая Софийскую инициативу по сохранению минерального разнообразия, музей Института земной коры СО РАН демонстрирует коллекции горных пород и минералов из отработанных или закрытых в настоящий момент месторождений и развивает новые направления экспозиционной деятельности. Бережно сохраняются и демонстрируются коллекции флогопитсодержащих пород и розового облицовочного буровщинского мрамора Слюдянки; образцы золоторудного Балейского месторождения; отработанных кимберлитовых трубок Сытыканская и им. XXIII съезда КПСС. Музей знакомит с новыми коллекциями: ксенолитов и мегакрист из кимберлитов трубки Удачная и щелочных базальтов Токинского Становика и других регионов; с уникальными петротипическими лерцолитами из коллекции П.М. Хренова; с самым богатым Правоурмийским оловорудным месторождением России.

**Abstract.** Supporting the Sofia Initiative for the Conservation of Mineral Diversity, the Earth Crust Institute Museum (SB RAS) presents the collections of rocks and minerals from currently depleted or currently closed deposits and develops new lines of exposition activity. Collections of phlogopite-bearing rocks and pink facing Burovshchinsky marble of Slyudyanka are carefully preserved and displayed; samples of the Baleisky gold ore deposit; spent kimberlite pipes Sytykanskaya and named after XXIII Congress of the CPSU. The museum introduces new collections: xenoliths and megacrist from kimberlite pipe Udachnaya and alkaline basalts of Tokinsky Stanovik and other regions; with unique petrotypical lerzolites from the collection of P.M. Khrenov; with the richest Pravourmiysky tin ore deposit in Russia

В Софийской инициативе по сохранению минерального разнообразия подчеркивается важная роль музеев, которые являются уникальными хранителями невозобновимых минеральных ресурсов горнодобывающей деятельности. В музейной экспозиции Института земной коры сохраняются и демонстрируются образцы горных пород и минералов не только вновь разведанных, готовых к эксплуатации и эксплуатируемых месторождений, но и отработанных или закрытых по иным причинам в настоящий момент. Такие экспонаты вызывают огромный интерес у посетителей и научных сотрудников института, работающих на сопряженных с этими месторождениями территориях.

В основном музейном зале экспонируются разнообразные образцы флогопитсодержащих пород Слюдянки, найденные и описанные в 1785 году академиком Э.Г. Лаксманом. Среди них флогопитсодержащий мрамор, флогопит-диопсидовый очковый метасоматит, породы апатит-флогопит-кальцитового состава, образцы бесцветного флогопита (серебрянка) в кальцитовой жиле, а также разноразмерные кристаллы и расщепленные пластины флогопита величиной до (36х24) см (Рис.1-4). Разработка флогопита возможно действительно началась еще с 1762 г, упоминание о котором есть в некоторых источниках, хотя о целях и объемах добычи в то время можно только предполагать. В начале прошлого столетия флогопит добывался десятками тонн. Интенсивные организованные разработки развернулись с 20-х годов, когда слюда остро потребовалась для нарождающейся электротехнической промышленности. Слюдянка была единственным поставщиком флогопита и выходила по добыче на одно из первых мест в мире. За послереволюционный период здесь добыта почти четверть миллиона тонн слюды. Почти весь промышленный флогопит Слюдянки сосредоточен в секущих трещинных или «лестничных» гигантокристаллических жилах, залегающих в слоистой толще (гнейсах, кристаллосланцах). Флогопитоностные жилы – основной концентратор крупных, иногда гигантских правильных кристаллов минералов, принесших Слюдянке репутацию природного минералогического музея (Рязанов, 1993). Известны находки кристаллов флогопита до метра в поперечнике и 1,5-2 м высоты. Флогопит различных месторождений не одинаков по составу, особенно по содержанию железа, от которого зависят цвет и, главное, электротехнические свойства. Весь флогопит Слюдянки считался лучшим в России. Выход готовых изделий из него был в 2 раза выше, чем из сырья Алданских и, тем более,

81

Ковдорских месторождений. Слюдяная фабрика Иркутска, открытая в 1929 году работала на местном сырье, пока в 1974 году не прекратилась добыча крупнолистовой слюды в связи с отсутствием спроса.



Рис. 1. Фрагмент экспозиции Fig. 1. Fragment of exposition



Рис. 2. Кристаллы флогопита в мраморе Fig. 2. Phlogopite crystals in marble



Рис. 3. Флогопит-серебрянка в мраморе Fig. 3. Colourless phlogopite in marble



Рис. 4. Зональный кристалл флогопита (36х24)см Fig. 4. Zonal crystal of phlogopite (36х24) cm

Представлены в экспозиции музея образцы различных мраморов Слюдянки, среди которых розовые мраморы карьера Буровщина (Рис.5,6), расположенного на южном берегу озера Байкал. Первые разработки красивых розовых мраморов на месторождении относятся к периоду строительства Кругобайкальской железной дороги – началу XX века (Рязанов 1993). Два архитектурных сооружения, построенные с использованием буровщинских мраморов, сохранились в Слюдянке – железнодорожный вокзал и водонапорная башня в центре города. На месторождении розовые мраморы залегают в форме крутостоящего пласта мощностью 120–140 м. В нем отмечаются прослои, линзы и будины зеленых кальцифиров и согласные жилы серых гранит-пегматитов. К северо-западу появляются прослои белых мраморов. Сами розовые мраморы обычно крупнозернистые с переходами в средне- и местами мелкозернистые. Мраморы декоративные, массивные или полосчатые, хорошо полируются. Цвет от бледно- и зеленовато-розового до вишневого и мясо-красного. В них часты разбудинированные прослойки пироксеновых кристаллосланцев и кальцифиров.



Рис. 5. Фрагмент экспозиции Fig. 5. Fragment of exposition



Рис. 6. Розовый мрамор Слюдянки Fig. 6. Pink marble of Slyudyanka

Преобладают на месторождении высокодекоративные розовые мраморы с розоватыми и оранжеватыми оттенками. Насыщенность тона колеблется от средней 0,4-0,6 единиц до интенсивной 0,8 единиц. По категории «цветового предпочтения» породы этого месторождения относятся ко второй категории – сравнительно редко встречающиеся в природе. С 1950 года начата разработка этого мрамора для использования в качестве облицовочного материала и бутового камня. Буровщинским мрамором облицованы станции метро «Баррикадная», «Марксистская», «Третьяковская», «Калужская», «Царицыно» в Москве; «Пролетарская» в Санкт-Петербурге и ряд станций метрополитена в других городах России. В настоящий момент запасы месторождения на облицовочное сырье практически выработаны.

В экспозиции музея в коллекции золоторудных месторождений представлены образцы золотосодержащих руд Балейского месторождения в Забайкалье, представляющие собой гидротермально измененные граниты с вкрапленностью пирита и тонкой визуально неразличимой вкрапленностью золота. (Рис.7,8). Самым распространенным рудным минералом этого месторождения является золото. Наиболее часто оно ассоциирует с блеклой рудой и сульфосолями серебра. Постоянный спутник золота – Аg.



Рис. 7. Фрагмент экспозиции Fig. 7. Fragment of exposition



**ГМ-027.** Пиритизированный гранит Рис. 8. Балейское месторождение Fig. 8. Baleisky gold ore deposit

Рудное золото на Балее было открыто в 1903 году. В 1928 году техник-разведчик «Союззолото» В.И.Ерофеев открыл здесь (Игнаткин, 1994) около 10 жил с высоким содержанием золота. В 2029 году на золотоизвлекательной фабрике (ЗИФ) было получено первое рудное золото в количестве 6 кг 365 г. В 1931 году была заложена капитальная шахта №1. В 1935 году в эксплуатацию ввели новую ЗИФ. После этого комбинат Балейзолото занял

одно из ведущих мест по добыче золота в стране. но добыча золота шла неравномерно. Подъемы, когда открывались новые жилы, чередовались с падениями, когда их вырабатывали. Иногда здесь добывались очень богатые руды с ураганным содержанием золота на отдельных участках. Во время Великой Отечественной войны Балей не снижал и даже наращивал добычу золота. Выручала мощная богатая жила №138, найденная накануне войны. К концу войны Балейское месторождение было почти полностью отработано подземным способом. Затем повторно его отработали открытым способом, что обеспечило полное извлечение золота из недр. Открытая отработка завершилась в 1962 году.

В музейной коллекции кимберлитов широко представлена Якутская алмазоносная провинция. Здесь экспонируются образцы практически из всех основных кимберлитовых полей Якутии, как промышленно алмазоносных, так и непродуктивных. Некоторые из месторождений уже отработаны, что значимо увеличивает научную ценность образцов из таких трубок. Среди них Сытыканское (Рис.9, 10), представленное не только кимберлитами и кимберлитовыми брекчиями разного состава, но и майтийными и коровыми включениями.



Рис. 9. Фрагмент экспозиции Fig. 9. Fragment of exposition



Рис. 10. Ксенолит гранатового пироксенита Fig. 10. Xenolith of the garnet piroksenite

Трубка открыта 18 августа 1955 года (Харькив и др., 1997) отрядом (начальник Щукин В.Н.) партии №167 Амакинской экспедиции. Разрабатывалась карьером с 1980 по 2001 год. Трубка характеризуется высоким содержанием крупных алмазов. Самый крупный камень добыт в 1985 году (алмаз «40 лет Победы», вес 291,7 карата). Он представляет собой техногенный осколок бесцветного кристалла в форме кривогранного октаэдра. Суммарная масса мелких обломков этого кристалла, найденных среди других алмазов после обогащения, составила 180 карат. Другой крупный камень добыт в 1991 году (алмаз «Свободная Россия», вес 241,8 карата). Предполагается, что он является обломком кристалла весом более 1400 карат, разрушенным при обогащении.

Месторождение им. XXIII съезда КПСС – первое в мире погребенное месторождение алмазов обнаружено геологами Ботуобинской экспедиции 8 апреля 1966 года при заверке магнитной аномалии. Подавляющее большинство алмазов в плотных кимберлитах трубки были бесцветны, в то время как в коре выветривания преобладали кристаллы, окрашенные в цвет морской волны. Отличительной особенностью этой трубки (Зинчук, 2015) являлось очень высокое среднее содержание алмазов в кимберлитах (выше, чем в трубке Интернациональная, которая на данный момент является самым богатым месторождением мира – 9 карат/т в оставшихся запасах). В коре выветривания трубки имени XXIII съезда КПСС содержание алмазов было «ураганным» (среднее в 6 раз выше, чем по кимберлитам). Добыча на месторождении, которое расположено в 10 км от Мирного велась в 80-х прошлого века. Трубку (Рис.11, 12) отработали за два года и законсервировали, в карьере глубиной в 125 м устроили отстойник минерализованных вод рудника Интернациональный. АК "Алроса" в 2017 г рассматривала возможность расконсервации кимберлитовой трубки XXIII

съезда КПСС в Якутии, компания оценивает залежи алмазов в 50–60 млн долларов. Предполагалось, начать оценку запасов месторождения в 2018 году.



Рис. 11. Фрагмент экспозиции кимберлитов Fig. 11. Fragment of exposition of kimberlites



Рис. 12. Включения ксенолитов кимберлита Fig. 12. Inclusions of xenolithes of a kimberlite

В настоящий момент музей Института земной коры СО РАН является многоплановым хранителем геологической информации. Увеличение демонстрационных площадей, позволило значительно обновить и разнообразить музейные коллекции.

Коллекция кимберлитов трубки Удачная, открытой 15 июня 1955 года, и разрабатываемой до настоящего времени, пополнилась коллекцией ксенолитов и мегакрист (Рис.13-18). Коллекция подарена д.г.-м.н. Л.В. Соловьевой – специалистом в области петрологии и геохимии субконтинентальной верхней мантии. Демонстрируются образцы мантийных (глубинных) включений гарцбургитового, лерцолитового составов, кристаллические сланцы нижней коры, мегакристы оливина, граната, ильменита, флогопита. Представленный материал явился основой для детального петролого-минералогического изучения ассоциаций глубинных ксенолитов и высокобарных мегакрист (Соловьева и др., 1994). К глубинным ксенолитам относят включения полиминеральных, в том числе двуминеральных пород. имеющих признаки мантийного происхождения. Глубинные ксенолиты из кимберлитов представляют собой образцы литосферы древних кратонов, дают ценную информацию о происхождении алмазов и об эволюции углерода в верхних оболочках Земли. В качестве мегакрист выделяют крупные (как правило, > 1 см) монокристаллы или поликристаллические агрегаты одного минерала, также по разным признакам относимые к высокобарным мантийным образованиям. Мегакристы в кимберлитах нашей коллекции – это первичные вкрапленники, кристаллизовавшиеся на глубине примерно 180-200 км в Далдыно-Алакитском районе в равновесии с астеносферными расплавами. Информация, полученная на основании исследования глубинных ксенолитов и мегакрист из кимберлитов, широко используется петрологами и геофизиками в качестве базовых ограничений для построения моделей глубинного строения Земли. Особый интерес к глубинным ксенолитам вызван тем, что в них встречаются алмазы парагенные первичным минералам.



1626. Часть свального крупно-порфирокластическо праматового перцолита. Часть ксонолита осветлена выветриванием Duo 12 Грациоторий дорионит

Рис. 13. Гранатовый лерцолит Fig. 13. Garnet lherzolite



Рис. 14. Шпинель-гранатовый лерцолит Fig. 14. Spinel-garnet lherzolite



Рис. 15. Ксенолит гранатового лерцолита Fig. 15. Xenolith of garnet lherzolite



Puc. 16. Мегакристаллы оливина Fig. 16. Megacrystals of olivine



Рис. 17. Мегакристаллы ильменита Fig. 17. Megacrystals of ilmenite



Рис. 18. Мегакристаллы граната Fig. 18. Megacrystals of garnet

Экспозиция музея пополнилась коллекцией глубинных включений из щелочных базальтов Токинского Становика (Рис. 19, 20), приуроченных к водораздельной части рек Амура и Лены и непосредственно располагающихся в верховьях их притоков – Зеи, Алгомы, Туксани, Улягира, Тока. На подобном материале было проведено исследование (Семенова и др., 1984) и рассмотрена система: включающие щелочные базальтоиды – глубинные включения – ассоциация мегакристаллов в их генетической взаимосвязи. В этом исследовании наряду с детальным изучением петрографии, минералогии и геохимии

включений и мегакристаллов дается петрохимическая, геохимическая и петрографическая характеристика самих щелочных базальтоидов. В демонстрируемой коллекции представлены мегакристаллы анортоклаза, клинопироксена, флогопита, керсутита, а также ультраосновные включения лерцолитового состава. Демонстрируются подобные образцы Витимского плато и Слюдянского района Прибайкалья (Рис.21, 22).. Коллекция подарена сотрудницей института В.Г. Семеновой.



Рис. 19. Шпинелевый лерцолит в базаните Fig. 19. Spinel lherzolite in bazanite

Рис. 20. Шпинелевый лерцолит Fig. 20. Spinel lherzolite



Рис. 21. Вулканическая бомба лерцолита Fig. 21. Lherzolite volcanic bomb

Рис. 22. Оливиновый вебстерит Fig. 22. Olivine websterite

Украсили музейную экспозицию петротипические образцы лерцолита и лерцолитовой брекчии из коллекции д.г.-м.н. П.М. Хренова (Рис.23, 24), привезенные им в 1963 году из Франции, где проходила VII сессия Международной ассоциации ученых по исследованию глубинных зон земной коры (AZOPRO). Место сбора этих образцов – французские Пиренеи, район озера Лерц. Лерцолит – ультрамафическая плутоническая порода, состоящая из оливина с подчиненными орто- и клинопироксеном, первая публикация о которой появилась в 1795 году.



Рис. 23. Лерцолит Fig. 23. Lherzolite



Рис. 24. Лерцолитовая брекчия Fig. 24. Lherzolite breccia

Петр Михайлович Хренов – первый штатный научный сотрудник (1949), ученый секретарь (1955–1959), заведующий лабораторией рудных формаций и металлогении (1959– 1972) нашего института, проработавший в нем до своего назначения на пост директора ВостСибНИИГиМСа. Именно он впервые в 1962 году представил наш институт на VI сессии AZOPRO в Швейцарии, принимал участие в работе этой ассоциации во Франции, Чехословакии, Норвегии, Югославии. Вместе с М.М. Одинцовым был организатором и ученым секретарем XII сессии AZOPRO на Байкале (1969), под научным руководством Е.В. Павловского, проработавшего в институте с 1949 по 1956 гг.

Подготовка к сессии AZOPRO на Байкале проходила в течение 2-х лет. Это было тщательно подготовленное уникальное мероприятие, поскольку вся экспедиция совершалась на кораблях. «Мы взвалили на себя огромную ответственность перед геологической общественностью области и нашей Родиной» – писал П.М. Хренов в своих воспоминаниях «Судьба геолога». При подготовке экскурсий (Конев и др., 2001) на Тажеранском щелочном массиве были открыты два новых минерала: тажеранит (Zr, Ti, Ca)(O, □)<sub>2</sub> и азопроит Mg<sub>2</sub>Fe(BO)<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, получивший название в честь ассоциации AZOPRO.

Расширена экспозиция рудных полезных ископаемых за счет коллекции образцов Правоурмийского месторождения олова (Рис. 25, 26), расположенного в Хабаровском крае на правом берегу верховья р. Урми в 40 км южнее трассы БАМ. Минералого-технологические особенности руды этого месторождения были изучены (Чикишева и др., 2018) в отделе комплексного использования минерального сырья (ИЗК СО РАН) совместно с ООО ПК «Спирит». Основная масса пород представлена в разной степени метасоматически измененными в процессе грейзенизации вулканитами кислого состава. Для метасоматически характерна неоднородная, измененных пород прожилково-вкрапленная, vчастками массивная, сланцеватая, ориентированная микротекстура. Порода состоит из неоднородного разнозернистого агрегата кварца, топаза, турмалина, а также полевых шпатов, флюорита, серицита, биотита, касситерита, рудных минералов, которые образуют мономинеральные скопления, либо находятся в тесном срастании между собой. Рудная минерализация отмечается в виде прожилково-вкрапленных и гнездовидных выделений касситерита, арсенопирита и леллингита. Это лучшее в России и единственное месторождение, которое может конкурировать при определенных условиях с месторождениями, разрабатываемыми оловодобывающими странами.



Рис. 25. Фрагмент экспозиции Fig. 25. Fragment of exposition



Рис. 26. Грейзен с касситеритом и халькопиритом Fig. 26. Greisen with cassiterite and chalcopyrite

Музейная экспозиция продолжает обновляться и расширяться.

ЛИТЕРАТУРА

Зинчук Н.Н. Геологическое строение и петрография кимберлитовых трубок.// Збірник наукових праць УкрДГРІ. 2015. № 2. С. 40-63.

Игнаткин Ю.А. По диким степям Забайкалья (Очерки золота Забайкалья). Чита. 1994.112 с.

Конев А.А., Резницкий Л.З., Феоктистов Г.Д., Сапожников А.Н., Конева А.А., Скляров Е.В., Воробьев Е.И., Иванов В.Г., Ущаповская З.Ф. Минералогия Восточной Сибири на пороге XXI века (новые и редкие минералы). Москва: Интермет Инжиниринг. 2001. 240 с.

Рязанов Г.В. Геологические памятники Байкала. Новосибирск, Наука. 1993. 161 с.

Семенова В.Г., Соловьева Л.В., Владимиров Б.М. Глубинные включения в щелочных базальтоидах Токинского Становика. Новосибирск, Наука. 1984. 120 с.

Соловьева Л.В., Владимиров Б.М., Днепровская Л.В. и др. Кимберлиты и кимберлитоподобные породы: Вещество верхней мантии под древними породами. Новосибирск, Наука. 1994. 256 с.

Харькив А.Д., Зинчук Н.Н., Зуев В.М. История алмаза. Москва, Недра. 1997. 603 с.

Хренов П.М. Судьба геолога. Иркутск, ИрГТУ. 2008. 172 с.

Чикишева Т.А., Прокопьев С.А., Прокопьев Е.С., Карпова А.Г. Минералого-технологические особенности оловянной руды Правоурмийского месторождения (Хабаровский край) // Разведка и охрана недр. 2018. №10. С.55–59.

# КОНЦЕПЦИЯ ПОСТРОЕНИЯ БАЗЫ ЗНАНИЙ ИЗ ТЕКСТОВ ПРОИЗВОЛЬНОГО ХАРАКТЕРА

# ЛАРИСА КУВШИНОВА, КАЛЕРИЯ КУВШИНОВА, НАДЕЖДА КЛИМЕНЦОВА

## Российское минералогическое общество, Москва, Россия, kaelmo@yandex.ru

**Резюме.** Информация на естественном языке - это специально созданные, различными приложениями, файлы в среде MS Office, различных СУБД и других приложений, представленные в табличной форме, в документах на естественном языке или в различных типах баз данных. Данная информация фактически не относится к миру Больших Данных (Big Data) в котором мы сейчас живем (хотя не все наши данные большие). Однако, если формально подойти к сбору, хранению, обработке данных, поиску и извлечению информации, то можно решить проблему создания базы знаний, которая фактически превращается в информационный ресурс для создания интеллектуальных систем. В настоящей работе рассматривается создание базы знаний неограниченного объема, в рамках разработанного пилотного проекта фактографической информационнопоисковой системы, которая включает сбор и хранение первичной описательной информации, оцифрованной в различных приложениях, приведение информации на естественном языке к единообразному представлению и извлечение фактов.

**Abstract.** Information in a natural language can be represented by files purposefully created in various applications in the environments of MS Office, various DBMS, and other applications; this information can be presented in the form of tables, documents in natural language or in various databases. In fact, this information does not belong to Big Data world, in which we live now (though not all our data are big). However, if we formally consider the collection, storage, and processing of data, as well as the search for and retrieval of information, we can solve the problem of creation of a knowledge base. This study considers the development of a knowledge base of an unlimited volume under a developed pilot project of factographic data retrieval system to perform the collection and storage of source descriptive information, digitized in different applications, as well as for transformations of information in a natural language to a uniform representation and retrieval of facts.

Одной из актуальных задач в настоящее время является освоение знаний, накопленных в различных областях за прошедшие годы и представленных, как правило, описательной информацией. Знания — это факты и правила, формализующие опыт специалистов в конкретной области и позволяющие давать ответы, которые не содержатся в исходной информации в явном виде. Отсюда возникает главная задача анализа данных — преобразование данных в знание, т.е. в особый вид доступной для человеческого понимания информации.

Накопление знания, то есть закономерностей предметной области (принципы, связи, законы), полученных в результате мыслительной деятельности человека, направленной на обобщение практической деятельности и профессионального опыта, позволяющего специалистам ставить и решать задачи в этой области, в отличие от прироста данных, протекает медленно.

И, тем не менее, XX-ый век оставил богатейший объем знаний, требующих цифровизации, Накопление цифровой информации даст возможность использовать технологии, которые предлагают иной концептуальный подход к решению задач в области обработки данных. Выбор подходов, инструментов и методов обработки, структурированных и неструктурированных данных больших объемов и значительного многообразия, которые позволяют получать результаты, эффективные в условиях непрерывного прироста информации зависит от цели поставленной задачи.

Появление сети Internet и бурный рост доступной текстовой информации значительно ускорило развитие научной области, существующей уже много десятков лет и известной как автоматическая обработка текстов и компьютерная лингвистика, которая возникла на стыке таких наук, как лингвистика, математика, информатика, искусственный интеллект. Основной сложностью лингвистического подхода к обработке и анализу текстов, применяемого при работе с текстами на естественном языке и позволяющего решать задачи обработки сетевой информации является многозначность естественного языка: одни и те же слова могут иметь различные значения в зависимости от контекста. Естественный язык - большая открытая многоуровневая система знаков, возникшая для обмена информацией в процессе

практической деятельности человека, и постоянно изменяющаяся в связи с этой деятельностью. В общем случае автоматическая обработка текстов, требующая понимание контекста, предполагает наличие базы знаний о реальном мире.

Однако существует значительный объем профессиональных информационных ресурсов файловой организации (в среде MS Office и различных СУБД) целью обработки которых является поиск и извлечения информации из описательных документов больших объемов и значительного многообразия оцифровки с высокой степенью достоверности и релевантности получаемых результатов.

Нами разработан прототип информационно-поисковой системы сбора хранения и обработки, структурированных и неструктурированных данных, оцифрованных в различных форматах с инструментарием поиска и извлечения необходимых фактов. Технология основана на формальной обработке структурного построения оцифрованной информации и базируется на принципах первичности информации и вторичности формата, кластерном способе ее накопления и итерационном подходе при обработке информации, которые позволяют формировать базы знаний.

Современное состояние науки характеризуется накоплением большого количества описательной информации (отчеты, диссертации, статьи и другие материалы) разного объема и назначения, оцифрованной в различных приложениях: в табличной форме, в документах на естественном языке, в различных типах баз данных.

Многообразие форм оцифровки хорошо видно на рис. 1-3 настоящей работы и на примерах оцифрованной информации, представленных в работах предыдущих симпозиумов (Лариса Кувшинова и др., 2013): информация в табличной форме; фрагмент систематики А.А. Годовикова в таксонной форме, предоставлен С.Н. Ненашевой; оцифрованная текстовая информация предоставленная Н.В.Скоробогатовой (стр. 128) и (Лариса Кувшинова и др., 2015): электронный каталог ВИМС'а по месторождениям бериллия, сформированный Куприяновой И.И. в Excel'е (стр.84); фрагмент базы данных в Ассеss'е, предоставленной национальным музеем «Земля и люди» в Софии (стр.82); оцифрованные и макетированные в формате Word фондовые и архивные документы на естественном языке Минералогического музея Ильменского заповедника (стр.80).

«Инвен	mo	рна	ая қнига обр	азцов» <mark>(</mark> 1911- 1939гг)
1872 Existence or 10 10 400 or 19 <u>Nore 55 ob 4</u> 1947 Doce dang 1949 Doce one 1949 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 1940 19	)) <u>873 -</u>	4915	Ватеристично, полнот 55 Тапра Вабарна прад Параната Заварна ра Сарарана Галадарана, Ста Паранариска (1936)	6966 записей - 96 коллекций
од 12. ОН Далагланый раборцивальн од 24		Оц	ифрованная	страница (Excel)
M Granes	54	4872	Gaserer ofp. 554 un. NR 4748	Грумнская С.С.Р., Зестифонский р.н. Дзирупьское и им. колл. Волженнова 1034 г.
171 Жангэнт Эерунны ээрэгт	54 58	4873 4874	Доломит обр. 68 Доломит обр. 70	Востон. Сиберок, Край, Нерминско-Заводской р.н., Блаторино-Блатодатское мине, колл. Теремециса А.Г., 1935г. Востон, С.Берок, Край, Нерминско-Заводской р.н., Екатерино-Блатодатское мине, колл. Теремециса А.Г., 1835г.
114, Сфанрый Срелонут	55	4875	Доломит обр. 72 Доломит саварцованный обр. 201	Восточ Сибирок Края, Нерменско-закодоков р.н., скатерино силистратова инте, когл. Теремацкой А.Г., 1525/ Восточ Сибирок Края, Нерменско-Закодской р.н., Екатерино-Благодатское инте, ного Толакований А.Г. 1056
-4.10	55	4877	Crusses of p. 270	Волоч Соберок Край, Нарчинско-Заводской р.н., Билтерико-Благодатоки и ни, колл. Теремецкой А.Г., 1939. Волого, Соберок Край, Неликовской Сик, Билтерико-Благодатское и ни.
ТТИ Галениний саналерний ид 33	55	4879	Сфалерит в доложите обр. 70	ком. Теренецкий А.Г., 1935г. Восток Скбирск Край, Нерчинско-Заводской р.н. Еквлерино-Благодатское м.ни. ком. Техничнали А.Г. 1935г.
111 Ty same por ally any	55	4580	Fanever, operaper a relate ofp. 73	Восточ. Сибирок. Край, Нерчинско-Заводокой р.н., Екатерино-Бландалове иник, колл. Тернанскиой А.Г. 1935 Восточ. Себноск. Коак Нерчинско-Заводокой р.н., Екатерино-Бланодалове иник,
aea . 0	E.	4001	al another a refer that	sonn Teppengate A.F., 1939: Roman College End Managero, Teapartere due Febreare College and Managero, Teapartere due

Рис. 1. Фрагмент исторического Каталога №1 ВИМС`а, оцифрованного в Excel'e Fig. 1. Fragment of VIMS historical catalog №1 in Excel

Вил Правка Вид Встана Фордат Оррнат Саринс Таблица Оно Странса         Оправса         Велипе встрос           1         2         3         4         5         6         7           1         2         3         4         5         6         7           1         2         3         4         5         6         7           1         2         3         4         5         6         7           1         0         0         0         0         2         0         2         7         8         9         9         1         16         17         16         17         16         17         16         17         16         17         16         17         16         17         16         17         16         17         16         17         16         17         16         17         16         17         16         17         16         17         16         17         16         17         16         17         16         17         16         16         17         16         17         16         17         17         16         17         16         17         16	an  -19-1
Эе         Залание горной по- роды,         № 5бр.         место находии (география)         фото         генетический тип         генетический уласс+ группа           1         2         3         4         5         6         7           1         2         3         4         5         6         7           1         Опока         310/09         Окр-ти г. Юж- вилища         осадочный коуданска, берег водохра- инлища         то же         хемо-биогенный хремнистая           2         Опока         310/07         1007         то же         хемо-биогенный хремнистая           3         Диатомит         315/07         100         то же         хемо-биогенный хремнистая           4         Трепел         316/07(158)         то же         хемо-биогенный хремнистая	an  -19-1
Эё         нашавиие гормой по- роды,         № 95р.         место находян (геотрафия)         фото         генетический тип         генетический класс + группа           1         2         3         4         5         6         7           1         2         3         4         5         6         7           1         Опока         310/09         Окр-ти г. Юж- вилища         осадочный кремянстая         хемо-биогенный, кремянстая           2         Опока         310/07         То же         хемо-биогенный кремянстая           3         Диатомит         315/07         то же         хемо-биогенный кремянстая           4         Трепел         316/07(158)         то же         хемо-биогенный кремянстая	- 19 -
КАТАЛОГ ГОРНЫХ ПОРОД от 20.05 2015 г.           Эд п/ п         нашвание гориой по- роды, п         У@ обр. роды, роды,         Место находян (reorpaфия)         фото пон серетрафия)         генетический тип         генетический класс + группа           1         2         3         4         5         6         7           1         2         3         4         5         6         7           1         Опока         310/09         Округни г. Юж- вилища         осадочный куремнистая         хемо-бногенный, кремнистая           2         Опока         310/07         То же         хемо-бногенный, кремнистая           3         Диатомит         315/07         то же         хемо-бногенный кремнистая           4         Трепел         316/07/(158         то же         хемо-бногенный кремнистая	
КАТАЛОГ ГОРНЫХ ПОРОД от 20.05 2015 г.           Эё         название горной по- роды,         Уё обр., п         место находян (география)         фото п         генетический тип         генетический уласс + группа           1         2         3         4         5         6         7           1         0пока         310/09         Окр-ти г. Юж- виллища         осадочный кременистая         земо-бногенный, креминстая           2         Опока         310/07         то же         земо-бногенный, креминстая           3         Диатомит         315/07         то же         земо-бногенный креминстая           4         Трепел         316/07/(158         то же         земо-бногенный креминстая	
Уст         напиание гориой по- п/ п         Уст област         Ме обр.         место находин (география)         фото (география)         генетический тип         генетический иласс + группа           1         2         3         4         5         6         7           1         2         3         4         5         6         7           1         Опока         310/09         Опока- керет водохра- инлища         осадочный кремнистая         хемо-бногенный, кремнистая           2         Опока         310/07         То же         хемо-бногенный, кремнистая           3         Диатомит         315/07         то же         хемо-бногенный кремнистая           4         Трепея         316/07(158)         то же         хемо-бногенный кремнистая	
п/п         роды,         (география)         тип         иласс + группа           1         2         3         4         5         6         7           1         2         3         4         5         6         7           1         Опока         310/09         Окрти г. Юж Воуральска. берег водохра- инлища         осадочный кремнистая         хемо-бногенный, кремнистая           2         Опока         310/07         То же         хемо-бногенный, кремнистая           3         Диатомит         315/07         то же         хемо-бногенный кремнистая           4         Трепел         316/07(158)         то же         хемо-бногенный кремнистая	клас
п         2         3         4         5         6         7           1         2         3         4         5         6         7           1         Опока         310/09         Окр-ти г. Юж. Воуральска. берег водохра- инлища         осадочный серег водохра- инлища         осадочный кремнистая         хемо-бногенный, кремнистая           2         Опока         310/07         То же         хемо-бногенный кремнистая           3         Диятомит         315/07         то же         хемо-бногенный кремнистая           4         Трепел         316/07(158)         то же         хемо-бногенный кремнистая	видя
1         2         3         4         5         6         7           1         Опока         310/09         Окр-ти г. Юж- мозранска, берег водохра- инлища         осадочный содочный инлища         хемо-биогенный, кремянстая           2         Опока         310/07         то же         хемо-биогенный кремянстая           3         Днятомит         315/07         то же         хемо-биогенный кремянстая           4         Трепел         316/07(158)         то же         хемо-биогенный кремянстая	
1         Опока         310/09         Окр-ти г Юж- возральска, берег водохра- инлица         осадочный         хемо-биогенный, кремнистая           2         Опока         310/07         то же         хемо-биогенный, кремнистая           3         Диатомит         315/07         то же         хемо-быогенный кремнистая           4         Трепея         316/07(158)         то же         хемо-быогенный кремнистая	
Опока         310/09         водудянска, берег водохра- инлища         кремянстая           2         Опока         310/07         то же         хемо-биогенный, кремянстая           3         Днатомит         315/07         то же         хемо-биогенный кремянстая           4         Трепел         316/07(158)         то же         хемо-биогенный кремянстая	Полу
2.         Опока         310/07         то же         кемо-биогенный, кремнистая           3.         Диатомит         315/07         то же         хемо-биогенный кремнистая           4.         316/07(158)         то же         хемо-биогенный кремнистая	pass
2.         Опока         310/07         то же         хемо-биогенный, кремнистая           3         Днатомит         315/07         то же         хемо-биогенный кремнистая           4         316/07(158)         то же         хемо-биогенный кремнистая           5         Трепел         )	
З         Диатомит         315/07         то же кремнистая         хемо-биогенный кремнистая           4         316/07(158)         то же кремнистая         хемо-биогенный кремнистая	- 2
3         Диатомит         315/07         то же         хемо-быогенный кремнистая           4         316/07(158)         то же         хемо-биогенный кремнистая           7         Трепел         )         то же         хемо-биогенный кремнистая	
Днатомит         стоят         креминстая           4         316/07(158         то же         хемо-биогенный           Трепел         )         хреминстая         хреминстая	- 2
4 316/07(158 то же хемо-биогенный Трепея ) кремнистая	
Трепел ) иреминстая	

Рис. 2. Табличное представление информации Музея Южно-уральского государственного университета, созданное в Word`е

Fig. 2. Tabular representation of information from the Museum of South-Ural state University, created in Word

	Описи	ящик	ов (мини-хр (на	анилищ) под витринами зала Г 30.12.96)	
E	3-1				
	я/1 самородн	ые			
3	олото	2	4395,3641		
E	зисмут	1	3513		
0	еребро	2	3319,5397		
M	ышьяк	1	3752		
0	epa	5	5280,4604,46	12,4342,4491	
Л	тонсдейлит	1	4420		
M	1едь	2	4913,3883		
- 9	а/2 сульфидь	l			
X	калькопирит	- 4	4009,4440	),4032,3482	
a	алабандин	1	3792		
т	геннантит	1	3610		
	а/3 сульфидь	d l			
Г	аленит	15	5387,5383,4	1432,4743,4729,4727,3493,3802,	
		- 38	846,3648,4302	,3481,4916,4718,4717	
т	гетраэдрит	1	3950		
6	борнит	3	4351,4367,3	790	
X	калькозин	2	4364,5272		
E	зюртцит	1	4282?		
E	3-2				
9	а/1 сульфидь	d l			
0	фалерит	20	3789,3500	,3833,4721,5391,3876,3645,3488,	
		34	487,3834,4939	,5644,3393,4728,3358,3881,	
		54	455,3469,3473	,4961	
Π			Г	···· · ······ ························	

Рис. 3. Пример оцифровки в «Блокноте» описи, проведенной в Минералогическом музее Ильменского заповедника на ранних этапах цифровизации

Fig. 3. An example of digitization in the "Notebook " of the inventory carried out in the Mineralogical Museum of the Ilmen reserve at the early stages of digitization

Для обработки столь разноформатного и неупорядоченного информационного множества научного материала с целью извлечения знаний требуется аппарат сбора хранения и обработки описательных документов, оцифрованных в различных форматах с инструментарием поиска и извлечения необходимых фактов,

Формальный анализ множества разнообразных информационных ресурсов показал, что оно состоит из совокупности конечного числа подмножеств однотипно оцифрованной информации, что позволяет формально провести ее обработку. Значительный объем научных ресурсов составляют тексты, макетированные в формате Word, табличный формат с рубрикацией внутри таблицы, электронный каталог состоящий из обзорного файла и большого количества таблиц, табличный формат с рубрикацией в названиях полей.

Нами разработан прототип информационно-поисковой системы сбора хранения и обработки описательных документов оцифрованных различных В форматах с инструментарием поиска и извлечения необходимых фактов, Технология основана на формальной обработке структурного построения оцифрованной информации и базируется на принципах первичности информации и вторичности формата, кластерном способе ее накопления и итерационном подходе при обработке информации, которая позволяет формировать базы знаний. Принцип первичности информации заключается в том, что мы берем исходную информацию в том виде, в каком она была оцифрована.

Идея предлагаемой технологии, подробно изложенная в ранних работах (Лариса А. Кувшинова и др., 2015, стр. 89-92) и (Лариса А. Кувшинова и др., 2017), заключается в том, что из неупорядоченного и разнородного информационного множества выделяются «источники информации», владеющие определенным объемом данных (Рис. 4).

Для «источника информации» создается клиентское рабочее место, предназначенное для обработки исходной информации с помощью набора инструментов. Первичную информацию клиентского рабочего места, по типу оцифровки (в табличном формате, текстовом на естественном языке, базах данных), объединяем в кластеры.



Рис. 4. Схема технологии. 1. Сбор информации Fig. 4. Scheme of the technology. 1. Information collection

Первичная информация, поступающая от «источника информации», фактически, уже на стадии накопления исходной информации, оформленной в стандартах MS Windows, является базой знаний для конечного пользователя.

Для каждого кластера, с единым типом оцифровки содержащейся информации, создается инструментарий преобразования, с помощью которого исходная оцифрованная информация приводится к регламентированной структуре (Рис. 5). Этот процесс индивидуальный для каждого типа оцифровки информации и варьируется в зависимости от исходного оцифрованного материала.

Преобразование исходной оцифрованной информации к регламентированной структуре позволяет решить проблему приведения разноформатно оцифрованной информации к

формальному единообразию, т.е. к массиву фактов, который фактически является базой знаний, на следующем уровне.



Рис. 5. Схема технологии. 2. Приведение к регламентированной структуре Fig. 5. Scheme of the technology. 2. Bringing to a regulated structure

Результаты приведения к единообразию разноформатно оцифрованных массивов информации можно видеть на примере преобразования текстового массива Ильменского заповедника (Рис.6), подробно рассмотренного в работе (Лариса Кувшинова и др., 2015, стр. 79-80).

Регламентированное представление

Исходный текст

the party laws drived formation in the	soft Visual FoxPro						
	C shew (Difframente Colore Crubane colo 1						
C Dars where an are an are been and an are an are	)	888_S (1\)	2\488) Bullop (X) Imagenue ENTER				
- NAMES AND ADDRESS OF ADDRESS	) nstr	Al nmfl	Snl				
creating they account, Americal - Special America	175	BBB S	СИЕНИТЫ ПИРОКСЕНОВЫЕ, АМФИБОЛ-ПИРОКСЕ				
Openas you according construction of Spans on Association provide and the Construction of the Construction	176	BBB S	Образцы этих мелочных сненитов отобра				
association a object and p. Separation in 4141 a up very metal-	177	BBB S	Тенстура пород нассивная, структура н				
Theorypa mpco marchesia, mpyrrypa server	178	BBB_S					
however, months (\$5-454), aregues earlier, [12-3741], and other	179	BBB_S	Эгирин-авгит - круппае (1-2 ин) гипид				
ADJANEL OWNER, BUCKUMT,	180	DDD S					
seespirmania, Opanyaw anilitia samwanish 1-3 an a impylement	181	BBB_S	Кварц распределен неравнонерно, зерна				
ADJONY CONTRACTOR CONTRACT, REVISIAN STORES CONTRACT	182	BBB_S	Янже приведены описания Н.Н. Снирнова				
namedyonal solcase coursestation (MN)-45 Acto-15),	183	BBB_S	"Сненит (N 42 1937 г.)				
permenses chois, topomons, maqua.	184	888_5	Эта порода, пересекаеная жилой, состо				
обращения в прастаном по офенов, алектом,	185	BBB_S	Зерна плагноклаза достигают в диаметр				
in second, type second, to by type second. C., by - 5-	186	BBB_S					
augeficit, incassemplance accuracions are spin-prompet	187	BBB_S					
TOTALTRO - REALING - BELLING - DESCRIPTION - RECENTLY -	188	BBB S					
determine cases, E. 1 to + 30, C + ap + 17, Brucham	189	BBB_S	Бесфорненные зерна циркона иногда сле				
Kiege parpageters separatelyit, reput paracit	190	BBB_S					
aloaner, secon obta, a summouse making former.	191	BBB_S	Породы копи 107 (с. 19-20)				
Rose transmis onecrete S.S. Gegmins 1941, 0, 13-	192	BBB_S	"Эгирин-авгитовый сиенит (И 38 1937 г				
181 00004 We expend 121, 1271 elimentet 18 43 1833 p.3	193	BBB_S					
Ma migoda, papeonennes suite, contrast en	194	BBB S					

Рис. 6. Приведение исходного текста к регламентированной структуре Fig. 6. Bringing the initial text to a regulated structure

Другим примером является электронный каталог ВИМС`а сформированный И.И. Куприяновой, состоящий из большого количества нестандартизованных листов с различными вариациями рубрикаций, подробно рассмотренный в работе (Лариса Кувшинова и др., 2015, стр. 83-85) и приведенного к регламентированному представлению.

Регламентированное представление (	(30 колонок	30000 записей)	1

A 1999			
(52)			2
Avt	Mst r	Hobkt	Opsn
Александрова И.Т.	Мальшевское	o6p.1280	Изунрудная зелень в желваке
В.И. Степанов. ИМГРЭ	Караоба	обр. М-658	с пиритон в полости кварцев-
Габлин В.А.	Пограничное	обр. М-1148	Хризоберилл-флюоритовая руд
Гинэбург А.И.		обр. М-206	из редконеталльного пегнати
Гинэбург А.И.	Анандан	o6p.656/1	Бертрандит-флюоритовая руда
Гинэбург А.И.	Ернаковское	обр. 2/40	Микроклин-кальцит-анкерит-ф
Гинэбург А.И.	Мальшевское	o6p.M-466	Фенакит в хлоритовон сланце
Гинэбург А.И.	Нура-Талды	o6p.H-355	Кристаллы с иварцен и нуског
Гинэбург А.И.	Орот	обр.2/36	Диккит-полевовпатовый нетас-
Гинэбург А.И.	Сянхуалинь	обр. М-1394	
Эаболотная Н.П.	Боевское	o6p.408/38	Крандаллит в зоне гипергене:
Зашихин	Мальшевское	o6p.4/184	Прожилок хризоберилла фиста:
Здория Т.Б.	Вольнское	o6p.M-1277	Прозрачные кристаллы среди .
Эдорик Т.Б.	Мальшевское	обр.м-7 (4,	Сросток полупрозрачных крис-
Куприянова И.И.	Боевское	o6p.45/405	В коре выметривания берилл-
Куприянова И.И.	Ернаковское	ofp.EPH-M-	Фенанит-флюоритовый агрегат
Куприянова И.И.	Ильгир	обр. И-619	в альбитовон прожилке
Куприянова И.И.	Калесай	o6p.M-255	Гнездо в сланце с эпидотон,
Куприянова И.И.	Мальшевское	o6p.M-600	Кристаллы в полости среди п.
Купризнова И.И.	Пограничное	OGD. M-257	Бериллий-флюоритовая руда б

Рис. 7. Фрагмент регламентированной структуры Электронного каталога Fig. 7. A fragment of the regulated structure of the Electronic catalog

Приведение структуры исходной информации кластеров, к единообразному представлению дает возможность дальнейшую обработку информации проводить по единой схеме (Лариса Кувшинова и др., 2013).



Рис. 8. Схема технологии. 3. Построение поисковой системы для кластера Fig. 8. Scheme of the technology. 3. Building a search engine for a cluster

Использование понятийных списков, созданных из фрагментов регламентируемой структуры, дает возможность по выбранным фрагментам построить фактографическую поисковую систему (рис.8), позволяющую создать основной наиболее глубокий уровень базы знаний для кластера. Таким образом, постепенная обработка первичной информации приводит к постоянному накоплению знаний в структуре кластера.



Рис. 9. Пример реализации поисковой системы Fig. 9. An example of a search engine implementation

Представленный процесс выборки фактов (рис.9) подробно рассмотрен в ранней работе (Лариса Кувшинова и др., 2013). Результаты работы прототипа фактографической поисковой системы можно показать на примере информационного массива на естественном языке (Рис.10).

	Зава	ри	цкий <mark>А.</mark> Н.			(111)	Эшинит
all Not	Правна Представлен Иерарионерофі	N texta	нс Программа Од	<b>ун</b> рав	ка Представлен	e Cep	цинати страница 4 містозот изнатроха віс Праграма Сіно ?
5	Q846-36/10400	900-300		N.	(Aramman)	N	The T
	АфаЯйське М.С. Заварнозчій А.Н. голявых шпатов полевых шпатов,	63-63	ВВВ_S \ Неомотря е здесь полетьки и го бугра в литери констант глагион [030], 2V, закон /		Маланиасы М.Г. Эшийнт Иоли 109-3. Моншултом Учинана 190	87-367	алени: залнита в восточном продолестно ни лица. Нама он восточно а адии с монадитона канаве 190 Л.И. Лобовай (1943), насодацийся в л колонастоку от коли 108-3. \
22	Зарарнцонії А.Н. Пепматитор.	\$29-409	B88_S \ \ 3%+Me avec no coctany n	8	Эшинит Коги 208-3 Моницита	89.989	BEB_5 \ \ COCTAB P.3.3. SUMMATA H NOPALINTA KOTH 309.3 \
F	Sabapaupan A.H.	R1-41	B88_S\\4.3asat	n Dummerr Korin 208	Norman Norma 108	96.005	(988,5 \ \Pec, 18, Kovernan зыянна коли 108, Формы 5(010), m(13 (4011), \
		ſ	го угравления по	-	NOTIN 2013	67-967	ВВВ_S \ \PHC 19. Состав РЗЭ зшитита и иснацита коли 108. \
*	Германа В.Ф. (Заварнизей А.Н. Мельников М.П. (полевым шлатом" (петматитовые золы гранита	14(-5.4)	ОСО_5 \ Некотора аботкамы, кедаенк очень даено. Пер рубозер-нактого г у. В переом описа леднем опублаков	8	монацита Калинин П.В. Стрикив М.И. Ошинит архитевих колей архитевих колей	42-43	ВКВ.,5.1.Нескотря на столь даенною навестность ортитовые колей чер кого бугра, практически, незакого научение ортита на них не прокако ков. Даке приваденное П.В. Калининые (1945) откание М.И. Страке редения ото пород пакляний трубок, как сидно на вошегриведствой и, отколоток казаниту. 1. 1.
2	экленым Заварицрой А.Н. Акадиарына Амаасныгт	42-547	опод 5 колистован опоедставляюта о поля, Раньше вс		Эшнэл хоги 307 Бирил Бирил, Бирил, Бирил, Бирил, Бирил,	68-41	888_5 \ Бистопт, и в мерецияй стате-и муровант, шероко развиты в те Так этого рабны. Бистит встринен пристическа во всех жилих марон с и овънитодистичнытира, а муроват развет в оканчителнитатирах и тока сверска часка бугра. Иметта едистатичны таках с източна сверска часка бугра. Иметта едистатичны таках с източна каках мироновосплатичната коги. 107 (мас. 90): 502 - 30 1024 - 440, 34203 - 158, 16-2033 - 593 - 600 - 2239 / МОР - 115. МАР 1026 - 440, 34203 - 158, 16-2033 - 593 - 600 - 2239 / МОР - 115. МАР 1026 - 440, 34203 - 158, 16-2033 - 593 - 600 - 2239 / МОР - 115. МАР 1026 - 440, 34203 - 158, 16-2033 - 593 - 600 - 2239 / МОР - 115. МАР 1026 - 440, 34203 - 158, 16-2033 - 593 - 600 - 2239 / МОР - 115. МАР 1026 - 440, 1020 - 158, 16-2033 - 593 - 500 - 2239 / МОР - 115. МАР 1026 - 440, 1020 - 158, 16-2033 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 - 593 -

Рис. 10. Фрагмент выборки абзацев (критерий поиска – автор Заварицкий А.Н. и минерал Эшинит) Fig. 10. A fragment of a take-out of paragraphs (a search criterion – author Zavoritskii A.N. and mineral Eshinite)

Кроме того, таким образом, выполненная обработка информации позволяет создать базу знаний не только для кластера, но и для отдельного клиентского рабочего места (для

группы кластеров) и для массива информации группы клиентских рабочих мест в неограниченном объеме (рис. 11).



Рис. 11. Схема технологии. 4. Интеграции Базы знаний Fig. 11. Scheme of the technology. 4. Knowledge base integration

В заключение следует сказать, что база знаний формируется на разных уровнях обработки информации:

- оцифрованная описательная информация, поступающая от «источника информации» фактически является базой знаний для конечного пользователя уже на стадии накопления исходного материала, оформленного в стандартах MS Windows;

- информация кластеров, приведенная к единообразному представлению, т.е. к массиву фактов, дает следующий уровень базы знаний;

- основной вклад в базы знаний кластера вносят результаты обработки исходной информации инструментарием фактографической информационно-поисковой системы.

Итерационный принцип, заложенный в технологию, позволяет по мере необходимости увеличивать информационную полноту создаваемой базы знаний.

Такой подход к обработке информации позволяет:

- получать базы знаний по определенным тематикам и различным областям знаний;

- расширять полученную базу знаний на другие естественные языки;

- создавать профессиональные обучающие программы;

- использовать накопленную информацию для решения различных прикладных задач;

- накапливая фрагменты, созданные конечным пользователем можно, используя их и новую информацию, преобразованную к регламентированной структуре, формально определять тематику вновь поступивших документов.

Таким образом, выполненная обработка информации позволяет создать базу знаний

для кластера, для отдельного клиентского рабочего места (группы кластеров), для массива информации группы клиентских рабочих мест в неограниченном объеме.

### ЛИТЕРАТУРА

Лариса Кувшинова, Калерия Кувшинова, Ирина Куприянова, Надежда Клименцова. Инструментарий информационной технологии для сохранения минерального разнообразия // Софийская инициатива «Сохранение минерального разнообразия» Доклады, София, 2013, 127-133.

Лариса А. Кувшинова, К.А. Кувшинова, Н.И. Клименцова. Макет реализации поисковой системы для научной информации // Софийская инициатива «Сохранение минерального разнообразия» Доклады, София, 2015, 79-88.

Лариса А. Кувшинова, К.А. Кувшинова, Н.И. Клименцова. Конценция поисковой системы для научной информации // Софийская инициатива «Сохранение минерального разнообразия» Доклады, София, 2015, 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, 87-92.

## ИНТЕРАКТИВНАЯ ПРОГРАММА «КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ»

# МАРИНА СИНАЙ

## Российский государственный университет им. А.И.Герцена, наб. реки Мойки, 48/12, Санкт-Петербург, Россия, (m-sinay@yandex.ru)

**Abstract.** The interactive educational program «Crystallization» can be included as a workshop in various lecture courses devoted on Earth sciences. It is based on the demonstration method of the famous Russian scientist A.V. Shubnikov, and contains many simple experiments on growing crystals. The unity of the laws of crystallization for a large range of physico-chemical conditions allows us to demonstrate various mechanisms of crystallization and create experimental models for the reconstruction or prediction of geological and geoecological processes. Students can observe in situ the processes through a polarizing microscope, because the substances we have chosen crystallize very quickly. Here are some examples of experiments that can be simply implemented: crystallization of vapor, of melt, of solution and crystallization during chemical reactions. In general these experiments are the models of various minerals and rocks formation.

**Резюме.** Интерактивная образовательная программа «Кристаллизация» может быть включена как серия практических занятий в различные лекционные курсы, посвященные наукам о Земле. Программа основана на демонстрационном методе известного русского ученого А.В. Шубникова и содержит более двадцати простых экспериментов по выращиванию кристаллов. Единство законов кристаллизации в широком диапазоне физикохимических условий позволяет демонстрировать различные механизмы кристаллизации и создавать экспериментальные модели для реконструкции или прогнозирования геологических и геоэкологических процессов. Студенты могут наблюдать in situ процессы через поляризационный микроскоп, так как выбранные нами вещества кристаллизуются очень быстро. В статье приведены примеры экспериментов, которые могут быть легко осуществлены: кристаллизация из пара, расплава, раствора и кристаллизация при химических реакциях. В целом эти эксперименты моделируют формирование различных минералов и горных пород.

Кристаллизация как одно из фундаментальных физико-химических явлений составляет сущность геологических и геоэкологических процессов, связанных с образованием и разрушением минералов и горных пород, вулканизмом, осадконакоплением, метаморфизмом и другими явлениями. Понимание механизмов кристаллизации позволяет объяснить многие процессы, реконструировать или прогнозировать их течение. Важно подчеркнуть универсальность этих механизмов во всем диапазоне условий на поверхности и в недрах Земли, что позволяет проводить аналогии между природными процессами и процессами, воспроизведенными в экспериментах. Наблюдения за образованием и преобразованием кристаллов и агрегатов в реальном времени, анализ закономерностей этих процессов и установление связей между условиями роста и морфологией кристаллов или агрегатов дает общирный материал для интерпретации природных процессов, а также выявления типоморфных признаков минералов. Многие явления, связанные с кристаллизацией, легко воспроизвести и демонстрировать на практических занятиях в курсах кристаллографии и минералогии.

Часть доступных опытов описана в книге А.В. Шубникова и В.Ф. Парвова «Зарождение и рост кристаллов» (1969). Нами был расширен список опытов, предложено несколько дополнительных экспериментов, иллюстрирующих различные аспекты «жизни» кристаллов (Кирьянова Е.В., Синай М.Ю., 2000, Синай, 2018).

При проведении экспериментов легко демонстрировать многочисленные эффекты роста: полногранный и скелетный рост, искривление граней кристаллов в процессе роста, образование газовых или жидких включений, неравномерный захват примесей, расщепление и растрескивание, полиморфные переходы, образование агрегатов разнообразных форм и многое другое. Опыты по микрокристаллизации проводится на предметном стекле под микроскопом при 40-50-кратном увеличении. Пригодны микроскопы любой конструкции, хотя отдельные оптические эффекты, сопровождающие рост кристаллов, можно наблюдать только с помощью поляризационного микроскопа.

Приведем несколько примеров.

Кристаллизация из газовой фазы.

В природе в зонах активного вулканизма из газовой фазы кристаллизуются многие минералы фумарольных возгонов: сера, нашатырь, гипс, квасцы, сильвин, галит и др. Подобные процессы протекают также в горящих отвалах угольных шахт и карьеров, и представляют довольно серьезную опасность.

В лабораторных условиях легко продемонстрировать кристаллизацию паров йода. Твердый кристаллический йод быстро возгоняется при нагревании, при соприкосновении образующегося фиолетового «дыма» с холодным стеклом происходит процесс обратный возгонке — десублимация. Образующиеся при этом мелкие, непрозрачные, с металлическим блеском кристаллы йода имеют ромбовидную форму.

Кристаллизация из расплава служит моделью затвердевания магматического вещества и образования магматических горных пород в недрах Земли. Для демонстрации роста из расплава удобно использовать фениловый эфир салициловой кислоты (салол,  $C_{13}H_{10}O_3$ ) – бесцветные кристаллы с температурой плавления 42°С. При нагревании нескольких кристалликов салола на предметном стекле получается капля прозрачной жидкости. Естественное охлаждение капли ниже температуры плавления создает условия для кристаллизации, однако вязкий переохлаждённый расплав может долго сохраняться в жидком состоянии и остыть до комнатной температуры. Инициировать начало кристаллизации можно внесением в каплю мелких крупинок твердого салола, которые служат затравками. При этом в зависимости от переохлаждения расплава начинается рост хорошо ограненных ромбовидных кристаллов ( $\Delta T=2-5^{\circ}$ ) или агрегатов радиально-лучистого строения ( $\Delta T>10^{\circ}$ ) (рис. 1а). Процесс затвердевания капли занимает 1-2 минуты.

Второй вариант постановки опыта более удобен для наблюдения — капля расплава необходимо накрыть покровным стеклом, и внести затравки по периметру покровного стекла, кристаллы начнут расти в тонком слое расплава между стеклами. В этих условиях происходит так называемый «геометрический отбор», когда продолжают расти только индивиды, соприкасающиеся с расплавом, и формируется агрегат параллельных удлиненных кристаллов (рис. 1б). Хорошо видны газовые включения, захваченные в процессе роста.





Рис. 1. Агрегат кристаллов салола, а – переохлаждение 40°, б – переохлаждение 20° Fig. 1. Aggregate of salol crystals, a – superfusion 40°, b – superfusion 20°

Кристаллизация из раствора служит моделью роста гидротермальных минералов, а также солей, образующихся из природных рассолов. Опыты демонстрируют способность кристаллов к самоогранению и полногранный рост, скелетный рост, механизм послойного роста, захват включений, влияние примесей на морфологию кристаллов и другие явления.

Самоогранение и рост полногранных кристаллов, а также признаки послойного роста удобно наблюдать, используя поляризационный микроскоп, на пластинчатых кристаллах бифталата калия KC<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>, тетраборнокислого натрия Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O, нитрата натрия NaNO<sub>3</sub> и других водорастворимых веществ. При этом лучше выбирать соли не кубической сингонии, чтобы иметь возможность наблюдать интерференционные окраски.

На рис. 2 показаны хорошо образованные пластинчатые кристаллы бифталата калия (окраска интерференционная). Рост происходил из переохлажденного раствора ( $\Delta T \sim 10^{\circ}$ ), время роста 2-5 минут. Наличие в пределах одного кристалла участков с разной интерференционной окраской свидетельствует о неоднородности кристалла по толщине. В процессе роста на грани кристалла образуются микроступени, которые постепенно слой. Концентрическое или полосчатое распределение разрастаются В новый интерференционных окрасок соответствует очертаниям микроступеней. Легко заметить центры роста — точки зарождения новых слоёв, где на кристалле появляются новые интерференционные окраски. При росте кристалла полосы интерференционных окрасок смещаются по направлению от центра роста к периферии кристалла. С помощью обычного микроскопа микроступени и их движение на грани кристалла можно увидеть только в том случае, если они имеют значительную толщину.



Рис. 2. Послойный рост кристаллов бифталата калия Fig. 2. Layered growth of potassium biphthalate crystals



Puc. 3. Скелетные кристаллы хлорида аммония Fig. 3. Skeletal crystals of ammonium chloride

Формирование скелетных кристаллов можно наблюдать при кристаллизации хлорида аммония NH4Cl в капле переохлажденного раствора ( $\Delta T=5-10^{\circ}$ ), в этих условиях кристаллы растут очень быстро — 1-2 минуты. Хлорид аммония кристаллизуется в кубической сингонии, поэтому индивиды состоят из "ветвей", расположенных под прямым углом друг к другу (рис. 3). Причина формирования столь неординарной внешней формы заключается в том, что при большом пересыщении раствора скорости роста вершин во много раз превышают скорости роста граней кристалла.

Влияние примесей на морфологию кристаллов иллюстрируется следующим опытом: необходимо приготовить раствор хлорида аммония с примесью 1 вес. % карбамида CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, в этом случае хлорид аммония растет в виде полногранных кубических кристаллов. Эффект связан с избирательной адсорбцией молекул карбамида – более активным их "прилипанием" на вершины кристалла. В результате происходит торможение роста вершин, грани получают достаточно вещества из раствора, и полногранные кристаллы успевают сформироваться.

Примерами минералов, чей облик чрезвычайно изменчив, являются широко распространённые кальцит CaCO<sub>3</sub> и флюорит CaF<sub>2</sub>, для которых описано до ста разнообразных комбинаций форм кристаллов.

Сведения о механизмах роста кристаллов и различных методах выращивания подробно изложены в книге Т.Г. Петрова и др. (1983). Важно отметить, что даже незначительные различия в условиях постановки опытов, например, чистота воды или реактива, температура, при которой опустили в раствор затравку, качество и форма затравки и др., вызывают вариации результатов. Происходят искажения правильной формы кристаллов и развитие дефектов - ступенчатости поверхности, искривление граней, захват включений, образование трещин и т.п.

Полиморфный переход — превращение одной кристаллической модификации в другую при изменении термодинамических условий. Самые известные природные полиморфные модификации алмаз и графит,  $\alpha$ -кварц,  $\beta$ -кварц, тридимит и стишовит,  $\alpha$ - и  $\beta$ -сера и другие. Экспериментально явление можно наблюдать при росте нитрата аммония NH4NO3 из расплава под поляризационным микроскопом по изменениям оптических свойств. Первая кубическая модификация образуется при остывании расплава нитрата аммония, она устойчива при температурах 169,6-125°C. Агрегат таких кристаллов выглядит темным при скрещенных николях. При температуре 125°C у кристаллов появляются интерференционные окраски, что демонстрирует переход нитрата аммония в гексагональную фазу. Окраски кристаллов поменяются еще раз при температуре 85°C, когда нитрат аммония переходит в ромбическую фазу.

Аналогичное явление можно наблюдать при росте кристаллов нитрата калия KNO<sub>3</sub> из раствора. Кристаллы α-KNO<sub>3</sub> тригональной сингонии начинают рост при температуре 123°, далее при остывании раствора образуются кристаллы β-KNO<sub>3</sub> ромбической сингонии. При соприкосновении кристаллов α- и β-модификаций происходит полиморфный переход тригональной фазы в ромбическую, заметный по резкому изменению интерференционных окрасок.

Эпитаксиальный рост. Эпитаксия - довольно редкое явление ориентированного нарастания. Наиболее известным природным примером является письменный гранит - ориентированные сростки полевого шпата и кварца. Это явление обусловлено кристаллохимическим и геометрическим подобием кристаллических решеток обеих фаз на плоскостях срастания.

Эпитаксиальный рост можно продемонстрировать на примере иодида калия KJ, кристаллизующегося из капли насыщенного водного раствора на поверхности слюды (мусковита). Взаимную ориентацию тетраэдрических кристаллов иодида калия легко заметить - основания тетраэдров параллельны поверхности слюды, а их ребра параллельны друг другу.

Аналогичный опыт можно провести с насыщенным раствором нитрата натрия NaNO<sub>3</sub>, капля которого помещена на поверхность спайной выколки прозрачного кальцита CaCO<sub>3</sub> (исландского шпата). Ромбоэдрические кристаллики NaNO<sub>3</sub> нарастают на кальцит параллельно его рёбрам и направлению спайности. Интересно, что CaCO<sub>3</sub> и NaNO<sub>3</sub>, несмотря на различия в химическом составе, имеют сходный тип кристаллической структуры.

Рост кристаллов при химических реакциях.

Кристаллизация при встречной диффузии. Легко наблюдать образование кристаллов гипса CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O из двух растворимых солей CaCl<sub>2</sub> и CuSO<sub>4</sub>. Капли насыщенных растворов этих солей на предметном стекле соединяются тонкими «каналами» через каплю воды (для замедления реакции). Кристаллизации гипса в виде радиально-лучистых агрегатов или двойников «ласточкин хвост» начинается при соприкосновения растворов, место кристаллизации зависит от скорости диффузии ионов. Отчётливо прослеживается взаимосвязь между количеством выпавших кристаллов и их размером — чем больше кристаллов, тем они мельче.

Нужно отметить, что аналогичные реакции широко распространены в природе. В частности, гипсовые слои образуется в местах соприкосновения грунтовых вод, несущих сульфатные ионы, с размываемыми ими известняковыми толщами.

Процессы взаимодействия кристаллов с "чужим" раствором (процессы метасоматического замещения) широко распространены в природе. Свидетельствами метасоматоза в горных породах являются псевдоморфозы — кристаллы, сохранившие первичную форму, но сложенные новым веществом. Например, хорошо известны псевдоморфозы лимонита FeOOH по пириту FeS<sub>2</sub>, гематита по магнетиту, халцедона по растительным остаткам и многие другие. Проиллюстрировать явление метасоматоза можно простыми и наглядными опытами, суть которых состоит в том, что кристалл одного состава помещают в насыщенный при комнатной температуре раствор другого состава и выдерживают в нём от нескольких часов до нескольких дней (объём раствора 50-100 мл; размер замещаемого кристалла 0,5-1,5 см). Механизм процесса заключается в сочетании растворения исходного кристалла с одновременным образованием нового кристаллического вещества; замещение идёт по направлению от периферии к центру первичного кристалла.



Рис. 4. Псевдоморфоза хроматов никеля по кристаллу сульфата никеля Fig. 4. Pseudomorph of nickel chromates on a nickel sulfate crystal

Так, если в растворе хромата калия K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> выдержать кристалл NiSO<sub>4</sub>7H<sub>2</sub>O, то получится псевдоморфоза, точно повторяющая форму первичного кристалла, реликт которого виден во внутренней части псевдоморфозы (рис. 4). Псевдоморфоза сложена плотным агрегатом мелких кристаллов хромата никеля NiCrO<sub>4</sub> и хромата калия.

"Химический лес". Эти эффектные опыты - не только химическая экзотика; их также можно рассматривать как одну из моделей метасоматических процессов. В водный раствор силиката натрия Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> помещают небольшие кристаллики водорастворимых солей различных металлов (например, нитрата кальция, сульфатов меди, кобальта, никеля, железа и др.) (Химия и жизнь, 1988). При химической реакции образуются нерастворимые соединения — силикаты соответствующих металлов. Мельчайшие кристаллики силикатов, слипаясь друг с другом, образуют тонкую плёнку, окутывающую растворяющийся кристалл полупроницаемой мембраной, через которую к нему проникает вода из водно-силикатного раствора. При продолжающемся растворении кристалла мембрана растягивается и прорывается, прорывы «залечиваются» новым веществом, что и приводит к формированию тонких, тянущихся вверх трубочек. Похожие объекты обнаружены на дне океанов в зонах современного вулканизма, это так называемые "черные и белые курильщики", формирующиеся вокруг подводных гейзеров.

Реакцию образования «мембраны» вокруг замещающегося кристалла, но без образования трубок, можно наблюдать при реакции кристалла хромата калия K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> в растворе сульфата меди. На рис. 5 видно два не смешивающихся раствора, разделенных мембраной мельчайших кристалликов хроматов меди вокруг первичного кристалла. Показаны две стадии процесса: рис. 5а — начало образования мембраны, рис. 5б — продолжение растворения первичного кристалла.



Рис. 5. Стадии замещения кристалла хромата калия K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> (реликт виден внутри объема его раствора желтого цвета) в растворе сульфата меди: а) начало образования мембраны между не
смешивающимися растворами; б) продолжение растворения первичного кристалла внутри мембраны Fig. 5. The stages of substitution of a crystal of potassium chromate K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> (the relic is visible inside the volume of its yellow solution) in a solution of copper sulfate: a) the beginning of the formation of a membrane between immiscible solutions; b) continued dissolution of the primary crystal inside the membrane

В заключение отметим, что описанные опыты не исчерпывают возможности демонстрации роста кристаллов, а только намечают основные разделы в развитии этого направления.

#### ЛИТЕРАТУРА

Кирьянова Е.В., Синай М.Ю. Образование кристаллов (опыт лекционно-практических занятий). География в школе. 2000. N 4. C. 40-48.

**Петров Т.Г., Трейвус Е.Б., Пунин Ю.О., Касаткин А.П.** Выращивание кристаллов из растворов. Л.: Недра. 1983. С. 200.

Синай М.Ю. Рост кристаллов в опытах академика А.В. Шубникова и геологические процессы на уроках географии. Природное и культурное наследие: междисциплинарные исследования, сохранение и развитие. Материалы VII Международной научно-практической конференции РГПУ им. А.И.Герцена. 24-25 октября 2018 г. С. 234 — 238.

Химия и жизнь, № 1. 1988. С. 81-83

Шубников А.В., Парвов В.Ф. Зарождение и рост кристаллов. М.: Наука, 1969. 70с.

# ОНТОГЕНИЯ ПОЧКОВИДНЫХ АГРЕГАТОВ ГЕМАТИТА И ГЕТИТА КРЕМИКОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

# МИХАИЛ МАЛЕЕВ

Фонд «Земля и люди», <u>maleevm@abv.bg</u>

Почковидные агрегаты гематита и гетита – одни из самых красивых и популярных представителей данного типа агрегатов в минеральном царстве, неотъемлемое украшение учебников минералогии и музейных экспозиций. Их называют натечными, колломорфными, коллоформными метаколлоидными агрегатами без ни единого исследования, посвященного специально им.

Прежде чем рассуждать о генезисе почковидных агрегатов, следует более детально представлять себе природу и генезис тех их качеств, которые характеризуют их как индивиды.

Опорным объектом при изучении почковидных агрегатов выбран гематит, для установления генезиса которого рассмотрен генезис (онтогению) ряда признаков, характеризующих его как индивид, а именно: сферолитовый индивид, поверхности совместного роста между соприкасающимися сферолитами, историю становления отдельного индивида по последовательным стадиям его роста, по информации, записанной на индукционной поверхности, феномен двулистников, связанный с расщеплением кристаллов. Наличие яркого материала по особенностям становления сферокристаллов - совместный рост сферолитов гематита и гетита, двулистники в гетите и различные типы сферолитов гематита не отмеченные до сих пор в литературе – причина их включения в доклад для привлечения внимания к ним исследователей.



Почковидный агрегат гематита





Две зарождения сферолитов гетита

Почковидный агрегат гетита и скол



Совместный рост гетита с гематитом



Глобулярное строение волокон гематита



Поверхность скола ленточного гематита



Ленточный гематит



Переслаивание разных типов кор гематита



Совместный рост гетита и гематита и двулистники



Двулистник гетита

Почковидные агрегаты гематита и гетита находятся в кавернах в коре выветривания сидерит-баритовых руд. Размеры каверн от нескольких мм до десятков см. Толщина корок варьирует от нескольких мм до десяти см. Почковидные агрегаты нарастают на зернистый гематит и гетит, замещающих первичный сидерит. Строение всей коры облекающей полость, как правило, диссиметрично. Наблюдается смена агрегата с сферолитовой структурой зернистым агрегатом, зональное строение корки из зон с различной структурой и минеральным составом. В близком окружении от включений барита наблюдается постоянный антагонизм барит-гематит. На барите и на контакте с ним не происходит кристаллизации гематита. В случае толстой гематитовой коры на контакте с баритом можно

наблюдать последовательные стадии роста сферолитов гематита – от микронных размеров до толщины корки.

Сферолитовые корки сложены из трех разных типов сферолитов:

1. Блестящие, иногда с зеркальным блеском сферолиты с радиально лучистой волокнистой структурой. В СЭМ при увеличении в 5-10 тыс. раз можно наблюдать микроглобуллярное строение радиально расходящихся волокон из глобул наноразмеров. В ТЭМ наблюдается монокристаллическое строение глобул, атомные ряды решетки, округлая их форма и размеры от 6 до 10 нм.

2. Сферолиты-сферокристаллы формирует скопления или сталактиты. Их диаметр не превышает 5 мм. По времени образования они более поздние и нарастают на сферолиты первого типа. Для них в силу антагонизм с баритом и на таких участках можно наблюдать последовательные стадии их образования из расщепленных и изогнутых субиндивидов гематита. В сколах в СЭМ видно строение из широких изогнутых лент, часто геликоидально закрученных с двулистниками. Их макроскопически блестящая поверхность при тысячекратном увеличении показывает пластинчатое строение из торцов расщепляющихся субиндивидов.

3. Сферолиты с матовой поверхностью, с микрозернистым строением. Приурочены к донной части емкостей и имеют горизонтальную ясную границу, с намечающимися заберегами с расположенной выше коркой из блестящего нано- глобулярного гематита. В СЭМ показывает полиэдрически-зернистое строение, при чем каждый полиэдр в сколе обнаруживает радиально-волокнистое строение.



Редкие виды сферокристаллов гематита



Новые структуры гематита и гетита

Поверхности совместного роста - другая особенность, несущая важную онтогеническую информацию. Форма поверхности совместного роста гетита и гематита зависит от соотношения их скоростей роста во времени, которое варьирует в значительных размерах. Есть поверхности с постоянным отношением скоростей роста во времени, как и с постепенно увеличивающимся или скачкообразно меняющимся.

Замечательной особенностью рассматриваемых образований являются законченные полные двулистники. Модельное построение геометрии двулистника при различных соотношениях линейной скорости роста и угловой скорости расщепления позволило визуализировать и понять различные формы двулистников в простейших случаях - расщепляющиеся во все стороны иглы и пластинки. Наблюдения за внутренней поверхностью двулистников позволило определить некоторые константы сферокристаллов – форму и размеры субиндивидов.

Выяснение полной картины образования почковидных агрегатов гематита и гетита – дело будущего. Традиционное в литературе их рассмотрение как метаколлоиды неверно.

Все три типа различных по строению сферолитов слагающие почковидные корки, имеют кристаллизационное происхождение: из объемного раствора и из капиллярной пленки в воздушной среде. Возможно, существует несколько видов поверхностных форм воды в воздушной среде, которые приводят к различным типам кристаллизационных образований.

# DIVERSITY OF ROCK-FORMING MINERALS IN VARISCAN POTASSIC-ALKALINE SYENITE-GRANITE ASSOCIATION FROM BULGARIA

## MOMCHIL DYULGEROV

Sofia University "St. Kliment Ohridski", Tzar Osvoboditel 15, 1504 Sofia; momchil@gea.uni-sofia.bg

The potassic alkaline Variscan plutons in Bulgaria (Lutskan, Svidnya, Buhovo-Seslavtsi, 7<sup>th</sup> Prestola Monastery, potassic syenites west of Shipka and Shipka) present broad diversity reflecting the various magma chemistry and conditions of crystallization. These intrusives represent small bodies with intermediate to acid compositions, which evolution terminates with separation of peralkaline syenites-granite residual magma. The rocks characterize with strong potassic character and importanant LILE plus Th and U enrichment.

Lutskan pluton has metaluminous granitoid composition. The main intrusion is followed up by variable syenites and granite porphyries, which range from metaluminous to peralkaline. Svidnya pluton displays large compositional variation from melasyemite (formed due to the accumulation of mafic minerals) to quartsyenite. Strongly peralkaline syenites and granite porphyries are the final product of magma evolution. 7th Prestola Monastery is a small magmatic body with quartzsyenite and granite composition. Buhovo-Seslavtsi is a stock-like intrusion. It is composed of metaluminous monzonites and syenites, accompanied by variable dykes: from slightly to strongly peralkaline (even perpotassic) syenites and-graniteporhyries. Magmatic rocks outcropping west of Shipka form dyke-like body composed of melanocratic syenites with porphyritic texture. Shipka pluton is built up by monzonite, followed by peralkaline quartzsyeniteporphyries.

Evolution of feldspars and mafic minerals in all the plutons show unique features which enable to discriminate the trend of mineral evolution in each magmatic complex.

Clinopyroxene (Fig 1) from monzonite-syenite intrusion of the Buhovo-Seslavtsi pluton is one of the earliest crystallizing phases. Its composition shows a narrow variation from  $Wo_{46}$ -En<sub>49</sub>-Fs<sub>2</sub> to  $Wo_{46}$ -En<sub>35</sub>-Fs<sub>10</sub>. The clinopyroxene from peralkaline syenite porphyries belongs to Ca-Na pyroxenes and their composition evolves from  $Wo_{25}$ -En<sub>13</sub>-Fs<sub>13</sub>-Ac<sub>42</sub>- to  $Wo_{11}$ -En<sub>6</sub>-Fs<sub>2</sub>-Ac<sub>65</sub>. Pyroxenes from Svidnya pluton are presented in all facial types. Its composition evolves from diopside to soda-augite. In syenites and peralkaline dyke porphyries pyroxenes range from aegirineaugite to aegirine in. Pyroxenes from potassic syenites west of Shipka present limited evolution and belong to pure diopside. Pyroxenes from Shipka pluton evolve from diopside to augite. In the peralkaline dykes the evolution ends with crystallization of aegirine-augite. In Shipka pluton crystallizing pyroxenes present significant hedenbergite enrichment attributed to more reducing conditions of crystallization (slight above QFM buffer). Aegirine-augite and aegirine from Svidnya and Buhovo-Seslavtsi are enriched in Ti (TiO<sub>2</sub> up to 6 wt. %), whereas aegirine-augite from Shipka presents high Zr content (ZrO<sub>2</sub> up to 2.9 wt. %).


Fig. 1. Pyroxene evolution from the studied complexes

Micas from the all complexes show limited evolution (Fig 2). In Svidnya, Buhovo-Seslavtsi, Shipka and 7<sup>th</sup> Prestola Monastery show limited evolution and only biotite presents. Characteristic feature of biotites from peralkaline dykes from Shipka is the elevated F content (up to 5 wt. % F) which coupled with presence of fluorite implies on the F-domination in the fluid phase during the crystallization of the alkaline dykes. In Lutskan and in the syenites west of Shipka micas show broad range of variation from phlogopite to biotite.



Fig. 2. Micas compositions in the studied complexes

Amphiboles in Buhovo-Seslavtsi complex show broad diversity in their composition (Fig 3). Several groups of amphiboles are present: calcic, sodic-calcic and sodic amphiboles. In metaluminous monzonites and syenites amphiboles are mainly magnesio-hornblendes, in peralkaline dyke series they evolve from ferrobaroisite, ferrowinchite richterite to potassicmagnesio-arfvedsonite. Amphiboles from Svidnya complex present narrow compositional variation from richterites to magnesio-arfvedsonite, rarely eckermanite. Amphiboles from Shipka pluton belong to the calcic group and magnesio-hornblendes and magnesio-hastinsite species present. Amphiboles from the potassic syenites outcropping west of Shipka are arfvedsonite, characterizing with elevated Ti content (up to 4.4 wt. % TiO2). Amphiboles from Lutskan (winchite and riebeckite) and 7th Prestola Monastery (winchite and barroisite) are low-temperature, reflecting their near-solidus stage of crystallization or postmagmatic reequilibration due to the circulation of deuteric fluids.



Fig. 3. Amphibole evolution from the studied complexes. Symbols as in fig. 1 and 2

Feldspars in the studied complexes show broad diversity as each pluton characterizes with specific features (Fig 4). In the main magmatic body in Buhovo-Seslavtsi two feldspars present – plagioclase (An54-20) and potassium feldspar. In the peralkaline dyke series only potassium feldspar (almost pure orthoclase) crystallizes. In Lutskan and 7th Prestola Monastery peralkaline rock mainly potassium feldspar present; in Lutskan albite is rarely observed. In Svidnya potassium feldspar is dominant, with variable amount of albitic component (usually between 5 and 20 %). In the monzonitic varieties of Shipka pluton potassium feldspar and plagioclase (An44-10) are crystallized phases, in the peralkaline dyke porphyries only potassium feldspar with significant

celsian component (up to 14 %) present. Potassium feldspar, enriched in Ba and Sr is observed in the potassic syenites outcropping west of the town of Shipka (12 % Cn molecule).



Fig. 4. Feldspar evolution from the studied complexes

Acknowledgements: The financial support provided by the NSF (Ministry of Education and Science of Bulgaria) through DH 14/8 project is acknowledged.

## ТЕХНОГЕННЫЙ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИЙ АЛЬБИТ ИЗ ЛАВРИОНА - ПРОДУКТ РЕАКЦИИ С АЛЮМОСИЛИКАТНОЙ ФУТЕРОВКОЙ ПЕЧИ В ЩЁЛОЧНО-ВАНАДАТНОЙ ШЛАКООБРАЗУЮЩЕЙ СИСТЕМЕ?

# НАДЕЖДА В. ЩИПАЛКИНА<sup>1,2</sup>, ИГОРЬ В. ПЕКОВ<sup>1</sup>, НАТАЛИЯ Н. КОШЛЯКОВА<sup>1</sup>, ПАНАГИОТИС ВУДУРИС<sup>3</sup>, АТАНАССИОС КАТЕРИНОПУЛОС<sup>3</sup>, АНДРЕАС МАГГАНАС<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Геологический факультет, МГУ имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы, Москва, 119991, Россия <sup>2</sup>ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Ленинский проспект, 69, Москва, 117333, Россия <sup>3</sup>Кафедра минералогии и петрологии, Афинский национальный университет им. И. Каподистрии, Афины, 15784, Греция

Резюме. Ранее неизвестная ванадийсодержащая разновидность альбита (2.5 – 10.9 мас.% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и 0.2 – 1.0 мас. % P2O5) найдена в шлаках старой (предположительно, XIX-XX вв) плавильни близ деревни Агиос Константинос в 4 км к западу от города Лаврион (Аттика, Греция). Это первый пример вхождения пятивалентного ванадия в полевой шпат. Эмпирические формулы образцов ванадийсодержащего альбита с содержанием низким высоким ванадия следующие: и  $(Na_{0.94}Ca_{0.03}Ni_{0.02}K_{0.01})_{1.00}[(Si_{2.75}Al_{1.10}V^{5+}_{0.07}Fe^{3+}_{0.04}P^{5+}_{0.03})_{3.99}O_8]$ И  $(Na_{0.65}K_{0.05}Ca_{0.04}Mg_{0.01})$ Ni<sub>0.01</sub>)<sub>0.76</sub>[(Si<sub>2.57</sub>Al<sub>1.02</sub>V<sup>5+</sup><sub>0.33</sub>P<sup>5+</sup><sub>0.04</sub>Fe<sup>3+</sup><sub>0.02</sub>)<sub>3.96</sub>O<sub>8</sub>]. Компенсация избыточного положительного заряда в формулах богатых ванадием образцов альбита достигается за счёт вакансий во внекаркасной катионной позиции согласно изоморфной схеме Si<sup>4+</sup> + Na<sup>+</sup>  $\leftrightarrow$  V<sup>5+</sup> +  $\Box$ . Морфология этого альбита необычна для полевых шпатов: он образует практически идеальные сферулы или чечевицеообразные кристаллы, нарастающие на хорошо оформленные кристаллы шеферита (Ca2Na)Mg2(VO4)3 или врастающие в них. Определенные по данным порошковой рентгенографии параметры элементарной ячейки V-содержащего альбита: a = 8.347(18), b = 12.99(3), c = 7.184(16) Å,  $\alpha = 91.3(3)$ ,  $\beta = 116.5(2)$ ,  $\gamma = 89.4(3)^{\circ}$ , V = 697(3) Å<sup>3</sup>. Присутствие альбита, обогащённого ванадием, в ассоциации с шеферитом и другими ванадийсодержащими соединениями может быть признаком реакции между алюмосиликатной футеровкой печи и щёлочно-ванадатным расплавом, появление которого в шлакообраазующей системе характерно для установок, использующих тяжёлые нефти в качестве горючего.

Abstract. A novel variety of albite containing 2.5 - 10.9 wt.% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and 0.2 - 1.0 wt. % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> was found in slags of old (presumably, the 19<sup>th</sup> – early 20<sup>th</sup> century) smelter near the village of Agios Konstantinos, 4 km W of the city of Lavrion (Attiki, Greece). This is a first example of incorporation of pentavalent vanadium into feldspar. The empirical formulae of the anthropogenic V-bearing albite with the minimum and maximum vanadium content are  $(Na_{0.94}Ca_{0.03}Ni_{0.02}K_{0.01})_{1.00}[(Si_{2.75}Al_{1.10}V^{5+}_{0.07}Fe^{3+}_{0.04}P^{5+}_{0.03})_{3.99}O_8]$  and  $(Na_{0.65}K_{0.05}Ca_{0.04}Mg_{0.01} Ni_{0.01})_{0.76}[(Si_{2.57}Al_{1.02}V^{5+}_{0.33}P^{5+}_{0.04}Fe^{3+}_{0.02})_{3.96}O_8]$ , respectively. The excess positive charge in the formulae of vanadium-rich samples of albite is balanced by the vacancies at the extra-framework site according to the substitution scheme Si<sup>4+</sup> + Na<sup>+</sup> \leftrightarrow V^{5+} + \Box. The morphology of this albite is uncommon for feldspars: it forms almost perfect spherical or lenticular nodules overgrowing well-shaped crystals of schäferite (Ca<sub>2</sub>Na)Mg<sub>2</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> or included in them. The unit-cell parameters of V-bearing albite (powder XRD data) are: a = 8.347(18), b = 12.99(3), c = 7.184(16) Å,  $\alpha = 91.3(3)$ ,  $\beta = 116.5(2)$ ,  $\gamma = 89.4(3)^\circ$ , V = 697(3) Å<sup>3</sup>. The presence of albite with V<sup>5+</sup> in association with schäferite and other vanadium-bearing phases can be an evidence of reaction between alumina-silica refractories of smelter and alkali-vanadium melt which can appear in the slag-forming system in a furnace using heavy oil as combustible.

Так называемый Либенбергитовый отвал находится на невысоком плато близ окраины деревни Агиос Константинос в 4 км к западу от города Лаврион (Аттика, Греция). Он сложен шлаком, который происходит из расположенной рядом небольшой плавильной печи, функционировавшей, предположительно, в конце XIX – начале XX века, а ныне разрушенной. Этот отвал стал известен минералогам благодаря необычному химическому составу соединений, слагающих основной объем шлаков. Они сильно обогащены Ni и/или V. Эти компоненты являются видообразующими в техногенных шпинелидах ряда треворит NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, либенбергите (Ni,Mg)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Ni-аналоге лионсита (Ni, $\Box$ )<sub>2</sub>(Mg,Ni)<sub>2</sub> (Fe<sup>3+</sup>,Ni)<sub>4</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>, ванадатных гранатах состава (Ca<sub>2</sub>Na)(Mg,Fe<sup>3+</sup>,Ni)<sub>2</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (шеферит и его Ni-и Fe<sup>3+</sup>-доминантные аналоги), разнообразных первичных и вторичных (образовавшихся за счёт преобразования первичных под воздействием атмосферных осадков) ванадиевых оксидах и ванадатах – баннерманите (Na, K)<sub>0.7</sub>V<sup>4+</sup><sub>0.7</sub>V<sup>5+</sup><sub>5.3</sub>O<sub>15</sub>, барнесите (Na,Ca)V<sub>6</sub>O<sub>16</sub>·3H<sub>2</sub>O, грантсите (Na,Ca)<sub>2+x</sub>(V<sup>5+</sup>,V<sup>4+</sup>)<sub>6</sub>O<sub>16</sub>·4H<sub>2</sub>O, метамунирите NaVO<sub>3</sub>, паскоите Ca<sub>3</sub>(V<sub>10</sub>O<sub>28</sub>)·17H<sub>2</sub>O и др. (Kolitsch et al., 2014; Koshlyakova et al., 2016).

Разнообразие силикатов в этом объекте невелико: здесь достоверно установлены только оливины ряда форстерит-либенбергит, гаюин и альбит. Альбит из образцов, найденных в Либенбергитовом отвале, упоминался У. Количем с соавторами (2014), которые отметили, что этот полевой шпат встречается как в основной массе шлака, так и в виде отдельных бесцветных призматических кристаллов в его пустотах. Было предположено, что это скорее всего высокий альбит, или анальбит, стабильный при температурах выше 700-800°C (Kolitsch et al., 2014).

Как показали наши исследования, морфология альбита из Либенбергитового отвала более разнообразна. Он входит в матрицу шлака в ассоциации с шеферитом, треворитом и более поздним баннерманитом, а также образует розоватые расщепленные кристаллы и их сноповидные сростки, покрывающие шлак (Рисунок 1). Особенно интересен в шлаках Либенбергитового отвала *ванадийсодержащий альбит*, ранее не отмечавшийся как в природе, так и среди синтетических и техногенных соединений. Он образует здесь практически идеально круглые гладкие сферулы и чечевицеобразные кристаллы размером до 10 мкм, врастающие в кристаллы шеферита и нарастающие на них (Рисунок 2).



Рисунок 1. Полированный срез шлака, сложенного сплошным агрегатом альбита (Ab) с вростками треворита (Trv), баннерманита (Bnm) и шеферита (Schf) – (a); сноповидные агрегаты расщеплённых кристаллов альбита (Ab) в ассоциации с шеферитом (Schf) – (б). Изображения в отражённых электронах

Figure 1. Polished section of slag composed by albite (Ab), trevorite (Trv), bannermanite (Bnm) and schäferite (Schf) – (a); sheaf-shaped aggregates of albite with schäferite – ( $\delta$ ). BSE images



Рисунок 2. Ванадийсодержащий альбит (V-Ab): (a) – сферулы в кристалле шеферита (Schf), полированный срез; (б) – сферулы, наросшие на грань кристалла шеферита. Изображения в отражённых электронах

Figure 2. Vanadium-bearing albite (V-Ab): (a) – polished section; (6) – spherical crystals overgrowing crystal face of schäferite (Schf). BSE images

Габлица. Лимический состав техногенного альбита из лавриона										
Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Mac. %									
K <sub>2</sub> O	0.09	0.09	0.08	0.14	0.11	0.22	2.01	1.42	1.15	0.78
Na <sub>2</sub> O	9.52	9.33	10.15	11.33	11.12	11.04	8.71	8.81	10.00	7.37
CaO	3.32	3.81	2.38	0.75	0.72	0.76	0.17	0.57	0.26	0.83
MgO	-	-	-	0.06	-	-	0.22	0.18	0.32	0.18
NiO	-	-	-	0.54	0.19	0.32	0.27	-	0.30	0.27
$Fe_2O_3$	0.63	0.49	0.87	1.38	0.74	1.18	0.42	0.39	0.47	0.52
$Al_2O_3$	23.51	23.98	22.74	21.93	21.61	20.67	19.78	19.21	19.66	18.99
SiO <sub>2</sub>	63.51	62.34	64.71	64.50	64.23	63.52	59.52	57.95	55.20	56.46
$V_2O_5$	-	0.27	0.37	2.47	2.83	3.20	8.96	9.54	10.36	10.87
$P_2O_5$	-	-	0.16	0.78	0.76	0.56	0.56	0.71	0.57	0.96
Сумма	100.59	100.31	101.50	103.90	102.30	101.50	100.60	98.77	98.30	97.24
	коэффициенты в эмпирических формулах (расчёт на 8 атомов кислорода)									
К	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.11	0.08	0.07	0.05
Na	0.81	0.80	0.86	0.94	0.93	0.93	0.75	0.77	0.88	0.65
Ca	0.16	0.18	0.11	0.03	0.03	0.04	0.01	0.03	0.01	0.04
Mg	-	-	-	0.00	-	0.00	0.01	0.01	0.02	0.01
Ni	-	-	-	0.02	0.01	0.01	0.01	-	0.01	0.01
Fe <sup>3+</sup>	0.02	0.02	0.03	0.04	0.02	0.04	0.01	0.01	0.02	0.02
Al	1.22	1.25	1.17	1.10	1.10	1.06	1.03	1.02	1.06	1.02
Si	2.79	2.75	2.81	2.75	2.77	2.77	2.63	2.61	2.52	2.57
$V^{5+}$	-	0.01	0.01	0.07	0.08	0.09	0.26	0.28	0.31	0.33
$P^{5+}$	-	-	0.01	0.03	0.03	0.02	0.02	0.03	0.02	0.04
Σкат+Si	5.01	5.02	5.00	4.99	4.98	4.97	4.84	4.84	4.92	4.74

Таблица. Химический состав техногенного альбита из Лавриона

Прочерк означает содержание компонента ниже предела обнаружения

Этот необычный по морфологии альбит отличается от того, что входит в состав шлака или формирует хорошо огранённые кристаллы и их сростки на шлаке, химическим составом. Если альбит из матрицы шлака не содержит сколь-либо существенной примеси ванадия – максимальное содержание  $V_2O_5$  в таких образованиях достигает лишь 0.4 мас. % (Таблица, ан. 1-3), то сферулы характеризуются более высоким содержанием этого компонента, вплоть до 10.9 мас.%  $V_2O_5$  (Таблица, ан. 4-10).

Предположение, что ванадий в альбите находится в высшей степени окисления +5, подтверждается стехиометрией этого соединения (Таблица, ан 4-10). В отличие от мышьяксодержащих полевых шпатов, известных в отложениях активных фумарол вулкана Толбачик (Камчатка, Россия), где вхождение пятивалентного компонента (As, P) приводит к уменьшению содержания кремния и росту концентрации алюминия (изоморфная схема 2Si<sup>4+</sup>  $\leftrightarrow Al^{3+} + As^{5+}$ , где  $M^{5+} = As$ , P) (Vergasova et al., 2004; Shchipalkina et al., 2020), в V-содержащем альбите из Лавриона вхождение ванадия практически не влияет на типичное для альбита соотношение Al:Si = 1:3. Для образцов с высоким содержанием ванадия (0.26 – 0.33 атома на формулу), характерен недостаток крупных внекаркасных катионов (Таблица, ан. 7-8, 10). Изоморфная схема, описывающая вхождение ванадия: Si<sup>4+</sup> + Na<sup>+</sup>  $\leftrightarrow V^{5+} + \Box$ . Таким образом, баланс зарядов достигается за счёт появления вакансий в позиции крупного катиона.

Параметры элементарной ячейки лаврионского ванадийсодержащего альбита: a = 8.347(18), b = 12.99(3), c = 7.184(16) Å,  $\alpha = 91.3(3)$ ,  $\beta = 116.5(2)$ ,  $\gamma = 89.4(3)^{\circ}$ , V = 697(3) Å<sup>3</sup>. Они заметно больше типичных значений для природных и синтетических образцов альбита, параметры элементарных ячеек которого варьируют в следующих пределах: a = 8.15 - 8.27, b = 12.80 - 12.90, c = 7.11 - 7.18 Å,  $\alpha = 93.3 - 94.2$ ,  $\beta = 116.1 - 116.5$ ,  $\gamma = 87.6 - 90.2^{\circ}$ , V = 666 - 685 Å<sup>3</sup> (Минералы, 2003). Такая разница в размерах элементарных ячеек беспримесного (в части каркаса) и ванадийсодержащего альбита приводит и к сдвигу всех рефлексов на порошкограмме последнего за счет увеличения межплоскостных расстояний.

Источник ванадия и никеля в шлаке Либенбергитового отвала

Известно, что во многих мазутах и битумах содержится, помимо щелочных элементов, до 2000 ppm V, а также до 200 ppm Ni (Mandal et al., 2014). Ванадий находится в тяжёлых нефтях в четырёхвалентной форме в составе ванадил-иона VO<sup>2+</sup>, а никель – в двухвалентной форме (Hung and Wei, 1980). По данным работы (Rigby and Hutton, 1962), ванадий входит в шлакообразующих системах в состав щелочно-ванадатных расплавов, а алюмосиликатные огнеупорные материалы печей подвергаются воздействию таких расплавов лишь в том случае, когда в печах в качестве горючего используются мазут или битум. В целом же, присутствие оксида ванадия в такой системе играет двоякую роль. Образующийся ванадат натрия, например, работает не только как флюс, повышая общую долю расплава при любой температуре, но и как минерализатор, который способствует образованию натровых алюмосиликатов при более низких температурах (Rigby and Hutton, 1962). В случае изученного нами богатого ванадием лаврионского шлака присутствие большого количества ванадатного граната с вростками ванадийсодержащего альбита, а также ассоциация шеферита, альбита и гаюина могут свидетельствовать о реакции продуктов горения обогащенного ванадием и щелочами мазута с алюмосиликатными огнеупорами печи. Избежать появления расплава при 1000°С в присутствии ванадатов щелочных металлов можно при использовании силлиманитовых огнеупоров (Rigby and Hutton, 1962). Вполне вероятно, что в производстве, которое привело к образованию шлака Либенбергитового отвала, использовались огнеупоры иного состава, что и привело к их частичному плавлению. Таким образом, наиболее вероятным источником ванадия для исследованного нами Ni- и Vсодержащего шлака представляются тяжёлые нефти.

дискуссионен. Источник никеля В этом шлаке более Помимо широко распространённых в этих шлаках оливина ряда форстерит-либенбергит, шпинелидов ряда NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и ванадатов с никелем, нами обнаружены мелкие (до 5 мкм) обособления бунзенита NiO, образующие присыпки на треворите и шеферите. Как отмечено выше, никель, как и ванадий, содержится в тяжёлых нефтях. Однако вполне возможно, что часть никеля попала в шлак из шихты (например, при выплавке никельсодержащего чёрного стекла) или из-за нарушения технологического процесса получения никельсодержащих сплавов.

Работа выполнена при поддержке РНФ, грант № 19-17-00050.

ЛИТЕРАТУРА

Минералы. Справочник под ред. Г.Б. Бокия и Б.Е. Боруцкого (2003) М. Недра. т.5, вып.1.

Hung C.W., Wei J. (1980) The kinetics of porphyrin hydrodemetallation. 1. Nickel Compounds. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 19(2). 250-257.

Kolitsch U., Rieck B., Brandstätter F., Schreiber F., Fabritz K.H., Blass G., Gröbner J. (2014) Neufunde aus dem alten Bergbau und den Schlacken von Lavrion (II). Min.-Welt. **25**(2). 82-95.

Koshlyakova N.N., Zubkova N.V., Pekov I.V., Giester G., Pushcharovsky D.Yu., Chukanov N.V., Voudouris P., Magganas A., Katerinopoulos (2016) Crystal chemistry of a Ni-Mg-analogue of lyonsite from slags of Lavrion, Greece. N. Jb. Miner. Abh. 193. 113-120.

Mandal P.C., Goto M., Sasaki M. (2014) Removal of nickel and vanadium from heavy oils using supercritical water. J. Japan Petrol. Inst. 57(1). 18-28.

**Rigby G.R., Hutton R.** (1962) Action of alkali and alkali-vanadium oxide slags on alumina-silica refractories. J. Am. Ceram. Soc. **45**(2). 68-73.

Shchipalkina N.V., Pekov I.V., Britvin S.N., Koshlyakova N.N., Sidorov E.G. (2020) Arsenic and phosphorus in feldspar framework: sanidine–filatovite solid-solution series from fumarolic exhalations of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. Phys. Chem. Miner. 47. doi.org/10.1007/s00269-019-01067-5

**Vergasova L.P., Krivovichev S.V., Britvin S.N., Burns P., Ananiev V.V.** (2004) Filatovite, K[A1,Zn)<sub>2</sub>(As,Si)<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, a new mineral species from the Tolbachik volcano, Kamchatka peninsula, Russia. Eur. J.Miner. **16.** 533-536.

# ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ, ПЕТРОГРАФИЧЕСКИЙ И МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ОГНЁВО-ЗАИМКОВСКОГО ЗОЛОТОСЕРЕБРОСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО РУДОПРОЯВЛЕНИЯ (САЛАИРСКИЙ КРЯЖ)

## НАТАЛЬЯ М. МУРЗИНА, О.В. МУРЗИН

### Акционерное общество «Сибирский научно-исследовательский институт геологии геофизики и минерального сырья» (АО «СНИИГГиМС»), Новосибирск, Россия murzin@sniiggims.ru

**Резюме.** Огнёво-Заимковское рудопроявление расположено в пределах Огнево-Романовсого рудного района Салаирской ртутно-золото-серебро-полиметаллической металлогенической зоны. Золото-серебросодержащее колчеданно-полиметаллическое рудопроявление залегает в толще вулканогенно-осадочных пород печёркинской свиты раннего кембрия, смятых в напряжённые складки. На рудопроявлении выделено четыре рудных тела. Первое рудное тело представлено корой выветривания по окисленным колчеданно-полиметаллическим рудам. Второе тело расположено в зоне окисления полиметаллических руд. Третье и четвертое рудные тела представлены полиметаллическими рудами гнездово-прожилковой, гнездововкрапленной и массивной текстур. Руды сложены разнообразными сульфидами, сульфосолями меди, серебра и свинца. В рудах установлены повышенные содержания золота и серебра.

**Abstract.** The Ognevo-Zaimkovskoye deposit is located within the Salair mercury-gold-silver-polymetallic metallogenic zone. The deposit occurs in the volcanogenic-sedimentary rocks of the Pecherkinskaya Formation of the Early Cambrian. The volcanogenic-sedimentary rocks are crumpled into compressing folds with a wavelength of the first hundreds of meters and broken by a series of feathering faults and zones of rock fracture. Within the deposit, four ore bodies with a gold-silver-containing pyrite-polymetallic type of mineralization characteristic of Salair are singled out. The first ore body is represented by the weathering crust of oxidized pyrite-polymetallic ores. The second body is a zone of oxidation of polymetallic ores. The third and fourth ore bodies of the linzoid form are represented by a polymetallic ore of nesting-veins, nesting-ingested and massive textures. The ores are made up of various sulphides and sulphosolas of copper, silver and lead. The ore contains elevated gold and silver content.

Салаирский кряж располагается в пределах трех субъектов Российской Федерации: Новосибирской и Кемеровской областей и Алтайского края. Территория Салаира является одним из старейших районов добычи полиметаллов (меди, свинца, цинка), золота и серебра в России. Она ведется с различной интенсивностью более 200 лет. Здесь выделяется Салаирская ртутно-золото-серебро-полиметаллическая металлогеническая зона (с севера на юг) в составе Огнёво-Романовского, Еловско-Которовского, Салаирского и Пуштулимского рудных районов, приуроченная к складчатым структурам Салаирского кряжа. Металлогеническая зона дугообразно прослеживается от севера Салаира до самой южной его части на расстояние около 500 км, где стыкуется со структурами Северного Алтая и перекрывается юрскими и мел-палеогеновыми отложениями Неня-Чумышской впадины.

Проведенная в 2015–2017г.г. перспективная оценка территории на золото-серебросодержащее полиметаллическое оруденение [Мурзин, 2017ф] позволила на современном уровне провести анализ всего имеющегося и полученного в этот период материала, локализовать перспективные площади разного ранга, оценить и переоценить их прогнозные ресурсы и подготовить рекомендации по проведению дальнейших геологоразведочных работ.

Одной из перспективных для постановки поисковых и поисково-оценочных работ на цветные металлы является Огнёво-Заимковская площадь, расположенная в пределах Огнёво-Романовского золото-серебро-полиметаллического рудного района в Черепановском районе Новосибирской области. Рудный район охватывает крупную вулкано-тектоническую структуру, ограниченную разрывными нарушениями северо-восточного направления. Данная структура выполнена вулканогенно-осадочными породами нижнего кембрия (покровная фация печёркинского лейкобазальт-плагиориолитового вулканического комплекса) и обрамлена более молодыми отложениями от среднего кембрия и моложе. Анализ распространения жерловых, околожерловых, промежуточных и удаленных фаций вулканогенных и вулканогенно-осадочных пород показывает, что в пределах крупной вулкано-тектонической депрессии, соответствующей Огнёво-Романовскому рудному району,

выделяются две более мелкие вулканические постройки (юго-западная - Романовская и северо-восточная - Огнёвская), которые определяют положение прогнозируемых рудных полей Романовского и Огнёво-Заимковского.

Были оценены прогнозные ресурсы полиметаллов категории P<sub>2</sub> Огнёво-Заимковского рудного поля, которые составили: руда 74 760тыс.т, медь 239,2тыс.т, свинец 613,0тыс.т, цинк 822,4тыс.т, золото 37,4т, серебро 8 595т [Мурзин, 2017ф].

Огнёво-Заимковское золотосеребросодержащее колчеданно-полиметаллическое рудопроявление расположено в пределах одноименного рудного поля в северо-восточной части Огнёво-Романовского рудного района. Оно приурочено к тектоническому блоку, сложенному раннекембрийскими вулканогенно-карбонатно-терригенными образованиями печёркинской свиты, смятыми в напряжённые складки с размахом крыльев первые сотни метров и разбитому серией оперяющих разломов и зон трещиноватости. Рудопроявление имеет сложное строение, обусловленное переслаиванием вулканогенных пород (миндалекаменных базальтов, андезибазальтов, андезитов, крупновкрапленниковых риодацитов, лавобрекчий риодацитов), вулканогенно-осадочных пород, осадочных пород (алевролитов, в том числе углеродсодержащих), углеродистых сланцев. Кроме того, встречаются маломощные дайки долеритов. Все породы претерпели региональный метаморфизм зеленосланцевой фации, низкотемпературной субфации.

В пределах рудопроявления выделяются три крупные минерализованные зоны, в которых выделены четыре рудных тела с характерным для Салаира золото-серебросодержащим колчеданно-полиметаллическим типом оруденения (рис. 1). Они сложены полиметаллическими рудами с содержаниями меди до 1,85 %, свинца до 4% и цинка до 5,68%, барита до 51%, серебра до 416,0 г/т, золота до 8,68 г/т. Отмечается иногда и более широкий спектр рудных элементов: As, Sb до 0,08 %, Мо до 0,003%, Bi до 0,01%. Рудная минерализация приурочена к метасоматическим залежам, зонам дробления, интенсивного рассланцевания и гидротермального изменения, кварцево-жильным и баритовым зонам.

Минерализованные зоны на рудопроявлении сменяют друг друга по вертикали (сверху вниз) по разрезу. В первой минерализованной зоне выделено два рудных тела – первое рудное тело и второе рудное тело, во второй зоне – третье рудное тело, в третьей зоне – четвертое рудное тело. Рудные тела представляют собой согласные с вмещающими породами крутопадающие лентовидные, линзовидные залежи седловидной формы протяженностью по простиранию 100–250м, по падению – 400-600м, ориентированные в пространстве в северо-западном направлении. Тела сложены сплошными, прожилковыми, прожилкововкрапленными рудами. По составу руды представлены полиметаллическими, колчеданнополиметаллическими, колчеданными и окисленными колчеданно-полиметаллическими разностями с повышенными содержаниями золота и серебра, иногда с прожилками барита. Руды интенсивно переработаны совместно с вмещающими породами при региональном и дислокационном метаморфизме.

**Первое рудное тело** вскрыто скважинами C-12R, C-14. По скважине C-12R рудное тело вскрыто в интервале 6,0-22,0м, имеет мощность 16,0м и представлено корой выветривания по окисленным колчеданно-полиметаллическим рудам. Средние содержания по данным опробования Cu 0,20%, Pb 0,62%, Zn 0,08%, Au 0,47 г/т и Ag 146,66 г/т, Ba 27,52%.

Второе рудное тело, прослеженное по скважине C-12R, в интервале 33,0-40,0м имеет мощность 7,0м и представлено окисленными золото-серебро-содержащими колчеданнополиметаллическими рудами, постепенно переходящими в слабо и частично окисленные, затем в неокисленные разности.



Рис. 1. Геологический разрез по линии Г-Д Огнёво-Заимковского рудопроявления. Масштаб 1:1000.

В верхней части второе рудное тело представлено сложными жилами и неправильными метасоматическими залежами. Средние содержания металлов в рудном теле по данным опробования Cu 0,28%, Pb 0,73%, Zn 1,64%, Au 0,57г/т и Ag 88,66 г/т. В подрудной части наблюдается рассеянная минерализация, прослеженная до глубины 51,5м и сопровождаемая повышенными содержаниями металлов.

Ко второй минерализованной зоне приурочено прогнозируемое **третье рудное тело**, вскрытое скважиной C-12R в интервале 203,0-212,0м мощностью 9,0м. Линзовидное рудное тело сложено полиметаллической рудой массивной, гнездово-прожилковой и гнездово-вкрапленной текстуры. Средние содержания по данным опробования: Cu 0,14%, Pb 1,26%, Zn 2,67%, Au 0,51г/т и Ag 79,11г/т.

К третьей минерализованной зоне приурочено **четвертое рудное тело**, вскрытое скважиной С-45, в интервале 261,3-262,7м, имеет мощность 1,4м. Среднее содержание по данным опробования Cu 0,58%, Pb 0,33%, Zn 0,29%, Au и Ag не определялись.

Руды рудопроявления обладают гнездово-прожилковыми, гнездово-вкрапленными, массивными текстурами. Окисленные руды имеют пористые, кавернозные текстуры выщелачивания и текстуры метасоматического замещения, с глубиной сменяющиеся на гнездово-вкрапленные и прожилково-вкрапленные текстуры. Среди текстур замещения в зоне окисления наблюдаются петельчатые, каемчатые, тонкопрожилковые и другие микротекстуры.

Структуры руд средне-мелкозернистые до тонкозернистых. Микроскопическое изучение руд показало наличие разнообразных структур кристаллизации из растворов, вторичных метасоматических структур замещения, а также катакластических структур. Наиболее распространенными структурами кристаллизации являются аллотриоморфнозернистые, гип- и идиоморфнозернистые. Эмульсионные структуры распада твердого раствора нередки и характерны для сфалерита и халькопирита. В зоне окисления наблюдаются вторичные коррозионные структуры разъедания, реликтовые и колломорфные концентрически-зональные структуры замещения. Катакластические структуры дробления и смятия характерны для медно-колчеданных руд нижних горизонтов первой минерализованной зоны.

Для уточнения минерального состава руд, петрографического состава рудовмещающих пород и в целом строения рудных тел под микроскопом были изучены руды в полированных шлифах, породы, рудовмещающие метасоматиты в прозрачных шлифах. Затем было проведено исследование морфологических характеристик, состава рудных и нерудных минералов в полированных шлифах методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) на приборе Jeol-100C с энергодисперсионной приставкой Kevex-Ray 80 в ИГМ СО РАН г. Новосибирск. Содержания золота получены методом атомно-абсорбционного анализа в лаборатории АО «СНИИГГиМС» и пробирного анализа в лаборатории АО «Читагеологоразведка».

Минеральный состав руд достаточно разнообразен. Главными минералами являются: пирит, сфалерит, галенит, халькопирит; второстепенными: блеклые руды, борнит, золото, арсенопирит, пирротин, марказит, мельниковит, графит; редкими - аргентотеннантит, йодаргерит. В зоне окисления широко распространены гётит, гидрогётит, малахит, азурит, смитсонит, церуссит, каолинит. Жильные минералы представлены кварцем, баритом, кальцитом, доломитом. В качестве акцессорных минералов наблюдаются апатит, титанит, рутил, реже титаномагнетит.

Полиметаллические руды под микроскопом представлены, главным образом, сплошными, гнездово-прожилковыми или гнездово-вкрапленными агрегатами сфалерита, галенита, в меньшей степени халькопирита и пирита. Сфалерит (ZnS) в руде преобладает, слагает основную массу руды в количестве 30-40% от объема руды. Он образует аллотриоморфнозернистые выделения (рис. 2), тесно срастается с другими минералами. В сфалерите наблюдается тонкая эмульсионная вкрапленность халькопирита, являющаяся структурой распада твердого раствора. Сфалерит темного коричневато-бурого цвета,

представлен железистой разновидностью. Содержит примесь Fe до 2,30-5,87%, замещающего Zn. На глубине 129,5м в ассоциации с пирротином встречен марматит - высокожелезистая разновидность сфалерита, содержащая Fe до 29,19%. В зоне окисления сфалерит не встречается, но широко распространён карбонат цинка – смитсонит (ZnCO<sub>3</sub>).

Галенит PbS (20%) образует аллотриоморфной формы выделения, срастается со сфалеритом, блеклыми рудами. В результате динамометаморфизма руд образуются двойники давления в галените и сфалерите. В процессе выветривания галенит покрывается коркой англезита (PbSO<sub>4</sub>), быстро переходящего в церуссит (PbCO<sub>3</sub>). Наблюдается замещение галенита по периферии зерен церусситом.



Рис. 2. Обр. 12R-207,4. Скважина C-12R. Глубина 207,4м. Рудное тело №3. Полиметаллическая руда. Аллотриоморфнозернистые структуры кристаллизации из раствора. 2, 8, 9, 15 – сфалерит; 3, 14 – галенит; 5, 6, 10, 20 – пирит; 4 – кальцит; 13, 16, 17, 18, 19 – апатит; 7 – титанит; 1, 11 – мусковит; 12 – плагиоклаз. Fig. 2. Sample 12R-207,4. Well No.12R. Depth 207,4m. Ore body No.3. Massive polymetallic ore. Hypidiomorphic, xenomorphic-granularstructures of crystallization from solutions. 2, 8, 9, 15 sphalerite; 3, 14 – galenite; 5, 6, 10, 20 – pyrite; 4 - calcite; 13, 16, 17, 18, 19 apatite; 7 - titanite; 1, 11 - muscovite; 12 plagioclase.

300µm



Рис. 3. Обр. 12R-37,7. Скважина С-12R. Глубина 37,7м. Рудное тело №2. Зона окисления золото-серебросодержащих колчеданно-полиметаллических руд. Образование вторичных колломорфнозональных структур замещения пирита гётитом. 1 – галенит; 2, 5 – пирит; 3, 4 – окислы; 6 – гётит; 8 – хлорит; 7, 9, 10, 11 – кварц.

Fig. 3. Sample 12R-37,7. Well No.12R. Depth 37,7m. Zone of oxidation of goldsilver-containing pyrite –polymetallic ores. The formation of secondary collomorphiczonal structures of substitution of pyrite with gotite. 1 – galenite; 2, 5 – pyrite; 3, 4 – oxides; 6 – gotite; 8 – chlorite; 7, 9, 10, 11 –

quartz.



Рис. 4. Обр. 12R-37,7. Скважина C-12R. Глубина 37,7м. Зона окисления полиметаллических руд. Йодаргирит выделяется вдоль границы серебросодержащего минерала. 1, 2 – йодаргирит; 3, 4 – окислы серебросодержащие; 5, 6 – окислы без серебра; 7, 8, 9 - хлорит.
Fig. 4. Sample 12R-37,7. Well No.12R. Depth 37,7m. Zone of oxidation of goldsilver-containing polymetallic ores.
Yodargirite stands out along the border of the silver-containing mineral. 1, 2 – Iodargyrite; 3, 4 – silver-containing oxides; 5, 6 – oxides; 7, 8, 9 – chlorite.

Julia

Пирит FeS<sub>2</sub> (15%) представлен гип- и идиоморфными кристаллами, нередко с заливообразными очертаниями. В зоне окисления пирит замещается колломорфно-натечным гётитом (рис. 3). Кристаллики и гнезда пирита окислены, в лимонитовой «рубашке». В нижних горизонтах второго рудного тела встречается фрамбоидальный пирит, слагающий колчеданные руды.

Халькопирит CuFeS<sub>2</sub> (10%) желтого цвета обычно образует аллотриоморфные выделения, срастается со сфалеритом, корродирует пирит. Он окисляется с образованием гелевых, концентрически-зональных выделений малахита зеленого цвета.

Серебросодержащими минералами являются: блеклые руды, йодаргирит, аргентотеннантит и другие сульфосоли, а также оксиды железа и сложные оксиды, содержащие значительные примеси свинца, меди, цинка, мышьяка и сурьмы. В оксидах содержание серебра достигает 1,7-14,47%. Блеклые руды в отраженном свете светло-серого цвета, выделяются обычно вдоль границ галенита и сфалерита. Блеклые руды принадлежат к серебросодержащих Zn-Fe-теннантит-тетраэдритов формулой группе с  $(Cu_{8,25}Ag_{0,16}Fe_{2,27}Zn_{1,08})_{11,76}(As_{1,71}Sb_{1,73})_{3,44}S_{13}$ И серебросодержащих Zn-Fe-тетраэдриттеннантитов с формулой (Си<sub>9,41</sub>Ag<sub>0,19</sub>Fe<sub>1,1</sub>Zn<sub>0,98</sub>)<sub>11,68</sub>(As<sub>2,25</sub>Sb<sub>1,65</sub>)<sub>3,9</sub>S<sub>13</sub>. Содержание серебра в блеклых рудах достигает 1,14-1,29%. В зоне окисления установлен йодаргирит (Iodargyrite AgI) с содержаниями Ag 43,91-46,47%, I 54,63-57,9% (рис. 4).

В зоне окисления в рудах широко распространены сульфиды, оксиды, гидроксиды, карбонаты, гидрокарбонаты, реже сульфаты и арсенаты. Сульфиды и сульфосоли обычно окислены и представлены в виде реликтовых зерен пирита, галенита, халькопирита, блеклых руд. Встречен борнит. Наиболее распространен среди оксидов гётит, присутствует гидрогётит и различные переходные продукты окисления. Карбонаты и гидрокарбонаты представлены кальцитом, доломитом, монгеймитом, церусситом, смитсонитом, малахитом, азуритом. Барит образует длиннопризматические и таблитчатые кристаллы размером до 0,5-1мм, заполняет прожилки (рис. 5).

Азурит (Cu<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>) моноклинной сингонии, образует мелкие призматические кристаллики ярко-синего цвета в друзах, короткостолбчатые призмы, толстые таблицы, а также встречается в сплошных зернистых массах. Под микроскопом размеры кристаллов азурита 0,05-0,5мм, гнезд – 0,1-1мм (рис. 6). Малахит (Cu<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>2</sub>) образует гелеобразные, натечные колломорфно-зональные агрегаты вокруг реликтов окисленного халькопирита размером 0,1-1мм. В зоне окисления встречаются зерна золота ярко-желтого

цвета неправильных форм с бугорчатой поверхностью размером 0,01-0,03мм. В зоне окисления связанное золото освобождается и обогащает рудные залежи.



Рис. 5. Шлиф 12R-35,4. Николи скрещены. Скважина С12R. Глубина 35,4м. Рудное тело №2. Зона окисления полиметаллических руд. Метасоматиты хлориткварц-карбонатного состава с гнездововкрапленной минерализацией и прожилками барита. Fig. 5. Sample 12R-35,4. Nikolii is crossed. Well No.12R. Depth 35,4m. Oxidation zone of polymetallic ores. Metasomatites chloritequartz-carbonate composition from the nesting-ingested mineralization and veins of barite.

Рис. 6. Шлиф 12R-35,4. Скважина С-12R. Глубина 35,4м. При одном николе.
Кристаллы азурита выполняют пустоты. Малахит образует колломорфнозональные агрегаты вокруг реликтов окисленного халькопирита.
Fig. 6. Sample 12R-35,4. The fine-crystal Azurite aggregates perform voids in metasomatites. Malachite forms gel-shaped, collomorphic-zonal aggregates around the relict of oxidized chalcopyrite.

Интервал (122,7-185,0м) между вторым и третьим рудным телом представлен блоком рассланцованных крупновкрапленниковых риодацитов невадитовой структуры. Риодациты содержат арсенопирит-пирит-пирротиновую минерализацию, развитую в основной массе в виде просечек и мелких линз, ориентированных по рассланцеванию. Пирротин в отраженном свете розовато-коричневатого цвета, образует аллотриоморфные выделения, корродируется халькопиритом, замещает пирит с образованием коррозионных структур, содержит реликты кристаллов пирита. Арсенопирит образует мелкие кристаллики ромбоэдрического облика. Наблюдается зональность рудной минерализации в этом блоке. Сверху вниз по разрезу арсенопирит-пиритовая минерализация сменяется арсенопирит-пирит-пирротиновой со сфалеритом и халькопиритом в незначительных количествах, затем распространена пирит-пирротиновая минерализация. В нижней части блока риодацитов преобладает пирротиновая минерализация сменяется в розовации в разрези в реобладает пирит-пиритом в незначительных количествах, затем распространена пирит-пирротиновая минерализация. В нижней части блока риодацитов преобладает пирротиновая минерализация с в риодацитов преобладает пирротиновая минерализация.

Вертикальная зональность оруденения выражена сменой состава руд. В лежачем боку второго рудного тела полиметаллические руды сменяются медно-колчеданными. В составе руд преобладает пирит до 70%, халькопирит составляет 5-10%, нерудные - 10-20%. Текстуры руд катакластические и замещения. Агрегаты пирита интенсивно катаклазированы, милонитизированы. Халькопирит по трещинкам цементирует и корродирует пирит (рис. 7).



Рис. 7. Аншлиф 12R-37,7. Скважина С-12R. Глубина 37,7м. Нижние горизонты рудного тела №2. Медно-колчеданная руда. Катакластические структуры дробления и структуры цементации. Fig. 7. Anshlif 12R-37,7. Well No.12R. Depth 37,7m. Lower horizons of ore body No.2. Copper-colched ore of cataclystic crushing structure and cement structure.

Рис. 8. Аншлиф 12R-51,5. Скважина С-12R. Глубина 51,5м. Колчеданная руда слоисто-полосчатой текстуры. Отдельные фрамбоиды пирита группируются, слипаются и образуют плотные агрегаты. Fig. 8. Anshlif 12R-51,5. Well No.12R. Depth 51,5m. Pyrites ore of layeredpoluschata texture. Individual phramboids of pyrite are grouped, merged and form dense aggregates.



Fig. 9. Sample 12R-37,7. Nikolii is crossed. Well No.12R. Depth 37,7m. Metasomatites chlorite-quartz-carbonate composition from the nesting-ingested mineralization of oxidized pyrite, chalcopyrite, galenite.

Далее вниз по разрезу в зоне контрастного переслаивания риодацитов, миндалекаменных базальтов, андезибазальтов, вблизи контакта с алевролитами и углеродсодержащими аргиллитами наблюдаются колчеданные руды вулканогенно-осадочного генезиса. Одиночные рассеянные фрамбоиды пирита группируются в плотные стяжения и линзы, ориентированные по плоскостям рассланцевания (рис. 8). Здесь же встречаются марказит, мельниковит, замещающие пирит.

Ореол околорудно-измененных пород имеет сложный состав, нечетко выражен, характеризуется определенной зональностью. Среди метасоматически измененных пород рудопроявления выделяются метасоматиты внутренней зоны (рудовмещающие) и внешней зоны (околорудные).

Метасоматиты внутренней зоны представлены разнообразными серицит-кварцевыми, мусковит-кварцевыми, серицит-хлорит-кварцевыми, хлорит-кварцевыми, слюдисто-кварцкарбонатными, карбонатно-кварцевыми, хлорит-кварц-карбонатными разновидностями. В верхней части разреза среди рудовмещающих метасоматитов преобладают серицит-хлориткварцевые и хлорит-кварц-карбонатные, развитые по кислым вулканитам Метасоматиты сложены средне-мелкозернистым агрегатом кварца, неравномерно пронизаны тонкочешуйчатым хлоритом, в меньшей степени, серицитом, листоватым мусковитом, пятнисто карбонатизированы (рис. 5, 9). Текстуры неоднородные, пятнистые, сланцеватые. Структуры основной ткани гетерогранобластовые, лепидогранобластовые, гетеролепидогранобластовые. Метасоматиты включают линзы серицитолитов, хлоритолитов. Хлориты являются железисто-магнезиальными. Мусковит содержит примесь бария до 4,53% и представлен бариомусковитом (эллахерит). В нижней части разреза хлориты магнезиальножелезистые, а карбонаты представлены кальцитом.

В верхнем горизонте второго рудного тела наблюдаются мощные процессы карбонатизации в виде прожилков, пятнистых выделений, сплошных участков. При этом, зерна кальцита участками перекристаллизованы и доломитизированы начиная с периферии зерен.

Метасоматиты внешней зоны чаще представлены кварц-серицит-хлоритовыми, кварцэпидот-хлоритовыми породами. Близки к пропилитовой формации. Осадочные породы обычно тонко хлоритизированы, окварцованы, пропитаны тонким углеродистым веществом.

В результате проделанной работы был уточнен разрез рудопроявления, более детально выделены и описаны минерализованные зоны, рудовмещающие метасоматиты и сами рудные тела. Определены точный химический состав и изоморфные примеси рудных минералов и минералов, слагающих рудовмещающие метасоматиты. Проведенные исследования показали постоянный химический состав рудных минералов. Примеси в пирите, галените, халькопирите, арсенопирите, пирротине практически отсутствуют. Сфалерит является высокожелезистым. В рудовмещающих метасоматитах барием обогащены мусковиты, иногда плагиоклазы. Установлено присутствие серебросодержащих минералов: блеклые руды, сульфосоли свинца, серебра, меди, йодаргирит. Установлены разновидности блеклой руды: серебро-цинк-железосодержащие теннантит-тетраэдриты и серебро-цинк-железосодержащие тетраэдрит-теннантиты.По результатам исследований разработаны рекомендации по постановке поисково-оценочных работ на золотосеребросодержащее колчеданно-полиметаллическое оруденение на Огнёво-Заимковской площади.

#### ЛИТЕРАТУРА

<sup>1.</sup> Мурзин О.В. и др. Отчет о результатах работ по объекту: «Поисковые работы с оценкой перспектив колчеданно-полиметаллического с золотом оруденения основных рудных районов и узлов Салаирской металлогенической зоны». Росгеолфонд, Москва, 2017.

## GENESIS OF NOBLE METAL MINERALIZATION OF THE KOVDOR ALKALINE-ULTRAMAFIC MASSIF (KOLA PENINSULA)

## NATALIA V. SOROKHTINA<sup>1</sup>, SERGEY V.PETROV<sup>2</sup>, A. A.MARTYNOVA<sup>2</sup>, NATALIA N.KONONKOVA<sup>1</sup>, VICTOR A. ZAITSEV<sup>1</sup>, ANTON V.ANTONOV<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Vernadsky Institute of Geochemistry, RAS, Moscow, Russia, nat\_sor@rambler.ru <sup>2</sup> Institute of Earth Sciences, SPbSU, St-Petersburg, Russia <sup>3</sup> Karpinsky Geological Institute (VSEGEI), CIR, St-Petersburg, Russia

**Abstract.** The noble-metal mineralization of the Kovdor massif was studied characterized for the sulfide- bearing magnetite phoscorites and carbonatites of the middle stage formation. Pyrrhotite, bornite, chalcopyrite and pyrite are the most common sulphides and apparently the major sources of noble metals. The temperature of bornite-chalcopyrite-PGE assemblage is close to 400°C, but the pyrrhothite-chalcopyrite-pyrite with Ag-phases is close to 200°C. Minerals Os, Ru, Pt and Pd are crystallized from sulfide Fe-Ni melt sequentially, the latter platinoids containing Sn, Pb, As, Bi and Te are formed when redox conditions change, temperature decreases and cu and Fe activity increases in the melt. Ag phases are formed at the hydrothermal stages during the transformation of Cu-Fe-Ni sulfides. Crystallization of noble metal minerals is genetically related to the evolution of alkaline-ultrabasic melt and separation of the primary sulfide melt, enriched with these elements at the carbonatite stage formation of massif.

**Резюме.** Благороднометальная минерализация Ковдорского массива характерна для обогащённых сульфидами магнетитовых фоскоритов и карбонатитов средней стадии формирования. Пирротин, борнит, халькопирит и пирит - наиболее распространенные сульфиды и основные источники благородных металлов. Температура образования борнит-халькопирит-PGE ассоциации близка к 400 °C, пирротит-халькопирит-пиритовой с Ag фазами - к 200°C. Минералы Os, Ru, Pt и Pd последовательно кристаллизуются из сульфидного Fe-Ni расплава, более поздние платиноиды, содержащие Sn, Pb, As, Bi и Te формируются при изменении окислительно-восстановительных условий, уменьшении температуры и повышении в расплаве активности Cu и Fe. На гидротермальных стадиях при перекристаллизации Cu-Fe-Ni сульфидов образуется серебряная минерализация. Кристаллизация минералов благородных металлов связана с эволюцией щелочно-ультраосновного расплава и отделением на карбонатитовой стадии формирования массива первичного сульфидного расплава, обогащенного благородными элементами.

As well as Phalaborwa massif the Kovdor is typical alkaline-ultramafic and carbonatites intrusion with the noble metal mineralization (Rudashevsky at al., 2004). The noble-metal minerals of carbonatite intrusions are present in various amounts for example, the Phalabwora massif it contents more them Kovdor and explored (Rudashevsky et al., 2004). The three historical stages of research of the noble metals mineralization can be distinguished in Kovdor massif. The first data on PGE, Au-Ag minerals, chemical composition of the carbonatite series rocks and composition of sulfide concentrate from apatite-magnetite ores of this massif was published at 1995-96 years (Rudashevsky at al., 1995, 2004; Ivannikov et al., 1996). In the 2000s, the first geochemical data on the content of noble metals in rocks were obtained for alkaline-ultramafic and carbonatites of the Kola Peninsula (Putintseva V. V. et al., 1997, 1999; Gavrilenko et al., 2002a, 2002b). The detailed mineralogical studies of noble metal mineralization was conducted in the 2010-2019s (Shpachenko et al., 2010; Konopleva et al., 2010; Ivanyuk et al., 2018; Petrov et al., 2018).

The alkaline-ultramafic with carbonatites Kovdor massif has concentric-zone structure and consists of (from older to younger): olivinites, clinopyroxenites, ijolite-melteigites, and phoscorite-carbonatite series rocks. The noble-metal mineralization are co-component in sulfide-bearing carbonatites and phoscorites of middle and late stages formation. The genesis of these rocks is magmatic and magmatic-hydrothermal and it was founded in Anomalous Zone of the Kovdor massif (Putintseva et al., 1999, Rudashevsky et al., 2004, Petrov et al., 2018, Ivanyuk et al., 2018). According to Sokolov (1996; 2014) homogenization temperature of melt inclusions in minerals of magnetite-apatite-forsterite, magnetite-apatite-humite-phlogopite and magnetite-apatite rocks varies from 750 to 600°C and in minerals of later calcite and dolomite veins near 200 °C.

Usually a carbonatite rock series are containing up to 5 vol. % sulfide minerals. Average concentration Au, Ag, PGE elements in Kovdor carbonatites are significantly lower than in noble metals ores of the Norilsk type and consist of PGE up to 2 ppb, Au up to 5 ppb and Ag up to 16

ppm, flotation concentrates of the sulphide minerals from carbonatites are enriched in noble metals at the most (Gavrilenko et al. 2002b). The chalcopyrite and bornite from sulfide-bearing carbonatites and phoscorites are content of Pt -2.5 and 6.2, Pd – 11.3 and 17.4, Au – 13.5 and 22.0 (ppm) accordingly (Petrov et al., 2018).

We have studied sulfide-bearing phoscorites and carbonatites of several stages of formation from yearly to later: magnetite-apatite-forsterite, magnetite-apatite-humite-phlogopite, magnetiteapatite rocks with wearies amount of calcite and dolomite and later calcite and dolomite veins. The early sulphides are formed after the magnetite in the carbonatite rocks of middle stage formation. The amount of sulfides in magnetite-rich rocks increases with depth. There are different structural types of sulfides: massive with the formation of interstitial sulfides in the magnetite matrix, pegmatoid with the crystallization of large sulfide crystals in the carbonate matrix and veined of late mineralization. Both sulfide paragenesis were differed in phoscorite-carbonatite series rocks, the early bornite-chalcopyrite-pyrite and the later pyrrhotite-chalcopyrite-pyrite.

According to our and literature data (Rudashevsky et al., 2004, Petrov et al., 2018, Ivanyuk et al., 2018) more than 30 Au, Ag, PGE mineral species - metals and intermetallic alloys, sulfides, bismuthides, tellurides, arsenides, antimonides et al. have been found predominantly in bornite-chalcopyrite-pyrite and pyrrhotite-chalcopyrite-pyrite associations of phoscorites and carbonatites of the several stages formation (Table 1). PGE minerals are the earliest of the noble metal phases. The early noble-metal phases forms inclusions and intergrowth with bornite, chalcopyrite, carbonates (fig.1). Os-Ru, Pt-Ni, Pt-Pd-Sn phases are formed in the initial association, besides the Pt minerals predominate over Pd in associations. Pt-Pd phases with As, Bi, Sb, Te are crystalized by later. The latest superimposed Au-Ag mineralization is widely developed in the platinum association. In pyrrhotite-chalcopyrite-pyrite association, we founded only silver minerals, mainly native silver, argentopentlandite, acanthite, sternbergite, lenaite.

We observed the following mineral relationships: inclusion of erlichmannite in sperrylite, consistently crystallization of atokite-rustenburgite-tatyanaite, associated with bornite; intergrowths rustenburgite with isoferroplatinum; the replacement of isoferroplatinum by tatyanaite in dolomite-calcite matrix; intergrowths sperrylite with bornite, moncheite or mertieite-II, inclusion of stromeyerite in native Ag replacement by lenaite. Ivanyuk with coauthors (2018) have been described separate inclusions of moncheite, petzite, hessite in pyrrotite, and inclusions of acanthite, argentopentlandite, volynskite whith galena, siegenite, hawleyite, tsumoite, altaite, wittichenite in bornite and chalcopyrite.

	последовательности и	тристальноаци	
erlichmannite	(Os,Ru)S <sub>2</sub>	zvyagintsevite	(Pt,Pd) <sub>3</sub> (Pb,Bi)
cooperite	(Pt, Ni)S	moncheite	(Pt,Pd)(Te,Bi) <sub>2</sub>
braggite	(Pt,Ni,Pd)S	kotulskite	Pd(Te,Bi)
native platinum	Pt	native gold	Au
isoferroplatinum	Pt <sub>3</sub> Fe	stromeyerite	CuAgS
rustenburgite	(Pt,Pd) <sub>3</sub> Sn	native silver	Ag
atokite	(Pd, Pt) <sub>3</sub> Sn	electrum	AuAg
tatyanoite	(Pt,Pd) <sub>9</sub> Cu <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub>	argentopentlan dite	Ag(Fe,Ni) <sub>8</sub> S <sub>8</sub>
paolovite	Pd <sub>2</sub> Sn	acanthite	Ag <sub>2</sub> S
isomertieite	$(Pd,Pt)_{11}As_2(Sb,Te,Sn)_2$	sternbergite	AgFe <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
mertieite-I	(Pd,Pt) <sub>11</sub> (As,Sb,Sn) <sub>4</sub>	lenaite	(Ag,Cu)FeS <sub>2</sub>

Table1. Noble metals minerals crystallization sequence of carbonatite series rocks of the Kovdor massif Таблица1. Минералы благородных металлов пород карбонатитовой серии Ковдорского массива в послеловательности их кристаллизации

mertieite-II	(Pt,Pd) <sub>8</sub> (Sb,As,Sn) <sub>3</sub>	petzite	Ag <sub>3</sub> AuTe <sub>2</sub>
stumpflite	Pt(Sb,Sn)	hessite	Ag <sub>2</sub> Te
sperrylite	PtAs <sub>2</sub>	stutzite	Ag <sub>5-x</sub> Te <sub>3</sub>
insizwaite	PtBi <sub>2</sub>	volynskite	AgBiTe <sub>2</sub>
sobolevskite	PdBi	untitled	Pd <sub>2</sub> (Sn,As)
arsenopalladinite	(Pd,Pt) <sub>8</sub> (As,Te,Pb,Sb,Sn) <sub>3</sub>	untitled	Pd <sub>2</sub> (Sn,Sb)
plumbopalladinite	Pd <sub>3</sub> (Pb,Bi) <sub>2</sub>	untitled	(Pd,Ag) <sub>2</sub> (Te,Pb,Sb,Sn)



Fig. 1. Back-scatter electron images of PGE minerals assemblages from sulfide-bearing carbonatite series rocks of the Kovdor massif, (a, b) isoferroplatinum (isoFePt) replaced by tatyanoite (tat) in calcite (calc)-dolomite (dlm) matrix; (c) intergrowth bornite (bn) with rustenburgite (rsb) replaced by tatyanoite; (d) rustenburgite replaced by tatyanoite and Cu-Bi-Sn-Pt light phase (stumpflite?)
Рис. 1. Изображение в отраженных электронов минералов ЭПГ из сульфидсодержащих пород карбонатитовой серии Ковдорского массива, (a, b) изоферроплатина (isoFePt) замещенная татьяноитом (тат) в кальцит (calc)-доломитовой (dlm) матрице; (c) срастание борнита (bn) c рустенбургитом (rsb) замещенным татьяноитом; (d) рустенбургит замещенный татьяноитом (темный) и Cu-Bi-Sn-Pt светлой фазой (штумпфлит?)

We studied chemical composition variation of rustenburgite and tatyanoite - the first founded in Kovdor (table 2. Fig. 2). Tatyanoite is forms after rustenburgite and isoferroplatinum, similar to the sequence of formation of associations in Norilsk noble metal ores (Spiridonov, 2010; Barkov et al., 2000). There are negative Pd-Pt correlation and positive correlation between Pt and Cu.This reaction is possible when the crystallization temperature of the melt decrease and an increase activity of Cu. The Kovdor minerals as atokite-rustenbergite solid solutions are replaced by taimyrite-tatyanoite with subsequent crystallization of gold-silver phases at greater decrease in temperature.

Table 2. Results of microprobe analyses (wt., %) of the rustenburgite (1-4) and tatyanoite (5-9) from Kovdormassif

Таблица 2. Результаты микрозондовых анализов рустенбургита (1-4) и татьяноита (5-9) из
Ковлорского массива (мас.%)

N⁰	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Pt	80.64	79.26	78.98	79.42	50.36	55.29	42.77	55.88	63.30	
Pd	1.90	2.73	3.39	4.41	13.48	10.24	10.57	17.46		
Sn	15.86	15.91	15.66	17.43	19.17	19.22	15.22	18.53	13.81	
Sb				0.17			2.76	3.94	0.09	
Fe	0.25	0.24	0.39	0.42	0.09	0.54	1.93	0.54	2.14	
Cu	0.62	0.76	1.40	0.82	11.95	12.06	17.85	5.54	16.69	
Pb	0.61	0.73	0.31	0.54	0.04	0.23	0.32	0.36	0.48	
Ni	0.09	0.02	0.02		0.04	0.05				
Ag	0.43	0.87	0.98		5.07	2.68				
Bi	0.16		0.15	0.05	0.17	0.05	0.41	0.66	0.03	
Total	100.56	100.92	101.53	103.26	100.37	100.36	91.83	102.91	96.54	
Atomic Bi	proportio	ns on the ba	asis of $\sum$ atc	bms = 4 for	rustenbu	rgite and $\sum$ a	toms = 4 for	tatyanoite,	excluding	
Pt	2.815	2.735	2.661	2.628	5.270	5.906	4.460	6.215	6.970	
Pd	0.122	0.173	0.209	0.267	2.585	2.005	2.020	3.559	0	
Sn	0.909	0.902	0.867	0.947	3.295	3.373	2.607	3.385	2.498	
Sb	0	0	0	0.009	0	0	0.461	0.702	0.016	
Fe	0.030	0.029	0.046	0.049	0.033	0.202	0.703	0.210	0.823	
Cu	0.066	0.081	0.145	0.083	3.840	3.956	5.716	1.892	5.643	
Pb	0.020	0.024	0.010	0.017	0.004	0.023	0.031	0.038	0.050	
Ni	0.010	0.002	0.002	0	0.014	0.018	0	0	0	
Ag	0.027	0.054	0.060	0	0.959	0.517	0	0	0	

Cameca SX-100. 1-4 - rounded grains intergrowths with bornite; 3 - the boundary of the grain; 5-7, 9 - heterogeneous rim and 7 - light part in reflected electron; 8 - skeletal crystal across heterogeneous rim of tatyanoite.



Fig. 2. Diagrams showing variations in Pd and Pt (a,c), Cu And Pt (b, d) in atokite-rustenburgite (a,b) and taimyrite-tatyanaite (c,d) series zoning in compounds from different massifs (symbols), carbonatites of the Kovdor (quadrangles) and Phalaborwa (circles), sulfide ores of the Noril'sk deposits (rhombs). Data presented after our data for Kovdor and literature data (Ivanyuk et al., 2002; Rudashevsky at al., 2004; Barkov at al., 2000; Spiridonov, 2015)

Рис. 2. Диаграммы вариаций содержания Pd и Pt (a,c), Cu и Pt (b, d) в минералах серий атокитрустенбургит (a,b) и таймырит-татьяноит (c,d) из различных массивов (символы), карбонатиты Ковдора (квадраты) и Палаборы (круги), сульфидные руды Норильских месторождений (ромбы). Приведено по нашим данным для Ковдора и литературным данным (Ivanyuk et al., 2002; Rudashevsky at al., 2004; Barkov at al., 2000; Спиридонов, 2015



Fig. 3. Multistage genesis of bornite-chalcopyrite-noble metal: (a) - association of ISS exsolution structure in bornite (Bo) with inclusion of hawleyite (Haw); (b) - fragment of the phase diagram of bornite-ISS, the symbols show the composition of bornite from various associations: 1 - syngenetic intergrowths with chalcopyrite, 2 - with exsolution inclusions of ISS, 3 - homogeneous grains, 4 - in intergrowths with rustenbergite and 5 - border on chalcopyrite (Rudashevsky et al., 2004)

Рис. 3. Полиформационный генезис борнит-халькопирит-благороднометальной ассоциации: (a) структуры распада халькопирита (Cp) в борните (Bo) с включением хаулеита (Haw); (б) - фрагмент фазовой диаграммы борнит - ISS, символами показан состав борнита из различных ассоциаций: 1 – сингентические срастания с халькопиритом; 2 – со структурами распада ISS; 3 – однородные зерна; 4 – срастания с рустенбергитом; 5 - кайма по халькопириту (Rudashevsky et al., 2004)

Relationships of noble metal phases indicate an early separation of PGE minerals from the sulfide melt and next PGE, Au, Ag minerals recrystallization in later sulfide association of hydrothermal metasomatic genesis. The range a temperature of early PGE mineralization in Phalaborwa are near 500-600°C (Rudashevsky et al., 2004), and in Ag-lenaite-sternbergite association is estimated from 150°C up to 350°C on Fe-Ag phases stability from sulfide bearing carbonatites of the Guly massif, Polar Siberia (Sorokhtina et al., 2019).

We investigated several varieties of structural relationships of Kovdor bornite and chalcopyrite from PGE associations by optic microscope and EPMA (Table 3), which are presented by 1) bornite intergrowths with stoichiometric chalcopyrite, 2) bornite part of exsolution structures with ISS (fig. 3a), 3) bornite rim around chalcopyrite, and 4) bornite grains without visible relationship with chalcopyrite and ISS. The first type was defined for bornite enriched up to 12.3 wt. % Fe and sometimes up to 0.6 wt. % Ag. The atom per formula unit (S=4) of these mineral for Cu is 4.61-4.75, Ag - 0-0.03 and Fe - 1.08-1.10, that correspond of equilibrium with ISS at 420 °C by Sugaki (1965) geothermometer (fig. 3b). The second bornite contains 11.6-11.6 wt.% Fe, up to0.25 wt. % Ag, 0.15 wt. % Cd and 0.18 wt. % Zn. Calculated formula of bornite is Cu4.97-5.05Ag0.01Fe1.07-1.10S4 demonstrated significantly lower metal/sulfur ratio. Projection of the composition to the Sugaki geothermometer correspond to 380-400°C. The formula of ISS part of exsolution textures in bornite are Cu<sub>0.99-1.03</sub>Fe<sub>0.96-1.00</sub>S<sub>1.79-1.87</sub> and ISS contains 0.02-0.07 wt. % Co, up to 0.2 wt. % Ag, 0.06 wt. % Cd and 0.08 wt.% Zn. Late bornite rims around chalcopyrite showed lowest Fe content (11.1 wt.% Fe) and empirical formula is Cu<sub>4.85</sub>Fe<sub>0.97</sub>S<sub>4</sub> close to ideal bornite composition. Homogeneous bornite grains are wide composition range on major and trace elements: Fe - 11.21-11.85 wt. %, Ag up to 0.42 wt. %, Ni up to 0.10 wt. % and empirical formula is Cu<sub>4.79-</sub>

 $_{5.14}Ag_{0.00-0.02}Hg_{0.00-0.01}Fe_{0.98-1.11}Co_{0.00-0.01}Ni_{0.00-0.01}Zn_{0.00-0.01}S_4$ . Fig.3 shows that several grains (including the rustenburgite-associated one) are chemically similar to bornite with exsolution of ISS, but other grains are significantly poorer in ISS component and correspond to equilibrium with ISS at temperatures 350-380 °C.

N⁰	1	2	3	4	5	6	7	8
comp	bornite					chalcopyrite		
onen t	mean/(min-max)			single	analyses			
Cu	60.32 60.68-59.96	<u>61.62</u> 62.67- 60.88	<u>63.68</u> 64.01- 61.12	61.01	63.04	35.06 34.65- 35.46	34.13 33.99- 34.27	35.38 34.53- 36.50
Ag	<u>0.29</u> 0.57-0.00	<u>0.15</u> 0.25-0.04	$\frac{0.33}{0.42}$ -0.08	0.3	n.d.	0.08 0.06-0.09	0.06 0.00- 0.12	0.09 0.00- 0.20
Pb	<u>0.19</u> 0.32-0.05	<u>0.08</u> 0.08-0.08	<u>0.12</u> 0.20-0.00	0.11	n.d.	0.19 0.18-0.19	0.14 0.07- 0.20	0.11 0.10- 0.11
Hg	<u>0.03</u> 0.03-0.03	b.d.	<u>0.06</u> 0.46-0.05	0.25	n.d.	nd	0.09 0.00- 0.18	0.16 0.00- 0.51
Fe	<u>12.32</u> 12.34- 12.30	<u>11.75</u> 11.83- 11.60	<u>11.53</u> 11.85- 11.21	11.85	11.13	29.88 29.64- 30.12	29.51 29.21- 29.80	30.01 29.35- 30.76
Ni	<u>0.02</u> 0.03-0.01	b.d.	<u>0.02</u> 0.10-0.01	0.01	n.d.	0.06 0.03-0.09	0.05 0.00- 0.09	0.01 0.00- 0.02
Со	<u>0.01</u> 0.01-0.01	<u>0.03</u> 0.03-0.03	<u>0.01</u> 0.08-0.00	b.d.	n.d.	0.11 0.08-0.13	0.11 0.00- 0.21	0.05 0.02- 0.07
Zn	b.d.	<u>0.11</u> 0.18-0.03	<u>0.12</u> 0.19-0.04	0.03	n.d.	0.05 0.05-0.05	0.04 0.03- 0.04	0.02 0.00- 0.08
Cd	<u>0.09</u> 0.09-0.09	<u>0.11</u> 0.15-0.07	<u>0.00</u> 0.09-0.00	0.09	n.d.	0.09 0.09-0.09	0.07 0.06- 0.08	0.01 0.00- 0.06
S	<u>26.01</u> 26.25- 25.76	<u>24.86</u> 25.34- 24.53	25.76 26.44- 24.22	24.38	26.26	34.74 34.55- 34.93	33.97 33.28- 34.66	32.21 31.37- 32.63
Bi	<u>0.11</u> 0.12-0.10	0.11 0.21-0.00	<u>0.12</u> 0.20-0.00	0.05	n.d.	0.06 0.01-0.11	0.17 0.11- 0.22	0.11 0.05- 0.21
Total	<u>99.31</u> 99.63- 98.99	<u>98.89</u> 99.83- 98.01	<u>101.73</u> 102.46- 98.00	98.07	100.43	100.26 100.17- 100.34	98.56 97.54- 99.57	98.37 97.14- 99.18

Table 3. Compositional variation (wt.%) of Cu-Fe sulfides from Kovdor massif Таблица 3. Вариации состава сульфидов медли и железа из Ковдорского массива (мас.%)

1 – bornite intergrowth with stoichiometric chalcopyrite, 2 – bornite lamellas of exsolution structures with iss and hauletite, 3 – bornite grains without visible relationship with chalcopyrite and ISS, 4 – bornite grain associated with rustenburgite, 5 – bornite rims around chalcopyrite (Rudashevsky et al., 2004), 6 – chalcopyrite overgrowth around bornite, 7 – chalcopyrite intergrowth with bornite 8 – ISS part of exsolution structures. n.d. – not determined, b.d. – below detection limit

Based on these observations we can conclude that bornite-ISS exsolution process took place at a 380-400 °C. The primary bornite began to crystallize at a higher temperature and continued to form at a lower temperature (at least up to 350 °C). According to pyrrhotite-pyrite and pyritechalcopyrite geothermometers and distribution of Co (up 0.05 to 0.2 wt.%) between coexisting pyrrhotite-pyrite and pyrite-chalcopyrite (Bezmen et al., 1978) the crystallization temperature of pyrrhotite and chalcopyrite later generations, and Ag mineralization was calculated near 200 °C. This is consistent with the calculated temperature for Ag-bearing sulphide association from Guly carbonatites – 150 - 350°C (Sorokhtina et al., 2019). Thus the change of redox conditions (Ivanyuk et al., 2018), decrease in temperature and increase in activity Cu, Sn, As, Bi, Te and apparently Cl in initial sulfide Fe-Ni melt separated from alkaline-ultramafic melt the mineral of noble metals are formed. The most recent Ag phases were formed at the hydrothermal stages of transformation Cu-Fe-Ni sulfides of carbonatite series rocks.

Conclusions

Our study suggest that the crystallization of PGE, Au and Ag minerals is genetically related to the introduction of alkaline-ultrabasic melt and separation of the primary sulfide melt, enriched with these elements at the carbonatite stage formation of the rocks.

The highest contents of noble metal accumulated in sulphide concentrates of magnetite bearing phoscorites and carbonatites of the middle stage formation.

Pyrrhotite, bornite, chalcopyrite are the most common among sulphides of carbonatites and apparently the major sources of noble metals.

The temperature of bornite-chalcopyrite-PGE assemblage is close to 400°C, but the pyrrhotite-chalcopyrite-pyrite with Ag-phases to 200°C.

According to relationships of noble metal phases and change of redox conditions, decrease in temperature and increase in activity Cu in initial sulfide Fe-Ni melt separated from alkaline-ultramafic melt the mineral of noble metals are formed.

The Russian Foundation for Basic Research supports this research (grant 18-05-00590)

REFERENCES

Barkov A. Y., Martin R. F., Poirier G., Yakovlev Y. N. The taimyrite-tatyanaite series and zoning in intermetallic compounds of Pt, Pd, cu, and Sn from Noril'sk, Siberia, Russia // Can. Min. 2000. 38. 599-609.

Bezmen N.I., Eremin N.I., Nazarauli I.G., Pozdnyakova N.V., Sergeeva N.E. Pyrite-chalcopyrite geothermometer: cobalt distribution. // Geochemical Int. 15. 2. 21-29.

Gavrilenko B.V., Bakushkin E.M., Balaganskaya E.G., Efimov A.A., Korchagin A.U., Skiba V.I., Shpachenko A.K., Grokhovskaya T.L. Noble metals in rocks and ores of Intrusive complexes of the Kola region // ZVMO. 2002a. 131. 1. 9-18. (in Russ.).

**Gavrilenko B.V., Shpachenko A.K., Skiba V.I., Balaganskaya E.G., Vursiy G.L.** Noble metals allocation in rocks, ores and flotation concentrates in apatite intrusive complexes of the Karelia-Kola region /Apatity. KSC RAS. 2002b. Geology and mineral resources of Kola Peninsula. V. 2. Mineral resources, mineralogy, petrology, geophysics. 48-63. (in Russ.).

Ivannikov V.V., Krasnova, N.I., H. E. Philipov N.B., Putintseva E.V., Bogachev V.A. On the formation of the PGE mineralization Phalaborwa type in carbonatite massifs of the Kola Peninsula // DAN. 1996. 351. 5. 659-660. (in Russ.).

Ivanyuk G.Y., Pakhomovsky Y.A., Panikorovskii T.L., Mikhailova J.A., Kalashnikov A.O., Bazai A.V., Yakovenchuk V.N., Konopleva N.G., Goryainov P.M. Three-D mineralogical mapping of the Kovdor phoscoritecarbonatite complex, NW Russia: II. Sulfides. // Minerals. 2018. 8(7). 292.

Ivanyuk G.Y., Yakovenchuk V.N., Pakhomovsky Y.A. Kovdor / Apatity. Minerals of Laplandia. 2002. 326.

Konopleva N.G., Pakhomovsky Y.A., Bazai A.V., Kalashnikov A. ., Korchak Yu.A., Yakovenchuk V. ., Ivanyuk G.Y. Scattered noble metal mineralization in rocks of Kovdor massif // Proceedings of the VII Russian Fersman scientific session. Apatity. 2010. 56 – 59. (in Russ.).

**Petrov S.V., Martynova A.A., Shelukhina Y.S** Noble metal minerals in carbonatites of Kovdor massif // Magmatism of the Earth and related strategic metal deposits. Moscow. GEOKHI RAS. 2018. 237-239.

**Putintseva E.V., Petrov S.V., Philipov N.B.** Noble metals in products of processing of ores of Kovdor Deposit // Ore processing. 1997. 5. 22-25. (in Russ.).

**Putintseva E.V., Distler V.V., Petrov S.V., Kraplya E.A., Sluzenikin S.F., Philipov N.B.** New data about precious metals mineralization of alkaline complexes of Karelian-Kola region // Carbonatites of Kola Peninsula. SPbSu. 1999. 97-98. (in Russ.).

**Rudashevsky N.S., Knauf V.V., Krasnova, N.I., Rudashevsky V.N.** Platinum-metal and gold-silver mineralization in ores and carbonatites of alkaline-ultrabasic complex (Kovdorsky massif, Russia) // ZVMO 1995. №5. 1-15. (in Russ.).

Rudashevsky N.S., Kretser Yu.L., Rudashevsky V.N., Sukharzhevskaya E.A. (2004) A review and comparison of PGE, noble metal and sulphide mineralization in phoscorites and carbonatites from Kovdor and Phalaborwa. /

Phoscorites and Carbonatites from Mantle to Mine. The Key Example of the Kola Alkaline Province. (Wall F. Zaitsev A.N. Eds). UK. London. Mineralogical Society. 10. 375-406.

Shpachenko A. K., Neradovsky Yu. N., Savchenko E. E. Argentopentlandite in the bedrock of the Kovdor massif // Proceedings of the VII Russian Fersman scientific session. Apatity. 2010. 115-117. (in Russ.).

**Sokolov S.V.** Formation temperatures and temperature facies of carbonatites from the alkaline ultramafic complexes // Geochem. Int., 1996, no. 1, pp. 13–18.

**Sokolov S.V.** The Formation Conditions of Laburtsovite Group Minerals in the Kovdor Massif, Kola Peninsula // Geology of Ore Deposits. 2014. 56. 8. 671–674.

Sorokhtina N.V., Kogarko L.N., Zaitsev V.A., Kononkova N.N., Asavin A.M. Sulfide mineralization in the carbonatites and phoscorites of the Guli massif, Polar Siberia, and their noble-metal potential // Geoch. Int. 2019. 57 (11). 1125–1146.

Spiridonov E.M., Kulagov E.A., Serova A.A., Kulikova I.M., Korotaeva N.N., Sereda E.V., Tushentsova I.N., Belyakov S.N., Zhukov N.N. Genetic Pd, Pt, Au, Ag, Rh mineralogy in Noril'sk sulfide ores // Geology of Ore Deposits. 2015. 57. 5. 402-432.

Sugaki A Studies on the Join Cu5FeS4-CuFeS2-x as Geothermometer.// Journal of Japan Assoc. Min. Petr. Econ. Geol. 1965, 53. 1–17.

## МЕЖФАЗОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕТРОГЕННЫХ И РУДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СИЛИКАТНО-СОЛЕВЫХ СИСТЕМАХ (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ)

## НАТАЛИЯ И. СУК

# Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область, Россия; sukni@iem.ac.ru

**Резюме.** Представлены результаты экспериментального исследования жидкостной несмесимости в щелочных силикатно-солевых (фосфатных, хлоридных, карбонатных) системах при магматических параметрах (T=1200-1250°C, P=2 kbar). Изучено распределение петрогенных и рудных элементов между несмесимыми фазами. Выявлена высокая эффективность фосфатной экстракции в отношении REE, Ti, Nb, Ta, W, Sn; хлоридной экстракции – в отношении W; карбонатной экстракции – в отношении Sr и Ba. Выявляется зависимость коэффициента разделения Zr ( $K_{Zr}$ ) между силикатным и фосфатным расплавами от исходного состава системы.  $K_{Zr}$  уменьшается с увеличением отношений Ca/(Na+K) и Ca/(Si+Al) и ростом агпаитности ((Na+K)/Al) силикатного расплава. Показано, что накопление REE в карбонатной фазе зависит от исходного состава системы и коррелирует с составом сосуществующего силикатного расплава.  $K_{REE}$  возрастают с уменьшением отношений Ca/(Na+K-Ca).

**Abstract.** The results of an experimental study of liquid immiscibility in alkaline silicate-salt (phosphate, chloride, carbonate) systems at magmatic parameters (T=1200-1250°C, P=2 kbar) are presented. The distribution of petrogenic and ore elements between immiscible phases was studied. High efficiency of phosphate extraction was revealed in relation to REE, Ti, Nb, Ta, W, Sn; chloride extraction – in relation to W; carbonate extraction – in relation to Sr and Ba. The dependence of the separation coefficient Zr ( $K_{Zr}$ ) between silicate and phosphate melts on the initial composition of the system is revealed.  $K_{Zr}$  decreases with an increase in the Ca/(Na+K) and Ca/(Si+Al) ratios and an increase in the agpaiticity ((Na+K)/Al) of the silicate melt. It was shown that REE accumulation in the carbonate phase depends on the initial composition of the system and correlates with the composition of the coexisting silicate melt.  $K_{REE}$  increases with decreasing of Ca/(Na+K) and Ca/(Si+Al) ratios and an increase in (Al+Si)/(Na+K+Ca).

Экспериментально исследовалась жидкостная несмесимость, возникающая в щелочных силикатно-солевых (фосфатных, хлоридных, карбонатных) системах при магматических параметрах (T=1200-1250°C, P=2 кбар).

Опыты проводились на установке высокого газового давления в сухих условиях и в присутствии воды (12 мас.% от навески). Составы модельных систем задавались смесями природных минералов (нефелина, альбита, диопсида, калиевого полевого шпата, апатита) и солей NaPO<sub>3</sub>, NaCl Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>±CaCO<sub>3</sub>. Рудные компоненты добавлялись в виде оксидов редкоземельных элементов, Ti, Zr, Nb, Ta, а также Na<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> и Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>. Полученные образцы анализировались на рентгеновском микроанализаторе Camebax (Cameca, Франция) с энергодисперсионным спектрометром Link AN-10000 (Oxford Instruments, Англия).

В изученных системах установлены широкие области расслоения на две несмешивающиеся жидкие фазы – силикатный и щелочно-солевой расплавы, которые образуют либо капли одного расплава в другом, либо выделяются в виде слоя с четкой фазовой границей между расплавами. Изучено распределение петрогенных и рудных элементов между несмесимыми фазами. Показано, что солевая экстракция элементов имеет избирательный характер. Рассмотрим изученные системы.

### СИЛИКАТНО-ФОСФАТНЫЕ СИСТЕМЫ

Эксперименты, проведенные в сухих и водосодержащих системах, демонстрируют инверсию плотностей: растворение флюида в фосфатном расплаве приводит к уменьшению его удельного веса по сравнению с силикатным расплавом, в результате чего наблюдается «всплывание» солевого расплава, который в этом случае располагается в верхней части образца (рис. 1).

Составы сосуществующих жидкостей хорошо иллюстрируются диаграммой в координатах (Na<sub>2</sub>O + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – SiO<sub>2</sub>. На рис. 2 приводятся области жидкостной несмесимости расплавов для различных изученных систем (Сук, 1993). Приведенные данные отражают сужение области жидкостного расслаивания при добавлении к щелочному

расплаву CaO и MgO в составе диопсида, что свидетельствует о возрастании взаимной растворимости фосфатного и алюмосиликатного расплавов (рис. 2a, в) и согласуется с данными (Делицына и др., 1989). Такая же тенденция наблюдается и при добавлении в систему первых процентов TiO<sub>2</sub> (рис. 2б). Наблюдается закономерное изменение составов сосуществующих расплавов: чем больше солевого компонента содержит система, тем более кислый состав имеет отщепляемая силикатная фаза.



Рис. 1. Жидкостная несмесимость в силикатно-фосфатной системе с образованием слоев: а – под давлением воды; b – в сухой системе. I – силикатный расплав, II – фосфатный расплав
Fig. 1. Liquid immiscibility in silicate-phosphate system with forming layers: a – under water pressure; b – in dry system. I – silicate melt, II – phosphate melt



Рис. 2. Область жидкостной несмесимости в системах: a – альбит – апатит – NaPO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O; б – альбит – апатит – TiO<sub>2</sub> – NaPO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O; в – альбит – диопсид – NaPO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O по экспериментальным данным при T=1250°C, P=2 кбар (мас.%). 1, 2 – составы сосуществующих расплавов Fig. 2. The region of liquid immiscibility in the systems: a – albite – apatite – NaPO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O; b – albite – apatite – TiO<sub>2</sub> – NaPO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O; c – albite – diopside – NaPO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O according to experimental data at

 $T=1250^{\circ}C$ , P=2 kbar (wt. %). 1, 2 – compositions of coexisting melts

В результате происходит разделение элементов между фазами, при этом Ca, Mg, Na концентрируются в фосфатном расплаве.

В системах SiO<sub>2</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Na<sub>2</sub>O – K<sub>2</sub>O – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> фосфатный расплав обогащается глиноземом (Сук, 1991, 2019, Suk, 2019). Коэффициент разделения (K=  $C_{Al2O3}^{\phi}/C_{Al2O3}^{c>1}$ ), в зависимости от состава системы варьирует от 1.1 до 13.6.



Рис. 3. Зависимость коэффициента разделения алюминия (K<sub>Al</sub>) от (Ca+Mg)/(Na+K) и (Ca+Mg)/(Si+Al) силикатного расплава

Fig. 3. The dependence of the partition coefficient of aluminum ( $K_{Al}$ ) on (Ca+Mg)/(Na+K) and (Ca+Mg)/(Si+Al) of silicate melt

Добавление в систему Ca, Mg и Ti способствует перераспределению Al в силикатную жидкость (K=C<sub>Al2O3</sub><sup>ф</sup>/C<sub>Al2O3</sub><sup>c</sup><1). Коэффициент разделения в зависимости от состава системы варьирует от 0.98 до 0.1. Таким образом, выявляется зависимость коэффициента разделения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> между силикатным и фосфатным расплавами от исходного состава системы, который коррелирует с составами образующихся несмешивающихся фаз. Коэффициенты разделения уменьшаются с увеличением отношений (Ca+Mg)/(Na + K) и (Ca+Mg)/(Si+Al) силикатного расплава (рис. 3), а также с ростом агпаитности. Эти зависимости можно описать следующими уравнениями:

 $K_{Al}=\exp(1.28687(\pm 0.044) - 20.01268(\pm 1.578)*X)$ , где X=(Ca+Mg)/(Na+K), а погрешность оценки  $K_{Al}$  этим уравнением составляет  $E_x=0.053$ ;

K<sub>Al</sub>=exp(1.57304(±0.041) – 119.42(±11.374)\*X), где X=(Ca+Mg)/(Si+Al), E<sub>x</sub>=0.078.

Эти уравнения хорошо работают при значимых содержаниях CaO и MgO, до K<sub>Al</sub>≈5.

Концентрация  $Al_2O_3$  в силикатной жидкости сопровождается увеличением относительного содержания в ней  $Na_2O$  и некоторым снижением количества  $SiO_2$ . Такой характер разделения, по-видимому, связан со структурной позицией Al в сосуществующих расплавах: в силикатном расплаве Al, замещая Si в кремнекислородном тетраэдре, находится в четверной координации, а в фосфатном расплаве он также присутствует и в шестерной (Делицына, Делицын, 1991).

В калийсодержащих системах наблюдается закономерное разделение К и Na между сосуществующими расслоенными фазами (Сук, 1991). При расслаивании исходного расплава на силикатную и фосфатную составляющие (в системах  $SiO_2 - Al_2O_3 - Na_2O - K_2O - P_2O_5$ , когда  $K=C_{Al2O3}^{\phi}/C_{Al2O3}^{c}>1$ ) происходит концентрация К и Na в фосфатном расплаве ( $K=C_{Na2O}^{\phi}/C_{Na2O}^{c}$  и  $K=C_{K2O}^{\phi}/C_{K2O}^{c}>1$ ). В системах, содержащих Ca, Mg и Ti, где  $K=C_{Al2O3}^{\phi}/C_{Al2O3}^{c}<1$ , калий преимущественно переходит в алюмосиликатную жидкость (с коэффициентом разделения  $K=C_{K2O}^{\phi}/C_{K2O}^{c}<1$ ), а Na – в фосфатную, где  $K=C_{Na2O}^{\phi}/C_{Na2O}^{c}>1$ . Таким образом, натрий во всех случаях преимущественно концентрируется в фосфатном расплаве, а характер разделения калия зависит от исходного состава системы, который коррелирует с составами образующихся несмешивающихся фаз. Коэффициенты разделения уменьшаются с увеличением отношений (Ca+Mg)/(Na+K) и (Ca+Mg)/(Si+Al) силикатного расплава (рис. 4), а также с ростом агпаитности. Эти зависимости можно описать следующими уравнениями:

 $K_{K}$ =35.75413(±5,047)\*exp[X/(-0.01296)(±0.001)]+0.4748(±0.170), где X=(Ca+Mg)/(Na+K), E<sub>x</sub>=0.411;  $K_{K}$ =8.31295(±0.561)\*exp[X/(-0.0043)(±0.0007)]+0.68958(±0.248), где X=(Ca+Mg)/(Si+Al), E<sub>x</sub>=0.176. Эти уравнения применимы при значимых содержаниях CaO и MgO, до K<sub>K</sub>≈5.



Рис. 4. Зависимость коэффициента разделения калия (K<sub>K</sub>) от (Ca+Mg)/(Na+K) и (Ca+Mg)/(Si+Al) силикатного расплава

Fig. 4. The dependence of the partition coefficient of potassium (K<sub>K</sub>) on (Ca+Mg)/(Na+K) and (Ca+Mg)/(Si+Al) of silicate melt



Рис. 5. Распределение вольфрама и кремния между силикатным и фосфатным расплавами при T=1100 и 1250°C и P=2 кбар (ат. %). 1 – исходные составы образцов, 2 – составы расслоенных фаз Fig. 5. The distribution of tungsten and silicon between silicate and phosphate melts at T=1100 and 1250°C and P=2 kbar (at.%). 1 – initial compositions of samples, 2 – compositions of layered phases

Изучение распределения вольфрама и олова между расслоенными фазами проводилось при T=1100 и 1250°C и P=2 кбар в присутствии воды (12 мас.% от массы навески). Результаты показывают, что фосфатный расплав отличается более высокими содержаниями W (рис. 5), чем силикатный (Сук, 1997). Коэффициент разделения W в зависимости от исходного состава системы варьирует от 7.7 до 28.8.

В распределении Sn между фазами наблюдаемая контрастность не такая резкая, как в случае W: коэффициент разделения К=C<sub>SnO2</sub><sup>фосф.</sup>/C<sub>SnO2</sub><sup>сил.</sup> составляет 1.36-4.63.

Исследование поведения титана в расслаивающихся силикатно-фосфатных системах при T=1250°C, P=2 кбар в «сухих» и водосодержащих системах показывает преимущественное извлечение титана в фосфатный расплав (рис. 6). По экспериментальным данным K=C<sub>TiO2</sub>¢/C<sub>TiO2</sub><sup>c</sup> составляет 2-3.4, что подтверждает тесную парагенетическую связь фосфора с титаном.

Данные по распределению редкоземельных элементов между несмешивающимися силикатной и фосфатной фазами при T=1250°C, P=2 кбар показывают, что редкие земли



Рис. 6. Распределение титана и кремния между силикатным и фосфатным расплавами при T=1250°C, P=2 кбар (ат. %). 1 – исходные составы образцов, 2 – составы расслоенных фаз Fig. 6. The distribution of titanium and silicon between silicate and phosphate melts at T=1250°C, P=2 kbar (at. %). 1 – initial compositions of samples, 2 – compositions of layered phases



Рис. 7. Распределение редкоземельных элементов (а) и ниобия и тантала (б) между силикатной и фосфатной фазами при T=1250°C, P=2 кбар (масс. %)
Fig. 7. The distribution of rare-earth elements (a) and niobium, tantalum (b) between silicate and phosphate phases at T=1250°C, P=2 kbar (wt%)

(La, Ce) концентрируются в фосфатном расплаве (рис. 7a) (Сук, 1997). При этом их коэффициенты разделения ( $K=C_{REE}^{\phi oc\phi}/C_{REE}^{cun}$ ) много больше единицы. Распределение ниобия и тантала изучалось в «сухой» системе Ab – Di – NaPO<sub>3</sub> – Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при T=1250°C, P=2 кбар. Результаты экспериментов показывают, что ниобий и тантал преимущественно концентрируются в фосфатной фазе (рис. 7б), коэффициенты их разделения ( $K=C^{\phi oc\phi}/C^{cun}$ ) всегда больше единицы (Suk, 1998a): для Nb – от 4 и выше, для Ta – 1.8-3.1.

Распределение циркония изучалось в «сухой» системе Ab – Di – NaPO<sub>3</sub> – ZrO<sub>2</sub> при T=1250°C, P=2 кбар при различных соотношениях минералов в исходной шихте. Выявляется зависимость коэффициента разделения Zr между силикатным и фосфатным расплавами от исходного состава системы, который коррелирует с составами образующихся несмешивающихся фаз. Коэффициенты разделения ( $K_{Zr}=C_{Zr}^{\phi oc\phi}/C_{Zr}^{c \mu n}$ ) варьируют от 2.15 до 0.76, уменьшаясь с увеличением отношений Ca/(Na+K) и Ca/(Si+Al) и ростом аглаитности

((Na+K)/Al) силикатного расплава. Эти зависимости можно описать следующими уравнениями (Сук, 2017):

 $K_{Zr}$ = 2.84376(±0.236) – 37.06152(±6.618)\*X, где X = Ca/(Na+K), а погрешность оценки  $K_{Zr}$  этим уравнением составляет  $E_x$ =0.154;

К<sub>Zr</sub>= 2.7646(±0.136) – 138.78862(±15.063)\*Х, где Х = Са/(Si+Al), а Е<sub>x</sub>=0.094.

### СИЛИКАТНО-ХЛОРИДНЫЕ СИСТЕМЫ

В результате экспериментов систематически устанавливалось разделение исходных расплавов на две жидкости – силикатную и солевую (хлоридную).

В силикатно-хлоридных системах при 1200°С и 2 кбар наблюдается высокая эффективность хлоридной экстракции в отношении вольфрама, так что он практически полностью переходит в расплав NaCl. В хлоридной фазе NaCl устанавливается неоднородность распределения вольфрама. В ней наблюдаются обособления, обогащенные вольфрамом (до 22-24 мас. % WO<sub>3</sub> (4-4.5 ат. % W) в случае системы Ab – NaCl – Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>), что, по-видимому, связано с процессами кристаллизации его минералов. Это подтверждается обнаружением в солевом слое силикатно-хлоридных систем с диопсидом (Ab – Di – NaCl – Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>), то есть при наличии кальция, зерен изометричной формы состава (0.05-0.03)Na<sub>2</sub>O\*(0.95-0.97)CaO\*WO<sub>3</sub>, что соответствует шеелиту (CaWO<sub>4</sub>) с небольшой примесью натрия.

Исключительная эффективность хлоридных расплавов в отношении экстракции вольфрама объясняется, по-видимому, образованием в них хлоридных комплексов с вольфрамом, характеризуемых следующим рядом их соединений со щелочными металлами: Na<sub>2</sub>[WCl<sub>8</sub>] – Na<sub>2</sub>[WCl<sub>6</sub>O] – Na<sub>2</sub>[WCl<sub>4</sub>O<sub>2</sub>] – Na<sub>2</sub>[WCl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>].

Ті и Zr, практически не экстрагируются из алюмосиликатных расплавов хлоридными расплавами (T=1250°C и P=2 кбар).

В силикатно-хлоридных системах (T=1250°C и P=2 кбар) редкоземельные элементы (La, Ce), ниобий и тантал преимущественно концентрируются в силикатном расплаве. Солевая составляющая (NaCl) этих элементов не содержит, что соответствует оценкам баланса масс.

Таким образом, эксперименты показывают, что хлоридная экстракция металлов, как любая другая солевая экстракция, имеет избирательный характер. Полученные результаты свидетельствуют о том, что титан, цирконий, редкие земли, ниобий и тантал практически не экстрагируются из алюмосиликатных расплавов хлоридными расплавами: их содержания несколько возрастают в алюмосиликатных расплавах соответственно с выносом в хлоридные фазы хлора и натрия. Из полученных данных следует, что хлоридный перенос этих элементов в развитии магматических комплексов практически не играет роли. В то же время исключительно высокая эффективность хлоридной экстракции рудогенных металлов из алюмосиликатных расплавов, что объясняется, по-видимому, образованием в них хлоридных комплексов с вольфрамом.

В целом, хлоридная экстракция металлов представляет собой важную ступень в развитии миграции рудогенных металлов из магматических очагов, определяя развитие рудных месторождений, удаленных от порождающих их магматических очагов и образующихся, например, в осадочных толщах.

## СИЛИКАТНО-КАРБОНАНЫЕ СИСТЕМЫ

Экспериментальное исследование силикатно-карбонатного расслаивания расплавов при T=1100 и 1250°C и P=2 кбар выявило широкую область расщепления исходных силикатнокарбонатных расплавов на две жидкости – силикатную и карбонатную (Маракушев, Сук, 1998; Сук, 2001, 2003). Силикатная фаза закаливается в гомогенное стекло в противоположность карбонатной, которая представляет собой тонкодисперсный микрокристаллический закалочный агрегат. При этом можно наблюдать как отдельные слои расплавов (рис. 8в), так и карбонатные капли в силикатной матрице, или силикатные капли в карбонатной матрице (рис. 8а, б). Отмечаются четкие фазовые границы между расплавами. В ряде случаев можно наблюдать капли одного расплава в капле другого, а также флюидальные текстуры, которые выражаются в расположении шлирообразных выделений карбонатной жидкости вдоль направления течения в силикатном расплаве (рис. 8а, б). Полученные экспериментально взаимоотношения карбонатного и силикатного расплавов моделируют текстурные особенности, наблюдаемые в природных карбонатитовых комплексах (капли одной жидкости в другой, обособление слоев обоих расплавов, флюидальные текстуры, выражающиеся в расположении шлирообразных выделений карбонатной жидкости вдоль направления в силикатном расплавов.



Рис. 8. Жидкостная несмесимость силикатно-карбонатных расплавов при T=1100°C и P=2 кбар Fig. 8. Liquid immiscibility of silicate-carbonate melts at T = 1100°C and P = 2 kbar

Устанавливается неоднородность полученных карбонатных жидкостей, проявляющаяся в разделении карбонатной фазы на щелочную (преимущественно натровую) и щелочноизвестковую (преимущественно кальциевую) фракции.

Изучение распределения редкоземельных элементов между несмешивающимися силикатной и карбонатной фазами в исследуемых нами системах показало, что их коэффициенты разделения зависят от исходного состава системы (Маракушев, Сук, 1998; Сук, 2001, 2003), с которым коррелируют составы сосуществующих карбонатного и силикатного расплавов. Поэтому рассмотрена зависимость коэффициентов разделения этих элементов от состава силикатного расплава. На рис. 9в представлена зависимость коэффициента разделения редкоземельных элементов (K<sub>REE</sub>) от отношения (Al+Si)/(Na+K+Ca) в силикатном расплаве, сосуществующем с карбонатным, для T=1100°C. Наблюдается увеличение К<sub>REE</sub> при возрастании этого отношения, которое в целом отражает соотношение катионовсеткообразователей и катионов-модификаторов в расплаве, а также степень полимеризации расплава, на которую указывал Гамильтон (Hamilton et.al., 1989). Однако более четкая зависимость К<sub>RFE</sub> наблюдается от кальциевости исходной системы (Ca/(Na+K) и Ca/(Si+Al)), с которой коррелирует состав сосуществующего силикатного расплава (рис. 9а, б). При T=1100°C и P=2 кбар в щелочных силикатно-карбонатных системах (где в силикатном расплаве Ca/(Na+K) <0.5, а Ca/(Si+Al) <0.25) легкие редкие земли (La, Ce) накапливаются в карбонатных фазах: коэффициенты их разделения (К=С<sup>REE</sup> карб./С<sup>REE</sup> сил.) больше 1. При этом устанавливается преимущественное их концентрирование в кальциевых разностях карбонатных расплавов, в то время как натровые фракции редких земель практически не содержат. В известковых силикатно-карбонатных системах (где в силикатном расплаве Ca/(Na + K)>0.5, а Ca/(Si+Al)>0.25) наблюдается обратная закономерность: редкие земли концентрируются в силикатном расплаве, который в этих системах содержит также большое количество кальция. Для иттрия, который в данном случае рассматривается в качестве модели тяжелых (HREE) редкоземельных элементов, коэффициенты разделения становятся большими единицы только в системах, где Ca/(Na+K) ниже ~ 0.05, а Ca/(Si+Al) ниже ~ 0.03 (рис. 9 а, б).

Полученные экспериментальные зависимости К<sub>REE</sub> от состава силикатного расплава, сосуществующего с карбонатным, довольно хорошо можно описать полиномом вида y=exp(a+bx). Получены следующие уравнения (Сук, 2017):

1)  $K_{(La,Ce)} = \exp[1.1832(\pm 0.035) - 2.99869(\pm 0.217)*X],$  (1)

где X=Ca/(Na+K), а погрешность оценки коэффициента разделения для легких редкоземельных элементов (K<sub>(La,Ce)</sub>) этим уравнением составляет E<sub>x</sub>=0.047;

(2)

 $K_{Y}=\exp[1.05158(\pm 0.13) - 13.76103(\pm 4.042)*X],$ 

где X=Ca/(Na+K), а погрешность оценки коэффициента разделения для Y, который рассматривается в качестве модели тяжелых (HREE) редкоземельных элементов, этим уравнением составляет E<sub>x</sub>=0.109;

2) $K_{(La,Ce)} = \exp[1.20881(\pm 0.036) - 5.4712(\pm 0.389)*X],$	(3)
где X= Ca/(Si+Al), a E <sub>x</sub> =0.049;	
$K_{Y}=\exp[1.07754(\pm 0.143) - 26.2336(\pm 7.899)*X],$	(4)
где X= Ca/(Si+Al), a E <sub>x</sub> =0.114;	
3) $K_{(La,Ce)} = \exp[-3.48653(\pm 0.381) + 2.58544(\pm 0.230)*X],$	(5)
где X=(Al+Si)/(Na+K+Ca), a E <sub>x</sub> =0.056;	
$K_{Y}=\exp[-6.97843(\pm 4.462)+4.30213(\pm 2.581)*X],$	(6)
где X=(Al+Si)/(Na+K+Ca), a E <sub>x</sub> =0.221.	

Описанные особенности, по-видимому, могут служить одним из критериев рудоносности карбонатитов, сосуществующих с силикатными породами.

Для сравнения полученных данных по распределению редкоземельных элементов между силикатным и карбонатным расплавами на соответствующие графики (рис. 2.4.7) нанесены также экспериментальные данные Гамильтона и др. (Hamilton et.al., 1989) для La, Ce, Yb и Gd (1150oC и 2 кбар) и Векслера и др. (Veksler et.al., 1998) для La и Y (для 965oC и ~940 бар и 1015oC и ~850 бар). Полученные результаты хорошо согласуются.

Выявляется обратная зависимость коэффициента разделения редких земель от температуры: при близких исходных составах систем ее повышение от 1100 до 1250°С ведет к перераспределению РЗЭ в пользу силикатной фазы. При T=1250°С и P=2 кбар наблюдается преимущественное концентрирование редких земель силикатным расплавом: коэффициенты их разделения (K=C<sup>REE</sup><sub>карб</sub>/C<sup>REE</sup><sub>сил</sub>) меньше 1.

Наши экспериментальные результаты при T=1100°C и P=2 кбар по распределению REE между несмешивающимися фазами, в щелочных системах показывающие их концентрацию карбонатными расплавами, позволяют сделать вывод о возможности формирования карбонатитовых месторождений редких земель исключительно в связи с щелочным (агпаитовым) магматизмом.

Nb и Ta в изученных системах концентрируются в силикатном расплаве, а Ba и Sr накапливаются в карбонатных фазах.

Выявленные закономерности избирательной концентрации элементов расплавами различного состава в расслаивающихся силикатно-солевых системах могут использоваться при разработке способов обогащения и извлечения некоторых рудных элементов из соответствующих пород и некондиционных руд, а также при разработке методов переработки боросиликатных и алюмофосфатных стекол, используемых в качестве матриц для иммобилизации радиоактивных отходов.



Рис. 9. Коэффициенты разделения ( $K=C_{kap6}/C_{сил.}$ ) редкоземельных элементов между силикатным и карбонатным расплавами в зависимости от состава сосуществующего силикатного расплава. a – Ca/(Na+K); б – Ca/(Si+Al) и в – (Al+Si)/(Na+K+Ca) в силикатном расплаве. Наши данные: 1 – La, 2 – Ce, 3 – Y (при T=1100°C и P=2 кбар); литературные данные: 4 – La, 5 – Y (Veksler et.al., 1998; для 965°C и ~940 бар и 1015°C и ~850 бар); 6 – La, 7 – Ce, 8 – Yb, 9 – Gd (Hamilton et.al., 1989; для 1150°C и 2 кбар)

Fig. 9. The partition coefficients ( $K = C_{carb}/C_{Sil.}$ ) of rare-earth elements between silicate and carbonate melts, depending on the composition of the coexisting silicate melt. a - Ca/(Na+K); b - Ca/(Si+Al) and B - (Al+Si)/(Na+K+Ca) in silicate melt. Our data: 1 - La, 2 - Ce, 3 - Y (at T=1100°C and P=2 kbar); reference data: 4 - La, 5 - Y (Veksler et.al., 1998; for 965°C and ~940 bar and 1015°C and ~850 bar); 6 - La, 7 - Ce, 8 - Yb, 9 - Gd (Hamilton et.al., 1989; for 1150°C and 2 kbar)

### выводы

1. В расслаивающихся силикатно-солевых системах выявлена избирательная концентрация ряда рудных элементов в зависимости от типа соли. Выявлена высокая эффективность фосфатной экстракции в отношении REE, Ti, Nb, Ta, W, Sn; хлоридной экстракции – в отношении W; карбонатной экстракции – в отношении Sr и Ba.

2. Выявляется зависимость коэффициента разделения Zr между силикатным и фосфатным расплавами от исходного состава системы, который коррелирует с составами образующихся несмешивающихся фаз. Коэффициенты разделения ( $K_{Zr}=C_{Zr}^{\phi oc\phi}/C_{Zr}^{cun.}$ ) варьируют от 2.15 до 0.76, уменьшаясь с увеличением отношений Ca/(Na+K) и Ca/(Si+Al) и ростом агпаитности ((Na+K)/Al) силикатного расплава.

3. Показано, что накопление REE в карбонатной фазе зависит от исходного состава системы и коррелирует с составом сосуществующего силикатного расплава. При этом K<sub>REE</sub> (K=C<sup>REE</sup><sub>карб</sub>/C<sup>REE</sup><sub>сил.</sub>) возрастают с уменьшением отношений Ca/(Na+K) и Ca/(Si+Al) и увеличением (Al+Si)/(Na+K+Ca).

ЛИТЕРАТУРА

Делицына Л.В., Делицын Л.М., Павлов Е.Г. и др. Несмесимость жидких фаз в системе Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F – SiO<sub>2</sub> – NaF – CaO – MgO и ее значение в генезисе апатитовых руд. Докл. АН СССР. 1989. Т. 305. № 1. С. 162-166.

Делицына Л.В., Делицын Л.М. Несмесимость жидких фаз в системе Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F – SiO<sub>2</sub> – NaF – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ее значение в генезисе апатитовых месторождений. Докл. АН СССР. 1991. Т. 317. № 4. С. 963-967.

**Маракушев А.А., Сук Н.И.** Карбонатно-силикатное магматическое расслаивание и проблема генезиса карбонатитов. Докл. АН. 1998. Т.360. N 5. С. 681-684.

Сук Н.И. Экспериментальные исследования жидкостной несмесимости фосфорсодержащих фельдшпатоидных расплавов. Докл. АН СССР. 1991. Т. 316. N 6. С. 1461-1464.

Сук Н.И. Жидкостная несмесимость в фосфорсодержащих расплавах в связи с генезисом апатитовых месторождений (экспериментальные исследования). Петрология. 1993. Т. 1. N 3. С. 282-291.

Сук Н.И. Поведение рудных элементов (W, Sn, Ti и Zr) в расслаивающихся силикатно-солевых системах. Петрология, 1997. Т. 5. N 1. C. 23-31.

Сук Н.И. Экспериментальное исследование несмесимости силикатно-карбонатных систем. Петрология. 2001. Т. 9. N 5. C. 547-558.

Сук Н.И. Экспериментальное исследование карбонатно-силикатной несмесимости в связи с образованием барий-стронциевых карбонатитов. Петрология. 2003. Т. 11. № 4. С. 443-448.

Сук Н.И. Жидкостная несмесимость в щелочных магматических системах. 2017. М.: «КДУ», «Университетская книга». 238 с.

Сук Н.И. Межфазовое распределение элементов в силикатно-фосфатных системах. Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва, 16-17 апреля 2019 года. ГЕОХИ РАН. Москва. 2019. С. 84-88.

Hamilton D.L., Bedson P., Esson J. The behaviour of trace elements in the evolution of carbonatites. In "Carbonatites. Genesis and evolution". Bell K., Ed., London: Unwyn Hyman, 1989, P. 405-427.

**Suk N.I.** Interphase distribution of elements in silicate-phosphate systems. Experiment in GeoSciences. 2019. V. 25. N 1. P. 157-160.

**Veksler I.V., Petibon C., Jenner G.A., Dorfman A.M., Dingwell D.B**. Trace Element Partitioning in Immiscible Silicate-Carbonate Liquid Systems: an Initial Experimental Study Using a Centrifuge Autoclave. Journal of Petrology. 1998. V. 39. N 11&12. P. 2095-2104.

## ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И МЕХАНИЗМЫ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ГРУМАТИТА, РЕВДИТА, МЕГАЦИКЛИТА, ИНТЕРСИЛИТА И АСТРОФИЛЛИТА ВО ВЗАИМОСВЯЗИ С АССОЦИИРУЮЩИМИ МИНЕРАЛАМИ ЩЕЛОЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ

### НАТАЛИЯ А. ЯМНОВА

### Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Геологический факультет, 119992 Россия; natalia-yamnova@yandex.ru

**Резюме.** Кристаллохимический анализ силикатов грумантита, ревдита, мегациклита, интерсилита, астрофиллита и минералов с близкими структурно-химическими характеристиками установил подобие грумантита и уссингита, мегациклита и егоровита, интерсилита и палыгорскитоподобных минералов, астрофиллита и минералов астрофиллитовой группы. Сходство в расположении Si,O-колец, Si,O-цепочек и Na-октаэдрических мотивов в мегациклите и егоровите, так же, как и присутствие калия в мегациклите, указывает на возможные механизмы структурных трансформаций. Отличие интерсилита от палыгорскита заключается в наличии дополнительных тетраэдров с полярной ориентацией вершин. Характерной чертой интерсилита и минералов палыгорскитовой группы является гетерополиэдрический каркас, образованный [ $T_{\infty \infty} O_{\infty} T_{\infty \infty}$ ]-модулями, каналы которого заполнены крупными целочными катионами и молекулами воды.

**Abstract.** The comparative crystal chemical analysis of the silicates grumantite, revdite, megacyclite, intersilite, astrophyllite and minerals with close structural and chemical characteristics established structural similarity of grumantite and ussingite, megacyclite and egorovite, intersilite and palygorskite-group minerals, astrophyllite and astrophyllite-group minerals. The similar positions of Si-O-rings, Si-O-chains and Na-octahedral motives in the megacyclite and the egorovite structures as well as existence of potassium in the megacyclite, allows possible mechanisms of the structural transformation. The structure difference of the intersilite and the palygorskite-group minerals is the presence of an additional tetrahedron with polar orientation of apical vertexes in the intersilite structure. The heteropolyhedral framework constructed of  $[T_{\infty\infty}O_{\infty}T_{\infty\infty}]$  modules with large alkaline cations and water molecules in the channels is the specific feature of the intersilite as well as the palygorskite-group minerals.

### Введение

Исследованные силикаты обнаружены А.П. Хомяковым в щелочных массивах Кольского полуострова – ультраагпаитовых пегматитах и гидротермалитах, – новом типе пегматоидных образований, пересыщенных щелочными, летучими и редкими элементами. Na[Si<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(OH)]·H<sub>2</sub>O **Na-силикаты** грумантит И ревдит  $Na_{16}[Si_4O_6(OH)_5]_2$ [Si<sub>8</sub>O<sub>15</sub>(OH)<sub>6</sub>](OH)<sub>10</sub>·28H<sub>2</sub>O, также как и преимущественно натриевый титано-ниобо-силикат интерсилит (Na<sub>0.8</sub>K<sub>0.75</sub>)Na<sub>5</sub>Mn<sup>2+</sup>(Ti<sub>0.75</sub>Nb<sub>0.25</sub>)[Si<sub>10</sub>O<sub>24</sub>(OH)](O,OH)(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, обнаружены в пегматитах и гидротермалитах Ловозерского массива, а Na- и К-силикат мегациклит  $Na_{16}K_{2}[Si_{18}O_{36}(OH)_{18}] \cdot 38H_{2}O$ , как и оба астрофиллитовых минерала – в пегматоидных породах Хибинского массива. Кристаллические структуры грумантита (Ямнова и др., 1989), ревдита (Расцветаева и др., 1992), мегациклита (Ямнова и др., 1992), интерсилита (Ямнова и др., 1996) и астрофиллитов (Ямнова и др., 1996, Shi et al., 1998) решены методом рентгеноструктурного анализа на монокристальных образцах.

### Особенности строения грумантита в сравнении с уссингитом, макатитом и канемитом

Грумантит Na[Si<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(OH)]·H<sub>2</sub>O встречен в прожилках уссингита Na<sub>2</sub>[AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>(OH)] – алюмосиликата с максимальным коэффициентом агпаитности (Na/Al=2/1), который является характерным породообразующим минералом образований данного района. В структуре грумантита (рисунок 1) основой является «разорванный» каркас, образованный спиралеобразными цепочками с периодом в 4 тетраэдра. В полостях каркаса формируются сквозные вдоль [001] каналы двух типов: пустые – с четырехугольным и заполненные – с восьмиугольным сечением. В широких каналах второго типа расположены атомы Na в центрах пятивершинников и молекулы воды. В этих же каналах локализованы водородные связи, образованные с участием OH-групп в висячих вершинах Si-тетраэдров и молекул воды.


б

а

В

Рис. 1. Структура грумантита Na[Si<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(OH)]·H<sub>2</sub>O в проекции на плоскость (001): (а) «разорванный» каркас; (б) катионная подрешетка каркаса со сквозными вдоль [001] каналами двух типов: (I) 4-членными кольцами; (II) 8-членными кольцами; (в) расположение атомов Na и молекул H<sub>2</sub>O в широких каналах

Fig. 1. The (001)-projection of grumantite structure Na[Si<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(OH)]·H<sub>2</sub>O: (a) «interrupted» framework;
(б) cationic framework subcell with two types of through channels: (I) 4-rings; (II) 8-rings;
(в) Na-atoms and H<sub>2</sub>O-molecules in the (II)-type channels

Каркас из Si-тетраэдров состава {[Si2O<sub>4</sub>(OH)]–} $\infty$ 3 является нетипичной формой для кремнекислородного радикала с отношением Si/O=2/5, характерным для кремнекислородных слоев. Близкий по конфигурации с грумантитом каркас присутствует в структуре уссингита Na<sub>2</sub>[AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>(OH)] (Rossi et al., 1974), в ассоциации с которым был обнаружен грумантит. Каркас уссингита (рисунок 2) образован вытянутыми вдоль оси с зигзагообразными цепочками с периодом в 4 тетраэдра с чередованием трех Si- и одного Al-тетраэдров. Соседние вдоль горизонтальных осей *a* и *b* цепочки, связываясь по мостиковым О-вершинам, формируют кольца из 4-х, 6-ти и 8-ми тетраэдров. В результате возникают сквозные вдоль [110] каналы с сечениями трех типов: четырех-, шести- и восьмиугольным. Как и в случае грумантита, первый тип каналов остается пустым, в остальных – размещаются атомы Na двух сортов, образующих кластеры из связанных попарно по общему ребру пяти- и шестивершинников.



В обеих структурах выделяются схожие фрагменты каркаса – ленты из тетраэдров, вытянутые вдоль оси *b* в структуре уссингита и вдоль диагоналей граней *ac* и *bc* – грумантита (рисунок 3а,б). В уссингите лента образована из двух переплетенных цепочек

батиситового типа с чередованием пар Si–Si- и Al–Si-тетраэдров. В грумантите ленты формируются в результате пересечения двух независимых искаженных батиситоподобных цепочек, вытянутых в направлениях [101] и [011]. В результате создаются блоки с более прочными связями и ослабленными – между соседними блоками.



Рис. 3. Ленты из Si-, Al- и Si-тетраэдров в структурах: (а) уссингита Na<sub>2</sub>[AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>(OH)] в проекции *xy*; (б) грумантита Na[Si<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(OH)]·H<sub>2</sub>O в диагональном ракурсе. Пунктиром обозначены области с наименее прочными связями

Fig. 3. Si-,Al-tetrahedral and Si-tetrahedral chains in the ussingite (a) and grumantite (6) structures. Dashed lines indicate areas with loose bonds

Структура уссингита, по данным (Williams & Weller, 2012), остается устойчивой до 875К, что, по мнению авторов, связано с упорядочением атомов Al и Si по тетраэдрическим позициям. Данный температурный барьер является точкой фазового перехода и для грумантита. Как отмечено в (Хомяков и др., 1987), после прокаливания грумантита при 600°С (~873К) и последующей обработки водой образуется продукт, идентичный по дебаеграмме канемиту Na[Si<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(OH)]·3H<sub>2</sub>O (Garvie et al., 1999), который, согласно (Beneke & Lagali, 1977), также образуется после прокаливания и насыщения водой макатита Na<sub>2</sub>[Si<sub>4</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>2</sub>]·4H<sub>2</sub>O (Annehed, Faelth & Lincoln, 1982). Данные переходы обусловлены близостью структурно-химических характеристик минералов с постоянным отношением Na/Si(Si+Al)=1/2 и переменным содержанием воды, среди которых грумантит занимает место между уссингитом и макатитом (таблица 1).

Минерал,	Пр.гр.,	Параметр	ы ячейки		<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	Ссылка
формула	Z	<i>a</i> , Å	b, Å $c, Å$			
		α,°	β,°	γ,°		
Уссингит Na <sub>2</sub> [AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (OH)]	<i>P</i> <b>1</b> , 2	7.256 90.75	7.686 99.75	8.683 122.48	399.4	Rossi et al., 1974
Грумантит Na[Si <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (OH)]·H <sub>2</sub> O	Fdd2, 16	15.979 90	18.25 90	7.169 90	2090.6	Ямнова и др., 1989
Макатит $2 \times \{ Na[Si_2O_4(OH)] \cdot 2H_2O \}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /c, 4	7.388 90	18.094 90.64	9.523 90	1273.0	Annehed, Faelth & Lincoln,1982
Канемит Na[Si <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (OH)]·3H <sub>2</sub> O	Pbcn, 4	4.946 90	20.502 90	7.275 90	737.7	Garvie et al., 1999

Таблица 1. Сравнительные характеристики Na-силикатов с Na/Si(Si+Al)=1/2 Table 1. The comparative characteristics of Na-silicates with Na/Si(Si+Al)=1/2

В структурах макатита Na<sub>2</sub>[Si<sub>4</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>2</sub>]·4H<sub>2</sub>O и канемита Na[Si<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(OH)]·3H<sub>2</sub>O чередуются зигзагообразные слои (рисунок 4), образованные Si-тетраэдрами, со слоями из Na-полиэдров. В тетраэдрических слоях выделяются цепочки с периодом в четыре тетраэдра пироксенового или батиситового типа в зависимости от направления протяженности цепочки.



Рис. 4. Структуры макатита (а,б) и канемита (в,г) Fig. 4. The structures of makatite (а,б) and kanemite (в,г)

Для отмеченного выше перехода грумантита в канемит возможен следующий механизм: при нагреве происходит разрыв наименее прочных связей Si-O-Si в каркасе с одновременным расширением полостей, в которые при гидратации входят дополнительные молекулы воды. В результате каркасная структура грумантита Na[Si<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(OH)]·H<sub>2</sub>O преобразуется в более рыхлую слоистую структуру, на первом этапе, макатита  $2\times$ {Na[Si<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(OH)]·2H<sub>2</sub>O}, и далее – канемита Na[Si<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(OH)]·3H<sub>2</sub>O. При этом сохраняется в качестве общего фрагмента, как для слоистых структур макатита и канемита, так и каркасной структуры грумантита, «батиситовая» цепочка с периодом в четыре тетраэдра. Также остаются неизменными отношение Na/Si=1/2 и формула кремнекислородного радикала.

#### Особенности строения и структурные соотношения ревдита и натросилита

В структуре ревдита Na<sub>16</sub>[Si<sub>4</sub>O<sub>6</sub>(OH)<sub>5</sub>]<sub>2</sub>[Si<sub>8</sub>O<sub>15</sub>(OH)<sub>6</sub>](OH)<sub>10</sub>·28H<sub>2</sub>O присутствуют два типа вытянутых вдоль [001] и чередующихся в направлении [100] одинарных и сдвоенных тетраэдрических лент, «прошивающих» ажурные слои из Na-полиэдров. Лента первого типа [Si<sub>4</sub>O<sub>6</sub>(OH)<sub>5</sub>]<sup>1–</sup> (рисунок 5а), построенная из четверных тетраэдрических колец, сопоставима с гофрированными лентами власовита Na<sub>2</sub>Zr[Si<sub>4</sub>O<sub>11</sub>]. Лента второго типа [Si<sub>8</sub>O<sub>15</sub>(OH)<sub>6</sub>]<sup>4–</sup> (рисунок 5б) представляет собой комбинацию двух лент первого типа, развернутых вокруг поворотной оси 2, проходящей через общую О-вершину Si-тетраэдров соседних лент. В структуре ревдита вдоль «длинной» оси *a* на уровнях *x*~1/4 и *x*~3/4 пары развернутых вокруг винтовых осей 2<sub>1</sub> и смещенных друг относительно друга на 1/2 *T<sub>y</sub>* одинарных лент чередуются с расположенными на уровнях *x*~0 и *x*~1/2 лентами второго типа (рисунок 5в), компоненты которых связаны поворотом вокруг оси 2.

На рисунке 5г показано объединение в единую постройку тетраэдрических лент двух типов с трансляционно-идентичными по оси *с* параллельными (001) ажурными слоями из Na-полиэдров, конфигурацию которых демонстрирует рисунок 5д. Доминирующим фрагментом слоя являются вытянутые вдоль [010] зигзагообразные колонки из объединенных по общим ребрам Na-октаэдров. Расположенные на четырех уровнях (x~1/8, 3/8, 5/8, 7/8) вдоль оси *a* данные колонки связаны в слои с одной стороны через параллельные им цепочки из Na2-пирамид и Na9-октаэдров на уровнях  $x \sim 1/4$  и  $x \sim 3/4$ , а с другой – через кластеры из 4-х Na-полиэдров на уровнях  $x\sim0$  и  $x\sim1/2$ . Внутри кластеров образуются сквозные каналы с квадратным сечением, в которых размещаются две свободные молекулы воды.



Рис. 5. Структура ревдита: (а) одинарная власовитоподобная лента из четверных тетраэдрических колец [Si<sub>4</sub>O<sub>6</sub>(OH)<sub>5</sub>]<sup>1-</sup>; (б) сдвоенная лента [Si<sub>8</sub>O<sub>15</sub>(OH)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>; (в) чередование вдоль [100] двух типов лент – одинарных (*x*~1/4,~3/4) и сдвоенных (*x*~0,~1/2); (г) объединение (001)-Na-слоев и Si-лент; (д) конфигурация слоя из Na-полиэдров. Кружки – молекулы воды
Fig. 5. The structure of revdite: (a) vlasovite-like single band formed by tetrahedral rings [Si<sub>4</sub>O<sub>6</sub>(OH)<sub>5</sub>]<sup>1-</sup>; (б) double band [Si<sub>8</sub>O<sub>15</sub>(OH)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>; (в) alternation of two types of bands along [100] – single (*x*~1/4,~3/4) and double (*x*~0,~1/2); (г) interconnection of (001)-Na-layers and Si-bands; (д) Na-polyhedral layer configuration. Circles – water molecules

Сочетание в структуре ревдита лент описанной конфигурации является новым для силикатов и их синтетических аналогов, содержащих разнородные кремнекислородные комплексы. Ревдит – водорастворимый минерал с малоустойчивой «рыхлой» структурой, стабилизирующую роль в которой выполняют катионы Na<sup>+</sup> с достаточно высокими координационными числами, а также большое количество молекул воды и групп ОН<sup>-</sup>, является одним из конечных продуктов кристаллизации пересыщенных щелочами, летучими и редкими элементами силикатно-солевых жидкостей. Согласно Хомякову (Хомяков и др., 1980), ревдит с упрощенной формулой Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·5H<sub>2</sub>O, являясь по составу гидратным аналогом распространенного минерала ультращелочных пегматитов Ловозерского и Хибинского массивов натросилита Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, может образоваться в процессах низкотемпературного и гипергенного его изменения. Анионную часть структуры натросилита Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> образуют слои из Si-тетраэдров, характерные для структур канемита и макатита, катионную - колонки из Na-пятивершинников и октаэдров. Структура безводного натросилита с отношением Na/Si=1/1 является неустойчивой из-за избытка отрицательного заряда на немостиковых атомов О, что допускает возможность его перехода в результате выщелачивания и гидратации в более стабильные водосодержащие минералы, в том числе и ревдит. На это указывает наличие в обеих структурах общих доминирующих фрагментов – колонок из жестко скрепленных по общим ребрам Na-полиэдров.

Уникальный кольцевой комплекс в мегациклите и структурные соотношения мегациклита и егоровита

Тесные срастания с ревдитом отмечены для нового водорастворимого силиката натрия и калия мегациклита  $Na_{16}K_2[Si_{18}O_{36}(OH)_{18}]\cdot 38H_2O$ . В структуре мегациклита установлен новый тип кольцевого комплекса с формулой  $[Si_{18}O_{36}(OH)_{18}]^{18-}$ , образованного восемнадцатью Si-тетраэдрами (рисунок 6а). В имеющих эллиптическую форму, вытянутых вдоль оси *a* и сжатых вдоль оси *b* комплексов выделяются две связанные центросимметричные пироксеновые цепочки [100] из семи независимых Si(1-7)-тетраэдров, которые объединяются в кольцо парами Si8- и Si9-тетраэдров, ориентированных перпендикулярно цепочкам. Данный эллипсоидный комплекс с протяженностью ~19Å

обладает рекордным размером и не имеет аналогов среди кольцевых кремнекислородных мотивов. Каждый Si-тетраэдр комплекса имеет по две мостиковых О-вершины и две висячие, одна из которых замещена на группу (OH)<sup>-</sup>.



б

Рис. 6. Структура мегациклита: (а) эллиптический комплекс из 18-ти Si-тетраэдров; (б) каркас, образованный из Na(1-7)-полиэдрических лент, пар Na8-октаэдров и изолированных К-полиэдров. Пустоты заполнены Si,O-комплексами

а

Fig. 6. The megacyclite structure: (a) 18-membered elliptical Si-tetrahedral complex; (6) the framework formed of Na(1-7)-polyhedral ribbons, couples of Na8-octahedra and isolated K-polyhedra. The voids are occupied by Si,O-complexes

Вдоль оси *с* эллиптические кольца чередуются с бесконечными вдоль [010] лентами из Na(1-7)-полиэдров (рисунок 6б). Вдоль оси *а* дискретные ленты из Na-полиэдров объединяются с параллельными (100) ажурными стенками, образованными изолированными К-октаэдрами и парами связанных по общему ребру Na8-октаэдров. В результате формируется каркас, в пустотах которого располагаются кремнекислородные комплексы.

Наличие уникального кольцевого комплекса было подтверждено в результате решения структуры второй находки мегациклита (Зубкова и др., 2007). Второй мегациклит состава K<sub>2</sub>Na<sub>16</sub>Si<sub>18</sub>O<sub>34</sub>(OH)<sub>18</sub>[O<sub>0.75</sub>(OH)<sub>0.25</sub>]<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>36</sub>[(H<sub>2</sub>O)<sub>0.75</sub>(OH)<sub>0.25</sub>]<sub>2</sub> обнаружен в Ловозерском щелочном массиве (пегматит Палитра) в тесной ассоциации с ревдитом и егоровитом Na<sub>4</sub>[Si<sub>4</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>4</sub>]<sup>.</sup>7H<sub>2</sub>O – новым водным Na-силикатом (Пеков и др., 2009, Зубкова и др., 2009). Полученные новые структурные данные мегациклита отличаются от наших результатов расположением нескольких атомов H, и поэтому несколько иным характером образования H-связей. Ревдит, мегациклит и егоровит объединяет близость их химического состава с отношением Na(Na+K)/Si=1/1 (таблица 2). Несмотря на отмеченную для мегациклита тесную ассоциацию и с ревдитом, и егоровитом, в структурном отношении данный минерал ближе к егоровиту.

Для структур мегациклита и егоровита характерно послойное чередование основных мотивов из Si-тетраэдров и Na-полиэдров. В структуре мегациклита кремнекислородные эллиптические кольца, образованные из двух «пироксеновых цепочек», вдоль оси c чередуются с бесконечными вдоль оси b «октаэдрическими» лентами, ширина которых (7 октаэдров) соизмерима с большим «диаметром» кольца (рисунок 7а). В структуре егоровита бесконечные вдоль оси a цепочки из Si-тетраэдров вдоль c чередуются с (001) слоями из Na-полиэдров (рисунок 7б).

	10	Параме	тры ячейки	S			
Минерал, формула	Пр.гр., Z	$a, A \alpha, \circ$	<i>b</i> , Α β,°	<i>c</i> , Α γ,°	V, Å <sup>3</sup>	Ссылка	
Ревдит Na <sub>16</sub> [Si <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (OH) <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> · [Si <sub>8</sub> O <sub>15</sub> (OH) <sub>6</sub> ] (OH) <sub>10</sub> ·28H <sub>2</sub> O	C2, 2	53.83 90	9.972 96.78	6.907 90	3680	Расцветаева и др., 1992	
Мегациклит (I) Na <sub>16</sub> K <sub>2</sub> [Si <sub>18</sub> O <sub>36</sub> (OH) <sub>18</sub> ]·38H <sub>2</sub> O		24.91 90	11.94 94.47	14.92 90	4424	Ямнова и др., 1992	
Мегациклит (II) K <sub>2</sub> Na <sub>16</sub> Si <sub>18</sub> O <sub>34</sub> (OH) <sub>18</sub> ·[O <sub>0.75</sub> (OH) <sub>0.25</sub> ] <sub>2</sub> ·36 (H <sub>2</sub> O) ·2[(H <sub>2</sub> O) <sub>0.75</sub> (OH) <sub>0.25</sub> ]	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> , 2	24.82 90	11.92 94.49	14.88 90	4389	Зубкова и др., 2007	
Егоровит Na <sub>4</sub> [Si <sub>4</sub> O <sub>8</sub> (OH) <sub>4</sub> ]·7H <sub>2</sub> O	$4^{P2_1/c}$	9.874 90	12.398 104.67	14.89790	1764	Зубкова и др., 2009 Пеков и др., 2009	

Таблица 2. Сравнительные характеристики Na-силикатов с Na(Na+K)/Si=1/1 Table 2. The comparative characteristics of Na-silicates with Na/Si(Si+Al)=1/1



Рис. 7. Структуры мегациклита и егоровита: (а) чередование колец из Si-тетраэдров с Na(1-7)- и К-,Na8-полиэдрами в мегациклите; (б) чередование цепочек из Si-тетраэдров со слоями (001) из Na-полиэдров в егоровите

Fig. 7. The structures of megacyclite and yegorovite: (a) alternation of Si-tetraheral rings with Na(1-7)and K-,Na8-polyhedral in megacyclite; (6) alternation of Si-tetraheral chains and Na-polyhedral (001)layers in yegorovite

Примечательно, что в структуре мегациклита (рисунок 8a) расстояния между центрами ближайших тетраэдров «пироксеновых цепочек» одного кольца (Si1–Si2=4.25Å; Si5–Si5=4.36Å) и соседних по оси *b* колец (Si4–Si3=4.29Å; Si6–Si7=4.25Å) практически равны друг другу и соизмеримы с аналогичными расстояниями между Si-атомами (Si1–Si3=4.41Å; Si2–Si4=4.38Å) соседних пироксеновых цепочек егоровита (рисунок 8б).



Рис. 8. Структуры мегациклита (а) и егоровита (б) Fig. 8. The megacyclite (а) and yegorovite (б) structures

Данное структурное подобие объясняет тесную ассоциацию минералов, а также допускает возможность фазовых переходов между мегациклитом и егоровитом, повидимому, связанных с выносом калия. При этом в структуре мегациклита возможна деформация колец и их разрыв в местах контакта с К- и Na-полиэдрами, что приведет к объединению с соседними по оси *a* кольцами и образованию пироксеновых цепочек, реализованных в структуре егоровита. Со структурным подобием связана и близость метрических характеристик минералов: при одинаковой симметрии (пр. гр.  $P2_1/c$ ) моноклинных ячеек практически равны *c*-параметры ( $c_{erop.} \sim c_{Mer.} \sim 14.9$ Å), незначительно отличаются *b*-параметры ( $b_{erop} = 12.4$ Å,  $b_{Mer} = 11.9$ Å), а *a*-параметр в 2.5 раза больше ( $a_{erop.} = 9.874$ Å,  $a_{Mer.} = 24.9$ Å), что обусловлено присутствием калия в структуре мегациклита.

#### Особенности интерсилита в сравнении с минералами группы палысепиолов

Минерал интерсилит (Na<sub>0.8</sub>K<sub>0.75</sub>)Na<sub>5</sub>Mn<sup>2+</sup>(Ti<sub>0.75</sub>Nb<sub>0.25</sub>)[Si<sub>10</sub>O<sub>24</sub>(OH)] (O,OH)(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O относится к типу ленточно-слоистых силикатов, построенных на основе модулей – трехслойных пакетов. Кремнекислородные слои (рисунок 9а) образованы пятизвенными [001] -цепочками [Si<sub>5</sub>O<sub>15</sub>]<sub>∞</sub><sup>10-</sup>, в которых каждый пятый Si-тетраэдр имеет полярную ориентацию. Вторым фрагментом являются ленты 3×4 из Na-, Mn- и (Ti,Nb)-полиэдров (рисунок 9б). Тетраэдрические слои через апикальные вершины Si-тетраэдров объединяются с октаэдрическими лентами в каркас, при этом в структуре образуются трехслойные [ $T_{\infty\infty}O_{\infty}T_{\infty\infty}$ ]-пакеты, торцы которых в проекции (001) расположены в шахматном порядке (рисунок 9в). В вытянутых параллельно трехслойным пакетам [001]-каналах гетерополиэдрического каркаса расположены крупные (Na,K)-катионы и молекулы H<sub>2</sub>O.



Рис. 9. Структура интерсилита: (а) слой из Si-тетрадров;
(б) Na-, Mn- and Ti,Nb- полиэдрическая лента; (в) гетерополиэдрический каркас Fig. 9. The intersilite strucuture: (a) Si-tetrahedral layer;
(б) Na-, Mn- and Ti,Nb-polyhedral ribbon; (в) heteropolyhedral framework

Построенный из трехслойных модулей [ $T_{\infty\infty}O_{\infty}T_{\infty\infty}$ ] гетерополиэдрический каркас, каналы которого заполнены крупными щелочными катионами и молекулами воды, – характерная особенность переходных структур ленточно-слоистых силикатов семейства палысепиолов, родоначальниками которого являются производные от амфиболов глинистые минералы осадочного происхождения сепиолит Mg<sub>8</sub>[Si<sub>12</sub>O<sub>30</sub>](OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub> и палыгорскит (Mg,Al,::),[Si<sub>6</sub>O<sub>30</sub>](OH)<sub>2</sub>·(H<sub>6</sub>O)<sub>3</sub>. В интерсилите в кремнекислородный слой палыгорскитовой структуры внедрен дополнительный тетраэдр с полярной по отношению к остальным Si-тетраэдрам слоя ориентацией апикальной вершины, что приводит к трансформации тетраэдрических слоев.

Особенности кристаллохимии минералов группы астрофиллита и предпосылки к образованию моноклинной структуры

Основу структур минералов группы астрофиллита составляют трехслойные *НОН*-пакеты, центральная часть которых образована плотноупакованным (*O*)-слоем из *C*–октаэдров (*C* =

Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mn, Na, Mg, Zn) периферийные – гетерополиэдрическими (*H*)-слоями из чередующихся «астрофиллитовых» цепочек  $[Si_4O_{12}]^{8-}$  и *D*-октаэдров или полуоктаэдров (*D* = Ti, Nb, Zr, Fe<sup>3+</sup>). *H*-слой астрофиллитовой структуры можно рассматривать как результат конденсации двух блоков с одномерной периодичностью. Блок (I) состава  $(Si_2O_6)^{4-}$  – пироксеновая цепочка, а блок (II) – параллельная ей цепочка смешанного состава  $(TiSi_2O_6O)^{2-}$  – «продольная» вырезка из титаносиликатного слоя бафертиситового типа (рисунок 10). Сравнительный кристаллохимический анализ октаэдрических слоев в структурах триклинного и моноклинного астрофиллитов показал, что способы объединения *O*-слоев с периферийными *H*-слоями зависят прежде всего от размера октаэдров, который, в свою очередь, определяется составом октаэдрических позиций (Расцветаева, Аксенов, 2011; Ямнова, 2019).



Рис. 10. Фрагменты структуры моноклинного магнезиоастрофиллита (лобановита). Пунктирными линиями выделены блоки (I) (Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)<sup>4-</sup><sub>∞</sub> и (II) (TiSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>O)<sup>2-</sup><sub>∞</sub>, большими стрелками обозначены пироксеновые цепочки

Fig. 10. Fragments of monoclinic magnesioastrophyllite (lobanovite) structure. Blocks (I)  $(Si_2O_6)^{4-\infty}$  and (II)  $(TiSi_2O_6O)^{2-\infty}$  are highlighted by dotted lines, pyroxene-like chains are indicated by big arrows

В структуре триклинного астрофиллита, K<sub>2</sub>NaFe<sub>7</sub>Ti<sub>2</sub>(Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>F, октаэдрические *С*-позиции которого заняты преимущественно Fe, диапазон средних значений расстояний катион–анион  $\langle C$ -O> незначителен и составляет 2.186–2.125Å, ( $\Delta l_1 = d_{\text{макс}} - d_{\text{мин}} = 0.06$ Å), а длины (O–O) ребер, участвующих в объединении слоев, находятся в пределах 3.542–3.063Å, ( $\Delta l_2 = 0.48$ Å), что не накладывает особых ограничений для выбора апикальных вершин Si-тетраэдров, расстояния между которыми были бы соизмеримы с ребрами октаэдров.

В структуре магнезиоастрофиллита (лобановита) K<sub>2</sub>NaNa(Fe,Mn)<sub>4</sub>Mg<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>[Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>]<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (OH)<sub>4</sub>, впервые зафиксировано вхождение Na в одну из октаэдрических *C*-позиций и преобладание Mg в других, причем последнее играет особую роль в формировании устойчивых фрагментов с одномерной периодичностью и наиболее прочными межатомными связями. Данный фрагмент образован лентами  $1 \times 1$  из Mg-октаэдров и экранирующими их двумя пироксеновыми цепочками, что создает предпосылки для упорядочения по октаэдрическим позициям мелких и крупных катионов. Необходимость соблюдения принципа геометрического соответствия длин ребер октаэдров центрального *O*-слоя расстояниям между апикальными вершинами периферийных *H*-слоев существенно ограничивает выбор связанных с ними апикальных вершин Si-тетраэдров, что является причиной возникновения в *O*-слое оси второго порядка и формирования моноклинной структуры.

Структурный тип триклинного астрофиллита, реализованный в девяти минеральных видах, подтверждает предположение о наибольшей вероятности данной модели. Образование

же моноклинной структуры возможно только при условии повышенного содержания и натрия, и магния, поэтому магнезиоастрофиллит (лобановит) является пока единственным моноклинным Mg-содержащим минералом группы астрофиллита.

#### Заключение

Сравнительный кристаллохимический анализ (Ямнова, 2019) исследованных ранее автором силикатов грумантита, ревдита, мегациклита, интерсилита, триклинного астрофиллита и моноклинного магнезиоастрофиллита (лобановита) проведен с привлечением новых данных о минералах щелочных массивов Кольского полуострова. Установленное структурное сходство минералов парагенетических ассоциаций: грумантита с уссингитом, мегациклита с егоровитом, интерсилита с минералами палыгорскитовой группы, – указывает на возможность фазовых переходов между ними. Впервые определены возможные кристаллохимические механизмы экспериментально установленного при нагреве и последующей гидратации перехода грумантита в канемит, изучены структурные соотношения мегациклита и егоровита, триклинного и моноклинного астрофиллитов. Определены предпосылки к образованию моноклинных структур минералов астрофиллитовой группы.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Зубкова Н.В., Пеков И.В., Чуканов Н.В. и др. // Новые данные о минералах. 2007. 42. С. 81.
- Зубкова Н.В., Пеков И.В. и др. // Докл. РАН.2009. 426(6). С. 797.
- Пеков И.В., Зубкова Н.В., Чуканов Н.В. и др. // Записки РМО. 2009. 138(3). С. 82.
- Расцветаева Р.К., Михеева М.Г., Ямнова Н.А. и др. // Кристаллография. 1992. 37(5). С. 1177.
- Расцветаева Р.К., Аксенов С.М. // Кристаллография. 2011. 56. С. 975.
- Хомяков А.П., Черепивская Г.Е. и др. // Записки ВМО. 1980. 109(5). С.566.
- Хомяков А.П., Коробицын М.Ф. и др. // Записки ВМО. 1987. 116(2). С. 244.
- Ямнова Н.А., Пущаровский Д.Ю. и др. // Доклады АН СССР. 1989. 305(4). С. 868.
- Ямнова Н.А., Расцветаева Р.К.и др. // Кристаллография. 1992. 37(2). С. 334.
- Ямнова Н.А., Егоров-Тисменко Ю.К., Хомяков А.П. // Кристаллография. 1996. 41(2). С. 257.
- Ямнова Н.А. // Диссертация на соиск. уч. ст. докт. геол.-мин. наук. 2019. Москва. МГУ. 504 с.
- Annehed H., Faelth L., Lincoln F.J. // Z. Kristallogr. 1982. 159. P. 203.
- Beneke K., Lagali G. // Amer. Mineral. 1977. 62. P. 763.
- Garvie L.A.J., Devouard B., Groy T.L. et al. // Amer. Mineral. 1999. 84. P. 1170.
- Rossi G., Tazzoli V., Ungaretti L. // Amer. Mineral. 1974. 59. P. 335.
- Shi N., Ma Zh., Li G., Yamnova N.A., Pushcharovsky D.Yu. // Acta cryst. 1998. B54. P.109.
- Williams E.R., Weller M. T. // Phys. Chem. Minerals. 2012. 39. P. 471.

#### СРАВНИТЕЛЬНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ ОЙЕЛИТА Са5BSi4O13(OH)3·4H2O

### НАТАЛЬЯ В. ЗУБКОВА<sup>1</sup>, ИГОРЬ В. ПЕКОВ<sup>1</sup>, НИКИТА В. ЧУКАНОВ<sup>2</sup>, ВАСИЛИЙ О. ЯПАСКУРТ<sup>1</sup>, ДМИТРИЙ А. КСЕНОФОНТОВ<sup>1</sup>, ДМИТРИЙ Ю. ПУЩАРОВСКИЙ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт Проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

**Резюме.** Впервые решена кристаллическая структура ойелита Ca<sub>5</sub>BSi<sub>4</sub>O<sub>13</sub>(OH)<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O на образце из Баженовского месторождения хризотил-асбеста (Средний Урал, Россия). Ойелит триклинный, пр.гр. *P*-1, *a* = 7.2557(5), *b* = 10.7390(11), *c* = 11.2399(8) Å,  $\alpha$  = 89.432(7),  $\beta$  = 89.198(6),  $\gamma$  = 72.097(8)°, *V* = 833.30(12) Å<sup>3</sup>, *Z* = 2. Он является представителем нового структурного типа и содержит принципиально новый тип боросиликатного аниона. В структуре выделяются две основные строительные единицы – тетраэдрические цепочки разной топологии: (I) боросиликатная цепочка [BSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>∞</sup>, образованная диортогруппами Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, соединенными между собой через тетраэдры BO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>, и (II) прерывистая цепочка ("пунктирная линия"), образованная диортогруппами Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(OH), которые связаны между собой только сильными H-связями. В структуре выделяются с двух сторон к слоям из Ca-семивершинников. Таким образом в структуре формируется микропористый псевдокаркас. Рассмотрено структурное родство ойелита с минералами группы тоберморита и некоторыми другими силикатами.

**Abstract.** The crystal structure of oyelite, Ca<sub>5</sub>BSi<sub>4</sub>O<sub>13</sub>(OH)<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O, is studied for the first time on the sample from the Bazhenovskoe chrysotile asbestos deposit in Central Urals, Russia. The mineral is triclinic, *P*-1, *a* = 7.2557(5), *b* = 10.7390(11), *c* = 11.2399(8) Å,  $\alpha$  = 89.432(7),  $\beta$  = 89.198(6),  $\gamma$  = 72.097(8)°, *V* = 833.30(12) Å<sup>3</sup> and *Z* = 2. Oyelite represents a unique, novel structure type and contains essentially new type of borosilicate anion. The crystal structure is based on linear tetrahedral units of two types with different topology: (I) the borosilicate chain [BSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>∞</sup> consisting of disilicate groups Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> connected *via* single BO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> tetrahedra and (II) the interrupted chain ("dotted line") formed by disilicate groups Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(OH) bonded with each other by very strong H-bonds. The tetrahedral units I and II are linked to the layers of the seven-fold Ca-centred polyhedra of different types: CaO<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O) and CaO<sub>6</sub>OH; adjacent layers are connected via CaO<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> polyhedra. Thus the microporous pseudo-framework is formed. The relationship of oyelite with tobermorite-group minerals and some other silicates is discussed.

Впервые изучена кристаллическая структура водного боросиликата кальция ойелита (Pekov et al., 2019), открытого более 60 лет назад (Heller and Taylor, 1956; Kusachi et al., 1980, 1981, 1984; Biagioni et al., 2012; и др.). Однако, несмотря на то, что минерал не относится к очень редким, до настоящего времени не только не была определена его кристаллическая структура, но и симметрия, параметры элементарной ячейки и формула не были надежно установлены.

Нами по монокристальным данным получена структурная модель ойелита на кристалле из поздней гидротермальной ассоциации, связанной с родингитами Баженовского месторождения хризотил-асбеста на Среднем Урале (Россия). К сожалению, низкое качество кристаллов ойелита позволило получить лишь структурную модель этого минерала (заключительный R = 0.1201 для 2925 независимых отражений с  $I > 2\sigma(I)$ ). В то же время, полученные межатомные расстояния, значения параметров смещений для всех атомов и очень близкое сходство экспериментальной и расчетной порошковых рентгенограмм показали, что структурная модель корректна. Ойелит триклинный, пространственная группа *P*-1, a = 7.2557(5), b = 10.7390(11), c = 11.2399(8) Å,  $\alpha = 89.432(7)$ ,  $\beta = 89.198(6)$ ,  $\gamma = 10.7390(11)$ 72.097(8)°, V = 833.30(12) Å<sup>3</sup>. Идеализированная формула минерала Ca<sub>5</sub>BSi<sub>4</sub>O<sub>13</sub>(OH)<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O, структурная формула - Ca<sub>5</sub>[BSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>2</sub>][Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(OH)]·4H<sub>2</sub>O. Ойелит является представителем нового структурного типа. В его кристаллической структуре (Рис. 1 а,б) выделяются в качестве основных строительных единиц вытянутые вдоль [100] тетраэдрические цепочки двух видов (Рис. 2 а): (I) боросиликатная цепочка [BSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>∞</sup>, образованная диортогруппами Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, соединенными между собой через тетраэдры BO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>, и (II) прерывистая цепочка ("пунктирная линия"), образованная диортогруппами Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(OH), которые связаны между собой сильными H-связями. По конфигурации прерывистая цепочка близка с боросиликатной цепочкой  $[BSi_2O_7(OH)_2]^{\infty}$ , однако B-центрированных тетраэдров в этой цепочки нет. Катионы Ca занимают пять кристаллографически неэквивалентных позиций, центрируя семивершинники CaO<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O) [Ca(1,2,4)], Ca(3)O<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> и Ca(5)O<sub>6</sub>OH. Ca(1,2,4,5)-центрированные семивершинники соединяются между собой через общие ребра и образуют (010) слои, в то время как изолированные друг от друга полиэдры Ca(3) располагаются в межслоевом пространстве и соединяют соседние слои, соединяясь с полиэдрами слоя через общие вершины. Тетраэдрические цепочки I и II присоединяются к слоям из Ca-полиэдров с двух сторон, образуя таким образом микропористый гетерополиэдрический псевдокаркас. Молекулы воды участвуют только в координации катионов Ca и в формировании системы водородных связей.

Все известные на сегодня боросиликаты щелочных и щелочноземельных металлов характеризуются отличными от найденного в ойелите боросиликатными мотивами. Схожие с цепочкой I цепочки из диортогрупп Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и B-центрированных тетраэдров описаны в структуре вистепита SnMn<sub>4</sub>B<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>16</sub>(OH)<sub>2</sub> (Hybler *et al.*, 1997). В структуре вистепита только одна из вершин B-тетраэдра протонирована, в отличие от B-тетраэдра в ойелите, где OH-группами представлены две вершины. Таким образом, формула тетраэдрической цепочки в вистепите выглядит так:  $[BSi_2O_8(OH)]^{\infty}$  (Рис. 26). Необходимо отметить, что подобные цепочки  $[Si_3O_9]^{\infty}$  (Рис. 2в), в которых все тетраэдры кремнекислородные, хорошо известны в структурах волластонитоподобных пироксеноидов. Кроме того, в структурах стидита NaMn<sub>2</sub>[BSi<sub>3</sub>O<sub>9</sub>(OH)<sub>2</sub>] (Haring and McDonald, 2014) и нолзеита NaMn<sub>2</sub>[BSi<sub>3</sub>O<sub>9</sub>(OH)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O (Haring and McDonald, 2017) кремнекислородные цепочки такого строения дополнительно декорированы тетраэдрами BO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> (Рис. 2г).

Псевдокаркас из Са-полиэдров в структуре ойелита имеет топологическое родство с из Са-полиэдров в некоторых кальциевых силикатах. мотивами Так, слои ИЗ семивершинников Ca(1,2,4,5) в ойелите схожи со слоями в структурах представителей надгруппы тоберморита (Biagioni et al., 2015), самым распространенным их которых является тоберморит 11 Å, где выделяются модули из подобных слоев с присоединенными с двух сторон волластонитоподобными цепочками (Рис. 1 в,г). Интересно отметить, что, согласно (Merlino et al., 1999, 2000, 2001), подобные модули в структурах представителей надгруппы тоберморита имеют периоды  $a \sim 11.2$  и  $b \sim 7.3$  Å, и в ойелите периоды слоя из Сасемивершинников очень близки: a = 7.26 and c = 11.24 Å. По-видимому, это определяет параметры а и с элементарной ячейки ойелита и обусловливает его родство с представителями надгруппы тоберморита, а также объясняет сходство порошковых рентгенограмм этих минералов, несмотря на различную топологию тетраэдрических мотивов в ойелите и тоберморите (Рис. 2а,д). Именно это послужило причиной того, что ойелит рассматривался как тоберморитоподобный минерал в ранних работах (Heller and Taylor, 1956; Kusachi et al., 1980). Среди тоберморитоподобных фаз известен «тоберморит 9 Å» Ca<sub>5</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>16</sub>(OH)<sub>2</sub>, полученный в результате нагрева и частичной дегидратации тоберморита 11 Å (Merlino et al., 1999; 2000) (Рис. 1 д,е), и именно он имеет наиболее близкое структурное родство с ойелитом. В структуре «тоберморита 9 Å» слои из Са-полиздров соединяются друг с другом посредством одинарных цепочек, а не типичных для тоберморита сдвоенных волластонитополобных цепочек.



Рис. 1. Кристаллическая структура ойелита в проекции вдоль оси *c* (а) и *a* (б); структура тоберморита 11Å (по данным Merlino *et al.*, 1999) в проекции вдоль оси *a* (в) и *b* (г) и структура тоберморита 9Å (по данным Merlino *et al.*, 2000) в проекции вдоль оси *a* (д) и *b* (е) (позиции Са в межслоевом пространстве для тоберморита 9Å показаны шариками)

Fig. 1. The crystal structure of oyelite projected along the *c* (a) and the *a* (b) axes, the crystal structure of tobermorite 11Å (drawn after Merlino *et al.*, 1999) along the *a* (c) and the *b* (d) axes and the crystal structure of tobermorite 9Å (drawn after Merlino *et al.*, 2000) along the *a* (e) and the *b* (f) axes (interlayer Ca cations are shown as circles)



Рис. 2. Тетраэдрические мотивы в ойелите (а), вистепите (б: по данным Hybler et al., 1997), пектолите (в: по данным Arakcheeva et al., 2007), стидите (г: по двнным Haring and McDonald, 2014) и тоберморите 11Å (д: по данным Merlino et al., 1999)

Fig. 2. Tetrahedral motifs in oyelite (a), vistepite (6: drawn after Hybler et al., 1997), pectolite (B: drawn after Arakcheeva et al., 2007), steedeite (Γ: drawn after Haring and McDonald, 2014) and tobermorite 11Å ( $\pi$ : drawn after Merlino et al., 1999)

Топологически схожие слои из Са-семивершинников также описаны в структурах ряда других силикатов. Так, в структуре фукалита  $Ca_4Si_2O_6(OH)_2(CO_3)$  тоберморитоподобные слои чередуются со слоями тиллеитового типа (Merlino *et al.*, 2009). В довырените  $Ca_6Zr[Si_2O_7]_2(OH)_4$  (Kadyiski *et al.*, 2008) тоберморитоподобные слои из Саполиэдров декорированы изолированными друг от друга диортогруппами [Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>].

Присутствие в структуре ойелита двух типов тетраэдрических цепочек – боросиликатной цепочки  $[BSi_2O_7(OH)_2]^{\infty}$  и необычной разорванной цепочки из диортогрупп  $Si_2O_6(OH)$ , связанных сильными водородными связями, позволяет рассматривать этот минерал как промежуточное звено между ленточными силикатами, цепочечными силикатами и диортосиликатами.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 18-29-12007-мк.

ЛИТЕРАТУРА

Arakcheeva A., Pattison P., Meisser N., Chapuis G., Pekov I., Thelin P. (2007) New insight into the pectolite – serandite series: a single crystal diffraction study of Na(Ca<sub>1.73</sub>Mn<sub>0.27</sub>)[HSi<sub>3</sub>O<sub>9</sub>] at 293 and 100 K. Z. Krist., 222, 696-704.

**Biagioni, C., Bonaccorsi, E., Merlino, S., Bersani, D. and Forte, C**. (2012) Thermal behaviour of tobermorite from N'Chwaning II mine (Kalahari Manganese Field, Republic of South Africa). II. Crystallographic and spectroscopic study of tobermorite 10 Å. *Eur. J. Mineral.*, 24, 991-1004.

**Biagioni, C., Merlino, S. and Bonaccorsi, E.** (2015) The tobermorite supergroup: a new nomenclature. *Mineral. Mag.*, 79, 485-495.

Haring, M.M. and McDonald, A.M. (2014) Steedeite, NaMn<sub>2</sub>[Si<sub>3</sub>BO<sub>9</sub>](OH)<sub>2</sub>: characterization, crystal-structure determination, and origin. *Can. Mineral.*, 52, 47-60.

**Haring, M.M. and McDonald, A.M.** (2017) Nolzeite,  $Na(Mn,\Box)_2[Si_3(B,Si)O_9(OH)_2]\cdot 2H_2O$ , a new pyroxenoid mineral from Mont Saint-Hilaire, Québec, Canada. *Mineral. Mag.*, 81, 183-197.

Heller, L. and Taylor, H.F.W. (1956) Crystallographic Data for the Calcium Silicates. H.M. Stationary Office, London.

Hybler, J., Petříček, V., Jurek, K., Skála, R., Císařová, I. (1997) Structure determination of vistepite SnMn<sub>4</sub>B<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>16</sub>(OH)<sub>2</sub>: isotypism with bustamite, revised crystallographic data and composition. *Can. Mineral.*, 35, 1283-1292.

Kadiyski, M., Armbruster, T., Galuskin, E.V., Pertsev, N.N., Zadov, A.E., Galuskina, I.O., Wrzalik, R., Dzierzanowski, P., Kislov, E.V. (2008) The modular structure of dovyrenite, Ca<sub>6</sub>Zr[Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>: Alternate stacking of tobermorite and rosenbuschite-like units. *Am. Mineral.*, 93, 456-462.

Kusachi, I., Henmi, C. and Henmi, K. (1980) 10Å Tobermorite from Fuka, the town of Bitchu, Okayama Prefecture. J. Mineral. Soc. Japan, 14, 314-322 (in Japanese).

Kusachi, I., Henmi, C. and Henmi, K. (1981) A new mineral, oyelite. *Mineral. Soc. Japan, 1981 Annual Meeting Abstracts*, 132 (in Japanese).

Kusachi, I., Henmi, C. and Henmi, K. (1984) An ovelite-bearing vein at Fuka, the town of Bitchu, Okayama Prefecture. J. Japanese Association of Mineralogists, Petrologists and Economic Geologists, 79, 267-275.

Merlino, S., Bonaccorsi, E. and Armbruster, T. (1999) Tobermorites: their real structure and order-disorder (OD) character. *Am. Mineral.*, 84, 1613-1621.

**Merlino, S., Bonaccorsi, E., Armbruster, T**. (2000) The real structures of clinotobermorite and tobermorite 9 Å: OD character, polytypes, and structural relationships. *Eur. J. Mineral.*, 12, 411-429.

Merlino, S., Bonaccorsi, E., Armbruster, T. (2001) The real structure of tobermorite 11 Å: normal and anomalous forms, OD character and polytypic modifications. *Eur. J. Mineral.*, 13, 577-590.

Merlino, S., Bonaccorsi, E., Grabezhev, A.I., Zadov, A.E., Pertsev, N.N., Chukanov, N.V. (2009) Fukalite: An example of an OD structure with two-dimensional disorder. *Am. Mineral.*, 94, 323-333.

**Pekov I.V., Zubkova N.V., Chukanov N.V., Yapaskurt V.O., Britvin S.N., Kasatkin A.V., Pushcharovsky D.Y**. (2019) Oyelite, Ca<sub>5</sub>BSi<sub>4</sub>O<sub>13</sub>(OH)<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O: new mineralogical data and crystal structure model. *Eur. J. Mineral.*, 31, 595-608.

#### ZEOLITES FROM BANEVO QUARRY, REGION OF BOURGAS, SE BULGARIA

# PETKO M. PETROV<sup>1</sup>, S.M. ENCHEVA<sup>1</sup>, V.V. KOSTOV<sup>2</sup>, R.P. NIKOLOVA<sup>2</sup>, N.V. CHUKANOV<sup>3</sup>, I.V. PEKOV<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Earth and Man National Museum, Sofia, Bulgaria, petkopet@abv.bg

<sup>2</sup>Institute of Mineralogy and Crystallography, Bulgarian Academy of Sciences, Bulgaria, vkytin@abv.bg
 <sup>3</sup>Institute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, Russia, chukanov@icp.ac.ru
 <sup>4</sup>Lomonosov Moscow State University; Faculty of Geology; Russia, igorpekov@mail.ru

**Abstract.** Some new data on analcime, natrolite, thomsonite, gonnardite and laumontite from the Banevo quarry, Bourgas are presented. Tetragonal and cubic symmetry analcimes were proved by means of powder XRD and IRS. The general sequence of crystallization of minerals and its relation to the decreasing of framework density (number of framework atoms per 1000 Å<sup>3</sup>) is suggested. Some conclusions about genesis of zeolites are drawn.

**Резюме.** Представлены новые данные для цеолитов из карьера Банево, Бургас: анальцим, натролит, комплексные зональные сферолиты (томсонит-натролит-гонардит), ломонтит. Через порошковой дифрактометрии и ИКС доказаны две симметрии для анальцима: тетрагональная и кубическая. Дана общая последовательность кристаллизации минералов и ее связь с уменьшением плотности каркаса (число атомов каркаса на 1000 Å<sup>3</sup>). Сделаны генетические выводы.

The Banevo crushed stone quarry is located about 1 km north of the Banevo residential district of the city of Bourgas. It has been actively exploited since 1961. According Petrova et al. (1994) the host rocks in the region belong to the Upper Cretaceous Draganovo Formation of Bourgas group built of tuffs and lavas of alkaline and normal trachytes, trachyandesites, and alkaline basaltiods. The volcanic rocks are affected by zeolitization, abundant at places.

Data about zeolites of the Banevo quarry are given by Kostov *et al.* (1968) and Stanisheva-Vassileva (1982). They note that this is the locality with the most abundant natrolite mineralisation in Bulgaria. Five zeolites have been described: analcime, natrolite, gonnardite, thomsonite and laumontite. These publications did not provide chemical data for natrolite. Such data are also missing for natrolite from other Bulgarian localities. The only chemical analysis of natrolite from the Banevo quarry is given by Alberti *et al.* (1982b).

The goal of this work is to present new data on mentioned above zeolites from the Banevo quarry.

Natrolite is represented by two morphological types. The first type includes zonally banded spherulites up to 1.5 - 2 cm filling cracks while the second type is represented by radiated and random aggregates of prismatic to needle shaped crystals usually formed on analcime in open cavities. The chemical composition of the two types is given in Table 1.

The core of a spherulite consists of a hair-like aggregate. The intermediate zone is composed of acicular crystals, while the periphery is built up with radial prismatic crystals. None of the zones is homogenous. Electron microprobe analyses (Table 1) and powder X-ray diffraction (Fig. 1) revealed a change in the composition: the core consists of natrolite with some thomsonite whereas the intermediate zone is composed of thomsonite with minor natrolite, and periphery consists of natrolite with minor thomsonite.

It is quite possible that due to very fine crystals the chemical composition of natrolite from the core to be actually a composition of a natrolite/thomsonite mixture with natrolite to thomsonite ratio about 3:1(Table 1).

Zonal crystals are very common. In the central and intermediate parts of the aggregates, natrolite I crystals are epitaxially overgrown by thomsonite, while for the rim zone the core consists of thomsonite, epitaxially overgrown by natrolite II (Fig. 2 a, b). Rare gonnardite veinlets have been found in the inner and intermediate zones.

	Zonal spher	ulites					
	Natrolite I Core	Thomsonite Middle	Natrolite II Periphery	Gonnardite Vein	Natrolite prismatic	Analcime	Laumontite
	Mean 4	Mean 2	Mean 9		crystal	Mean 7	Mean 3
SiO <sub>2</sub>	49.89	44.77	50.93	51.50	49.64	59.68	60.97
TiO <sub>2</sub>	0.05	0.00	0.09	0.00	0.08	0.07	0.06
$Al_2O_3$	31.26	35.90	30.03	30.33	29.54	24.03	27.09
$Fe_2O_3$	0.08	0.00	0.12	0.00	0.13	0.11	0.12
CaO	3.63	13.29	0.48	7.28	0.15	0.01	9.16
MgO	0.05	0.00	0.09	0.00	0.14	0.00	0.14
Na <sub>2</sub> O	13.99	4.68	17.21	9.33	19.19	14.93	1.21
$K_2O$	0.04	0.00	0.04	0.00	0.00	0.06	0.20
Total	98.98	98.64	98.98	98.44	98.83	99.70	98.95
Si	2.87	5.14	2.95	5.90	2.94	2.04	3.94
Al	2.12	4.86	2.05	4.10	2.06	0.96	2.06
Ca	0.22	1.64	0.03	0.89	0.01	0.00	0.63
Na	1.56	1.04	1.96	2.07	2.20	0.94	0.15
K	0.00	0.00	0.00	0.00	2.20	0.00	0.01

Table 1. Chemical composition of zeolites from Banevo

Note: Formula calculations are based on  $(Si,Al)_5$  for natrolite,  $(Si,Al)_{10}$  for thomsonite and gonnardite,  $(Si,Al)_3$  for analcime,  $(Si,Al)_6$  for laumontite



Fig. 1. X-Ray powder diffraction patterns of the zonal spherulites



Fig. 2. SEM-BSE images: a) natrolite core and thomsonite rim in the intermediate zone of spherulites; b) thomsonite core and natrolite rim in the periphery of spherulites (view perpendicular to the elongation); dark grey – natrolite, light grey – thomsonite

Single-crystal X-ray diffraction (XRD) of natrolite from Banevo (prismatic crystal on analcime) reveals *Fdd2* (43) space group with a = 18.6148(7) Å, b = 18.3061(8) Å, c = 6.5864(3) Å;  $a=\beta=\gamma=90^{\circ}$ , V = 2244.41(16)Å<sup>3</sup>.

Analcime forms xenomorphic aggregates with white, yellow, pink to reddish colour building peripheral parts of the veins or amygdales. Occasionally, it forms crusts of white crystals up to 1 cm in cavities. Analcime from Banevo shows strong optical anisotropy in plane polarized light. It is quite often to have a simultaneous growth with natrolite I. The latter continues to grow after the analcime crystallization completion. Chemical composition of analcime is quite typical for this mineral (Table 1).

Powder X-ray diffraction data show that yellowish analcime is tetragonal [a = 13.672(4), c = 13.743(4) Å; V = 2569(2) Å<sup>3</sup>] and white analcime is cubic [a = 13.7018(13) Å; V = 2577.4(4) Å<sup>3</sup>]. Infrared spectra confirm this conclusion: distinct doublet 736+767 cm<sup>-1</sup> is a specific feature of cubic analcime, whereas in low-symmetry analcimes the high-frequence component of this doublet degenerates into a shoulder (Fig. 3). It is remarkable that tetragonal analcime from the Lovozero alkaline massif is also yellow (Moiseev and Chukanov, 2006). One can suppose that trace amounts of <sup>[4]</sup>Fe<sup>3+</sup> substituting <sup>[4]</sup>Al may be the cause of both yellow colour (compare *e.g.* tetraferriphlogopite, Fe-bearing cancrinite and reedmergnerite) and symmetry lowering.



Fig. 3. IR spectra of cubic (c) and tetragonal (t) analcime from Banevo

As a rule, laumontite forms monomineral veins built up with small prismatic fragile crystals. Sometimes it fills central parts of the fibrous zeolites veins. Laumontite is formed after fibrous zeolites and together or just before calcite which is the latest mineral in this paragenesis. Laumontite has a quite usual composition (Table 1). According to the single crystal XRD laumontite crystallizes in the I2/m (12) space group with a = 7.5563(3) Å, b = 13.0707(5) Å, c = 13.7974(7) Å;  $\beta = 98.497(4)^{\circ}$ ; V = 878.2(2) Å<sup>3</sup>.

General sequence of crystallization of minerals at the Banevo locality is as follows: calcite, Na => Na-Ca => Ca-Na => Na => Ca zeolites, calcite. In this direction the framework density (FD, number of framework atoms Si and Al per 1000 Å<sup>3</sup>) decreases as follows: analcime 18.5 => natrolite I 17.8 => thomsonite 17.6 => gonnardite 17.3 => natrolite II 17.8 => laumontite 17.4 (Pekov et al., 2004). Probably a thermal event was the reason of the formation of the second natrolite, followed by laumontite and calcite.

These regularities are also in agreement with general trends for alkaline pegmatites: maximum of Na activity at intermediate stages and increase of Ca activity right up to the latest hydrothermal stage (Khomyakov, 1995; Lovskaya *et al.*, 2002; Moiseev, Chukanov, 2006).

Zeolite mineralization in Banevo was formed in a practically closed system in conditions of low P / low T metamorphic alterations of high-alkaline and low-silica volcanic rocks at gradual decrease of temperature as a general trend. The evolution follows the rule for FD decrease and the general trends for alkaline pegmatites: maximum of Na activity at intermediate stages and increase of Ca activity right up to the latest hydrothermal stage.

These results have been obtained in frames of the joint project DNTS/Russia  $N_{2}$  02/8-15.06 2018 and Russian Foundation for Basic Research No. 18-55-18003 "Crystal chemistry and properties of natural zeolites and related silicates with microporous structures".

#### REFERENCES

Alberti A, Pongiluppi D., Vezzalini, G. 1982b. The cryslal chemistry of natrolite, mesolite and scolecite.//N. Jb. Miner. Abh., 143.3, pp. 231-248.

Khomyakov A.P. Mineralogy of Hyperagpaitic Alkaline Rocks. Clarendon Press, Oxford, UK, 1995.

**Kostov I., Mavrudchiev B., Botev S.** 1968. Zeolite mineralizations in the Eastern Srednogoriye// Geochem., Mineral. and Petrol., V 17. pp. 83-110 (in Bulgarian with a Russian and an English summary).

Lovskaya E.V., Pekov I.V., Kononkova N.N., Turchkova A.G. Mineralogy, geochemistry and genesis of highcalcium hydrothermalites of the Khibiny massif, Kola Peninsula // Zapiski Vses. Mineral. Obshch. 2002. V 131(2). pp 17-29.

**Moiseev M.M., Chukanov N.V.** 2006. Mineralogy of alkaline pegmatites and hydrothermalites of the Kovdor massif // New Data on Minerals, V 41. pp. 56-70.

**Pekov I.V., Turchkova A.G., Lovskaya E.V., Chukanov, H.V.** 2004. Zeolites of alkaline massifs. // M., Assoc. "Ecost", 2004. 168 p. (in Russian).

**Stanisheva-Vassileva G.** 1982. Zeolites in alkaline volcanic rocks to the north of Bourgas (villages of Banevo, Rudnik, etc.)// In: Excursion Guide 1 East Srednogorie, XIII Congress of IMA, Varna, Bulgaria, pp 32-43 (in Russian).

**Petrova, A., Michailova L, Vassileva V.** 1994. Explanatory Note to the Geological Map of the Republic of Bulgaria. Scale 1:100 000. Burgas Map Sheet. Sofia, Geology and Mineral Resources Committee "Geology and Geophysics" AD, 42 p. (in Bulgarian).

#### ELPIDITE FRAMEWORK FLEXIBILITY EXHIBITED UPON ION-EXCHANGE AND DEHYDRATION

## ROSITSA P. NIKOLOVA<sup>1</sup>, NATALIA V. ZUBKOVA<sup>2</sup>, VLADISLAV V. KOSTOV-KYTIN<sup>1</sup>,\*, NIKITA V. CHUKANOV<sup>3</sup>, IGOR V. PEKOV<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institute of Mineralogy and Crystallography, Bulgarian Academy of Sciences, 1113 Sofia, Bulgaria; \* vkytin@abv.bg

<sup>2</sup> Faculty of Geology, Moscow State University, Vorobievy Gory, 119991 Moscow, Russia <sup>3</sup> Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 142432 Chernogolovka, Moscow

Region, Russia

**Abstract.** Elpidite is a natural microporous zirconosilicate with ideal formula  $Na_2ZrSi_6O_{15}.3H_2O$ . It attracts much attention due to its pronounced cation-exchange properties which occur both in laboratory conditions and in nature. The mineral exhibits high exchange capacity for K Rb, and Ag accompanied by pronounced structural modification, resulting in the doubling of some of the ~7 Å unit cell parameters and change of symmetry from *Pma2* or *Pbcm* to *Cmce*. Similar modifications of its framework has also been observed when this material is subjected to dehydration. This work focuses attention to the amazing framework flexibility of elpidite subjected to ion-exchange and dehydration procedures. Various geometric parameters such as rotation and tilt angles, channels apertures, and distortion indices have been introduced in order to quantify the occurring structural modifications. Analysis of their measured values has allowed elucidation of the mechanism through which the elpidite structure responds to the applied laboratory modifications.

**Резюме.** Эльпидит – это природный микропористый цирконосиликат с идеальной формулой  $Na_2ZrSi_6O_{15}.3H_2O$ . Он привлекает большое внимание благодаря своим ярко выраженным катионообменным свойствам, которые проявляются как в лабораторных условиях, так и в природе. Минерал обладает высокой обменной емкостью в отношении K, Rb и Ag, причем катионообмен сопровождается структурной перестройкой, которая приводит к удвоению некоторых параметров элементарной ячейки ~ 7 Å и изменению симметрии от *Pma2* или *Pbcm* до *Cmce*. Подобные изменения в его каркасе также наблюдались, когда этот минерал подвергался дегидратации. В настоящей работе существенное внимание уделено удивительной гибкости каркаса элпидита в процессах ионообмена и дегидратации. Различные геометрические параметры, такие как углы поворота и наклона полиэдров друг относительно друга, конфигурация каналов и индексы искажений, были введены для количественной оценки происходящих структурных изменений. Анализ их измеренных значений позволил выяснить механизм, посредством которого структура эльпидита реагирует на различные способы лабораторного модифицирования етого минерала.

#### **INTRODUCTION**

Elpidite is a natural microporous zirconosilicate with heteropolyhedral framework (i.e., framework formed by  $SiO_4$  tetrahedra and  $ZrO_6$  octahedra) and the ideal formula  $Na_2ZrSi_6O_{15}.3H_2O$ . Suchlike compounds attract much attention due to the prospects of their wide application in chemical technologies as ion-exchangers, high-selectivity sorbents, catalysts, ion conductors, etc. [1].

The crystal structure of elpidite was first solved in 1963 by Neronova and Belov [2] in the space group *Pbmm* on sample from the Lovozero alkaline complex, Kola peninsula, Russia. Later on, the structure of this mineral from another locality in the same Lovozero complex was re-refined by different authors, in some cases in the acentric space group (S.G.) *Pbm2* (No. 28) [3, 4] or in the space group *Pbcm* (No. 57) with one unit-cell parameter doubled [5]. Rietveld powder diffraction analysis has been applied in the second case. The crystal structures of elpidite samples from another locality – Khan Bogdo, Mongolia have also been solved either in *Pbm2* (No. 28) [6] or in *Pbcm* (No. 57) [7]. In 1973, Cannillo et al. [8] and in 2016, Cametti et al. [9] determined the elpidite crystal structure on samples from Mont Saint-Hilaire, Québec, Canada in the S.G. *Pbcm* (No. 57). Despite the observed differences in the space groups of different samples belonging to one mineral species but taken from various localities all studied compounds retain equal structural topology that

can be presented as a heteropolyhedral framework consisting of double  $Si_6O_{15}$  chains (ribbons) connected by isolated  $ZrO_6$  octahedra.

Among many natural and synthetic zirconosilicates, elpidite got particular attention because of its pronounced cation-exchange properties which occur both in laboratory conditions [10, 7, 4] and in nature [11]. The mineral exhibits high exchange capacity for K and Rb, accompanied by pronounced dehydration and structural modification, resulting in the doubling of the *a*-parameter (~7 Å) and change of symmetry from Pbcm (No. 57) to Cmce (No. 64) [7]. Recently, similar structural conversions were reported for natural samples of elpidite from: (i) Lovozero, Kola peninsula, Russia and (ii) Khan Bogdo, Mongolia upon ion-exchange on Ag [4]. In both cases a high exchange capacity to Ag has been registered as the cation exchange is accompanied by a significant distortion of the heteropolyhedral framework, which results in the doubling of the ~7 Å parameters of the unit cell and the change in symmetry from space groups Pma2 (No. 28) (Lovozero) or Pbcm (No. 57) (Khan Bogdo) to Cmce (No. 64). Similar structural transformations accompanied by a change from space group Pbcm to Cmce were found earlier for the product of thermal dehydration of elpidite from Lovozero [5] and from Mont Saint-Hilaire, Québec, Canada [9]. In the latter work Cametti et al. determined the driving force mechanism of the Pbcm-Cmce transition. The authors interpreted the framework modifications observed upon dehydration as "a rotation of rigid framework units (i.e. ZrO<sub>6</sub> octahedra and SiO<sub>4</sub> tetrahedra) and not a distortion in terms of strain or compression".

A summary of some crystallographic data for elpidite from different localities and its laboratory-modified forms is presented in [4]. The already reported data indicate that both ion-exchanged (K, Rb, Ag) and dehydrated elpidite forms are characterized by significant modifications of the heteropolyhedral framework and a strongly disordered arrangement of the extra-framework cations that leads to the doubling of the ~7 Å parameters of the initial unit cells (*Pma2* or *Pbcm*) and results in the appearance of the *Cmce* (No. 64) space group with ~14-14-14 Å unit cell dimensions. Regardless of the differences in the space groups of the starting, untreated mineral and its processed forms, they all preserve common crystal structural topology.

In this work previously reported single crystal structural data on elpidite samples from three different localities subjected to various ion-exchange procedures and dehydration have been processed in order to investigate this material framework flexibility. For this purpose, a set of parameters has been introduced, which includes the twisting and tilting angles of adjacent isolated  $ZrO_6$  octahedra, the effective diameters of some zeolitic channels, and certain distortion indices characterizing the status and evolution of the  $ZrO_6$  framework units. Their values have been measured for each particular case and compared in order to evaluate the occurring structural modifications. In general, the data obtained illustrate that elpidite structure responds to the applied laboratory procedures by twisting and tilting of its more or less rigid framework units (i.e.  $ZrO_6$  octahedra and SiO<sub>4</sub> tetrahedra) resulting even in symmetry changes, whereas the overall structural topology of the initial compounds is preserved in each case.

#### MATERIALS AND METHODS

In previous reports the elpidite crystal structure has been described as "...consisting of double wollastonite-like (Si,O) chains similar to the tetrahedral chains in the beryllosilicate epididymite. The chains are linked by  $ZrO_6$  octahedra to form a mixed framework. The Na cations and water molecules occupy extra-framework sites." [8, 5] and "At room temperature the structure is described in *Pbcm* space group and consists of double sawtooth chains of SiO<sub>4</sub> tetrahedra parallel to [100] connected by  $ZrO_6$  octahedra to a three-dimensional framework. The charge of this anionic framework is balanced by Na ions that occupy the zeolitic channels together with H<sub>2</sub>O molecules." [9].

Here we have an alternative way of describing the elpidite structure that better illustrates the modifications which affect the framework upon ion-exchange or dehydration processes and well describes them in terms of rotation and tilt angles. This material structural topology can be

presented as columns built up of isolated  $ZrO_6$  octahedra interconnected by three pairs of SiO<sub>4</sub> tetrahedra. Each such pair presents a linear fragment common for two neighboring wollastonite-type chains running parallel to [100] (Fig. 1, left) and depicted as diorthosilicate group [Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>] (Fig. 1, right). Further, the columns connect each other in a way to form a mixed heteropolyhedral framework forming the double wollastonite-like (Si,O) chains and the zeolitic six-membered (6MR) and eight-membered (8MR) channels with extra-framework sites wherein the charge-compensating Na cations and water molecules reside. Namely the 8MR construct the extra-framework diffusion pathways running zig-zag along the *a*-axis in *Pma2* (No. 28) or along the **c**-axis in *Pbcm* (No. 57) elpidite structures [9]. In the *Cmce* space group elpidites the eight-membered rings exhibit two specific configurations that alternate along the *c*-axis.



Fig. 1. Elpidite columnar structural motif (CSM): Ag-exchanged sample (Lovozero) [4]

The elpidite framework modifications have been evaluated as follows:

(i) Three dihedral angles measured between the planes formed by the Zr-Si-Si and Si-Si-Zr atomic triads running along the column length (Fig. 1 right) which describe the mutual rotation of two neighboring in this direction  $ZrO_6$  octahedra and are designated hereafter as  $\rho$ .

(ii) Tilt angles between the planes formed by the oxygen atoms connecting the three closest SiO<sub>4</sub> tetrahedra with each of the two neighboring  $ZrO_6$  octahedra in the above described structural column and designated hereafter as  $\tau$ . The yellow triangles in Fig. 1 mark the two planes.

(iii) Two apertures (min and max values of the effective diameters) of the elliptically shaped eight-membered rings constructing the pathway of the extra-framework cations diffusion. These values are obtained by subtracting twice the oxygen radius (1.35 Å [12]) from the corresponding distances as shown in Fig. 2. Two sets of min and max effective diameters appear for the 8MRs in the *Cmce* (No. 64) space group elpidites (Table 1).

(iv) Three distortion indices (DI) applied for the isolated  $ZrO_6$  octahedra in the elpidite structures and measured as follows: Y=Zr in octahedral coordination;  $DI(ZrO)=(\Sigma|ZrO_l-ZrO_m|)/6YO_m$ ,  $DI(OZrO)=(\Sigma|OZrO_l-OZrO_m|)/12OZrO_m$ , and  $DI(OO)=(\Sigma|OO_l-OO_m|)/12OO_m$ , where ZrO is the distance Zr-O, OZrO the angle O-Zr-O, OO the distance O-O, the subscripts *m* and *l* refer to the mean and individual values, respectively. For DI(OO) only distances between neighboring atoms are taken into account ([13] and references therein).

All the experimental data that have been processed are taken from previous single crystal structural investigations as listed above, in Introduction.

The programs used to calculate chosen angles and distances and to visualize some structural and topological motives are: VESTA ver. 3.3.2 [14], Mercury ver. 3.7 [15], and CrystalMaker ver. 9.1.3(632) [16].



Fig. 2. An arbitrary view of the 8MR in the crystal structure of *Pbcm* (No. 57) elpidite (Cametti et al., 2016)

#### **RESULTS AND DISCUSSION**

Table 1 divided into three sections presents data characterizing the unprocessed elpidite framework as well as its flexibility exhibited upon ion-exchange and dehydration processes applied to this mineral samples taken from three different localities: Lovozero, (upper section); Khan Bogdo, (middle) and Mont Saint-Hilaire (lower one). Columns 2 and 3 present values for the torsion angles as defined in Section 2 (i); column 4 gives tilt angles (see 2 (ii)); columns 5 and 6 contain measurements of the 8MRs constructing the pathway of the extra-framework cations diffusion - 2 (iii); columns 7, 8, and 9 present distortion indices for the isolated ZrO<sub>6</sub> octahedra as introduced in 2 (iv).

The initial samples from the three localities are characterized with zero-values of the rotation angles in their columnar structural motives (column 2 and 3 in Table 1). The tilt angle of the Lovozoro sample (column 4) is smaller as compared with those ones of the Khan Bogdo and Mont Saint-Hilaire samples. In addition, the isolated  $ZrO_6$  octahedra of the first locality are characterized by the smallest distortion indices among the unprocessed samples. The structures of Khan Bogdo and Mont Saint-Hilaire samples crystallize in *Pbcm* space groups with one unit-cell parameter doubled and together with the larger DI values for the  $ZrO_6$  framework units make these structures look more deformed as compared to the Lovozero one although preserving the framework topology. Such structural differences may well serve as characteristic features of genetic significance provided that more statistics are accumulated on the quantification of the representatives of both space groups for a given locality (see Introduction).

Upon ion-exchange and dehydration the structures of the initial samples tend to convert to S.G. *Cmce* (No. 64) provided that degree of conversion is high enough. For the dehydration process Cametti et al. [9] gave evidence that this occurs at 100 °C upon loss of one H<sub>2</sub>O molecule. Below this temperature the structure remains essentially unchanged, slightly increasing the unit cell. Table 1 contains data for two Rb-exchanged forms of elpidite from Khan Bogdo locality. Row 7 refers to samples treated at 90 °C which contain 0.2 *apfu* Rb in the run-product [7] and preserve the initial

space group for their structure. Row 8 clearly demonstrates that conversion has been realized for samples treated at 150 °C and containing 1.78 *apfu* Rb in the investigated phases [7]. Thus, it could be assumed that a symmetry change will occur upon favorable conditions within the examined experimental range. It should be noted here that in general the *P*-*C* transition results in the appearance of non-zero values of the tilt angles ( $\tau$ ) for samples initially described in the S.G. *Pbm2* and to non-zero values of the rotation angles ( $\rho$ ) for samples characterized by *P*-type space groups of the unprocessed samples.

Some of the most pronounced manifestations of the studied material flexibility expressed in terms of the corresponding rotation and tilt angles and channel distances values are described below. The most isometric 8MRs have been observed for the initial Lovozero elpidite (row 1) and the most ellipsoidal distortions for the channels have been measured for the structure of Ag-elpidite (Khan Bogdo – row 5) and for that of rehydrated elpidite (row 13). The greatest values for the rotation ( $\rho$ ) angles have been registered for the Khan Bogdo K-elpidite form (row 6) and the largest tilt angle ( $\tau$ ) has been measured for the partially dehydrated elpidite at 100 °C (row 11). The large-sized Rb cations obviously cause and preserve the less distorted framework topology in terms of rotation and tilt angles as compared with the impact of the other two cations involved in the ion-exchange procedures (rows 7 and 8). Further on, search of trends and relations between the experimental conditions and the measured parameters is hindered by the established differences in the initial samples structural specificity and the differences in the applied procedures for preparation of their ion-exchanged forms in terms of temperatures, pressure (degree of autoclave filling), duration, solution concentration, type of the used salt, choice of the extra-framework cation (ionic radius, charge, etc.), etc.

It is assumed, here that among the above listed physicochemical parameters influencing the crystal-structural peculiarities of the processed samples temperature plays a key role since it markedly controls the amount of extra-framework species (water molecules and exchangeable cations) and hence the values of the parameters evaluating the elpidite framework flexibility. The rehydration experiment conducted with the dehydrated Mont Saint-Hilaire samples at room temperature (rows 12 and 13) demonstrates lack of full reversibility towards the crystal-chemical characteristic of the starting compound in terms of water content restoration and space groups transition. Conduction of rehydration procedures at elevated temperatures (90-100 °C) and possibly held in autoclaves in order to increase also pressure could possibly give better results towards restoration of the initial compound crystal-chemical features.

Examination of the distortion indices presented in Table 1 reveals the tendency of the isolated ZrO<sub>6</sub> octahedra to improve and to preserve a low degree of distortion mostly expressed for the DI(OZrO) and DI(OO) values and to a less extend for the DI(ZrO) ones. Where the laboratory procedures have been applied within certain temperature ranges (e.g., rows 4, 7, 8 for initial and Rb-exchanged Khan Bogdo samples and rows 9-12 for dehydrated Mont Saint-Hilaire samples) cases with minimal distortion indices values have been registered (Rb-exchanged elpidite at 90 °C; partially dehydrated elpidite at 100 °C). The rest of the examined parameters evolve correspondingly, never reaching or improving however their values of the initial unprocessed forms with the exception of the Rb-exchanged at 90 °C elpidite (row 7 in Table 1). These data can be interpreted as a manifestation of the ZrO<sub>6</sub> framework units' rigidness, a fact that has been noticed previously for other zirconosilicates [17,18]. Thus, the mechanism through which the elpidite structure responds to both applied laboratory procedures (ion-exchange and dehydration) can be described as twisting and tilting of its more or less rigid framework units i.e. ZrO<sub>6</sub> octahedra and SiO<sub>4</sub> tetrahedra (not evaluated in terms of DIs in this study) accompanied by corresponding changes in the apertures of the 8MR channels and resulting even in symmetry changes preserving, however, the overall structural topology of the initial compounds. The data presented here support previously reported explanations for elpidete structural evolution demonstrated on samples from Mont Saint-Hilaire subjected to dehydration [9]. This work demonstrates that the deployment of the described mechanism can also be extended to other laboratory procedures e.g. ion-exchange applied on elpidite materials and in addition provides means how to quantify the structural modification occurring upon the applied processes in terms of selected angles and distances measurements.

#### CONCLUSIONS

This work focuses attention to the amazing framework flexibility of elpidite materials subjected to ion-exchange and dehydration procedures. Various geometric parameters such as rotation and tilt angles, channels apertures, and distortion indices have been introduced in order to quantify the occurring structural modifications. Analysis of their measured values allowed to elucidate the mechanism through which the elpidite structure responds to the applied laboratory modifications. It can be described as twisting and tilting of its rigid framework units i.e.  $ZrO_6$  octahedra  $SiO_6$  tetrahedra accompanied by corresponding changes in the apertures dimensions of the 8MR zeolite channels and resulting even in symmetry changes preserving, however, the overall structural topology characteristic for this compound. The opportunity to use the crystal structural specificity of unprocessed natural samples as a characteristic feature of genetic significance for their localities has been considered.

Table 1. Selected angles and	distances	measured	for	untreated	and	processed	forms	of	elpidite
samples from different localities									

No	Zr-Si-Si-Zr	Zr-Si-Si-	ZrO <sub>6</sub> -	8MR	8MR	DI(ZrO)	DI(OZrO),	DI(OO)	Compound*, [ref]
110	<b>ρ</b> max	$\operatorname{Zr} \boldsymbol{\rho} \min$	$ZrO_6$	aperture	aperture	,		,	C
	Torsion	Torsion	τ	max Å	min Å		0		Space group
	(dihedral)	(dihedral)	Tilt	111ux, 11		(Å)		(Å)	Unit cell parameters: a,
	angle, °	`angle, °	angle, °	effectiv	effectiv	~ /		` ´	b, c, (Å)
	_	X 2 for	_	e	e				
		S.G.		diamete	diamete				
		<i>Pbcm</i> and		r	r				
1	2	Cmce	1	5	6	7	8	0	10
Lov	∠ ozero, Kola peni	nsula Russia	4	5	0	1	0	9	10
1		0	5.77	4.46	4.42	0.0041	0.0125	0.0102	Elpidite <i>init</i> . [5]
_	-	-							<i>Pbm2</i> (28) **
									7.3383(4), 14.6127(7),
-	15.45	0.51	<		0.44	0.00.60	0.0000	0.0044	7.1148(3)
2	17.47	9.51	6.57	5.52	3.41	0.0062	0.0082	0.0066	Ag-Elpidite, IM
				5.72	5.55				$AginO_3, 90$ °C, 5 days
									Cmce (64)
									14.1755(7); 14.6306(9);
									14.2896(7)
3	18.47	8.86	6.57	5.44	3.47	0.0063	0.0082	0.0095	Anhydrous Elpidite, 300
				3.67	5.22				°C, [7]
									Cmce(64) 14.0800(1) 14.4083(1)
									14.3490(1)
Kha	n Bogdo, Mongo	olia							
4	0	0	6.07	4.64	4.43	0.0056	0.0154	0.0810	Elpidite <i>init.</i> , [10]
									<i>Pbcm</i> (57)
									7.1312(12), 14.6853(12),
5	18.52	0.80	6.00	5.54	3 30	0.0075	0.0067	0.0058	$\frac{14.0349(13)}{4 \text{ g Elpidite } 0.1 \text{ M}}$
5	10.52	9.09	0.99	3.67	5.35	0.0075	0.0007	0.0058	$AgNO_2 90 \circ C 3 days$
									[5]
									<i>Cmce</i> (64)
									14.1411(5), 14.5948(4),
	01.70	10.01	6.05	5.44	216	0.0000	0.0116	0.0102	14.3035(5)
0	21.70	12.81	0.25	5.44 3.45	5.10 5.47	0.0066	0.0116	0.0102	K-Elpidite, 150 °C, 1N $KC1 3h [10]$
				5.45	5.47				Cmce (64)
									14.037(3), 14.266(3),
									14.552(3)

7	0	0	5.61	4.62	4.43	0.0054	0.014	0.0122	Rb-Elpidite, 90 °C, 1N RbNO <sub>3</sub> , 6h [10] <i>Pbcm</i> (57) 7.1280(10) 14.644(3) 14.642(3)
8	8.27	4.83	2.65	4.95 4.1	3.97 4.93	0.0075	0.0132	0.0111	Rb-Elpidite, 150 °C, 1N RbNO <sub>3</sub> , 6h [10] <i>Cmce</i> (64) 14.2999(12), 14.4408(15), 14.7690(12)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Moi	nt Saint-Hilaire,	Québec, Can	ada	1				1	1
9	0	0	6.56	4.64	4.41	0.0045	0.0166	0.0142	Elpidite <i>init.</i> , [8] <i>Pbcm</i> (57) 7.11340(10), 14.6796(2), 14.6030(2)
10	0	0	6.48	4.64	4.41	0.0047	0.0162	0.0139	Heated Elpidite, 50 °C, RH=0, N <sub>2</sub> environment Na <sub>2</sub> ZrSi <sub>6</sub> O <sub>15</sub> ·3H <sub>2</sub> O [8] <i>Pbcm</i> (57) 7.11430(10), 14.6792(2), 14.6046(2)
11	17.62	9.17	8.17	5.48 3.44	3.71 5.29	0.0043	0.0097	0.0077	Partially dehydrated Elpidite, 100 °C, RH=0, N <sub>2</sub> environment Na <sub>2</sub> ZrSi <sub>6</sub> O <sub>15</sub> ·1.8H <sub>2</sub> O [8] <i>Cmce</i> (64) 14.1260(5), 14.5734(5), 14.3627(5)
12	18.62	9.19	6.41	5.48 3.64	3.5 5.23	0.0087	0.0149	0.0117	Anhydrous Elpidite, 250 °C, RH=0, N <sub>2</sub> environment Na <sub>2</sub> ZrSi <sub>6</sub> O <sub>15</sub> ·[8] <i>Cmce</i> (64) 14.1271(4), 14.5110(4), 14.3533(4)
13	20.07	9.87	7.17	5.55 3.57	3.41 5.28	0.0077	0.0135	0.0106	Rehydrated Elpidite, 30 days Na <sub>2</sub> ZrSi <sub>6</sub> O <sub>15</sub> ·0.32H <sub>2</sub> O [8] <i>Cmce</i> (64) 14.0906(4), 14.5110(4), 14.3533(4)
14	18.43	9.20	6.50	5.48 3.65	3.50 5.23	0.0083	0.0140	0.0109	Partially dehydrated Elpidite, 225 °C, RH=100, Na <sub>2</sub> ZrSi <sub>6</sub> O <sub>15</sub> ·0.23H <sub>2</sub> O [8] <i>Cmce</i> (64) 14.1244(3), 14.5173(2), 14.3535(2)

*init*.: untreated sample; the prefix e.g. Ag-, K-, Rb- designates the type of cation in the ion-exchanged procedure; additional brief information is given concerning the experimental conditions of the applied laboratory modifications.
 *\*\** The unit cell was transformed from the standard setting *Pma2* for more convenient comparison with previous

data

## Acknowledgements:

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research, grants nos. 18-29-12007-mk, and 18-55-18003—together with the National Science Fund of Bulgaria under the contract No. DNTS/Russia 02/8.

#### REFERENCES

1. Chukanov N.V.; Pekov I.V.; Rastsvetaeva R.K. Crystal chemistry, properties and synthesis of microporous silicates containing transition elements. *Russ. Chem. Rev.* 2004, 73, 227–246.

**2.** Neronova, N.N., Belov, N.V. Crystal structure of elpidite Na2ZrSi6O15\_(H2O)3. Dimorphism of the dimetasilicate radical Si6O15. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 1963, 150, 642–645. (In Russian).

3. Neronova, N.N.; Belov, N.V. Crystal structure of elpidite, Na2ZrSi6O15.(H2O)3. Sov. Phys. Crystallogr. 1964, 9, 700–705.

4. Zubkova N.V., Nikolova, R.P., Chukanov N.V., Kostov-Kytin V.V., Pekov I.V., Varlamov D.A., Larikova T.S., Kazheva O.N., Chervonnaya N.A., Shilov G.V., Pushcharovsky D.Yu. Crystal Chemistry and Properties of Elpidite and Its Ag-Exchanged Forms. *Minerals*. 2019, 9(7), 420; doi:10.3390/min9070420.

5. Zubkova, N.V.; Ksenofontov, D.A.; Kabalov, Y.K.; Chukanov, N.V.; Nedel'ko, V.V. Dehydration-induced structural transformations of the microporous zirconosilicate elpidite. *Inorg. Mat.* 2011, 47, 506–512.

**6.** Sapozhnikov, A.N.; Kashaev, A.A. Features of the crystal structure of calcium-containing elpidite. *Sov. Phys. Crystallogr.* 1978, 23, 24–27.

7. Grigor'eva A.A., Zubkova N.V., Pekov I.V., Kolitsch U., Pushcharovsky D.Yu., Vigasina M.F., Giester G., **Dorðevic T., Tillmanns E., Chukanov N.V.** Crystal chemistry of elpidite from Khan Bogdo (Mongolia) and its K- and Rb-exchanged forms. *Crystallography Reports.* 2011. Vol. 56(5). p. 832–841.

8. Cannillo, E.; Rossi, G.; Ungaretti, L. The crystal structure of elpidite. Am. Mineral. 1973, 58, 106-109.

**9.** Cametti, G.; Armbruster, T.; Nagashima, M. Dehydration and thermal stability of elpidite: An in-situ single crystal X-ray diffraction study. *Microporous Mesoporous Mat.* 2016, 227, 81–87.

**10.** Turchkova A.G., Pekov I.V., Bryzgalov, I.A. Cation-exchange properties of natural zeolite-like sodium zirconosilicates: an experimental study in aqueous solutions at 80–90°C and 1 atm. 19th General Meet. of IMA, Kobe, 2006, p. 280.

**11. Salvi S., Williams-Jones A.E.** Zirconosilicate phase relations in the Strange Lake (Lac Brisson) Pluton, Quebec-Labrador, Canada. Am. Mineral. 2001. Vol. 13. p. 355-363.

**12. Shannon R.D.** Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // Acta Cryst. 1976. A32, p. 751-767.

**13. Ertl A.,** Hughes J., Pertlik F., Foit F.F. Jr., Wright S., Brandstatter F., Marler B. Polyhedron distortions in tourmaline. The Canadian Mineralogist. 2002. Vol. 40, pp. 153-162.

14. Momma K., Izumi F. "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data,"J. Appl. Crystallogr., 44, (2011), 1272-1276.

15. Macrae, C. F., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G. P., Taylor, R., Towler, M. & van de Streek, J. J. Appl. Cryst. 39, (2006), 453-457.

16. Palmer, D. C. (2014). Crystal Maker. Crystal Maker Software Ltd, Begbroke, Oxfordshire, England.

**17.** Pyatenko, Yu. A.; Kurova, T. A.; Chernicova, N. M.; Pudovkina, Z. V.; Blinov, V. A.; Maximova, N. V.: Niobium, tantalum and zirconium in minerals. Crystal chemistry guide. Moscow, IMGRE (1999) 214 pp. (in Russian).

**18. Zubkova, N.V., Pushcharovsky. D.Yu.** New Data on the Crystal structures of natural zirconosilicates: structure refinements and ion-exchange behavior. Zeitschrift für Kristallographie. 2008, 223, 98-108.

## НАХОДКА ПАЛЕОЗОЙСКОЙ ТРУБКИ "КУРИЛЬЩИКА" НА ЗАПАДНО-ЗАХАРОВСКОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ (РУДНЫЙ АЛТАЙ) И ОСОБЕННОСТИ ЕЕ СТРОЕНИЯ

#### СВЕТЛАНА КУЗНЕЦОВА

#### TSNIGRI, sfa72@rambler.ru

**Abstract.** A fragment of the paleohydrothermal pipe of the "black smoker" was found in the ores of the Zapadno-Zakharovsky deposit. The find is confined to a hill-like ore deposit, which in its characteristics can be attributed to a sulfide hill. Sulfide hill sickle-shaped, has a length of about 139m. The thickness of the hill is 35 meters. The found fragment of the tube has a zonal structure. The following zones are distinguished: a 1-axis zone of porous sulfides, in which barite and pyrite crystals grow on sulfides (pyrite, sphalerite and galena) of a block-globular structure, a 2-zone of the tube wall, in which an internal, chalcopyrite subzone and an external, chalcopyrite-containing, 3-zone of the shell, characterized by the presence of framboidal pyrite in association with spear-shaped marcasite, galena and chalcopyrite. The structural features of sulfides were studied in polished sections and using a scanning electron microscope. Based on the study of the obtained samples, a reconstruction of the appearance of the pipe of a paleo-smoker was carried out, characterized by an unstable power due to the development of smaller additional channels.

Резюме. В рудах Западно-Захаровского месторождения обнаружен фрагмент палеогидротермальной трубы «черного курильщика». Находка приуроченна к холмообразной рудной залежи, которая по своим характеристикам может быть отнесена к сульфидному холму. Сульфидный холм серповидной формы, имеет протяженность около 139м Мощность холма 35 метров. Найденный фрагмент трубки имеет зональное строение. Выделяются следующие зоны 1-осевая зона пористых сульфидов, в которой на сульфиды (пирит, сфалерит и галенит) блоково глобулярной структуры нарастают кристаллы барита и пирита, 2- зона стенки трубки, в которой выделяются внутренняя, безхалькопиритовая подзона и внешняя, халькопирит-содержащая, 3-зона оболочки, характеризующаяся присутствием фрамбоидального пирита в ассоциации с копьевидным марказитом, галенитом и халькопиритом. Особенности строения сульфидов исследовано в полированных шлифах и при помощи сканирующего электронного микроскопа. На основании изучения полученных образцов была проведена реконструкция облика трубы палеокурильщика, характеризующейся непостоянной мощностью вследствии развития более мелких дополнительных каналов.

Материалы для данной статьи получены в результате работ на Западно-Захаровском колчеданно-полиметаллическом месторождении, расположенном в Рубцовском районе российской части Рудного Алтая. Месторождение приурочено к пачке переслаивания вулканогенно-осадочных пород среднедевонского возраста. Рудные тела месторождения залегают согласно с вмещающими породами в виде пластов и линз. Западно-Захаровское месторождение является типичным представителем месторождений в вулканогенных ассоциациях (VMS). Находка фрагмента трубки «черного курильщика» приурочена к холмообразной рудной залежи, которая по своим характеристикам может быть отнесена к сульфидному холму. Сульфидный холм локализован в вулканогенно-осадочных брекчий.

Сульфидный холм серповидной формы, имеет протяженность около 139м и переходит в пластовое рудное тело с линзовидными раздувами, приуроченными к небольшим локальным впадинам. Для холма характерна выпуклая, в осевой зоне бугристая кровля и плоское, даже несколько вогнутое основание. Мощность холма 35 метров. С целью уточнения морфологии сульфидного холма была проведена его палеореконструкция (рис. 1).

В центральной части сульфидного холма вскрыты массивные сульфидные и брекчиевые грубообломочные руды. Ближе к периферии преобладают средне- и мелкообломочные брекчиевые и конгломерато-брекчиевые, иногда полосчатые руды. Брекчии периферической части резко отличаются по возросшему количеству цемента В вышележащих толщах наблюдаются градационная слоистость и многочисленные рудокласты. Для массивных руд в осевой зоне холма характерно наличие субвертикальных полосчатых структур и концентрических форм, особенно выраженных в кровле холма, где развита галенит-сфалерит-пирит-марказитовая с небольшим количеством блеклой руды и халькопирита ассоциация.



Рис. 1. Палеореконструкция сульфидного холма - D2gn<sup>2</sup>2 : 1 – туфогенные аргиллиты, кремнистые алевролиты; 2 – кремнистые туффиты, кремнистые туфогенные алевролиты с прослоями туфов, реже лав кислого состава; 3 – лавобрекчии,4 – крупновкрапленные, реже афировые риолиты, риодациты; D2l-gn2<sup>1</sup>: 5 – подрудная туфогенно-алевропесчаниковая субформация; 6 – рудные тела; 7-9 – зона подводящего канала 7 – минерализация; 8 – границы; 9 – метасоматиты зоны подводящего канала
Fig. 1. Reconstruction of sulfide hill - D2gn<sup>2</sup>2: 1 – tufogenic mudstones, siliceous siltstones; 2 – siliceous tuffites, siliceous tuffogenic siltstones with intercalations of tuffs, less often acidic lavas; 3 – lavobreccia, 4 – large-disseminated, rarely afir rhyolites, rhyodacites; D2l-gn2<sup>1</sup>: 5 – subsoil tufogenic-aleuro-sandstone subformation; 6 – ore bodies; 7-9 – zone of the supply channel 7 – mineralization; 8 – borders; 9 – metasomatites of the supply channel zone

На удалении от кровли по мощности к центральным зонам холма полосчатые структуры почти не прослеживаются, зато в ряде случаев наблюдается струйчатая текстура наряду с элементами концентрических форм (рис. 2). Здесь установлено развитие сульфидов блеклорудно-галенит-пирит-халькопирит-сфалеритовой ассоциации.



Рис. 2. Массивные сульфиды с элементами концентрических форм из стержневой зоны сульфидного холма

Fig. 2. Massive sulfides with elements of concentric forms from the core zone of the sulfide hill

Концентрически-зональные образования, которые по составу и текстуре могут быть идентифицированы как трубы «палеокурильщиков», выявлены в керне скважины в пределах вышеописанного сульфидного холма. В наиболее хорошо сохранившихся разностях отчетливо наблюдаются все характерные части гидротермальных труб [Fouquet Y et al, 1993, Масленников В.В. 2006] (рис. 3): главный канал (диаметром 2.5–3.5 см), частично

заполненный минеральным веществом, зонально построенная стенка толщиной около 5 мм, которая в некоторых участках осложнена раздувами до 1,5см за счет развития дополнительных тонких каналов, и, оболочка.



Рис. 3. Внешний вид палеогидротермальной трубы «курильщика» (фото штуфа) Fig. 3. Appearance of the paleohydrothermal pipe "smoker" (photo ore)

Ниже приведены результаты исследования аншлифов, изготовленных из фрагментов каждой из выделенных зон одной из палеогидротермальных труб.

*Главный (осевой) канал* трубки полый, ближе к стенкам заполнен пористым сульфидным материалом (рис. 4a,б) в срастании с баритом.



Рис. 4. Пористые сульфиды в осевом канале (фото штуфа) a - yB. 6x, 6 - yB. 3,5xFig. 4. Porous sulfides in the axial channel (ore photo) a - 6x, b - 3,5x

Под микроскопом пористые сульфиды представлены скоплениями почковидного, колломорфного, иногда глобулярного пирита, тонкозернистых галенит-пиритовых масс, комковатого, почковидного сфалерита, вместе образующих пористый агрегат, в пустотах которого развиваются хорошо выраженные кристаллики барита.

Особенности внутренней пористой части были изучены при помощи сканирующего электронного микроскопа (SEM Vega Tescan) в лаборатории в ПИН РАН. Сульфиды главного осевого канала представлены скоплениями тонкозернистых галенит-пиритовых масс, глобулярного пирита, микрокристаллов пирита пентагондодекаэдрического габитуса, сфалерита (рис. 5,6,7а). Пирит-галенитовый агрегат представляет собой блоково-ячеистые структуры, в которых пирит присутствует как блоки или глобули, а галенит заполняет пространство между ними, образуя выделения сетчатого облика (рис. 76).



Рис. 5. Морфология сульфидов осевого канала Fig. 5. Morphology of sulfides of the axial channel





Внутренняя часть стенки трубки сложена сливными почковидными пиритовыми (рис. 7а,б) массами обычно с подчиненным количеством сфалерита и галенита, участками,

переходящими в дендритовидные (рис. 7в) зональные галенит-пиритовые выделения в ассоциации с тонкозернистым баритом и сфалеритом.



Рис. 7. Пирит внутренней стенки в ассоциации с галенитом, сфалеритом и баритом а - сливные выделения пирита б - почковидные выделения на контакте с пористыми сульфидами; в-Зональные выделения почковидного и дендритовидного пирита с галенитом из частично разрушенной внутренней стенки

Fig. 7. Pyrite of the inner wall in association with galena, sphalerite and barite a - discharge discharge of pyrite; b - kidney-shaped discharge at the contact with porous sulfides; c - Zonal discharge of kidney-shaped and dendritic pyrite with galena from a partially destroyed inner wall

При исследовании внутренней части стенки на сканирующем электронном микроскопе на контакте с пористой частью выявлены участки гроздьевидных выделений пирита (рис. 8).



Рис. 8. Скопления гроздьевидного пирита Fig. 8. Cluster of pyrite

Внешняя часть стенки сложена преимущественно халькопиритом. Количество барита во внешней части стенке значительно уменьшается. Ширина халькопиритовой зоны колеблется от нескольких миллиметров до 1,5 см., в участках раздувов представляя собой массивные сульфиды, где, халькопирит является цементом, в котором расположены крупные выделения сфалерита и галенита, редкие зерна пирита (рис 9). Кроме того, к раздувам приурочено выделения некоторого количества блеклой руды. Сфалерит здесь также имеет почковидный облик, хотя крупность выделений по сравнению со сфалеритом осевого канала и внешней стенки значительно увеличивается (до 0,3-0,5мм).



Рис. 9. Морфология выделения сульфидов во внешней части стенки трубки Fig. 9. Morphology of sulfide evolution in the outer part of the tube wall

В структуре оболочки выделяются лентовидные обособления (рис. 10), в составе которых присутствуют кварц, карбонаты, в некоторых случаях наблюдаются сульфидные минералы. Между «лент» в хлоритизированной массе встречены частично замещенные скопления фрамбоидов пирита (рис. 11 а,б,), в ассоциации с марказитом, халькопиритом и галенитом.



Рис. 10. Оболочка трубки, хорошо выраженные лентовидные обособления, в пределах которых наблюдаются выделения сульфидов

Fig. 10. Tube sheath, well-defined ribbon-like segregations within which sulfide precipitates are observed



Рис. 11. Фрамбоидальный пирит из внешней оболочки в ассоциации с пластинчатым марказитом и халькопиритом; **а** – фрамбоидальный пирит, пластинчатый марказит и галенит в халькопиритовой матрице **б** – морфология выделения пластинчатого марказита в ассоциации с галенитом и фрамбоидальным пиритом в краевой части скоплений

Fig. 11. Framboidal pyrite from the outer shell in association with lamellar marcasite and chalcopyrite; a – framboidal pyrite, lamellar marcasite and galena in the chalcopyrite matrix; b – morphology of the isolation of lamellar marcasite in association with galena and framboid pyrite in the marginal part of clusters

Фрамбоиды пирита здесь находятся в тесном прорастании с халькопиритом, при этом встречаются как скопления обособленных разностей фрамбоидов, так и более крупные выделения, представляющие собой многочисленные включения фрамбоидов в халькопиритовой матрице. Ближе к внешним границам данных выделений вокруг фрамбоидов появляется галенитовая оторочка, на которую, в свою очередь нарастает копьевидный марказит (рис. 11 а,б).

Стенка трубки осложнена раздувами, представляющими собой мелкие дополнительные каналы размером 1-1,5см. Присутствуют как единичные образования (рис. 12а), так и системы многоканальных диффузеров (рис. 12б). В зависимости от положения в теле стенки, строение и состав заполнения дополнительных каналов меняется. Каналы, приуроченные к внутренней, преимущественно пиритовой части стенки, выполнены, главным образом, крупнокристаллическим пластинчатым баритом в ассоциации с комковатым сфалеритом, образующим гроздьевидные выделения вдоль вытянутых кристаллов барита (рис. 10б). В то же время встречаются и чисто баритовые разности (рис. 10а).



Рис. 12. Осевые части мелких каналов, осложняющих стенку трубки а – единичный канал; б – система нескольких мелких каналов, осложняющих стенку трубки. Линиями схематически показаны осевые части дополнительных каналов

Fig. 12. Axial parts of small channels complicating the tube wall; a – single channel b – a system of several small channels complicating the tube wall. Lines schematically show the axial parts of the additional channels



Рис. 13. Примеры выполнения дополнительных каналов, аншлиф; а – канал, выполненный друзами пластинчатого барита; б – выполненный пластинчатым баритом в ассоциации со сфалеритом Fig. 13. Examples of the implementation of additional channels, polished section; a – channel made by druze

lamellar barite; b – filled with lamellar barite in association with sphalerite

В барите присутствуют многочисленные обломки пирита, в центральной части некоторых каналов отмечается карбонат. В осевой зоне каналов, расположенных во внешней, преимущественно халькопиритовой части стенки, иногда присутствует халькопирит, который образует каемки вокруг гроздьевидных выделений сфалерита.

На основании изучения полученных образцов была проведена реконструкция облика изученной трубы палеокурильщика. Для сравнения была взята модель Fouqet et al, 1993 для одной из современных труб, отличающаяся перепадом мощностей разных участков трубы.

Подобную же картину мы наблюдаем и на Западно-Захаровском месторождении, где присутствует, раздув мощностей за счет развития более мелких дополнительных каналов (рис. 14).



Рис. 14. Сравнение реконструкции трубки палеокурильщика для Западно-Захаровского месторождения с моделью современной трубы «курильщика», описанной Fouqet et al, 1993
Fig. 14. Comparison of the reconstruction of the paleo-smoker pipe for the West Zakharovskoye field with the model of the modern "smoker" pipe described by Fouqet et al, 1993

Таким образом, в рудах, вскрытых на Западно-Захаровском месторождени Рудного Алтая присутствуют образования, которые по составу и морфологии могут быть идентифицированы как фрагменты палеогидротермальных труб - « черных курильщиков». Они представляют собой концентрически-зональные сульфидные агрегаты диаметром 3-5 см. Минеральный состав и особенности строения сульфидных осадков четко выделяют зоны, современных характерные для труб И древних «курильщиков». Наличие палеогидротермальных труб в пирит-полиметаллических месторождениях Рудного Алтая подтверждает предположение о вулканически-осадочной природе минерализации и образовании сульфидных отложений в результате проникновения высокотемпературных гидротермальных растворов в дно палеобассейна вблизи центров. вулканической активности.

ЛИТЕРАТУРА

Масленников В.В. Литогенез и колчеданообразование. Миасс: ИМин УрО РАН, 2006.384с.

**Fouquet Y, Wafik A., Mevel G. et al.** Tectonic setting and geochemical zonation in the Snake Pit sulfide deposit (Mid-Atlantic Ridge at 23°N) // Econ. Geol., 1993. V/88. P/ 2018-2036.

## МАРИАННА БОРИСОВНА ЧИСТЯКОВА – КУРАТОР КОЛЛЕКЦИИ «ПОДЕЛОЧНЫЕ И ДРАГОЦЕННЫЕ КАМНИ» МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО МУЗЕЯ ИМ. А.Е. ФЕРСМАНА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ГОДЫ ЖИЗНИ И ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ

#### СВЕТЛАНА Н. НЕНАШЕВА, ЕЛЕНА А. БОРИСОВА

#### Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана Российской академии наук Москва 119071, Ленинский проспект 18, корпус 2 nenashevasn@mail.ru, elborisminmusfer@mail.ru

**Резюме** В докладе показана научная и организационная деятельность Марианны Борисовны Чистяковой (1929–2015), проработавшей в Минералогическом музее им. А.Е. Ферсмана Российской академии наук более 60 лет – с 1953 по 2015 год. Она прошла многолетний путь от аспирантки до старшего научного сотрудника и заместителя директора по научной работе. На протяжении многих лет М.Б. Чистякова была ответственным хранителем фондов и экспозиций коллекции драгоценных и поделочных камней музея.

**Abstract** The scientific and other museum activity of Marianna Chistyakova (1929–2015), who worked in the Fersman Mineralogical Museum of Russian Academy of Sciences more than 60 years (1953 – 2015), is described. She came to the Museum as a postgraduate student and then became a member of the Museum staff – senior researcher and vice-director on science. Many years Marianna Chistyakova was a curator of the gem and art stones collection and some museum exhibitions.

В 2019 году исполнилось 90 лет со дня рождения старшего научного сотрудника Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана Российской академии наук, хранителя коллекции поделочных и драгоценных камней Марианны Борисовны Чистяковой (рис.1).



Рис. 1. Марианна Борисовна Чистякова. 2011 г. Фото из музейного архива Fig. 1. Marianna Borisovna Chistyakova. 2011. Photo from Fersman Mineralogical Museum Archiv

Раскрыть весьма многогранную личность Марианны Борисовны непростая задача. Марианна-Светлана Борисовна Чистякова родилась в Харькове 6 мая 1929 года в семье бухгалтера Чистякова Бориса Николаевича. Детство и юность, в том числе и годы Великой Отечественной войны, она провела там же, в Харькове. После окончания Харьковского Государственного Университета по специальности геология-петрография Марианна Борисовна в 1953 году поступила в аспирантуру Минералогического музея
им. А.Е. Ферсмана Академии наук. Годы аспирантуры прошли под руководством доктора геолого-минералогических наук, профессора Георгия Павловича Барсанова, который был в то время директором музея. После окончания аспирантуры в 1956 году М.Б. Чистякова была принята на работу в Минералогический музей в должности младшего научного сотрудника.

Круг интересов Марианны Борисовны был чрезвычайно широк.

В годы учебы в аспирантуре и работая в качестве младшего научного сотрудника в музее, она изучала генетические особенности и минералогию ряда месторождений Восточного Забайкалья (Шерловая гора), Казахстана (Кент), Тувы (Кара-Адыр) и других.

На месторождении цветных камней Шерловая Гора, открытом еще в XVIII веке, Марианна Борисовна познакомилась с минералами-самоцветами – бесцветными и голубыми топазами, серебристо-голубыми, ярко-голубыми и синими аквамаринами, а также сопутствующими им желтыми и оранжево-желтыми гелиодорами, чистейшей воды ювелирными раухтопазами, турмалинами.

Многолетнее изучение минералогии и генетических особенностей хрусталеносных пегматитов месторождения Кент завершилось в 1972 году защитой кандидатской диссертации (Чистякова, 1974). В то время в литературе имелись лишь отрывочные сведения о строении Кентского пегматитового поля. Марианна Борисовна дала подробное описание месторождения. На нем ею было изучено около 40 минеральных видов, некоторые из которых весьма редко встречаются в природе. Например, баццит – скандиевый аналог берилла. В то время это была третья находка в мире. Такие редкие минералы, как флюоцерит-(Се), флюоцерит-(La), монацит-(Се), чёрчит-Y, мариньякит (цезиопирохлор-(Се)) также были обнаружены М.Б. Чистяковой в гидротермальных образованиях Кента (рис. 2).





Рис. 2. Месторождение Кент, Казахстан (а) и редкие минералы (b – f), найденные там и переданные в музей М.Б. Чистяковой: b – баццит, размер кристалла 0.7 см, ММФ № 66880 (фото: М.М. Моисеев); с – флюоцерит-(Ce), размер кристалла 3 см, ММФ № 69701 (фото: М.Б. Лейбов); d – флюоцерит-(La), размер образца 8 см, ММФ № 69710 (фото: М.М. Моисеев); е – монацит-(Ce) в ильмените, размер образца 3 см, ММФ № 73472 (фото: М.Б. Лейбов); f – чёрчит-(Y), размер образца 4.5 см, ММФ № 73484 (фото: М.Б. Лейбов)

Fig. 2. Deposit Kent, Kazakhstan (a), and rare minerals (b – f) found by M.B. Chistyakova: b – bazzite, crystal size 0.7 cm, FMM № 66880 (photo: M.M. Moiseev); c – fluocerite-(Ce), crystal size 3 cm, FMM № 69701 (photo: M.B. Leybov); d – fluocerite-(La) in gray quartz, specimen size 8 cm, FMM № 69710 (photo: M.M. Moiseev); e – monazite-(Ce) in ilmenite, specimen size 3 cm, FMM № 73472 (photo: M.B. Leybov); f – churchit-(Y), specimen size 4.5 cm, FMM № 73484 (photo: M.B. Leybov)

Марианна Борисовна много лет была ответственным хранителем (куратором) фондов и экспозиций коллекции поделочных и драгоценных камней (ПДК) музея. Эта музейная коллекция насчитывает свыше 6600 различных образцов, считая по номерам. Она включает камнерезные и ювелирные изделия, огранки драгоценных и полудрагоценных камней, мозаики, полированные пластинки (всего около 20000 предметов). Многие из камнерезных изделий являются произведениями мирового класса. Марианна Борисовна принимала непосредственное участие в комплектации этой коллекции, записи в инвентарную книгу поступающих материалов и их изучении, исследовании фондовых материалов.

На основе образцов из этой коллекции ею совместно с Мальвой Александровной Смирновой была создана большая музейная экспозиция «Поделочные и драгоценные камни», состоящая из 14 отдельных витрин (рис. 3). Кроме того, Марианна Борисовна является автором нескольких разделов (Be, Cu, Zn, Cd, Hg, Ga, In, Tl) так называемой геохимической выставки, которая рассказывает о минеральных формах нахождения того или иного химического элемента в природе. Еще одна ее выставка была посвящена пегматитам месторождения Кент (Казахстан). Под руководством профессора Александра Александровича Годовикова в 1884 году ею была создана оригинальная экспозиция «Минералогия агатов», включающая 3 витрины агатов, связанных с различными по составу породами. Свой вклад М.Б. Чистякова внесла и в экспозицию «Формы нахождения минералов в природе» (3 витрины), созданную согласно представлениям Александра Александровича Годовикова и Виктора Ивановича Степанова. Последняя до сих пор является оригинальной, не имеющей аналогов в других минералогических музеях мира.

Марианна Борисовна не только разрабатывала методические основы, отбирала и проводила подготовку материалов для временных зарубежных выставок (Чехия, Финляндия, Япония, ФРГ, Австрия и др.), но и принимала непосредственное участие в монтаже некоторых из них.

М.Б. Чистякова была экспертом-геммологом высочайшего класса. Она занималась диагностикой поделочных и драгоценных камней не только в Минералогическом музее им. А.Е. Ферсмана РАН, но и в музеях Московского Кремля, Эрмитаже, в Центральном научноисследовательском геологоразведочном музее имени академика Ф.Н. Чернышева (ЦНИГРМУЗЕЙ) в Санкт-Петербурге. было Так, например, для Эрмитажа ею диагностировано в изделиях около 6000 драгоценных камней. Кроме того, она выполняла многочисленные геммологические экспертизы для частных лиц.







Рис. 3 (a – d). Четыре витрины экспозиции поделочных и драгоценных камней с камнерезными изделиями фирмы Фаберже. Фото: Е.А. Борисова

Fig. 3. Four windows of "Gems and stone art" exposition with Fabergé lapidary pieces. Photo: E.A. Borisova

Начиная с 1960-х годов, Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана сотрудничал с Институтом геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ РАН) в подготовке многотомного академического справочника «Минералы». Марианна Борисовна не осталась в стороне и от этой работы и написала для справочника десять статей по силикатам.

Помимо написания собственных статей (всего ею было опубликовано более 40 работ), М.Б. Чистякова занималась редактированием музейных изданий и аннотаций к экспозициям. На протяжении 35 лет (с 1979 г.) она была членом редколлегии научного музейного журнала «Новые данные о минералах». В 2003 году Марианна Борисовна подготовила к печати книгу А.А. Годовикова и В.И. Степанова «Формы нахождения минералов», вышедшую в том же году на русском и английском языках (рис. 4).



Рис. 4. Книга «Формы нахождения минералов» (2003) на русском и английском языках Fig. 4. The book "Natural Mineral Forms" (2003) in Russian and in English

Длительное время (с 1975 по 1984 гг.) Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана был закрыт на капитальный ремонт, после окончания которого необходимо было восстанавливать экспозиции. В этой работе роль Марианны Борисовны поистине трудно переоценить, поскольку ей пришлось заново планировать и монтировать большое количество выставок, находящихся на ее попечении. Особенно трудоемкими были экспозиции поделочных и драгоценных камней, включающие в себя многочисленные мелкие вставки и огранки. А сама работа должна была быть закончена в кратчайшие сроки, так как музей должен был открыться к началу 27 сессии Международного Геологического Конгресса, проходившей в Москве в августе 1984 года. За подготовку музея к этому событию М.Б. Чистякова была награждена Оргкомитетом Конгресса дипломом и серебряным значком.

Марианна Борисовна была талантливым рассказчиком и педагогом. Наряду с проведением увлекательных экскурсий в музее она систематически занималась со слушателями факультета повышения квалификации Российского государственного геологоразведочного университета имени Серго Орджоникидзе (МГРИ) и геммологами из различных организаций, выступала на заседаниях музейного научного семинара «Минералогический кружок» и клуба «Друзья минералогии».

Немало внимания Марианна Борисовна уделяла организационной деятельности: работала в различных комиссиях (фондово-закупочная, экспертная, аттестационная, межведомственная комиссия по проверке музея и др.), многие годы входила в состав Ученого совета музея. В течение десяти лет (1992 – 2002 гг.) она была заместителем директора по науке, а в период с июля 1995 года по ноябрь 1996 года (после смерти возглавлявшего музей профессора А.А. Годовикова) исполняла обязанности директора музея до избрания на эту должность профессора М.И. Новгородовой.

М.Б. Чистякова пользовалась заслуженным авторитетом как среди сотрудников музея и Отделения наук о Земле, так и среди работников других музеев. Она была не только знатоком минералов, но и квалифицированным экспертом камней в изделиях ювелиров и художественных камнерезных промыслов, известным в кругах искусствоведов. С Марианной Борисовной поддерживали контакты специалисты Музея изобразительных искусств им. А.С. Пушкина, Музеев Московского Кремля, Государственного Эрмитажа.

С 1996 года М.Б. Чистякова занималась непосредственно изучением музейной коллекции поделочных и драгоценных камней. Кроме диагностики ювелирных камней, ее интересовали вопросы описания и атрибуции камнерезных изделий, попавших в музей в 1920-е годы, после Октябрьской революции 1917 года. Вот два примера из многочисленных, установленных Марианной Борисовной, неизвестных ранее сведений об экспонатах коллекции ПДК Минералогического музея.

В фондах коллекции хранился кусок отполированного с двух сторон черного базальта, о котором ничего не было известно. На одной его стороне прикреплена плоская золотая монограмма из объединенных между собой букв К, Н и Р, на другой выгравирована надпись: *Fingal's Cave*, и дата: *July 6/18 1847* (рис. 5). Марианна Борисовна установила историю появления этого экспоната в России и имя его первого владельца. Этот памятный сувенир принадлежал Великому князю Константину Николаевичу Романову, посетившему Фингалову пещеру на острове Стаффа (Шотландия) 6 июля 1847 года (Чистякова, 2007).



Рис. 5. Базальт. Фингалова пещера, остров Стаффа, Внутренние Гебриды, Шотландия. 9.5 см. ММФ № ПДК-1609. Фото: М.Б. Лейбов

Fig. 5. basalt from Fingal's cave, Isle of Staffa, Inner Hebrides, Scotland. Length 9.5 cm. FMM No PDK-1609. Photo: M.B. Leybov С исторической точки зрения интересно установление авторства еще одного экспоната коллекции ПДК – плакетки с изображением креста (рис. 6). На обратной стороне плакетки обнаружилась надпись об основании первой Российской мозаичной школы – Соизволением Государя Императора Николая Павловича и ходатайством Князя Григория Петровича Волконского основана в Риме Русская Мозаичная Школа, в которую первыми учениками вступили: Василий Раев и Иван Шаповалов. Первым опытом был этот Крест, начатый Раевым в июне 1847 года (Чистякова, 2009).



Рис. 6. Плакетка с изображением креста. Мраморю В.Е. Раев. Рим, 1847. 21 х 14 см. ММФ № ПДК-1585. Фото: М.Б. Лейбов

Fig. 6. Mosaic Plaque. Marble. Vasily Rayev. Rom, 1847. 21 x 14 cm. FMM No PDK-1585. Photo: M.B. Leybov

Кроме того, особое внимание Марианна Борисовна уделяла истории камнерезного искусства в России, истории становления, развития и заката ее трех знаменитых гранильных фабрик: Петергофской, Екатеринбургской и Колыванской, описанию изделий ювелирной фирмы Фаберже, зарубежных изделий, а также изделий советского времени (Чистякова, 2019).

Это уже была работа опытного искусствоведа, настоящей вершиной которой стала находка Марианной Борисовной в коллекции ПДК разобранной композиции из двух половинок синего стеклянного яйца и подставки из горного хрусталя в виде облака. В соавторстве с экспертом Музеев Кремля Татьяной Николаевной Мунтян ею была проведена атрибуция. Предположили, что две половинки яйца, выполненные из темно-синего кобальтового стекла, и поддерживающее его облако из искусственно матированного горного хрусталя (благодаря этой обработке кварц передает непрозрачность и воздушность облака) являются деталями последнего неоконченного яйца фирмы Фаберже. Сравнение изделия с эскизом (Faberge *et al.*, 1997) неоконченного пасхального яйца 1917 года (рис. 7) и его описанием в воспоминаниях главного художника фирмы Фаберже Ф.П. Бирбаума показало, что это то самое исчезнувшее из поля зрения искусствоведов последнее пасхальное яйцо 1917 года.

На верхней части яйца вырезаны созвездия северного неба. Звезды должны были быть из бриллиантов (сохранилось лишь несколько самых мелких из них). Самым крупным камнем предполагалось отметить созвездие Льва, под которым родился цесаревич Алексей (Генералов, 2006). На рисунке 8 показано это изделие знаменитой фирмы Фаберже, названное после реставрации, проведенной в 2005 году Государственным научно-исследовательским институтом реставрации, «Созвездие цесаревича».



Рис. 7. Эскиз пасхального яйца фирмы Фаберже 1917 года (Faberge et al., 1997) Fig. 7. Sketch of the Easter egg (1917) T.F. Faberge's archive (Faberge et al., 1997)



Рис. 8. Пасхальное яйцо «Созвездие цесаревича». Горный хрусталь, стекло. Фирма Фаберже. 1917 г., не окончено (собрано в Государственном научно-исследовательском институте реставрации 16 июня 2005 г.). Высота изделия в сборе 17.5 см. ММФ № ПДК-2723. Фото: В. Оверченко Fig. 8. Easter egg «Constallation of Tsarevich». Fabergé, unfinished,1917. Rock crystal, glass. Height 17.5 cm. FMM No PDK-2723. The Egg was assembled in 2005 in the State Scientific-Research Institute of Restoration. Photo: V. Overchenko

Марианна Борисовна была уникальным музейным специалистом, проработавшим в музее более 60 лет – с 1953 по 2015 год, разбиравшимся во всех тонкостях музейного дела. Она была не только умным, деятельным, талантливым, увлеченным человеком, но и человеком, любящим свою семью, заботливым, интересующимся окружающей ее жизнью, справедливым, великодушным, доброжелательным, одаренным необычайным чувством юмора и природным обаянием, поэтому вокруг нее всегда было много друзей.

Коллеги относились к ней с огромным уважением. Она была для них непререкаемым авторитетом. Все знавшие Марианну Борисовну всегда будут вспоминать о ней как о светлом, прекрасном человеке. После ее ухода в музее была открыта экспозиция, посвященная ее памяти. А в феврале 2019 года состоялась презентация книги М.Б. Чистяковой «Камнерезные изделия в коллекции Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана» (рис. 9), работу над которой она завершила буквально за неделю до своей кончины и которую ей не суждено было уже увидеть. Книга вышла в издательстве MAIER при поддержке Гохрана России с участием спонсора Е.Е. Богомолова. Она красочно оформлена, включает большое количество цветных фотографий предметов из собрания Минералогического музея, и, безусловно, займет достойное место среди книг о камнерезном искусстве и истории его развития.

Многолетняя деятельность Марианны Борисовны на благо Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН (рис. 10) вызывает у нас чувство благодарности и восхищения.



Рис. 9. Книга М.Б. Чистяковой «Камнерезные изделия в коллекции Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана»

Fig. 9. The book "Stone carvings in the Fersman Mineralogical Museum Collection" by Marianna B. Chistyakova, 2019. 264 pp.(in Russian)



Рис. 10. Марианна Борисовна Чистякова (1929— 2015). Фото из музейного архива Fig. 10. Marianna Borisovna Chistyakova. (1929— 2015). Photo from Fersman Mineralogical Museum Archiv

#### ЛИТЕРАТУРА

**Генералов М.Е.** Последнее императорское пасхальное яйцо Фаберже // Новые данные о минералах. 2006. Вып. 41. С. 123 – 128.

**Чистякова М.Б.** Минералогия и генетические особенности хрусталеносных пегматитов Кента // Новые данные о минералах СССР. 1974. Вып. 23. С. 113-176.

**Чистякова М.Б.** Вензель на базальте. История одного экспоната музея // Новые данные о минералах. 2007. Вып. 42. С. 129–131.

**Чистякова М.Б.** Мозаичные изделия в коллекции Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН // Новые данные о минералах. 2009. Вып. 44. С. 75-93.

**Чистякова М.Б.** Камнерезные изделия в коллекции Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана. М.: MAIER. 2019. 264 с.

Faberge T.F., Proler L.G., Skurlov V.V. The Faberge Imperial Eggs. London. 1997. P. 62.

# МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОСТМАГМАТИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ В ОСНОВНЫХ ПОРОДАХ ТИКШЕОЗЕРСКОГО МАССИВА (СЕВЕРНАЯ КАРЕЛИЯ)

# ТАТЬЯНА Н. КОВАЛЬСКАЯ, Д.А. ВАРЛАМОВ, Ю.Б. ШАПОВАЛОВ, Г.М.КАЛИНИН, А.Р. КОТЕЛЬНИКОВ

## Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С.Коржинского142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, 4, Россия

**Резюме.** Работа посвящена экспериментальному изучению постмагматических изменений основных пород (габброидов) Тикшеозерского массива. При петрологическом исследовании габброидов выявлено образование кайм щелочных амфиболов вокруг зерен клинопироксена (ряд диопсид-геденбергит), а затем - низкотемпературных минералов, содержащих Na, K, Cl. Для определения параметров образования минеральных ассоциаций невозможно использовать известные амфибольные геотермометры и геобарометры из-за высокого содержания щелочей (Перчук, Рябчиков, 1976; Симакин, Шапошникова, 2017). Был проведен ряд экспериментов с использованием различных флюидов при параметрах, соответствующих образованию ассоциаций с амфиболами и содалитами.

**Abstract.** The work is devoted to the experimental study of post-magmatic changes in the main rocks (gabbroids) of the Tiksheozersky massif. A petrological study of gabbroids revealed the formation of rims of alkaline amphiboles around clinopyroxene grains (a series of diopside-hedenbergite), and then low-temperature minerals, the amounts of Na, K, Cl. To determine the parameters of the formation of mineral associations, it is impossible to use well-known amphibole geothermometers and geobarometers due to the high alkali content (Perchuk and Ryabchikov, 1976; Simakin and Shaposhnikova, 2017). A series of experiments were carried out using various fluids with parameters corresponding to associations with amphiboles and sodalites.

Данная работа основана на изучении материала, собранного в ходе полевых сезонов 2008 – 2015 гг. на Тикшеозерском массиве (Севеная Карелия, Россия). Петрологическое изучение главных типов пород, которыми сложен массив, показало сильную степень их переработки постмагматическими процессами и образованию кайм щелочных амфиболов вокруг зерен клинопироксена диопсид геденбергитового ряда. Проведенные расчеты на основе анализа природных парагенезисов минералов показали, что температуры образования клинопироксенов и амфиболов находились в пределах 850-1000°С. С целью воссоздания условия формирования ободков амфиболов, был проведен ряд экспериментов при температуре 850 °С и давлении 3 кбар с растворами КСl и КF с концентрациями 0,5 М, 1 М и 2 М соответственно. Наличие содалитовой и натриевой фаз в габбро позволяет предположить, что NaCl и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> участвовали в образовании массива. Это было подтверждено в ходе экспериментов с соответствующими растворами концентраций 1 М и 2 М. Выбор в качестве анионов  $SO_4^{2-}$  и Cl<sup>-</sup> обусловлен их включением в состав анионных групп содалитов из вторичных парагенезисов габброидов (Сук и др., 2007). Эти эксперименты также проводились в платиновых ампулах диаметром 4 и 5 мм, давление при проведении опытов составляло 3 кбар, температура менялась следующим образом: выдержка при 1100°С в течение 3 часов, затем изобарическое охлаждение до температуры 850°С и выдержка при этих параметрах 5 суток, затем изобарическое охлаждение до 500°С и выдержка еще 5 суток.

В качестве стартового материала использовался перемолотый габбро массива Луккулайсваара (Северная Карелия, Россия), по составу сходный с габбро Тикшеозерского массива и менее подверженный вторичным изменениям. Опыты проводились в платиновых ампулах диаметром 5 мм, которые герметично заваривались, на установках УВГД 10000 конструкции ИЭМ РАН при температуре 1100°С (выдерживались при этой температуре 3 часа) и давлении 3 кбар. Затем проводилось изобарическое охлаждение до 850°С. При этих параметрах длительность эксперимента составляла 10 суток. В результате экспериментов были получены амфиболы различного состава (как калиевые, так и натриевые), флогопиты, хлориты, титаномагнетит (в некоторых случаях) и содалитоподобные фазы.

экспериментально									
Компонент	Природные	е образцы	Экспериментальные образцы						
	T176-140	T7	t158-203	t158-210	t158- 213	t158- 203	Синтетическ ий амфибол (1M KF)	Синтетически й амфибол (1M KCl)	
SiO <sub>2</sub>	44.08	41.33	43.27	49.10	40.21	51.91	47.18	46.12	
TiO <sub>2</sub>	0.48	0.06	1.41	0.91	1.07	0.94	1.32	0.86	
$Al_2O_3$	11.20	17.28	10.91	6.53	14.30	4.06	12.78	10.42	
$Cr_2O_3$	-	-	-	-	-	-	-	-	
FeO*	16.43	20.44	18.57	13.23	19.38	13.75	14.94	15.91	
MnO	0.00	0.13	0.05	0.00	0.19	0.09	0.25	0.03	
MgO	11.81	6.36	10.81	15.60	9.06	14.70	12.32	13.81	
CaO	13.47	11.96	9.00	8.68	10.93	7.30	6.14	8.01	
Na <sub>2</sub> O	1.29	1.85	5.16	5.43	3.57	6.66	2.24	3.71	
K <sub>2</sub> O	1.24	0.58	0.81	0.52	1.30	0.59	1.83	1,13	
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	

Таблица 1. Составы природных амфиболов из пород Тикшеозерского массива и полученных экспериментально

Опыты с 0.5 М раствором KCl. Анализ продуктов опытов с концентрацией флюида 0,5 М KCl не выявил образования щелочных амфиболов. В интерстициях между новообразованными клинопироксенами находятся мелкие зерна калиевого полевого шпата.

Опыты с 1М раствором KCl. В опытах с такой концентрацией соли во флюиде получены клинопироксены ряда диопсид-геденбергит и амфиболы по составу соответствующие рихтерит-катафориту, наблюдаемым в габброидах Тикшеозерского массива (табл. 1, рис. 1). Размер отдельных зерен достигает 100 мкм. В некоторых опытах был диагностирован калиевый полевой шпат и титаномагнетит.

Опыты с 2М раствором KCl. Среди продуктов этой серии опытов отмечены щелочные амфиболы, сильно отличающиеся друг от друга по составу и единичные зерна клинопироксенов, в качестве акцессорного минерала встречен титаномагнетит.

Опыты с 0.5М раствором KF. Как и в опыте с 0.5 М КСl в качестве флюида, в этом опыте не наблюдалось каких-либо щелочных амфиболов. В продуктах опыта диагностированы выделения клинопироксена и флогопита. Размер кристаллитов в продуктах опыта не превышает 50 мкм.

Опыты с 1М раствором KF. Также как и в опытах с 1 М концентрацией KCl, в продуктах этих опытов диагностированы клинопироксены ряда диопсид-геденбергит и щелочные амфиболы ряда рихерит-катафорит. Однако амфиболы такого состава были встречены нами в ийолит-уртитах Тикшеозерского массива. Возможно, на различия в составах амфиболов повлияла последующая постмагматическая карбонатизация массива

Опыты с 2М раствором КF. В продуктах этих опытов наблюдалось образование заметного количества флюорита, что, по-видимому, связано с высокой концентрацией ионов F во флюиде, а также игольчатые выделение фторсодержащего флогопита.

Опыты с 1 М раствором NaCl. В продуктах опытов обнаружены содалитоподобные фазы по составу отвечающие хлор-содалиту, однако они образуют очень мелкие выделения и поэтому диагностика их затруднена. Эти фазы заполняют интерстиции между зернами клинопироксена, амфибола, флогопита и полевого шпата. Аналогичные фазы, по составу отвечающие нозеану, получены в опытах с 1М раствором Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



Рис. 1. Продукты опытов с 1 М раствором КСІ при температуре 850°С и давлении 3 кбар



Рис. 2. Составы природных и синтетических амфиболов

В ходе экспериментов были получены амфиболы, соответствующие природным амфиболам из ободков вокруг клинопироксенов, а также флогопиты, присутствующие в основных породах Тикшеозерского массива. Составы полученных экспериментально амфиболов и природных амфиболов из габброидов Тикшеозерсского массива приведены на рисунке 1 и в таблице 1. Сходство в составах амфиболов из экспериментов и природных свидетельствует о том, что, что комплекс дифференцированных пород массива мог образоваться в результате сложной эволюции гетерогенной флюидно-магматической системы.

ЛИТЕРАТУРА

Сук Н.И., Котельников А.Р., Ковальский А.М. (2007) Минеральная термометрия и состав флюидов содалитовых сиенитов Ловозерского щелочного массива. Петрология. 15(5), 474-492.

Устинов В.И., Гриненко В.А., Котельников А.Р., Сук Н.И., Ковальская Т.Н., Смирнова Е.П. (2006) Термометрия содалитсодержащих ассоциаций пород Ловозерского и Тикшеозерского щелочных массивов В сб. Материалы Всероссийского совещания «Геохимия, петрология, минералогия и генезис щелочных пород», Миасс, 267-272.

# СИНТЕЗ АЛЛАНИТОВ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

# ТАТЬЯНА Н. КОВАЛЬСКАЯ, Д.А. ХАНИН, Д.А. ВАРЛАМОВ, Г.М. КАЛИНИН

Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С.Коржинского142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, 4, Россия tatiana76@iem.ac.ru phone: +7 (49652) 25857

**Резюме** Данная работа посвящена экспериментальному изучению образования алланита в гидротермальных условиях и изоморфного замещения в нем  $Ca^{2+}\leftrightarrow Ce^{3+}$ ,  $Si^{4+}\leftrightarrow Al^{3+}$ ,  $Ca^{2+}\leftrightarrow Y^{3+}$ ,  $Fe^{3+}\leftrightarrow Ce^{3+}$  и  $Fe^{3+}\leftrightarrow Y^{3+}$ . Проведено 3 серии экспериментов по синтезу при температуре 500-600 °С и давлении 4-5 кбар. В опытах были получены различные силикатные и алюмосиликатные фазы церия и иттрия, содержащие в том числе эпидот.

**Abstract** This work is devoted to the experimental study of the formation of allanite in hydrothermal conditions and isomorphic substitution  $Ca^{2+}\leftrightarrow Ce^{3+}$ ,  $Si^{4+}\leftrightarrow Al^{3+}$ ,  $Ca^{2+}\leftrightarrow Y^{3+}$ ,  $Fe^{3+}\leftrightarrow Ce^{3+}$  and  $Fe^{3+}\leftrightarrow Y^{3+}$  in it. Conducted 3 series of experiments on the synthesis at a temperature of 500-600 °C and a pressure of 4-5 kbar. Various silicate and aluminosilicate cerium and yttrium phases, including the epidote composition, were obtained in the products.

Минералы надгруппы эпидота широко распространены в породообразующих и акцессорных минералах многих типов метасоматических пород, а также в ряде магматических и метаморфических пород (Варламов и др., 2019). Они являются своеобразными индикаторами геохимических процессов, происходящих в ходе формирования и изменения той или иной породы. Первоначальный интерес был вызван обнаружением в ходе полевых работ на Тыкотловском рудопроявлении (Полярный Урал) образцов галлийсодержащего алланита-(Се) и алланита-(Y), в срастании с эпидотом Ga (Варламов и др., 2011). Их совместное нахождение и аккреция указывает на их одновременное образование (Ковальская и др., 2019), а также неравномерность перераспределения церия, иттрия и галлия по различным условиям их образования.

Авторами проведена серия экспериментов по синтезу Ga-эпидота в широком диапазоне составов при температурах до 600°С и давлениях до 5 кбар. С целью воссоздания условий формирования ассоциативных рядов алланит-(Ce) – эпидот-(Ga) и алланит-(Y) – эпидот-(Ga), а также оценки распределения редкоземельных элементов в этих системах, в данной работе были предприняты попытки синтеза алланита в аналогичных условиях. Для этого были изготовлены стехиометрические гелевые смеси алланитов различного состава: алланита-(Ce) и алланита-(Y). Полученные смеси загружались в платиновые ампулы диаметром 4-5 мм в соотношении флюид / гель 1,5 / 1 и 1 / 1. В качестве флюида использовалась дистиллированная вода. Эксперименты проводились на газовой установке высокого давления с внутренним нагревом (УВГД-10000) при температуре 500-600°С и давлении 4-5 кбар. Единственное отличие состояло в том, что перед выдержкой в 10 суток при температуре 500 °C, 550 °C и 600 °C и давлении 4 кбар, 4.5 кбар, 5 кбар реакционную смесь выдерживали в течение 3 часов с целью её гомогенизации при температуре 1100°С и 1200°С и соответствующем давлении в ходе изобарного процесса.

В результате экспериментов были получены небольшие сростки размером до 50 мкм, состоящие из расщепленных кристаллов церий-содержащего эпидота (рис. 1). Эти кристаллы частично растут вместе с кварцем и Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; этот эксперимент был проведен с полной заменой Ca<sup>2+</sup> $\leftrightarrow$ Ce<sup>3+.</sup> Первая серия экспериментов проводилась при температуре 550 °C и давлении 5 кбар. Распад алланитов аналогичный распаду эпидота-(Ga), описанному в работе Ковальской и др. (2015), произошёл в продуктах этих экспериментов. В результате наблюдалось образование фазы со стехиометрией состава, отвечающей формуле Ca<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, и фазы Ca<sub>3</sub>Ce<sub>3</sub><sup>+2</sup> [SiO<sub>4</sub>]<sub>3</sub>, соответствующей по составу гранату.

При температуре 500°С церий частично заполняет позицию Са, а не Al. Содержание Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в этом случае достигает 8,6 мас.%, а Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 33,2 мас.%. В целом, при достаточно низких температурах кальций почти полностью замещается церием, а также церий частично

заменяет алюминий. При еще большем понижении температуры только кальций заменяется церием, а кремний замещается алюминием, для сохранения баланса зарядов. При температурах выше 550°C вместо эпидота образуется более стабильная анортитоподобная фаза церия.

В экспериментах с замещением  $Ca^{2+} \leftrightarrow Y^{3+}$  при 500° С и давлении 4 кбар наиболее стабильной фазой является иттриалит состава  $Y_2Si_2O_7$  (Рис. 2). Полученные данные свидетельствуют о том, что при заданных P-T параметрах силикаты и алюмосиликаты церия и иттрия стабильны, однако таких условий недостаточно для образования алланитов в качестве основной фазы. В некоторых экспериментах при температуре 500°С были получены фазы, сходные по стехиометрии с алланитами, но, скорее всего, это конечные фазы кристаллизации. Работа по синтезу и изучению аллатитов, а также других фаз в системе Ca-Ce-Y-Fe-Al-Si-O-H2O будет продолжена.



Fig. 1. Crystals of synthesized cerium epidote Рис. 1. Кристаллы синтезированного цериевого эпидота



SEM MAG: 1.87 kx Det. B3E detector 50 µm Determinity: 04/10/19 Fig. 2. Crystals of synthetic yttrialite

Рис. 2. Кристаллы синтезированного иттриалита

#### ЛИТЕРАТУРА:

Варламов Д.А., Ермолаева В.Н., Чуканов Н.В., Янчев С., Вигасина М.Ф., Плечов П.Ю. (2019) Новые данные о химическом составе и КР-спектрах минералов надгруппы эпидота.// ЗРМО, 1,79-99.

Ковальская, Т. Н., Варламов, Д. А., Котельников, А. Р., Калинин Г. М. Возможность вхождения галлия в структуру силикатов и алюмосиликатов. In Доклады VIII Международного симпозиума "Минеральное разнообразие - исследование и сохранение" (2015), Национальный музей Земля и люди София, pp. 142–145.

Ковальская Т.Н., Варламов Д.А., Котельников А.Р., Чуканов Н.В., Калинин Г.М. (2019) Гидротермальный синтез галлиевого эпидота – аналога фазы Ca2Al2Ga(Si3O12)(OH) из Тыкотловского золотосульфидного проявления. //Геохимия, 10, в печати.

Varlamov D., Soboleva A., Mayorova T., Kotelnikov A., Kovalskaya T. (2011) New data for Epidote-(Ga): composition, properties and synthesis In Abstr. of VI Int. symposium «Mineral diversity – research a nd preservation», Sofia, Bulgaria, Earth and Man National Museum, 22

# ПРОЕКТНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ ШКОЛЬНИКОВ НА ПРИМЕРЕ ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ ШКОЛЫ

ТАТЬЯНА Н. КОВАЛЬСКАЯ 1, 2

<sup>1</sup>Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул Академика Осипьяна, 4, Россия <sup>2</sup>ЦДДОД «МАН Импульс», Черноголовка, Московская обл., Школьный бульвар, д. 1, Россия

**Резюме.** В соответствии с новыми федеральными образовательными стандартами, введенными в России с 2007 года, проектная деятельность является обязательным компонентом в образовании. Учащиеся 10-11 классов с 2019 года должны выполнить исследовательский проект для допуска к выпускным школьным экзаменам и получению аттестата о среднем образовании. В соответствии с соглашением о взаимном сотрудничестве между Институтом экспериментальной минералогии Российской академии наук и Центром дополнительного образования для детей «Малая академия наук Импульс» учащиеся геологической школы могут осуществлять исследовательские проекты непосредственно в институте под руководством научных сотрудников.

**Abstract.** According to the new federal educational standards introduced in Russia since 2007, project activity is an obligatory component in education. Students in grades 10-11 must complete a research project for admission to final school exams and receive a certificate of secondary education.\_According to the agreement on mutual cooperation between the Institute of Experimental Mineralogy of the Russian Academy of Sciences and the Extracurricular Activity Center "Impulse Minor Academy", students at geosciences can carry out research projects directly at the institute under the supervision of researchers.

В соответствии с новыми федеральными образовательными стандартами, введенными в России с 2007 года, проектная деятельность является обязательным компонентом в образовании. Учащиеся 10-11 классов с 2019 года должны выполнить исследовательский проект для допуска к выпускным школьным экзаменам и получению аттестата о среднем образовании. В соответствии с соглашением о взаимном сотрудничестве между Институтом экспериментальной минералогии Российской академии наук и Центром дополнительного образования для детей «Малая академия наук Импульс» учащиеся геологической школы могут осуществлять исследовательские проекты непосредственно в институте под руководством научных сотрудников. Это, в свою очередь, открывает новые возможности для учащихся - работа в научных лабораториях, использование высокотехнологичного экспериментального и аналитического оборудования для проведения экспериментов, все это позволяет создавать качественные исследовательские проекты.



Рис. 1. Учащиеся геологической школы в маршруте. Кольский полуостров, 2019 год. Вот лишь некоторые из тем проектов, успешно реализованных геошкольниками: «Сравнительная характеристика условий формирования биотит-гранатовых ассоциаций

«Кианиты метаморфических пород Карелии», «Корунды Хит-острова», Карелии». «Пироморфит - жизнь в огне», «Люминесценция в минералах», «Шомиокит из Ловозерского массива» и др.. Учащиеся отбирают каменный материал для исследований в специализированных экспедиционных лагерях во время летних школьных каникул, которые проводятся в различных регионах России - в Карелии, Мурманской, Ленинградской, Свердловской, Челябинской областях и Республике Крым (рис. 1). После экспедиции в течение учебного года они готовят образцы для рентгенологического, микрозондового и других видов изучения материала. Для этого в ЦДОДД «МАН Импульс» приобретено все необходимое оборудование - шлифовальная машина, многофункциональный инструмент, позволяющий обрабатывать каменные образцы. Интерес к такой деятельности в геошколе обусловлен, прежде всего, тем, что геология находится на стыке нескольких дисциплин - химии, физики, географии, математики, что позволяет расширить свои знания по каждому из предметов. Результаты исследовательских проектов ежегодно сообщаются на конференциях и конкурсах различного уровня - от школьного до общероссийского, где жюри оценивает работы (рис. 2). Несколько учеников геологической школы ежегодно получают именную стипендию Главы городского округа Черноголовка за особые достижения в науке. Все это позволяет с помощью исследовательской деятельности школьников формировать профессиональную направленность школьников и влиять на выбор профессии в будущем.



Рис. 2. Геошкольники на X Всероссийской школе молодых ученых»Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия», 2019 г.

# ТИПОМОРФНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МИНЕРАЛЬНЫХ ПАРАГЕНЕЗИСОВ СВИНЦОВО-ЦИНКОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЕНИСЕЙСКОГО КРЯЖА

## ТАТЬЯНА КУЗНЕЦОВА, МАРИЯ ЗАЙЦЕВА

## Центральный научно-исследовательский геолого-разведочный институт (ЦНИГРИ) 117545 г. Москва Варшавское шоссе, д. 129, корпус ,E-mail okt46@mail.ru

**Резюме.** Рассмотрены типоморфные комплексы минеральных парагенезисов, слагающих руды свинцовоцинковых месторождений Енисейского кряжа, сформированных в различных палеофациальных условиях: свинцово-цинковый стратиформный в карбонатных породах биогенной терригенно-карбонатной формации; колчедансодержащий цинково-свинцовый в кремнисто-карбонатных комплексах; колчеданно-полиметаллический в терригенных комплексах;, На примере эталонных объектов показано, что они характеризуются различными содержаниями главных и второстепенных рудных минералов, степенью колчеданности и кремнистости, составом жильных минералов, изотопным составом серы сульфидов и другими особенностями.

**Abstract.** Typomorphic complexes of mineral parageneses composing ores of lead-zinc deposits of the Yenisei ridge formed in various paleofacial conditions are considered: lead-zinc stratiform in carbonate rocks of the biogenic terrigenous-carbonate formation; pyrite-containing zinc-lead in siliceous-carbonate complexes; pyrite-polymetallic in terrigenous complexes; on the example of reference objects it is shown that they are characterized by different contents of the main and secondary ore minerals, the degree of pyrite and silicicity, the composition of vein minerals, the isotopic composition of sulfur sulfides and other features.

В пределах Енисейского кряжа известны свинцово-цинковые месторождения трех промышленно-генетических типов, формирование которых происходило в различных палеофациальных условиях. Все они локализованы в осадочных толщах рифейского возраста и расположены, главным образом, в ангарском рудном районе (рис. 1): 1) свинцовоцинковый стратиформный в карбонатных породах биогенной терригенно-карбонатной формации, которые относятся к мелководным шельфовым фациям или связаны с рифогенными или биостромными постройками в пределах палеовпадин (Морянихинское, Меркурихинское и др.); 2) колчедансодержащий цинково-свинцовый в кремнистокарбонатных комплексах, формирование которых происходило в небольших по размерам, но глубоких депрессионных впадинах, выполненных тиховодными пелагическими осадками (Горевское, Пихтовое, Токминское и др.); 3) колчеданно-полиметаллический в терригенных комплексах, формировавшихся в присклоновой части палеоподнятия в обширной синклинорной зоне В условиях замкнутых глубоководных частей бассейна с карбонатно-глинисто-сапропелевого некомпенсированным осадконакоплением типа (Линейное, Рассохинское, Подлунное и др.) (Кузнецов и др., 2017).





Наиболее ярким представителем первого типа месторождений является Морянихинское. Основная масса свинцово-цинковых руд месторождения приурочена к пачке карбонатных седиментационных брекчий и водорослевых железистых доломитов. Рудовмещающие отложения характеризуются общим ритмично-волнообразным типом распределения элементов с повышением в рудной зоне содержаний CaO, MgO, MnO и большинства рудогенных элементов. Месторождение представляет собой залежь, состоящую из пяти рудных тел линзообразной формы, согласно залегающих друг с другом и вмещающими породами. Дугообразные в плане рудные тела подчеркивают структурный рисунок рудовмещающей пачки, участвуя во всех складчатых и разрывных деформациях. Контакты рудных тел нечеткие и выделяются в основном по данным опробования. В пределах рудных залежей выделяется несколько минеральных типов руд: 1) существенно галенитовые с примесью сфалерита до 15-20 % от всей рудной массы; 2) существенно сфалеритовые и 3) галенит-сфалеритовые. Главными рудными минералами во всех минеральных типах являются галенит и сфалерит. Пирит в рудовмещающей пачке и рудных телах встречается повсеместно, но в незначительных количествах (1-3%). Второстепенные рудные - пирротин, халькопирит, блеклая руда, бурнонит. Отмечаются также единичные вкрапленники пентландита, миллерита, алтаита, борнита, герсдорфита. Жильные минералы кварц, анкерит, доломит, редко барит, арагонит, мусковит, хлорит. Рудные агрегаты характеризуются кристаллически-зернистыми структурами, среди которых преобладает аллотриоморфнозернистая. Среди текстур отмечаются вкрапленные, прожилкововкрапленные, брекчиевые, полосчатые, послойно-вкрапленные, проявленные во всех трех минеральных типах.

Наиболее ранней и распространенной является галенит-сфалерит-кварц-анкеритовая парагенетическая минеральная ассоциация, отвечающая синхронному с осадконакоплением этапу рудообразования. Слагающие ее минералы образуют тонкокристаллические и неравномернозернистые агрегаты, среди которых отмечаются мономинеральные гнезда галенита, сфалерита, пирита. При этом отсутствуют какие-либо признаки замещения сульфидами минералов вмещающих пород. Метаморфическому этапу отвечает жильная кварц-карбонат-сульфидная ассоциация, для которой характерно крупно-И неравномернозернистое строение минеральных агрегатов, образованных в процессе перекристаллизации первичных рудных концентраций, и ассоциация сульфидов с жильными минералами зеленосланцевой фации метаморфизма. Сера сульфидов пирит-галенитсфалеритовых руд из пачки седиментационных карбонатных брекчий обогащена тяжелым изотопом серы с минимальными вариациями  $\delta^{34}$ S: от +14,4 до +21,1 %о. Состав серы сульфидов из поздних, секущих кварц-карбонат-сульфидных прожилков и жил облегчается: δ<sup>34</sup>S от +5,2 до 14,7 % о. Сера сульфидов сфалерит-галенит-пиритовых руд из пачки органогенных доломитов также гомогенна и утяжелена ( $\delta^{34}$ S: от +18,9 до + 20,7 %о), ( Пономарев и др. 1991).

Колчедансодержащий цинково-свинцовый тип в кремнисто-карбонатных комплексах характеризуется на примере Горевского месторождения. Характерной особенностью палеовпадины, в которой отлагались руды Горевского месторождения являются крутые её борта, с чем связано широкое развитие в пределах месторождения оползневых брекчий и брекчий обрушения. Рудная зона месторождения характеризуется значительной общей протяженностью по простиранию и представлена кулисообразно расположенными рудными телами линзо- и пластообразной формы. Рудные тела имеют согласное с вмещающими породами простирание и находятся в опрокинутом залегании.

Руды относятся к пирротин-сфалерит-галенитовому минеральному типу. Свинцовоцинковое оруденение характеризуется общим преобладанием галенита над сфалеритом с соотношением Pb:Zn=4:1, коэффициентом колчеданности (Кк = S/Pb+Zn+Cu) равным 0,3 и относительно низкой кремнистостью руд. Главные рудные минералы - галенит, сфалерит, пирротин; второстепенные - пирит, марказит, тетраэдрит, магнетит, бурнонит, буланжерит, джемсонит, арсенопирит, ильменит. К редким относятся: халькопирит, гудмундит, теннантит, аргентит, пираргирит, прустит, штернбергит, дискраазит, самородное серебро, ульманит, брейтгауптит, леллингит, рутил. В жильной матрице руд преобладает кварц. В качестве второстепенных и редких жильных минералов отмечаются: сидероплезит, анкерит, доломит, кальпит, биотит, мусковит, хлорит, альмандин, тремолит эпидот, альбит, апатит, турмалин. Характерной чертой всех сульфидов руд рудного поля является их существенное обогащение тяжелым изотопом, в среднем до +17,6 %0, при диапазоне вариаций значений  $\delta$ 34S в пределах от +10,5 до +23,8 %0 (Пономарев и др., 1991).

В рудах отмечается несколько генераций основных рудообразующих минералов, слагающих ряд разновозрастных парагенетических минеральных ассоциаций.

1) Пирит-пирротин-сфалерит-галенит-сидероплезитовая минеральная ассоциация.. Сульфиды представлены тонкозернистыми агрегатами, часто колломорфного строения. Данный парагенезис отражает первичное гидротермально-осадочное накопление рудного вещества и обычно распространен локально в виде реликтов среди продуктов поздних ассоциаций, связанных с метаморфизмом.

2) Сфалерит-пирротин-галенитовая с пиритом представлена сульфидами мозаичного аллотриоморфного, реже гранобластового и порфиробластового строения и образует полосчатые, прожилково-полосчатые агрегаты, наследующие общее направление первично слоистых руд и является продуктом перекристаллизации последних. К данной ассоциации относится также весь широкий комплекс сульфосолей серебра, образованных за счет разложения блеклых руд, а также большая часть пирротина.

3) Кварц-галенитовая со сфалеритом ассоциация представлена зернистыми агрегатами сетчато-прожилковой, петельчато-прожилковой текстуры и приурочена к плоскостям отслоения и ядерным частям изоклинальных складок.

4) Кварц-сфалерит-галенитовая с пиритом и пирротином ассоциация сложена мелко - и среднезернистмми агрегатами и тяготеет к зонам тектонических нарушений. Основная часть ассоциации проявлена в виде "шариковых" руд и, по всей видимости, ее контроль определяется зонами тектонических деформаций. Обращает на себя внимание разобщенность кварц-сфалеритовых и кварц-галенитовых "шариковых" руд в пространстве. Первые приурочены к нарушениям северо-восточного направления, секущим напластование, а вторые к тектоническим зонам северо-западного, согласного с напластованием, направления, что определяется различной миграционной способностью вещества в ее составе.

5) Пирит-пирротин-магнетитовая со сфалеритом и галенитом, представлена агрегатами средне- и крупнозернистой структуры и прожилковой, прожилково-вкрапленной текстуры. Ассоциация распространена локально, только в пределах северо-западного рудного тела, где ее продукты в различных соотношениях слагают основную его массу. Рудные образования пересекаются многочисленными низкотемпературными кварц-кальцитовыми жилами, прожилками, иногда с гнездовой галенит-пирротиновой минерализацией.

Сульфиды первичных руд совместно с тонким углеродистым веществом и породообразующими минералами рудоносных отложений определяют ранний, первичный минеральный комплекс; сульфиды, образованные в результате метаморфической деятельности совместно с амфиболом, альмандином, эпидотом - метаморфогенный минеральный комплекс прогрессивной стации, а сульфидно-окисные руды совместно с кумминтонитом и грюнеритом - минеральный комплекс регрессивной стадии метаморфизма.

В качестве эталонного объекта месторождений типа 3 (колчеданно-полиметаллический в терригенных комплексах) рассматривается Линейное месторождение. Рудовмещающими являются углеродистые карбонатно-алеврито-глинистые сланцы углеродисто-терригеннокарбонатной формации. Колчеданно-полиметаллические руды относятся к галенитсфалерит-пиритовому минеральному типу. Главными рудными минералами являются пирит, сфалерит и галенит; второстепенными и акцессорными - пирротин, халькопирит, арсенопирит, вюртцит, ильменит, бурнонит. Резко преобладает пирит (в среднем 50-60%). Количество сфалерита и галенита местами достигает 30 и 40%. Жильная составляющая

представлена кварцем, серицитом, местами мусковитом и флогопитом, в подчиненном количестве наблюдается кальцит, доломит, анкерит, сидерит, углеродистое вещество, хлорит, парагонит, барит и др. Колчеданные руды, главным образом, мелкозернистые, с полосчатыми, массивными, плойчатыми и другими текстурами. Преобладают полосчатые (унаследованнослоистые) разности, характеризующиеся частым чередованием существенно пиритовых слоев с углеродистыми кварц-серицитовыми и серицит-кварцевыми, реже кварцевыми, часто обогащенными пиритом. Нередко полосчатость обусловлена разнозернистостью пирита. Среди перекристаллизованных масс пирита фиксируются слабо измененные участки с сохранившимися слоистыми, линзовидно-слоистымм и ритмичнослоистыми текстурами, указывающими на синхронное образование основной массы пирита и вмещающих отложений. Здесь обычно наблюдается чередование тонких (первые миллиметры - первые сантиметры) пиритовых слойков со слойками пиритсодержащих углеродистых сланцев. Слойки сфалерита и галенита не установлены. Эти минералы образуют вкрапленные и прожилково-вкрапленные агрегаты, располагающиеся как внутри отдельных пиритовых слойков, так и вне связи с ними. Довольно четко выделяются две основные парагенетические рудные минеральные ассоциации: ранняя сфалерит-пиритовая и поздняя галенит-сфалерит-пиритовая. К первой генерации принадлежит пирит I и сфалерит I. Содержания последнего крайне низкие. Наряду с тонкозернистыми агрегатами слоистой текстуры, пирит I нередко образует глобули и фрамбоиды размером менее 0,1 мм, центральные которых нередко сложены кварцем и - в единичных случаях - сфалеритом I.

Формирование второй парагенетической минеральной ассоциации (пирит П, сфалерит П, галенит и др.) обязано последующему наложению гидротермальных процессов, что устанавливается по почти полной перекристаллизации гидротермально-осадочного пирита I с широким развитием мелкокристаллических (менее I мм) гипидиоморфнозернистых структур. Наиболее крупные (до 2-3 мм) кристаллы пирита часто имеют зональное строение, обусловленное наличием включений нерудных минералов.

Сфалерит II и галенит, как правило, не образуют в рудах сплошных скоплений, обычно встречаются в виде вкраплений различной формы, которые почти повсеместно дополняются прожилковыми выделениями, которые иногда секут пирит II. Сфалерит II представлен двумя разновидностями - темно-коричневой, до почти черной (относительно высокожелезистый марматит) и коричневой (менее железистый марматит).

Таким образом, выявлены основные особенности минеральных парагенезисов, наблюдаемых в рудах свинцово-цинковых месторождений различных типов. Для них характерны:

- на Морянихинском месторождении: преобладание цинка над свинцом, низкая степень колчеданности и высокая кремнистость; преобладание пирита среди сульфидов железа при низком общем их содержании, повышенная железистость карбонатов. Изотопный состав серы характеризуется узким диапазоном вариаций δ<sup>34</sup>S, общей тенденцией обогащения тяжелым изотопом и однородностью состава;

- на Горевском месторождении: преобладание свинца над цинком, относительно высокое (до 40%) содержание сульфидов железа, преобладание пирротина среди сульфидов; широкое развитие железистых карбонатов; ассоциация сульфидов с высокотемпературными метаморфическими минералами. Характерной чертой всех сульфидов руд рудного поля является их существенное обогащение тяжелым изотопом серы;

- на Линейном месторождении: высокие содержания пирита, ассоциация сульфидов и углеродистого вещества, широкое развитие, наряду с кристаллическими, колломорфных, глобулярных, фрамбоидальных структур. Устанавливается отчетливая прямая корреляция свинца и цинка между собой и с магнием. Сера пирита рудовмещающих пород и руд характеризуется значительными вариациями величин  $\delta^{34}$ S и в целом обогащена легким изотопом.

Предыдущими исследованиями показано, что все рассматриваемые месторождения формировались синхронно с вулканизмом или осадконакоплением. Следует отметить,

однако, что механизм формирования стратиформных и стратифицированных рудных тел мог быть принципиально различным. Широкое развитие согласно залегающих пластовых рудных залежей, наличие слоистых, брекчиевых, колломорфных и фрамбоидальных текстур и структур руд, а также участие их совместно с вмещающими породами в пликативных дислокациях, указывает на гидротермально-осадочный механизм их формирования. В то же время, наличие признаков эпигенетичности руд – жильные, прожилковые, прожилкововкрапленные текстуры, широко развитые на некоторых месторождениях позволяет сделать вывод, что их формирование происходило в субмаринных малоглубинных обстановках по модели придонного («subsee floor») отложения рудных концентраций путем метасоматоза и выполнения полостей отслоения слабо литифицированных осадков. Главными факторами рудоотложения при формировании месторождений в придонных условиях небольших глубин (при ограниченном выходе гидротермальных растворов в бассейн седиментации) были: вскипание высокотемпературных растворов при входе в область низких давлений, резкое снижение температур и геохимический барьер придонных отложений, насыщенных морскими водами. Современный облик и состав минеральных парагенезисов руды приобрели в процессах диагенеза и метаморфизма.

### ЛИТЕРАТУРА

В.В.Кузнецов, Т.В.Серавина, Д.А.Корчагина. Минерально-сырьевая база и обстановки локализации полиметаллических месторождений Сибири. «Руды и металлы», №1,2017, Москва, ЦНИГРИ, с.1982.

# ПРОЯВЛЕНИЕ САМОРОДНОГО ЖЕЛЕЗА НА РЕКЕ МАЙМЕЧА, КРАСНОЯРСКИЙ КРАЙ, РОССИЯ

# ЮЛИЯ ГРИЦЕНКО<sup>1,2</sup>, СОФИЯ ПОЛУШКИНА<sup>2</sup>

# <sup>1</sup>Минералогический музей имени А.Е. Ферсмана РАН, Москва, Россия <sup>2</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

**Резюме.** Описано проявление самородного железа на реке Маймеча и её правых притоках, связанное с Маймечеснким интрузивом габбро-долеритов. Самородное железо образует интерстиционную вкрапленность, крупные округлые капли и губчатые образования, размер которых достигает 70 см. В железе повсеместно присутствуют симплектитовые вростки когенита размером от первых до 500 мкм. Содержание примесей в сосуществующих железе и когенит близко и составляет (вес. %): Ni 0.1–1.5; Cu 0.2–1; Co 0.4–1.7. Камасит встречается гораздо реже, также образует срастания с когенитом и содержит (вес. %): Ni 5–6; Cu 0,9–1,2; Co 1.4–1.7. Восстановление самородных металлов и образование карбидов связано с захватом ксенолитов сапропеллевых карбонатных пород, скарнированные ксенолиты которых развиты в прикровельных частях интрузива.

**Abstract.** The article describes the discovery of native iron on the Maymecha river and its right tributaries, which is associated with the Maymeche intrusion of gabbro-dolerites. Native iron forms interstitial impregnation, large roundish droplets and spongy formations, the size of which reaches 70 cm. Symptite coenite growths from the first to 500 microns in size are everywhere present in the iron. The content of impurities in iron and cohenite is close and amounts to (wt.%): Ni 0.1-1.5; Cu 0.2-1; Co 0.4-1.7. Kamasite is much less common, also forms intergrowths with cohenite and contains (wt.%): Ni 5-6; Cu 0.9-1.2; Co 1.4-1.7. The formation of native metals and carbides is associated with the capture of xenoliths of sapropelic carbonate rocks, skarnennye xenoliths of which are developed in the cover parts of the intrusion.

Самородное железо известно во многих массивах, связанных с траппами и интрузиями габбро-долеритов. Наиболее известные – это субвулканические базиты острова Диско (Западная Гренландия), дайки долеритов и базальты Бюля (Германия), габбро-долериты трапповой формации Восточно-Европейской платформы: массивы Джалтур, Хунгтукун, Хининда и Маймеченский (Олейников, Копылова, 2000). Наиболее крупные самородки могут достигать веса в 25 тонн. Именно такой самородок был найден в Западной Гренландии на острове Диско (Копылова, Шкодзинский, 2005).

На севере Сибирской платформы между плато Путарана и Анабарским нагорьем в среднем течении реки Маймеча и в руслах ее правых притоков Куранах и Седете в аллювиальных и делювиальных россыпях были найдены многочисленные самородки самородного железа. Выделения самородного железа связаны с Маймеченским массивов габбро-долеритов, расположенном в районе локализации других подобных интрузивов Джалтул, Хунгтукун и Хиннинда. Маймеченский интрузив наименее изучен, т.к. это проявление не имеет промышленного значения и находится в труднодоступной местности, удаленной от населенных пунктов. Во время полевых работы были отобраны образцы, содержащие сульфидную минерализацию и/или самородное железо в коренных выходах и в делювиальных россыпях в верховьях ручья Куранах.

В геологическом строении района принимает участие образования правобоярской свиты нижнего триаса, представленные лапилиевыми, гравийными и псамнитовыми внутрикластическими туфами с прослоями и линзами туфоалевролитов, туфопесчаников и туфогравелитов. Ниже залегают тонкочередующиеся углисто-песчано-алевролитовые отложения пермокарбона, перекрывающие карбонатные осадки ордовика, силура и девонские карбонатные сапропельсодержащие отложения. Вмещающие породы, рассечены разломами, по которым и происходило внедрение интрузивов. Хунгтукунский интрузив залегает субгоризонтально, в то время как Маймеченский и Хинидинский залегают на югозапад под углом 10-15° в направлении Хантайско – Романихинского глубинного разлома. Предполагается, что Маймеченский и Хинидинский интрузивы представляют части одного единого (Олейников, 1983).

Маймеченский интрузив имеет мощность 60 – 100 м, слабодифференцирован, в направлении с востока на запад степень дифференциации несколько возрастает. Дифференциация наблюдается по структурно-текстурным признакам и степени кристалличности от пойкилоофитовых оливинсодержащих долеритов до порфировых и такситоподобных габбро-долеритов.

Самородное железо наблюдается в виде интерстиционной вкрапленности, крупных округлых капель, губчатых образований и сливных масс. В первом случае форма выделения железа полностью зависит от ограничений силикатных минералов, а в случае округлых капель силикатные минералы не влияют на конфигурацию вкрапленника железа. Губчатую форму руды создает большая насыщенность пород каплевидными и сложными по форме выделениями железа (рис. 1), которые образуют сплошную сеть и каркас. Подобные агрегаты самородного железа часто вытянуты, изогнуты, по форме напоминают флюидальные струи. Размер железных капель варьирует от 0,1 до 4 мм, размер губчатых «самородков» достигает длины 70 см и массы более 30 кг. Общее содержание металлической фазы в желваках губчатой текстуры может достигать 70-80% объема.



Рис. 1. Губчатые выделения самородного железа в габбро-долерите. Маймеченский интрузив

В некоторых случаях при наблюдении in situ над крупными губчатыми выделениями самородного железа на расстоянии от нескольких сантиметров до 10-20 см отмечен габбродолерит с пористой текстурой. Объем пор достигает 60 об. %. Размер их колеблется от 0,005 мм 0,7 мм. Поры часто соединяются, образуя сложные по форме разветвленные каналы. Наличие подобных «шапочек» пористого долерита свидетельствует о большое роли газов и флюидов при образовании и кристаллизации железных самородков.

Практически все выделения самородного железа содержат симплектитовые вростки когенита, количество которого составляет 5-30 об.%. Его червеобразные выделения ориентированы преимущественно в одном направлении в каждом зерне железа, и достигают 500 мкм в длину (Рис. 2 а-в). Встречаются выделения железа с мельчайшими когенитовыми вростками, размер которых не превышает первые микроны. В некоторых крупных выделениях самородного железа хорошо прослеживаются отдельные кристаллы феррита по сохранению в каждом зерне своей преимущественной ориентировки когенитовых включений (рис. 2 г). В наиболее крупных каплях в результате перекристаллизации железо очищается от когенита, который концентрируется в краевой и контактовой частях железных капель (рис. 2 а,б).



Рис. 2. Железо-когенитовые срастания. Фотографии: а,б – в отраженном свете, николи II; в,г – BSE

Состав самородного железа в большинстве случаев отвечает ферриту, содержание кобальта, никеля, меди обычно не высокое и составляет (в мас. %): Ni 0,1–1,5; Cu 0,2–1; Co 0,4–1,7 (табл. ан. 1,3). При этом содержание этих элементов в сосуществующем когените чрезвычайно близко (табл. ан. 1-4).

	Массовые % элементов							Формульные коэффициенты				
№ ан.	Mn	Fe	Со	Ni	Cu	C	Сумма	Fe	Со	Ni	Cu	C
1	-	98,44	0,46	0,19	0,42	-	99,51	1,76	0,01	-	0,01	-
2	0,03	92,07	0,46	0,18	0,28	6,87	99,89	2,95	0,01	0,01	0,01	1,02
3	-	97,16	0,67	1,11	0,72	-	99,66	0,98	0,01	0,01	0,01	-
4	-	91,11	0,58	0,93	0,74	6,59	99,95	2,94	0,02	0,03	0,02	0,99
5	0,02	91,29	1,59	5,8	1,03	-	99,73	0,92	0,02	0,06	0,01	-
6	-	91,65	1,43	5,65	1,09	-	99,82	0,92	0,01	0,05	0,01	-
7	0,04	86,14	1,41	5,63	0,94	5,81	99,97	2,86	0,04	0,18	0,03	0,90
8	-	54,48	6,93	36,02	2,12	-	99,55	0,56	0,07	0,35	0,02	-
9	-	55,79	6,08	35,15	2	-	99,02	0,58	0,06	0,35	0,02	-

Таблица. Состав самородного железа, тэнита и когенита Маймеченского массива Table. Chemical composition (wt%) of the native iron, chogenite and kamasite of the Mimecha massive

Никелистое железо – камасит встречается значительно реже, он образует обособленные выделения и когенит-камаситовые срастания в апикальной части губчатых выделений самородного железа. Непосредственных контактов феррита (железа с низким содержанием никеля) и камасита установлено не было. Камасит образует с когенитом графические срастания, аналогичные железо-когенитовым агрегатам, замещающим ильменит и магнезиально-железистые силикаты. Содержания Ni, Co, Cu в данном когените также повышенные (табл. ан. 5-7). Размер камасит-когенитовых выделений не превышает 1 мм.

Довольно часто сульфиды образуют тонкую рассеянную вкрапленность в габбродолеритах, состоящую из агрегатов пирротина с тельцами распада халькопирита и троилита, реже – ксеноморфными выделениями халькопирита и кубанита. Кроме рассеянной интерстициальной вкрапленности сульфиды образуют довольно крупные (до 6 см в поперечнике) сульфидные вкрапленники. Вкрапленники неоднородны, они состоят из агрегата пирротина со структурами распада троилита, а также редкими включениями кубанита и пентландита размером до 10 мкм. В редких случаях установлены единичные кристаллы кубанита и пентландита.

Сульфиды часто образуют совместные срастания с самородным железом. На контакте выделений самородного железа и кристаллов пирротина или халькопирита, а также на контакте с ильменитом и силикатами, образуется реакционная зональная кайма (рис.3). Ее внутренняя зона сложена агрегатом магнетита с реликтами феррита, внешняя – магнетитом с отдельными мелкими зернами и червеобразными выделениями троилита. Состав троилита реакционных кайм близок по составу к троилиту телец распада в пирротине, однако он в большей степени обогащен никелем (до 0,5 мас. %). Камасит-когенитовые срастания на контакте с оксидами и силикатным стеклом также замещаются агрегатом магнетита. При этом в магнетите вместо троилита образуется сульфид никеля – миллерит, вместо реликтов самородного железа образуется тэнит, содержащий до 36 мас% Ni (табл. ан.8–9). Тэнит содержит повышенные содержания меди (до 2 мас. %), и кобальта (до 7 мас. %). В магнетитовых каймах образуются также отдельные небольшие кристаллы самородного висмута, никелина, виоларита, сперрилита. Образование их связано с гипогенным замещением самородного железа, содержащего в твердом растворе Ni, Bi, Pt, Cu, оксидами и гидроксидами железа.



Рис. 3. Срастания самородного железа (белое) с пирротином и халькопиритом (светло-серое) в силикатах (черное). На контакте – агрегат магнетита (темно-серое). Фотографии: а – BSE; б – в отраженном свете, николи II

Основной гипотезой образования самородного железа и сопутствующих ему минералов считается ассимиляция базальтовым расплавом углей вмещающих интрузии пород тунгусской серии (Баженов и др. 1959, Старицкий, 1965, Буторин, 1975, Рябов и др., 1985,

Спиридонов, 2007; Ryabov, Lapkovsky, 2010). На Сибирской платформе известно много случаев контактов углей с трапповыми интрузиями и ксенолитов углей в траппах, в массивах габбро-долеритов. Ксенолиты углей в рудоносных интрузивах Норильского района установлены как в приподошвенной части интрузивов, так и в кровле, в том числе на контакте с сульфидными залежами (Спиридонов, 2019). Однако проявления самородного железа остаются чрезвычайно редкими.

Горючие породы на территории северной части Сибирской платформы представлены битумами, сапропелевыми и каменными углями. Концентрации битумов связаны с известняками каларгонской свиты верхнего девона, имеют локальное распространение. На Хунгтукунской площади в районе локализации Хунгтукунского, Маймеченского И Хихиндинского интрузивов обнаружены проявления каменного угля и разведано одно месторождение Атырджах (не разрабатывается в виду труднодоступности). Оно представляет собой пласт сапропелевых углей, приуроченный к нижней терригеннокарбонатной пачке лландоверийского яруса нижнего силура. Отложения представлены известняковой и глиносто-доломитовой формацией суммарной мощностью 250 м. Сапропелиты месторождения залегают в породах, сложенных танкодисперсными карбонатами, пиритом, менее распространены кварц, полевой шпат, слюды. Содержание общей серы не превышает 1,8 %. В обогащенных образцах выход летучих 91 %, углерода – 79 %, водорода – 9,6. Прогнозные ресурсы месторождения составляют 52,6 млн. тонн. Сочетание высокого выхода летучих и смолы полукоксования, высокие содержания водорода позволяют считать сапропелиты как прекрасным сырьем для получения жидкого и газообразного топлива, так и для химической промышленности. Проявление каменного угля, связанного с ханарской свитой среднего карбона, имеет мощность менее 1 м. Выход летучих каменного угля – 30,4 %, сера общая – 7,26 %, водород – не содержит.

При изучении Маймченского интрузива были обнаружены скарнированные ксенолиты, состоящие из волластонита, железистого диопсида салита, магнетита, свидетельствующие об ассимиляции подстилающих карбонатных пород. Таки образом, вероятным источником углеводородов для металлизации расплава и восстановления самородного железа служили ксенолиты карбонатных пород, содержащих сапропеллевые угли. Высокие содержание летучих подтверждаются наличием пористых «шапочек» над желваками самородного железа.

В жидком состоянии железо хорошо растворяет углерод в любых пропорциях с образованием однородной жидкой фазы. При кристаллизации углеродсодержащего железного расплава содержащего 4,3 мас. % углерода и менее ликвидусной фазой у-железо – твёрлый раствор внедрения углерода оказывается в **у-железе** С гранецентрированной кубической решёткой. Атомы углерода занимают место в центре гранецентрированной кубической ячейки. Температура железо-когенитовой эвтектики 1147 °С, она понижается при вхождении легирующих металлов. При понижении температуры до 727 °С γ-железо преобразуется в α-железо – феррит, твёрдый раствор внедрения углерода в α-железе с объёмно-центрированной кубической решёткой. Феррит имеет переменную, зависящую от температуры предельную растворимость углерода: минимальную — 0,006 % при комнатной температуре, максимальную — 0,02 % при температуре 727 °С (Бунин, Баранов, 1998). В результате распада твердого раствора и сброса избыточного количества углерода в феррите образуются ламели когенита, имеющие свою ориентировку в каждом зерне феррита. Максимальное количество когенита в маймеченском самородном железе составляет 30 об.%, что близко к железо-когенитовой эвтектике.

ЛИТЕРАТУРА

Баженов И.К., Индукаев Ю.В., Яхно А.В. Самородное железо в габбро-долеритах р. Курейки // Зап ВМО.1959. т.68. №2. с.180–184.

Бунин К.П., Баранов А.А. Металлография. М.: Металлурия, 1998. 124 с.

**Буторин В.И.** Самородное железо в Хунгтукунской интрузии. В кн.:Материалы молодежной геологической конференции ВСЕГЕИ. 1974. Геохимия, геофизика, палеонтология. АСУ. Л.:изд. ВСЕГЕИ. с. 66–71.

Копылова А.Г., Левашов В.К., Олейников Б.В., Щербина Л.М. Геохимические особенности самородного железа из базитов Сибирской платформы // Самородные металлы в изверженных породах. 1985. ч.1. с.49–52.

Королева О.В., Олейникова Б.В. Геохимия и генезис монцонитоидов Джалтульского траппового интрузива // Геология и геофизика. 1998. Т.39. №2. с.178–189.

Олйников Б.В. Геохимия и рудогенез интрузивных базитов Сибирской платформы. 1983. Якутск.112 С.

Олейникова Б.В.. Копылова А.Г. Новый тип благороднометалльной минерализации в трапповых интрузивах севера Сибирской платформы // Отечеств. геология. 2000. №5. с.21-23.

Рябов В.В.. Лапковский А.А. Уникальная полиминеральная ассоциация кобальт-никелевых и благороднометальных фаз в габбродолеритах траппового массива Джалтул (Сибирская платформа) //ДАН. 2010. Т. 434. №4 с.522–526.

**Рябов В.В., Павлов А.Л., Лопатин Г.Г.** Самородное железо Сибирских траппов. М.: Наука. 1985. 214 С.

Спиридонов Э.М. Генетическая модель меторождений Норильсого рудного поля //Смирновский сборник 2019 «Проблемы минерагении, экономической геологии и минеральных ресурсов». 2019. С. 41-114.

Старицкий Ю.Г. Самородное железо и медь с реки Курейки // Зап. ВМО. 1965. ч.94. вып.5. с.580–582.

**Ryabov V.V., Lapkovsky A.A.** Native iron (-platinum) ores from Siberian Platform trap intrusions // Australian Journal of Earth. 2010. No 57. p. 707–736.

### CONTENT

20 years of the Sofia Initiative for Preservation of Mineral Diversity - results Introduction speech - Michail Maleev President of the Organizing Committee

**Aleksandar Nikolov** Synthesis and thermal properties of geopolymers based on local fly ash

Alexander A. Evseev Mineral diversity by countries of the world (Eastern hemisphere) in the main (systematic) collection of Mineralogical Museum Russian Academy of Sciences

Alexey R. Kotelnikov, N.I. Suk, Z. A. Kotelnikova, V.S. Korzhinskaya Liquid immiscibility in fluid-magmatic systems as a factor of petrogenesis and ore forming

#### Alexey R. Kotelnikov, N.V. Shchipalkina, N.I. Suk, V.V. Ananiev

Synthesis of As-bearing feldspars and feldspathoids

#### Alexey R. Kotelnikov, N.I. Suk, G.M. Akhmedzhanova, T.N. Kovalskaya, N.V. Shchipalkina

Experimental study of Na, K distribution in the system feldspar (Na,K)GaSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> - fluid at 550°C and P=1.5 kbar

#### Anatoly Ya. Pshenichkin

Tomsk mineralogical school

# Dmitry A. Varlamov, T.N. Dokina, N.A. Drozhzhina, O.L. Samokhvalova

The database on crystal chemistry of minerals and related information-calculating tools for mineralogists and crystallographers "WWW-MINCRYST"

### Ekaterina V. Nagornaya, I.A. Baksheev

Alteration minerals of The Kekura gold deposit, Western Chukotka

#### Evgeny A. Vlasov, A.G. Mochalov, D.I. Naumov

New data on platinum group minerals of The Chad alkaline-ultramafic massif Chad, Khabarovsk Krai, Russia

## Gergana Bakalova

Distribution of heavy minerals in the fluvioglacial deposits along the Cherni Iskar river and its right tributaries within Malyovitsa part of Rila mountain

Igor V. Pekov, A.G. Turchkova, V.O. Yapaskurt, F.D. Sandalov, E.G. Sidorov Tellurium-bearing minerals in fumarole sublimates of the Tolbachik volcano (Kamchatka, Russia)

#### Irina A. Yamnova

Water soluble minerals in arid soils of Russia and adjacent countries

### СОДЕРЖАНИЕ

3 20 лет Софийской инициативы сохранения минерального разнообразия - итоги Вступительное слово – Михаил Малеев Президент Организационного комитета

cmp.

page

- 6 Александр Николов Синтез и термические свойства геополимеров на основе местной летучей золы
- 12 Александр А. Евсеев Минеральное разнообразие по странам мира (Восточное полушарие) в главной (систематической) коллекции Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН
- 14 Алексей Р. Котельников, Н.И. Сук, З.А. Котельникова, В.С. Коржинская Жидкостная несмесимость во флюидномагматических системах как фактор петрогенезиса и рудообразования
- 24 Алексей Р. Котельников, Н.В. Щипалкина, Н.И. Сук, В.В. Ананьев Синтез As-содержащих полевых шпатов и фельдшпатоидов
  - Алексей Р. Котельников, Н.И. Сук, 29 Г.М. Ахмеджанова, Т.Н. Ковальская, Н.В. Щипалкина

Экспериментальное изучение распределения Na, К в системе полевой шпат (Na,K)GaSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> – флюид при 550°С и Р=1.5 кбар

#### 34 Анатолий Я. Пшеничкин Томская минералогическая школа

- 39 Дмитрий А. Варламов, Т.Н. Докина, **Н.А. Дрожжина, О.Л. Самохвалова** База данных «WWW-MINCRYST» по кристаллохимии минералов и соответствующие информационно-расчетные инструменты для минералогов и кристаллографов
- 46 Екатерина В. Нагорная, И.А. Бакшеев Метасоматические минералы золотого месторождения Кекура, Западная Чукотка

#### 52 Евгений А. Власов, А.Г. Мочалов,

Д.И. Наумов Новые данные о минералах платиновой группы щелочно-ультраосновного массива Чад, Хабаровский край, Россия

#### Гергана Бакалова 59

Распространение шлиховых минералов во флювиогляциальных отложениях вдоль реки Черни Искар и ее правых притоков в Малевицкой части горы Рила

#### 63 Игорь В. Пеков, А.Г. Турчкова,

В.О. Япаскурт, Ф.Д. Сандалов, Е.Г. Сидоров Теллуросодержащие минералы в фумарольных эксгаляциях вулкана Толбачик (Камчатка, Россия)

#### 67 Ирина А. Ямнова

Водорастворимые минералы в аридных почвах России и сопредельных стран

#### Kevin L. Walsh

Gemstone diversity of NorthVietnam

#### Larissa A. Ivanova

Geological memory and development in the exposition of mineral raw materials (Museum of the Institute of the Earth's Crust, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences)

# Larissa A. Kuvshinova, Kaleria A. Kuvshinova, N.I. Klimentsova

The concept of knowledge base construction from texts of arbitrary character

#### Marina Yu. Sinai

Interactive program "Crystallization"

#### **Michail Maleev**

Ontogeny of the kidney-shaped aggregates of hematite and goethite of the Kremikovtsi deposit

#### Momchil Dyulgerov

Diversity of rock-forming minerals in Variscan potassic-alkaline syenites – granite association from Bulgaria

#### Nadezhda V. Shchipalkina, I.V. Pekov, N. N. Koshlyakova, P. Voudouris, A. Katerinopoulos, A. Magganas

Anthropogenic vanadium-bearing albite from Lavrion: a product of reaction with alumina-silica refractories in the alkali-vanadium slag-forming system?

#### Natalia M. Murzina, O.V. Murzin

Geological structure, petrographic and mineralogical composition of the Ognevo-Zaimkovskoye goldsilver-bearing polymetallic deposit (Salair ridge)

#### Natalia V. Sorokhtina, C.V. Petrov, A.A. Martynova, N.N. Kononkova, V.A. Zaitsev, A. V. Antonov

Genesis of noble-metal mineralization of the Kovdor alkaline-ultramafic massif (Kola Peninsula)

#### Natalia I. Suk

Interphase distribution of petrogenic and ore elements in silicate-salt systems (experimental study)

#### Natalia A. Yamnova

The crystal structure features and phase transition mechanisms of grumantite, revdite, megacyclite, intersilite and astrophyllite in connection with associated minerals in alkaline complexes

#### Natalia V. Zubkova, I.V. Pekov, N.V. Chukanov, V.O. Yapaskurt, D.A. Ksenofontov, D.Yu. Pushcharovsky Comparative crystal chemistry of oyelite Ca<sub>5</sub>BSi<sub>4</sub>O<sub>13</sub>(OH)<sub>3</sub>.4H<sub>2</sub>O

**Petko M. Petrov, S.M. Encheva, V.V. Kostov, R.P. Nikolova, N.V. Chukanov, I.V. Pekov** Zeolites from Banevo quarry, region of Bourgas, SE Bulgaria

#### Rositsa P. Nikolova, N.V. Zubkova, V.V. Kostov-Kytin, N.V. Chukanov, I.V. Pekov Elpidite framework flexibility exhibited upon ionexchange and dehydration

#### 73 Кевин Л. Уолш

Геммологическое разнообразие Северного Вьетнама

#### 81 Лариса А. Иванова

Геологическая память и развитие в экспозиции минерального сырья (Музей Института Земной коры Сибирского отделения РАН)

#### 90 Лариса А. Кувшинова, К.А. Кувшинова, Н.И. Клименцова Концепция построения базы знаний из текстов произвольного характера

98 Марина Ю. Синай Интерактивная программа «Кристаллизация»

#### 104 Михаил Малеев

Онтогения почковидных агрегатов гематита и гётита Кремиковского месторождения

#### 108 Момчил Дюлгеров

Разнообразие породообразующих минералов варисской щелочной сиенит-гранитовой ассоциации Болгарии

112 Надежда В. Щипалкина, И.В. Пеков, Н.Н. Кошлякова, П. Вудурис, А. Катеринопулос, А. Маганас Техногенный ванадийсъдържащий альбит из Лавриона – продукт реакции с алюмосиликатной футеровкой печи в щёлочно-ванадатной шлакообразующей системе?

#### 116 Наталья М. Мурзина, О.В. Мурзин

Геологическое строение, петрографический и минеральный состав Огнёво-Заимковского золотосеребросодержащего полиметаллического месторождения (Салаирский кряж)

#### 125 Наталья В. Сорохтина, С.В. Петров, А.А. Мартынова, Н.Н. Кононкова, В.А. Зайцев, А.В. Антонов

Генезис благороднометальной минерализации Ковдорского щелочно-ультраосновного массива (Кольский полуостров)

### 134 Наталия И. Сук

Межфазовое распределение петрогенных и рудных элементов в силикатно-солевых системах (экспериментальное исследование)

#### 144 Наталия А. Ямнова

Особенности строения и механизмы фазовых переходов грумантита, ревдита, мегациклита, интерсилита и астрофиллита во взаимосвязи с ассоциирующими минералами щелочных комплексов

#### 154 Наталья В. Зубкова, И.В. Пеков, Н.В. Чуканов, В.О. Япаскурт, Д.А. Ксенофонтов, Д.Ю. Пущаровский Сравнительная кристаллохимия ойелита Са<sub>5</sub>BSi<sub>4</sub>O<sub>13</sub>(OH)<sub>3</sub>.4H<sub>2</sub>O

- 159 Петко М. Петров, С.М. Енчева, В.В. Костов, Р.П. Николова, Н.В. Чуканов, И.В. Пеков Цеолиты из карьера Банево, область Бургас, ЮВ Болгария
- 163 Росица П. Николова, Н.В. Зубкова, В.В. Костов-Китин, Н.В. Чуканов, И.В. Пеков Гибкость каркаса эльпидита, проявляемая при ионообмене и дегидратации

#### Svetlana V. Kouznetsova

The find of the Paleozoic "smoker" chimney at the Western-Zakharovskoye deposit (Ore Altai) and the features of its characteristics

**Svetlana N. Nenasheva, E.A. Borissova** Marianna Chistyakova – Curator of the Gem and Art Stones Collection of the Fersman Mineralogical Museum of Russian Academy of Sciences. Years of Life and Activity

**Tatyana N. Kovalskaya, D.A. Varlamov, Yu.B. Shapovalov, G.M. Kalinin, A.P. Kotelnikov** Modeling of postmagmatic changes in the basic rocks of the Tiksheozersky massif (North Karelia)

**Tatyana N. Kovalskaya, D.A. Khanin, D. A. Varlamov, G.M. Kalinin** Allanite synthesis in hydrothermal conditions. Preliminary data

**Tatyana N. Kovalskaya** Project activity of schoolchildren on the example of a geological school

**Tatyana Kouznetsova, M. Zaitseva** Typomorphic complexes of mineral parageneses of lead-zinc deposits of the Yenisei Ridge

#### Yulia Gritsenko, S. Polushkina

Native iron from Maimecha river, Krasnoyarsk area, Russia

#### 171 Светлана В. Кузнецова

Находка палеозойской трубки «курильщика» на Западно-Захаровком месторождении (Рудный Алтай) и особенности ее строения

- 180 Светлана Н. Ненашева, Е.А. Борисова М.Б. Чистякова – куратор коллекции «Поделочные и драгоценные камни» Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана Российской академии наук. Годы жизни и деятельность
- 188 Татьяна Н. Ковальская, Д.А. Варламов, Ю.Б. Шаповалов, Г.М. Калинин, А.П. Котельников Моделировние постмагматических изменений в основных породах Тикшеозерского массива (Северная Карелия)
- **192** Татьяна Н. Ковальская, Д.А. Ханин, Д.А. Варламов, Г.М. Калинин Синтез алланитов в гидротермальных условиях. Предварительные данные
- **194** Татьяна Н. Ковальская Проектная деятельность школьников на примере геологической школы
- **196** Татьяна Кузнецова, М. Зайцева Типоморфные комплексы минеральных парагенезисов свинцово-цинковых месторождений Енисейского кряжа
- 201 Юлия Гриценко, С. Полушкина Проявление самородного железа на реке Маймеча, Красноярский край, Россия

ДОКЛАДЫ СОФИЙСКАЯ ИНИЦИАТИВА"СОХРАНЕНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО РАЗНООБРАЗИЯ" ІХ МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ "МИНЕРАЛЬНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ - ИССЛЕДОВАНИЕ И СОХРАНЕНИЕ"

> WORKING PAPERS SOFIA INITIATIVE "PRESERVATION OF MINERAL DIVERSITY" IXI INTERNATIONAL SYMPOSIUM "MINERAL DIVERSITY - RESEARCH AND PRESERVATION" October 2019

> > ISSN - 1313-9231

Компютърна обработка и дизайн Милена Христова

Издание на НАЦИОНАЛНИЯ МУЗЕЙ "ЗЕМЯТА И ХОРАТА" СОФИЯ 2020