SOFIA INITIATIVE
„MINERAL DIVERSITY PRESERVATION"

IX International Symposium

MINERAL DIVERSITY RESEARCH AND PRESERVATION

СОФИЙСКАЯ ИНИЦИАТИВА
„СОХРАНЕНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО РАЗНООБРАЗИЯ"

IX Международный симпозиум

МИНЕРАЛЬНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И СОХРАНЕНИЕ

EARTH AND MAN NATIONAL MUSEUM
4, Cherny vruh Blvd., 1421 Sofia, Bulgaria
16-18 OCTOBER 2017

НАЦИОНАЛЬНЫЙ МУЗЕЙ „ЗЕМЛЯ И ЛЮДИ"
бул. „Черни връх" 4, София 1421, Болгария
16-18 ОКТЯБРЬ 2017

ISSN - 1313-9231

НОВЫЙ РЕСУРС СОФИЙСКОЙ ИНИЦИАТИВЫ

МИХАИЛ МАЛЕЕВ
Президент Организационного комитета симпозиума

Уважаемые и дорогие коллеги минералоги – профессиональные и любители!
Дамы и господа!

Я рад приветствовать вас от имени Организационного комитета на Девятом симпозиуме “Минеральное разнообразие – исследование и сохранение” и поблагодарить вас за сопричастность и поддержку инициативы, которую семнадцать лет назад было принято называть Софийской.

В этом году исполняется 25 лет с Всемирной встречи в Рио об окружающей среде и развитию – Рио,92. Вспомним энтусиазм и надежды, с которыми были встречены доклад Комиссии Брундтланд, Решения и Повестка дня на 21 век. Последующие решения мировой общности и усилия миллионов людей привели к укреплению в общественном сознании понятия "устойчивое развитие».Несмотря на ожидания, процес У.Р. буксует, принятые решенея не выполняются, многие обязательства остаются только на словах. Хотя Устойчивое развитие продолжает присутствовать в докладах, декларациях и программах всевозможных форумов, оно отошло от повестки важнейших событий дня. Важнейшей стала борьба между Великими силами за Новый порядок в мире, за замену однополюсного на многополюсный мир. И это объяснимо. От этой борьбы зависит будушщее всего мира и сама реализация доктрины устойчивого развития, которая временно отошла на второй план.

Что нам делать?

Некоторые скептики с чувством черного юмора могут спросить

«Не надоело ли М.Малееву перебирать инициативу, новую религию устойчивое развитие и ноосферу. Они утопия, розовая мечта наивных людей.

Смею утверждать, что не надоело и никогда не надоесть. У.Р. единственный путь для решения глобальных экологических, экономических, социальных и нравственных проблем.

На предыдущих симпозиумах ваш взгляд был устремлен к высочайшим инстанциям с предложением включить минеральное разнообразие в пакет природного разнообразия наряду с биологическим и ландшафтным со всеми вытекающими последствиями - конвенцией, конкретными действиями, финансированием. Единственным результатом было включение вопроса в болгарском законе о недрах, в котором в Чл.13 об обязанностях получающих концессию входило «Собирать, идентифицировать, сохранять и документировать минеральное разнообразие в предоставленных им площадях и объектах». Никаких последствий от этого текста пока нет.

Думаю, что нам пора спуститься на землю и говорить о том, что можно сделать нашими силами.

Я хочу обратить ваше внимание на новый для нас ресурс сохранения минерального разнообразия – на рынок минеральных образцов.

Рынок коллекционных минералов – уникальный универсальный всесильный неоцененный достаточно нами фактор сохранения М.Р. Количество коллекционеров минералов в мире по данным Б.З.Кантора миллион человек. Достаточно посмотреть на многочисленные ярмарки минералов, чтобы получить общее представление о масштабах этой формы СМР. Рекламные клипы крупных дилеров мира, сотни аукционов минералов, специализированные фирмы по добыче, диагностике, препарировании и консервации минералов, журналы и альбомы. Рынок давно обогнал государственных музеев, более того – он спасает музейных сотрудников и исследователей от безденежья и обеспечивает экспедиционные работы. Упомяну трехтомный альбом «Агаты» Ценца с замечательными статьями крупнейших специалистов. Ничего подобного не было и не будет в общественных музеях.

Как сочетать, использовать рынок минералов для целей СМР? Трудно давать умозрительные советы. Упомяну только бесспорные вещи: содействовать повышению квалификации коллекционеров и приобщать к совместной исследовательской работе, не допускать пропажи и разбазаривания крупных коллекций после кончины их владельца, всячески поднимать статус дела коллекционирования минералов приравняя к природоохранным действиям, оказывать всяческую поддержку – моральную, экспертную, коллегиальную, профессиональную частным минералогическим музеям. Особенно благоприятным для дела СМР будет привлечение к коллекционированию минералов и созданию частных музеев крупных предпринимателей. Все о чем упоминаю не пожелания и фантазии. Многие действия существуют в России и наверное в многих странах. Отдельная тема частное коллекционирование минералов профессиональными минералогами и обратный случай – вырастание крупных коллекционеров да уровня профессионалов минералогов.

Недооцененной нами стороной Софийской инициативы является отсутствие отработанных механизмов сохранения и представления современными информационными средствами минеральных коллекций и архивов исследователей. Каково состояние фондов научных коллекций в музеях, как выглядят паспорта научных коллекций и их каталоги. Сколько из них можно представить музейной общности для обсуждения. Было бы отлично на девятом симпозиуме за круглым столом поставить обсуждение этого вопроса , чтобы на следующем симпозиуме обсудить наработанное.

Возвращаюсь к традиционному вопросу об аргументах – новых и недостаточно популярных в пользу СМР. Остановлюсь на двух заимствованных /творчески/ у работ Д.С.Лихачева и Рея Бредбери «Экология культуры» и принцип времен Римской империи «Одна рука моет другую».

По Д.С.Лихачеву для жизни человеку нужна не только природная среда, но и духовная. Она формирует мировоззрение, ценности, отношение к Земле и людям. Минералы формируют специфическую духовную среду. Мы чувствуем это и в музеях, и в доме с коллекцией и даже держа в руки камень .Эта каменная духовная атмосфера нас формирует.

По Рею Бредбери наша жизнь и все блага природы даны нам Всевышним не как дар, а взаймы. Мы должны заплатить за них нашим созидательным трудом. Инициатива СМР одна из сторон нашей оплаты за эксплуатацию минеральных ресурсов.

Здесь в Софии мы на всех симпозиумах ищем новые и новые аргументы для обоснования С.М.Р. , для обогащения его идейной основы. Я хочу остановиться на трех сравнительно новых и поставить для размышления вопрос, как связать С.М.Р. с ними?

1. Новый универсальный фактор устойчивого развития – увеличение производительности ресурсов.

2. Постановка о фундаментальности науки минералогии, выдвинутая Министром геологии Советского союза акад. А.В.Сидоренко в его историческом докладе на сессии ВМО.

3. Постановка о минералогическом лице государств, определившая коллекционирование минералов отца и двух сыновей Крыжановских.

Как и в прежних симпозиумах, так и в организацию сегодняшнего свое сердце, силы и волю вложили Светлана Енчева, Милена Христова и Петко Петров. Хочу от имени всех нас сердечно их поблагодарить.

НОВАЯ КНИГА «МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ НАХОДКИ. IV. ЗАРУБЕЖНЫЕ СТРАНЫ (БЕЗ РЕСПУБЛИК БЫВ. СССР. КРАТКИЙ ОБЗОР»

АЛЕКСАНДР А. ЕВСЕЕВ
Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Москва

В алфавитном порядке приводится краткий список минералов зарубежных стран и территорий (без республик быв. СССР) - более 2000 названий, включая разновидности. Для каждого даны примеры наиболее интересных находок, сделанных за большой исторический период, что позволяет показать минералогическое своеобразие и разнообразие регионов мира. Большое внимание уделено географии проявлений минералов, авторам образцов. Даны многочисленные ссылки на источники более полной информации – справочники, публикации, собрания музеев, веб-страницы с фотографиями минералов (сайт автора - **http://geo.web.ru/druza/**, крупнейшую базу данных **www.mindat.org** и др.).

Обзор рассчитан на минералогов и геологов, интересующихся региональной и всемирной минералогией, студентов, сотрудников музеев, минералогов-любителей и коллекционеров.

МИНЕРАЛЬНЫЕ МАТРИЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ФИКСАЦИИ РАДИОНУКЛИДОВ

АЛЕКСЕЙ Р. КОТЕЛЬНИКОВ[1], А.М. КОВАЛЬСКИЙ[1], В.И. ТИХОМИРОВА[1], Г.М. АХМЕДЖАНОВА[1], Н.И. СУК[1], А.М. БЫЧКОВ[2], Т.Г. КОЛПАКОВА[1]

[1]Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область,
[2]Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва
e-mail: kotelnik@iem.ac.ru; sukni@iem.ac.ru

Резюме. Для развития методов захоронения радиоактивных отходов в породах земной коры предложена концепция фазового и химического соответствия в системе матричный материал – вмещающая порода. Этот принцип позволяет проводить направленный синтез определенных минеральных матриц. Были экспериментально синтезированы матричные материалы – твердые растворы минералов для иммобилизации щелочных, щелочноземельных, редкоземельных элементов – радионуклидов. Разработаны методы фиксации и разделения благородных металлов (компонентов РАО) и галогенидов (Br, I). Рассмотрены проблемы переработки стекольных матричных минералов (боросиликатных и алюмофосфатных сьекол) в стабильные кристаллические матричные материалы. Представлены методы переработки стекольных матриц в минеральные матричные материалы.

Abstract. For immobilization of radwaste elements in the Earth crust we for the first time enunciate the principle of phase and chemical accordance in the system matrix – enclosing rock. This principle allows producing motivated synthesis of specific mineral matrixes. Mineral matrixes for immobilization of alkaline, alkaline-earth and rare earth elements – radionuclides were experimental synthesized. Besides that the methods of fixation and separation of noble metals (radwaste components) and halogenides (Br and I) were developed and tested. The problem of processing of glass matrixes (borosilicate and aluminophosphate glasses) to the stable crystalline mineral materials is considered. Methods of radwaste elements fixation from glasses to mineral solid solutions have been developed.

Научно-технический прогресс невозможен без развития ядерной техники. В различных областях деятельности − промышленности, медицине, науке, сельском хозяйстве и др. − использование радиоактивных изотопов все более расширяется, в нашей стране и за рубежом строятся новые АЭС, что сопровождается и ростом количества опасных радиоактивных отходов (РАО). Большая часть РАО образуется за счет работы энергетических и транспортных ядерных реакторов, использующих энергию деления ядер актинидов. В связи с этим обезвреживание и локализация радиоактивных отходов является крупнейшей технической, экономической и социальной проблемой.

К настоящему времени общие принципы решения проблемы обезвреживания РАО в основном ясны. Генеральная линия состоит во включении компонентов РАО в состав химически и механически стойких матриц, и последующем размещении в подземных хранилищах до полного распада радионуклидов или приближении их активности к уровню окружающего естественного фона. Ещё в середине прошлого века было впервые предложено включать окислы продуктов деления в стекловидную матрицу, так как стекло, будучи нестехиометрическим соединением, в жидком состоянии способно растворять, а при последующем охлаждении (и отверждении) прочно удерживать сложную смесь продуктов деления. Получаемый продукт обладает относительно высокой химической и радиационной стойкостью. Сейчас для фиксации РАО широко используются два вида стекла: алюмофосфатное и боросиликатное. Однако, до сих пор остаётся нерешенной главная проблема стекла – его термодинамическая нестойкость, которая проявляется в кристаллизации стекла (расстекловывании) под действием повышенной температуры, обусловленной радиоактивным распадом. Явления девитрификации ухудшают первоначальные свойства продукта, в частности, возрастает скорость его выщелачивания. Согласно экспериментальным исследованиям (Шаповалов, 1993), в гидротермальных условиях при 350°C и 0.2 кбар боросиликатные стекла полностью кристаллизуются с выносом элементов радиоактивных отходов в раствор за относительно короткое время. Кроме того за счет образования кристаллических фаз, с суммарной меньшей изоморфной емкостью, чем у стекла, часть радионуклидов может переходить в водные растворы, представляющие опасность для биосферы.

В нашей работе рассматриваются две основные проблемы иммобилизации РАО:

1) синтез минеральных матричных материалов для фиксации радионуклидов (на основе твердых растворов породообразующих и акцессорных минералов); 2) переработка стекольных матриц в устойчивые минеральные матрицы.

1. Синтез минеральных матричных материалов для фиксации радионуклидов (на основе твердых растворов породообразующих и акцессорных минералов)

Решение первой задачи предусматривает создание матричных материалов, устойчивых в условиях длительного хранения в породах земной коры. Для разработки минеральных матриц нами впервые сформулирован принцип фазового и химического соответствия в системе матрица – вмещающая порода, позволяющий проводить целенаправленный синтез определенных минеральных матриц (Котельников и др., 1993).

Были разработаны следующие требования к матричным материалам:

1) способность связывать и удерживать в виде твердых растворов возможно большее число радионуклидов и продуктов их распада в течение длительного (по геологическим масштабам времени);

2) устойчивость материалов по отношению к процессам физико-химического выветривания в условиях захоронения (длительного хранения);

3) комплекс физико-механических свойств, которые необходимо иметь любому матричному материалу: механическая прочность, высокая теплопроводность, малые коэффициенты теплового расширения, устойчивость к радиационным повреждениям;

4) технологическая схема их производства должна быть максимально простой;

5) матричный материал должен по своим качествам удовлетворять концепции фазового и химического соответствия в системе: матрица – раствор – вмещающая порода.

В нашей работе мы решили применить метод так называемого «мокрого» процесса, позволяющий проводить управляемую фиксацию радионуклидов на минеральных сорбентах при нормальных условиях, позволяющий резко снизить PT-параметры синтеза матричных материалов. Общая схема процесса может быть представлена следующим образом: **водный раствор элементов РАО → сепарация РАО на группы элементов → сорбция из водных растворов, реакции осаждения, реакции замещения → фазовая трансформация → минеральная матрица для размещения в породах Земной коры.**

Нами предложены оригинальные методы синтеза минеральных матричных материалов на основе реакций сорбции, метасоматических реакций замещения и реакций осаждения из водных растворов, протекающих при комнатной температуре и давлении. Последующая фазовая трансформация превращает данные материалы в высокоустойчивые минеральные матричные материалы, геохимически совместимые с горными породами предполагаемых полигонов размещения и захоронения матриц с радионуклидами. Состав радиоактивных отходов представлен в табл.1. Наиболее опасными группами радионуклидов являются: 1) щелочные и щелочноземельные элементы (Rb, Cs, Sr, Ba); 2) редкоземельные и трансурановые (La…Dy; U...Am) элементы; 3) галогениды (Br, I); 4) благородные металлы (Ru, Rh, Pd, Ag).

Таблица 1. Состав радиоактивных отходов после 5-летней выдержки в бассейнах – отстойниках.
Table 1. Compositions of radwaste after 5-years exposition in settlling pond.

Z[1)]	Элемент	мас.%[2)]	Z	Элемент	мас.%	Z	Элемент	мас.%
11	Na	19.94	32	Ge	0.00091	50	Sn	0.05
12	Mg	0.56	33	As	0.00037	51	Sb	0.03
13	Al	4.54	34	Se	0.13	52	Te	0.07
14	Si	0.84	35	Br	0.06	53	I	0.29
15	P	0.01	37	Rb	1.29	55	Cs	7.10

19	K	6.74	38	Sr	1.75	56	Ba	2.66
20	Ca	0.85	39	Y	2.02	57	La	1.46
24	Cr	0.09	40	Zr	9.70	58	Ce	6.64
25	Mn	1.12	41	Nb	0.02	59	Pr	2.03
26	Fe	4.47	42	Mo	6.17	60	Nd	7.10
28	Ni	0.83	43	Tc	1.63	62	Sm	1.28
	∑	39.99	44	Ru	3.77	63	Eu	0.38
			45	Rh	1.00	64	Gd	0.06
			46	Pd	1.29	65	Tb	0.003
			47	Ag	0.03	66	Dy	0.00009
			48	Cd	0.03	-	-	-
			49	In	0.03	-	∑	58.52
						92	U	0.66
						93	Np	0.02
						94	Pu	0.03
						95	Am	0.57
						96	Cm	0.02
							∑	1.30

1) Z – номер элемента, элементы Z= 11÷28 - конструкционные и технологические; Z= 32÷66 – осколочные; Z= 92÷96 актиниды. 2) содержания элементов в пересчете на сухой остаток.

Экспериментально синтезированы минеральные матрицы для иммобилизации щелочных, щелочноземельных и редкоземельных элементов – радионуклидов. Кроме того, разработаны и опробованы методики фиксации и выделения благородных металлов (компонентов РАО) и галогенидов (брома и йода). Проведенные испытания показали высокую стойкость синтезированных материалов к гидролитическому выщелачиванию (рис.1).

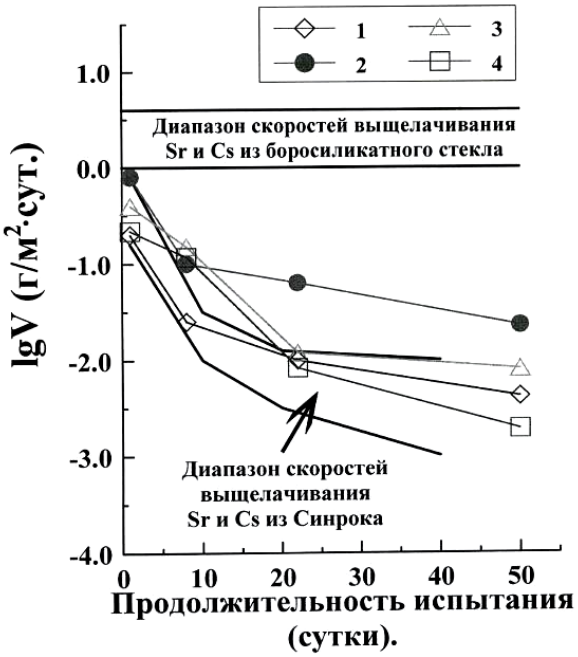


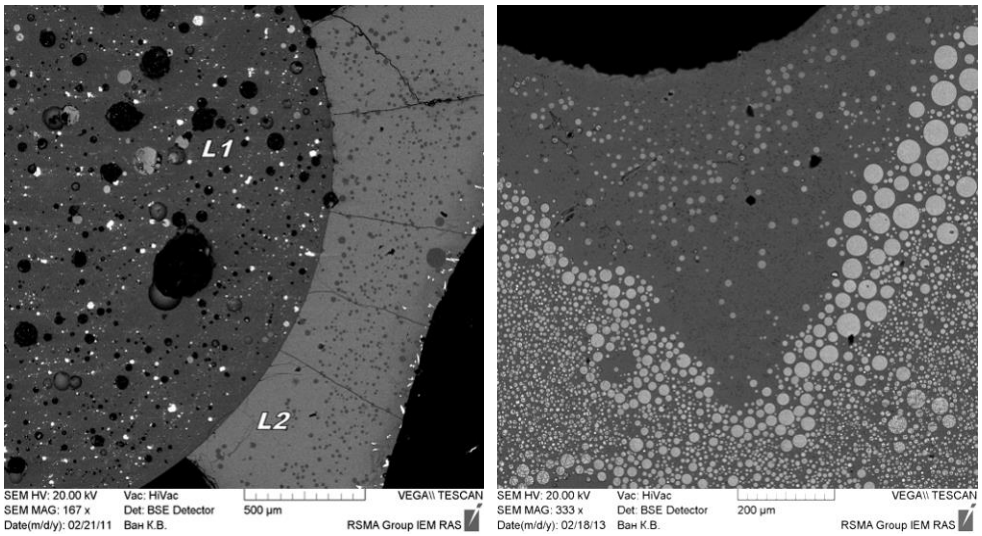
Рис.1. Результаты теста МСС-1 по выщелачиванию щелочных и щелочноземельных элементов из синтетических матричных материалов.

Fig. 1. Results of test MCC-1 of leaching of alkaline and alkaline-earth elements from synthetic matrix.

2. Переработка стекольных матриц в устойчивые минеральные матрицы.

Рассмотрены вопросы переработки стекольных матриц (боросиликатных и алюмофосфатных стекол) в устойчивые кристаллические минеральные материалы. Данное исследование основано на избирательной экстракции элементов расплавами различного состава в процессе возникновения в них жидкостной несмесимости. В качестве расплавов-концентраторов использовали фосфатные и алюмофторидные фазы.

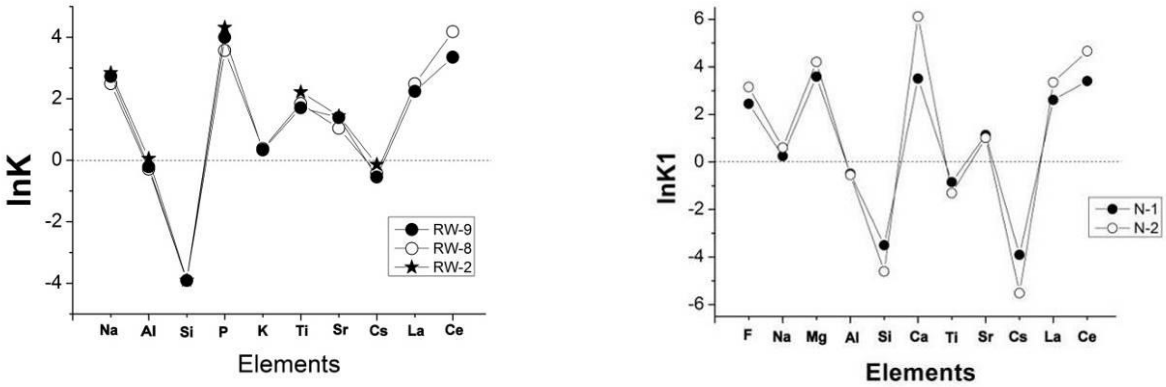
В процессе экспериментов возникала жидкостная несмесимость между боросиликатным и фосфатным (или алюмофторидным), а также между силикатным и алюмофосфатным расплавами (рис. 2). При этом происходило разделение элементов между фазами. Из элементов-имитаторов РАО Sr, La и Ce обогащают фосфатную (или алюмофторидную) фазу, а Cs концентрируется в боросиликатном стекле (рис. 3).



a b

Рис. 2. Жидкостная несмесимость между боросиликатным и фосфатным (a) расплавами (L1 – боросиликатный расплав, L2 – фосфатный расплав) при T=1200°C, P=1 кбар и между боросиликатным (темное) и алюмофторидным (светлое) расплавами (b) при T=800°C, P=1.5 кбар.

Fig. 2. Liquid immiscibility between borosilicate and phosphate (a) melts (L1 – borosilicate melt, L2 – phosphate melt) at T=1200°C, P=1 kbar and between borosilicate (dark) and aluminofluoride (light) melts (b) at T=800°C, P=1.5 kbar.



a b

Рис. 3. Коэффициенты разделения $K=C_{L2}/C_{L1}$ элементов (lnK) между боросиликатным стеклом (L1) и фосфатной фазой (L2) в сухой системе (a) и коэффициенты разделения элементов между боросиликатным стеклом и алюмофторидной фазой (lnK1) в сухой (N-1) и водосодержащей (N-2) системах (b).

Fig. 3. Partition coefficients $K=C_{L2}/C_{L1}$ of elements (lnK) between borosilicate glass (L1) and phosphate phase (L2) in dry system (a) and partition coefficients of elements between borosilicate glass and aluminofluoride phase (lnK1) in dry (N-1) and water-bearing (N-2) systems (b).

В водосодержащей боросиликатно-фосфатной системе, а также в системе алюмофосфатное стекло – SiO_2 редкоземельные элементы концентрируются в фазе монацита, высокоустойчивой в природных процессах (Сук, Котельников, 2015).

Экспериментально разработаны способы фиксации элементов РАО из боросиликатных стекол в твердые растворы минералов ниобатов и титанатов (эвксенит и лопарит). Задачи работы:

1. Изучение возможности применения эффекта высаливания для получения кристаллических фаз из боросиликатного расплава.

2. Исследование области несмесимости (ликвации) системы Na_2O – B_2O_3 – SiO_2 и поведения элементов-имитаторов радионуклидов.

3. Изучение направленной кристаллизация боросиликатного расплава для получения фаз, пригодных в качестве матриц для иммобилизации элементов РАО.

Метод высаливания.

В проведенных экспериментах раствором является боросиликатный расплав, а в качестве высаливателя используется алюминий, так как по литературным данным этот элемент приводит к увеличению способности стекла к девитрификации (Plodinec and Wiley, 1979). Для лучшей кристаллизации титано-ниобатов (в частности лопарита) мы использовали реактивы оксидов Ti и Nb и природный лопарит в качестве затравки. Исходя из данных по синтезу лопарита в силикатно-солевых системах (Сук и др., 2008) были выбраны следующие параметры опытов: 2 кбар и 1100°С. Опыты проводили в сухих и водных условиях (табл. 2).

Таблица 2. Условия опытов по синтезу кристаллических минеральных матричных материалов.
Table 2. Experimental conditions of crystal mineral matrix materials synthesis.

№ оп.	Параметры P,бар/T°C	Исходные вещества								Фазовый[1)] состав продуктов
		BSi[2)] стек.	TiO_2	Na_2TiO_3	Nb_2O_5	Na_2CO_3	Al_2O_3	H_2O	Lop [3)]	
6858	2000/1100	24	8	-	4	25	8	5	1	L+Eux+Ru
6859	2000/1100	24	8	-	4	25	16	5	1	L+Eux+Ru
6860	2000/1100	24	8	-	4	25	8	-	1	L+Eux+Ru
6897	1/1300-850	20	6	-	3	25	12	-	-	Lop+L
6934	1/1300-850	20	6	-	3	25	6	-	-	Lop+L
6973	1/1300-850-600	20	6	-	3	25	12	-	-	Lop+L_1+L_2
6974	1/1300-850-600	20	6	-	3	25	6	-	-	Lop+Cs-sil + L_1+L_2
7014	1/1300-850-600	20	-	6	-	-	6	-	-	Lop + Ce + L_1+L_2
7015	1/1300-850-600	20	-	12	-	-	6	-	-	Lop+ Ru + L_1+L_2
7016	1/1300-850-600	20	-	25	-	-	6	-	-	Lop +Na-Ti + L_1+L_2
7017	1/1100 – 850 - 600	20	-	25	-	-	6	-	-	Lop+Cs-sil+Na-Ti+ L_1+L_2

1 – фазы в продуктах опыта: Ru – рутил, Eux – эвксенит, Lop – лопарит, Ce – оксид церия, Cs-sil – силикат цезия, L – стекло.
2 – боросиликатное стекло с добавками Sr, La, Ce, Cs.
3 – природный лопарит Ловозерского массива.

Эксперименты в боросиликатной системе с добавками оксидов Ti, Nb и Al и природного лопарита (в качестве затравки) (№ 6858 - 6860) проводились на установке высокого газового давления в сухих и водных условия при температуре 1100°С и давлении 2

кбар (табл. 2). В результате опытов были получены 3 фазы: ниобиевый рутил, эвксенит и стекло. Отношение Ti/Nb в рутиле меняется от 1.13-5.62. Состав рутила отвечает формуле $(Ti_{(0.73-0.9)}Nb_{(0.13-0.8)})_{(0.86-0.98)}O_2$.

Эвксенит отвечает формуле: $(Ca_{0.18}La_{0.14}Ce_{0.64})_{0.96}(Ti_{0.81}Nb_{1.18})_{1.99}O_6$.

На графике (рис. 4) видно, что присутствие воды повышает коэффициент распределения элементов (опыты в водных условиях № 6858, 6860). Показано, что повышение концентрации Al в исходной шихте способствует вхождению элементов в минерал эвксенит.

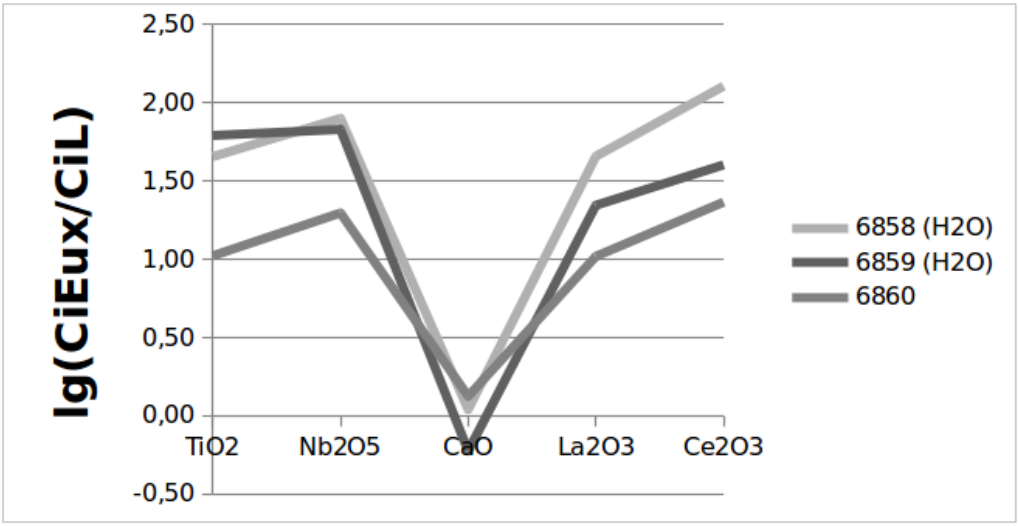


Рис. 4. Распределение элементов между эвксенитом и боросиликатным стеклом.
Fig. 4. Element distribution between euxenite and borosilicate glass.

Синтез лопарита в условиях ликвационного расслоения расплава.

Для проведения опытов в условиях ликвационного расслоения мы искусственно создавали щелочную среду в расплаве путем добавления карбоната натрия к боросиликатному стеклу, и для достижения области ликвации добавляли оксид алюминия и снижали температуру (оп. 6897 и 6934). Для лучшей кристаллизации лопарита использовали в качестве реактивов оксиды Ti и Nb. Опыт проводили в открытых ампулах при атмосферном давлении, так как ликвационные явления имеют место при давлении 1 бар (Галахов и др., 1968; Алексеева и Галахов, 1976) (рис. 5). Для гомогенизации расплава ампулы сначала нагревали до температуры в 1300°C с выдержкой в 1 час. Затем температуру снижали до 850°C в область ликвации (рис. 5), и оставляли на 2 сут. для достижения равновесия в системе. Затем ампулы закаливали холодной водой (табл. 2).

По результатам анализов образцов опытов №6897, 6934 (табл. 3) выявлено 2 фазы: лопарит и стекло. Во всех опытах синтезировался лопарит размером до 10-60 мкм (рис. 6).

Таким образом, было показано, что добавка окида алюминия и повышение щелочности дестабилизировало гомогенный расплав и спровоцировала ликвацию. Это в свою очередь привело к обеднению расплава (L1) SiO_2, а также MgO. Из этого расплава началась кристаллизация лопарита. Все элементы-имитаторы радионуклидов перераспределились в боросиликатный расплав, обеднённый SiO_2. Однако цезий, один из элементов-имитаторов радионуклидов, не сформировал собственной фазы и остался в расплаве, тогда как остальные элементы (Sr, La,Ce) входили в кристаллическую структуру лопарита.

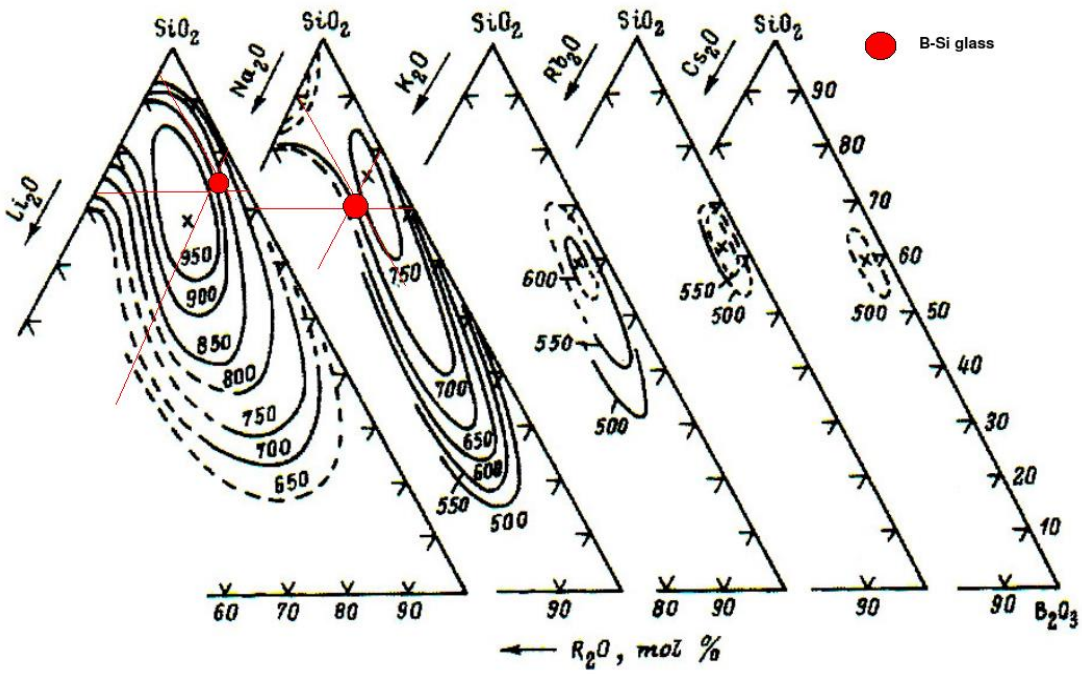


Рис. 5. Изотермы ликвации в щелочно-боросиликатной системе с нанесёнными проекциями состава исходного боросиликатного стекла.
Fig. 5. Isotherms of liquation in alkaline-borosilicate system with projections of initial borosilicate glass composition.

Таблица 3. Составы сосуществующих фаз в опытах по синтезу лопарита из боросиликатного стекла.
Table 3. Compositions of coexisting phases in experiments of loparite synthesis from borosilicate glass.

Оксид	6897			6934		
	L1	L2	Lop	L1	L2	Lop
SiO_2	16.59	29.51	-	28.32	37.82	-
TiO_2	17.61	0.93	27.06	16.04	0.71	31.50
Al_2O_3	8.61	32.10	-	12.50	28.47	-
Nb_2O_5	5.41	0.00	37.66	2.52	0.04	30.75
MgO	0.22	1.36	0.11	0.48	2.98	-
CaO	0.17	0.08	6.51	0.27	0.03	7.40
Na_2O	30.27	28.62	11.17	33.82	28.10	12.01
B_2O_3	18.20	8.63	-	4.44	0.00	-
SrO	0.51	0.45	1.86	0.88	1.46	4.09
La_2O_3	0.38	0.00	4.07	0.21	0.20	3.63
Ce_2O_3	0.35	0.07	11.62	0.24	0.18	10.61
Cs_2O	1.70	0.06	-	0.28	0.00	-

Метод направленной кристаллизации.

В остаточном боросиликатном расплаве присутствуют такие элементы, как Na, Al и Si в значимых количествах. Можно предположить, что при более низких температурах (600°C) начнётся кристаллизация собственной фазы цезия. Для проверки этого, была проведена вторая серия экспериментов (№ 6973, 6974), которая отличается от первой только параметрами охлаждения. С 850°C до 600°C ампулы ступенчато охлаждались с шагом в 25°C каждые 30 мин. Затем опыты выдерживались при температуре 600°C в течении суток для достижения равновесия в системе.

В опыте № 6974 синтезировался лопарит (Lop) размером до 60 мкм (на фотографии имеет белую окраску). Кристаллы лопарита идиоморфные, квадратной формы. Состав отвечает формуле $(Na_{1,37}Ca_{0,28}Ce_{0,24}La_{0,05}Sr_{0,04})_{1,99}(Ti_{1,16}Nb_{0,79})_{1,95}O_6$. В данном образце наблюдается ликвация: из расплава L1 кристаллизовались лопарит, титанат натрия и цезиевый

силикат. Титанат натрия имеет вытянутую форму и светло-серую окраску (рис. 7). Дальнейшие расчёты показали, что, цезиевый силикат является боросодержащим нефелином с формулой $(Na_{0,58}Cs_{0,08})_{0,66}(B_{1,34}Si_{0,45}Al_{0,31})_{2,1}O_4$. Бор рассчитывали по дефициту суммы без учета лития. Рентгенофазовый анализ показал, что цезиевый силикат имеет структуру нефелина, а также подтвердил наличие лопарита в продуктах опыта.

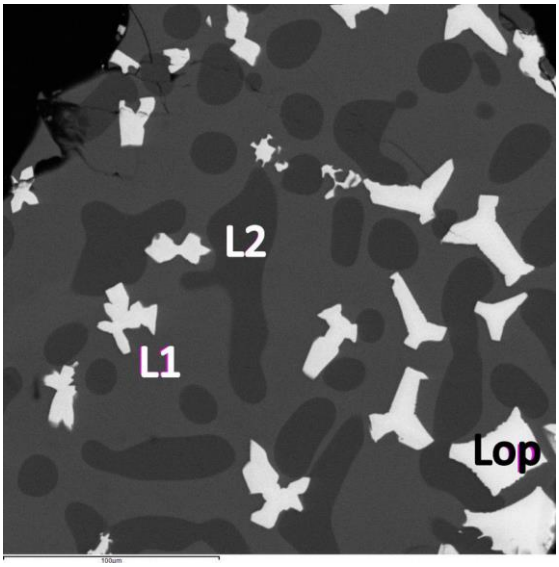


Рис. 6. Синтез лопарита в условиях ликвационного расслоения расплава (опыт № 6934). Lop – лопарит, L1, L2 – стекла ликвирующих расплавов.
Fig. 6. Loparite synthesis in condition of melt liquation (run № 6934). Lop – loparite, L1, L2 – glasses of splitting melts.

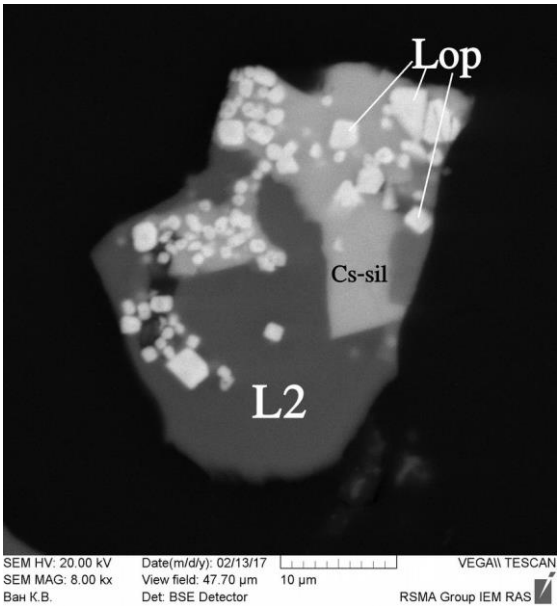


Рис. 7. Продукты опытов, полученные методом направленной кристаллизации (опыт № 7091). Lop – лопарит; Cs-sil — цезиевый силикат; L2 – стекло ликвирующего расплава.
Fig. 7. Experimental products obtained by method of … crystallization (run № 7091). Lop – loparite; Cs-sil — Cs-silicate; L2 – glass of splitting melts.

Заключение

1. Показана возможность синтеза минеральных матричных материалов различными методами: сорбции и фазовой трансформации, метасоматических реакций замещения, осаждения и пиросинтеза. Синтезированные матричные материалы показали их высокую стойкость к процессам гидролитического выщелачивания.

2. Опытным путем показана возможность переработки стекольных матричных материалов в устойчивые минеральные формы.

3. Показано, что добавление SiO_2 к алюмофосфатному расплаву вызывает ликвацию в системе – на алюмосиликатный и фосфатный расплав, при этом происходит синтез монацита – устойчивого матричного минерала для фиксации радионуклидов рядов лантанидов и актинидов.

4. Экспериментально исследована кристаллизация титано-ниобатов из боросиликатного расплава при разных PT параметрах и составах расплава. Показано, что с помощью метода высаливания можно добиться синтеза минералов, используя в качестве высаливателя оксид алюминия.

5. Экспериментально исследована область ликвации в боросиликатной системе и поведение элементов-имитаторов радионуклидов в ней. Установлено, что в ходе ликвации образуется алюмосиликатый и боросиликатный расплавы. Последний обогащён компонентами лопарита (Ti, Nb, Ca, Sr, La, Ce, Na). Из боросиликатного расплава успешно кристаллизуются лопарит, титанат натрия, цезиевый силикат (предположительно нефелин) и рутил.

ЛИТЕРАТУРА

Алексеева О.С., Галахов Ф.Я. Область метастабильной ликвации в системе Li_2O – Na_2O – B_2O_3 – SiO_2. Физика и химия стекла. 1976. Т. 2. Вып. 5. С. 22-35.

Галахов Ф.Я., Алексеева О.С. Ликвационные явления в стеклах. 1969. Л.: Наука. 211 с.

Котельников А.Р., Зырянов В.Н., Эпельбаум М.Б. Концепция фазового и химического соответствия при размещении высокоактивных отходов в породах земной коры. В сб.: «Геохимические проблемы захоронения радиоактивных отходов». 1994. Миасс. Вып. 18. С. 83-103.

Сук Н.И., Котельников А.Р. Экспериментальное исследование образования лопарита в сложных флюидно-магматических системах. Докл. АН. 2008. Т. 419, № 4, с. 543-546.

Сук Н.И., Котельников А.Р. Экспериментальное исследование экстракции REE (La, Ce), Sr, Cs, Ti из боросиликатных и алюмофосфатных расплавов методом жидкостной несмесимости. Тр. Всерос. Ежегод. семинара по эксперимент. минералогии, петрологии и геохимии. Москва, 21–22 апреля 2015. М: ГЕОХИ РАН. 2015. Т. 2. С. 415-419.

Шаповалов Ю.Б. Исследование поведения алюмофосфатного стекла в грунтовой воде при температуре 300◦С и давлении 200 атм. 4-ая Ежегодная Научно-Техническая конференция Ядерного Общества "Ядерная энергия и безопасность человека NE-93" Июнь 28-Июль 2, 1993, Нижний Новгород Рефераты Конференции, Ч. II, С. 984-986.

Plodinec M.J. and J.R. Wiley. 1979. Viscosity and Electrical Conductivity of Glass Melts as a Function of Waste Composition. Ceramics in Nuclear Waste Management. Cincinnati, CONF-790420.T.D.

Chikalla and J.E. Mendel, eds. Technical Information Center. P. 210-212.

МЕЖФАЗОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РУДНЫХ КОМПОНЕНТОВ В СИСТЕМЕ ГРАНИТНЫЙ РАСПЛАВ – ФТОРИДНЫЙ РАСПЛАВ

[1]АЛЕКСЕЙ Р. КОТЕЛЬНИКОВ, [1]В.С. КОРЖИНСКАЯ, [1]Н.И. СУК,
[3]З.А. КОТЕЛЬНИКОВА, [1]Ю.Б. ШАПОВАЛОВ

[1]Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область,
[2]Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва
e-mail: kotelnik@igem.ru; vkor@iem.ac.ru

Резюме. Экспериментально исследовано плавление в системе алюмосиликатный (гранитный) расплав – фторидный солевой расплав при T=800-1200°C и P=1-2 кбар. Приводятся данные о фазовом составе силикатно-солевых систем и характере межфазового распределения рудных компонентов. Получены коэффициенты разделения редкоземельных элементов между гранитным расплавом и фторидной фазой при 900-1200°C и P = 1-2 кбар. Показано, что РЗЭ обогащают фторидную фазу относительно силикатного расплава. Элементы групп (V, Nb, Ta) и (Ti, Zr, Hf) практически всегда предпочитают силикатный расплав относительно фторидного расплава.

Abstract. Melting in the system aluminosilicate (granitic) melt – fluoride salt melt has been experimental investigated at T=800-1200°C and P=2 kbar. Data of phase composition of silicate-salt systems and character of ore components phase distribution have been presented. Partition coefficients of rare earth elements between granite melt and fluoride phase at 900-1200°C and P = 1-2 kbar have been obtained. It has been shown that REE enrich fluoride phase relative silicate melt. Elements of groups (V, Nb, Ta) and (Ti, Zr, Hf) practically always prefer silicate melt relative fluoride melt.

Экспериментально исследовано плавление в системе алюмосиликатный (гранитный) расплав – фторидный солевой расплав при T=800-1200°C и P=1-2 кбар. Цели исследования: (1) изучение фазовых равновесий во флюидно-магматической системе в присутствии фторидов натрия и воды (при T=800, 900 и 1200°C; P = 1 – 2 кбар); (2) оценка межфазового разделения рудных элементов Ti, Zr, Hf; V, Nb, Ta; Y, La, Ce, Gd, Dy во фторсодержащей флюидно – магматической системе при указанных PT- параметрах.

Методика опытов.

В качестве стартовых материалов применяли порошок гранита (Орловка, скв.42), предварительно наплавленный при 1200ºC, 4 кбар в течение 6 час., и реактив NaF. Состав гранитного стекла (мас%.): SiO_2 – 72.1; TiO_2 – 0.01; Al_2O_3 – 16.14; Fe_2O_3 – 0.68; MnO – 0.09; CaO – 0.3; MgO – 0.01; Na_2O – 5.17; K_2O – 4.28; P_2O_5 – 0.02; ППП – 0.95; ∑=99.75; H_2O^- – 0.18; F – 0.32. В качестве рудных компонентов в навеску загружали по 1 мг оксидов РЗЭ: La, Ce, Y, Gd, Dy; или Nb, Ta, Ti, или Zr, Hf, V. Применяли два типа загрузки в ампулы: 1) большую часть опытов проводили со стартовой смесью 50 мг стекла гранита + 5 мг NaF + 5 мг H2O + (3-5) мг оксидов рудных элементов; 2) в части опытов при 1200ºC использовали смесь со стартовым составом: 40 мг стекла гранита +20 мг NaF + 6 мг H2O + (3-5) мг оксидов рудных элементов. Опыты вели на установке высокого газового давления в различных режимах: 1) первоначальная выдержка 1 час. при T=1250ºC, P=5 кбар, затем снижение параметров до необходимых условий опыта с длительностью в течение 5 час.; 2) проведение опытов при необходимых параметрах в течение 1 суток (Котельников и др., 2017; Kotelnikov et al., 2017а, б). 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) рентгеновским спектрометром (Oxford Instruments, Англия) и программной платформой INCA Energy+.

Фазовый состав продуктов опытов.

При T=800ºC в продуктах опытов присутствует силикатное стекло, с содержанием фтора до 2.5 мас%, мелкие капли фторидной фазы и кристаллическая фаза, состав которой зависит от загрузки рудных компонентов. Так, для редкоземельных элементов (REE) –

образуются силикаты редких земель, при загрузке TiO_2, ZrO_2 и HfO_2 в продуктах опытов встречены кристаллы циркона, бадделеита и гафнона, при загрузке V_2O_5, Nb_2O_5, Ta_2O_5 синтезируется пирохлор-микролит, содержащий значительное количество тантала. Его формула в пересчете на 4 катиона следующая:

$(Na_{0.72}K_{0.10}Ca_{0.92})_{1.74}(V_{0.10}Nb_{1.33}Ta_{0.82})_{2.25}O_6[F_{0.41}(OH)_{1.5}]_{1.91}$. Фазовый состав в общем виде приведен в табл.1.

Таблица 1. Фазовый состав продуктов опытов при T=800, 900 и 1200ºC и P=1-2 кбар.
Table 1. Phase composition of experimental products at T=800, 900 and 1200ºC and P=1-2 kbar.

P, кбар	Загрузка	Фазовый состав продуктов опытов
T=800°C		
1	(1) (Y,…Dy)	Силикат.стекло (F)[1)] + кв-NaF + крист. силикаты REE
1	(1) (V, Nb,Ta)	Силикат.стекло (F) + кв-NaF + крист. пирохлора
1	(1) (Ti, Zr, Hf)	Силикат.стекло (F) + крист. циркона, гафнона, бадделеита
T=900°C		
1	(1) (Y,…Dy)	Силикат.стекло (F) + кв-NaF + крист. криолита(?)
1	(1) (V, Nb,Ta)	Силикат.стекло (F) + криолит
1	(1) (Ti, Zr, Hf)	Силикат.стекло (F) + кв-NaF
2	(1) (Y,…Dy)	Силикат.стекло (F) + кв-NaF
2	(1) (V, Nb,Ta)	Силикат.стекло (F) + кв-NaF
2	(1) (Ti, Zr, Hf)	Силикат.стекло (F) + кв-NaF
T=1200°C		
1	(1) (Y,…Dy)	Силикат.стекло (F) + кв-NaF
1	(1) (V, Nb,Ta)	Силикат.стекло (F)
1	(1) (Ti, Zr, Hf)	Силикат.стекло (F)
2	(1) (Y,…Dy)	Силикат.стекло (F) + кв-NaF
2	(1) (V, Nb,Ta)	Силикат.стекло (F) + кв-NaF
2	(1) (Ti, Zr, Hf)	Силикат.стекло (F)
2	(2) (Y,…Dy)	Силикат.стекло (F) + кв-NaF + крист. фторидов
2	(2) (V, Nb,Ta)	Силикат.стекло (F) + кв-NaF + крист. фторидов
2	(2) (Ti, Zr, Hf)	Силикат.стекло (F) + крист. фторидов

1) Силикат. стекло (F) – фторсодержащее стекло гранитного состава; кв-NaF – каплевидные выделения NaF.

При T=900ºC фазовый состав в опытах с REE представлен силикатным стеклом (F – 2.45 мас% при P=1кбар и F- 1.57мас% при P=2кбар) и фторидными расплавными фазами, чаще всего следующего состава: $(NaF)_{0.21}Cry_{0.20}Flu_{0.05}[(REE)F_3]_{0.54}$, где Cry – криолит ($Na_3AlF_6$), Flu – флюорит ($CaF_2$). При параметрах опытов 900ºC и P=1-2 кбар эта фаза представлена расплавом, сосуществующим с алюмосиликатным. Присутствуют также отдельные кристаллы состава $(REE)F_3$. В опытах с загрузкой V, Nb и Ta встречено только фторсодержащее стекло (F ≤ 1.0мас.%) – при P=1кбар, или стекло, не содержащее фтора (при 2 кбар) и кристаллы криолита. В опытах с загрузкой Ti, Zr и Hf присутствует силикатное стекло с небольшим содержанием фтора (F – 0.8 мас% при P=1 кбар и F – 0.2 мас.% при P=2 кбар) и расплавная фторидная фаза, состоящая из смеси NaF, криолита и небольшого количества флюорита, которая не содержит элементов данной группы. В целом следует отметить, что при 900ºC коэффициент агпаитности (Kagp) гранитного стекла возрастает от 1.74 (загрузка REE) до 1.85 (загрузка V, Nb и Ta) и до 1.94 (загрузка Ti, Zr и Hf), в то время как содержание фтора уменьшается от 2.45 мас.% (загрузка REE) до 0.76 мас.% (загрузка Ti, Zr и Hf) – при давлении 1 кбар. Аналогичная картина наблюдается при P=2 кбар: K_{agp} возрастает от 1.66 (REE) до 1.94 (загрузка Ti, Zr и Hf), соответственно, и содержание фтора в стекле уменьшается от 1.57 до 0.23 мас.%. Таким образом, в опытах при 900ºC имеет место обратная корреляция коэффициента агпаитности алюмосиликатного стекла и содержания в нем фтора.

При 1200ºС в опытах с загрузкой 1 при P=1 кбар образовались две расплавные фазы (алюмосиликатный расплав и фторидный расплав, содержащий REE), а в опытах с V, Nb, Ta и Ti, Zr, Hf присутствует только алюмосиликатный расплав с высоким содержанием фтора 3.9-4.2 мас%. При 2 кбар в опытах с REE и с V, Nb, Ta наблюдаются две расплавные фазы (алюмосиликатный расплав и фторидный расплав), а с Ti, Zr, Hf – один алюмосиликатный расплав с относительно высокой концентрацией фтора – 3.83 мас.%. В экспериментах с увеличенной начальной концентрацией фтора (загрузка 2) и с REE и V, Nb, Ta образуются три расплавные фазы (алюмосиликатный расплав, фторидные капли с рудными элементами и амебовидные капли чистого NaF); в опытах с Ti, Zr, Hf – алюмосиликатный расплав и капли NaF. При 1200ºС (загрузка 1) наблюдается схожая с опытами при 900 ºС картина: K_{agp} возрастает от 1.25 (REE) до 1.57 (загрузка Ti, Zr и Hf) – при P=1кбар и от 1.13 (REE) до 1.54 (загрузка Ti, Zr и Hf) – при 2 кбар. Однако фтор ведет себя по-другому: в опытах замечена прямая корреляция содержания фтора и щелочности расплава (K_{agp}): так, при P=1кбар K_{agp} возрастает от 1.25 (REE) до 1.57 (загрузка Ti, Zr и Hf), концентрация же фтора возрастает от 1.70 мас.% (REE) до 3.90мас.% (Ti, Zr и Hf). Сходная картина наблюдается и при повышении давления до 2 кбар. В то же время, используя загрузку 2, мы получили следующие результаты в опытах при 1200ºС: коэффициент агпаитности увеличивается от 1.63 (REE) до 1.86 (Ti, Zr и Hf), в то же время содержание фтора в стекле уменьшается от 1.60 мас.% (REE) до 1 мас.% (Ti, Zr и Hf). Такие вариации составов стекла в присутствии фторсодержащей фазы можно объяснить только изменением фазового состояния сосуществующего фторсодержащего флюида и связанного с этим изменением активности фтора.

Межфазовое распределение рудных элементов.

При 800 ºС и P=1 кбар в равновесии с алюмосиликатным расплавом присутствуют кристаллические фазы. В опытах с REE встречены силикаты редкоземельных элементов: примерная формула в пересчете на 3 атома (O): $[Na_{0.16}Ca_{0.05}(REE)_{0.97}]_{1.18}Si_{0.71}O_3$. Рассчитаны коэффициенты разделения элементов $K_i=(C_i^{REE\text{-}sil})/(C_i^{AlSi\text{-}melt})$, где C_i – содержание элемента в мас.%; REE-sil – силикаты редких земель, AlSi-melt – алюмосиликатный расплав. Показано, что Na и Si обогащают расплав, в то время как Ca, Y и REE концентрируются в кристаллических силикатах REE. Для группы РЗЭ $K_i=(C_i^{REE\text{-}sil})/(C_i^{AlSi\text{-}melt})$ нарастает в ряду Y→Dy→Gd→La→Ce = 4.14→7.84→13.91→20.30→21.06. Наличие в продуктах опытов фазы-насытителя по группе РЗЭ позволяет на основе микрозондового анализа стекла определить предельные содержания оксидов РЗЭ в алюмосиликатном стекле (при 800ºС и P=1 кбар): Y_2O_3 – 1.61мас.%; La_2O_3 – 0.86 %; Ce_2O_3 – 0.94; Gd_2O_3 – 1.49%; Dy_2O_3 – 1.40%.

В опытах с добавками оксидов V, Nb, Ta в продуктах опытов в равновесии с алюмосиликатным расплавом встречен пирохлор-микролит, содержащий значительное количество тантала, и мелкие (<1-2 мкм) обособления фторидного расплава. Формула пирохлора в пересчете на 4 катиона следующая:

$(Na_{0.72}K_{0.10}Ca_{0.92})_{1.74}(V_{0.10}Nb_{1.33}Ta_{0.82})_{2.25}O_6[F_{0.41}(OH)_{1.5}]_{1.91}$,.

Были рассчитаны коэффициенты разделения ряда элементов между пирохлором и алюмосиликатным расплавом. Na и K распределяются в пользу алюмосиликатного расплава, коэффициенты разделения $K_i=(C_i^{Pchl})/(C_i^{AlSi\text{-}melt})$ равны 0.64 и 0.18 соответственно. F, Ca, V, Nb, Ta обогащают пирохлор (микролит) относительно расплава. Величины $K_i=(C_i^{Pchl})/(C_i^{AlSi\text{-}melt})$ нарастают в ряду V → F→ Nb → Ta →Ca = 2.07→2.24→34.47→73.31→90.11. Концентрации оксидов Nb и Ta в алюмосиликатном расплаве, находящемся в равновесии с фазой-насытителем – пирохлором (микролитом) составляют 1.11 мас.% и 0.55 мас.% соответственно. В опытах с загрузкой оксидов Ti, Zr, Hf в продуктах опытов встречены фазы $ZrSiO_4$, ZrO_2, $HfSiO_4$. Определены предельные концентрации в силикатном расплаве оксидов циркония и гафния в присутствии фаз-насытителей: 1.35 и 2.47 мас.%.

При T=900ºС фазовый состав в опытах с РЗЭ представлен силикатным стеклом с содержанием F – 2.45 мас.% при P=1кбар и F–1.57мас.% при P=2 кбар и фторидными расплавными фазами, чаще всего следующего состава: $(NaF)_{0.21}Cry_{0.20}Flu_{0.05}[(REE)F_3]_{0.54}$, где Cry – криолит ($Na_3AlF_6$), Flu – флюорит ($CaF_2$). При параметрах опытов эта фаза является

расплавом, сосуществующим с алюмосиликатным (рис. 1, табл. 2). Присутствуют также отдельные кристаллы состава (РЗЭ)F_3.

Для опытов с загрузкой REE были рассчитаны коэффициенты разделения редкоземельных элементов между фторидными (F-ф) и алюмосиликатными (AlSi-melt) расплавами: $K_i=(C_i^{F\text{-}ф})/(C_i^{AlSi\text{-}melt})$ (рис. 2, табл. 2). Получены следующие значения (опыты проведены при 900ºС и 1 кбар; в скобках приведены данные для 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 $\sum(REE)=(\sum K_i/n)$ при 1 кбар примерно на 20% выше, чем при 2 кбар (12.4 и 10.3 соответственно).

В опытах с V, Nb и Ta встречено только фторсодержащее алюмосиликатное стекло (F ≤ 1.0мас.%) – при P=1кбар, или стекло, не содержащее фтора (при 2 кбар) и кристаллы криолита. В экспериментах с Ti, Zr и Hf выявлено наличие силикатного стекла с небольшим содержанием фтора (F – 0.8 мас.% при P=1 кбар и F- 0.2 мас.% при P=2 кбар) и расплавная фторидная фаза, состоящая из смеси NaF, криолита и небольшого количества флюорита, которая не содержит элементов данной группы.

Таблица 2. Распределение редкоземельных элементов (РЗЭ) между силикатным расплавом (стекло) и фтор-содержащей фазой (F- фаза) при 900°С и P=1 и 2 кбар.

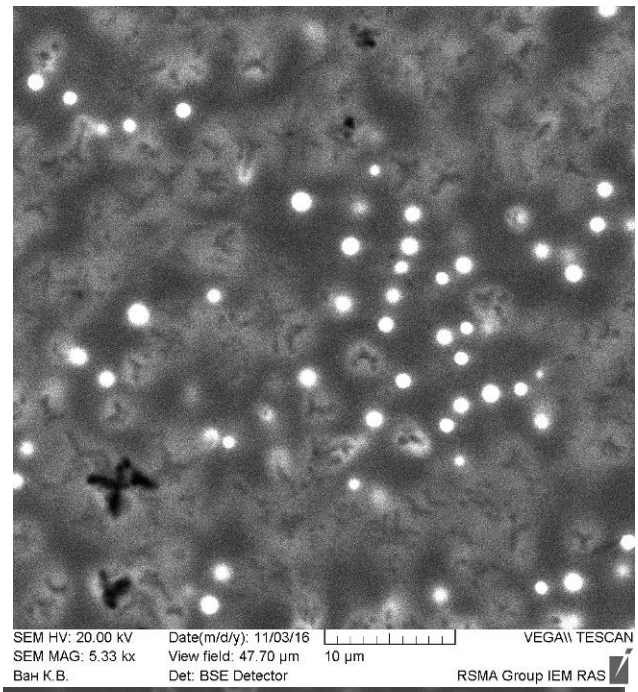
Table 2. Distribution of rare earth elements (REE(between silicate melt and fluorine-bearing phase at 900°C and P=1 and 2 kbar.

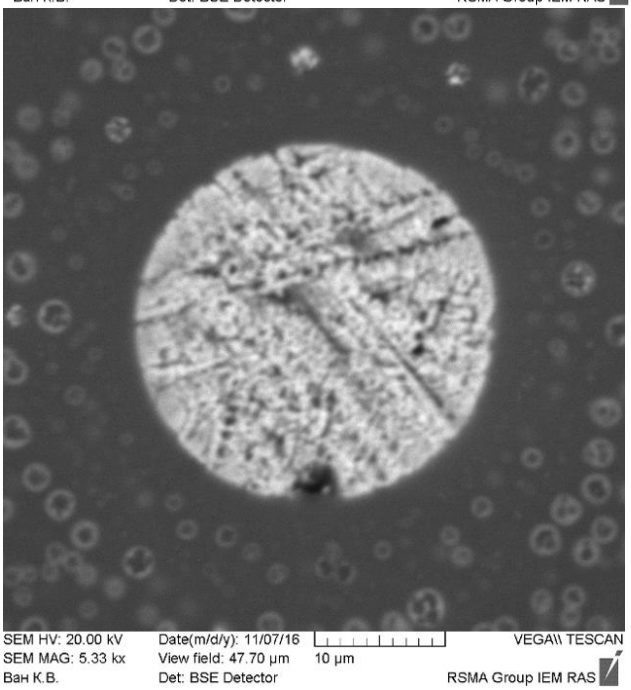
Элементы, мас.%	T = 900°C; P = 1 кбар			T = 900°C; P = 2 кбар		
	Стекло, мас.%[1)]	F – фаза, мас.% [1)]	K_i [2)]	Стекло, мас.% [1)]	F – фаза, мас.% [1)]	K_i [2)]
F	2.45	35.63	14.5	1.57	34.06	21.7
Na	7.67	6.48	0.84	8.01	11.75	1.47
Al	6.50	1.06	0.16	7.03	1.78	0.25
Ca	0.06	1.39	23.2	0.04	0.83	20.7
Y	0.75	9.24	12.3	0.67	7.51	11.2
La	0.74	14.23	19.2	1.13	13.25	11.7
Ce	0.58	7.74	13.3	1.13	11.85	10.5
Gd	1.42	15.71	11.1	1.20	10.15	8.46
Dy	1.41	8.55	6.1	1.70	8.82	5.13

1) сумма приведена к 100 мас.% 2) коэффициенты разделения редкоземельных элементов (РЗЭ) между силикатным расплавом (стекло) и фтор-содержащей фазой (F- фаза): $K_i=C_i^{(F\text{-}ф)}/C_i^{(стек.)}$

При 1200ºС в опытах с загрузкой 1 при P=1 кбар образовались две расплавные фазы – алюмосиликатный расплав и фторидный расплав, содержащий РЗЭ (рис. 3). Величины $K_i=(C_i^{F\text{-}ф})/(C_i^{AlSi\text{-}melt})$ для группы РЗЭ практически не зависят от давления (рис. 2), 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 900ºС, показывает, что коэффициенты разделения для La и Ce практически не меняются, в то время как для группы тяжелых редких земель, включая Y, значения $K_i=(C_i^{F\text{-}ф})/(C_i^{AlSi\text{-}melt})$ увеличились в среднем на 37 отн.%.

В опытах с добавлением других групп элементов (V, Nb, Ta и Ti, Zr, Hf) при давлении 1 кбар и загрузке 1 расплавные фазы фторидов в равновесии с алюмосиликатным расплавом отсутствуют, а при 2 кбар фторидная расплавная фаза (смесь расплава виллиомита и криолита) присутствует только в опыте с V, Nb, Ta (загрузка 1). Эта фторидная фаза не содержит элементов данной группы. В опытах проведенных при P=2 кбар (загрузка 2) с рудными элементами групп (V, Nb, Ta) и (Ti, Zr, Hf) фторидная фаза представлена расплавом виллиомита (NaF) и не содержит указанных групп элементов.





a b

Рис. 1. Фазовый состав продуктов опытов в системе гранитный расплав – фторид натрия при T=900°C, P=1 кбар (a) и P=2 кбар (b).

Fig. 1. Phase compositon of experimenyal products in the system granite melt – sodium fluoride at T=900°C, P=1 kbar (a) and P=2 kbar (b).

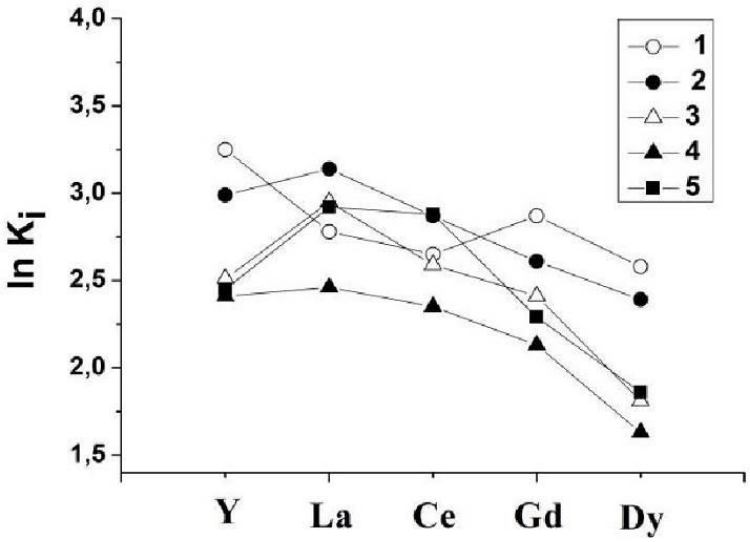


Рис. 2. Распределение РЗЭ между F-содержащей фазой (капли) и силикатным стеклом. $K_i=(C_i^{F\text{-фаза}})/(C_i^{стекло})$, где C_i – концентрация элемента. 1 – 1200ºС, 1 кбар (загрузка 1); 2 – 1200ºС, 2 кбар (загрузка 1); 3 – 900ºС, 1 кбар; 4 – 900ºС, 2 кбар; 5 – 1200 ºС, 2 кбар (загрузка 2).

Fig. 2. REE distribution between F-bearing phase (drops) and silicate glass. $K_i=(C_i^{F\text{-phase}})/(C_i^{glass})$, where C_i – element concentration. 1 – 1200ºС, 1 kbar (charge 1); 2 – 1200ºС, 2 kbar (charge 1); 3 – 900ºС, 1 kbar; 4 – 900ºС, 2 kbar; 5 – 1200 ºС, 2 kbar (charge 2).

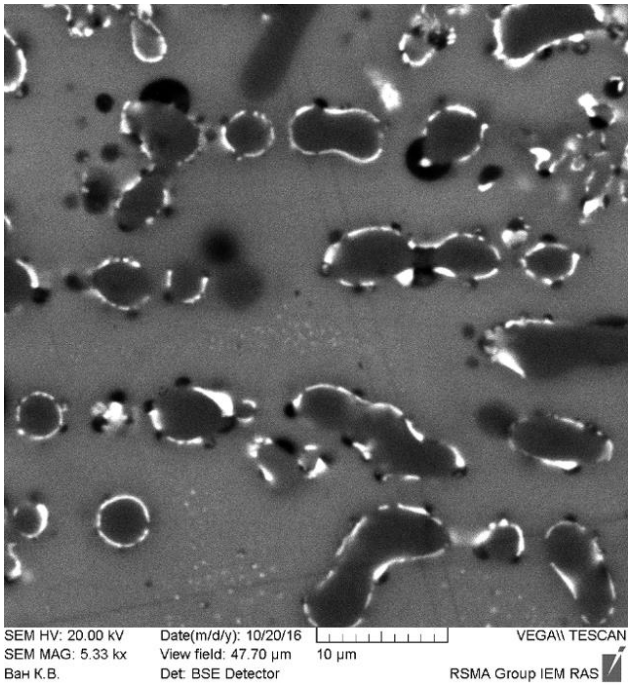


Рис. 3. Обособления фторидной фазы в алюмосиликатной матрице в системе гранитный расплав – фторид натрия при T=1200°C, P=2 кбар.

Fig. 3. Segregations of fluoride phase in aluminosilicate matrix in the system granite melt – sodium fluoride at T=1200°C, P=2 kbar.

Выводы

1. Изучен фазовый состав продуктов опытов в системе гранитный расплав – фторид натрия при 800÷1200°C и P = 1÷2 кбар.

2. Получены коэффициенты разделения редкоземельных элементов между гранитным расплавом и фторидной фазой при 900÷1200°C и P = 1÷2 кбар. Показано, что REE обогащают фторидную фазу относительно силикатного расплава.

3. Элементы групп (V, Nb, Ta) и (Ti, Zr, Hf) практически всегда предпочитают силикатный расплав относительно фторидного расплава.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 15-05-03393-а.

ЛИТЕРАТУРА

Котельников А.Р., Сук Н.И., Коржинская В.С., Котельникова З.А., Шаповалов Ю.Б. Исследование распределения редких и редкоземельных рудных компонентов в системе алюмосиликатный расплав – фторидный солевой расплав при T = 800-1200°C и P = 1-2 кбар (в присутствии воды). В сб.: Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2017) Москва, 18–19 апреля 2017 г. С. 60-63.

Kotelnikov A.R., Suk N.I., Korzhinskaya V.S., Kotelnikova Z.A., Shapovalov Yu.B. Investigation of rear and rare-earth ore components distribution in the systems aluminisilicate melt – fluoride salt melt at T=800-1200ºC and P=2 kbar (in water presence). Experiment in Geosciences. 2017. V 23. N 1. P. 138-141.

Kotelnikov A.R., Korzhinskaya V.S., Suk N.I., Kotelnikova Z., Shapovalov Yu.B. Phase distribution of ore components in the system granite melt – fluoride melt. Abstracts IX International Symposium “Mineral diversity: research and preservation” 16-18 October 2017. Earth and Man National Museum. Sofia, Bulgaria. 2017. P. 6.

КАБИНЕТ ГЕОГРАФИИ В ШКОЛЕ „ХРИСТО БОТЕВ” (ГОРОД ВРАЦА, БОЛГАРИЯ) - ПРИМЕРЫ СОХРАНЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО РАЗНООБРАЗИЯ, КРАСОТЫ И ЗНАНИЯ

АНГЕЛ КУНОВ

Геологический институт „Страшимир Димитров” БАН, София, e-mail: angelkunov@abv.bg

Резюме Школа „Христо Ботев” является самой крупной и самой старой в регионе Враца. В этом году было отмечено 195 лет светского образования, 170 лет начальной школы и 110 лет обучения в средней школе. Это одна из самых престижных средних школ в Болгарии, член Кембриджской ассоциации. Школа получила „Почетный знак” Президента Республики Болгария. Школа „Христо Ботев” имеет специализированные офисы, в том числе Географический кабинет, который после двух реконструкций принял форму Зала, где Космос и Земля обнимаются. Чтобы помочь в обучении, в Кабинете есть видео, интерактивная доска, глобусы, компас, увеличительное стекло, книги и журналы с геолого-географическими темами, учебники географии, карты, 4 информационных совета по эволюции Земли. В витринах расположены более 200 образцов минералов, горных пород, окаменелостей, металлических изделий и неметаллического сырья. Этот кабинет и все в нем является источником знаний в области географии и геологии. Он привозит учеников к Природе и является настоящим удовольствием для всех иностранцев и болгар, которые имели возможность посетить его.

Abstract The schoo l„Hristo Botev” is the largest and oldest in the region of Vratsa. This year, 195 years of secular education, 170 years of primary school and 110 years of secondary school education were celebrated. This is one of the most prestigious secondary schools in Bulgaria, a member of the Cambridge Association. The school received the „Honorary Badge” of the President of the Republic of Bulgaria. The school „Hristo Botev” has specialized offices, including the Geographical Cabinet, which after two reconstructions took the form of the Hall, where the Cosmos and Earth embrace. To help in learning, the Cabinet has video, interactive whiteboard, globes, compass, magnifying glass, books and magazines with geological-geographical themes, geography books, maps, 4 information boards on the evolution of the Earth. In the windows are more than 200 samples of minerals, rocks, fossils, metal products and non-metallic raw materials. This office and everything in it is a source of knowledge in the field of geography and geology. He brings his students to Nature and is a real treat for all foreigners and Bulgarians who had the opportunity to visit him.

Школа „Христо Ботев” является самой крупной и самой старой в регионе. В этом году было отмечено 195 лет светского образования, 170 лет начальной школы и 110 лет обучения в средней школе. Это одна из самых престижных средних школ в Болгарии, член Кембриджской ассоциации. Здание и двор были отремонтированы и обогащены новыми приобретениями (рис. 1, 2, 3, 4). В мае этого года в связи с юбилеями, были открыты „Мемориал исторической памяти” и первой школьной электронной метеорологической станцией в Болгарии. Школа получила „Почетный знак” Президента Республики Болгария.

Рис. 1, 2. Средняя школа "Христо Ботев"
Fig. 1, 2. Secondary school "Hristo Botev"

Рис. 1, 2. Средняя школа "Христо Ботев"
Fig. 1, 2. Secondary school "Hristo Botev"

Рис. 3. Бюст большого болгарского поэта- революционера Христо Ботев
Fig. 3. Bust of the great bulgarian poet- revolutionary Hristo Botev

Рис. 5. Вход в географический кабинет
Fig. 5. Entry of the geographic cabinet

Сделать школу прекрасным домом для образования и знаний - это долгий процесс. Все внешние и внутренние реконструкции и новинки удовлетворяются только за счет средств бюджета школы. Важную роль играют гранты отдельных лиц и организаций. Создание отличной базы наряду с богатыми традициями является основой для позитивного развития учебного процесса с увеличением успеха и знаний учащихся. Преподаватели имеют высокую квалификацию и работают в хорошем взаимодействии с административным персоналом. Помимо успеха лежит организационный талант и профессиональная преданность директора Виктора Крыстева. Дизайн обновленных кабинетах истории, химии, биологии и географии -

работа Ивайло Рацова. Помощник-директора Силвия Маринова оказала ценную помощь в обновлении Кабинета географии.

Привлекательная стена с входом (рис. 5) вводит в кабинет географии, который после двух реконструкций принял форму Зала, где Космос и Земля обнимаются (рис. 6, 7, 8). Дети получают глубокие знания благодаря обученным и хорошо информированным учителям географии: Даниела Богданова, Юлия Николова, Надежда Нинова, Венелина Маринова. Их помощь - видео, интерактивная доска, инструменты, такие как глобусы, компас, увеличительное стекло. В двух шкафах на стене рядом с доской размещаются книги и журналы с геолого-географическими темами, а также учебники по географии. Некоторые из книг и журналов даны учеными (географами и геологами). Важной частью информационного блока является политическая карта мира и физико-географическая карта Болгарии. На стене с окнами в небольшом пространстве между ними можно увидеть портреты и краткие сведения о великих географических первооткрывателях. Четыре табла (рис. 9, 10, 11, 12, 13) показывают эволюцию Земли с момента ее рождения и сегодня, процессы в ее внутренней части, ее поверхности и окружающей атмосфере, содержат социально-экономические и физиографические данные. В остекленных шкафах (рис. 14) размещены более 200 образцов минералов, горных пород, окаменелостей, изделий из металла и неметаллического сырья. Каждый образец сопровождается этикетом: название на болгарском и английском языках, химическая формула (для минералов), места находок. Минералы отсортированный в соответствии с классификациями всемирно известного болгарского минералога акад. Иван Костов. Горные породы организованы в группы: вулканические, интрузивные, осадочные, метаморфические и метасоматические. Окаменелостей показаны более интересные образцы из разных семейств.

Рис. 6. Часть кабинета географии
Fig. 6. Part of the geography cabinet

Рис. 7. Часть кабинета географии
Fig. 7. Part of the geography cabinet

Рис. 8. Час в географии
Fig. 8. Hour in geography

Рис. 9. Информационный блок "Земля - наша планета"
Fig. 9. Information block "The Earth - our Planet"

Рис. 10. Представление о происхождении и развитии Земли; эндогенные процессы
Fig. 10. Presenting about the origin and development of the Earth; endogenous processes

Рис. 11. Экзогенные процессы; Климат
Fig. 11. Exogenous processes; Climate

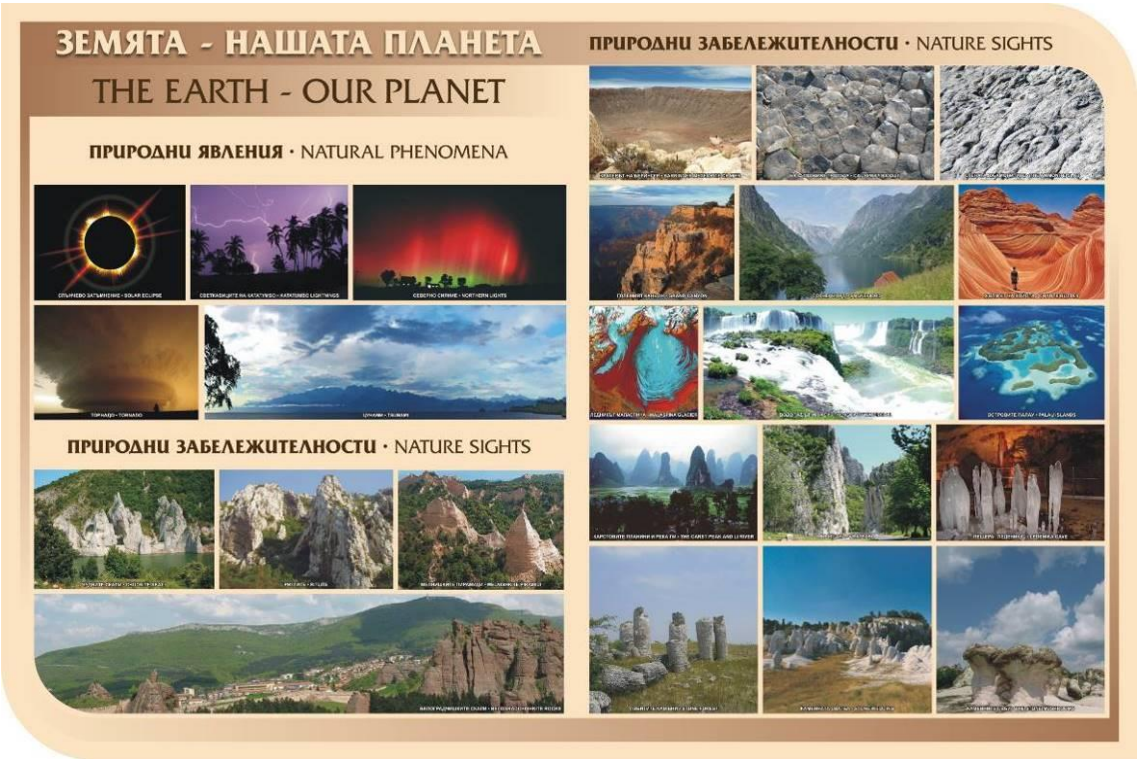


Рис. 12. Природные явления; достопримечательности природы
Fig. 12. Natural phenomena; nature sights

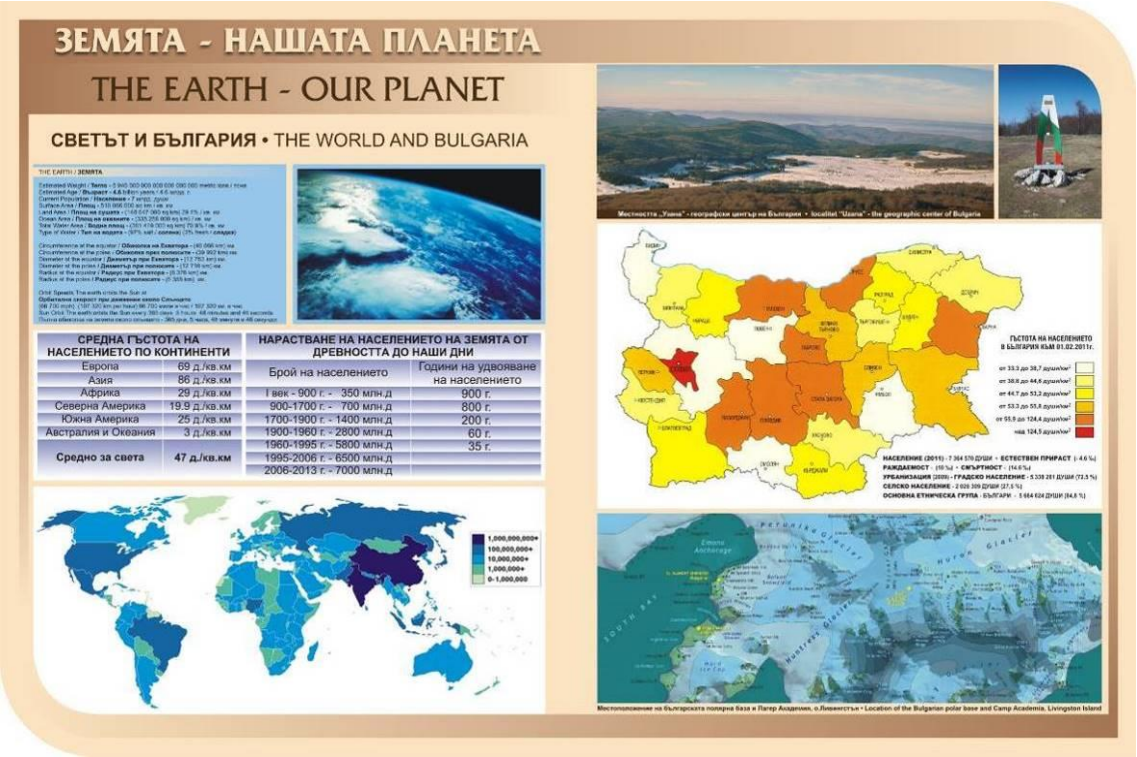


Рис. 13. Мир и Болгария
Fig. 13. The World and Bulgaria

Рис. 14. Шкафы с образцами
Fig. 14. Showcases with samples
Сектор 1. Образцы минералов Sektor 1. Samples of minerals
Сектор 2. Образцы горных пород Sektor 2. Samples of rocks
Сектор 3. Руды, металлы, декоративные породы
Sektor 3. Ores, metals, building materials
Сектор 4. Драгоценные камни, строительные материалы Sektor 4. Precious stones, decorative rocks

В отдельном списке указаны имена доноров.

В таблице 1 ниже представлены названия всех образцов, расположенных в видимой части шкафа. В нижней закрытой части размещаются больше образцов и других материалов.

Таблица 1 / Table 1

Минералы Minerals	Горные породы, окаменелости Rocks, fossils	Руды и металлы / Ores and metals Нерудные минеральные ресурсы Non-metallic mineral resources	Декоративные и облицовочные материалы / Decorative and facing materials Драгоценные камни Gems
азурит, актинолит, агат, альбит, аметист, ангидрит, арсенопирит, барит, берилл, биотит, бирюза, гематит, кальцит, кварц, магнезит, магнетит, малахит, манганит, микроклины, натролит, опал, ортоклаз, отунит, пирит, пиролюзит, романешит, сера, сидерит, спекулярит, стибнит, стильбит, сфалерит, тальк, турмалин, флюорит, халько-пирит, хлорит, целестин azurite, actinolite, albite, agate, amethyst, anhydrite, arsenopyrite, barite, beryl, biotite, calcite, chalcopyrite, chlorite, hematite, magnesite, magnetite, malachite, manganite, microcline, natrolite, opal, orthoclase, pyrite, pyroluzite, quartz, romaneshite, siderite, speclularite, stibnite, stilbite, sphalerite, sulfur, talc, tourmaline, turquoise	трахибазальт, андезит, андезитодацит, латит, вулканическая брекчия, вулканический шлак, риолит, риодацитовый туф, обсидиан trachybasalt, andesite, andesit-dacite, latite, Vulcan breccia, Vulcan slag, rhyolite, rhyodacite tuff, obsidian габро, монцонит, гранодиорит, гранит, пегматит gabro, monzonite, granodiorite, granite, pegmatite песчаник, глинистый шист, лесс, травертин, органогенный известняк, детритусный известняк, доломит, брекчоконгломерат sandstone, clay slate, loess, travertine,organogenic limestone, detritus limestone, dolomite, breccia-conglomerate опалит, алунитовый кварцит, диаспоровый кварцит, монокварцит, калцифировый скарн opalite, alunite quartzite,diaspore quartzite, monoquartzite, skarn сланцы (черные, вермикулитовые, карбонат-силикатные, гранат-кианитовые), серпентинит, амфиболит, гнейс black schist, vermiculite schist, carbonate-silicate schist, garnet-cyanite schist, serpentinite, amphibolite, gneiss углеродистый сланец, лигнит, витрен, кларен carbon schist, lignite coal, vitrain, clarain растительные останки, граптулиты, кораллы, розовые кораллы, аммониты, устрицы, ежи plant remains, graptoolites, coral, pink coral, ammonites, oysters, ehinoideas	пиролюзит→марганец; сфалерит →цинк; сидерит→железо; боксит→алюминий; медная руда→мед; силиций, висмут; антимон; селен и их продукты; месинг pyrolusite → manganese; sphalerite → zinc; siderite → iron; bauxite → aluminum; copper ore→copper; silicon; bismuth; antimony; selenium and their articles; brass Коллекция кварца и каолина A collection of quartz and kaolinite барит; магнезит; флюорит; бентонитовая глина; огнеупорная глина; гипс; базалт и изделия barite; magnesite; fluorite; bentonite clay; refractory, gypsum; basalt and article	декоративный кальцит, опализированное дерево (коричневое, черное), яспис, оникс jaspis, onyx, decorative calcite, opaque wood (brown, black) варовик, мушелкалк, мрамор, серпентинит limestone, mustache, marble, serpentinite обсидиан, цитрин, топаз, нефрит, аметист, мъхов ахат, карнеол, сердолик, лабрадор, чароит, лунен камък, амазонит, тигрово око, планински кристал, ахат, авантюрин, рубин, малахит, тюркоаз obsidian, citrine, nephrite, amethyst, agate, charoite, moss agate,labrador, topaz, lunar stone, aventurine, amazonite, carnelian, tiger eye, turquoise

Сохранение минерального разнообразия не просто означает сбор и размещение образцов в витринах. Каждый минерал имеет историю, которая является частью истории Земли. Мы должны вместе с сохранением разнообразия минералов рассказать больше о Земле, научить детей любви к Природе.

Автор статьи считает, что Кабинет географии является важным и подходящим местом для общения между учеными и школьниками. Поэтому он неоднократно посещал его лекциями по геологии: „Землетрясения и вулканы на Земле - разрушители и создатели", „Сказка о пятнистой гальке", „Минеральные богатства Болгарии", „Исцеляющие свойства минералов и горных пород", „Любимые драгоценные камни", „Земля - наш дом", „Природные процессы и явления", „В сказочном мире минералов", „Происхождение и развитие Земли". В целях популяризации геологии, устойчивого развития и сохранения минеральных ресурсов он посещает многие школы в городе и районе Враца. По этим темам он также беседует с гражданами Врацы в общественных залах, библиотеках и музеях, а также в различных средствах массовой информации.

Этот кабинет и все в нем представляют источником знаний в области географии и геологии. Он привозит учеников к Природе и является настоящим удовольствием для всех иностранцев и болгар, которые имели возможность посетить его.

MANGANESE MINERALIZATION IN FUMAROLE DEPOSITS AT THE TOLBACHIK VOLCANO (KAMCHATKA, RUSSIA)

ANNA G. TURCHKOVA[1], I.V. PEKOV[1], V.O. YAPASKURT[1], E.G. SIDOROV[2], S.N. BRITVIN[3]

[1]Faculty of Geology, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia [2]Institute of Volcanology and Seismology, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Petropavlovsk-Kamchatsky, Russia [3]Dept. of Crystallography, Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia e-mail: annaturchkova@rambler.ru

Abstract. Manganese mineralization was first found in active fumaroles of the Tolbachik volcano (Kamchatka, Russia), namely at the Northern fumarole field at the First scoria cone of the Northern Breakthrough of the Great Tolbachik Fissure Eruption (1975-1976). It is represented by saltonseaite $K_3NaMn^{2+}Cl_6$, hollandite $Ba(Mn^{4+},Mn^{3+},Mn^{2+})_8O_{16}$ and bixbyite $Mn^{3+}{}_2O_3$ of the exhalation origin and supergene vernadite $(Mn^{4+},Mn^{3+},Mn^{2+})(O,OH)_2{\cdot}nH_2O$. Saltonseaite, hollandite and bixbyite were probably formed in the result of direct deposition from volcanic gas at temperatures not lower than 200-280°C and are associated with halite, fluorite, sellaite, anhydrite, flinteite, chubarovite, and cotunnite. Chemical composition of all listed minerals was studied using electron microprobe and a new Tl-enriched variety of saltonseaite (up to 3.5 wt.% Tl) is found. Unit-cell parameters (*a*, *b*, *c* in Å; β in °; *V* in Å^3) of the Mn minerals are: saltonseaite: hex., *a* 12.084(6), *c* 13.954(5), *V* 1764(1); hollandite: mon., *a* 10.012(3), *b* 2.866(1), *c* 9.702(5), β 91.17(3), *V* 278.3(3); bixbyite: cub., *a* 9.408(1), *V* 832.7(3); vernadite: tetr., *a* 9.901(4), *c* 2.845(3), *V* 278.9(5).

Резюме. В активных фумаролах вулкана Толбачик (Камчатка, Россия) впервые установлена марганцевая минерализация. На Северном фумарольном поле Первого шлакового конуса Большого трещинного Толбачинского извержения (1975-1976) обнаружены имеющие эксгаляционное происхождение салтонсиит $K_3NaMn^{2+}Cl_6$, голландит $Ba(Mn^{4+},Mn^{3+},Mn^{2+})_8O_{16}$ и биксбиит $Mn^{3+}{}_2O_3$, а также гипергенный вернадит $(Mn^{4+},Mn^{3+},Mn^{2+})(O,OH)_2{\cdot}nH_2O$. Салтонсиит, голландит и биксбиит, вероятно, возникли в результате прямого осаждения из вулканических газов с температурами не ниже 200-280°C. Они ассоциируют с галитом, флюоритом, селлаитом, ангидритом, флинтеитом, чубаровитом и котуннитом. Химический состав всех этих минералов изучен электронно-зондовым методом. Обнаружена ранее неизвестная обогащенная таллием (до 3.5 мас.% Tl) разновидность салтонсиита. Параметры элементарных ячеек (*a*, *b*, *c* в Å; β в °; *V* в Å^3) изученных минералов Mn таковы: салтонсиит: гекс., *a* 12.084(6), *c* 13.954(5), *V* 1764(1); голландит: мон., *a* 10.012(3), *b* 2.866(1), *c* 9.702(5), β 91.17(3), *V* 278.3(3); биксбиит: куб., *a* 9.408(1), *V* 832.7(3); вернадит: тетр., *a* 9.901(4), *c* 2.845(3), *V* 278.9(5).

Manganese mineralization is not common in general for exhalations of fumaroles related to active volcanoes. It was reported only for Vesuvius (Campania, Italy) where four Mn^{2+} minerals have been discovered: scacchite $MnCl_2$, chlormanganokalite K_4MnCl_6, manganolangbeinite $K_2Mn_2(SO_4)_3$ (Palache *et al*., 1951) and d'ansite-(Mn) $Na_{21}Mn_2(SO_4)_{10}Cl_3$ (Demartin *et al*., 2012). Among >200 mineral species found in fumarole deposits at the Tolbachik volcano (Kamchatka Peninsula, Russia), a world record-holder in diversity of minerals belonging to the fumarolic formation, phases with species-defining Mn were not known until recent time.

Manganese mineralization was first found here by us in 2013, in active fumaroles of the Northern fumarole field at the First scoria cone of the Northern Breakthrough of the Great Tolbachik Fissure Eruption (1975-1976): [for data on the First scoria cone see Fedotov & Markhinin (1983) and for data on Northern fumarole field see Pekov *et al*. (2015b)].

Three manganese minerals, saltonseaite $K_3NaMn^{2+}Cl_6$, hollandite $Ba(Mn^{4+},Mn^{3+},Mn^{2+})_8O_{16}$ and bixbyite $Mn^{3+}{}_2O_3$, occur in parageneses with undoubtedly primary, exhalation phases and are considered as fumarolic sublimates formed probably in the result of direct deposition from volcanic gas at temperatures not lower than 200-280°C (data of our temperature measurements carried out using a chrome-alumel thermocouple). These minerals are intergrown with halite, fluorite, sellaite and anhydrite or overgrow their crusts that cover basalt scoria altered by fumarolic gas. Other typical associated minerals are flinteite K_2ZnCl_4 (Pekov *et al*., 2015b), chubarovite $KZn_2(BO_3)Cl_2$ (Pekov *et al*., 2015a), and cotunnite $PbCl_2$.

Table 1. Chemical composition of saltonseaite from Tolbachik

Constituent	1	2
wt. %		
Na	5.97	5.64
K	28.53	26.86
Tl	0.74	3.54
Mn	13.11	12.96
Ni	0.26	0.00
Cl	52.26	50.16
Total	100.87	99.16
formula based on the sum of all atoms = 11		
Na	1.05	1.04
K	2.96	2.91
Tl	0.01	0.07
Mn	0.97	1.00
Ni	0.02	-
Cl	5.98	5.99

1 – typical sample; 2 – Tl-enriched variety.

Table 2. Chemical composition of hollandite from Tolbachik

Constituent	wt. %
K_2O	2.26
BaO	13.46
Al_2O_3	1.31
Fe_2O_3	1.90
Mn_2O_3*	13.58
MnO_2*	68.25
Total	100.76

*Mn is subdivided to Mn^{4+} and Mn^{3+} based on the formula given below; we assume that Mn^{2+} and Fe^{2+} are absent in this sample.

Table 3. Unit-cell parameters of manganese minerals from the Tolbachik fumaroles

Mineral Formula	Crystal system	a, Å	b, Å β, °	c, Å	V, Å^3	Method
Saltonseaite $K_3NaMn^{2+}Cl_6$	Trigonal	12.084(6)		13.954(5)	1764(1)	SCXRD
Hollandite $Ba(Mn^{4+},Mn^{3+},Mn^{2+})_8O_{16}$	Monoclinic	10.012(3)	2.866(1) 91.17(3)	9.702(5)	278.3(3)	PXRD
Bixbyite $Mn^{3+}{}_2O_3$	Cubic	9.408(1)			832.7(3)	PXRD
Vernadite $(Mn^{4+},Mn^{3+},Mn^{2+})$ $(O,OH)_2 \cdot nH_2O$	Tetragonal*	9.901(4)		2.845(3)	278.9(5)	PXRD

Method: SCXRD – single-crystal X-ray diffraction, PXRD – powder X-ray diffraction;
*symmetry of vernadite is questionable, we assume tetragonal unit cell suggested by V.I. Mikheev (1957).

Saltonseaite is the most common Mn mineral here. It forms greenish, light lemon-yellow or colourless rhombohedral crystals (Figure 1) up to 0.5 mm, interpenetration twins with twin axis [0001] (Figure 2) and crystal clusters up to 2 mm. This is the second find of this mineral, after its type locality in evaporitic deposit at Salton Sea, Imperial Co., California, USA (Kampf *et al*., 2013).

Hollandite occurs as bunches of black needles up to 0.1 mm long (Figure 3). Bixbyite, the rarest Mn mineral in these assemblages, was observed as iron-black grains up to 0.3 mm.

Vernadite $(Mn^{4+},Mn^{3+},Mn^{2+})(O,OH)_2 \cdot nH_2O$ and X-ray amorphous Mn oxides are supergene phases. They form black spongy crusts (Figure 4) up to 2 x 5 mm on basalt scoria, alteration films on saltonseaite and pseudomorphs after it.

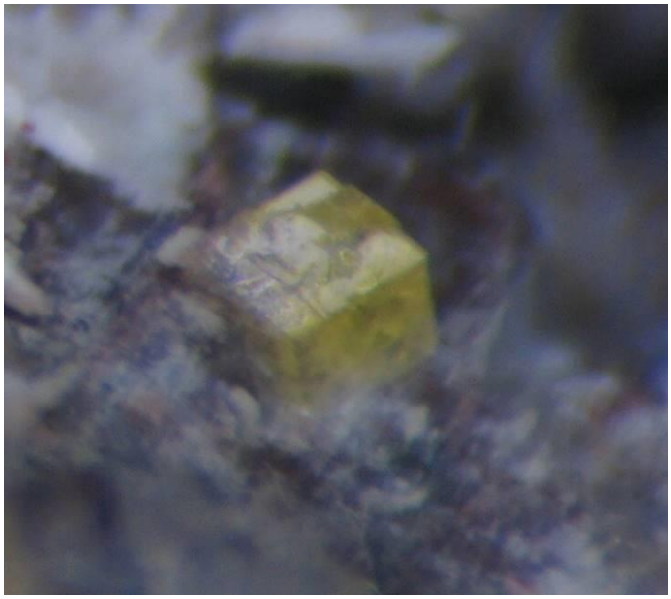


Figure 1. Well-shaped rhombohedral crystal (0.2 mm) of saltonseaite. Photo: I.V. Pekov & A.V. Kasatkin.
Рис. 1. Хорошо ограненный ромбоэдрический кристалл (0.2 мм) салтонсиита.
Фото: И.В. Пеков и А.В. Касаткин.

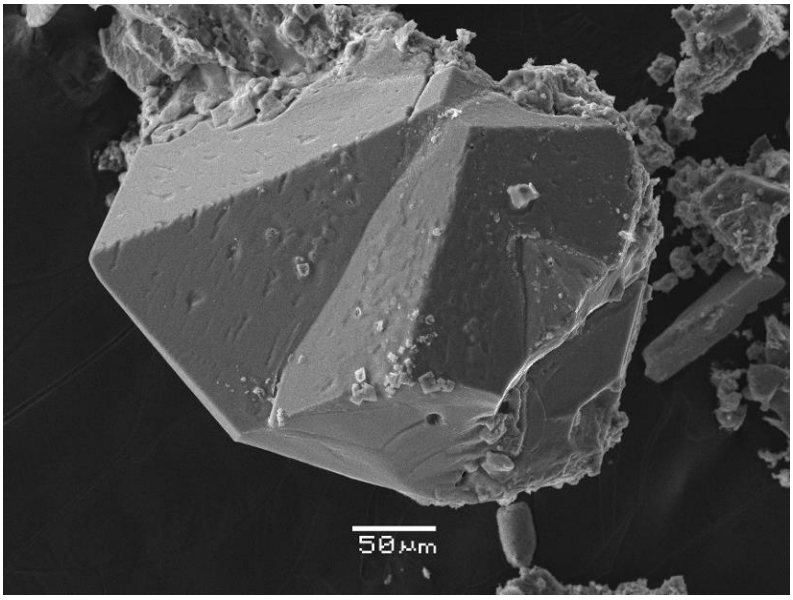


Figure 2. Saltonseaite twin. SEM (SE) image.
Рис. 2. Двойник салтонсиита. СЭМ-фотография, изображение во вторичных электронах.

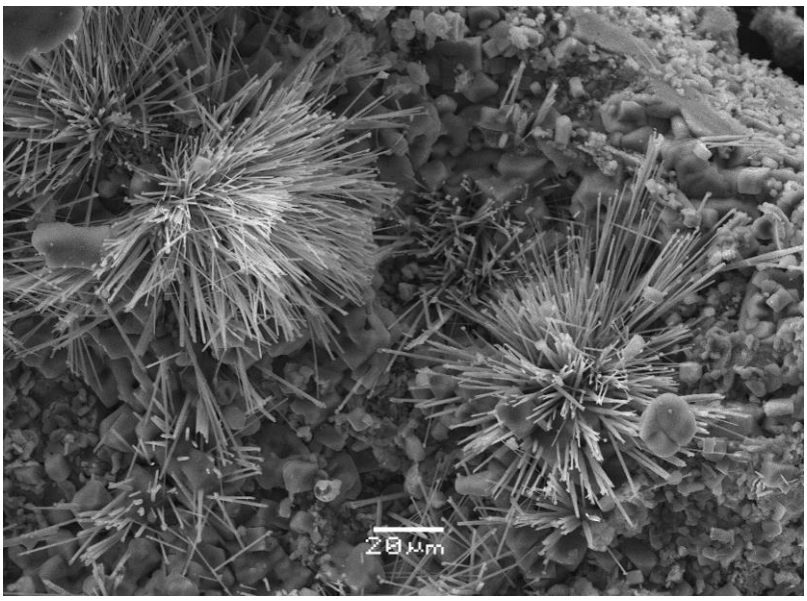


Figure 3. Hollandite sprays on sellaite-fluorite crust. SEM (SE) image.
Рис. 3. Пучки игольчатых кристаллов голландита на корочке, сложенной флюоритом и селлаитом. СЭМ-фотография, изображение во вторичных электронах.

Figure 4. Black vernadite crust on basalt scoria. Photo: I.V. Pekov & A.V. Kasatkin.
Рис. 4. Черная корочка вернадита на базальтовом шлаке. Фото: И.В. Пеков и А.В. Касаткин.

Chemical composition of saltonseaite and hollandite, obtained from electron microprobe data, is given in Tables 1 and 2, respectively. The new, thallium-enriched variety of saltonseaite (up to 3.5 wt.% Tl; no doubts that Tl^+ substitutes K^+) is found at Tolbachik; the Tl-poor variety of the mineral also occurs here. The empirical formula of hollandite, calculated on the basis of 16 O atoms per formula unit (*apfu*) with the assumption that (Mn^{4+}+Mn^{3+}+Fe^{3+}+Al) = 8 *apfu*, is: $(Ba_{0.69}K_{0.38})_{\Sigma 1.07}(Mn^{4+}_{6.24}Mn^{3+}_{1.36}Al_{0.21}Fe^{3+}_{0.19})_{\Sigma 8}O_{16}$. Electron microprobe analyses of bixbyite and vernadite show the only Mn presence in amount detectable by this method.

Unit-cell parameters of manganese minerals from Tolbachik are given in Table 3.

The minerals found at the First scoria cone demonstrate different valent states (+2, +3, +4) of species-defining Mn and can be sensitive indicators of oxygen fugacity during formation.

The work was supported by the Russian Science Foundation, grant no. 14-17-00048.

REFERENCES

Demartin, F., Campostrini, I., Castellano, C., Gramaccioli, C.M., Russo, M. (2012) D'ansite-(Mn), $Na_{21}Mn^{2+}(SO_4)_{10}Cl_3$ and d'ansite-(Fe), $Na_{21}Fe^{2+}(SO_4)_{10}Cl_3$, two new minerals from volcanic fumaroles. *Miner. Mag.*, **76**, 2773-2783.

Fedotov, S.A. & Markhinin, Y.K., eds. (1983) *The Great Tolbachik Fissure Eruption.* Cambridge Univ. Press, New York.

Kampf, A.R., Mills, S.J., Nestola, F., Ciriotti, M.E., Kasatkin, A.V. (2013): Saltonseaite, $K_3NaMn^{2+}Cl_6$, the Mn analogue of rinneite from the Salton Sea, California. *Am. Miner.*, **98**, 231-235.

Mikheev, V.I. (1957) *Reference Book for Determination of Minerals Based on X-Ray Diffraction Data*. GNTI, Moscow (in Russian).

Palache, C., Berman, H., & Frondel, C. (1951) *The System of Mineralogy of James Dwight Dana and Edward Salisbury Dana, Yale University 1837-1892, Volume II: Halides, Nitrates, Borates, Carbonates, Sulfates, Phosphates, Arsenates, Tungstates, Molybdates, etc*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 7th edition, revised and enlarged.

Pekov I.V., Zubkova N.V., Pautov L.A., Yapaskurt V.O., Chukanov N.V., Lykova I.S., Britvin S.N., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Yu. (2015a) Chubarovite, $KZn_2(BO_3)Cl_2$, a new mineral species from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Canad. Miner.*, 53(2), 273-284.

Pekov, I.V., Zubkova, N.V., Yapaskurt, V.O., Britvin, S.N., Vigasina, M.F., Sidorov, E.G., Pushcharovsky, D.Yu. (2015b) New zinc and potassium chlorides from fumaroles of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia: mineral data and crystal chemistry. II. Flinteite, K_2ZnCl_4. *Eur. J. Miner*., 27, 581-588.

ПОТЕНЦИАЛЬНО НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ ИЗ LI-F ГРАНИТОВ САЛМИНСКОГО ПЛУТОНА, ЮЖНАЯ КАРЕЛИЯ

АРТЕМ А. КОНЫШЕВ[1, 2]

[1]ГЕОХИ РАН, Москва [2]ИЭМ РАН, Черноголовка icelopa@gmail.com

Abstract. Potentially new mineral phases are found in dykes of topaz-zinnwaldite bearing Li-F granite of Uuksu dome. Unfortunately, apparently, it is not possible to identify their structure, but the obtained information sheds light on the processes at the final stages of the formation of the Li-F granites. The studied rocks are the late phase of the Salmi anorthosite-rapakivigranite batholith. Batholith is located at the east from the Ladoga Lake, age 1,547– 1,530 bill. (Amelin et al., 1997). Sample material investigating by X-ray microanalysis and optical microscopy methods.

In the grains of quartz, an unidentified phase was discovered: U (up to 25 wt%), Si (11-13 wt%) Nb (13-15 wt%) Ta (up to 2,3 wt**%) (pic. 9).** The shape of the secretion is acicular (1-2 microns wide and up to 10 in length). This phase an angle close to the direct is cover at needle-like crystals of columbite. Due to the small size, it is not possible to extract this phase for subsequent investigation.

Topaz contains many inclusions: mineral phases; gas-liquid inclusions; as well as formations of light pink - yellow color in the form of «spheres», «drops», and films covering the crystals of mineral phases. "Spheres" and "droplets" usually have a zonal structure, often concentric due to the variation in the composition of Fe, Mn, Mg, Ce, Th. Often (but not in all cases) in the center of these formations is the Ce-Th containing mineral is observed. This phase is strongly destroyed during polishing, has not the full composition sum and have significant carbon peak, it can be assumed that this is a carbonate-bearing mineral with a low hardness. This phase, when recalculating the X-ray microanalysis data, assuming the presence of the C and OH group has an approximate composition: $(Zr_{0,545}Hf_{0,076}Ce_{0,608}Th_{3,77})Al_{2,27}SiCO_{16}(F_{2,18}OH_{0,7})$. The dimensions of this phase reach 60 microns. The phase was extracted and its structure was investigated by the Debye-Scherrer method. But the phase is probably metamict.

This Th-phase is encountered in "spheres and drops", both alone and in association with columbite, Zircon ("hydrozircon"), both at a distance from them and in intergrowth. The Zr/Hf ratio in the Th-phase is less than in the "hydrozircon" and is from 3 to 6 and from 7 to 15, respectively. The amount of Zr and Hf is not uniformly distributed in these phases, but in the Th-phase this ratio is always less in 2-2.5 times, which probably reflects the initial distribution of these elements between the phases at their formation.

В данной работе приводятся данные по потенциально новым минералам, полученным в результате исследования дайкового комплекса топаз-циннвальдитсодержащих Li-F гранитов, являющися дифференциатом магмы Li-F гранитов скрытых под Уксинским гнейсовым куполом. К сожалению, по видимому, изучить структуру этих минералов невозможно, но представленная здесь информация, даст некоторое представление о них и прольет свет на условия их образования.

По имеющимся данным о составе гранитов на глубине, обр. 430-13 (Ларин, 2011) их спектрах РЗЭ, рассмотренные дайки интерпретируются, как производные интрузии Li-F гранитов **(рис.1)**. Данные граниты являются наиболее поздним фазой внедрения Салминского анортозит-рапакивигранитного батолита. Батолит расположен на восточном берегу Ладожского озера, обрамленный метаосадочными толщами верхнего архея – нижнего протерозоя, возраст 1547– 1530 млн. лет (Amelin et al., 1997).

Методика исследования, каменный материал: из каменного материала дайкового комплекса Li-F гранитгов (были изготовлены прозрачные полированные пластины, а также при помощи тяжёлых жидкостей (бромоформ и йодистый метилен) была выделена монофракция топаза. В дальнейшем, полученные для исследования материалы были исследованы при помощи оптической микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа.

Чтобы перейти к описанию обнаруженных находок, видится имеющим смысл упомянуть имеющиеся данные о физико-химических условиях образования этой породы.

Ранее, (Poutiainen and Scherbakova, 1998) были установлены температуры гомогенизации расплавных включений для уксинских топаз-содержащих гранитов по образцу керна из скважины с глубины 265 м. Температура солидуса составила 640 – 680, а ликвидуса 770 – 830°C, при минимальном давлении 2 Кбар, кристаллизация начиналась при недосыщении магмы водой (3 мас. %), конечный же расплав был водонасыщен.

В работе (Руб и др., 1986) говорится, что многие включения вскрывались не достигнув температуры гомогенизации и даётся оценка давления, необходимая для их формирования, как превышающая 1,53 кбар, температура гомогенизации расплавленных включений составила 830-850ºС.

С целью оценок Т-Р параметров образования породы проводились эксперименты по плавлению порошка Sal4 (состав см. табл1) в «сухих» условиях (в породе находится около 0,6 вес% воды заключенной в минералах содержащих ОН-группу), а также в водонасыщенных условиях с добавлением воды, согласно методике (Weidner and Martin, 1987). Эксперименты проводились на установке высокого давления (УВД) и в УВГД-10000 (“газовая бомба») в ИЭМ РАН. В результате эксперимента установлено: при 2 кбар, температура водонасыщенного и «сухого» солидуса составила 570 и 640ºС соответственно. Полученные оценки совпадают с оценками Т-Р параметров (Poutiainen and Scherbakova, 1998), при допущении, что дайковый комплекс являлся производной магмы Li-F гранитов под Укиснским куполом, т.е. был водонасыщенным.

В зернах кварца было обнаружено незначительное количество небольщих (до 20х10 мкр.) расплавных включений. Включения были прогреты на аппарате высокого давления «газовая бомба» в течение суток при температуре 650ºС при 3 кбар с последующей изобарической закалкой, включения почти гомогенизировалось, остались лишь несколько небольших газовых пузырьков на границе с минералом-хозяином. Состав гомогенизированных расплавных включений из кварца показал, что состав расплава был существенно более калиевый, чем состав породы из которой отбирался кварц: K_2O/Na_2O = 3,45 в отличии от 0,31 в породе.

В рассматриваемых в работе гранитных породах наблюдается тетрад-эффект М-типа (Irber, 1999). Тетрад-эффект – это нарушение плавного распределения РЗЭ, приводящее к его разделению в виде зигзагообразной кривой на четыре части (тетрады): La-Nd, Sm-Gd, Gd-Ho и Er-Lu (Fidelis, Siekierski, 1966). Считается что этот эффект связан с комплексообразованием в водной среде с участием не до конца заполненной электронной f – оболочки. На **рис. 1** показаны некоторые нормированные на хондрит спектры РЗЭ.

Очередность кристаллизации основных минералов: альбит-калишпат-кварц-циннвалидит-флюорит-топаз.

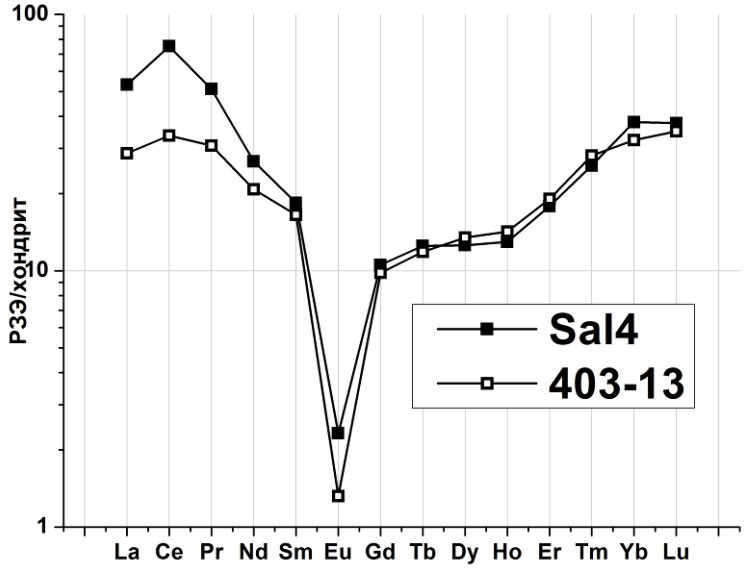


Рис. 1 Спектры РЗЭ нормированные на хондрит (Andres and Grevese, 1989). Sal4 - образец дайкового комплекса Li-F гранитов из гранитогнейсового купола Ууксу. 403-13 - образец керна Уксинских Li-F гранитов из скважины 413, глубина не менее 300 метров (по устному сообщению А.М. Ларина), данные взяты из (Ларин, 2011)

Pic. 1 Chondrite normalized REE spectra (Andres and Grevese, 1989). Sal4 – Sample of dyke complex of Li-F granite from gneiss dome Uuksu. 403-13 – Core sample of Uuksu Li-F granite from drillhole 413, depth 300 meters, data from (Larin, 2011).

Таблица 1. Состав фрагмента дайки Li-F гранитов (образец Sal4)

Содерж., %		ppm					
SiO_2	72,91	Li	452,64	Hf	10,02	Pr	4,56
TiO_2	0,02	Be	11,08	Nb	101,32	Nd	12,08
Al_2O_3	17,07	B	9,72	Ta	38,62	Sm	2,71
Fe_2O_3	0,72	V	0,79	Mo	-	Eu	0,130
MnO	0,04	Co	0,65	Sn	12,06	Gd	2,07
MgO	0,05	Cu	5,43	W	4,55	Tb	0,454
CaO	0,21	Zn	59,36	Ag	-	Dy	3,05
Na_2O	6,32	Ga	70,21	Tl	2,23	Ho	0,719
K_2O	1,93	Ge	-	Pb	19,49	Er	2,84
P_2O_5	<0.02	As	-	Bi	0,01	Tm	0,622
ППП	0,66	Rb	639,06	Th	28,37	Yb	6,17
F	1,05	Cs	6,91	U	5,54	Lu	0,915
S	<0.02	Sr	64,35	Y	11,32		
Сумма	100,32	Ba	116,06	La	12,47		
Сумма + ППП	100,98	Zr	56,71	Ce	45,29		

В породе, помимо расплавных включений присутствуют также включения других **силикатных минералообразующих сред**. Эти включения характеризуются рыхлым строением, легко выполировываются, имеют неполную сумму по результатам микрозондового анализа, содержание SiO_2 отличаются от таковых в кислых силикатных расплавах. Включения имеют форму капель или округлую форму. Часто внутри наблюдаются: Th-карбонат, гидроциркон, колумбит. Эти включения отмечаются, как с одной из перечисленных минеральных фаз, так и с несколькими, также обнаружены эти включения без видимых рудных минеральных фаз. Подобные образования отмечаются в пегматитах, или на заключительных этапах формирования Li-F гранитов, например (Перетяжко и др., 2014) или моделируются экспериментально (Smirnov et. al., 2017). По аналогии с вышеупомянутыми авторами, можно предположить, что эти включения представлены высокотемпературными "силикатными аморфными фазами" (далее сокращённо "Si-АФ"). Эти включения широко наблюдаются во флюорите и топазах, реже в слюдах и других петрогенных минералах.

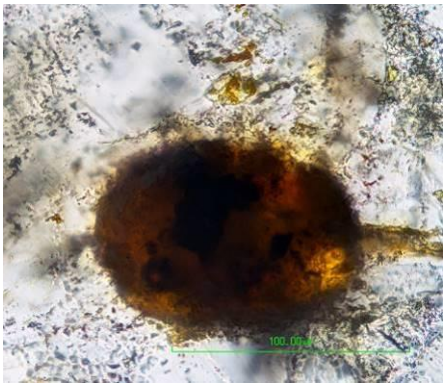
В **альбите** обнаруживаются округлые, чуть вытянутые образования золотистого цвета **(рис. 2 А, Б, В)** состоящие, в основном из этой "Si-АФ" и флюорита. Вероятно, судя по тому, что обе фазы не выходят за границы этого образования, их разделение произошло после захвата порции вещества минералообразующей среды.

Флюорит из межзернового пространства был исследован на РЗЭ методом лазерной абляции, полученный спектр редких земель схож со спектром породы, суммарная концентрация РЗЭ 8564 ppm, в то время как в породе 94 ppm.

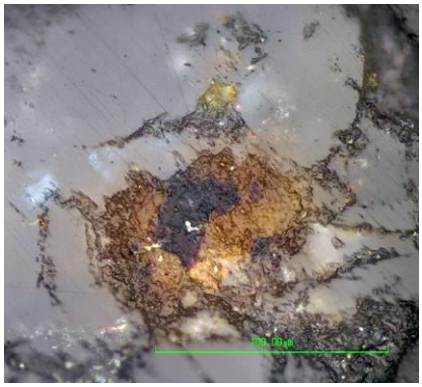
Во флюорите из интерстиций между минералами обнаружены включения с Th-фазой в центре, находящееся внутри кристалла флюорита. **(рис. 3 А и Б)**

В **топазе** обнаружено много включений: твердых минеральных фаз (колумбит, циркон (вероятно, «гидроциркон»), флюорит, циннвальдит, альбит); газово-жидких включений; а также образований розово-желтого цвета имеющих форму шаров, капель, и плёнок покрывающих кристаллы колумбита. «Шары» и «капли» имеют, как правило, зональное строение, часто концентрическое за счет варьирования состава Fe, Mn, Mg, Ce, причем при помощи микрозонда видно, что, например, зоны обогащенные Ce – представляют из себя участки с чрезвычайно тонковкрапленной Ce-содержащей минерализацией **(рис. 7)**. Часто (но не во всех случаях) в центре этих образований развит Ce-Th содержаший минерал, судя по тому, как он сильно разрушается при полировке, имеет не полную сумму микрозондового анализа и значимый пик углерода, можно предположить, что это карбонатсодержащий минерал с малой твердостью. Эта фаза, при пересчете полученных данных, при допущении наличия C и OH-группы имеет примерный состав: $(Zr_{0,545}Hf_{0,076}Ce_{0,608}Th_{3,77})Al_{2,27}SiCO_{16}$

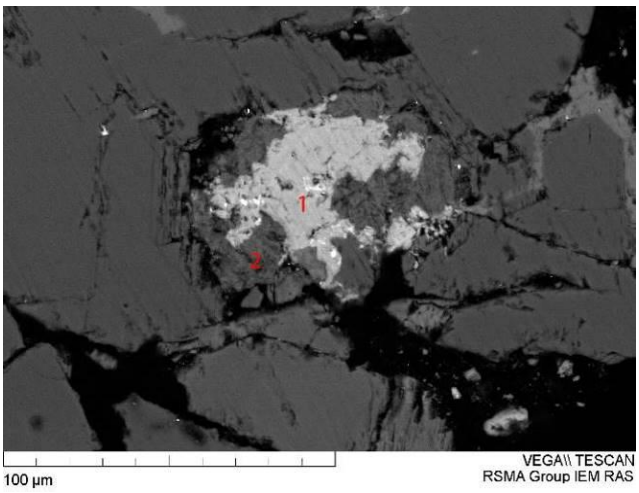
($F_{2,18}OH_{0,7}$). В связи с тем, что его размеры достигают 60 мкр в поперечнике – была предпринята попытка её извлечения и анализа структуры методом ДеБая-Шерера, но фаза, судя по всему, метамиктна.



А

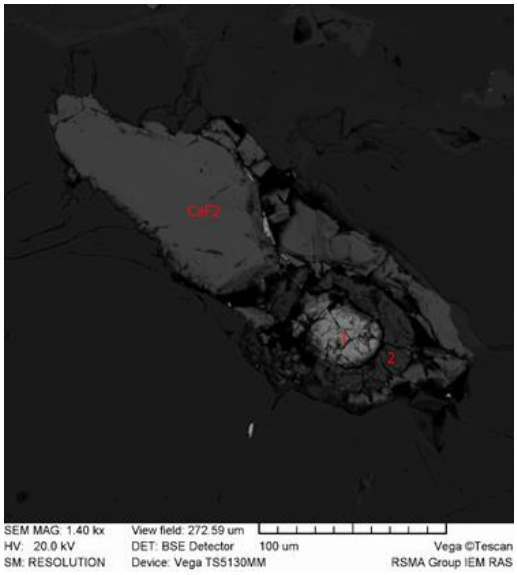


Б

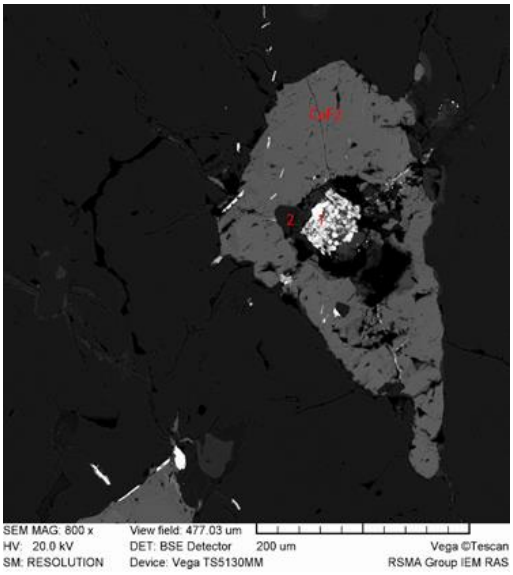


В

Рис. 2 Включение минералообразующей среды в альбите. А – проходящий свет, Б – отраженный свет, В - SEM BSE: флюорит (1), "Si-АФ" (2)
Pic. 2 Inclusion of the mineral-forming environment in albite. А – in passing light, Б – in reflecting light, В – SEM BSE: fluorite (1), «Si-amorphous phase».



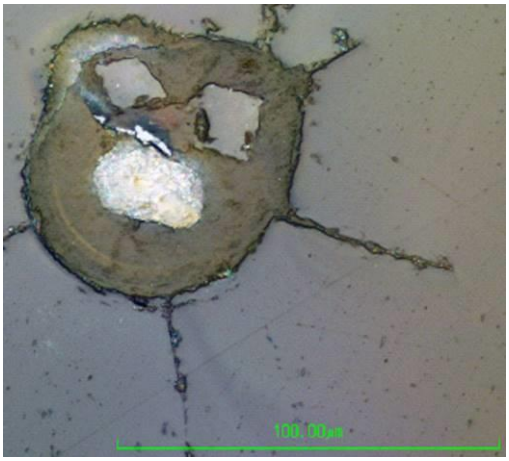
А



Б

Рис. 3 Интерстиции между более ранними минералами (альбит, кварц, топаз) выполненные флюоритом с включением "Si-АФ" (2) с Th-содержащей фазой (1). SEM BSE.
Pic. 3 Interstition between more early phases (albite, quartz, topaz) filling by fluorine with inclusion of «Si-amorphous phase» (2), with Th-bearing phase inside (1). SEM BSE.

Эта Th-фаза встречается «шарах» и «каплях» как одна **(рис. 6)**, так и в ассоциации с w-содержащим колумбитом **(рис. 4 А и Б; рис. 8)**, «гидроцирконом» **(рис. 4 А и Б; рис. 5)**, как на расстоянии от них, так и в срастании (рис. 5; рис. 4 А и Б), образуя совместные поверхности роста. Отношение Zr/Hf в Th-карбонате меньше, чем в «гидроцирконе» и составляет от 3 до 6, в то время как в гидроцирконе от 7 до 15 соответственно. Количество Zr и Hf распределено в этих фазах не равномерно, что может быть связано с процессами преобразования вещества в результате прошедшей метамиктизации, но в целом в Th-карбонате это отношение всегда меньше в 2-2,5 раза, что вероятно, отражает первоначальное распределение этих элементов между фазами. В изучаемой породе наблюдается тетрадэффект М-типа, что, вероятно связанно с отдлением фторидн и отношение Zr/Hf 5,5-6.



А

Б

Рис.4 Включение минералообразующей среды в топазе, с Th-содержащей фазой (1) и гидроцирконами (3), (2) колумбит, (4) "Si-АФ", (5) Zr-содержащая фаза на границе включения. А - проходящий свет, Б - SEM BSE.

Pic. 4 Inclusion of the mineral-forming environment in topaz, with Th-bearing phase (1) and hydrozircons (3), (2) columbite, (4) «Si-amorphous phase», (5) Zr-bearing phase on the border of inclusion. A – in passing light, Б – SEM BSE.

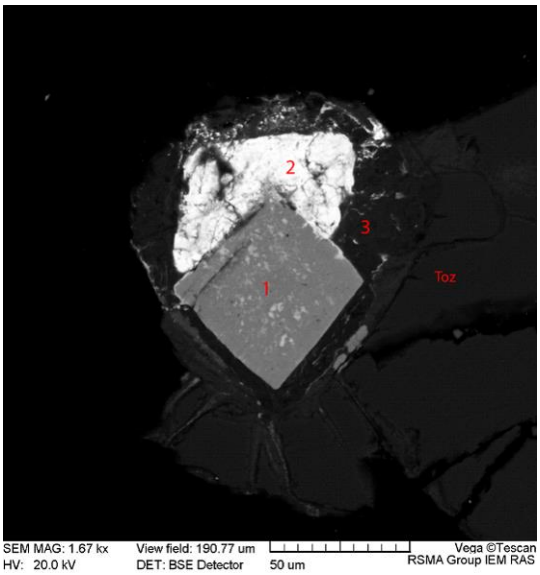


Рис. 5 (топаз из протолочки обр. Sal4) Включение минералообразующей среды с Th-содержащей фазой (2) и гидроцирконом (1). (3) "Si-АФ". SEM BSE.

Pic. 5 (topaz from crushed sample Sal4) Inclusion of the mineral-forming environment with Th-bearing phase (2) and hydrozircon (1). (3) «Si-amorphous phase». SEM BSE.

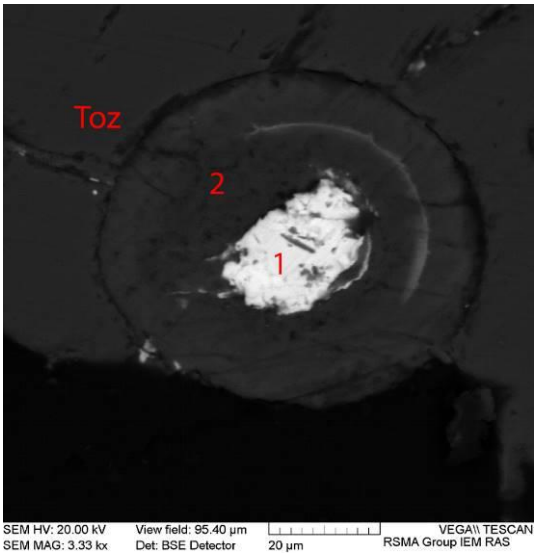
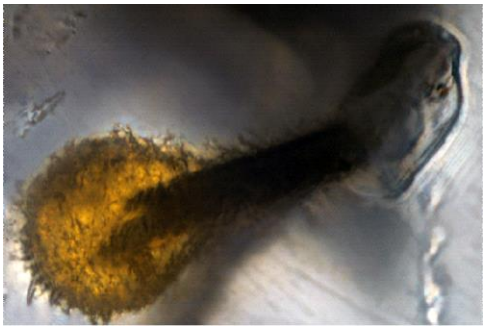


Рис. 6 (топаз из протолочки обр. Sal4) Включение минералообразующей среды с Th-содержащей фазой (1) и "Si-АФ" включения (3), SEM BSE.

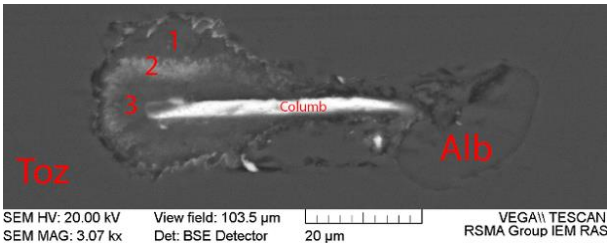
Pic. 6 (topaz from crushed sample Sal4) Inclusion of the mineral-forming environment with Th-bearing phase (1) and «Si-amorphous phase». SEM BSE.

Также, в топазе наблюдаются каплеобразные включения "Si-АФ" обволакивающие колумбит **(рис. 7)**. Львиная доля колумбита находится в качестве минерала-узника в топазе. Меньшее количество колумбита находится в межзерновом пространстве и в виде включений в слюде, кварце, "Si-АФ" (тут, часто с примесью W). Также было найдено единичное включение "Si-АФ" с практически безниобиевым танталитом (Nb/Ta = 0,2, в то время как основная масса колумбитов находится в диапазоне 7 - 4,7).

В **кварце**, была обнаружена неидентефирированная фаза U (до 25 вес%), Si (11-13 вес%) Nb (13-15 вес%) Ta (до 2,3 вес%) в виде иголок, обрастающая под углами близким к прямому игольчатые кристаллы колумбита **(рис. 9)**. В связи с малыми размерами 1-2 мкр. в ширину и до 10 мкр. в длину – извлечь её для дальнейших исследований не представляется возможным.



А



Б

Рис. 7 (топаз из протолочки обр. Sal4) Включение минералообразующей среды в топазе: А - в проходящем свете до вскрытия включения полировкой; Б - SEM BSE: (1) "Si-АФ"на периферии включения; (2) "Si-АФ" обогащенная тяжелыми элементами (Ce до 3,4 wt%); (3) "Si-АФ" в центральной части включения.

Pic. 7 (topaz from crushed sample Sal4) Inclusion of the mineral-forming environment: A – in passing light, before opening the inclusion by polishing; Б – after opening, SEM BSE: (1) outward part of «Si-amorphous phase», (2) part of «Si-amorphous phase» enriched by heavy elements (Ce up to 3,4 wt%), central part of «Si-amorphous phase».

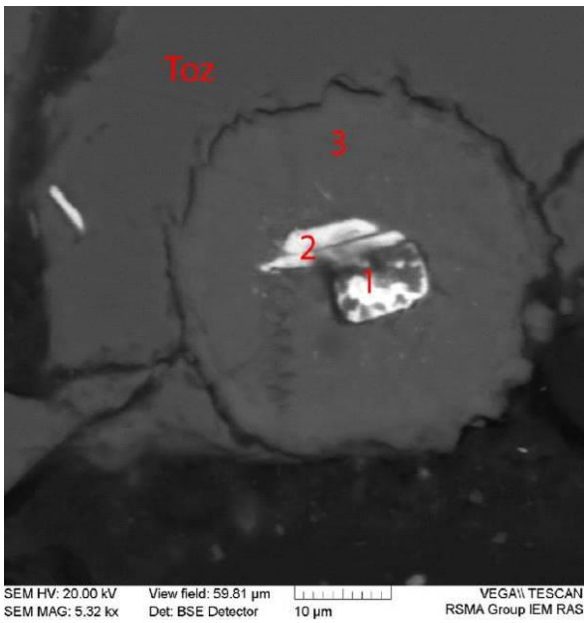


Рис. 8 Th-содержащая фаза (1), колумбит (2), "Si-АФ" (3). SEM BSE.

Pic. 8 Th-bearing phase (1), columbite (2), «Si-amorphous phase» (3). SEM BSE

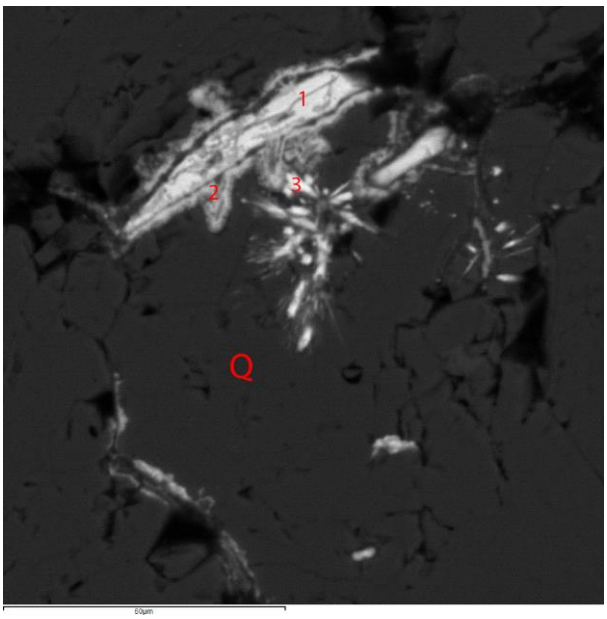
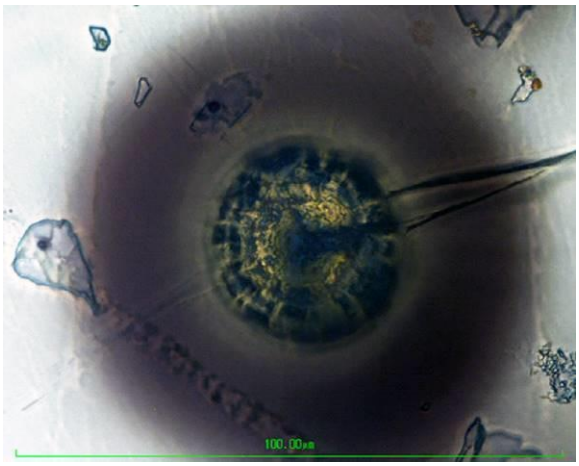


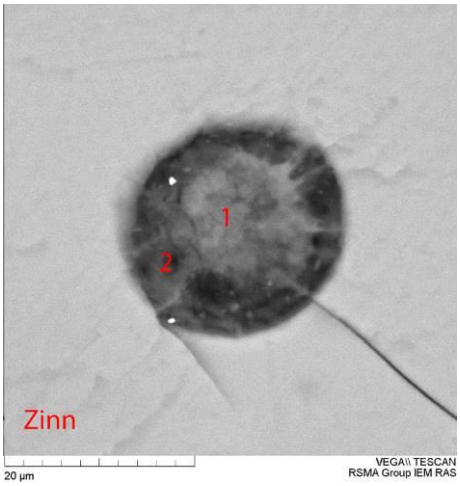
Рис. 9 (обр. Sal4). (1) колумбит, (2) «оторочка» вокруг колумбита, (3) U-содержащая ниобиевая фаза. SEM BSE.

Pic. 9 (sample Sal4). (1) columbite, (2) «edging» around columbite, (3) U-bearing niobum phase. SEM BSE.

В **циннвальдите** также обнаружены подобные включения "Si-АФ" имеющей шарообразную форму, рыхлое строение и неполную сумму **(рис. 10 А и Б)**



А



Б

Рис.10 (циннвальдит из протолочки обр. Sal4) Включение минералообразующей среды: А - в проходящем свете до вскрытия включения полировкой; Б - после вскрытия, SEM BSE: центральная часть (сумма 63%), (2) более рыхлая внешняя часть (сумма 53%).
Pic. 10 (zinnwaldite from crushed sample Sal4) Inclusion of the mineral-forming environment: A – in passing light, before opening the inclusion by polishing; Б – after opening, SEM BSE: (1) central part (sum 63%), (2) more crumbly outward part (sum 53%).

Резюмируя вышесказанное: фторсодержащие минералы появлялись на заключительном этапе кристаллизации гранитов, на этом же этапе происходит концентрирование РЗЭ, Th и судя по всему Ta и Nb по приуроченности колумбита к топазу (F-содержащей фазе). В присутствии «Si-АФ» происходит разделение схожих по ионному радиусу и заряду элементов-«двойников», таких как Zr и Hf, Nb и Ta. В этих условиях происходит образование как минимум двух, потенциально новых минеральных фаз.

ЛИТЕРАТУРА

Ларин А.М. Граниты рапакиви и ассоциирующие породы // Изд. «Наука» С-Петербург, 2011, 402 стр.

Перетяжко И.С., Савина Е.А. Силикатно-железистая жидкостная несмесимость в риолитовой магме // Доклады Академии Наук, 2014, том 457, No 6, с. 704–709

Руб М.Г., Хетчиков Л.Н., Котельникова З.А., Руб А.К. Включения минералообразующих сред в минералах докембрийских оловоносных гранитов Северного Приладожья // Известия Академии Наук СССР, серия геологическая, № 1, 1986, с. 30-36.

Andres E., Grevese N. Abundances of the elements: meteoritic and solar // Geochimica et Cosmochimica acta 1989 vol 53 pp. 197-214

Amelin Yu.V., Larin A.M., Tucker R.D. Chronology of multiphase emplacement of the Salmi rapakivi granite-anorthosite complex, Baltic Shield: implications for magmatic evolution // Contrib Mineral Petrol 1997 127: 353-368.

Irber W. The lanthanide tetrad effect and its correlation with K/Rb, Eu/Eu*, Sr/Eu, Y/Ho, and Zr/Hf of evolving peraluminous granite suites // Geochimica et Comochimica Acta. 1999. v.63, No3/4, p. 489-508

Fidelis I., Siekierski S. - The regularities in stability constants of some rare earth complexes // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry 1966, № 28, 185–188.

Poutiainen M, Scherbakova T. F. Fluid and melt inclusion evidence for the origin of idiomorphic quarz crystal in topas-bearing granites from the Salmi batholith, Karelia, Russia // Lithos. 1998. V. 44. P. 141—151.

Smirnov S. Z., Thomas V. G., Kamenetsky V. S., Kozmenko O. A. Hydrosilicate Liquids in the System Rare-Metal Granite–Na2O–SiO2–H2 O as Accumulators of Ore Components at High Pressure and Temperature // Petrology , 2017, Vol. 25, No. 6, pp. 625–635.

Weidner J.R., Martin R.F. Phase equilibria of a fluorine-rich leucogranite from the St. Austell pluton, Cornwall // Geochimica et Cosmochimica Acta, 1987, Vol. 51, pp. 1591-1597

МИНЕРАЛЫ НАДГРУППЫ ПИРОХЛОРА ИЗ НЕСУЛЬФИДНОЙ ЭНДОГЕННОЙ АССОЦИАЦИИ Pb-Zn-Sb-As МИНЕРАЛОВ В ПЕЛАГОНИЙСКОМ МАССИВЕ, МАКЕДОНИЯ

ДМИТРИЙ А. ВАРЛАМОВ[1,2], В.Н. ЕРМОЛАЕВА[1,3], С. ЯНЧЕВ[4], Н.В. ЧУКАНОВ[2]

[1]Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, dima@iem.ac.ru [2]Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, chukanov@icp.ac.ru [3]Институт геохимии и аналитической химии РАН, Москва, cvera@mail.ru [4]Факультет технологии и металлургии, Университет Святых Кирилла и Мефодия, Македония, sijan42@hotmail.com

Резюме. Изучены особенности химического состава, изоморфизма и зональности минералов надгруппы пирохлора (МНП) из метасоматитов рудопроявления № 9 (Пелагонийский массив, Македония), содержащего халькофильные элементы (Zn, As, Sb, Pb) в составе оксидов и оксисолей. МНП кристаллизовались на всех стадиях формирования метасоматитов. Зональность МНП и их взаимоотношения с ассоциирующими минералами (Zn-содержащими силикатами, тилазитом, баритом, карбонатами, разнообразными акцессорными оксидами Pb, Sb, и Zn и др.) свидетельствуют о сложной геохимической эволюции рудопроявления № 9. Обсуждается возможный механизм формирования несульфидных парагенезисов халькофильных элементов.

Abstract. Specific features of chemical composition, isomorphism and zonality of pyrochlore supergroup minerals (PSM) from metasomatic rocks of the ore body No. 9 (Pelagonian massif, Macedonia) have been was studied. The ore body No. 9 bears unusual nonsulfide association of chalcophilic elements Zn, As, Sb, and Pb. PSM crystallized in all stages of metasomatism. Zoning of PSM and their relationships with associated minerals (Zn-bearing silicates, tilasite, barite, carbonates, different accessory Pb-, Sb- and Zn-oxides *etc.*) indicate complex geochemical evolution of the ore occurrence. Possible mechanism of formation of nonsulfide parageneses of chalcophile elements is discussed.

Настоящая работа посвящена изучению изоморфизма и зональности минералов надгруппы пирохлора (МНП) из метасоматитов рудопроявления № 9 с несульфидными минералами Zn, Pb и Sb, а также их соотношений с ассоциирующими минералами как индикаторов изменения геохимической обстановки. Среди акцессорных минералов главную роль здесь играют МНП, которые характеризуются варьирующим составом и сложной зональностью. Рудопроявление № 9 (Jančev, 1981), находящееся в пределах долины реки Бабуна, в лощине Дебело Корито (географические координаты – 41°40′42″ с. ш., 21°32′55″ в. д.) и обнажающееся на площади (130–150)×(20–25) м^2, расположено среди доломитовых мраморов и представлено метасоматическими породами, состоящими из переменных количеств силикатов, кварца, барита, тилазита и карбонатов и содержащими разнообразные акцессорные минералы Zn, Pb и Sb. Метасоматические породы и доломитовые мрамора рассечены поздними гидротермальными жилами мощностью до 5 – 10 см, в которых тилазит является главным минералом, а Pb- и Sb-содержащие МНП, цинковые шпинелиды, альмайдаит, Pb-содержащие члены надгруппы эпидота и Zn-содержащие минералы надгруппы хёгбомита присутствуют в качестве второстепенных и акцессорных компонентов. Мафические силикаты метасоматитов (пироксены, амфиболы, триоктаэдрические слюды, тальк) обогащены цинком, содержание которого в этих минералах варьирует в широких пределах (как правило, от 1 до 10 мас.% ZnO).

Были изучены три образца.

Образец 9999B представляет собой фрагмент гидротермальной жилы, сложенной брекчированным агрегатом минералов, среди которых преобладает тилазит, образующий изометричные монокристальные зёрна до 5 мм в поперечнике. Порода рассечена многочисленными карбонатными (кальцит-доломитовыми) прожилками, к которым приурочены кристаллы МНП (рис. 1 – 3). В качестве прочих второстепенных и акцессорных компонентов в прожилках присутствуют калиевый полевой шпат, гематит, браунит, альмейдаит, циркон, эпидот, минералы ряда рутил – трипугиит, As-содержащий фторапатит, гаспарит-(La).

Образец 13 представлен фрагментом гидротермального прожилка из доломитового мрамора мощностью 2 – 3 см, сложенного в средней части крупнокристаллическим агрегатом барита и тилазита; зальбанды прожилка имеют более мелкозернистую стуктуру и

содержат обильную вкрапленность силикатов (клинопироксен, магнезиорибекит, ферри-барруазит, альбит, Zn-содержащий флогопит, Zn-содержащий тальк), округлые включения доломита, а также акцессорные минералы надгрупп пирохлора и эпидота, франклинит, As-содержащий фторапатит и браунит (рис. 5).

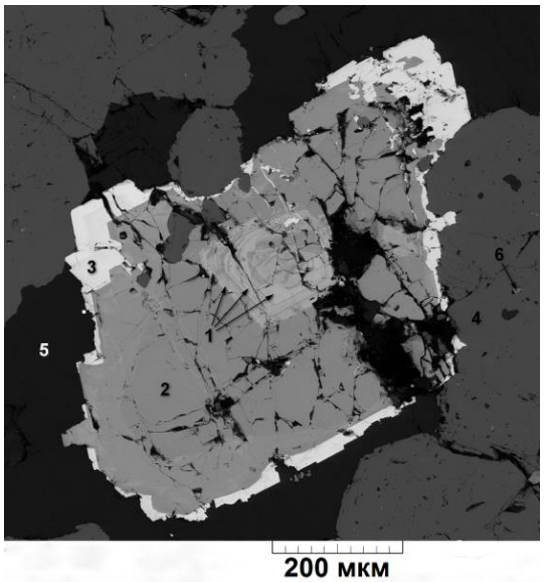


Рисунок 1. Зональный кристалл МНП: 1 – гидроксикальциоромеит, 2 – фторкальциоромеит, 3 – гидроксиплюмборомеит. Ассоциирующие минералы: тилазит (4), доломит (5), циркон (6). Образец 9999В. Изображение в обратно-рассеянных электронах.

Figure 1. Zoned crystal of pyrochlore supergroup minerals (PSM): 1 hydroxycalcioroméite, 2 fluorcalcioroméite, 3 hydroxyplumboroméite. Associated minerals are: tilasite (4), dolomite (5), zircon (6). Sample 9999B. BSE image.

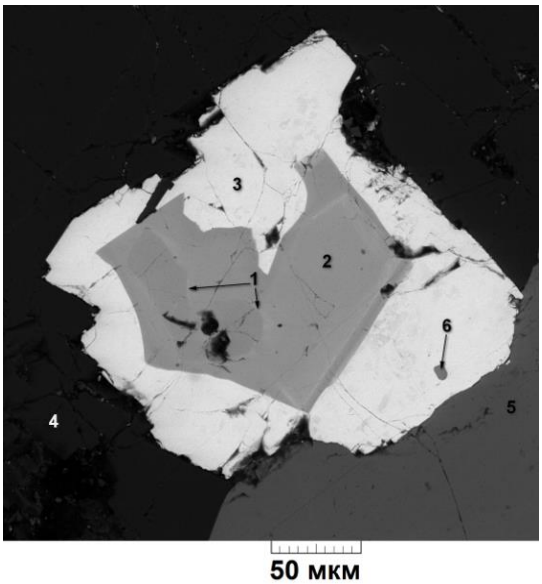


Рисунок 2. Зональный кристалл МНП: 1 – гидроксикальциоромеит, 2 – фторкальциоромеит, 3 – гидроксиплюмборомеит. Ассоциирующие минералы: альбит (4), тилазит (5), циркон (6). Образец 9999В. Изображение в обратно-рассеянных электронах.

Figure 2. Zoned crystal of PSM: 1 hydroxycalcioroméite, 2 fluorcalcioroméite, 3 hydroxyplumboroméite. Associated minerals are: albite (4), tilasite (5), zircon (6). Sample 9999B. BSE image.

Образец Alm-31 отобран из моренных отложений вблизи рудопроявления № 9 и представляет собой метасоматическую породу, сложенную главным образом зернистым агрегатом барита, в интерстициях которого находятся зёрна клинопироксена, амфиболов, щелочных полевых шпатов и цинковых шпинелидов. В качестве акцессорных минералов присутствуют минералы надгрупп пирохлора и эпидота, циркон, гематит, As-содержащий апатит, альмейдаит (рис. 4, 6).

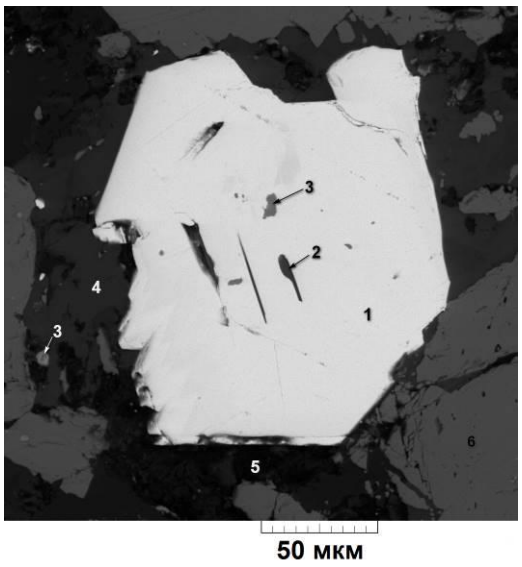


Рисунок 3. Гидроксиплюмборомеит (1) в ассоциации с эпидотом (2), минералом ряда рутил – трипугиит (3), кальцитом (4), кварцем (5) и тилазитом (6). Образец 9999В. Изображение в обратно-рассеянных электронах.
Figure 3. Hydroxyplumboroméite (1) associated with epidote (2), mineral of the rutil-tripugiite series (3), calcite (4), quartz (5) and tilasite (6). Sample 9999B. BSE image.

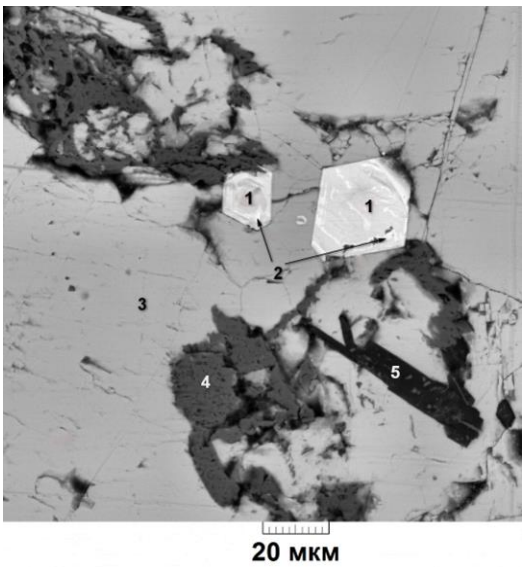


Рисунок 4. Гидроксиплюмбобетафит (1), гидроксиплюмборомеит (2) в барите (3) в ассоциации с ганитом (4) и магнезиорибекитом (5). Образец Alm-31. Изображение в обратно-рассеянных электронах.
Figure 4. Hydroxyplumbobetafite (1), hydroxyplumboroméite (2) in barite (3), in association with gahnite (4) and magnesio-riebeckite (5). Sample Alm-31. BSE image.

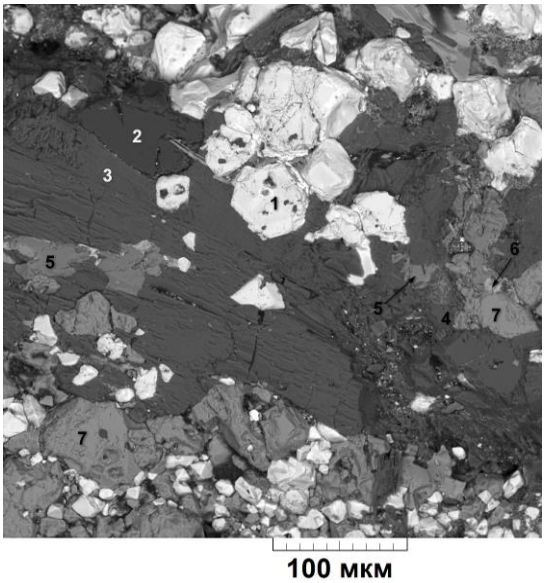


Рисунок 5. Фторкальциоромеит (1) в ассоциации с альбитом (2), Zn-флогопитом (3), феррибарруазитом (4), пьемонтитом (5), пьемонтитом-(Pb) (6), тилазитом (7). Образец 13. Изображение в обратно-рассеянных электронах.
Figure 5. Fluorcalcioroméite (1) in association with albite (2), Zn-rich phlogopite (3), ferribarroisite (4), piemontite (5), piemontite-(Pb) (6) and tilasite (7). Sample 13. BSE image.

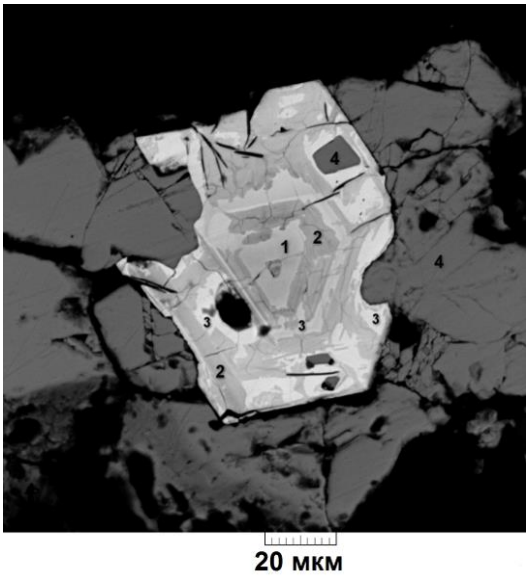


Рисунок 6. Гидроксикальциоромеит (1), гидроксиплюмбобетафит (2), гидроксиплюмборомеит (3) в барите (4). Образец Alm-31. Изображение в обратно-рассеянных электронах.
Figure 6. Hydroxycalcioroméite (1), hydroxyplumbobetafite (2), hydroxyplumboroméite (3) in barite (4). Sample Alm-31. BSE image.

Исследование состава образцов проводилось методом рентгеноспектрального микроанализа с применением растрового электронного микроскопа Tescan Vega-II XMU (режим EDS, 20 кВ, 400 пА) и использованием системы регистрации рентгеновского излучения и

расчёта состава образца INCA Energy 450. Диаметр электронного пучка составил 157-180 нм (для анализа химического состава) и 60 нм (для получения изображений). Диаметр зоны возбуждения – не более 5 мкм. Время накопления сигнала составляло 100 секунд. Увеличение изображения от 13x до 3330x. Расстояние от образца до детектора – 25 мм. В качестве стандартов использовались: MgF_2 на F, альбит на Na, MgO на Mg, Al_2O_3 на Al, SiO_2 на Si, $LaPO_4$ на P, FeS_2 на S, NaCl на Cl, санидин на K, волластонит на Ca, InAs на As, SrF_2 на Sr, BaF_2 на Ba, монофосфаты *REE* (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Yb), PbTe на Pb, ThO_2 на Th, UO_2 на U; чистые Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Sb и Hf на соответствующие элементы.

Главный объект настоящего исследования – это минералы надгруппы пирохлора. Для прочих минералов данной ассоциации для краткости ниже приведены лишь типичные эмпирические формулы, рассчитанные из данных локальных зондовых анализов.

Основными породообразующими минералами в изученных образцах являются тилазит $Ca_{1.03}Mg_{1.02}[(As_{0.97}P_{0.03})_{\Sigma 1.00}O_{4.00}]F_{0.83}(OH)_x$ и барит. В качестве второстепенных компонентов присутствуют цинксодержащие силикаты, в том числе клинопироксен $(Na_{0.67}Ca_{0.27})_{\Sigma 0.94}(Fe_{0.55}Mg_{0.21}Al_{0.20}Zn_{0.09}Mn_{0.01})_{1.06}[(Si_{1.98}Al_{0.02})_{2.00}O_{6.00}]$, различные амфиболы магнезиорибекит: $(Na_{0.13}K_{0.02})_{\Sigma 0.15}(Na_{1.24}Ca_{0.76})_{\Sigma 2.00}(Mg_{3.39}Fe_{1.02}Zn_{0.34}Al_{0.15}Mn_{0.08}Ti_{0.02})_{\Sigma 5.00}(Si_{7.95}Al_{0.05})_{\Sigma 8.00}O_{22}(OH_xF_{0.35}Cl_{0.01})_{\Sigma 2.00}$,

магнезиоарфведсонит $(Na_{0.57}K_{0.02})_{\Sigma 0.59}(Na_{1.37}Ca_{0.63})_{\Sigma 2.00}(Mg_{2.77}Fe_{1.30}Zn_{0.51}Al_{0.25}Mn_{0.06}Ti_{0.05}Cu_{0.05})_{\Sigma 4.99}(Si_{7.59}Al_{0.41})_{\Sigma 8.00}O_{22}(OH_xF_{0.38})_{\Sigma 2.00}$,

феррибарруазит $(Na_{0.43}K_{0.05})_{\Sigma 0.48}(Na_{1.26}Ca_{0.74})_{\Sigma 2.00}(Mg_{3.01}Fe_{1.12}Al_{0.49}Zn_{0.27}Mn_{0.11})_{\Sigma 5.00}(Si_{7.30}Al_{0.70})_{\Sigma 8.00}O_{22}(OH)_{\Sigma 2.00}$, ферринибёит $(Na_{0.67}K_{0.05})_{\Sigma 0.72}(Na_{1.43}Ca_{0.57})_{\Sigma 2.00}(Mg_{2.95}Fe_{1.16}Al_{0.41}Zn_{0.31}Mn_{0.15})_{\Sigma 4.98}(Si_{7.21}Al_{0.79})_{\Sigma 8.00}O_{22}(OH_xF_{0.18}Cl_{0.04})_{\Sigma 2.00}]$,

флогопит $(K_{0.93}Na_{0.09})_{\Sigma 1.02}(Mg_{2.15}Zn_{0.23}Mn_{0.15}Fe_{0.13})_{2.66}Al_{1.00}(Si_{2.91}Al_{0.09})_{\Sigma 3.00}O_{10}$,

тальк $(Mg_{2.71}Zn_{0.26})_{\Sigma 2.92}(Si_{4.00}O_{10})(OH)_2$, а также альбит, калиевый полевой шпат, доломит, кальцит, браунит, гематит, минералы надгрупп пирохлора и эпидота, цинковые шпинелиды. К акцессорным минералам относятся циркон, As-содержащий фторапатит $Ca_{4.99}[(P_{2.66}As_{0.34})_{\Sigma 3.00}O_{12}]F_{0.91}$,

альмейдаит $Pb_{1.01}(Zn_{1.74}Mn^{2+}_{0.26})_{\Sigma 2.00}(Mn^{2+}_{1.00})_{\Sigma 1.00}[Ti_{12.23}Fe^{3+}_{5.06}(Mn^{3+},Mn^{4+})_{0.18}Sb_{0.52}]_{\Sigma 17.99}(O,OH)_{38}$, минералы ряда рутил – трипугиит $FeSbO_4$, гаспарит-(La), предполагаемый марганцевый аналог плюмбоферрита $(Pb_{1.71}Ca_{0.45})_{\Sigma 2.16}[(Mn^{3+},Mn^{4+})_{9.88}Fe_{0.87}Al_{0.15}Ti_{0.10}]_{\Sigma 11.00}O_{19-x}$ и МНП. Типичные составы акцессорных минералов, ассоциирующих с МНП, приведены в табл. 1.

В большинстве случаев индивиды МНП идиоморфны в контактах с кальцитом или доломитом, но ксеноморфны по отношению к тилазиту. Кристаллы МНП часто характеризуются концентрически-зональной структурой и широкими вариациями химического состава. Как правило, границы между соседними зонами резкие. В некоторых случаях наблюдается простая зональность (зерно состоит из двух концентрических зон, причём обычно внутренняя часть обогащена Sb и Ca, а внешняя – Pb и Ti; см. рис. 2). Иногда в индивидах МНП выявляется тонкая концентрическая зональность (рис. 1, 4, 6). Формульные коэффициенты главных компонентов в различных зонах варьируют от 0.34 до 1.44 для Ca, от 0 до 1.39 для Pb, от 0.29 до 1.05 для Ti, от 0.77 до 1.68 для Sb. Типичные локальные составы МНП приведены в табл. 2.

Иногда встречаются индивиды, целиком сложенные гидроксиплюмбоpомеитом (рис. 3). Они приурочены к обособлениям поздних карбонатов и, по-видимому, представляют собой наиболее позднюю генерацию МНП. В индивидах фторкальциоромеита, приуроченных к более ранней ассоциации силикатных минералов (рис. 5), центральные части обогащены Ti, а края – Sb. Для наиболее ранних генераций МНП характерна сложная тонкая

зональность (внутренняя часть зерна на рис. 1, а также в случае МНП на рис. 4 и 6). У кристалла МНП, приведённого на рис. 6, центральная, промежуточная и внешняя зоны обогащены Sb и Ca; вторая от центра и вторая с краю зоны обогащены Ti, а внешняя зона – Pb.

В большинстве случаев центральные части зёрен обогащены Ca и Sb (на рис. 7 видна положительная корреляция Ca и Sb), а краевые части – Pb и Ti. На Ca-Pb и Ti-Sb диаграммах видно, что МНП в случае образца Alm-31 делятся на два поля составов, отвечающих плюмбобетафиту и Pb-содержащему кальциоромеиту (рис. 8, 9). Гидрокси- и фторкальциоромеит (центральные части зёрен) обрастают Pb-доминантными МНП. В некоторых промежуточных зонах наблюдается обогащение титаном вплоть до преобладания Ti над Sb. Баланс зарядов при этом компенсируется по схеме $Ca + Sb^{5+} + O \leftrightarrow Pb + Ti + (OH, F)$.

Таким образом, наиболее ранняя генерация МНП представлена гидроксикальциоромеитом, который на следующей стадии кристаллизации сменяется фторкальциоромеитом. Последними кристаллизуются гидроксиплюмбобетафит и гидроксиплюмборомеит. Кристалл, сложенный МНП на рис. 1, наиболее полно отражает эволюцию их состава на протяжении геохимической истории рудопроявления № 9. Хотя гидроксиплюмбобетафит, как минеральный вид, в данном случае отсутствует, атомное содержание Ti во внешней зоне данного образца (точка 3) близко к содержанию Sb, тогда как во внутренней части зерна содержание Sb сильно преобладает над содержанием Ti.

Таблица 1. Химический состав минералов, ассоциирующих с МНП в рудопроявлении № 9.
Table 1. Chemical composition of minerals, associated with PSM in the ore occurrence No. 9.

№ обр.	9999B	9999B	9999B	9999B	9999B	Alm-31
	Минерал ряда рутил – трипугиит	Минерал ряда рутил – трипугиит	Альмейдаит	Гаспарит-(La)	As-содержащий фторапатит	Пьемонтит
Содержание, мас. %						
CaO	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	54.71	18.67
PbO	н.п.о.	н.п.о.	11.88	н.п.о.	н.п.о.	5.94
CuO	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.73
Mn_2O_3	0.95	1.49	7.47	н.п.о.	н.п.о.	10.54
Fe_2O_3	19.45	22.24	18.24	н.п.о.	н.п.о.	7.02
ZnO	н.п.о.	н.п.о.	7.67	н.п.о.	н.п.о.	1.30
La_2O_3	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	35.11	н.п.о.	0.81
Ce_2O_3	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	3.89	н.п.о.	1.45
Pr_2O_3	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	4.59	н.п.о.	0.51
Nd_2O_3	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	12.45	н.п.о.	0.52
Sm_2O_3	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	1.02	н.п.о.	0.29
Eu_2O_3	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	1.16
Al_2O_3	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	16.57
TiO_2	38.46	29.18	52.63	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
SiO_2	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	33.85
As_2O_5	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	38.89	7.82	н.п.о.
Sb_2O_5	40.74	48.01	2.78	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
P_2O_5	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	3.19	37.32	н.п.о.
F	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	3.42	н.п.о.
$–O=F_2$	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	–1.44	н.п.о.
Сумма	99.60	100.92	100.67	99.14	101.23	99.36
Формульные коэффициенты						
Ca	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	4.99	1.86
Pb	н.п.о.	н.п.о.	1.02	н.п.о.	н.п.о.	0.14
Cu	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.05
Mn	0.02	0.04	1.81	н.п.о.	н.п.о.	0.70
Fe	0.49	0.58	4.37	н.п.о.	н.п.о.	0.46
Zn	н.п.о.	н.п.о.	1.81	н.п.о.	н.п.о.	0.08
La	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.56	н.п.о.	0.03
Ce	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.06	н.п.о.	0.05

Pr	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.07	н.п.о.	0.02
Nd	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.19	н.п.о.	0.02
Sm	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.02	н.п.о.	0.01
Eu	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.04
Al	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	1.72
Ti	0.97	0.76	12.62	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
Si	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	2.98
As	н.п.о.	н.п.о.	0.04	0.88	0.34	н.п.о.
Sb	0.51	0.62	0.33	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
P	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.12	2.66	н.п.о.
F	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.91	н.п.о.

Таблица 2. Химический состав МНП из рудопроявлении № 9.
Table 2. Chemical composition of PSM from the ore occurrence No. 9.

Минерал	Гидроксикальциоромеит		Фторкальциоромеит		Гидроксиплюмбо-ромеит		Гидроксиплюмбобетафит
№ обр.	9999B	Alm-31	9999B	13	9999B	Alm-31	Alm-31
№ анализа	1	2	3	4	5	6	7
Содержание, мас. %							
Na_2O	2.72	0	3.81	5.47	0	0	0.58
CaO	16.50	10.26	19.36	15.88	6.82	5.85	5.19
PbO	6.19	28.38	0	0	48.58	48.35	46.52
Mn_2O_3	0.60	1.73	0	0	0	0.80	0
Fe_2O_3	0	0	0	0.57	0	0	0.86
ZnO	0.15	0	0	0	0	0	0
La_2O_3	0	0.49	0	0	0	0	0.75
Ce_2O_3	0	8.49	0	0	0	1.45	3.19
Pr_2O_3	0	0	0	0	0	0	0.18
Y_2O_3	0	0.67	0	0	0	0.39	0.33
TiO_2	5.67	14.12	5.93	0	12.01	12.61	14.71
ThO_2	0	0	0	0	0	0	0
UO_2	1.21	0	0	0	0	0.48	0
As_2O_3	0.71	0	0	0	0	0	1.21
Sb_2O_5	63.42	34.45	69.38	76.37	30.86	30.01	27.72
F	1.13	0	4.10	4.21	0.82	0	0
$–O=F_2$	–0.48	0	–1.73	–1.77	–0.35	0	0
Сумма	97.82	98.59	100.85	100.73	96.74	99.94	101.24
Формульные коэффициенты							
Na	0.37	0	0.48	0.73	0	0	0.10
Ca	1.23	0.93	1.35	1.18	0.70	0.63	0.51
Pb	0.12	0.61	0	0	1.26	1.23	1.08
Mn	0.03	0.11	0	0	0	0.06	0
Fe	0	0	0	0.03	0	0	0.06
Zn	0.01	0	0	0	0	0	0
La	0	0.01	0	0	0	0	0.02
Ce	0	0.25	0	0	0	0.05	0.10
Pr	0	0	0	0	0	0	0.01
Y	0	0.03	0	0	0	0.02	0.01
Ti	0.30	0.85	0.29	0	0.87	0.89	0.95
Th	0	0	0	0	0	0	0
U	0.02	0	0	0	0	0.01	0
As	0.03	0	0	0	0	0	0.06
Sb	1.64	1.02	1.68	1.96	1.10	1.05	0.89
F	0.25	0	0.84	0.92	0.25	0	0

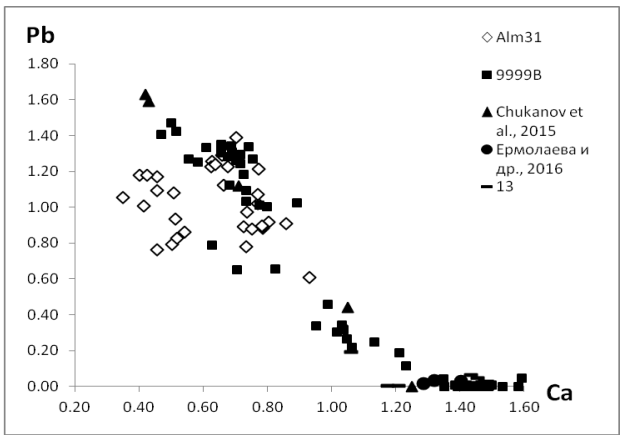


Рисунок 7. Корреляция между ф.к. Ca и Pb в МНП. Figure 7. Correlation between contents of Ca and Pb in PSM (apfu).

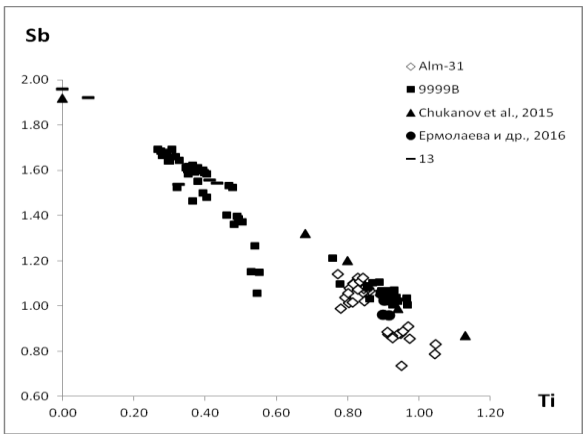


Рисунок 8. Корреляция между ф.к. Ti и Sb в МНП. Figure 8. Correlation between contents of Ti and Sb in PSM (apfu).

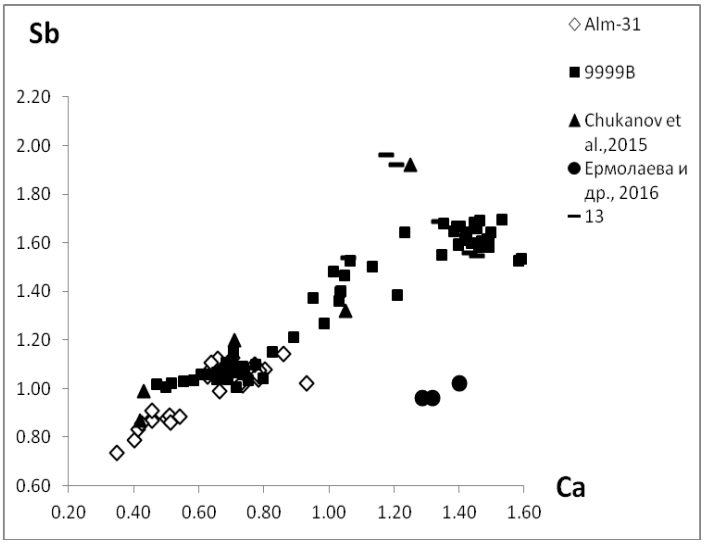


Рисунок 9. Корреляция между ф.к. Ca и Sb в МНП.
Figure 9. Correlation between contents of Ca and Sb in PSM (apfu).

Судя по морфологии и взаимоотношениям минералов рудопроявления № 9, видно, что сначала сформировалась ранняя силикатная ассоциация, включающая клинопироксен, Zn-содержащие амфиболы (магнезиорибекит, магнезиоарфведсонит, феррибарруазит, ферринибёит), Zn-содержащий флогопит, альбит, калиевый полевой шпат, а также гематит. Затем кристаллизовались цинковые шпинелиды (франклинит и ганит), минералы групп эпидота и пирохлора, и в последнюю очередь – карбонаты, As-содержащий фторапатит, поздняя генерация барита и тилазит. Кристаллизация МНП происходила на протяжении всего времени формирования метасоматитов. Таким образом, сложная зональность МНП может рассматриваться как индикатор геохимической эволюции минералообразующего флюида, на разных этапах которой изменялась активность Pb, Sb, Ti, F и H_2O. В частности, из характера зональности МНП и состава ассоциирующих минералов можно вывести следующую последовательность привноса различных компонентов: Na + K + Si + Zn + Mg + Fe + Mn + Al → Ca + Sb (+ As) + H_2O → Ca (+ Na) + Sb + F → Pb + Ti (+ As) + H_2O → Pb + Sb + H_2O. По-видимому, в процессе формирования рудопроявления № 9 имело место несколько стадий внедрения расплавов или растворов, содержащих халькофильные элементы в разных количествах.

Для МНП из рудопроявлений Нежилова имеют место хорошие отрицательные парные корреляции между формульными коэффициентами (ф.к.) Pb и Ca (r = –0.920) и между ф.к. Sb и Ti (r = –0.967) (рис. 7, 8). Очевидно, эти корреляции имеют кристаллохимическую природу, т. к. в изученных МНП Sb и Ti являются главными *B*-катионами, формирующими октаэдри-

ческий каркас, а Pb и Ca – главными внекаркасными *A*-катионами (Atencio et al., 2010). В то же время отчётливая положительная корреляция между Sb и Ca (r = 0.943, рис. 9) имеет геохимическую природу и связана с тем, что активный привнос Sb и Ca происходил синхронно.

Интересным и необычным фактом является присутствие существенных количеств мышьяка и марганца (до 0.16 и 0.17 атомов на формулу, соответственно в некоторых зонах индивидов МНП из образца 9999B). Ионные радиусы Sb^{5+} и As^{3+} в октаэдрической координации близки (0.60 и 0.58 Å, соответственно – см. Shannon, Prewitt, 1969). Поэтому для МНП из Нежилова можно предположить частичное замещение Sb^{5+} и As^{3+}. Относительно валентного состояния марганца трудно сделать однозначный вывод на основании одних лишь кристаллохимических критериев. Это может быть как Mn^{4+} (ионный радиус 0.53 Å), так и Mn^{3+} (ионный радиус 0.58 Å для низкоспинового состояния и 0.645 Å для высокоспинового состояния). Присутствием As и Mn объясняется выпадение нескольких точек на рис. 9 из общей корреляции.

В изученных образцах сохранились минералы раннего парагенезиса (гематит, клинопироксен, амфиболы, альбит, калиевый полевой шпат, Zn-содержащий флогопит), но присутствуют и более поздние фазы (барит, тилазит). В отличие от описанного ранее преимущественно оксидного парагенезиса из рудопроявления на холме Калугери близ Нежилова (Ермолаева и др., 2016; Jančev et al, 2016), здесь наблюдается довольно высокая активность As и Sb, о чём свидетельствует обилие тилазита и Sb-доминантных МНП.

Ранее мы отмечали возможную роль бария в формировании ассоциаций несульфидных минералов халькофильных элементов (Chukanov et al., 2015; Ермолаева и др., 2016). Предполагаемая роль бария заключается в связывании серы в форме барита, обладающего очень низкой активностью и растворимостью: известно, что при высоких значениях Eh и температурах ниже 300°C барий выступает в качестве элемента, активно связывающего серу (Blount, 1977). Ранние минеральные парагенезисы «Смешанной серии» Пелагонийского массива часто метасоматически замещены минеральными ассоциациями, в которых барит и/или кимрит $BaAl_2Si_2O_8 \cdot nH_2O$ являются основными компонентами. Образование кимрита указывает на очень высокую активность Ba, избыток бария по отношению к сере и относительно низкие температуры кристаллизации (250–300°C) (см. Sorokhtina et al., 2008). Механизм связывания серы может быть представлен в виде следующей схемы:

$$S^{2-} + 2O_2 \leftrightarrow SO_4^{2-};\ SO_4^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow BaSO_4\downarrow.$$

Здесь первая стадия обратима, а равновесие второй стадии сильно смещено вправо. В результате даже при доминировании в минералообразующей среде сульфидной серы в присутствии избытка бария произойдёт трансформация практически всей серы в сульфатную форму. В этой связи уместно отметить широкую распространённость барита как на всех стадиях формирования метаморфических и метасоматических пород Нежилова (начиная от баритовых сланцев и вплоть до поздних гидротермальных парагенезисов, включающих жильные карбонаты), так и в других проявлениях несульфидной минерализации с халькофильными элементами (месторождения Лонгбана, Нордмарка и Пайсберга в Швеции, Франклин и Стерлинг Хилл в США, Мерехед в Великобритании, Комбат в Намибии и др.).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 17-05-00145-а).

ЛИТЕРАТУРА

Ермолаева В.Н., Чуканов Н.В., Янчев С., Ван К.В. Эндогенный парагенезис несульфидных минералов халькофильных элементов в орогенной зоне «смешанной серии» Пелагонийского массива, Македония // Новые данные о минералах. 2016 (в печати). Ermolaeva V.N., Chukanov N.V., Jančev S., Van K.V. Endogenic oxide parageneses with chalcophile elements in the orogenic zone related to the “Mixed Series” of the Pelagonian massif, Republic of Macedonia. New data on minerals. 2016. (in Russian) (in press).

Atencio D., Andrade M.B., Christy A.G., Gieré R., Kartashov P.M. The pyrochlore supergroup of minerals: nomenclature // Canad. Mineral. 2010. Vol. 48. P. 673–698.
Blount C.W. Barite solubilities and thermodynamic quantities up to 300°C and 1400 bars // Amer. Miner. 1977. Vol. 62. P. 942–957.
Chukanov N.V., Jančev S., Pekov I.V. The association of oxygen-bearing minerals of chalcophile elements in the orogenetic zone related to the "mixed series" complex near Nežilovo, Republic of Macedonia // Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering. 2015. Vol. 34. No. 1. P. 115–124.
Jančev S. Preliminary results of mineralogical investigations of tilasite, CaMg(AsO4)F, from a show of ore no. 9 in barite schists from the „Mixed Series" outcropping at the Babuna river, Macedonia // Tehnika Rudarstvo-Geologija-Metalurgija. 1981. Vol. 32. No. 9. P. 1273–1274.
Jančev S., Chukanov N.V., Ermolaeva V.N. Association of oxide minerals - concentrators of chalcophile elements (Pb, Zn, Sb) from the "Mixed series" near Nežilovo village, Macedonia // Materials of the Third Congress of Geologists of Republic of Macedonia, Struga, 30 September – 2 October, 2016. Vol. 2. Struga: Macedonian Geological Society, 2016. 416 pp. P. 401–404.
Shannon R.D., Prewitt C.T. Effective ionic radii in oxides and fluorides // Acta Cryst. 1969. Vol. B25. P. 925–946.
Sorokhtina N.V., Chukanov N.V., Voloshin A.V., Pakhomovsky Ya.A., Bogdanov A.N., Moiseev M.M. Cymrite as an indicator of high barium activity in the formation of hydrothermal rocks related to carbonatites of the Kola Peninsula // Geol. Ore Deposits. 2008. Vol. 50(7). P. 620–628.

ИНФОРМАЦИОННО-ВЫЧИСЛИТЕЛЬНАЯ СИСТЕМА ПО КРИСТАЛЛОХИМИИ И МИНЕРАЛОГИИ «WWW-MINCRYST»: 20 ЛЕТ РАЗВИТИЯ

ДМИТРИЙ ВАРЛАМОВ, Т. ДОКИНА, Н. ДРОЖЖИНА,
О. САМОХВАЛОВА

Институт экспериментальной минералогии Российской Академии Наук Россия, Московская обл.,г. Черноголовка, ул. Акад.Осипьяна, 4 dima@iem.ac.ru

Abstract. Article sums up some results of development in 20 years of existence of the WWW-MINCRYST information-calculation system (ICS) intended for work with crystalline structures of minerals and their synthetic analogs and assesses the prospects for further development. The main components of the ICS are the database (more than 10,200 records for more than 4280 unique mineral phases), equipped with a complex of search and information selection tools, multimedia presentation facilities (interactive structures and spectra), spectral information processing capabilities, cross-reference generation tools.

Резюме. Статья подводит некоторые итоги развития за 20 лет существования информационно-вычислительной системы (ИВС) WWW-MINCRYST, предназначенной для работы с кристаллическими структурами минералов и их синтетических аналогов, и оценивает перспективы дальнейшего развития. Основными компонентами ИВС являются база данных (более 10200 записей для более чем 4280 уникальных фаз), снабженная комплексом средств поиска и выбора информации, средствами мультимедийного представления информации (интерактивные структуры и спектры), возможностями обработки спектральной информации, средствами формирования перекрестных ссылок.

Введение. Информационно-вычислительная система (ИВС) WWW-MINCRYST (http://mincryst.iem.ac.ru, http://database.iem.ac.ru/mincryst) исторически создавалась на базе локальной базы данных по структурам минералов и была задумана как инструмент для максимально возможного расширения числа пользователей последней и всемерного развития ее функциональности. 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. ИВС WWW-MINCRYST стала одним из первых интерактивных Интернет-ресурсов в области наук о Земле в России и в мире (Chichagov, 2001), и с тех пор успешно функционирует, развивается и активно используется пользователями уже почти 20 лет. Основы идеологии и технологии ИВС описаны здесь (Чичагов, 2007; Варламов, 2013).

Цель создания ИВС WWW-MINCRYST и сопровождающих ее интерактивных Интернет-инструментов – обеспечить максимально широкий круг пользователей во всех областях науки, оперирующих с кристаллическим веществом (геология, геохимия, кристаллография, физика твердого тела, физика поверхности и т.д.) наиболее достоверной и актуальной информацией в области структурной кристаллохимии минералов, их синтетических аналогов и элементов, а также дать дополнительный толчок в развитии методов обработки и визуализации кристаллоструктурных данных .

В начале проекта ресурс был призван обеспечить интерактивный доступ Интернет-пользователям к накапливавшимся с 1985 года в рамках локальной базы данных МИНКРИСТ данным по кристаллическим структурам (прежде всего литературным, а также авторским аналитическим — всего около 3500 структур на момент старта проекта). В ходе проекта в состав ИВС вводились программные разработки по обработке кристаллоструктурных и кристаллохимических данных, их анализу и мультимедийной визуализации. Главным инициатором и основным идеологом работ был заведующий группой рентгеноспектрального анализа ИЭМ РАН выдающийся кристаллограф Анатолий Чичагов (увы, безвременно ушедший от нас в 2010 году).

За это время ИВС WWW-MINCRYST нарастил свой информационный фонд почти в 2,5 раза (почти на 7000 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.

Основным компонентом ИВС WWW-MINCRYST является собственно база данных или Информационный фонд (на декабрь 2017 года — более 10200 информационных объектов для почти 4280 уникальных фаз, включая 4000 природных минералов и не менее 300 синтетических фаз, не имеющих пока натуральных аналогов).

Информационный фонд содержит информацию о большинстве минеральных видов (более 4000 из почти 5200 официально признанных на декабрь 2017 года International Mineralogy Association – http://nrmima.nrm.se//IMA_Master_List_%282017-11%29.pdf или http://rruff.info/ima), кристаллические структуры которых расшифрованы к настоящему времени. Помимо природных объектов, в базе данных представлены синтетические минералы – их структурные аналоги, отличающиеся по составу (например, с заменой одного из катионов), и неорганические соединения (силикаты, фосфаты, бораты и др.), близкие по свойствам к природным веществам. Информационный фонд содержит данные структурных работ из более 140 иностранных и российских 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 структур в год + 150-200 структур, подвергнутых ревизии и изменениям). В последние годы основной акцент был сделан на новые минералы.

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, P-T условиям синтеза, принадлежности к условным минеральным группам. Каждая запись содержит "монокристальные" и "поликристалльные" характеристики кристаллической фазы. Минералы классифицированы в соответствии с таксонами структурно-химической систематики минералов А.А. Годовикова, кристаллохимической классификации М. Чириотти, классификации по структурным типам минералов по Г.Б. Бокию. Для 2500 фаз сделаны экспресс-оценки 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.

Веб-интерфейс ИВС WWW-МИНКРИСТ представляет собой многоуровневую информационную двуязычную (русский и английский, включая содержание и языки интерфейса) систему. В нее входят следующие компоненты:

а) средства поиска по названиям (и их фрагментам) минералов и содержанию их спецификаций, химическому составу (комбинации присутствующих/отсутствующих элементов, анионные и силикатные группы, устойчивые сочетания элементов), кристаллографическим параметрам, литературным источникам, вспомогательной информации, а также некоторым их сочетаниям. По ряду параметров поиска у ИВС пока нет аналогов;

б) мультимедийные интерактивные формы визуализации структур и спектров. Модуль **WWW-Crystpic** формирует динамические интерактивные изображения моделей кристаллических структур в шарах-сферах и в полиэдрических проекциях (до 138 позиций и до 1500(!) атомов на структуру). Модуль позволяет проводить всевозможные манипуляции с моделью структуры, включая масштабирование, непрерывное и/или автоматическое дискретное вращение вокруг "экранных" осей X,Y,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 в структуре. Программа изображает любые полиэдры, включая "дефектные" с необычно малыми ("плохими") межатомными расстояниями. Модуль **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) при возможности варьирования содержаниями компонентов смеси. Предусмотрены упрощенные варианты представления информации в виде традиционных шаровых структур и линейчатых спектров;

в) классификационные схемы (Годовиков, Бокий, Chiriotti);

г) системы динамически формируемых WWW-ссылок на внешние информационные ресурсы (Mindat, Webmineral и др., поисковые системы, Wiki-системы);

д) инструментарий разработчика (включая систему импорта, поверки и редакции данных, а также архивации и резервного копирования).

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.

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

В ИВС WWW-MINCRYST реализован импорт одобренной экспертами информации 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 ИВС реализована система поиска фаз по отдельным наборам или комплексу критериев: название минерала (полное или частичное, по спецификации, в составе общеупотребительных групп типа цеолитов, алфавитные списки), химический или элементный состав в различных комбинациях (присутствие/отсутствие элементов и их комбинации), 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. 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. По ряду параметров поиска ИВС WWW-MINCRYST до сих пор не имеет аналогов среди минералого-кристаллографических баз данных.

В 2017 году в систему поиска по химическому составу сделаны важные дополнения для поиска по устойчивым сочетаниям элементов (типа анионов/катионов: SO_4, CO_3; нейтральных групп – H_2O, NH_3; структурных силикатных мотивов – SiO_3, Si_2O_7, Si_3O_8 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 броузерами и позволяет использовать диакритические знаки в написании оригинальных имен минералов. 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.

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 «карте» найденного объекта представлены основные данные (как хранимые в БД, так и динамически рассчитываемые при формировании «карты») – 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 (ссылки на публикации, поправки и т.п.); автоматически формируемые ссылки на внешние ресурсы.

Для всех записей через апплет WWW-Crystpic 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 X,Y,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.

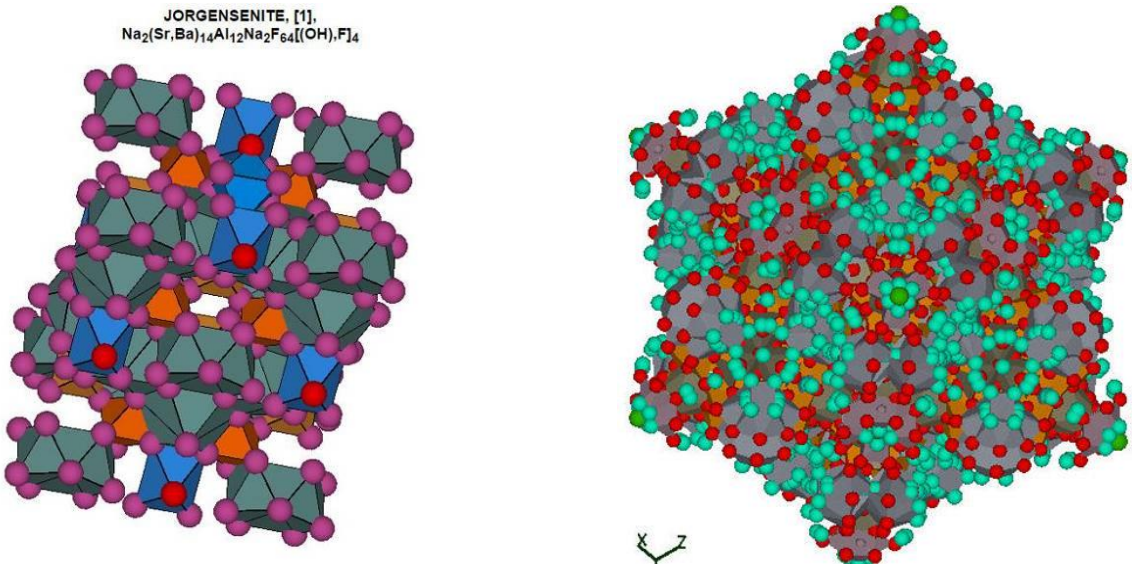


Рис. 1. Примеры интерактивных моделей кристаллической структуры - смешанное представление в шарах и полиэдрах (справа цеолит, размеры атомов уменьшены вдвое)

Программа изображает любые полиэдры, включая "дефектные" с необычно малыми ("плохими") межатомными расстояниями. Примеры моделей кристаллических структур (до 600 атомов) приведены на рис.1.

В настоящее время существуют проблемы с работой с новыми версиями WWW-браузеров из-за их параноидальных настроек безопасности для языка Java, поэтому начат перенос модулейа 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.

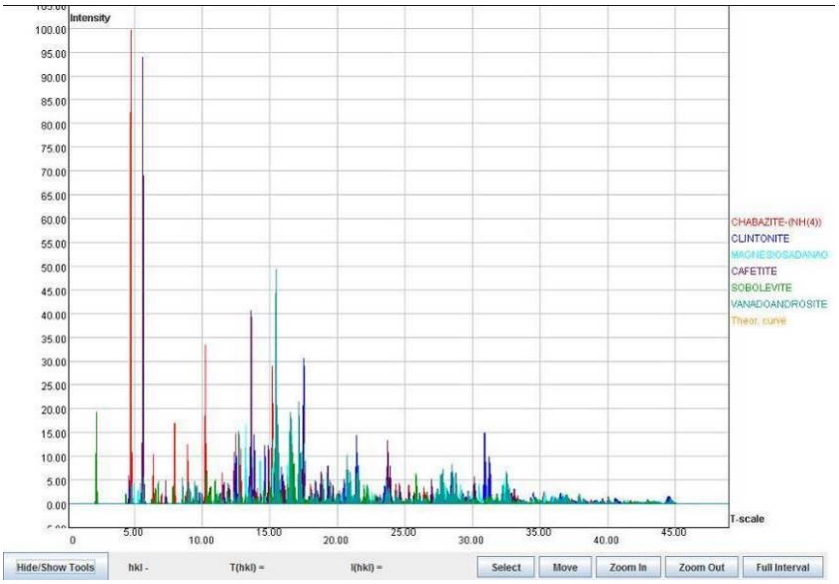


Рис. 2. Пример комбинации расчетных спектральных профилей поликристалл-рентгенограмм (смесь 6 фаз)

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.

Одной из первых среди научных интернет-ориентированных баз данных для ИВС WWW-MINCRYST была разработана система динамически формируемых перекрестных веб-ссылок для связи объектов с записями для конкретных минералов в ведущих минералогических базах данных в Интернете. Система генерации динамических гиперссылок на внешние информационные ресурсы (на минералогические базы данных и поисковые системы) позволяет "прозрачно" для пользователя подключать большие внешние массивы данных, используя метод "генеральных" запросов (Плечов, 2002; Варламов 2016). 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 на наши информационные объекты, что резко повышает востребованность ИВС внешними пользователями.

Наличие в ИВС WWW-MINCRYST данных по 10200 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. Используется принцип: в ряде случаев кристаллическое пространство можно организовать в смешанном шаровом и полиэдрическом изображении на основе любых (а не общепринятых) атомов в структуре. Метод особенно эффективен для сложных "неправильных" бескислородных структур (фосфиды, сложные сульфиды и др.).

Востребованность WWW-MINCRYST хорошо подтверждается статистикой обращений (за 2017 год – 9 млн. успешных единичных запросов, более 109 Гб скачанной информации, около 48000 уникальных сайтов-клиентов), а также большим количеством отзывов, описаний и внешних ссылок на WWW-MINCRYST (см. раздел "Ссылки" на сайте).

О перспективах развития WWW-MINCRYST следует сказать отдельно. В связи с очень быстрым развитием web-технологий и (соответственно) браузеров, не ослабевает потребность в кардинальной переработке нынешнего клиентского интерфейса, во многом уже не отвечающего как новым технологиям и зачастую неполностью совместимого с новым клиентским ПО (особенно в области web-security и мультимедиа-технологий), а также возросшим требованиям пользователей и возможностям конкурирующих баз данных. Также будут изменены в сторону повышения дружелюбности и простоты дизайн и элементы управления предоставляемой пользователю информации. Предусмотрено пополнение базы данных дополнительной сугубо геолого-минералогической информацией (реальные составы минералов, фото минералов, наиболее близких по форме идеальным, рисунки кристаллографических форм, геоинформационные данные – места находок и др.). Предполагается усовершенствование интерфейса разработчиков для ввода, проверки и редактирования исходных данных, что значительно облегчит пополнение и ревизию данных. Также конструируется единый поисковый интерфейс в отличие от ныне разобщенных поисковых страниц (химический состав, кристаллографические параметры, имена минералов и т.п.), с возможностью создания комплексных запросов с включением /исключением поисковых критериев, а также потенциально новых типов поисковых запросов.

ИВС WWW-MINCRYST является общедоступным, дружелюбным пользователю интерфейсом к большому массиву кристаллоструктурной и кристаллохимической 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 (в том числе в настоящее время – грантом РФФИ № 15-07-08399-а, рук. Варламов Д.А.).

ЛИТЕРАТУРА

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

Варламов Д.А., Докина Т.Н., Дрожжина Н.А., Самохвалова О.Л. Мультимедийные Web-ориентированные базы данных в науках о Земле на примере ИВС WWW-MINCRYST (кристаллохимия и минералогия) // Научный сервис в сети Интернет: труды XVIII Всероссийской научной конференции (19-24 сентября 2016 г., г.Новороссийск). М.: ИПМ им.М.В.Келдыша, 2016. С.104-110 http://keldysh.ru/abrau/2016/29.pdf

Плечов П.Ю., Варламов Д.А., Трусов С.В. Типы информационных потоков в области наук о Земле // Научный сервис в сети Интернет, изд-во МГУ, 2002, с.142-144.

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

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, Volume 46, Issue 5, pp.876-879

ВЫСОКОХРОМИСТЫЙ ФЕРРИАЛЛАНИТ – НОВЫЙ МИНЕРАЛ НАДГРУППЫ ЭПИДОТА

ДМИТРИЙ ВАРЛАМОВ, О. УДОРАТИНА, Н. БУРАКОВ

[1] Институт экспериментальной минералогии Российской Академии Наук Россия, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Акад.Осипьяна, 4 dima@iem.ac.ru [2] Институт Геологии Коми НЦ РАН, Россия, 167982, г. Сыктывкар ул. Первомайская, 54, taykey@yandex.ru

Abstract. Unusual high chromium allanite with Cr_2O_3 contents up to 13 wt % is found in the rocks of the dikes from the ore field Kos'yu (Chetlassky Kamen', Middle Timan, NE of the European part of Russia). These dykes belong to the Chetlass hypabyssal complex of alkaline picrites and carbonatites of the Late Riphean age. The bright green grains up to 300 microns in size were detected by optical methods in the shells of altered xenoliths, which is at microprobe study proved to be zoned allanite-epidote aggregates. The microprobe analysis showed the presence of most of these units the complicate central zones, which are significantly enriched in chromium (up to 13 wt.% of Cr_2O_3), with the content of rare earth elements up to 24-26 wt.% of TR_2O_3. The proposed crystal-chemical formula is $(Ca_{0.94}Mn_{0.06})(REE_{0.9}Ca_{0.1})[(Fe^{2+}_{0.84}Mg_{0.16}][(Fe^{3+}_{0.46}Cr_{0.28}Al_{0.26})][Cr_{0.76}Ti_{0.24}][Si_{2.91}Al_{0.09}]O_{12}(OH,O)$ for the most chromium variations and correspond to new mineral specie from epidote supergroup.

Аннотация. Необычные высокохромистые алланиты с содержаниями Cr_2O_3 до 13 % были найдены в ксенолитах фенитизированных пикритов в дайках рудного поля Косью (Средний Тиман, севро-восток Восточно-Европейской платформы). Эти дайки относятся к гипабиссальному Четласскому комплексу щелочных пикритов и карбонатитов позднерифейского возраста. Ярко-зеленые зерна до 300 мк были обнаружены в оболочках измененных ксенолитов, и диагностированы микрозондовым анализом как зональные эпидот-алланитовые агрегаты. В них были обнаружены сложные по строению центральные зоны, обогащенные хромом (до 13 % Cr_2O_3) и редкоземельными элементами (до 24-26 % TR_2O_3). Предполагаемая формула $(Ca_{0.94}Mn_{0.06})(REE_{0.9}Ca_{0.1})[(Fe^{2+}_{0.84}Mg_{0.16}][(Fe^{3+}_{0.46}Cr_{0.28}Al_{0.26})][Cr_{0.76}Ti_{0.24}][Si_{2.91}Al_{0.09}]O_{12}(OH,O)$ для наиболее хромистых вариаций отвечает возможному новому минеральному виду надгруппы эпидота.

На северо-востоке Восточно-Европейской платформы в области Тиманской складчатой системы расположен докембрийский комплекс Четласского камня (Средний Тиман, в 200 км севернее г.Сыктывкар), в пределах которого выделены породы дайкового комплекса Косьюского рудного поля, относящегося к четласскому гипабиссальному комплексу щелочных пикритов и карбонатитов рифейского возраста. Геологическая, минералого-петрографическая, изотопно-геохимическая информация по комплексу описана в (Макеев, 2008; Недосекова, 2017 и ссылки в них).

Щелочные пикриты в пределах рудного поля Косью обнаружены как в коренных и элювиальных выходах, так и в керновом материале многочисленных скважин, вскрывающих карбонатиты, породы рудного жильного комплекса и фениты. Породы комплекса прорывают слабометаморфизованные осадочные отложения визингской свиты четласской серии, возраст накопления которых соответствует рубежу среднего и верхнего рифея. Абсолютный возраст пород позднерифейский ~600±15(30) млн лет.

Серия образцов № 3052/1-3 была отобрана из коренного обнажения на левом берегу р. Косью в центральной части Косьюской рудной зоны. На данном участке обнажается визингская терригенная свита: ритмично-слоистые средне-мелкозернистые кварцитопесчаники и алевролиты. Среди этих образований в развалах встречены небольшие, до 50*50 см, угловато-окатанные обломки щелочных пород (интерпретируемых как пикриты), а также обломки вмещающих фенитизированных пород (катаклазированных и метасоматически измененных), сцементированные материалом пикритов (обр. 3052/3). Возможно, встреченные тела являются апофизами более крупных тел, но последние пока не обнаружены. Пикритоподобные породы с брекчиевой структурой с ксенолитами кварцитопесчаников (обр. 3052/3) – черно-зеленая порода, насыщенная большим количеством сильно измененных обломков вмещающих пород разного размера от мелкозернистых до гравийных. Межобломочный цемент представлен альбитом с обильным игольчатым апатитом, одиночными зональными клинопироксенами (Aeg-Aug) с оторочками амфибола, сульфидами (халькопирит

и пирит), магнетитом, титанитом. Обломки имеют существенно альбитовые ядра (часто с кварцем и кальцитом) и пироксен-амфиболовые оболочки (рис.1 а). Минеральный состав оболочек – агрегат пластинчатых эгирин-авгитов, щелочные амфиболы, кальцит, зональные апатиты, титаниты (иногда обогащенные ниобием до 3.5% Nb_2O_5), сульфиды, одиночные реликтовые хромшпинелиды (вероятно, служащие источником хрома при растворении в ходе метасоматоза).

В оболочках измененных ксенолитов оптическими методами выявлены ярко-зеленые зерна (рис.1 б), которые при изучении оказались зональными алланит-эпидотовыми агрегатами (рис.1 в-г) размером до 300 мк. Микрозондовый анализ показал наличие в большинстве подобных агрегатов центральных алланитовых зон, значительно обогащенных хромом (до 13 мас.% Cr_2O_3 – Табл.1) при суммарном содержании редкоземельных элементов 24-26 мас.% TR_2O_3. Судя по статистике анализов (Табл.2), хром замещает в основном алюминий (коэффициент корреляции -0.92), в меньшей степени трехвалентное железо (r=-0.872) и по разному коррелирует с La и Ce, однако, о точном размещении хрома в различных позициях говорить преждевременно без прецизионных кристаллоструктурных исследований.

Ранее подобные высокохромистые разности для групп эпидота и клиноцоизита были найдены в Оутокумпу, Финляндия (Treloar, 1987), новозеландских Южных Альпах (Grapes, 1981) и Танзании (Eppler, 1984), однако, для REE содержащих групп (алланиты и долласеиты) надгруппы эпидота столь высокохромистые разности ранее не были описаны (до 5% – Treloar & Charnley (1987)).

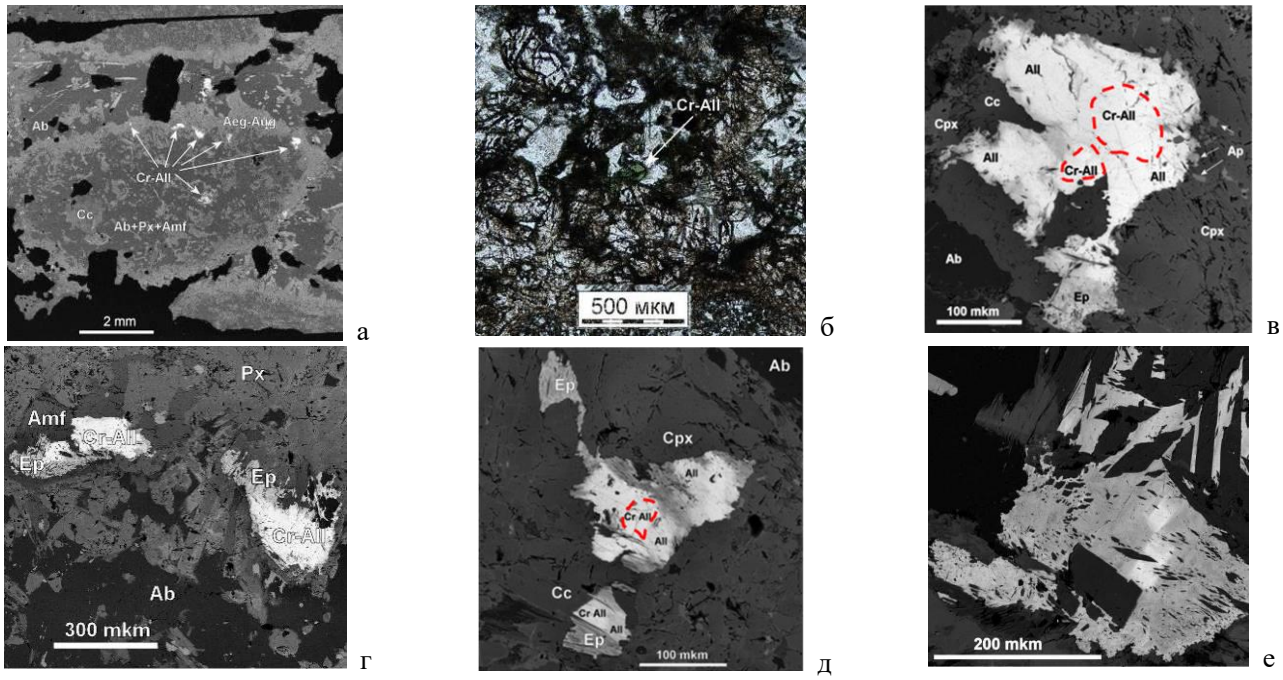


Рис.1 а) фенитизированные ксенолиты в альбитовом цементе; (б) микрофото Cr-Fe-алланита (зеленое) в оптике (николи ||); в-е) зональные агрегаты Cr-Fe-алланит – Fe-алланит – эпидот в Aeg-Aug–Cc–Ab-Amf матрице.

Обычно высокохромистые зоны занимают только часть алланитовых ядер, формируя зоны с резко выраженными границами при картировании в характеристических лучах CrKa (рис.2). Хорошо видны антагонизм Al↔Cr, существенно меньшая зависимость Fe↔Cr и положительная корреляция La-Cr (против отрицательной Ce-Cr).

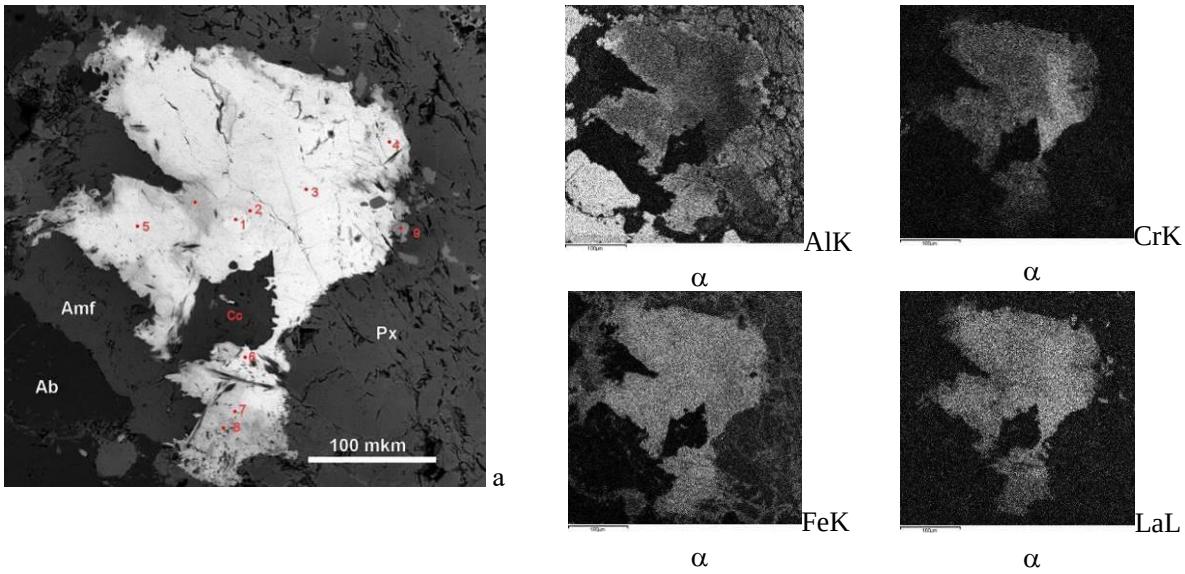


Рис.2 а) Изображение в обратно-рассеянных (BSE) электронах, б-д) X-ray карты распределения элементов: Al, Cr, Fe, La в зональных агрегатах Cr-All – All – Ep.

Поэтому следует ожидать, что б*о*льшая часть хрома идет в одну позицию с алюминием.

Таблица 1. Химические составы (в мас.% окислов) Cr-Fe-алланитовых ядер зональных агрегатов. $TR_2O_3=La_2O_3+Ce_2O_3+Pr_2O_3+Nd_2O_3$ (прочие ниже пределов обнаружения)

	MgO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	TiO_2	Cr_2O_3	Fe_2O_3	TR_2O_3	Сумма
р.8	1.48	13.45	34.68	15.02	0.39	1.34	17.26	16.60	100.22
р.1	0.84	5.40	29.53	9.50	2.83	4.57	20.08	25.22	97.97
р.10	1.15	2.74	29.56	9.55	3.86	9.31	17.54	24.37	98.71
р.12	0.96	2.60	28.38	9.48	2.44	10.60	17.45	25.24	97.15
р.13	1.02	2.90	28.45	9.49	3.12	12.90	16.85	23.97	99.41

примечание: все железо рассчитано как суммарное Fe_2O_3

Таблица 2. Корреляционные зависимости (48 анализов) для Cr-содержащего алланита

Cr:Al	Cr:Fe	Cr:Ti	Cr:∑REE	Cr:La	Cr:Ce
-0.922	-0.871	0.620	0.299	0.629	-0.515

Предлагаемая кристаллохимическая формула наиболее хромистого состава (Ca0.94Mn0.06)(REE0.90Ca0.10)[(Fe2+0.84Mg0.16][(Fe3+0.46Cr0.28Al0.26)][Cr0.76Ti0.24][Si2.91Al0.09]O12(OH,O) Расчет сделан Чукановым Н.В. согласно (Armbruster et al., 2006). Предполагаемое название **хромоферриалланит**-(Ce), т.к. в большинстве случаев церий незначительно преобладает над прочими лантаноидами. Название Cr-ферриалланит-(Ce) – условное, поскольку наиболее вероятно, что минерал отвечает новому подсемейству над-группы эпидота. Основное затруднение составляет точное определение позиции хрома в структуре и разделение его между позициями M1 и M3.

ЛИТЕРАТУРА

Макеев А.Б., Лебедев В.А., Брянчикова Н.И. *Магматиты Среднего Тимана* // Екатеринбург: УрО РАН, 2008. 348 с.

Недосекова И.Л., Замятин Д.В., Удоратина О.В. *Рудная специализация карбонатитовых комплексов Урала и Тимана* // Литосфера, 2017. № 2. С. 60–77.

Armbruster, T., Bonazzi, P., Akasaka, M., Bermanec, V., Chopin, C., Gieré, R., Heuss-Assbichler, S., Liebscher, A., Menchetti, S., Pan, Y., Pasero, M. *Recommended nomenclature of epidote-group minerals* // European Journal of Mineralogy, 2006, v.18, 551–567.

Eppler, W.F. (1984): «P*raktische Gemmologie*», 2nd Ed., Rühle-Diebener-Verlag, Stuttgart, 504 p.

Grapes, R.H. *Chromian epidote and zoisite in kyanite amphibolite, Southern Alps, New Zealand* // Am. Mineral., 1981, v.66, 974-975

Treloar, P.J. (1987): *Chromian muscovites and epidotes from Outokumpu, Finland* // Mineral. Mag., 51, 593-599.

Treloar, P.J. & Charnley, N.R. *Chromian allanite from Outokumpu, Finland* // Can. Mineral., 1987, v.25, 413-418.

МИНЕРАЛЫ МЕДИ ПОСТРУДНЫХ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ АССОЦИАЦИЙ ЗАПАДНОЙ ЧУКОТКИ, РОССИЯ

ЕВГЕНИЙ А. ВЛАСОВ, И.А. БАКШЕЕВ, Ю.Н. НИКОЛАЕВ

Геологический факультет, Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия e-mail: user420@geol.msu.ru

Резюме. В ходе исследований рудных объектов Западной Чукотки авторами установлено локальное проявление пострудного низкоградного метаморфизма цеолитовой и пренит-пумпеллиитовой фаций. Метаморфизованные породы приобретают зеленокаменный облик. В них развиты хлориты, эпидот, пренит, альбит, могут присутствовать пумпеллиит-(Fe^{2+}), гейландит-Ca, аксинит, датолит, халцедоновидный кварц и агаты. Для метаморфизованных пород характерны разнообразные минералы меди - самородная медь, альгодонит, домейкит, сульфиды меди. Самородная медь наиболее распространена. Формирование самородной меди и альгодонита происходило в окислительной обстановке при дифиците сульфидной серы. О повышенном окислительном потенциале свидетельствует ассоциация самородной меди с эпидотом и обогащенным примесью Fe^{3+} пренитом. Вероятным источником меди являются метаморфизуемые вмещающие породы.

Abstract. Mineral assemblages resulted from postore low-grade prehnite-pumpellyite and zeolite facies metamorphism have been revealed during study of some prospects and deposits in the Western Chukchi Peninsula. Metamorphosed rocks have a green-stone character. The major constituents of metamorphic assemblages are chlorite, epidote, prehnite, and albite; pumpellyite-(Fe2+), heulandite-Ca, axinite, datolite, chalcedony-like quartz and agates are minor. Various copper minerals, which are native copper, algodonite, domeykite, and copper sulfides, are typical for the metamorphosed rocks. Native copper is the most abundant. Native copper and algodonite were formed under oxidation conditions at sulfur deficiency. Elevated oxygen fugacity is indicated by the association of native copper with epidote and prehnite enriched in Fe3+. Cu was probably derived from the metamorphosed rocks.

Главными элементами строения Западной Чукотки являются Верхояно-Чукотская складчатая область и Охотско-Чукотский вулканогенный пояс (ОЧВП) (рис.1). Верхояно-Чукотская складчатая область включает несколько крупных тектонических зон – Анюйскую, Южно-Анюйскую и Олойскую. К последней приурочена Баимская рудная зона, включающая в себя крупное медно-порфировое месторождение Песчанка. На мезозоиды Верхояно-Чукотской складчатой области наложены орогенные впадины. Все перечисленные структуры на юго-востоке перекрываются обширными покровами ОЧВП. К вулкано-тектоническим структурам ОЧВП приурочено промышленное золото-серебряное оруденение (м-я Купол, Двойное (Водораздельный золоторудный узел), Валунистое и др.).

В ходе исследований рудных объектов Западной Чукотки авторами установлено локальное проявление пострудного низкоградного метаморфизма цеолитовой и пренит-пумпеллиитовой фаций. Метаморфизованные породы приобретают зеленокаменный облик. В них развиты хлориты, эпидот, пумпеллиит-(Fe^{2+}), пренит, альбит. В метаморфизованных породах могут присутствовать цеолиты (гейландит-Ca) и минералы бора (аксинит и датолит). Участками (верховья р. Раучуа) в метаморфизованных вулканитах отмечается развитие миндалин, линз и прожилков халцедоновидного кварца и агатов. Размер агатовых миндалин и линз обычно составляет 2-3 см, реже может достигать 15-20 см.

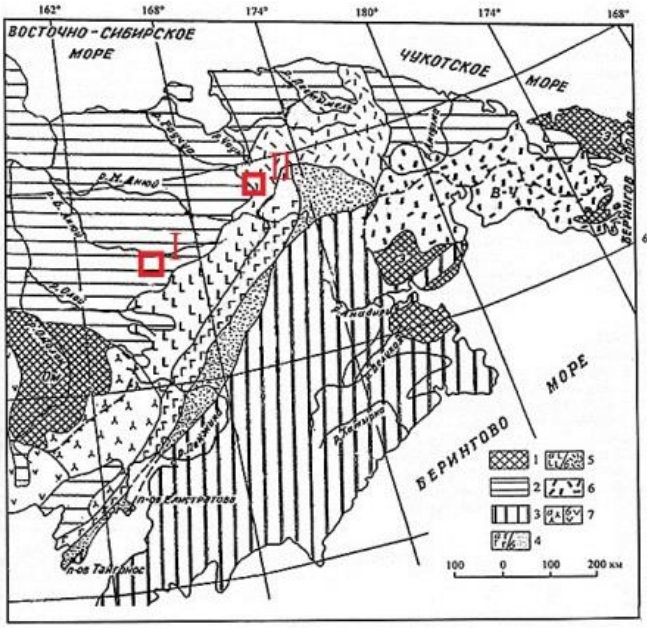


Рис. 1. Схема геологического строения Чукотского п-ва (по Белый, 1994).
Fig. 1. Scheme of the geological structure of the Chukchi Peninsula (according Beliy, 1994).
1 – дорифейские срединные массивы (Ом – Омолонский, Э – Эскимосский); 2 – Верхояно-Чукотская складчатая область; 3 – Корякско-Камчатская складчатая область; 4–6 – ОЧВП: 4 – внутренняя зона и в её пределах унаследованная (а) и новообразованная (б) подзоны, 5 – внешняя зона и её деление на Анадырский (а) и Центрально-Чукотский (б) секторы, 6 – Восточно-Чукотская фланговая зона; 7 – Охотский (а) и Пенжинский (б) секторы ОЧВП. I – Баимская рудная зона, II - Водораздельный золоторудный узел.

Для пород, подвергшихся низкоградному метаморфизму характерна разнообразная медная минерализация. В пределах Баимской рудной зоны самородная медь была встречена в россыпях участка Правый Светлый и в серицитизированных и хлоритизированных монцодиоритах егдыкгычского комплекса Северного штокверка месторождения Песчанка. В этих породах самородная медь, как правило, развивается по тонким трещинам; размер самородной меди не превышает первых десятков микрон. На участве Вилка был установлен альгодонит. Он выполняет пространство между кристаллами силикатов, формируя ксеноморфные зерна размером до 70 микрон (рис. 2а). В отраженном свете минерал кремовый, анизотропный, обладает слабым двуотражением. По данным электронно-зондового микроанализа состав минерала отвечает формуле $Cu_{5.7}As$; согласно работе (Skinner, Luce, 1971) альгодонит такого состава устойчив при температуре около 100°С. По краям зерна альгодонита частично замещаются гипергенным теноритом.

В туфопесчаниках участка Веселый (Олойская площадь, расположенная к югу от Баимской рудной зоны) были установлены кварц-пренитовые прожилки с самородной медью. Самородная медь развивается по трещинам в породе, выполняет интерстиции между кристаллами пренита (рис. 2б). Размер выделений самородной меди меняется от первых десятков микрон до 1 мм. Электронно-зондовый микроанализ самородной меди показал, что содержание примесных элементов находится ниже предела обнаружения. В прените, с которым тесно ассоциирует самородная медь, фиксируется постоянная примесь Fe_2O_3 (до 4,7 мас.%). Вокруг самородной меди формируются каймы замещения, сложенные куприт и недиагностированными сульфидами меди. Изредка в данных каймах отмечаются обособления самородного серебра размером не более 2-3 мкм.

В измененных андезитах тытыльвеемской свиты (верховья р. Илирнейвеем, Водораздельный золоторудный узел) были установлены жилы эпидот-кальцит-пренитового состава с самородной медью. Жилы имеют четкий контакт с вмещающими породами, мощность жил достигает 2-3 см. Кальцит, видимо, кристаллизоваться первым. Для кальцита характерно четко выраженное полисинтетическое двойникование. Агрегаты пренита обрастают или секут кристаллы кальцита; в небольших полостях отмечаются расщепленные кристаллы пренита свободного роста. Для пренита типична примесь Fe_2O_3 (до 2.2. мас.%). Эпидот в виде призматических кристаллов развит на границе жил и вмещающих пород, реже он отмечается в центральной части жил в тесной ассоциации с пренитом. Кристаллы эпидота в отраженных электронах могут проявлять зональное строение, связанное с вариацией содержания железа (от 0.78 до 0.92 а.ф. Fe^{3+}).

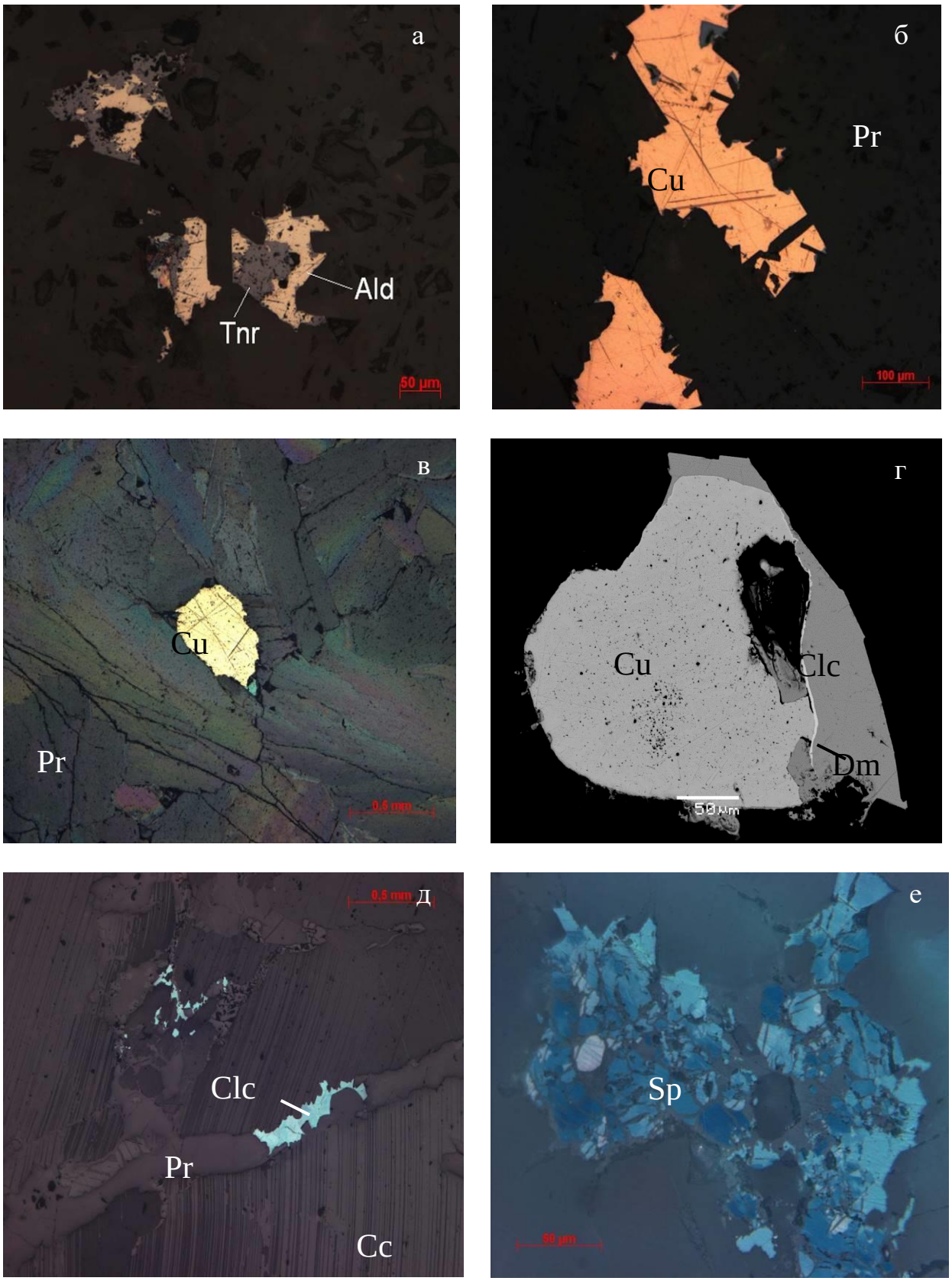


Рис. 2. Минералы меди пострудных метаморфических ассоциаций.
Fig. 2. Copper minerals from postore metamorphic assemblages.
а – альгодонит (Ald), частично замещенный теноритом (Tnr); б - самородная медь (Cu), выполняющая интерстиции между кристаллами пренита (Pr); в - самородная медь в пренитовом агрегате; г - самородная медь, окаймленная домейкитом (Dm) и халькозином (Clc); д - халькозин в пренитовых прожилках, секущих кальцитовый (Cc) агрегат; е – спионкопит (Sp) в пренит-кальцитовом агрегате. Фото а, б, в, д, е – в отраженном поляризованном свете, фото г - в отраженных электронах.

Самородная медь в эпидот-кальцит-пренитовых жилах образует изометричные или слегка удлиненные зерна размером от 50 мкм до 1 мм (рис. 2в). Для минерала типична примесь As до 3,5 мас.% (табл.1). На периферии зерен самородной меди встречено ртутистое (до 9,5 мас.% Hg) самородное серебро. Размер выделений самородного серебра не превышает 5 мкм.

Самородная медь по периферии может замещаться более поздними домейкитом и халькозином. Следует отметить, что домейкит образует тонкие (3-5 мкм) каймы только на границе самородной меди и халькозина (рис. 2г). Образование домейкита и халькозина происходит одновременно; источником As для образования домейкита является замещающаяся халькозином самородная медь. Анализы домейкита хорошо рассчитываются на формулу Cu_3As; из примесей в минерале фиксируется Ag (до 0,5 мас.%). Халькозин также образует самостоятельные ксеноморфные выделения размером до 1 мм в секущих кальцит пренитовых прожилках (рис. 2д). Химические составы домейкита и халькозина приведены в табл. 1.

Таблица 1. Химический состав минералов меди из эпидот-кальцит-пренитовых прожилков (мас.%).
Table 1. Chemical composition of copper minerals from epidote-calcite-prehnite veins (wt. %).

№	1	2	3	4	5	6	7	8
Cu	96.22	98.32	71.64	72.33	70.63	78.56	79.78	68.77
Ag	-	-	0.49	-	-	-	-	-
As	3.51	1.20	27.03	26.39	25.46	-	-	-
S	-	-	-	-	1.10	19.73	20.29	28.40
Сумма	99.73	99.52	99.16	98.72	97.19	98.29	100.07	97.17
Формульные коэффициенты								
Cu	0.970	0.990	3.021	3.055	2.993	2.003	1.995	33.547
Ag	-	-	0.012	-	-	-	-	-
As	0.030	0.010	0.967	0.945	0.915	-	-	-
S	-	-	-	-	0.092	0.997	1.005	27.453

Примечание: “Jeol” JSM-6480LV, лаборатория локальных методов исследования вещества Геологического факультета МГУ, аналитик Н.Н. Кошлякова; «-» - ниже предела обнаружения. Формульные коэффициенты для самородной меди (ан. 1-2) рассчитаны на 1 атом, для домейкита (ан. 3-5) на 4 атома, для халькозина (ан. 6-7) на 3 атома, для спионкопита (ан. 8) на 61 атом.

Наиболее поздним, возможно, гипергенным рудным минералом является спионкопит. Он формирует редкие гнезда в карбонат-пренитовых агрегатах (рис. 2е), иногда замещает по периферии выделения халькозина. Халькозин и спионкопит хорошо различаются в отраженном поляризованном свете - для халькозина характерна голубовато-серая окраска и слабовыраженная анизотропия, тогда как для спионкопита типична сильная анизотропия от синего до голубовато-серого.

Самородная медь и арсениды меди являются характерными минералами цеолитовой и пренит-пумпеллиитовой фаций метаморфизма. Классическими объектами с метаморфогенной самородной медью являются месторождениях штата Мичиган, США (Bornhorst, Barron, 2011, Brown, 2006). Формирование самородной меди (в том числе в ассициации с ртутистым самородным серебром), а также альгодонита происходило в окислительной обстановке при дифиците сульфидной серы. О повышенном окислительном потенциале свидетельствует развитие эпидота, а также пренита обогащенного примесью Fe^{3+}. Вероятным источником меди являются метаморфизуемые вмещающие породы.

В результате проведенных исследований, на территории Западной Чукотки впервые выявлены минералогические свидетельства проявления низкоградного метаморфизма цеолитовой и пренит-пумпеллиитовой фаций. Низкоградный метаморфизм пород основного и

среднего состава сопровождается зеленокаменным изменением, визуально не отличимым от пропилитизации. Главным отличием метасоматитов пропилитовой формации от метаморфитов при схожем минеральном составе является наличие зональности относительно флюидопроводников (Логинов, Русинов, 1974). Многочисленные полевые наблюдения свидетельствуют о площадном развитии зеленокаменного изменения пород без проявления какой-либо метасоматической зональности, что позволяет предположить значительный масштаб развития низкоградного метаморфизма на описываемой территории. Не исключено, что низкоградному метаморфизму подвергались уже существующие метасоматические породы (включая пропилиты) и связанные с ними рудные образования. За счет высвобождения при низкоградном метаморфизме массы кремнезема возможно формирование более поздних по отношению к рудным жильным образованиям многочисленных безрудных халцедоновых или мелко-скрытокристаллических кварцевых жил и прожилков. Это необходимо учитывать при проведении геолого-разведочных работ на данной территории.

ЛИТЕРАТУРА

Белый В.Ф. Геология Охотско-Чукотского вулканогенного пояса. Магадан: СВКНИИ ДВО РАН, 1994.

Логинов В.П., Русинов В.Л. Некоторые существенные отличия пропилитизации и регионального зеленокаменного метаморфизма в вулканогенных толщах геосинклиналей. Метасоматизм и рудообразование. М.: Наука, 1974. с. 174-183.

Bornhorst T.J., Barron R.J. Copper deposits of the western Upper Peninsula of Michigan. Geol. Soc. Amer. Field Guide, 2011, 24, P. 83-99.

Brown A.C. Genesis of native copper lodes in the Keweenaw district, northern Michigan: A hybrid evolved meteoric and metamorphogenic model. Econ. Geol., 2006. V. 101. P. 1437-1444.

Skinner B.J., Luce F.D. Stabilities and compositions of α-domeykite and algodonite. Econ. Geol., 1971, vol. 66. P. 133-139.

DIVERSITY OF HEAVY MINERALS ALONG THE KOPRIVEN AND OREHOVISHKA RIVERS AT THE VLAHINA MOUNTAIN, SW BULGARIA

GERGANA BAKALOVA

Abstract. The Kopriven river takes its sources under the peak of Yamata, runs through the northernmost parts of Vlahina mountain and reaches the Dupnitsa field where it flows into the Strouma river. The Orehovishka river is its major left tributary. The magnetic, electromagnetic and non-electromagnetic heavy mineral fractions are found in all the analyzed samples taken from the alluvial deposits of the Kopriven and Orehovishka rivers. The total amount of the three fractions in each sample shows that useful minerals can only be mined together with sand and gravel. The high content of the magnetite which belongs to the group of unstable minerals is evidence that the primary sources hadn't affected by chemical weathering before they have supplied heavy minerals in the contemporary alluvial deposits of both rivers.

Резюме. Река Копривен берет свое начало под пиком Ямата, протекает через самые северные части горы Влахина и достигает Дупницкого поля, где она впадает в реку Струма. Река Ореховишка является её основным левым притоком. Тяжелые минеральные фракции – магнитная, электромагнитная и неэлектромагнитная, обнаружены в всех исследованных проб взятых из аллювиальных отложений реки Копривен и её притока – р. Ореховишка. Общее количество трех фракций в каждой шлиховой пробе указывает на то, что полезные компоненты могут быть извлечены только попутно при разработке строительных песчано-гравийных отложений. Высокое содержание магнетита, который является неустойчивым минералом, свидетельствует о том, что коренные источники не подверглись химическому выветриванию прежде чем они питают современных аллювиальных отложения двух рек шлиховыми минералами.

The study area represents the Kopriven river and its major left tributary Orehovishka river (Fig. 1), whose catchment basins are located in the northernmost parts of Vlahina mountain. The alluvial deposits of the two rivers cover their valley bottoms, each of which is composed of a channel and floodplain terrace. The subject of this study is the distribution of the minerals belonging to the heavy fine fraction, i.e. that which remains after the separation of both the coarse fraction and the light fine fraction. The goal is to reveal certain features in the diversity of the heavy minerals in the current alluvial deposits of the study area. This is based on the data reported by Bakalov et al. (1972f). In addition, own study is done during my participation in the Simitli geological-geophysical group.

The heavy fine fraction of samples along the Kopriven river is investigated by Bakalov's team. The distance between the samples having a volume of 0.02 m^3 is 500 m (Fig, 2, 3, 4). The research carried out by the Simitli geological-geophysical group refers to samples from four prospecting shafts, which are sunk along the floodplain terrace of the Orehovishka river (Fig. 2, 3, 4), and to samples from drillholes, which are driven in the alluvium along the lower course of the Kopriven river.

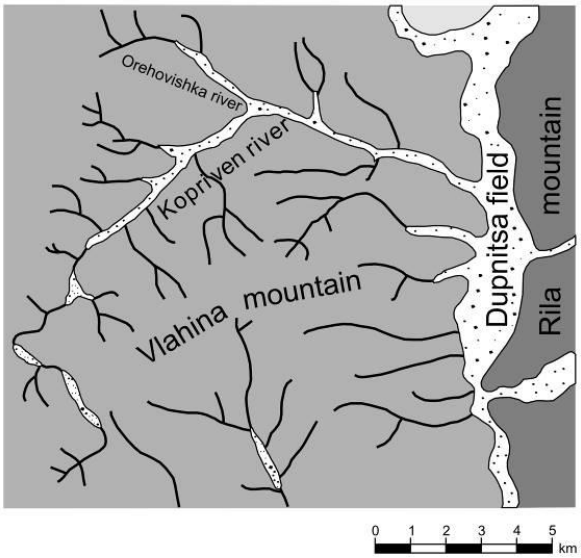


Fig. 1. Scheme of the catchment basin of the Kopriven river
Рис. 1. Схема водосборного бассейна реки Копривен

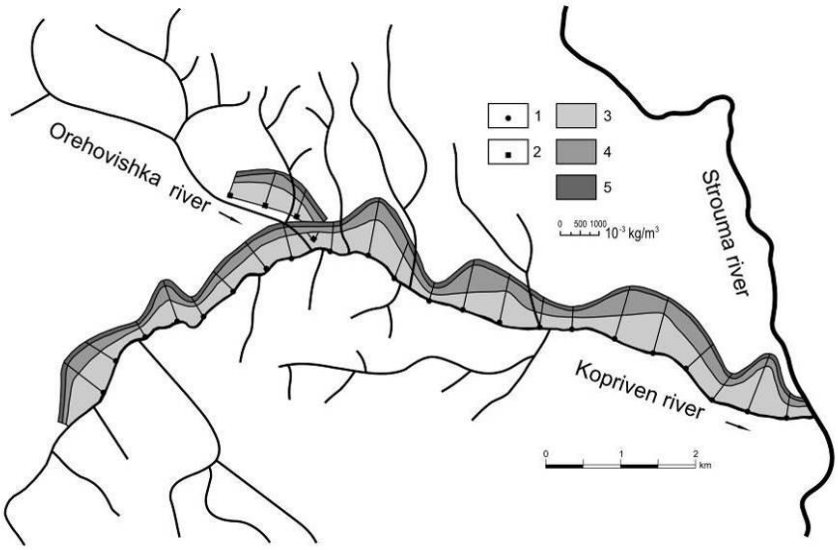


Fig. 2. Distribution and amount in [kg/m^3] of the magnetic, electromagnetic and non- electromagnetic heavy mineral fraction along the Kopriven and. Orehovishka rivers
(Bakalov et al., 1972f. with author's additions); position of a sample taken from (1-2): 1 – talweg of the Kopriven river; 2 – prospecting shafts of the Orehovishka river's flood terrace; heavy mineral fractions (3-5): 3 – magnetic one; 4 – electromagnetic one; 5 – non-electromagnetic one
Рис. 2. Распространение и количество в [kg/m^3] магнитной, электромагнитной и неэлектромагнитной тяжелой фракции вдоль реки Копривен и её притока – р. Ореховишка (Бакалов и др., 1972f. с дополнениями автора); месторасположение шлиховой пробы, взятой из (1-2): 1 – тальвега реки Копривен; 2 – шурфа вырытого в пойменной террасе реки Ореховишка; тяжелая минеральная фракция (3-5): 3 – магнитная; 4 – электромагнитная; 5 – неэлектромагнитная

As is known, the heavy fine fraction is divided into magnetic, electromagnetic and non-electromagnetic one. Examined minerals are defined as:

- major mineral: its content is >10% in the heavy faction (the magnetic, electromagnetic and non-electromagnetic one in total);
- minor mineral: its content is 1-10% in the heavy faction (the magnetic, electromagnetic and non-electromagnetic one in total);
- sporadic mineral: it is often observed as single grains in alluvial deposits.

The magnetic, electromagnetic and non-electromagnetic fraction are found in all the analyzed samples along the Kopriven and Orehovishka rivers. The magnetic heavy fraction is preponderant everywhere (Fig. 2). It is followed by the electromagnetic one. The non-electromagnetic faction is represented weakly.

The minerals ilmenite, epidote, garnet and amphibole are distributed in both the magnetic fraction and the electromagnetic fraction. The mineral rutile is present in both the magnetic fraction, and non-electromagnetic fraction. That is why these minerals are being mentioned in each of the fractions to which they belong.

M a g n e t i c f r a c t i o n. The magnetite is the major mineral because its content (Fig. 4) is about 60% on average in the heavy faction (the magnetic, electromagnetic and non-electromagnetic one in total). The ilmenite of the magnetic fraction is a minor mineral as it has an average content of about 2% in the heavy faction (the magnetic, electromagnetic and non-electromagnetic one in total). The epidote, garnet, amphibole and rutile are identified as single grains.

E l e c t r o m a g n e t i c f r a c t i o n. The ilmenite of the electromagnetic fraction is also minor in the heavy mineral fraction (the magnetic, electromagnetic and non-electromagnetic one in total). Only in 10 out of the examined samples, its content is up to 15%. In some cases, the epidote belongs to the major minerals but its content doesn't exceed 12-14% in the heavy fraction. The minerals garnet, titanite, monazite, limonite, pyroxene, chlorite and amphibole are determined as minor.

N o n-e l e c t r o m a g n e t i c f r a c t i o n. As this faction is weakly represented, all the minerals that compose it are minor and sporadic (single). The content of the zircon reaches 50-60% in the fraction and therefore this mineral is the most widespread one of all. Rutile, apatite, barite, pyrite, scheelite, galena and arsenopyrite are found, as well. Leucoxen, disthene and andalusite are observed very rarely.

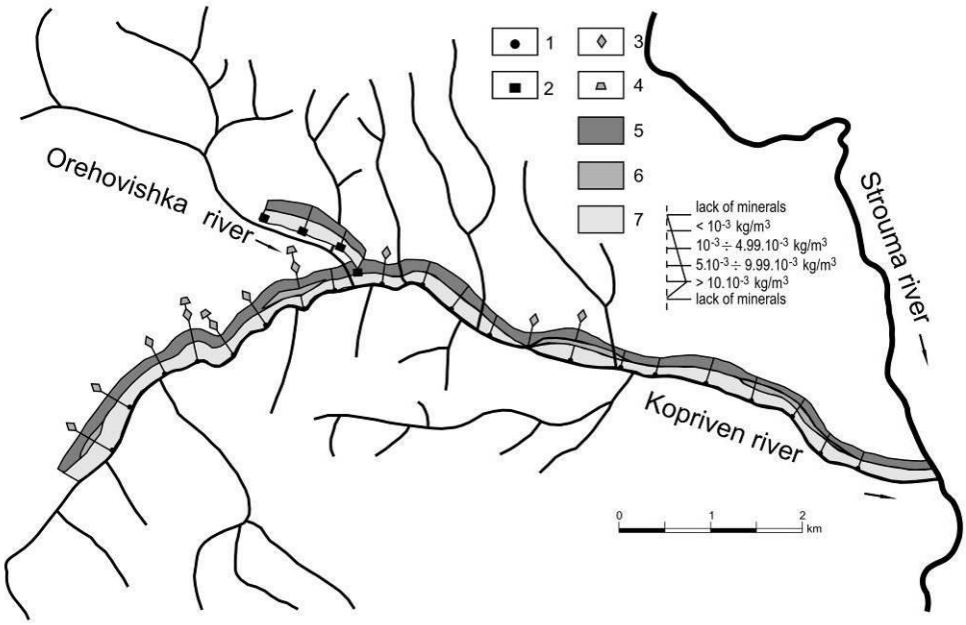


Fig. 3. Distribution and amount in [kg/m^3] of the gangue and ore minerals of the non- electromagnetic heavy fraction along the Kopriven and. Orehovishka rivers (Bakalov et al., 1972f with author's additions); position of a sample taken from (1-2): 1 – talweg of the Kopriven river; 2 – prospecting shafts of the Orehovishka river's flood terrace; widespread minerals in large quantities (3-5): 3 – barite; 4 – scheelite: 5 – pyrite; rarely occurring ore minerals in small quantities (6-7): 6 – galena; 7 – arsenopyrite

Рис. 3. Распространение и количество в [kg/m^3] жильных и рудных минералов неэлектромагнитной тяжелой фракции вдоль реки Копривен и её притока – р. Ореховишка (Бакалов и др., 1972f. с дополнениями автора); месторасположение шлиховой пробы, взятой из (1-2): 1 – тальвега реки Копривен; 2 – шурфа вырытого в пойменной террасе реки Ореховишка; редко встречающиеся рудные минералы в незначительных количествах (3-4): 3 – галенит; 3 – арсенопирит; повсеместно распространенные минералы в значительных количествах (5-7): 5 – барит; 6 – шеелит: 7 – пирит

Due to the large number of identified heavy minerals, only barite (gangue mineral) as well as pyrite, scheelite, galena and arsenopyrite (ore minerals) are showed on the map of mineral distribution (Fig. 3) because they are of practical interest. It can be seen that the barite and pyrite are found in all area, whereas the scheelite, arsenopyrite and galena are only observed in some places. Rock-forming minerals such as pyroxene, chlorite, amphibole and epidote, secondary oxidized minerals such as limonite and accessory minerals such as garnet, ilmenite, rutile, zircon, titanite, monazite, apatite are disregarded. The magnetite, which dominates over other ones, is ignored, as well.

According Momdzi (1960), the heavy minerals are divided into three groups: highly stable, moderately stable and unstable (Fig. 4). Regarding the highly stable minerals, the ilmenite, monazite and zircon are dominant. The moderately stable minerals are represented mostly by garnet and epidote. Out of the unstable minerals, the magnetite and amphibole are observed (Fig. 4). In spite of the established mineral diversity, only the content of magnetite is well above 10% in the heavy fraction. Its widespread presence in the alluvial deposits of the Kopriven and Orehovishka rivers is an indication that the accumulation of the contemporary deposits of both rivers has not preceded by intensive chemical weathering in the northernmost parts of Vlahina mountain.

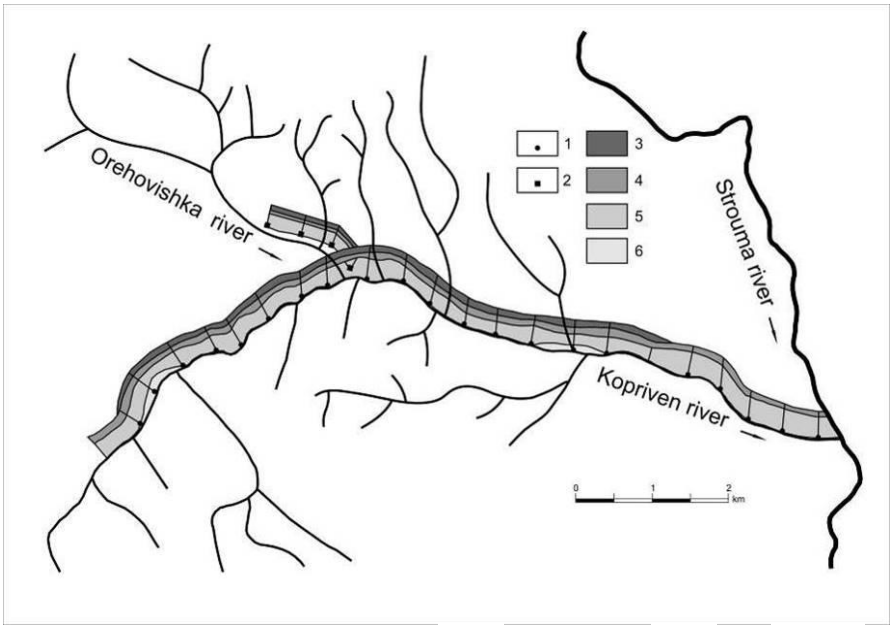


Fig. 4. Distribution and content in [%] of the highly stable, moderately stable and unstable heavy minerals along the Kopriven and. Orehovishka rivers (Bakalov et al., 1972f. with author's additions); position of a sample taken from (1-2): 1 – talweg of the Kopriven river; 2 – prospecting shafts of the Orehovishka river's flood terrace; unstable heavy minerals (3-4): 3 – magnetite; 4 – amphibole; 5 – total content of the moderately stable minerals; 6 – total content of the highly stable minerals

Рис. 4. Распространение и содержание в [%] неустойчивых, среднеустойчивых и устойчивых шлиховых минералов вдоль реки Копривен и её притока – р. Ореховишка (Бакалов и др., 1972f. с дополнениями автора); месторасположение шлиховой пробы, взятой из (1-2): 1 – тальвега реки Копривен; 2 – шурфа вырытого в пойменной террасе реки Ореховишка; неустойчивые минералы (3-4): 3 – магнетит; 4 – амфибол; 5 – сумма среднеустойчивых минералов; 6 – сумма устойчивых минералов

The result received from the examination of heavy minerals shows that the amount of magnetic, electromagnetic and non-electromagnetic fractions in each sample totals up to 1-1.5 kg/m^3 (Fig. 2). This amount reveals that the recovery of heavy minerals is economically inefficient (Krassnikov, 1959 and others). The minerals can only be mined together with sand and gravel.

REFERENCES

Bakalov, P. et al. 1972f. *Nat. Geol. Fund* (I-830)

Krassnikov, V. 1959. *Rational exploration of ore deposits.* State Geol. Tech. Publ., Moscow

Momdzi, G. 1960. Theoretical foundations and methodology of placer deposits exploration. – *Mineral resources Journal*., v. IV, State Geol. Tech. Publ., Moscow

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ РАЙОНЫ ДЛЯ ПОИСКА ПРОМЫШЛЕННЫХ U- и U-СОПУТСТВУЮЩИХ ОРУДИНЕНИЙ В БУХОВО-СЕСЛАВЦИ УРАНОВОМ РУДНОМ ПОЛЕ

ИВАН БЕДРИНОВ

Резюме. Бухово-Сеславци урановорудный район и Кремиковское железорудное поле попадают в средних частях Центрально-Балканской металлогенической зоны.

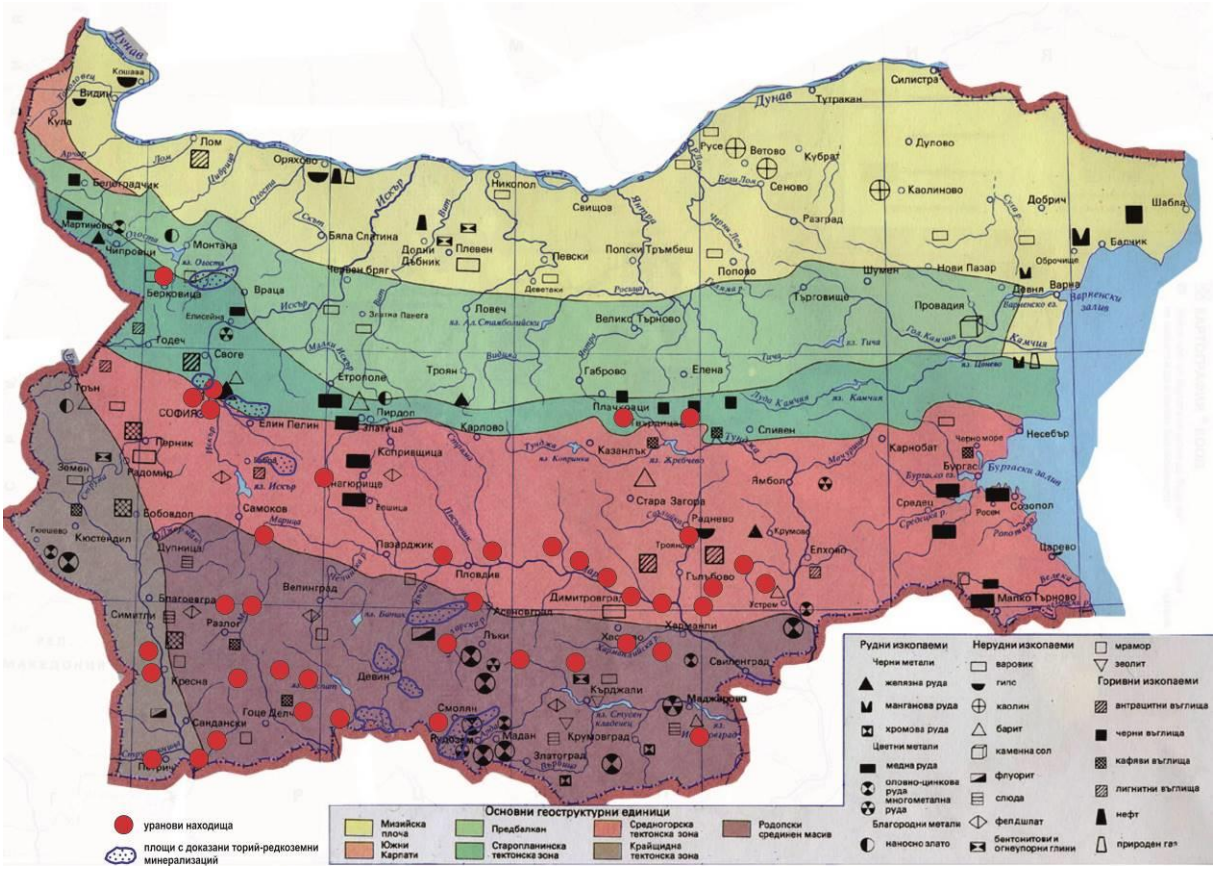
Главной рудоконтролирующей структурой является Северная полоса Софийского третичного бассейна и тектонизированные южные части Старопланинского антиклинория (вблизи сел Кремиковци, Сеславци, Бухово, Желява).

В этом районе находятся известные промышленные залежи Кремиковского железорудного и Буховского уранорудного полей.

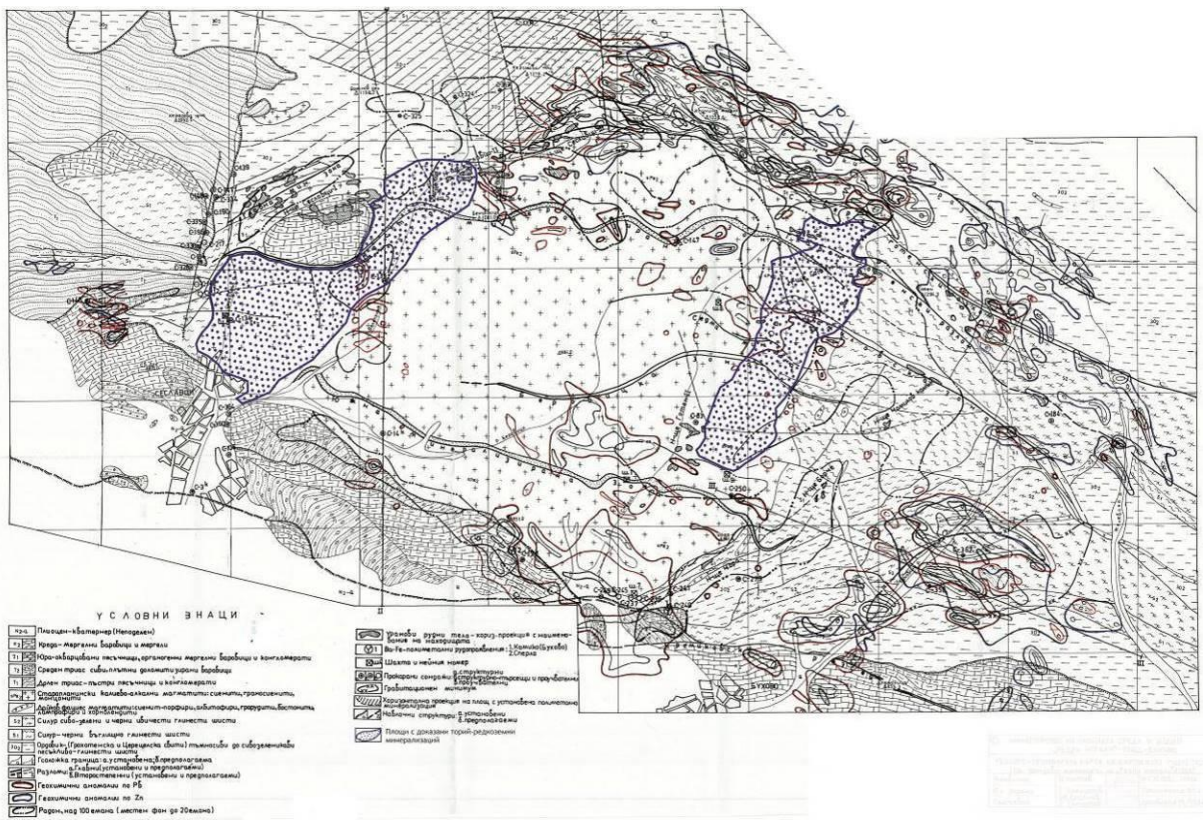
Во время детальных поисково-разведочных и добывающих работ в Бухово - Сеславском урановом рудном районе были установлены ряд интенсивных проявлений полиметаллических минерализации (порфирового типа) вулканогенно-осадочным генезисом, локализованные среди широко развитых ордовик-силурских отложений (песчаники и сланцы).

Рудная минерализация чаще всего представлена сфалеритом, пиритом, галенитом, арсенопиритом и реже халькопиритом, ковеллином, халькозином и др.

В западных частях граносиенитного интрузива и его периферических жилообразных наставках (около и к западу от села Сеславци - район Керасова чука) преобладают кварц-бостонитовые порфиры, грорудиты и диориты, которые повсеместно имеют повышенные до аномально высоких содержания тория и редкоземельных элементов группы лантаноидов.



Фиг. 1 . Карта минеральных ископаемых Болгарии с урановыми месторождениями и районами с доказанными торий-редкоземельными минерализацией



Фиг. 2. Геолого-геохимическая карта Бухово-Сеславци уранового рудного поля, М 1:25 000

На карте петысот-тысячного мащаба (Фиг.1) нанесены промышленых месторождений полезных ископаемых Болгарий в т.ч. U и Th-TR.

На фоне основных геоструктурных и металогенических зон отмечены урановых месторождений и част районов на которых при поисковых сёмках и радиогеологических исследований былы установлены контрастные ториевы аномалий и редкоземельные минерализации и орудинения.

- СЗ части Котеновци-Костенци; Свидня-Кремиковци-Бухово; Белица
- ЦРРР – Наречен, Смилян, Влахово-Тикале и др.

Как премер этых районов расмотрен Бухово-Кремиковский уран-железорудны район.

На Фиг.2 „Геолого-геохимеческая карта Бухово-Сеслявци урановое рудное поле“, М 1:25 000 на геологической основе нанесены резултатов детаильных пойсково-разведочных работь.

Бухово-Сеславци урановорудный район и Кремиковское железо-рудное поле попадают в средних частях Централь-но-Балканской металло-генической зоны. Фиг. 1. ~ 20 километров северовозточно гор. Софий.

Главной рудоконтролирующей структурой является Северная полоса Софийского третичного бассейна и тектонизированные южные части Старопланинского антиклинория (вблизи сел Кремиковци, Сеславци, Бухово, Желява) - Фиг. 2.

В этом районе находятся известные промышленные залежи Кремиковского железорудного и Буховского уранорудного полей.

Во время детальных поисково-разведочных и добывающих работ в Бухово – Сеславском урановом рудном районе были установлены ряд интенсивных проявлений полиметаллических минерализации (порфирового типа) вулканогенно-осадочным генезисом, локализованные среди широко развитых ордовик-силурских отложений (песчаники и сланцы).

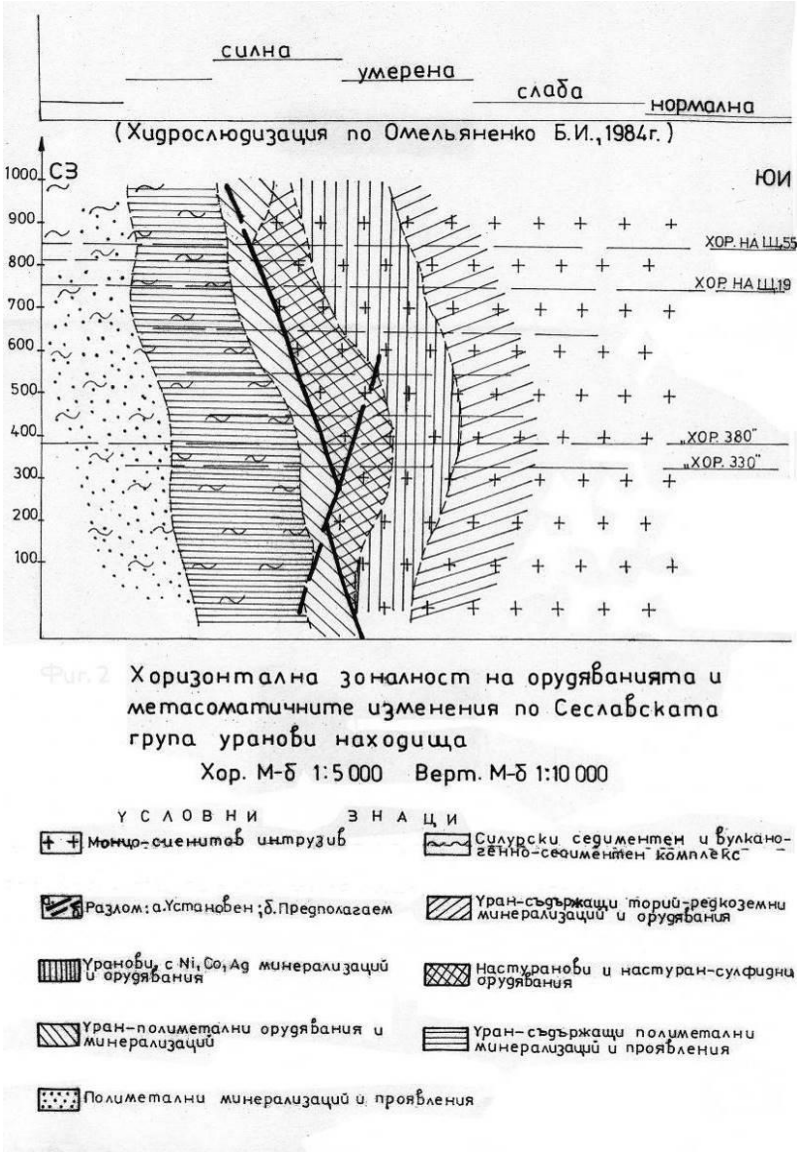
Рудная минерализация чаще всего представлена сфалеритом, пиритом, галенитом, арсенопиритом и реже халькопиритом, ковеллином, халькозином и др.

В западных частях граносиенитного интрузива (Фиг. 2.) С-СИ от Сеславци в его периферических жилообразных наставках преобладают кварц-бостонитовые порфиры, гро-

рудиты и диориты, которые повсеместно имеют повышенные до аномально высоких содержания тория и редкоземельных элементов группы лантаноидов. ~ 50 % сумерное содержание.

Бухово-Сеславский рудный район по площади составляет окола 50 км2 и в тектоническом отношении попадает в переходной зоне между Балканской и Средногорской региональных структур, в пределах Буховско-Кремиковском разломном пучке, который ограничивает с севера Софийский антиклинорий (Фиг. 1 и 2).

В связи с промишленной оценкой серебряно-железной минерализаций и оруденения по восточной части Кремиковского рудного поля (пл. „Керасова чука“) и уранового оруденения Бухово-Сеславского района, територия била подвергнута детайльным радиогеологической, структурно-геофизическом, и металлогенические изследованием в М 1:100 000 до 1:10 000 (и в отделных участках - и до 1:2000 и 1:1000).



Фиг. 3. Горизонтальная зональность оруденений и метасоматические изменения в Сеславской группе урановых месторождений хор. М 1:5000 и верт. М 1:10000

Большая часть геологов работавшых в районе определяют рудоносные породы по возрасту следующим образом:

- ПАЛЕОЗОЙСКИЕ (Ордовик (О) – Силурийские (Si)), представленные аргилитами, фиолиттами, песчанно-глинестые и углисто-глинестые сланцы среди которых внедрилас

Бухово-Сеславская сиенит-монцонитовая интрузия с предполагаемым верхнодевонского – нижне докамбрийской возрасти. (Фиг. 2 и 3).

Рудние минерализации в районе относятся к следующим рудообразовательным этапом, произходящых в Каледонь-ской, Герцинской и Альпийской эпохах.

- РАННОПАЛЕОЗОЙСКИЙ - полиметалический (передурановой);
- ПОЗДНОПАЛЕОЗОЙСКОЙ - (уран-ториевый и торий-рекоземельный)– (сульфидный гедротермальный подэтап);
- РАННОМЕЗОЗОЙСКИЙ (Триас-Юра) - барий-желязо-полиметал-личкый (серебро-носный);
- СРЕДНОАЛЬПИЙСКИЙ (Креда) – полиметалличский
- ЭКЗОГЕННЫЙ.

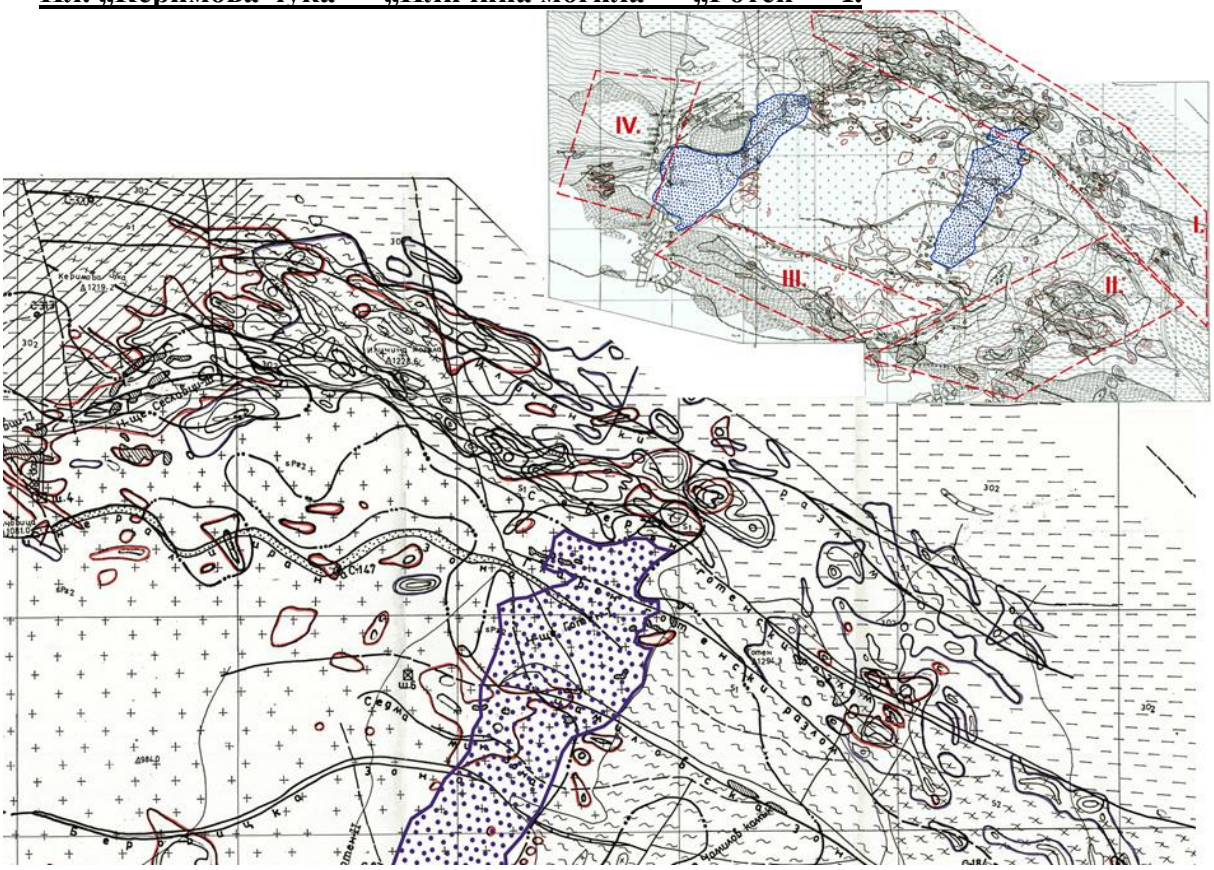
Буховская интрузия имеет сложное литофациальное строение (Фиг. 2 и 3). С востока к западу, большая часть исследователей отмечают постепенный переход от граносиенита к монцосиениту, сиенита и аплити до кварц-бостонит-порфиры, диориты и грорудиты.

Уран содержащие торий-рекоземельные (Th-TR) минераллизацыи характеризуют внутренние (центральные) и западные периферные (жильные, дайковые фации) участки интрузии.

Собственно урановые и уран-сульфидные руды контролируются тектоническим контоктом между интрузией и O - Si сланцами (эндоконтактные участьки) в северозападных, северных и восточных участках рудного поля (Фиг. 2 и 3).

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПЛОЩАДИ ДЛЯ ВОЗМОЖНОГО ОБНАРУЖЕНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ЗАЛЕЖЕЙ ПОЛЛИМЕТАЛЛИЧЕСКЫХ РУД

Пл. „Керимова чука“ – „Иличина могила“ – „Готен“ – I.



Фиг. 4. Площадь „Керимова чука“ – „Иличина могила“ – „Готен“

Група геохимечиских анномалии по Pb и Zn в северной, северовосточной и восточной части Буховского ураново рудного поля составляет около 6 км^2 и охватывеат O –Si сланцы, слагающые экзоконтактную тектонизированную поллосу между „Иллическым“ и северным – „Готенскым“ разломмами.

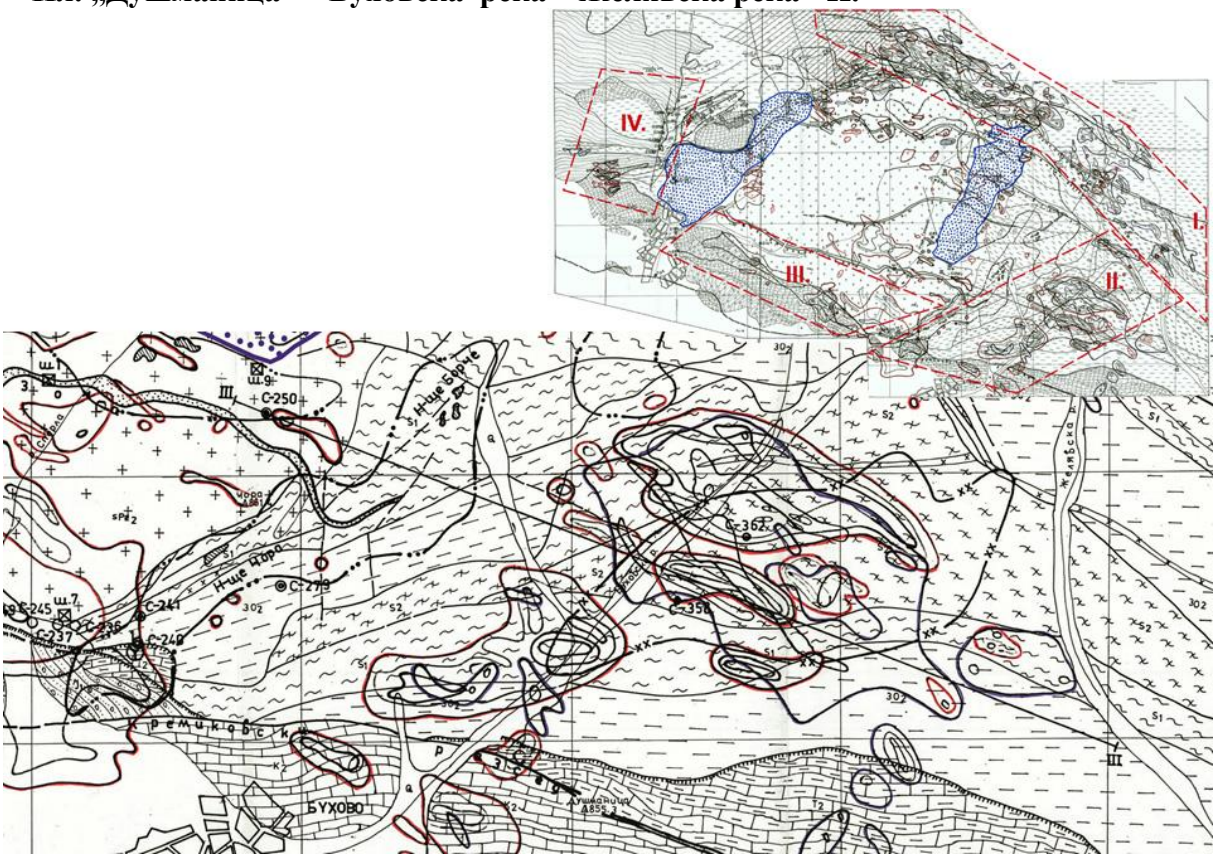
Анномальные по свенец площады с размерами 3000 х 300 метра, линейно вытянуты в З-СЗ направленныи, паралелльно разрывным структурам.

Аномалий по Zn имеют размеры от 500х100 до 2700 х 500 м., причём очень часто в плане совпадают с свынцовымы анномалльями.

Контакт между сланцами и монцонитовой интрузией в районе „Илличинскои могилы“ крутой, с наклоном на ЮВ под углами 70-80° (Фиг.3). Тектонизированная полоса по данным горно-разведочных выработках на горизонтах 830, 750, 380, 330 мощностю до 350-400 м. вмещает настуран-сульфидная, гидротермальная минерализация мощность до 100 м. С развитие на глубину до 1000 м. (Фиг.2 и 2.а).

Полиметталичаская минерализация развита на глубину свише 1000 м.

Пл. „Душманица“ – Буховска река – Желявска река - II.



Фиг. 5. Площадь „Душманица“ – Буховска река – Желявска река

Анномальная площад включает долину Буховский реки (СВ от города Бухово) до „Чамиловской зоны“ и р. Желявской. К запад-северозападу от р. Буховской разполложены урановые месторождения „Чора“, „Борче“ и „Чамилов камень“.

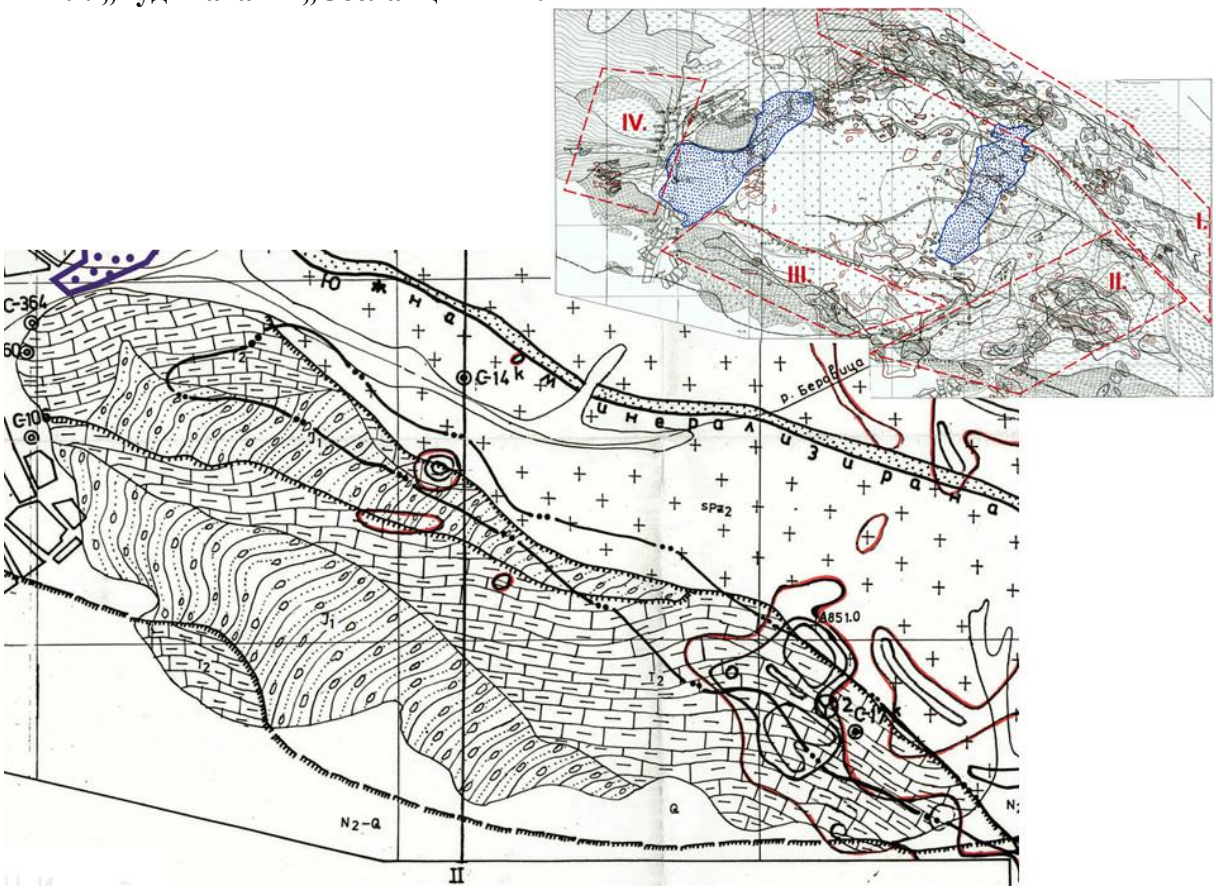
Урановые минерализации выявлены при бурении скважин 231 + 233 и др. Расспо-лложеные в „Борченско“ – „Чорской“ рудной зоны и развитые в доль контакта интрузии с O – Si отложениями. В скважине 233 открьта богатая минераллизация моллибденита, галле-нита, клейофана, пирита, халькопирита, карбонатов окварцеваные, серебра – до 120 гр/т., золото – до 0,24 гр/т.

Поллиметаллические анномаллии по Pb-Zn-Cu, по данным метталлометрической съёмке на поверхности (Габровска, 1961 г. XXIII – 891 Нац. Геоф. и Габровска, 1969 XXIII – 900 Нац. Геоф.) в М 1:2000 располагаются польностю в рамках O – Si сланцев.

По форме анномаллии – линейные, преимуществено вытянутые в субширотном и СЗ – ЮВ направлениях. Размеры анномалии по Pb меняются в границах от 300 х 50 до 900 х 300 м. Содержания изогипс варируют в пределах от 0,006 до над 0,06% (содержания над 0,06% превышают местныи геохимическии фон высше 60 раз).

Zn – аномалли, в общих чертах, совпадают с Pb- аномалиями. Их размеры варируют от 250 х 150 до 1600 х 700 м. Асобое внимание заслуживают группы анномаллий на западных склонах долины Желявской реки, расположенные СЗ от с. Желява, где по данным шлиховой съёмки доказано наличие россипного золота, чешуичатых форм.

Пл. „Рудината“ – „Сеславци“ - III.



Фиг. 6. Площадь „Рудината“ – „Сеславци“

Площадь включает югозападную околоконтактную полосу Бухово-Сеславской интрузии с надвиговыми блоками среднетриаских доломитизированных известняков, юрских конгломератов, доломитов, песчаников и органогенных известняков.

Надвиговые зоны показывают З-СЗ простирание и в ЮВ фланге достигают „Буховско-Кремиковского разломного пучка“. В некаторых скважинах установлена Ba-Fe-поллиметаллическая (кремиковский тип) минерализация.

Геохимическая (металлометрическая) аномаллия по свинец изометрическая по форме, слабо вытянутая в СЗ направлений на растояние 1-2 км^2.

З-СЗ части анномалий перикривают почти полностью кариер для добычи строительных маттериаллов (карьер „Рудината“). На восточном краю карьера пробурена поисково разведочная скважина 17-К. (Фиг. 2.г.). По керну скважины, при геологической документаций и опробование для лабораторных исследовании, установленны 4 рудных интервалов:

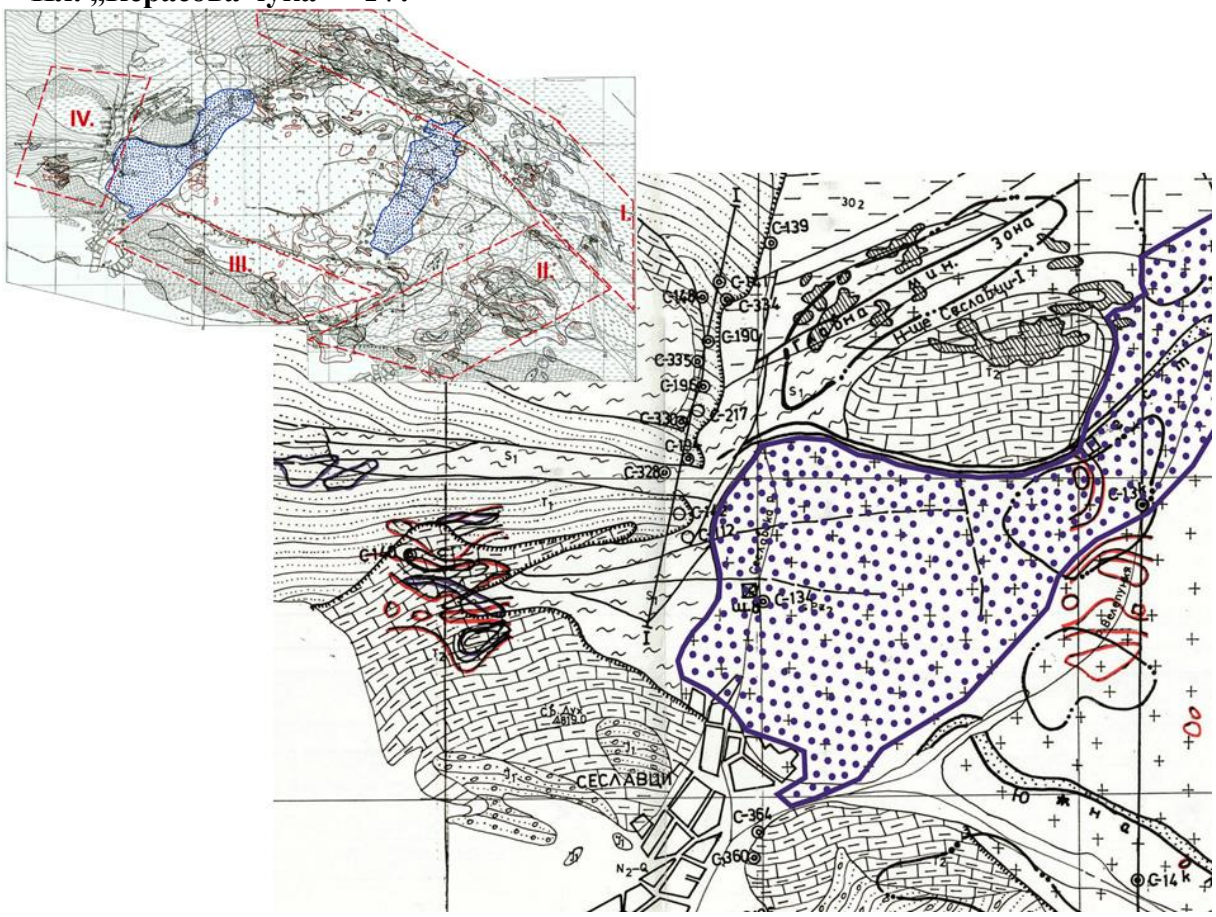
Первый – на глубине – 10-60 м. – при содержаний Pb 7,8 % (в единичных пробах до 70%); содержание Zn – над 3,5%;

Второй – на глубине 150-170 м. – при содержаний Pb до 1 % и Zn – над 3,5%;

Третой – на глубине около 240 м.; Pb - 2 % и Zn > 3,5%;

Четвертой – от 560 до 640 м. (на забое скважины установлена обильной минерализаций среди O – Si отложении) Pb от 2 до 5 % и Zn > 3,5%.

Пл. „Керасова чука“ – IV.



Фиг. 7. Площадь „Керасова чука“

Площадь расположена С-СЗ от селении Сеславци и Кремиковци. На поверхности площадь была подвергнута геологическому картированию неоднократно в М 1:25000 – 1:2000 и геохимической сьёмкой для поисков железных руд, а с приминением радиогеологиских, структурно-геофизических и радиогеохимических методов – для поисков уроновой минерализации.

Поллиметалыческие минерализации галенита и сфалерита и реже галкопирита, галкозин, борнит-амонита и редкие микрокристаллические зерна Au и Ag, как правило локализованны в O-Si глинисто-песчаниковых и углистых сланцах, реже кварцитах.

В пределах площады пройдены Государственной фирмой „Редкие метталы“ 7 структурно-поисковых скважин с глубиной до 722 м. Установленые скважинами поллиметаллические минераллизации польностю сосредоточены в O - Si отложениях.

Почти во всех скважинах в экзоконтактной зоне тектонозированного контакта с интрузией были пересечены дайкообрзные тела сиенит-порфиров, бостонитов, грорудитов и другие с мощностью до 25-30 м. и изменчивое погружение (15-50°) на З-ЮЗ. Сланцы в зоне контактов с дайками, как правило тектонически напряжонные – тресщиноватые, раздробленные до брекчированные, местами со слабой гидрослюдизацией.

Жильные породы повсеместно содержают в повишенном порядке торий и редких земель (сумарном содержание лантиноидов до 50 %).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключений следует подчеркнуть, что O – Si полиметаллическые минерализации и возможно промышленные залежи на торыевых и торий-редкоземелных эллементов в Бухово-Сеславском районе до настоящего года не были предметом изучения и промышленной оценки.

По данным в Национаном геофонде, радиогеологическые отчеты (доклады), содержащые резултаты проведеных поисково- разведочных работ в системе бывшей Государственой фермы „Редкие металы“, на данном этапе возможные прогнозные ресурси в районе следующые:

Пл. „Керасова чука“ – Pb, Zn, Cu, Mo – около 150 000 т.; Fe+Ba+ Ag – около 50 000 т.; Au – 1 до 5 т.; Σ TR – около 100 000 т.

Пл. „Баланов дел“ (север) и „Готен“-Желявска река (изт.) - Pb – около 75 000 т. ; Zn – 50 000 т.; Cu – 1500-2000 т.; благородные и редкre метталы (Ag, Au, Mo, W и др.) – около 15000 т.; ΣTR –100 000 – 200 000 т.

SOME ASPECTS OF THE MINERAL DIVERSITY AND GEOPARKS
OF FUJIAN PROVINCE, CHINA

KEVIN WALSH

23 Bridgewater Grange, Preston Brook, WA7 3AL England Formerly of Department of Foreign Affairs, Wuyi University, Wuyishan, Fujian, China

Abstract. Three minerals were first found and named after localities in Fujian Province: chiluite, minjiangite and nanpingite,. The locality where nanpingite was discovered is also the type and sole locality of strontiohurlbutite. Beautiful specimens of spessartine are known from Wushan mine, near Tongbei in granitic pegmatites. Shoushan stone is a popular material for carving obtained from a quarry and mine close to Fuzhou. Ningde Geopark covers a large area of miarolitic granite, of Caledonian age. The park authorities have strongly promoted geological conservation and education. Yulong silver mine, close to Wuyishan, has been preserved as a tourist attraction. Silver was obtained from galena by cupellation, a metallurgical process developed in ancient China.

Резюме. Три минерала были впервые обнаружены в провинции Фуцзянь и названы в честь её местностей: хилуит, минджангит и нанпингит. Знамениты красивые образцы спессартина из гранитных пегматитов из шахты Ушань, недалеко от Тунгбэй. Шушанский камень является популярным материалом для резьбы, добываемым из карьера и шахты близ Фучжоу. Геопарк Ниндэ занимает большую площадь поля миаролитовых гранитов каледонской эпохи. Власти парка активно содействуют сохранению геологического памятника и геологическому просвещению. Серебряная шахта Юлонг, недалеко от Вуйшаня, сохранена для привлечения туристов. Серебро добывалось из галенита путем купелирования-металлургического процесса, разработанного в древнем Китае.

Introduction

This paper examines the type mineralogy of Fujian province in China, the province's exceptional minerals, its geoparks and a historical mining site. Fujian is a mountainous province in southeast China, with a rich economy (Zhang, 2016, BRICS, 2017) based on agriculture (notably oolong tea), trade and manufacturing. Fujian has a complex geological history, with rocks as old as the Ediacaran, 1800 Ma. The province is on the Cathaysian block, part of the South China Block, formed after several orogenies (Zhang and He, 2002). There are abundant minerals, especially metallogenic ores formed during the Yanganian (190-180 Ma).

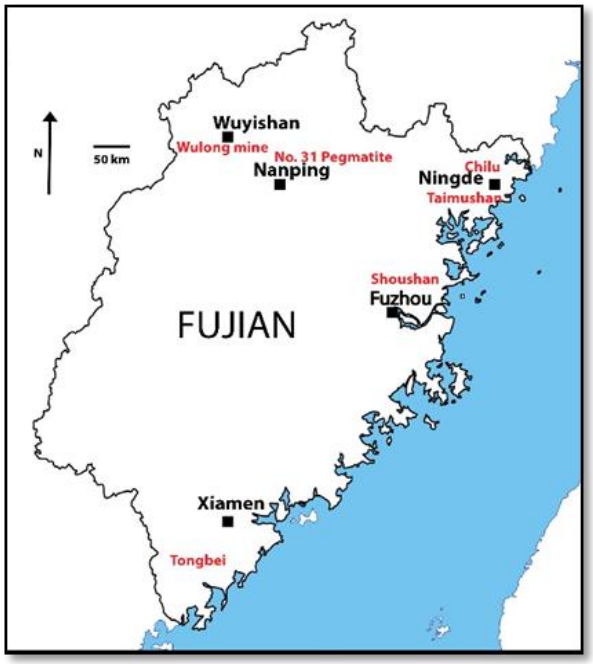


Fig. 1 Map of Fujian showing important localities
Фиг. 1 Карта пров. Фуцзянь. Показаны самые важные месторождения

Type Mineralogy of Fujian Province

1.Chiluite

Chiluite is only known from a molydenum deposit called Chilu, about 40 km north of Ningde. The closest habitation is a hamlet called Dalincun, literally 'big forest village', which adequately describes the topography of the locality. First described by Yang et al. (1990), chiluite was analysed by electron microprobe, X-ray diffraction and differential thermal analysis. The mineral is a bismuth-tellurium-molybdenum oxide of formula Bi_6TeMoO_{21}. It is a yellow, plumose mineral associated with molybdenite, bismuthinite, ferrimolybdite, koechlinite, joséite and pyrite. Grain size is generally 10-20 µm and up to 43 µm. It occurs as replacement rims on joséite and koechlinite as well as isolated grains in bismuthinite (Yang et al., 1989). The mineral has been synthesised (Deng and Yang, 1990).

2. Minjiangite

Minjiangite (Rao et al., 2015) is named after the Minjiang river which flows from Nanping to Fuzhou and the South China Sea. It is found at a single locality: No. 31 pegmatite in the Xifeng mine, close to Xiyuantou, 8km NW of the city of Nanping. The locality is also the type locality of nanpingite and strontiohurlbutite. Minjiangite has only been found as tiny grains, of 5 to 200 µm in fractures in montebrasite crystals, in Zone IV of the pegmatite. Due to this small grain size the new mineral's properties were largely obtained from a synthetic equivalent (Bo et al., 2014).

Minjiangite is a barium beryllium phosphate of formula $BaBe_2(PO_4)_2$, which occurs as white crystals (Rao et al., 2014). The Xifeng pegmatite is one of about 500 pegmatite veins around Nanping and is dated at 387 Ma by LA-ICPMS of columbite-(Fe) and zircon (Yong et al., 2017). It is an LCT (Li-Cs-Ta) pegmatite derived from peraluminous S-type granites, and has been mined for Nb-Ta. Minjiangite is associated with montebrasite, quartz, muscovite, hydroxyapatite and palermoite, and numerous phosphate minerals, including strontiohurlbutite. (Rao et al., 2011, 2014). It was formed by the hydrothermal alteration of montebrasite by Ba-rich fluids (Rao et al., 2017).

3.Strontiohurlbutite

This mineral occurs as another secondary phosphate mineral in zones I, II and IV of the No. 31 pegmatite body (Rao et al., 2014). It has the formula $SrBe_2(PO_4)_2$ and takes the form of small light-blue crystals of size 5µm to 1.5mm. Associated minerals include quartz, muscovite, beryl, hurlbutite, hydroxylherderite, apatite and phenakite (Rao et al., 2011). It was formed by late-stage alteration of beryl by P- and Sr-rich hydrothermal fluids (Rao et al., 2014).

4.Nanpingite

Nanpingite was first described from the No. 31 pegmatite, north of the city it is named for (Yang et al.,1988), but it is now known from six to eight localities worldwide (Mindat, 2017), including the V.I. Lenin Ilmen Mineralogical Reserve in Chelyabinsk, Russia (Gubko and Levtsova, 2009). Nanpingite is a 2:1 dioctahedral white mica, with Cs as the interlayer cation (Ni and Hughes, 1996). It superficially resembles muscovite and occurs in a pegmatite at the type locality, in association with muscovite, quartz, albite, spodumene, tantalite-columbite and phosphate minerals: strontiohurlbutite, hurlbutite, apatites, minjiangite, triphyllite, palermoite, anapaite, monazite, xenotime and 20 others (Rao et al., 2017). It crystallised from late-stage Cs-PO_4-Nb/Ta-Sn-Li-Be rich fluids that had post-magmatic circulation systems (Rao et al., 2017 in press). The pegmatite veins were intruded into Proterozoic (later than 800 Ma) basement rocks of the South China Block and were emplaced at 387 Ma. They were derived from Palaeoproterozoic sedimentary rocks (Rao et al., 2017).

Exceptional Minerals of Fujian Province

1.Minerals of the Wuhan Pluton

Late Cretaceous aluminous A-type granites are found throughout Zhejiang and Fujian provinces in a belt trending north-east south-west and associated with the Changle-Nan'ao fault (Qiu et al, 2004). A more aluminous type is found in the south, in four granite plutons, including the Wushan pluton. This sub-type is known as the AA type and typically has Al_2O_3 > 12%, alumina saturation index >0.95 and is metaluminous. The age range for the Wushan granite is between 92 and 86 Ma (Zhao et al., 2015), or 91 Ma (Li et al., 2014).

Excess aluminium in metaluminous rocks results in crystallisation of aluminium-rich minerals (e.g., Best, 2003) and this is demonstrated spectacularly in the spessartines found in the Wuhan pluton (Ottens, 2003, 2005). Crystallisation of pegmatite host-rocks took place at 505 - 532°C (Gao and Ding, 2011). Spessartine occurs as small (mainly up to 5 mm) euhedral pale to dark orange crystals (Fig. 2) and is found close to the hill Wushan, next to the village of Tongbei, 10km NW of Yunxiao and also at Yunling, 20 km to the NNE. The houses in Tongbei are built of granite, in which are miarolitic pegmatite veins (Jacobson, 2013). The dominant form of spessartine is a trapezohedron modified by a dodecahedron. The composition is an almost pure spessartine. Striated crystals are common. Tongbei mine ceased production in 2016 (pers. comm. Shen Hong Tau, Wuhan University of Technology).

Associated minerals (Ottens, 2005) at Tongbei and Yunling are orthoclase, smoky quartz, pyrite, helvite, micas, beryl and hyalite opal, or opal-AN of Graetsch, 1994 (Götze, 2010). In addition, fluorite is more common at Yunling (Jacobson, 2013). Helvine occurs as yellow, pseudo-octahedral crystals, on either smoky quartz or feldspar. It is of a genthelvite composition, determined by EDS (Shen, pers. comm.). There is an excellent photograph of a 10mm crystal by Martin Slama at https://www.mindat.org/photo-778689.html.

Fig. 2 Crystals of spessartine on orthoclase, Tongbei. Specimen 5 cm across.
Фиг. 2 Кристаллы спессартина на ортоклазе, Тунгбэй. Образец 5 см в поперечнике.

1.Shoushan Stone

Carved nephrite jade has been a sought-after artefact in China since the Neolithic (Liu, 2003), and carved Shoushan stone is a similar prestige product. The Shoushan area, a few kilometres north of Fuzhou, is a National Mining Park, one of only two in Fujian, the other being the epithermal

copper-gold deposit (Zhang et al, 1991) in the Shanghang-Zijinshan National Mining Park, with Zijnshan gold mine the largest in the country (BRICS, 2017).

Shoushan stone is composed of a number of different minerals: Dickite ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) (Zhang and Shen, 2007), Pyrophyllite ($Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$) (Yang et al., 1993), Kaolin ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$), Illite ($(K,H)Al_2[(OH)_2Si_3AlO_{10}]$), Dickite-Nacrite ($Al_2Si_2O5(OH)_4$), Dickite-Kaolin and Illite-Pyrophyllite (Li, 2005, Jiang, 2011). The enclosing rock type has been called agalmatolite (Wu and Cui, 1999) or larderite (Dong and Du, 2017) and raw examples of it have fetched very high prices (Anon, 2017). It was formed by the hydrothermal alteration of acid igneous rocks. The most expensive form of Shoushan stone is called Tianhuang stone, and has been dated at 133 Ma (Zou et al., 2010). It is composed of dickite or nacrite (Chen et al.,2016)

Chinese Geoparks

China had 27 UNESCO Global Geoparks and 140 national geoparks up to 2011 (Zhizhong et al., 2015), 29 global and 213 national by 2013 (Ren et al., 2013) and now 35 global and 225 national (UNESCO, 2017). Seventy percent of the geoparks in China are for geomorphological features, whilst there are far fewer for the other groups: palaeontology, geological structures, water landscapes, environmental geoheritage landscapes and least of all mineral and ore deposits (Fig 3, Wang et al., 2014, Zhizhong, 2015). The four features fundamental to a UNESCO Global Geopark are that is a geological heritage of international value, is well-managed and constituted, promotes local economic growth through geotourism and cooperates with other local, national and international geoparks (UNESCO, 2017).

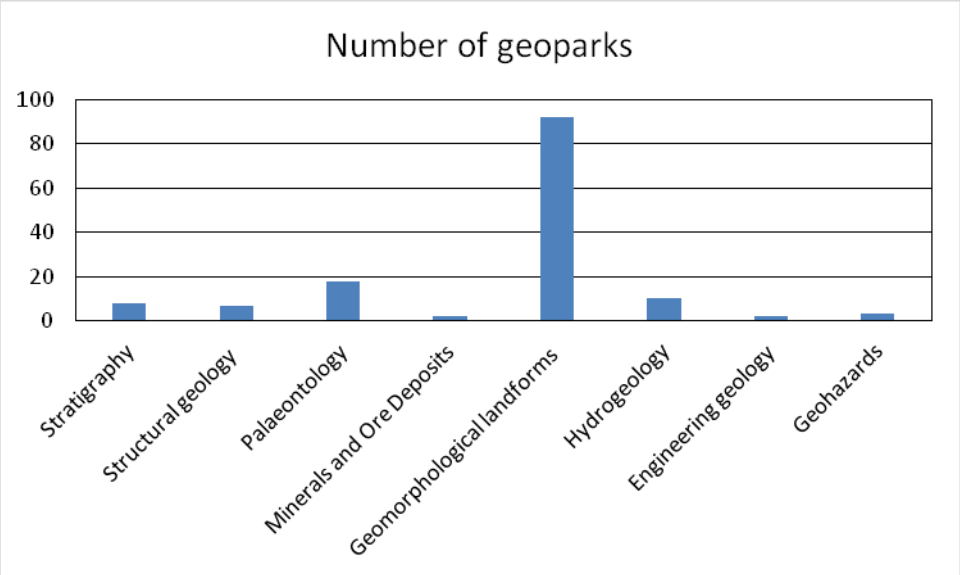


Fig 3. Number of different geoparks in China (2015)
Фиг. 3. Количество различных геопарков в Китае (2015 г.)

In Fujian there are fourteen geoparks (BRICS, 2017), namely Zhangzhou Littoral Volcanic Landforms, Dajinhu, Jinjiang-Shenhuwan, Fuding-Taimushan, Ninghua-Tian'edong Cave System, Dehua-Shiniushan, Pingnan-Baishuiyang, Yong'an , Liancheng-Guanzhishan, Baiyunshan, Pinghe-Lingtongshan, Zhenghe-Fozishan, Qingliu Hot Springs and Sanming-Jiaoye (Wikipedia, 2017).

Fuding-Taimushan Geopark, designated in 2015, became the Ningde UNESCO Global Geopark in 2015, and covers an area of 2660 km^2 (Ningde Global Geopark, 2017). It is famous for its beautiful scenery of high granite peaks in a variety of geomorphological shapes (Liang and Wen, 2011). The granite is, unusually, of a miarolitic variety with miarolitic cavities from centimetre size to several metres. These form tourist attractions as well as hiking amongst the granite peaks. The cavities contain only a simple suite of quartz and feldspar crystals (Liang et al., 2014). Fuding 福鼎, meaning ‘wok’, is a hemispherical granite mountain in the north of the park, an area famous for its

white tea. Spectacular miarolitic granites are also known from Shandong province a few hundred kilometres north of Fujian (Song et al., 2015).

The Ningde UNESCO Global Geopark has a geological museum and actively promotes earth science education within the community and outside, for example holding a Propaganda Week for the Popularization of Geological Science in 2013, with the cooperation of the national Department of Propaganda (Ningde Global Geopark, 2009, 2014).

The Silver Mines of Yulong Valley, Wuyishan

Yulong mine is situated about 1 km SE of Tangjiao in Xingcun town, about 30 km SE of Wuyishan city, the centre of the Wuyishan World Heritage Site. The mine itself, consisting of ten connected holes, is a protected preserved ancient site with information boards and a small curio shop. The mine has been worked since the Ming dynasty (1368-1644), and in the year 1490 produced 55 kg of silver. It ceased production under Emperor Hongzhi (1487-1505) due to exhaustion of the ore and cheaper foreign imported silver. The deposit is a hydrothermal sulphide deposit, principally galena, in a N-S fault zone separating Mesozoic Nanshang formation granulites from Jurassic calcareous sediments of the Lishan formation. [pers. comm. Lan Li Hua, Wuyi University]. Both gold and silver ores are believed to have formed during the Proterozoic and developed during the Yanshanian period (190-180 Ma), within the South China Fold Belt (Pirajno and Baras, 2002).

Silver production has a long history in China (Wu et al., 1993), stretching back to perhaps the 7th century at Baojia, Jiangxi province, adjacent to Fujian (Liu et al., 2015). Sulphide ore is processed in two stages, first roasting to produce a metal oxide mix, and then cupellation to reduce this mix to pure silver. The ore was usually processed away from the mine site (Liu et al., 2015) and no processing facilities have been found at Wulong.

REFERENCES

Anon. 2012. Largest white larderite sells for sky-high price of RMB392m in Xiamen. What's on in Xiamen 2 Oct 2012 (updated)

Best, MG. 2003. Igneous and Metamorphic Petrology. 2nd edition. Blackwell Science Ltd., Oxford.

Brics. 2017. Fujian Province. Brics 2017 China. https://brics2017.org/English/AboutFujian/fujian/ Accessed 20th September 2017.

Bo FD, Hatert F and Baijot M. 2014. Crystal chemistry of synthetic M2+Be2P2O8 (M2+ = Ca, Sr, Pb, Ba) beryllophosphates. Canadian Mineralogist 52, 337-350

Chen A, Lu Y and Ng Y. 2015. The Principles of Geotourism Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Chen C-H, Lin W, Lu H-Y, Lee C-Y, Tien J-L and Lai Y-H. 2000. Cretaceous fractionated I-type granitoids and metaluminous A-type granites in SE China: the Late Yanshanian post-orogenic magmatism. The 4th Hutton Symposium on the Origin of Granites and Related Rocks, Bernard Barbarin, William Edryd Stephens, Bernard Bonin, Jean-Luc Bouchez, David Barrie Clarke, Michel Cuney, Hervé Martin. Transactions of the Royal Society of Edinburgh: Earth Sciences, 91, 195-205.

Chen T, Liu Y-G, Wu D and Xu W-J. 2016. Spectra and Mineralogy Study on Black Tianhuang and Kengtou Stone from Shoushan, Fujian Province. Spectroscopy and Spectral Analysis 36(11) 3693-3697.

Deng MX and Yang, XZ. 1990. Bi6Te2Mo2O21 A new synthetic crystal and its physical properties. Journal of Synthetic Crystals 19 (1) [In Chinese, English abstract]

Gao JF and Ding TP. 2011. Silicon and oxygen isotopic composition of miarolitic cavity granites and garnet-bearing pegmatites in Yunxiao, Fujian province. Geological Review 57(5), 670-674.

Götze HJ. 2010. Origin, Mineralogy, Nomenclature and Provenance of Silica and SiO_2 Rocks A KOVAKŐZETEK EREDETE, TERMINOLÓGIÁJA ÉS SZÁRMAZÁSI, Archeometriai Műhely 3, 163-175.

Graetsch H. 1994. Structural characteristics of opaline and microcrystalline silica minerals. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 29, 209- 232.

Gubko G and Levtsova N. 2009. Blyum Pit in the Ilmeny Mountains. Fifth International Symposium Mineral Diversity - Research and Preservation, 59-64.

Jiang GJ, Tao Q, Liu W-D, Xu J-Y, Zhao H-Y, Xiong Y-F, Fang Y-Z and Cheng Z. 2011. Study on the Relationship between Transparency and Mineral Compositions of Shoushan Stone. Materials Science Forum 663-665, 918-921. Trans Tech Publications, Switzerland

Jacobson MI. 2013. Fluorite in Granitic Pegmatites. Rocks and Minerals, 88(2), 134-147.

Li JJ, Yu XY, Cai J, Liu XW, Fan, CX and Cheng, Y. 2010. The gemmological properties and infrared spectra of brucite, an imitation of nephrite and Shoushan stone. The Journal of Gemmology 32 (1-4), 67-73.
Li Z, Qiu JS and Yang XM. 2014. A review of the geochronology and geochemistry of Late Yanshanian (Cretaceous) plutons along the Fujian coastal area of southeastern China: Implications for magma evolution related to slab break-off and rollback in the Cretaceous Earth-Science Reviews128, 232-24.
Mindat. 2017. Nanpingite https://www.mindat.org/min-2839.html Accessed 17th September 2017.
Liang SJ and Wen FC. 2009. Morphologic characteristics of the miarolitic alkali feldspar granite in Taimu mountain, Fujian province. Fujian Geology 29(4), 334-346.
Liang SJ, Wen FC, Chen SD and La RF. 2014. Characteristics of the alkali-feldspar miarolitic granite geomorphological landscapes of the Taimu Mountain in Fujian Province, China http://geoparken.ndwww.cn/kycg/ 201404/ 455390.html
Liu, L. 2003. The Products of Minds as Well as Hands: Production of Prestige Goods in Neolithic and Early State Periods of China. Asian Perspectives 42(1) 1-40.
Liu SR, Rehren T, Chen JL, Xu CQ, Venunan P, Lareina-Garcia D and Martinón-Torre M. 2015. Bullion production in imperial China and its significance for sulphide ore smelting world-wide. Journal of Archaeological Science 55, 151-165.
Ni YX and Hughes JM. 1996. The crystal structure of nanpingite-2M the Cs end-member of muscovite. American Mineralogist 81, 105-110.
Ningde Global Geopark. 2009. The popularization of geological popular science in Mt. Taimu geological park. http://geoparken.ndwww.cn/Subparks/tms/200908/77708.html
Ningde Global Geopark. 2017c. The Ningde Global Geopark. 2014. National Geopark propaganda Week for Popularization of Geological Science in 2013. http://geoparken.ndwww.cn/Subparks/tms/201404/455850.html
Ningde Global Geopark. 2017. All for the Ningde Global Geopark. http://geoparken.ndwww.cn
Ottens B. 2003. Prächtiger Spessartin-Granat aus den Pegmatiten von Fujian, China. Lapis 28 (4), 13-20. **Ottens B**. 2005. Tongbei. Spessartine localities, Fujian Province, China. Mineralogical Record, 36 (1): 35-43.
Pirajno F and Baras L. 2002. Gold and silver metallogeny of the South China Fold Belt: a consequence of multiple mineralizing events? Ore Geology Reviews 20 (2002) 109–126.
Qiu JS, Wang DZ, McInnes BIA, Jians SY, Wang RC and Kanisawa S. 2004. Two subgroups of A-type granites in the coastal area of Zhejiang and Fujian provinces, SE China: age and geochemical constraints on their petrogenesis. Transactions of the Royal Society of Edinburgh 95 (1-2), 227-236.
Rao C, Wang RC and Dong C. 2012. Strontiohurlbutite, IMA 2012-032. Mineralogical Magazine 76, 1281-1288.
Rao C, Wang RC, Hatert F, Gu XP, Hu H, Dong CW, Bo FD and Baijot M. 2014. Strontiohurlbutite $SrBe_2(PO_4)_2$, a new mineral from Nanping No. 31 pegmatite, Fujian province, Southeastern China. American Mineralogist 99, 494-499.
Rao C, Wang RC, Gu XP, Hatert F, Xia QK, Yue XG and Wang WU. 2017. Insights into post-magmatic metasomatism and Li circulation in granitic systems from phosphate minerals of the Nanping No. 31 pegmatite (SE China). Ore Geology Reviews. (In Press).
Rao C, Hatert F, Wang RC, Gu XP, Bo FD and Dong CW. 2015. Minjiangite, $BaBe_2(PO_4)_2$, a new mineral from Nanping No. 31 pegmatite, Fujian Province, southeastern China. Mineralogical Magazine 79(5), 1195-1202.
Rao C, Hatert F, Wang RC, Gu XP, Bo D and Dong CW. 2015. Minjiangite. IMA 2013-021. Mineralogical Magazine 77, 2695-2709.
Rao C, Wang RC and Hu H. 2011. Paragenetic assemblages of beryllium silicates and phosphates from Nanping No. 31 granitic pegmatite dyke, Fujian Province, southeastern China. The Canadian Mineralogist 49, 1175-1187.
Rao C, Wang RC, Hu H and Zhang WL. 2009. Complex internal texture in oxide minerals from the Nanping No. 31 dyke of granitic pegmatite, Fujian Province, southeastern China. The Canadian Mineralogist 47, 1195-1212.
Song ZJ, Tang WJ, Liu XQ, Wang LB, Xiang SB, Li JP and Yang SS. 2015. Genesis and Geological Significance of Granite Caves in Laoshan of China. Chemical Engineering Transactions 46, 763-768.
Tang DP, Zheng ZT. 1999. Mineralogy and Gemmology of Shoushan Stone. Journal of Gems and Gemmology 4
Tang Y, Zhao JY, Zhang, H, Cai DW, Lv [sic] ZH, Liu YL and Zhang X. 2017. Precise columbite-(Fe) and zircon U-Pb dating of the Nanping No. 31 pegmatite vein in northeastern Cathaysia Block, SE China. Ore Geology Reviews 83, 300-311.
UNESCO. 2017a. Fundamental features of a UNESCO Global Geopark. http://www.unesco.org/new/en/natural-sciences/environment/earth-sciences/unesco-global-geoparks/fundamental-features/
UNESCO. 2017b Ningde UNESCO Global Geopark http://www.unesco.org/new/en/natural-sciences/environment/earth-sciences/unesco-global-geoparks/list-of-unesco-global-geoparks/china/ningde/
Wikipedia. 2017. List of Protected Areas of China. https://en.wikipedia.org/wiki/ List_of_protected areas_of_China #National_Geoparks_of_China
Wu CY, Bai G and Xu LM. 1993. Types and distribution of silver ore deposits in China. Mineralium Deposita 28(4), 223–239
Wu, XF and Cui WY. 1999. A Mineralogical and Petrographic Study of Shoushan Stone (Agalmatolite). Acta Petrologica et Mineralogica 1999(2) 186-192 (In Chinese, English abstract)

Yang XZ, Li DR, Wang GX, Deng MX, Chen NS, and Wang SZ. 1989. A study of chiluite - a new mineral found in Chilu, Fujian, China. Acta Mineralogica Sinica 9(1), 9-14 (in Chinese with English abstract). American Mineralogist (1990), 76, 666 (abstract)

Yang YQ, Ni YX, Wang LB, Wang WY, Zhang YP and Chen CH. 1988. Nanpingite – a new cesium mineral. Acta Petrologica et Mineralogica 7(1) 49-58 (in Chinese with English abstract)

Zaw, K, Peters SG, Burrett, C and Hou, Z. 2009. Nature, diversity of deposit types and metallogenic relations of South China. Ore Geology Reviews 31(1-4) 3-47 Elsevier Science B.V., Amsterdam

Zhang DJ, Li DX, Zhao YM, Chen JH, Li ZL, and Zhang KY. 1991. The Zijinshan deposit: the first example of quartz-alunite type epithermal deposits in the continent of China. Geological Review 56(6), 481-491.

Zhang J and He L. 2002. Geology of Fujian Province. Geology of China. Geological Publishing House.

Zhang, Y. 2016. Fujian to blaze trail for reforms. China Daily USA. http://usa.chinadaily.com.cn/epaper/2016-03/08/content_23785250.htm Accessed: 15 August 2017.

Zhao LZ, Qiu JS, Liu, L and Wang RQ. 2015. Geochronological, geochemical and Nd–Hf isotopic constraints on the petrogenesis of Late Cretaceous A-type granites from the southeastern coast of Fujian Province, South China. Journal of Asian Earth Sciences 105(1),338-359.

Zhizhong Z., Xun Z. Changxing L. Xiaohon, Y and Xiaoning C. 2015. Geoparks in China Géoparcs en Chine **بـ الـ صـ ين الـ جـ يومـ نـ تزهات** in: Ezzoura Errami, Margaret Brocx and Vic Semeniuk (Editors) Geoheritage to Geoparks Case Studies from Africa and Beyond. Springer, Switzerland.

Zou T-R, Guo L-H,Xu H-M Li, c and Li H-W. 2010. Mineral composition of Shoushan Stone and nomenclature of Tianhuang Stone. Acta Petrologica et Mineralogica S1

МОДЕЛЬ ФАКТОГРАФИЧЕСКОЙ ПОИСКОВОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ КОЛЛЕКЦИОННЫХ И АРХИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ЭПОХУ ЦИФРОВИЗАЦИИ

ЛАРИСА КУВШИНОВА, КАЛЕРИЯ КУВШИНОВА, ИРИНА КУПРИЯНОВА, НАДЕЖДА КЛИМЕНЦОВА

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

Резюме. Современное состояние науки характеризуется накоплением большого количества описательной информации содержащейся в коллекционных и архивных материалах разного объема и назначения, оцифрованной в различных приложениях в табличной форме, в документах на естественном языке (текстовый, табличный, таксонный форматы) или в различных типах баз данных. Такая стихийная оцифровка породила не решенную на сегодняшний день проблему извлечения фактов из постоянно увеличивающегося потока оцифрованного научного материала.

Появление всемирной сети стимулировало развитие документальных поисковых систем. Имеются специализированные фактографические поисковые системы. Однако, все это не позволяет исследователям, имеющим в обращении, в основном, слабо формализованную информацию, проводить поиск фактов, т.е. находить нужную информацию и только ее...

В данной работе представлена разработанная нами концепция создания информационно-поисковой системы сбора, хранения и обработки описательных документов, оцифрованных в различных форматах с инструментарием поиска и отбора необходимых фактов. Другими словами, разработанная технология представляет собой средство обработки текстовой информации, результатом которой является фактографическая поисковая система. Фундаментом разработанной технологии является принцип первичности информации и вторичности формата, кластерный способ ее накопления и итерационный подход при обработке информации. По смыслу и типу оцифровки исходная информация объединяется в кластеры, Для каждого кластера создается инструментарий (мост), с помощью которого оцифрованная информация приводится к простой таблице. Этот процесс индивидуальный для каждого типа оцифровки и варьируется в зависимости от исходного оцифрованного материала. Приведение структуры исходной (разноформатно оцифрованной) информации кластеров к единообразному представлению дает возможность дальнейшую обработку информации проводить по единой схеме. Из фрагментов простой таблицы формально создаются справочники, которые увязываются с соответ-ствующими записями простой таблицы. Принцип приведения информации к формальному единообразию и сформированные справочники дают возможность выполнять поиск в информационном массиве, как фактов, так и документов, содержащих эти факты с высокой степенью релевантности и достоверности получаемой информации.

Abstract. The present-day state of science is chracterized by the accumulation of great volumes of descriptive informtaion, contained in archives and collection materials of different types, for different purposes, digitized in various applications in table forms, in documents prepared in natural language (in text, table or taxonic formats) or in different types of data bases. This spontaneous digitation has caused a problem, which has not been resolved up to now, namely – retrieving facts from the constantly growing flow of digitized scientific material.

The creation of the world wide web stimulated the development of documentary search systems. There are already specialized factographic search systems. However, this does not make it possible for research scientists, who generally have at hand poorly formalized information, to search for facts i.e. to find the information they need at the given moment, only that information and nothing more.

In this paper we present a concept we prepared for the creation of an information and search system for the collection, storage and processing of descriptive documents, digitized in different formats, with tools for search and selection of needed facts. In other words, the technology we have developed is a means of processing text information as a result of which a factographic search system is created. The system we have developed is based on the principle of primacy of information and secondary nature of format, on the cluster method of accumulating information and on the iterative approach to its processing. According to the meaning and type of digitation, the initial information is unified in clusters. For each cluster of information a tool (or a bridge) is created, with the help of which the digitized information is reduced to a simple table. This is an individual process for each type of digitation and it varies depending on the initial digitized material. The fact of reducing the structure of the initial information of the clusters, which had been digitized in different formats, to a uniform presentation creates the possibility of further processing the information according to one and the same scheme. From the fragments of simple tables formally guides are created which are linked with the corresponding entries of the simple table. The principle of reducing the information to a formal uniformity and the created guides make it possible to search in the stored information both facts and documents, containing these facts, with a high degree of relevancy and authenticity of the retrieved information.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существуют разнообразные приложения для формирования документов в текстовом формате (такие как Word, Excel, СУБД и др.) с встроенными системами поиска. Однако отсутствует инструмент, позволяющий проводить одновременный поиск в разных документах, а также в документах, оцифрованных в различных приложениях.

Поиск решения этой проблемы проводился начиная с 70-х годов прошлого века и по объективным причинам не получил развития. Появление всемирной сети стимулировало развитие документальных поисковых систем с невысоким уровнем релевантности поиска документа. Имеют распространение фактографические поисковые системы, которые предполагают накопление и поиск в массиве документов со строго регламентированной структурой. Такая структура является или результатом предварительной интеллектуальной обработки документов при вводе информации в систему, или наличием таких документов в готовом виде.

Однако, все это не позволяет исследователям, имеющим в обращении, в основном, слабо формализованную информацию, проводить поиск фактов, т.е. находить нужную информацию и только ее... Основным требованием создания эффективной поисковой системы для оцифрованной описательной информации, которая представлена широким спектром типов оцифровок, является неприкосновенность содержания первичного материала, и высочайший уровень качества выборки (полнота и точность).

Золотой век российской геологии, который пришелся на середину XX-ого века, оставил богатейший объем информационного материала (отчеты, статьи, диссертации, методики, коллекции минералов, руд и других научных документов), требующего цифровизации. Это связано с востребованностью архивных материалов, например, в процессе до изучения ранее разрабатываемых объектов. Сохранение информационного поля геологических коллекционных материалов - источника объективных и достоверных сведений о геологических процессах - в цифровом виде дает возможность перейти к технологиям Big Data, позволяющим получать новые, недоступные ранее выводы и решения. Тем более, что геологические образцы резко повышают свою информативность, если рассматриваются в ассоциации с другими образцами или объектами. Процесс цифровизации накопленных материалов создает большой объем специфической информации. Использование технологии Big Data т.е. подходов, инструментов и методов обработки структурированных и неструктурированных данных больших объемов и значительного многообразия позволяет получать результаты, эффективные в условиях непрерывного прироста информации. Необходимо помнить, что Big Data – набор инструментов и подходов, которые предлагают иной концептуальный подход к решению задач в области обработки данных.

К большим данным долгое время относились как к новой и не подтвердившей эффективность технологии. Несмотря на то, что многие считали ее перспективной и воспринимали как своего рода отложенное будущее. Сегодня уже интересует практический аспект применения технологий Big Data в конкретных областях. Поскольку на сегодняшний день не сформировался инструментарий технологии Big Data внедрение технологии стоит начать с постановки локальной задачи. Примером такой задачи является разработанная нами технология создания информационно-поисковой системы сбора и хранения описательных документов, оцифрованных в различных форматах с инструментарием поиска и извлечения необходимых фактов (Кувшинова и др., 2013; 2015). Она позволяет накапливать материал с большой долей достоверности на разных уровнях использования, объединить разрозненную оцифрованную информацию в неограниченном объеме и создать поисковую систему.

Фундаментом разработанной технологии является принцип первичности информации, кластерный способ ее накопления и итерационный подход при обработке информации.

Принцип первичности информации заключается в том, что мы берем текстовую информацию в том виде, в котором она была оцифрована, не требуя ее формализации при первоначальной оцифровке. Кластерный способ накопления информации дает возможность эффективно работать с любыми объемами информации, характеризующейся разнородностью, разномасштабностью, территориальной распределенностью и спецификой самой

накопленной информации. Принцип итерации, заложенный в технологии, позволяет проводить обработку информации и выбор из нее требуемых критериев поиска на любом уровне (по мере необходимости).

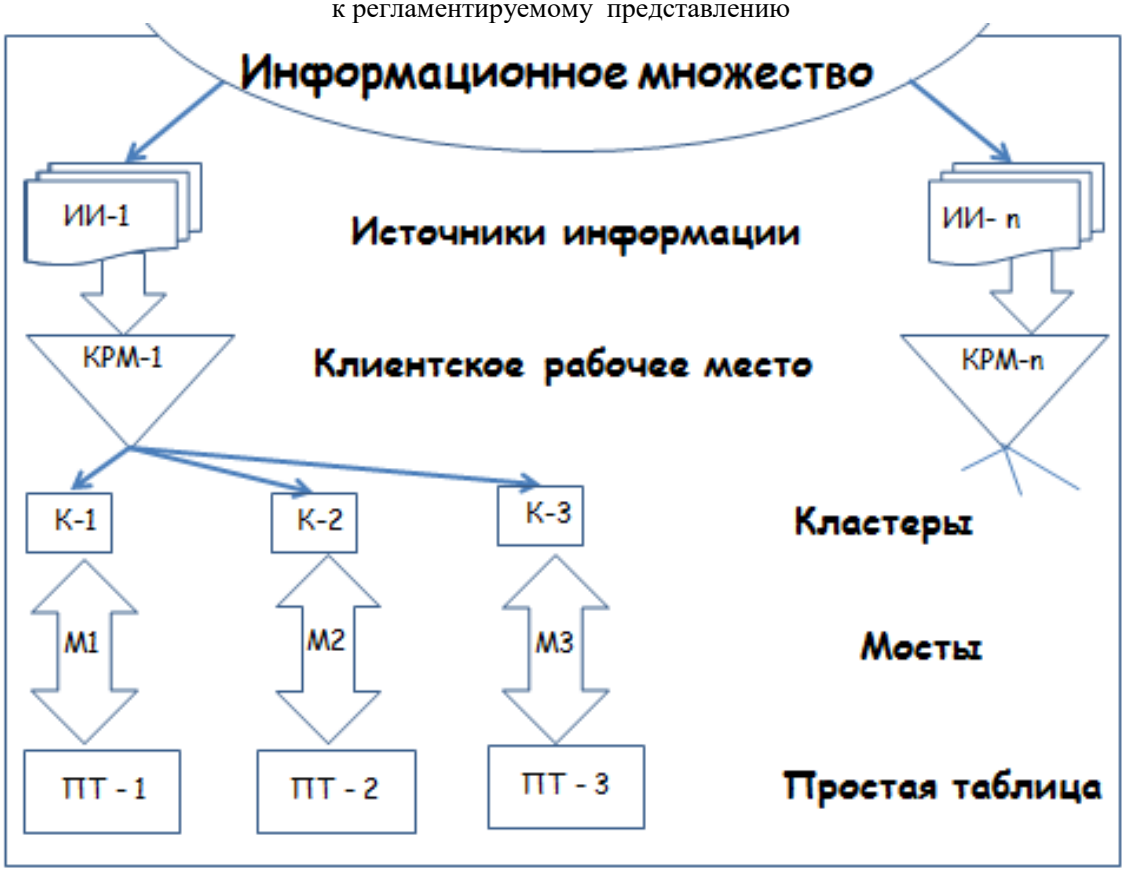
ИНФОРМАЦИОННО-ПОИСКОВАЯ СИСТЕМА СБОРА И ХРАНЕНИЯ ДОКУМЕНТОВ С ИНСТРУМЕНТАРИЕМ ПОИСКА И ОТБОРА ФАКТОВ.

Формальный анализ множества информационных ресурсов показал, что оно состоит из совокупности конечного числа подмножеств однотипно оцифрованной информации, например, тексты, макетированные в формате Word; табличный формат с рубрикацией внутри таблицы; электронный каталог, состоящий из обзорного файла и большого количества таблиц с рубрикацией внутри таблиц; табличный формат с рубрикацией в названиях полей. Такие типы оцифровки составляют значительный объем научных ресурсов. Встречаются и другие типы оцифровки информации: таксонный формат; табличный и текстовый файлы с элементами таксона; базы данных и т.д..

В данной работе, реализована интеллектуальная обработка первичной информации, результатом которой является формальное единообразие информационных массивов.

Идея предлагаемого подхода заключается в том, чтобы к работе с оцифрованной информацией подойти итерационно, проводя обработку информации и выбор из нее требуемых критериев поиска по мере необходимости.

1. Схема приведения разноформатно оцифрованной информации к регламентируемому представлению



Из неупорядоченного и разнородного **информационного множества** научных ресурсов выделяются **«источники информации»,** (совокупность оцифрованных документов), владеющие определенным объемом данных. Для каждого «источника информации» создается **клиентское рабочее место** (КРМ), предназначенное для обработки исходной информации с помощью набора инструментов. Первичную информацию клиентского рабочего места, по типу оцифровки, объединяем в **кластеры** (совокупность документов однотипно оцифрованной информации), определяемые уникальными именами. Построенный таким образом

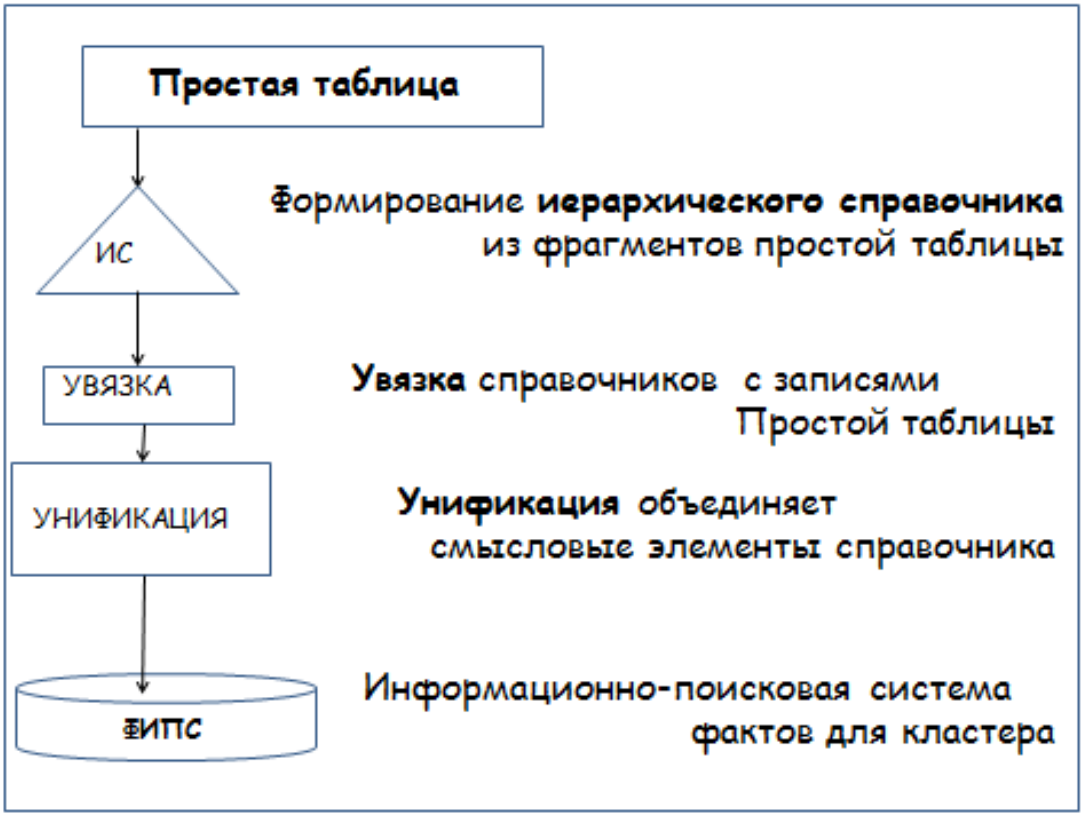
кластер можно разбить на несколько кластеров по смыслу или желанию «источника информации», не изменяя тип оцифровки информации.

Для каждого типа кластера, с единой структурой оцифровки содержащейся информации, создается **инструментарий преобразования** (мост), с помощью которого исходная оцифрованная информация приводится к **простой таблице**. Простая таблица состоит из строк/записей и столбцов/полей, где рубрикации однозначны и в полях находится информация в соответствии с рубрикацией. Этот процесс индивидуальный для каждого типа оцифровки информации и варьируется в зависимости от исходного оцифрованного материала.

Преобразование исходной оцифрованной информации к простой таблице позволяет решить проблему приведения разнообразно оцифрованной информации к формальному единообразию. Строку этой таблицы мы рассматриваем как факт и на основании этого предположения строим фактографическую поисковую систему.

Приведение структуры исходной (разноформатно оцифрованной) информации кластеров к единообразному представлению дает возможность дальнейшую обработку информации и создание поисковой системы проводить по единой схеме.

2.Схема создания поисковой системы для одного кластера



Процесс создания поисковой системы начинается с формирования разноуровневых справочников, которые представляют собой систему ссылочных отношений. Элементы справочников формируются из фрагментов исходной информации, основываясь на использовании понятийных списков, создаваемых формально из исходного текста с помощью различных механизмов автоматизации: учете наличия или отсутствия разделителей в записях, наличия ключевых слов или понятий в тексте. Прием фрагментации позволяет создать иерархический **справочник.**

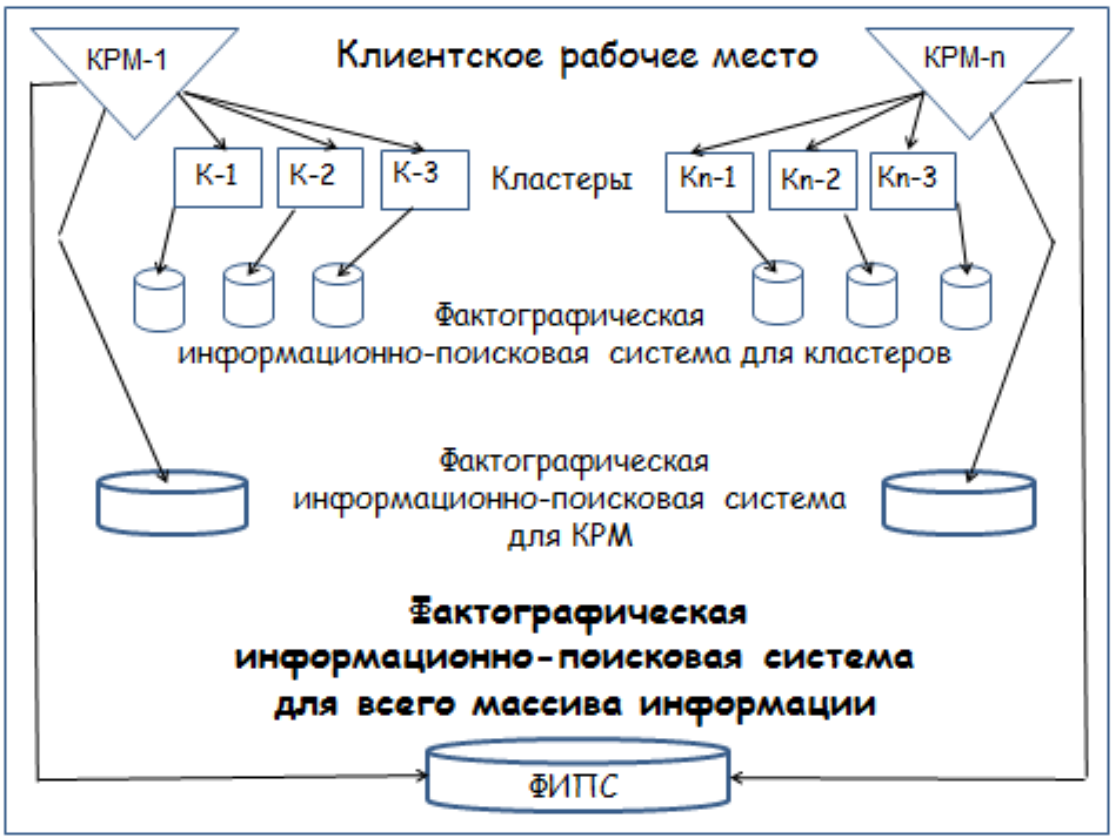
Построенные таким образом справочники, увязанные с записями простой таблицы и процесс унификации смысловых элементов справочника дает возможность построить поисковые системы конечного пользователя разного типа и разного уровня.

Унификация терминологии выполняется на разных этапах создания кластера информации, начиная с упорядочивания рубрикации в документах табличного формата и

заканчивая формированием справочников, ввиду огромного текстового многообразия в исходном материале.

Принцип приведения информации к формальному единообразию и сформированные справочники дают возможность выполнять поиск в информационном массиве, как фактов, так и документов, содержащих эти факты с высокой степенью релевантности и достоверности получаемой информации.

3.Схема создания разноуровневых фактографических поисковых систем



Таким образом, выполненная обработка информации позволяет создать фактографическую поисковую систему 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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключении следует сказать, что разработанная технология не соответствует тра-диционной концепции поисковой системы, а представляет собой средство обработки текстовой информации, результатом которой является фактографическая поисковая система. Мы разрабатываем не поисковую систему для конечного пользователя, а набор инструментов конечного пользователя, используя который, можно формировать поисковую систему на оцифрованном материале.

Более того, результатом вышеописанной обработки информации фактически является база знаний для конечного пользователя клиентского рабочего места. Объединяя результаты обработки тематически близких массивов информации можно получать базы знаний по определенным тематикам и различным областям знаний. Кроме того, накапливая справочники, созданные конечным пользователем можно, используя их и новую информацию, преобразованную к простой таблице, формально определять тематику вновь поступившей информации. Используя операцию унификации терминов, можно расширить полученную базу знаний на другие естественные языки.

На основе полученных результатов можно создать обучающую программу. Накопленная информация может использоваться для решения различных прикладных задач.

Принципы первичности информации, кластерный способ ее накопления и итерационный подход при обработке информации, заложенные в технологию, и разработанный инструментарий позволяют создать информационно-поисковую систему сбора и хранения разноформатно оцифрованной описательной информации с инструментарием поиска и выборки фактов в неограниченном объеме. В настоящее время данные становятся новым активом, причем, главным образом, за счет их альтернативной ценности, то есть по мере применения данных в новых целях и их использования для реализации новых идей. Обобщая, можно сказать, что все то, что поддается формализации, то есть, превращению в логические схемы можно охватить цифровой экономикой. Деятельность, основанная на цифровых технологиях, не просто неизбежность, а реальность практически завтрашнего дня. А жизнь сама найдет возможность вписать это "нечто" в систему производства, распределения, обмена и потребления.

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. Конценция поисковой системы для научной информации // Софийская инициатива «Сохранение минерального разнообразия» Доклады, София, 2015, 89-92.

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.

АНАЛИЗ ФАЗОВЫХ ОТНОШЕНИЙ В СИСТЕМАХ Fe-Sb-S и Fe-Sb-O ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ПОВЕДЕНИЮ СУРЬМЫ В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА

МИХАИЛ В. ВОРОНИН

Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Россия voronin@iem.ac.ru

Резюме. Поведение сурьмы в поверхностных условиях привлекает к себе все большее внимание исследователей (Filella et al., 2009; Maher, 2009). Сурьма считается токсичным тяжелым металлом, и это вызывает множество исследований, направленных на изучение растворимости и понимание её поведения в поверхностных водах и то, как она может быть иммобилизована в зоне гипергенеза. Возникают два ключевых вопроса: что контролирует адсорбцию и совместное осаждение сурьмы, и какие твердые фазы ограничивают растворимость и подвижность сурьмы в окислительных средах? Исследования, направленные на решение этой проблемы, возникли совсем недавно и подчеркивают роль сложных оксидов (Leverett et al., 2012; Roper et al., 2012). В работе проведен термодинамический анализ для систем Fe-Sb-O и Fe-Sb-S. Из вычисленных трехфазных диаграмм построены диаграммы при 298.15K в координатах интенсивных параметров, состав бинарной системы (Fe-Sb) / летучесть газа (сера или кислород).

Abstract. The behavior of antimony under surface conditions attracts increasing attention (Filella et al., 2009; Maher, 2009). Antimony is considered to be a toxic heavy metal and this has occasioned many studies aimed at understanding its solubility behavior in surface waters and how it may be immobilized in the supergene zone. Two key questions emerge: what controls the adsorption and co-precipitation of Sb, and what solid phases limit the solubility and mobility of Sb in oxidizing environments? Studies that address this issue have emerged only recently, and have highlighted the roles that complex oxides (Leverett et al., 2012; Roper et al., 2012). The thermodynamic analysis was carried out for the Fe-Sb-O and Fe-Sb-S systems in this paper. From the calculated ternary phase diagrams, diagrams were constructed at 298.15K in the coordinates of the intensive parameters, the composition of the binary system (Fe-Sb) / gas fugacity (sulfur or oxygen).

Вторичные минералы сурьмы играют важную роль в связывании элемента в окислительных средах, особенно в зоне гипергенеза руд богатых сурьмой и других ситуациях, когда присутствуют значительные количества сурьмы (Roper et al., 2012). Важным аспектом поведения сурьмы является растворимость вторичных (оксидных) минералов, данные о которой весьма ограниченны (Leverett et al., 2012; Roper et al., 2015) и, как следствие, весьма ограниченны оценки условий мобилизации/иммобилизации этого элемента.

Несмотря на кинетические затруднения достижения равновесия на земной поверхности и отсутствие достаточного числа надежных термодинамических данных, термодинамический анализ позволяет прогнозировать эффекты, связанные с поведением элементов в этих условиях. Безусловно только моделирование с участием воды может правильно отразить природные процессы, но порой некоторые явления заметнее проявляют себя в более простых системах.

В данной работе такими системами явились тройные системы железа-сурьмы с кислородом и с серой. Термодинамические данные для соединений систем Fe-Sb-O и Fe-Sb-S, использованные для расчетов, приведены в таблице 1. Необходимо отметить, что термодинамические данные, взятые не из справочника (Barin, 1995), требуют уточнения, т.к. в литературных источниках есть и другая информация по термодинамическим свойствам некоторых минералов: Sb_2S_3 (Seal et al., 1992); $FeSb_2$ (Williams-Jones & Normand, 1997); $FeSb_2O_4$ и $FeSbO_4$ (Swaminathan & Sreedharan, 2003), которая плохо согласуется с приведенными в таблице 1 данными и по разным причинам не использовалась при расчетах в данной работе, но при применении которой могут возникнуть сильные изменениям в фазовых отношениях.

Таблица 1. Значения свободной энергии Гиббса при стандартных условиях (1бар, 298.15K) для минералов, соединений и газообразной серы, используемые в расчетах
Table 1. Gibbs free energy values under standard conditions (1bar, 298.15K) for minerals, compounds and gaseous sulfur used in calculations

Название минерала	Формула	$\Delta_f G^o$, кДж моль$^{-1}$	Ссылка
Магнетит	Fe_3O_4	–1015.227	Barin, 1995
Гематит	Fe_2O_3	–742.294	Barin, 1995
Сенармонтит	Sb_2O_3	–634.344	Barin, 1995
Сервантит	Sb_2O_4	–795.897	Barin, 1995
	Sb_2O_5	–829.144	Barin, 1995
Шафарцикит	$FeSb_2O_4$	–959.400	Leverett et al., 2012
Трипугиит	$FeSbO_4$	–836.800	Leverett et al., 2012
	$S_{2,\ газ}$	79.688	Barin, 1995
Пирротин	FeS	–101.965	Barin, 1995
Пирит	FeS_2	–160.076	Barin, 1995
Стибнит (антимонит)	Sb_2S_3	–140.293	Barin, 1995
Гудмундит	FeSbS	–109.433	Williams-Jones & Normand, 1997
Бертьерит	$FeSb_2S_4$	–255.960	Seal et al., 1992
	FeSb	–12.055*	Schlesinger, 2013
Сейняйокит	$FeSb_2$	–20.285*	Schlesinger, 2013

* данные для 300K

На рис. 1 и 2 показаны треугольные диаграммы систем Fe-Sb-O и Fe-Sb-S (T=298.15K, p=1бар), сгенерированные программой TernAPI (Voskov et al., 2015) с использованием значений свободной энергии Гиббса из таблицы 1 для всех стабильных при стандартных условиях фаз соответствующих систем. Таким образом, определены поля стабильных фазовых отношений, из которых в последствии рассчитаны фугитивности кислорода и серы в трехфазных равновесиях с участием тройных фаз и антимонидов железа.

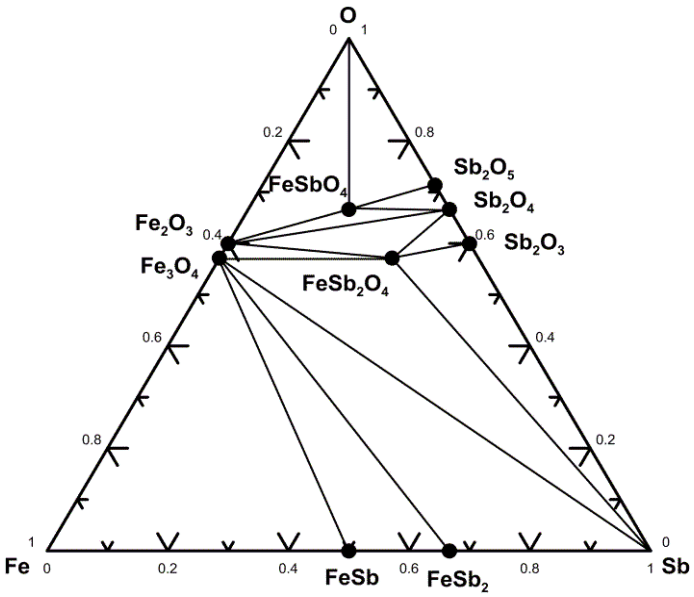


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы Fe-Sb-O при 298.15K.
Fig. 1. The phase diagram of the Fe-Sb-O system at 298.15K.

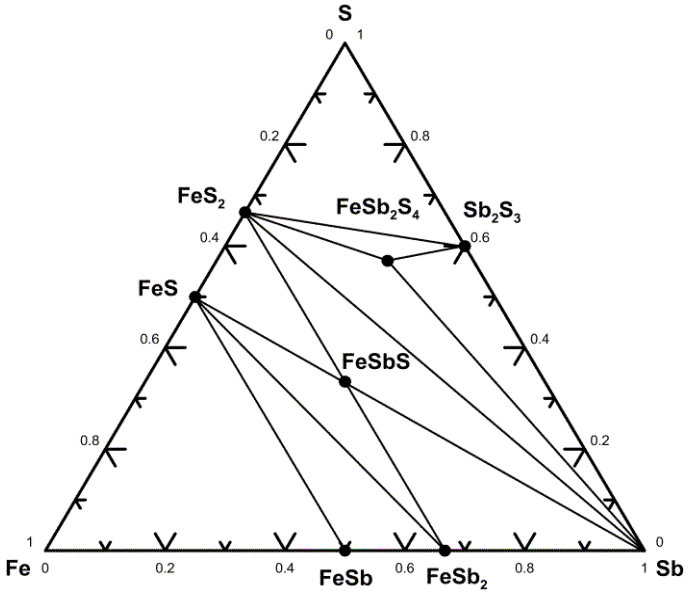


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы Fe-Sb-S при 298.15K.
Fig. 2. The phase diagram of the Fe-Sb-S system at 298.15K.

На рис. 3 и 4 показаны рассчитанные диаграммы фазовых отношений в координатах «состав бинарной системы Fe-Sb – logfX_2» (где X_2 – кислород или сера), которая показывает смену фазовых отношений в зависимости от фугитивности кислорода/серы. Вертикальные линии на рис. 3 и 4 обозначают фазы бинарной системы и тройные фазы, горизонтальными линиями ограничены поля бинарных равновесий, точки их пересечения отвечают трехфазным равновесиям, также горизонтальные линии показывают двухфазные равновесия в краевых бинарных системах Fe-O и Sb-O для системы Fe-Sb-O или, соответственно, Fe-S и Sb-S для системы Fe-Sb-S. Такого рода диаграммы широко используются в металлургии (Pelton & Schmalzried, 1973), но использование их в геохимических расчетах встречается редко.

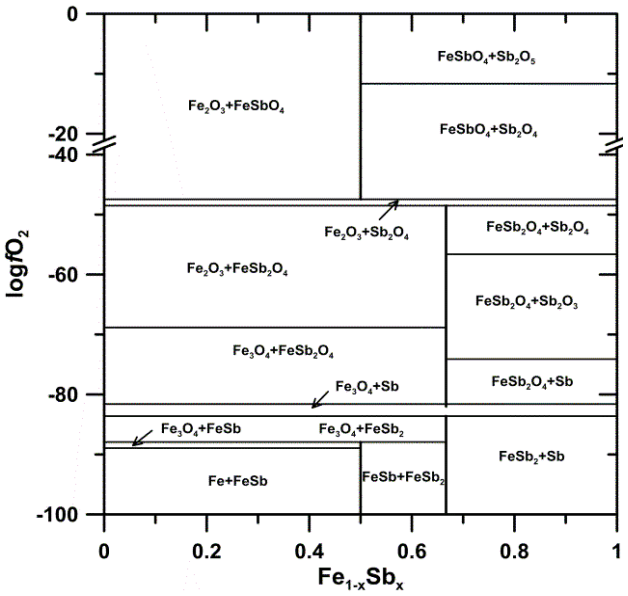


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы Fe-Sb-O при 298.15K в координатах “система Fe1-xSbx – logfO2”, которая показывает смену фазовых отношений в зависимости от фугитивности кислорода.
Fig. 3. The phase diagram of the Fe-Sb-O system at 298.15K in the coordinates "system Fe1-xSbx – logfO2", which shows the change in phase relations as a function of oxygen fugacity.

Из полученных данных можно сделать следующий качественный вывод. Обращает на себя внимание, что при определенных значениях фугитивностей (см. рис. 3 и 4) появляются области в которых сурьма или оксид/сульфид сурьмы находится в ассоциации с оксидом/сульфидом железа (Fe_3O_4+Sb и Fe_2O_3+Sb_2O_4 на рис. 3; FeS_2+Sb и FeS_2+Sb_2S_3 на рис. 4), что может привести к фазовому разделению железа и сурьмы и тем самым способствовать повышению подвижности последней в процессе гипергенеза для оксидной системы и в гидротермальных условиях для сульфидной, а также способствовать металлургической пере-

работке руды. Условно данные области можно назвать “окнами”. Возникающая ситуация может играть определяющую роль в зависимости от высоты “окна” и превалирующих окислительно-восстановительных условий в природной обстановке. Можно предположить, что аналогичная ситуация возникает для многих систем с участием сурьмы и данные области играют важную роль в мобилизации сурьмы.

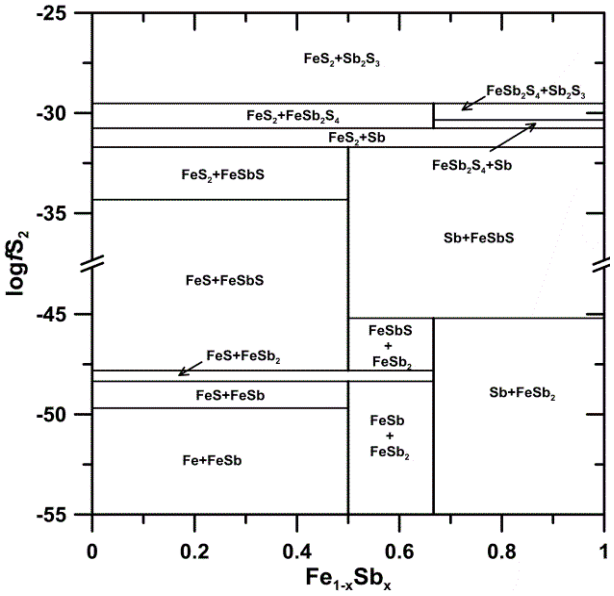


Рис. 4. Фазовая диаграмма системы Fe-Sb-S при 298.15K в координатах “система Fe1-xSbx – logfS2”, которая показывает смену фазовых отношений в зависимости от фугитивности серы.
Fig. 4. The phase diagram of the Fe-Sb-S system at 298.15K in the coordinates "system Fe1-xSbx – logfS2", which shows the change in phase relations as a function of sulfur fugacity.

В данном контексте иммобилизация сурьмы будет связана с изменением физико-химических условий, приводящих к образованию тройных минералов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 15-05-08117-а.

ЛИТЕРАТУРА

Barin I. Thermochemical data of pure substances. 1995, 3rd edn, vol. 1 & 2. Wiley-VCH, Weinheim.

Filella M., Williams P.A., Belzile N. Antimony in the environment: knowns and unknowns // Environmental Chemistry, 2009, Vol.6, No. 2, P. 95-105.

Leverett P., Reynolds J.K., Roper A.J., Williams P.A. Tripuhyite and schafarzikite: two of the ultimate sinks for antimony in the natural environment // Mineralogical Magazine, 2012, Vol. 76, No. 4, P. 891-902.

Maher W.A. Antimony in the environment – the new global puzzle // Environmental Chemistry, 2009, Vol. 6, No. 2, P. 93-94.

Pelton A.D., Schmalzried H. On the geometrical representation of phase equilibria // Metallurgical and Materials Transactions B, 1973, Vol. 4, No. 5, P. 1395-1404.

Roper A.J., Leverett P., Murphy T.D., Williams P.A. Stabilities of byströmite, $MgSb_2O_6$, ordoñezite, $ZnSb_2O_6$ and rosiaite, $PbSb_2O_6$, and their possible roles in limiting antimony mobility in the supergene zone // Mineralogical Magazine, 2015, Vol. 79, No. 3, P. 537-544.

Roper A.J., Williams P.A., Filella M. Secondary antimony minerals: phases that control the dispersion of antimony in the supergene zone // Chemie der Erde - Geochemistry, 2012, Vol. 72, P. 9-14.

Schlesinger M. E. Thermodynamic properties of solid binary antimonides // Chemical reviews, 2013, Vol. 113, No. 10, P. 8066-8092.

Seal R.R., Robie R.A., Barton P.B., Hemingway B.S. Superambient heat capacities of synthetic stibnite, berthierite, and chalcostibite: revised thermodynamic properties and implications for phase equilibria // Economic Geology, 1992, Vol. 87, No. 7, P. 1911-1918.

Swaminathan K., Sreedharan O.M. High temperature stabilities of interoxides in the system Fe–Sb–O and their comparison with the interoxides in other M–Sb–O (M= Cr, Ni or Co) systems // Journal of alloys and compounds, 2003, Vol. 358, No. 1, P. 48-55.

Voskov A.L., Dzuban A.V., Maksimov, A.I. TernAPI program for the calculation of ternary phase diagrams with isolated miscibility gaps by the convex hull method // Fluid Phase Equilibria, 2015, Vol. 388, P. 50-58.

Williams-Jones A.E., Normand C. Controls of mineral parageneses in the system Fe-Sb-S-O // Economic Geology, 1997, Vol. 92, No. 3, P. 308-324.

CHEMICAL FEATURES OF SODALITE-GROUP MINERALS FROM FUMAROLIC EXHALATIONS OF THE TOLBACHIK VOLCANO (KAMCHATKA, RUSSIA)

NADEZHDA V. SHCHIPALKINA[1*,2], I.V. PEKOV[1], N.N. KOSHLYAKOVA[1], E.G. SIDOROV[3]

*[1]Faculty of Geology, Moscow State University, Vorobievy Gory, Moscow, Russia [2]Institute of Crystallography and Photonics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia [3]Institute of Volcanology and Seismology, Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences, Petropavlovsk-Kamchatsky, Russia *Estel58@yandex.ru*

Резюме. Исследование образцов содалита и гаюина необычного для силикатов эксгаляционного происхождения из активной фумаролы Арсенатная (Второй шлаковый конус Северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения 1975-1976 гг) показало, что эти минералы отличаются от своих аналогов из других геологических формаций не только морфологией кристаллов и агрегатов, но и специфическими особенностями химического состава. Это: (1) широкие вариации во внекаркасных анионных и катионных позициях, которые могут быть описаны следующей схемой изоморфизма $Na^+ + Cl^- \leftrightarrow Ca^{2-} + SO_4^{2}$ (эти вариации привели к образованию непрерывного ряда Hau_{100} – $Hau_{63,}$ который ранее не отмечался в пределах одного геологического объекта); (2) присутствие примеси мышьяка (до 2.5 мас.% As_2O_5; предположительно, As находится в тетраэдрических позициях каркаса), вхождение которой может быть описано схемой $[vac]^0 + As^{5+} \leftrightarrow Na^+ + Si^{4+}$; (3) содержание в гаюине фумаролы Арсенатной до 4.2 мас. % MoO_3 и до 1.7 мас. % WO_3, причем Mo и W предположительно замещают S.

Abstract. The research of unusual exhalative sodalite and haüyne from the active Arsenatnaya fumarole at the Second scoria cone of the Northern Breakthrough of the Great Tolbachik Fissure Eruption (1975-1976) shows that these minerals are characterized not only by specific morphology of crystals and aggregates but also possess some individual chemical features unknown for their analogues from other geological formations. There are: (1) unusually wide variations in extra-framework cation and anion contents that can be described by the following major substitution scheme: $Na^+ + Cl^- \leftrightarrow Ca^{2-} + SO_4^{2-}$ (this leads to an isomorphous series within the limits Hau_{100} – Hau_{63} that was not reported for sodalite-group minerals from one geological object); (2) the presence of arsenic (up to 2.5 wt.% As_2O_5; As presumably occurs in tetrahedral sites of framework), with the substitution scheme $[vac]^0 + As^{5+} \leftrightarrow Na^+ + Si^{4+}$; (3) the presence of haüyne from the Arsenatnaya fimarole Mo (up to 4.2 wt.% MoO_3) and W (up to 1.7 wt.% WO_3) which presumably substitute S.

Introduction

Tecto-aluminosilicates of the sodalite group – sodalite $Na_8[Al_6Si_6O_{24}]Cl_2$, haüyne $Na_6Ca_2[Al_6Si_6O_{24}](SO_4)_2$, nosean $Na_8[Al_6Si_6O_{24}](SO_4)\cdot nH_2O$, and lazurite $Na_6Ca_2[Al_6Si_6O_{24}](SO_4)_{1.4}S_{0.6}$ – are typical for plutonic and volcanic alkaline rocks and related pegmatites and hydrothermalites (Minerals, 2003). The occurrence of these minerals in active volcanic fumaroles has not been reliably reported in literature.

We found sodalite and haüyne in the Arsenatnaya fumarole at the Second scoria cone of the Northern Breakthrough of the Great Tolbachik Fissure Eruption (1975-1976) located 18 km S of the Ploskiy Tolbachik volcano, Kamchatka peninsula, Russia. The Second scoria cone is a monogenetic volcano formed in 1975 and until now demonstrating strong fumarolic activity. Sodalite and haüyne are relatively common minerals in deposits of the Arsenatnaya fumarole, in assemblages formed at temperatures not lower than 350-400°C, as our temperature measurements show.

Occurrence of sodalite and haüyne

Sodalite and haüyne in the Arsenatnaya fumarole occur mainly in pores of basalt scoria and in fumarolic cameras. These minerals are characterized by diverse morphology of crystals and aggregates (Fig.1).

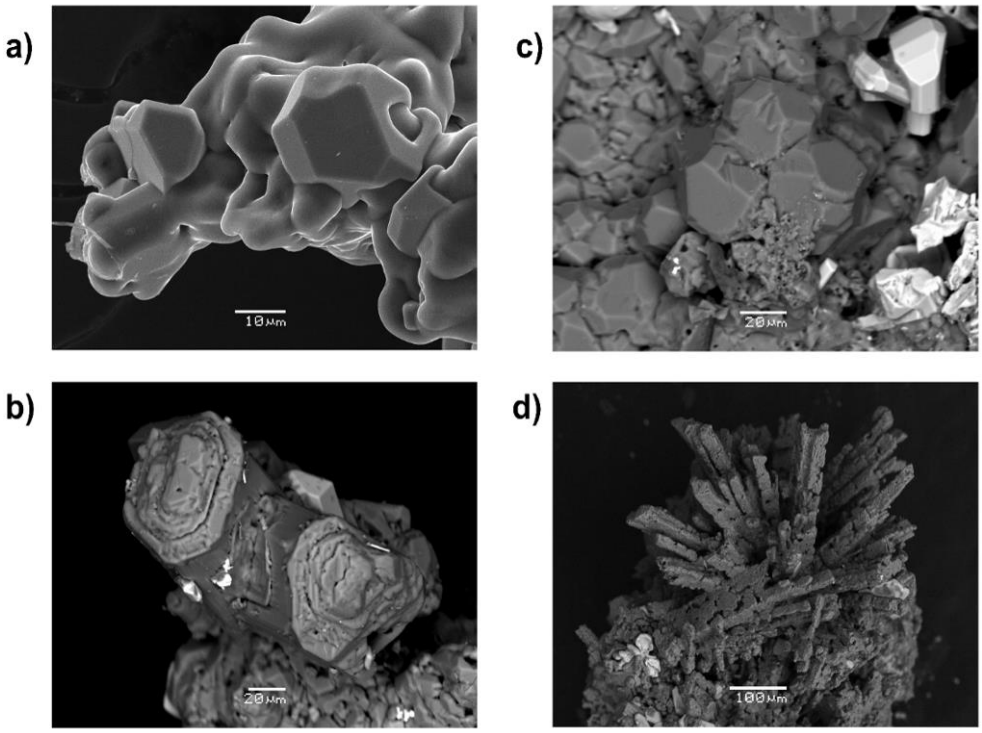


Fig.1. Different crystals and aggregates of haüyne (a – c) and sodalite (d) from the Arsenatnaya fumarole. Secondary-electron image (a) and backscattered-electron images (b – d)

Sodalite and haüyne form usual for minerals of this group rhombic dodecahedral crystals and its clusters (a,c), pseudo-prismatic case-like crystals (b), bush-like aggregates of strongly elongated individuals (d) (Fig.1) and «balls» on hematite crystals and altered basalt. They are colorless or white, sometimes with light beige or light green hue. Crystals are up to 0.2 mm. Sodalite and haüyne also form thin white crusts up to 2 mm across with potassic feldspar on basalt.

Minerals of the sodalite group are associated with potassic feldspar, hematite, aphthitalite, anhydrite, metathénardite, thénardite, sylvite, halite, diverse arsenates, etc. In some samples sodalite and haüyne are covered by anhydrite and thénardite, forming “snowballs”, in other cases sodalite-group minerals overgrow arsenates (Fig.2), together with anhydrite.

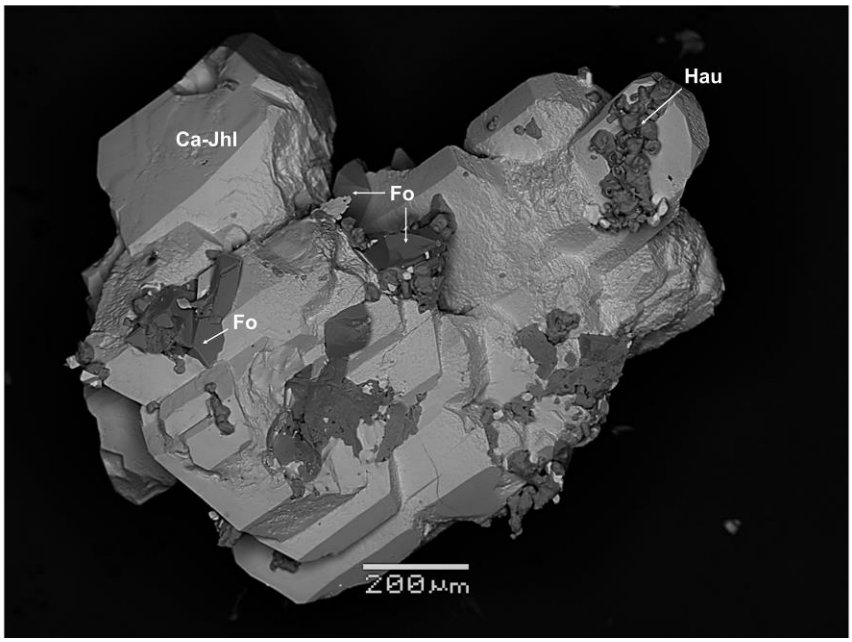


Fig. 2. Backscattered-electron image of calciojohillerite (Ca-Jhl) aggregate overgrowth by P-bearing forsterite (Fo) and haüyne (Hau) crystal crusts from the Arsenatnaya fumarole

Chemistry of sodalite and haüyne from the Arsenatnaya fumarole: analytical data, results and discussion

Electron microprobe analyses were obtained on polished sections of grains using a JEOL JXA-8230 microprobe instrument (EDS mode) at the Laboratory of Analytical Techniques of High Spatial Resolution, Dept. of Petrology, Moscow State University. Standard operating conditions included an accelerating voltage of 20 kV and beam current of 0.07 nA. The following standards were used for quantitative analysis: halite (Na), potassium feldspar (K), clinopyroxene (Ca), Mg and Si (diopside), Cu (Cu), Fe (Fe), hornblende (Al), Mo (Mo), W (W), InAs (As), pyrite (S), scapolite (Cl). All elements were assumed to possess the highest valences because of strongly oxidizing conditions of mineral formation (Pekov et al., 2014; 2018). The analytical lines for Mo and W are *L*- and *M*-lines, respectively, unlike other elements for which *K*-lines were analytical.

The range of contents for each component in sodalite and haüyne from the Arsenatnaya fumarole is shown in Table. The analytical total values vary in limits of 97.1 – 103.3 wt. % for all 71 studied samples.

Table Variations of chemical composition in sodalite and haüyne from Arsenatnaya fumarole (wt. %)

component	sodalite	haüyne
Na_2O	15.1 - 24.5	9.5 - 18.7
K_2O	0.1 - 4.3	0.4 - 3.7
CaO	0 - 0.7	2.7 - 10.7
MgO	-	0 - 0.3
CuO	0 - 0.4	0 - 0.2
Al_2O_3	29.5 - 35.8	24.7 - 30.3
Fe_2O_3	0.1 - 0.9	0.1 - 1.4
SiO_2	30.3 - 38.0	29.5 - 38.5
TiO_2	0 - 0.6	0 – 0.1
As_2O_5	0 - 1.6	0 - 2.5
MoO_3	-	0 - 4.2
WO_3	-	0 - 1.7
SO_3	0 - 2.1	7.5 - 14.0
Cl	6.1 - 7.6	0 - 2.8

*Note. «-» means, that the content of a component is below the detection limit.

Chemical composition of sodalite and haüyne from the Arsenatnaya fumarole is expected to be unusual, because of conditions of mineral formation: crystallization at low (atmospheric) pressure and high tempreture with involving volcanic gas, enriched not only by Na, K, S, Cl, F and O but also As, Cu, Zn, Mo, W and other ore components, as a transport agent (Pekov et al., 2014; 2018).

Wide variations in extra-framework are typical for both cation and anion contents (Table; Fig. 3 and 4).

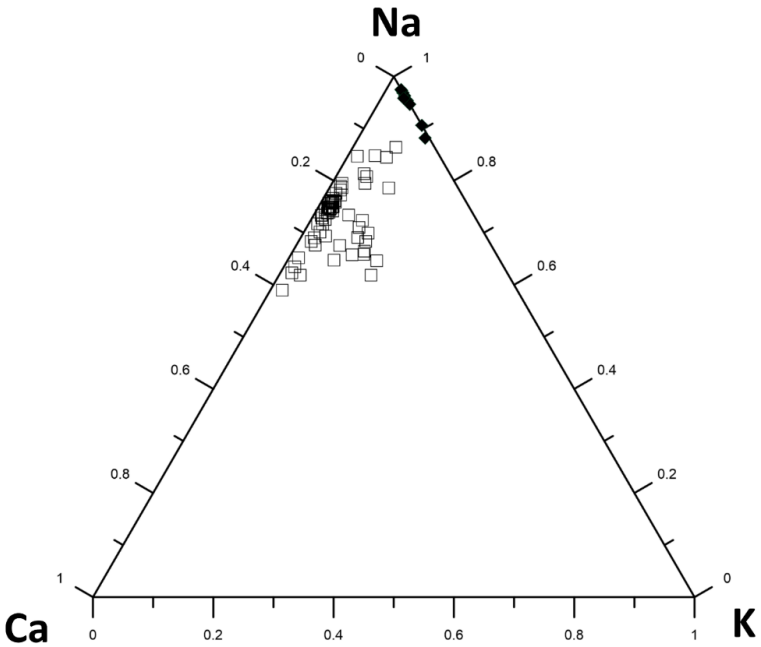


Fig. 3. Ratios of major extra-framework cations in sodalite (black rhombs) and haüyne (blank squares) from the Arsenatnaya fumarole

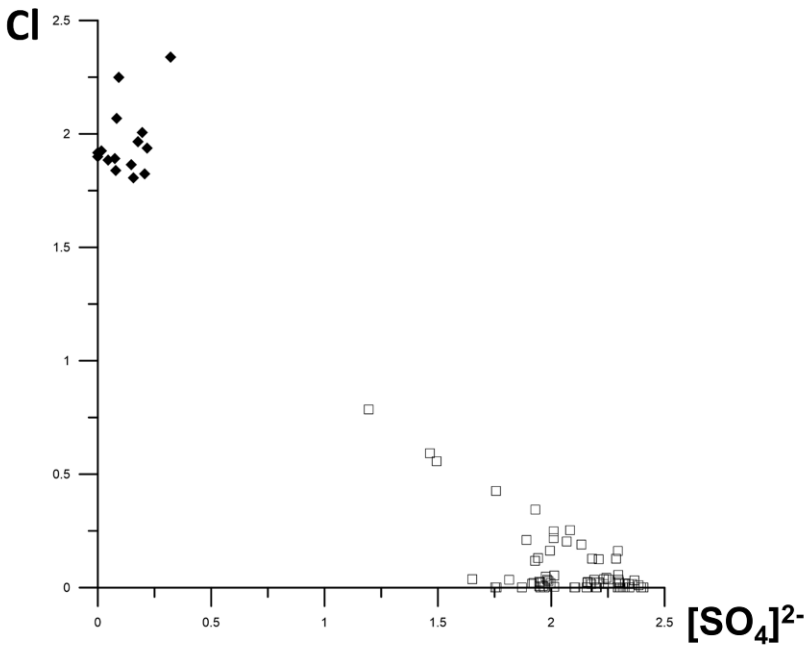


Fig. 4. Ratios of major extra-framework anions in sodalite (black rhombs) and haüyne (blank squares) from the Arsenatnaya fumarole

These variations could be described by the following major substitution scheme: $Na^{+} + Cl^{-} \leftrightarrow Ca^{2-} + SO_4^{2-}$, forming an isomorphous series within the limits Hau_{100} – Hau_{63}. The same variation limits were reported in the series between synthetic analogues of haüyne and sodalite by Van Peteghem and Burley (1963). However, in their experiments the phases with haüyne content below 75 mol. % demonstrated the breakdown to two compounds: haüyne and sodalite or nosean and sodalite, according to the chemistry of studied system. Such series has not been reported for minerals from one geological object yet.

Analyses of sodalite from the Arsenatnaya fumarole can be divided to two groups (Fig. 5).

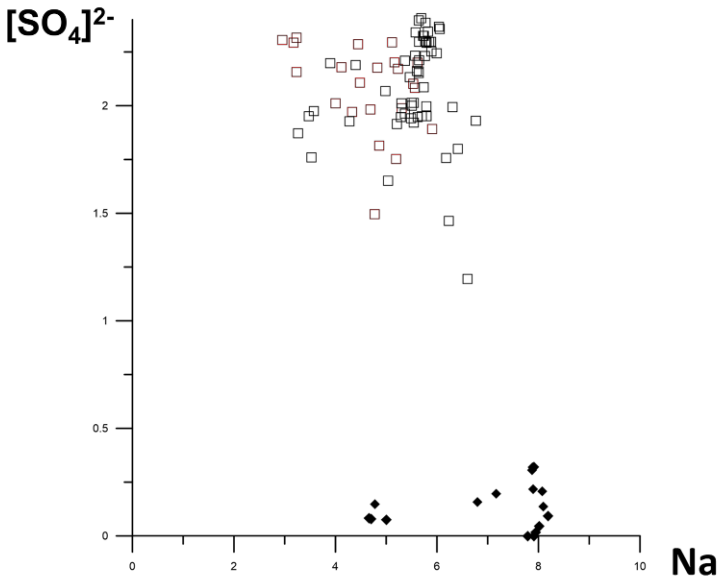


Fig. 5. Contents of Na and $[SO_4]$ in sodalite (black rhombs) and haüyne (blank squares) from the Arsenatnaya fumarole

The first group is characterized by "usual" content of Na (6.8 – 8.2 atoms per formula unit = *apfu*), in the second group Na content varies from 4.6 to 5.0 *apfu*; subordinate components are K (0.18 - 0.48 *apfu*) and As (0.11 - 0.13 *apfu*).

The presence of arsenic has never been reported for sodalite-group minerals. The Tolbachik sodalite and haüyne contain up to 2.5 wt. % As_2O_5. Its presence presumably in tetrahedral sites of framework can be explained by the substitution scheme suggested by Koshlyakova et al. (2014) for potassic feldspar from the Arsenatnaya fumarole: $[vac]^0 + As^{5+} \leftrightarrow (K,Na)^+ + Si^{4+}$.

The most intriguing chemical feature of haüyne from the Arsenatnaya fumarole is the admixtures of molybdenum and tungsten: up to 4.2 wt.% MoO_3 and up to 1.7 wt.% WO_3. Such impurities have not been reliably noticed in minerals of sodalite-group yet. Zambonini (1910) mentioned sodalite with 2.5 wt. % MoO_3 in metamorphosed limestone xenoliths of the Vesuvius volcano (Campania, Italy), but there are no other data on the chemistry and crystal structure of this "molybdosodalite". We believe that tetrahedral groups $(MoO_4)^{2-}$ and $(WO_4)^{2-}$ in the Tolbachik haüyne occur as additional anions substituting $(SO_4)^{2-}$, by analogy with synthetic sodalite-type aluminates $Ca_8(Al_{12}O_{24})(MoO_4)_2$ and $Ca_8(Al_{12}O_{24})(WO_4)_2$ reported by Depmeier (1999).

Aknowledgements

The work was supported by the Russian Science Foundation, grant no. 14-17-00048.

REFERENCES

Depmeier W. (1999) Structural distortions and modulations in microporous materials. *Molecular Sieves.* 2. 113-137.

Koshlyakova N.N., Pekov I.V., Yapaskurt V.O., Sidorov E.G. (2014) As-bearing potassium feldspar – the product of fumarolic exhalations and gas metasomatism on the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. XXXI International conference "*The Potential of Alkaline, Kimberlite and Carbonatite Magmatism*". 55-56.

Minerals. Reference Book. (2003). Nedra, Moscow. Vol. 5, pt. 2, 379 pp (in Russian).

Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Belakovskiy D.I., Lykova I.S., Vigasina M.F., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Yu. (2014): New arsenate minerals from the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. I. Yurmarinite, Na_7 (Fe3+,Mg,Cu) $_4(AsO_4)_6$. *Mineralogical Magazine.* **78**. 905-917.

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. *European Journal of Mineralogy* (in press).

Van Peteghem J.K., Burley B.J. (1963) Studies on solid solution between sodalite, nosean and hauyne. *Canadian Mineralogist.* 7. 808-813.

Zambonini F. (1910) *Mineralogia Vezuviana*. Napoli. 368 pp (in Italian).

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЗОЛОТО-СЕРЕБРО-БАРИТ-ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РУД ЗМЕИНОГОРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (РУДНЫЙ АЛТАЙ)

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. Змеиногорское месторождение расположено в пределах Рудно-Алтайского полиметаллического пояса. Месторождение залегает в толще вулканогенно-осадочных пород и представляет собой золото-серебро-барит-полиметаллическое оруденение. Рудные залежи залегают среди отложений мельничной свиты среднего девона. Барит-полиметаллические руды имеют богатый минеральный состав. Руды сложены разнообразными сульфидами и сульфосолями меди, серебра и свинца гнездово-вкрапленной, прожилково-вкрапленной текстур. Микрокварциты лежачего бока несут штокверковое оруденение, представленное прожилками кварц-барит-сульфидного, кварц-баритового и карбонат-кварцевого составов. Получены данные по содержанию в микрокварцитах повышенных значений золота и серебра. Установлена связь содержаний серебра в руде с сульфосолями меди, серебра и свинца.

Abstract. Zmeinogorskoye deposit is located within the Rudny-Altai polymetallic belt. The deposit occurs in the volcanogenic-sedimentary rocks and is a gold-silver-barite-polymetallic mineralization. Ore bodies are embedded in the Melnichnaya Formation sediments of the Middle Devonian. The barite-polimetallic ores have a rich mineral composition. The ores are composed of various sulfides and sulfosalts of copper, silver and lead of nested-impregnated, streaky-impregnated textures. Microquartzites of the flat wall bear a stockwork mineralization represented by streaks of quartz-barite-sulfide, quartz-barite and carbonate-quartz compositions. Some data for a higher content of gold and silver in the microquartzites have been obtained. A relation between silver contents in ore and sulfosalts of copper, silver and lead has been established.

Змеиногорское месторождение находится в Российской федерации на юго-западе Алтайского края и расположено в центральной части города Змеиногорска. В геологическом отношении месторождение расположено в северо-западной части Рудно-Алтайского полиметаллического пояса вЗмеиногорском рудном районе (рис. 1).

Месторождение было открыто в 1736 году рудознатцами А.Н. Демидова по следам древних горных выработок. После передачи в ведение «Кабинета ЕИВ» с 1747 года начата его систематическая отработка. Работы велись на двух залежах - Комисской и Большого разноса. Отрабатывались стратиформные барит-полиметаллические рудные тела висячего бока с богатым содержанием серебра. Горными выработками было установлено выклинивание залежи Большой разнос на глубине 209 – 220 м, Комисской залежи на глубине 40 – 50 м. В 1871 году «Кабинетом» работы на руднике были остановлены в связи с истощением богатых руд.

По архивным данным в период деятельности «Кабинета» на Змеиногорском руднике было добыто 1 988 858т сортированной руды, из которой выплавлено 1282т золотистого серебра (680 – 700 г/т) и 168т свинца (5,5%), 2,3т меди (1,2%) и около 1т золота (из «роговиков» с содержанием около 12 г/т).

Установленная золотоносность «роговиков» лежачего бока рудного тела Большой разнос позволила возобновить добычные работы. Эксплуатация велась австрийской и английской концессиями. За период с 1903г. по 1919г было добыто около 1т золота.

В советское время с 1937г. по 1968г. на Змеиногорском месторождении было добыто 663,95 тыс.т руды, из которой извлечено 3776,5 кг золота, 1,17 тыс.т свинца, 2,22 тыс.т цинка, 0,873 тыс.т меди, 1,34т серебра (акт консервации карьера, 1972г.).

Всего из руд Змеиногорского месторождения за весь период эксплуатации было извлечено не менее 20т золота и не менее 1293т серебра.

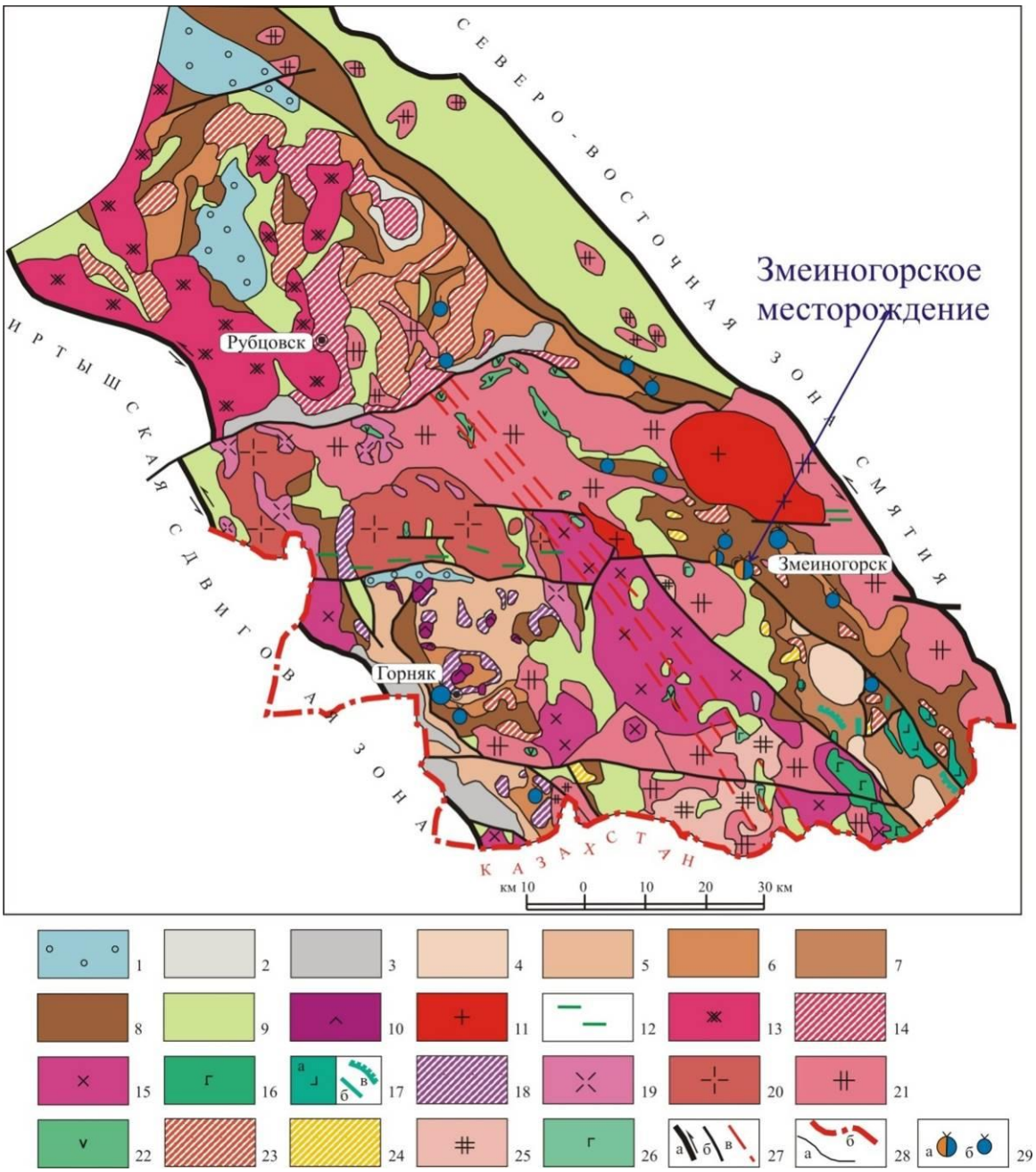


Рис. 1. Схематическая геологическая карта северо-западной (российской) части Рудного Алтая. Условные обозначения: 1 – луговская свита (J_{1-2}lg), 2 – панфиловская толща (C_{2-3}pn), 3 – бухтарминская и малоульбинская свиты (C_{1-3}) без расчленения, 4 – алейская свита (D_3al), 5 –снегиревская, пихтовская и тарханская свиты (D_3) без расчленения, 6 – давыдовская и каменевская свиты (D_{2-3}) без расчленения, 7 - шипуновская свита (D_{2-3}sp), 8 – мельничная, сосновская и заводская свиты (D_{1-2}) без расчленения, 9 – корбалихинская толща (S-D_1kr), 10 – комплекс среднетриасовых риодацитов и риолитов (T_2), 11 – синюшинский комплекс (T_1s), 12 – дайки терехтинского комплекса (P_3t), 13 – рубцовский комплекс (C_{2-3}r), 14 – субвулканическая фация панфиловского вулканического комплекса (C_{2-3}pn), 15 – гранитоиды волчихинского комплекса □C_1v), 16 – габброиды волчихинского комплекса (C_1v), 17 – белорецко-маркакольский комплекс (D_3bm), а-штоки, б-дайки, в-силлы, 18 – субвулканическая фация пихтовского вулканического комплекса (D_3ph), 19 – междуреченский комплекс (D_3m), 20 – устьянский комплекс (D_3u), 21 – гранитоиды змеиногорского комплекса (D_3z), 22 – габброиды змеиногорского комплекса (D_3z), 23 - субвулканическая фация давыдовско-каменевского вулканического комплекса (D_{2-3}km), 24 - субвулканическая фация мельнично-сосновского вулканического комплекса (D_{1-2}ms), 25 – гранитоиды алейского комплекса (D_2a), 26 – габброиды алейского комплекса (D_2a), 27 – разрывные нарушения, а-главные, б-второстепенные, в – тектониты центральной зоны рассланцевания, 28 – границы, а-геологические, б-государственная граница РФ, 28 – месторождения, а - золото-серебро-барит-полиметаллические, б – полиметаллические.

Геологическое строение месторождения представлено (снизу вверх) следующим образом. В основании разреза залегают метаморфические сланцы и метаморфизованные осадочные породы корбалихинской толщи силур-раннедевонского возраста (рис. 2).

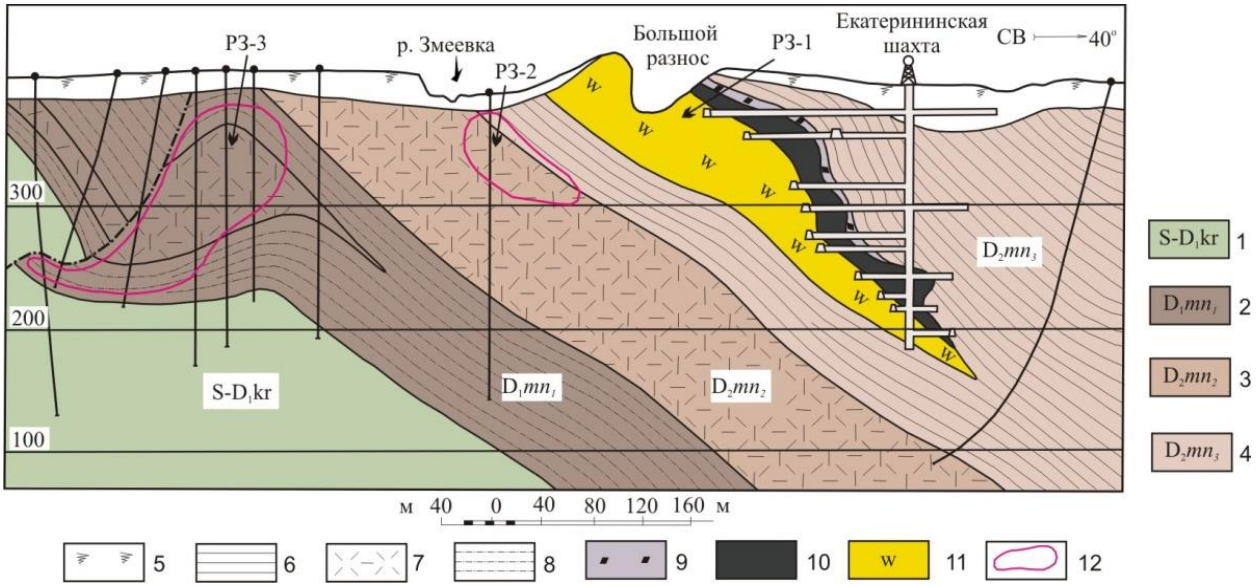


Рис. 2. Обобщенный схематический геологический разрез Змеиногорского месторождения по разведочной линии 4 (Мурзин, 2001).
Условные обозначения: 1 – корбалихинская толща, 2 – нижнемельничная подсвита, 3 – среднемельничная подсвита, 4 – верхнемельничная подсвита, 5 – рыхлые песчано-глинистые отложения; 6 – алевролиты, аргиллиты известковистые, кремнистые; 7 – туфы, лавы риолитов, риодацитов; 8 – алевролиты, песчаники, прослои туфов кислого состава; 9-11 – руды первой рудной зоны (РЗ-1): баритовые (9), золото-серебро-барит-полиметаллические (10), золото-полиметаллические прожилково-вкрапленные в кварцитах (11); 12 – контур полиметаллического прожилково-жильного оруденения второй (РЗ-2) и третьей (РЗ-3) рудных зон.

Выше с несогласием залегают вулканогенно-осадочные отложения трех подсвит мельничной свиты эмс-эйфельского возраста. Нижняя подсвита представлена глинистыми алевролитами с прослоями туфов кислого состава, конгломератов, песчаников, органогенных известняков с фауной позднего эмса. Ее мощность 60-200 м. Средняя подсвита представлена туфами, лавами и лавобрекчиями кислого состава, имеет мощность 80-230м. Верхняя сложена глинистыми алевролитами с редкими прослоями туфов кислого состава и известняков, содержащих обильную фауну кораллов, криноидей, брахиопод, трилобитов, конодонтов эйфеля и самых низов живета (в кровле). Полная мощность подсвиты в районе месторождения достигает более 1000м.

Залегание эмс-эйфельских отложений моноклинальное северо-западного простирания с падением на северо-восток под углом 40-50°, осложненное мелкими складками более высоких порядков с размахом крыльев до 150 – 200 м, и разрывными нарушениями. Основную роль в формировании структуры месторождения играют крутопадающие субмеридиональные разломы (Главный, Пороховой, Западный), разбивающие моноклиналь на блоки, вытянутые в северо-восточном направлении.

Наиболее важным, ограничивающим с запада рудное тело Большого разноса, является Главный дизъюнктив. Простирание его северо-северо-восточное (от 7^0 до 18^0), падение северо-западное под углами 80^0-85^0. Это нарушение приводит в соприкосновение оруденелые кремнистые породы (микрокварциты) с востока с безрудными алевролитами с запада.

Руды Змеиногорского месторождения сгруппированы в три рудные зоны, расположенные в трех подсвитах мельничной свиты. Описание их произведено сверху вниз.

Первая рудная зона (РЗ-1) расположена в нижней части верхнемельничной подсвиты (рис. 2). Она представлена двумя рудными залежами Большого разноса и Комисской, распо-

ложенными в 400м друг от друга. Обе залежи вытянуты в северо-западном направлении согласно с простиранием вмещающих пород и имеют сходное геологическое строение. По размерам рудная залежь Большого разноса в несколько раз больше Комисской залежи. Форма рудной залежи Большого разноса линзообразная, с утолщенной верхней частью и выклинивающейся нижней. С запада она ограничена Главным разломом. Залегание залежи в общем согласное с вмещающей толщей, падение северо-восточное под углами 30-60^0. Длина ее по простиранию на поверхности 370м, максимальная мощность 170м. На глубине 209м залежь полностью выклинивается. Залежь в разрезе имеет ярко выраженное зональное строение. По вещественному составу, форме и размерам в пределах залежи Большого разноса выделяются зоны (сверху вниз):

1. Баритовые руды высокого качества располагались в верхней части, имели следующий средний химический состав: BaSO - 92,45-99,22%, SiO_2 - 0,31-4,55%, $A1_2O_3$ - 0,15-3,37%, Fe_2O_3 - 0,05-0,36%. С ними было связано самородное золото до 3-5 г/т., на что указывал А. Влангали в 1851г. (Чекалин, 1996).

2. Линзовидное тело богатых барит-полиметаллических руд отработано в XVII – XVIII веках. Рудное тело имело размеры на поверхности по простиранию - 280м, по мощности - 8-60м, ниже уменьшалось до полной выклинки на десятом горизонте (209м от поверхности). Руды содержали меди - 2%, свинца - 10%, цинка - 12,4%, золота - 8 г/т, серебра - 700 г/т. Окисленные руды опускались до глубины 42м и содержали золота 35 г/т, серебра 800 г/т, свинца 1%, меди 0,6%, цинка 1,8%.

2. Минерализованные первично кремнистые породы (микрокварциты) залегают в лежачем боку рудной залежи. По простиранию они прослеживаются на 370м, на глубину – до 190м при максимальной мощности 140м. Данные руды частично отработаны карьером до второго горизонта. По составу выделяются серицит-кварцевые, кварцевые, хлорит-кварцевые, хлорит-серицит-кварцевые разновидности этих пород. В целом это серые от светло-серых до темно-серых массивные и плотные породы. Сложены они кварцем с примесью серицита и хлорита в переменных количествах. Размеры зерен минералов от 0,001мм до 0,005мм. Наложенное на них оруденение представляет собой штокверк барит-сульфидных, кварц-барит-сульфидных, кварц-сульфидных, кварц-баритовых, кварц-кальцитовых прожилков с низким средним содержанием по рудному телу суммы цветных металлов (меди, свинца и цинка) – 3,13%, золота – 2,1 г/т и серебра – 38,27 г/т. Отмечается уменьшение количества сульфидов в прожилках в сторону лежачего бока залежи. Мощность прожилков колеблется от десятых долей миллиметра до 5-7 см, иногда до 20 см. Они в различных направлениях секут вмещающие микрокварциты (рис. 3).

Под микроскопом те участки, которые невооруженным глазом кажутся лишенными прожилкования, оказываются густо рассеченными тончайшими почти исключительно кварцевыми и реже кварц-баритовыми жилками. Сульфиды микропрожилков обычно не дают. Распределение прожилков в залежи неравномерное и имеет столбовой и кустовой характер. Наибольшее сгущение прожилков устанавливается в западной части залежи. Золото преимущественно концентрируется в кварцевых, а серебро - в баритовых и сульфидных прожилках.

Рис. 3. Штокверк кварц-баритовых прожилков в верхней части южного борта карьера Змеиногорского месторождения. Место отбора пробы Z844, в которой определено содержание золота 2,07 г/т, серебра - 70,4 г/т

Fig. 3. Stockwork of quartz-barite streaks in microquartzites of the upper part of the southern open-pit side of the Zmeinogorskoye deposit. Position of sample Z844. Contents of gold – 2,07 g/t, silver – 70,4 g/t.

Микроскопическими исследованиями наблюдалось взаимное пересечение кварцевых микропрожилков, установлено несколько генераций кварца. Выделяются прожилки, сложенные кварцем первой генерации светло серого цвета, иногда с баритом в в межзерновом пространстве. Эти прожилки пересекаются жилками халцедоновидного кварца темно-серого цвета, отлагавшегося несколькими порциями. Третья генерация представлена светло-серым до прозрачного кристаллическим кварцем, слагающим шестоватые, гребенчатые, друзовидные агрегаты в микротрещинках и пустотах. Именно к прожилкам кварца второй и третьей генераций приурочено самородное золото, которое представлено изометричными, листоватыми, дендритоподобными зернами, часто с неровной бугристой поверхностью ярко желтого цвета иногда с красноватым оттенком. Размеры золотин составляют 0,01 – 0,03 мм и менее, иногда достигают 0,05 мм. Золото низкопробное содержит примеси серебра (от 20 до 50%), отчасти меди, свинца, железа. Содержание золота и серебра в изученных образцах определялось в лаборатории ЦНИГРИ

Вторая рудная зона (РЗ-2) расположена стратиграфически ниже первой и располагается преимущественно среди вулканогенных образований кислого состава среднемельничной подсвиты (рис. 2). На дневную поверхность рудные тела зоны не выходят. Зона прослежена скважинами по простиранию на 1500 м. Рудные тела зоны имеют небольшие размеры, линзообразную форму, крайне не выдержаны по простиранию и резко выклиниваются по падению. Видимая мощность рудных тел от первых сантиметров до 6 м. Среднее содержание металлов в рудных телах составляет: свинца от 0,8 до 2,82 %, цинка от 0,1 до 3,99%, меди от 0,01 до 0,5%.

Третья рудная зона (РЗ-3) залегает среди отложений нижнемельничной подсвиты (рис. 2). По простиранию оруденение прослеживается на 900 м. Рудные тела представляют

собой линзы, залегающие согласно с вмещающими породами. На поверхность рудные тела не выходят.

В пределах залежи Большого разноса и Комисской залежи на настоящее время в недрах остаются не отработанными минерализованные первично кремнистые породы (микрокварциты) со стоящими на Государственном балансе РФ запасами золота, серебра, меди, свинца и цинка.

Для уточнения состава руд в целом и изучения морфологических характеристик и состава рудных и нерудных минералов в шлифах и полированных шлифах (аншлифах) были изучены микрокварциты нижней зоны рудной залежи Большого разноса (РЗ-1).

Оруденение в микрокварцитах представляет собой прожилково-вкрапленную барит-сульфидную, кварц-барит-сульфидную, кварц-сульфидную, кварц-баритовую минерализацию с повышенными содержаниями золота и серебра.

Барит-полиметаллические руды месторождения сложены разнообразными сульфидами и сульфосолями меди, серебра и свинца. В их составе выделяются главные рудообразующие минералы: сфалерит, галенит, халькопирит, пирит, блеклые руды и второстепенные – аргентит, пираргирит, электрум. Значительно распространены также минералы зоны вторичного сульфидного обогащения: малахит, азурит, лимонит, борнит, халькозин, ковеллин, куприт, халькантит, церуссит, англезит, смитсонит, аргентит, самородные медь, золото и серебро. Нерудные, жильные минералы представлены кварцем, баритом, кальцитом, доломитом, халцедоном, опалом.

Руды из зоны микрокварцитов обладают прожилковой, гнездово-вкрапленной, прожилково-вкрапленной текстурами и кристаллическизернистыми структурами. Наиболее распространенными структурами кристаллизации сульфидов являются аллотриоморфнозернистые (рис. 4 - 6), гипидиоморфнозернистые, субграфические. Структуры распада твердого раствора – эмульсионные особенно характерны для сфалерита и халькопирита. Присутствуют структуры дробления и смятия ранних стадий динамометаморфизма руд – катакластические, структуры смятия. Такие структуры характерны для галенита, при этом наблюдаются треугольники выкрашивания. В зоне окисления наблюдаются разнообразные коррозионные микротекстуры: тонко - прожилковые, нитеобразные, петельчатые, каемчатые текстуры замещения (рис. 5) и текстуры заполнения пустот.

Руды из образцов Z853, Z856, Z859, M-301/2, M-301/6 были изучены в полированных шлифах под микроскопом и затем изучены более детально методом SEM. Изучение проводилось методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) на приборе Jeol-100C с энергодисперсионной приставкой Kevex-Ray 80 в СО РАН г.Новосибирск.

Проведенные исследования показали постоянный, стабильный химический состав сфалерита, галенита, халькопирита, пирита. Примеси в сфалерите, галените, халькопирите практически отсутствуют. Для пирита в единичном случае отмечена примесь никеля (0,66 вес.%). Характерной составляющей для барита является постоянная примесь стронция (0,35-0,87 вес.% до 1,71 вес.%).

Серебросодержащая блеклая руда – наиболее важный первичный сереброносный минерал данного типа руд. Минералы группы блеклых руд широко распространены на месторождении. Они характеризуются сложным химическим составом и значительной изоморфной емкостью. Блеклые руды имеют темно-серый цвет с тусклым оттенком. Они образуют плотные мелкозернистые агрегаты, вкрапленники неправильной формы. Встречаются обычно в виде небольших выделений в сульфидах, чаще всего в галените. Под микроскопом наблюдаются изометричные гнездово-вкрапленные выделения размером 0,5-1мм и менее в срастании с галенитом, сфалеритом, халькопиритом. В отраженном свете имеют светлый серовато-зеленоватый цвет, светло-серый, реже светлый коричневатый. Вмещающая жильная матрица кварц-баритового состава.

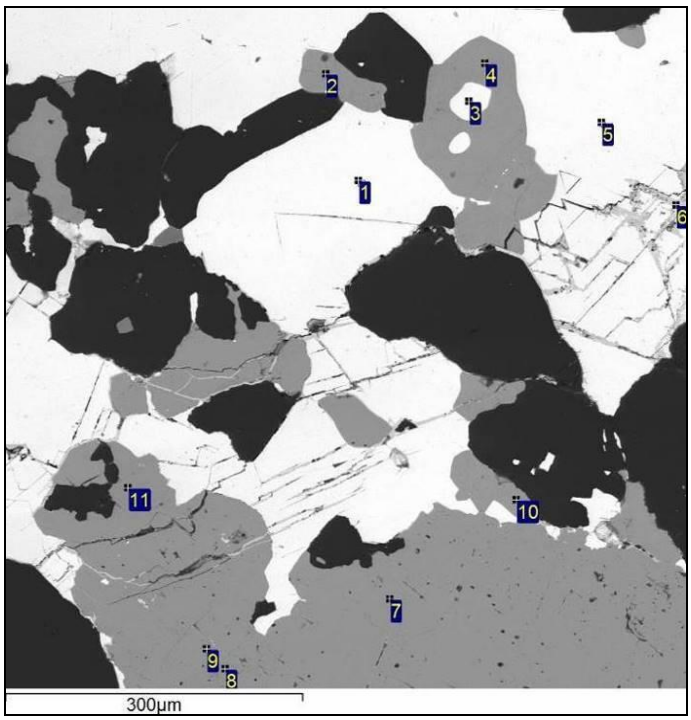


Рис. 4. Обр. Z853_5. Барит-полиметаллическая руда. Аллотриоморфнозернистые структуры кристаллизации из растворов. 1, 3, 5 – галенит, 2, 4, 10 – тетраэдрит, 6 – англезит, 7, 8, 9, 11 – барит, черное – кварц.
Fig. 4. Sample Z853_5. Barite-polimetallicore. Hypidiomorphic, xenomorphic-granularstructures crystallized from solutions. 1, 3, 5 – galena, 2, 4, 10 – silver-lead-tetrahedrite, 6 – anglezite, 7, 8, 9, 11 – barite, black – quartz.

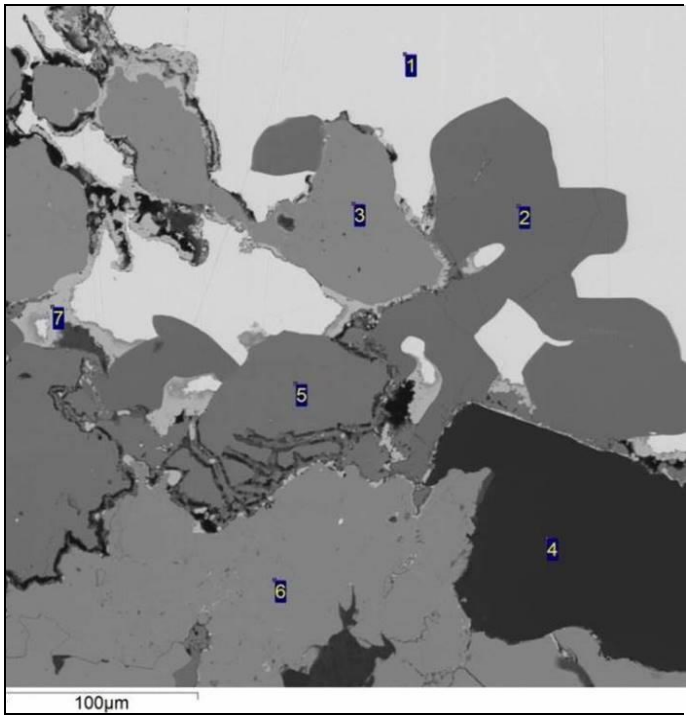


Рис. 5. Обр. Z856_3. Барит - полиметаллическая руда. Каймы англезита по границе зерен галенита. 1 – галенит, 2, 5 – сфалерит, 3, 6 – барит, 4 – кварц, 7 – англезит
Fig. 5. Sample Z856_3. Barite – polimetallicore. In the zone of oxidation. Anglesite rims along galena grain boundary. 1 – galena, 2, 5 – sphalerite, 3, 6 – barite, 4 – quartz, 7 – anglezite

Изучение состава блеклых руд и расчет формул показало принадлежность их к смешанным мышьяково-сурьмяным типам с преобладанием сурьмяных блеклых руд.

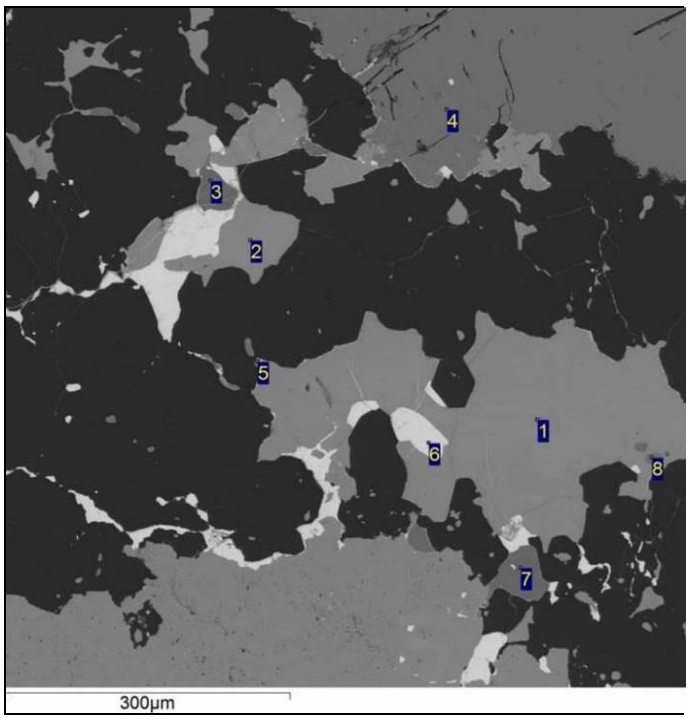


Рис. 6. Обр. Z853_9. Барит - полиметаллическая руда. 1 – тетраэдрит, 2 – теннантит-тетраэдрит, 3, 5,7 – халькопирит, 4, 8 – сфалерит, 6 – галенит, 9 – барит (светло-серый внизу), кварц – черное.
Fig. 6. Sample Z853_9. Barite-polimetallic ore. Composite intergrowth of sulfides and grey ores of various compositions. 1 – silver tetrahedrite, 2 - silver tennantite-tetrahedrite, 3, 5, 7 – chalcopyrite, 4, 8 – sphalerite, 6 – galena, 9 - barite – light-grey, quartz – black.

На данном этапе изучения блеклых руд получены следующие результаты.

По составу выделено четыре разновидности блеклых руд, объединенных в группы. Первая группа разновидностей – серебросодержащие цинк-тетраэдриты. Вторая группа – цинк-теннантит-тетраэдриты. Третья группа – серебросодержащие цинк-теннантит-тетраэдриты. Четвертая группа – железистые серебросодержащие цинк-теннантит-тетраэдриты.

В таблице 1 приведены определения содержаний элементов в блеклых рудах из образцов Z853, Z856, Z859, M-301/2, M-301/6.

Таблица 1. Содержания элементов в блеклых рудах.

Группа	Номер анализа	Содержание, вес. %						
		Cu	Zn	Fe	Ag	Sb	As	S
1гр	20	35,96	7,34	0	2,64	28,83	0,0	24,3
2гр	11	37,6	7,47	0	0	26,67	2,51	25,31
	12	37,85	7,4	0	0	26,36	2,27	25,08
	14	37,67	7,96	0	0	27,55	1,54	25,28
	15	37,14	7,61	0	0	27,49	1,45	25,07
3гр	3	36,0	7,26	0	3,22	27,65	1,31	24,54
	4	34,77	7,27	0	2,51	27,79	0,86	24,08
	6	33,91	7,41	0	3,26	27,91	1,16	24,21
	8	35,43	7,21	0	2,59	28,92	0,99	25,18
	9	35,68	7,5	0	2,17	28,46	1,59	25,37
	21	36,95	7,27	0	1,8	27,24	1,42	24,37
	22	35,42	7,52	0	2,85	28,39	0,9	24,37
4гр	1	35,1	7,47	0,27	3,39	27,98	1,15	24,61
	18	35,69	7,64	0,85	2,0	25,29	3,11	24,94
	2	34,41	6,53	0,70	4,84	26,0	2,26	23,76
	17	33,98	7,92	0,48	5,46	27,61	0,99	24,26

В общем виде состав блеклых руд выражается формулой вида $(M^{+}_{10}\,M^{2+}_{2})_{12}\,Y_4\,X_{13}$, где M^{+} = Cu, Ag; M^{2+} = Fe, Zn; Y = As^{3+}, Sb^{3+}; X = S. Используем данную формулу применительно к нашим данным.

Таблица 2. Формулы минералов ряда блеклых руд.

Разно-видности	Номер анализа	Формула и наименование минерала
1 группа		Ag-содержащий Zn-тетраэдрит
	20	(Cu9,71 Ag0,42 Fe0,0 Zn1,93)12,06(As0,0 Sb4,06)4,06 S13
2 группа		Zn-теннантит-тетраэдрит
	11	(Cu9,75 Ag0,0 Fe0,0 Zn1,88)11,63(As0,55 Sb3,61)4,16 S13
	12	(Cu9,9 Ag0,0 Fe0,0 Zn1,88)11,78(As0,5 Sb3,6)4,1 S13
	14	(Cu9,78 Ag0,0 Fe0,0 Zn2,01)11,79(As0,34 Sb3,73)4,07 S13
	15	(Cu9,72 Ag0,0 Fe0,0 Zn1,94)11,66(As0,32 Sb3,75)4,07 S13
3 группа		Ag-содержащий Zn-теннантит-тетраэдрит
	3	(Cu9,62 Ag0,51 Fe0,0 Zn1,89)12,02(As0,30 Sb3,86)4,16 S13
	4	(Cu9,47 Ag0,40 Fe0,0 Zn1,92)11,79(As0,20 Sb3,95)4,15 S13
	6	(Cu9,19 Ag0,52 Fe0,0 Zn1,95)11,66(As0,27 Sb3,95)4,22 S13
	8	(Cu9,23 Ag0,40 Fe0,0 Zn1,83)11,46(As0,22 Sb3,93)4,15 S13
	9	(Cu9,23 Ag0,33 Fe0,0 Zn1,88)11,44(As0,35 Sb3,84)4,19 S13
	21	(Cu9,95 Ag0,29 Fe0,0 Zn1,90)12,14(As0,32 Sb3,83)4,15 S13
	22	(Cu9,54 Ag0,45 Fe0,0 Zn1,97)11,96(As0,21 Sb3,99)4,20 S13
4 группа		железистый Ag-содержащий Zn–теннантит-тетраэдрит
	1	(Cu9,36 Ag0,53 Fe0,08 Zn1,94)11,91(As0,26 Sb3,89)4,15 S13
	18	(Cu9,39 Ag0,31 Fe0,25 Zn1,95)11,9(As0,69 Sb3,47)4,16 S13
	2	(Cu9,5 Ag0,79 Fe0,22 Zn1,75)12,26(As0,53 Sb3,75)4,28 S13
	17	(Cu9,19 Ag0,87 Fe0,15 Zn2,08)12,29(As0,23 Sb3,9)4,13 S13

Блеклые руды первой разновидности – серебросодержащие цинк-тетраэдриты. Это чистые сурьмяные блеклые руды. Они отличаются полным отсутствием мышьяка, а также характеризуются отсутствием изоморфной примеси железа. Содержание серебра достигает 2,64 вес.%. Тетраэдриты встречаются гораздо реже и распространены в висячем боку микрокварцитов (под отработанными барит-полиметаллическими рудными телами).

Блеклые руды второй разновидности – цинк–теннантит-тетраэдриты являются смешанными мышьяково-сурьмяными блеклыми рудами. Характеризуются отсутствием серебра и железа в качестве изоморфной примеси. Распространены достаточно широко, но преобладают в нижней части микрокварцитов (в лежачем боку).

Третья группа разновидностей серебросодержащих цинк–теннантит-тетраэдритов является наиболее распространенной. Они представляют собой смешанные мышьяково-сурьмяные блеклые руды, тяготеющие к верхней части микрокварцитов. Содержание серебра достигает 1,8-3,39 вес.%, среднее значение 2,5 вес.%.

Четвертая разновидность слабожелезистых серебросодержащих цинк–теннантит-тетраэдритов также широко распространена и является смешанными мышьяково-сурьмяными блеклыми рудами. Данные блеклые руды более приурочены к верхней части микрокварцитов (висячему боку). Содержание серебра в них особенно высоко. Особо выделяются разновидности со значениями серебра 4,84 и 5,46 вес.%, формулы которых еще предстоит уточнить.

Разновидности блеклых руд образуют изоморфный ряд: цинк-теннантит-тетраэдрит, серебросодержащий цинк-теннантит-тетраэдрит, слабожелезистый серебросодержащий цинк-теннантит-тетраэдрит и крайний член ряда серебросодержащий цинк-тетраэдрит. Это непрерывный ряд твердых растворов. Блеклые руды характеризуются ограниченными замещениями сурьмы и мышьяка. При содержаниях сурьмы в блеклых рудах до 25,29-28,92 вес.%, содержание мышьяка достигает 0,9-3,11 вес.%.

На месторождении установлена связь содержаний серебра в руде с сульфосолями меди, серебра. Большая часть определений состава блеклых руд показали повышенное содержание серебра. Наиболее распространены серебросодержащие цинк-теннантит-тетраэдриты и реже

серебросодержащие тетраэдриты. Содержание серебра колеблется от 1,79 до 5,46 вес.% при содержании меди – 33,91 – 37,85 вес.%. Среднее содержание серебра 2,86 вес.%.

Характерной особенностью данных мышьяково-сурьмяных блеклых руд является постоянное наличие в качестве изоморфной примеси цинка. Все блеклые руды содержат цинк в количестве от 6,53 до 9,82 вес.%, в среднем 7,65 вес.%. Цинк-теннантит-тетраэдриты ранее назывались зандбергеритами. Присутствие изоморфной примеси железа является более редким. Содержание железа 0,27-0,85 вес.%, в среднем 0,57 вес.%, т.е. блеклые руды характеризуются незначительным количеством изоморфной примеси железа, являются слабо железистыми. Малая степень железистости указывает на низкий температурный режим образования данных штокверковых руд.

Выявлены также серебро-цинк-содержащие двойные сульфосоли меди и свинца с примесью железа, близкие по составу к формуле бурнонита. На данном этапе не изучались. Бурнонит образует каймы на границе блеклой руды и галенита.

В образцах установлены минералы зоны окисления, развивающиеся по галениту - церуссит, англезит и платтнерит - оксид свинца (PbO2). Редкий минерал зоны окисления платтнерит встречен в данных рудах вместе с другими вторичными минералами свинца. Цвет смоляно-черный, железо-черный. Блеск металлический тусклый. Минерал имеет твердость 5,5. Состав платтнерита: свинец – 73,22-77,98 вес.%, кислород – 15,83-18,23 вес.%. Все эти вторичные минералы образуют налеты, плотные массы и корочки вокруг зерен галенита. На рисунках 4 и 5 англезит образует коррозионные микротекстуры замещения в виде каемок вокруг зерен галенита и развивается по трещинкам в галените. В англезите отмечается примесь цинка от 0,55 до 3,49 вес.% и серебра до 2,41 вес.%. Зоны окисления обогащаются серебром.

Барит-полиметаллические руды Змеиногорского месторождения длительное время, на протяжении столетия, являлись важным объектом по добыче и извлечению цветных и драгоценных металлов в России. Руды представляют собой источник ценных компонентов – меди, свинца, цинка. Блеклые руды на Змеиногорском месторождении широко распространены, принадлежат к смешанным мышьяково-сурьмяным типам с преобладанием сурьмяных и являются повсеместным носителем серебра. Золото-серебросодержащие микрокварциты («роговики») и в настоящее время представляют собой практический интерес.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Мурзин О.В. и др.** Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1:200 000, Серия Алтайская, лист М-44-XI (Змеиногорск). Объяснительная записка. Санкт-Петербург, 2001. 174 с.

2. **Чекалин В.М.** Геолого-генетическая модель Змеиногорского месторождения (Рудный Алтай) // Руды и металлы, 1996, № 6. С. 55-65.

CRYSTAL CHEMISTRY OF BADALOVITE

NATALIA N. KOSHLYAKOVA[1], I.V. PEKOV[1], N.V. ZUBKOVA[1], A.A. AGAKHANOV[2], A.G. TURCHKOVA[1], E.G. SIDOROV[3], D.Yu. PUSHCHAROVSKY[1]

[1]Moscow State University, Moscow, Russia. e-mail: nkoshlyakova@gmail.com [2]Fersman Mineralogical Museum of RAS, Moscow, Russia [3]Institute of Volcanology and Seismology, Petropavlovsk-Kamchatsky, Russia

Badalovite, ideally $Na_2Mg_2Fe^{3+}(AsO_4)_3$, is a new member of the alluaudite group found by us at the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik volcano, Kamchatka. It was formed at temperatures above 450ºC (Pekov et al., 2014). Badalovite occurs as pale greenish, greenish-yellow or grey oblique-angled prismatic crystals forming brushes overgrowing basalt scoria. The mineral was named in honour of the outstanding mineralogist and geochemist Stepan Tigranovich Badalov (1919–2014) who worked in the Abdullaev Institute of Geology and Geophysics, Uzbekistan Academy of Sciences, Tashkent. Professor Badalov was a Honorary member of the Russian Mineralogical Society.

Badalovite is monoclinic, space group *C*2/*c*, *a* = 11.9034(3), *b* = 12.7832(2), *c* = 6.6634(2) Å, β = 112.523(3)º, *V* = 936.59(4) Å^3. Its crystal structure consists of zig-zag chains of edge-sharing *M*(1)O_6 and *M*(2)O_6 (*M* = Mg and Fe^{3+} with Ca, Mn, Zn, Cu and Al) octahedra connected with AsO_4 tetrahedra forming a three-dimensional framework. Mg prevails in the *M*(1) site, whereas the *M*(2) site contains almost equal amounts of Mg and Fe^{3+}. Two channels running through the framework contain large-cation *A*(1) and *A*(2)' positions predominantly occupied by Na with admixed Ca and minor K (Fig. 1).

Cu^{2+} admixture is located in the predominantly vacant *A*(1)' site in the center of common faces between *A*(1)O_8 cubes. Distances between the *A*(1) and *A*(1)' sites are short (< 2 Å), thus if more than one is occupied they are filled statistically.

Note, sites are labeled according to Hatert et al. (2000). In synthetic and natural alluaudite-

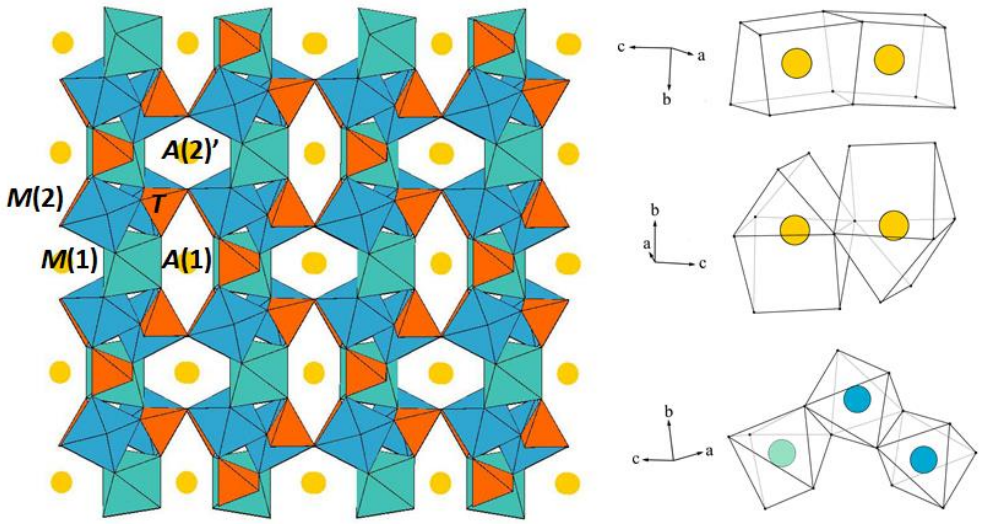


Fig. 1 Crystal structure of badalovite: (a) projection along the c axis; (b) first-type channel with occupied A(1) position; (c) second-type channel with occupied A(2)' position; (d) chain of edge-sharing M(1)O_6 and M(2)O_6 octahedra

type compounds these groups of sites can be occupied by:

A = Cd, **Ca**, **Na**, Ag, K, **Cu^{2+}**, Cu^+, Co^{2+}, Pd^{2+}, H_2O, and **vacancies**

M = **Fe^{3+}**, **Mg**, **Cu^{2+}**, **Zn**, Co^{2+}, In^{3+}, **Mn^{2+}**, Bi^{3+}, **Cd**, **Ca**, **Na**, K

T = **As^{5+}**, **P**, S^{6+}, V^{5+}, Mo^{6+}, W^{6+}

(Yakubovich *et al.* 1977; Frerichs *et al.* 1995; Khorari *et al.* 1997; Falah *et al.* 2004; Đorđević *et al.* 2015 and references therein); components known as species-defining in minerals are highlighted.

The simplified crystal chemical formula of badalovite can be written as

$^{A(1)}Na^{A(1)'}\square^{A(2)'}Na^{M(1)}Mg^{M(2)}(Mg_{0.5}Fe^{3+}_{0.5})_2(AsO_4)_3$,

or $^{A}[NaNa]^{M}[Mg(MgFe^{3+})](AsO_4)_3$ (Z = 4).

Substitutions at *A* and *M* groups of sites are typical for natural anhydrous alluaudite-type arsenates. Badalovite forms a solid-solution series with most of other arsenates of the alluaudite group occurring in Arsenatnaya. Main constitutents entering *A* positions are Na, Ca, Cu and vacancies, for *M* positions they are Mg, Fe^{3+}, Cu, Zn, Ca, and Na.

The solid-solution series in part of *A*-cations between calciojohillerite ^{A}[NaCa] and badalovite A[NaNa] is complete and maximum concentration of ACa in badalovite is 0.5 apfu. The increase of ACu concentration correlates with amount of vacancies because the position of Cu2+ ions in the first channel can not be occupied simultaneously with the neighboring large-cation position. This results in the formation of the badalovite A[NaNa] – nickenichite A[Na(□,Ca,Na,Cu)] – johillerite A[NaCu] solid solution system. The maximum observed concentration of ACu is 0.4 apfu and A□ is 0.6 apfu.

Cu and Zn are other important M admixtures. Badalovite – bradaczekite $^{A}[NaCu]^{M}[Cu_3](AsO_4)_3$ or badalovite – zincobradaczekite $^{A}[NaCu]^{M}[CuZn_2](AsO_4)_3$ solid solutions were not found but in some samples concentration of ^{M}Cu is up to 1.0 *apfu* and ^{M}Zn up to 0.5 *apfu*.

The idealized formulae of badalovite, calciojohillerite and nickenichite contain only small Mg and Fe^{3+} cations in the *M*-positions but the *M*(1) site could also accommodate Ca or Na as in the hatertite $^{A}[NaNa]^{M}[CaFe_2](AsO_4)_3$, magnesiohatertite $^{A}[NaNa]^{M}[CaMg_2](AsO_4)_3$ and potentially new mineral phases $^{A}[NaCa]^{M}[CaMg_2](AsO_4)_3$ and $^{A}[NaNa]^{M}[NaFe_2](AsO_4)_3$ also found in Arsenatnaya, All of them form complicated solid-solution system with badalovite. The maximum concentration in the latter of ^{M}Ca is 0.3 *apfu*, ^{M}Na 0.2 *apfu*, of M^{3+} 1.4 *apfu* (Fig. 2).

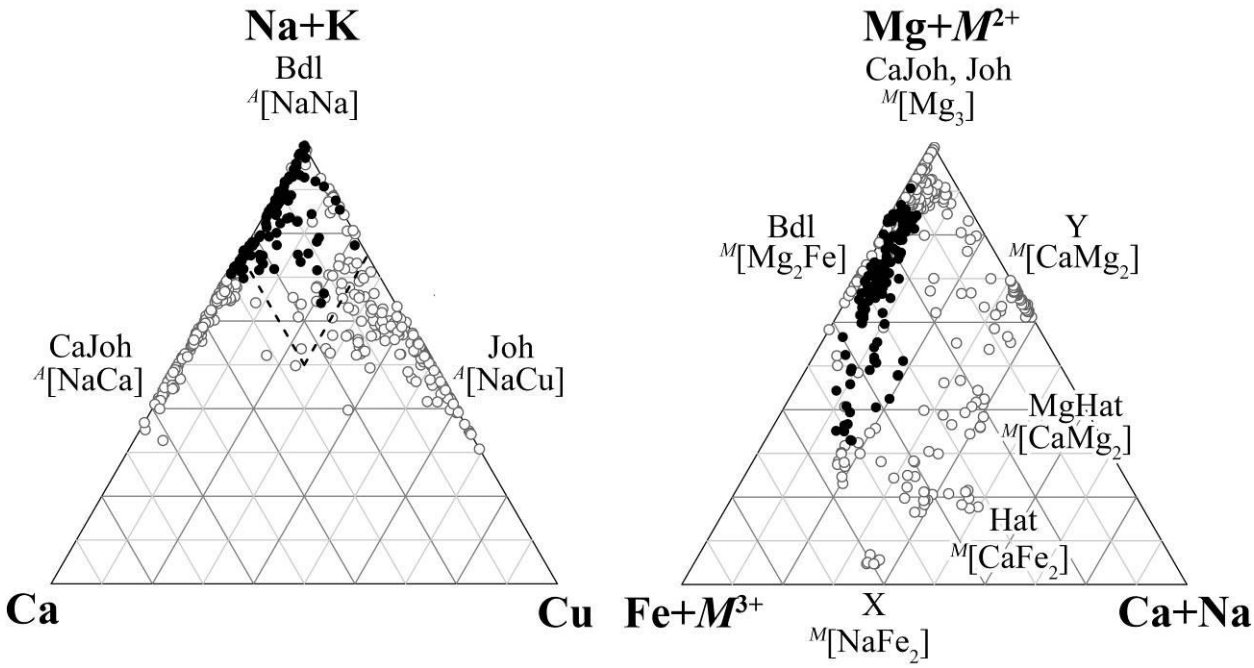


Fig. 2 Ratios of components which occur in the A (left) and M (right) sites in badalovite and other arsenates of the alluaudite group from the Arsenatnaya fumarole. Composition of badalovite shown as black circles, other minerals as white circles.
Bdl – badalovite, Joh – johillerite, CaJoh – calciojohillerite, Hat – hatertite, MgHat – magnesiohatertite, X - mineral $^{A}[NaNa]^{M}[NaFe_2](AsO_4)_3$, Y - mineral $^{A}[NaCa]^{M}[CaMg_2](AsO_4)_3$

The *T* sites in badalovite contain not less than 2.9 *apfu* As and minor Si, S, P, and V. The empirical formula of its holotype specimen is:

$(Na_{1.67}Ca_{0.20}K_{0.02})_{\Sigma 1.89}(Mg_{1.92}Zn_{0.02}Mn_{0.02}Cu_{0.01}Fe^{3+}_{0.90}Al_{0.01})_{\Sigma 2.88}(As_{3.01}P_{0.03}Si_{0.01})_{\Sigma 3.05}O_{12}$.

This study was supported by the Russian Foundation for Basic Research, grant no. 17-05-00179.

REFERENCES:

Đorđević, T., Wittwer, A. & Krivovichev, S. V. (2015). Three new alluaudite-like protonated arsenates: $NaMg_3(AsO_4)(AsO_3OH)_2$, $NaZn_3(AsO_4)(AsO_3OH)_2$ and $Na(Na_{0.6}Zn_{0.4})Zn_2(H_{0.6}AsO_4)(AsO_3OH)_2$. European Journal of Mineralogy, 27, 559-573.

Falah, C., Boughzala, H. & Jouini, T. (2004). Tripotassium dibismuth (III) tris [arsenate (V)], $K_3Bi_2(AsO_4)_3$. Acta Crystallographica E: Structure Reports Online, 60(6), 74-76.

Frerichs, D. & Müller-Buschbaum, H. (1995). Über das erste Oxopalladat-Arsenat: $KMg_3Pd(AsO_4)_3$ / On the First Oxopalladate-Arsenate: $KMg_3Pd(AsO_4)_3$. Zeitschrift fuer Naturforschung, B: A Journal of Chemical Sciences, 50(6), 867-870.

Hatert, F., Keller, P., Lissner, F., Antenucci, D. & Fransolet, A.-M. (2000). First experimental evidence of alluaudite-like phosphates with high Li-content: The $(Na_{1-x}Li_x)MnFe_2(PO_4)_3$ series (x = 0 to 1). European Journal of Mineralogy, 12, 847–857.

Khorari, S., Rulmont, A. & Tarte, P. (1997). The arsenates $NaCa_2M^{2+}{}_2(AsO_4)_3$ (M^{2+} = Mg, Ni, Co): influence of cationic substitutions on the garnet–alluaudite polymorphism. Journal of Solid State Chemistry, 131(2), 290-297.

Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Belakovskiy D.I., Lykova I.S., Vigasina M.F., Sidorov E.G. & Pushcharovsky D.Yu. (2014). New arsenate minerals from the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. I. Yurmarinite, $Na_7(Fe^{3+},Mg,Cu)_4(AsO_4)_6$. Mineralogical Magazine, 78(4), 905-918.

Yakubovich, O. V., Simonov, M. A., Egorov-Tismenko, Y. K. & Belov, N. V. (1977). The crystal structure of a synthetic variety of alluaudite $Na_2(Fe^{3+}_{0.5}Fe^{2+}_{0.5})_2Fe^{2+}[PO_4]_3$. Doklady Akademii Nauk SSSR, 236(5), 1123-1130 (in Russian).

ЖИДКОСТНАЯ НЕСМЕСИМОСТЬ – ВАЖНЫЙ МЕХАНИЗМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ РУДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В МАГМАТИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ

НАТАЛИЯ СУК

Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область, Россия; sukni@iem.ac.ru

Резюме. Экспериментально исследована жидкостная несмесимость в силикатно-солевых (силикатно-фосфатных, силикатно-карбонатных, а также щелочных флюидных алюмосиликатных) системах при магматических параметрах. В расслаивающихся силикатно-солевых системах выявлена избирательная концентрация ряда рудных элементов солевым расплавом в зависимости от типа соли. Впервые получена титанатно-силикатная жидкостная несмесимость с обогащением титанатной фазы рудными элементами (REE, Sr, Nb). Экспериментально показано, что на магматической стадии важную рудогенерирующую роль приобретают плотные солевые фазы, возникающие при развитии жидкостной несмесимости флюидно-магматических систем. Полученные экспериментальные данные показывают важную роль жидкостной несмесимости как механизма концентрирования рудного вещества в магматическом процессе от исходно низкой до промышленной концентрации.

Abstract. Liquid immiscibility in silicate-salt (silicate-phosphate, silicate-carbonate and alkaline fluid alumino-silicate) system has been experimentally studied at magmatic parameters. In layering silicate-salt systems selective concentration of a lot of ore elements by salt melt has been obtained depending on salt type. First titanate-silicate immiscibility has been obtained. Titanate phase is enriched in ore elements (REE, Sr, Nb). It has been experimentally shown that at magmatic stage heavy salt phases arising during liquid immiscibility development of fluid-magmatic systems get important ore forming role. Experimental data obtained show significant role of liquid immiscibility as mechanism of ore material concentrating in magmatic process from initial low to commercial concentrations.

В настоящее время остается актуальным изучение процесса селективной концентрации рудного вещества во флюидно-магматических системах.

Согласно многочисленным экспериментальным данным магмы являются концентраторами рудных металлов относительно равновесных с ними водных флюидов самого различного состава. Данные изучения предельной растворимости ряда рудных компонентов (REE, Y, Nb, Ti) в силикатном расплаве свидетельствуют о низком их содержании, как правило, не превышающем первые проценты (в зависимости от состава расплава). Так, при 650-850°C и P=1 кбар максимальные содержания Nb и Ta варьируют от 4.7 и 1.8 мас.% соответственно (в агпаитовых расплавах) до 0.08 и 0.15 мас.% (в плюмазитовых расплавах) (Бородулин и др., 2009; Чевычелов и др., 2007, 2010). Содержания оксидов REE, Y и Nb в щелочных расплавах не превышают 1-1.5 мас.%, а содержания TiO_2 в расплаве составляют 3-5 мас.% в зависимости от состава расплава и параметров эксперимента (Сук, Котельников, 2008, Сук и др., 2013).

Таких содержаний недостаточно для формирования богатых месторождений путем прямой кристаллизации из расплава. Жидкостная несмесимость позволяет объяснить механизм концентрирования рудного вещества в магматическом процессе от исходно низкой до промышленной концентрации.

В расслаивающихся силикатно-солевых системах экспериментально выявлена избирательная концентрация ряда рудных элементов в зависимости от типа соли. Выявлена высокая эффективность фосфатной экстракции в отношении REE, Sr, Ti, Nb, Ta, W, Sn (Сук, 1997); хлоридной экстракции – в отношении W (Сук, 1997); карбонатной экстракции – в отношении Sr и Ba и при определенных условиях REE (Freestone, Hamilton, 1980; Kjarsgaard, Hamilton, 1988; Veksler и др., 1998; Сук, 2001, 2003 и др.), сульфатной экстракции – в отношении Sr и Ba (Veksler et al., 2012), фторидной экстракции – в отношении W и REE (Маракушев и др., 1994; Маракушев, Шаповалов, 1993, 1994).

В результате возникновения жидкостной несмесимости происходит избирательная концентрация элементов расплавами различного состава. Механизм избирательной экстракции элементов магматическими дифференциатами является универсальным, эффективным в геохимическом и металлогеническом аспектах. Им определяется разделение изверженных

пород по кларкам рудных металлов и по металлогенической специализации магматизма (Маракушев и др., 2008, 2010, 2011).

В щелочном магматизме это, прежде всего фосфор, редкие земли, торий и уран. К наиболее продуктивным в расслоенных нефелин-сиенитовых интрузивах относятся уртитовые и ийолит-уртитовые горизонты, как самые бедные кремнеземом.

На представленной петрохимической диаграмме нанесены поля средних составов главных типов изверженных пород (рис. 1). Также диаграмма показывает, что рудные минералы разделяются в основном по кальциево-щелочному отношению. На основе кальциевого тренда дифференциации возникают многие месторождения: апатитовые, апатит-карбонатитовые и карбонатитовые с перовскитом, пирохлором, титаномагнетитом. На петрохимической диаграмме штриховкой выделяется поле составов, отвечающее наиболее интенсивной рудной концентрации. При этом учитывались не только формульные составы минералов (Семенов, 2009), но и дополнительный парагенезис рудных элементов, которые в них концентрируются (Семенов, 2001) (на диаграмме они заключены в рамочки). Это придает выделенному полю металлогенический смысл.

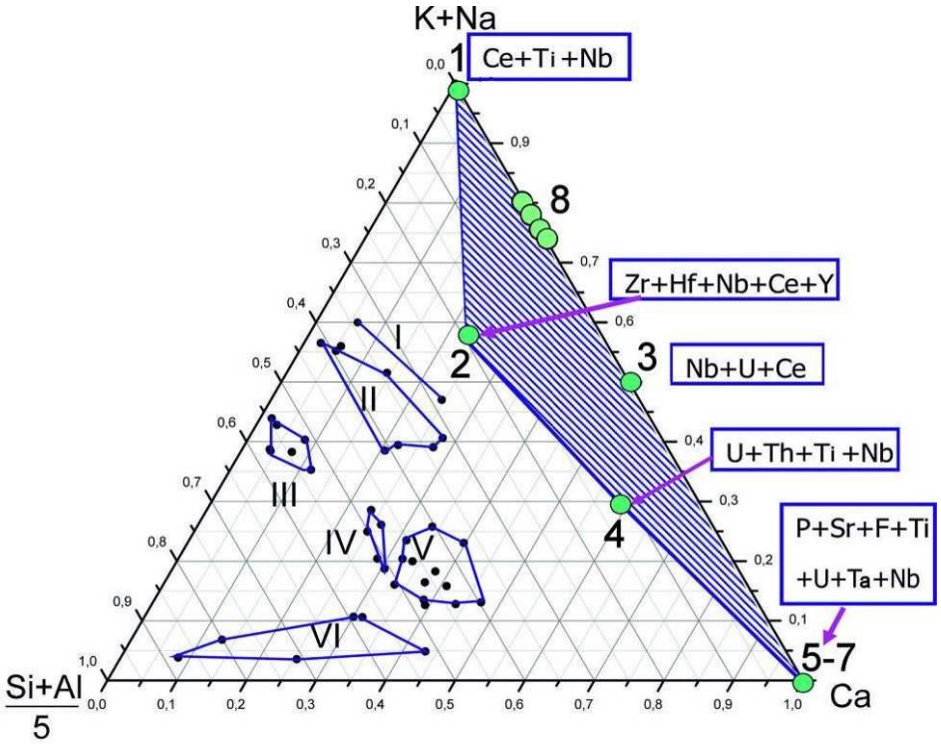
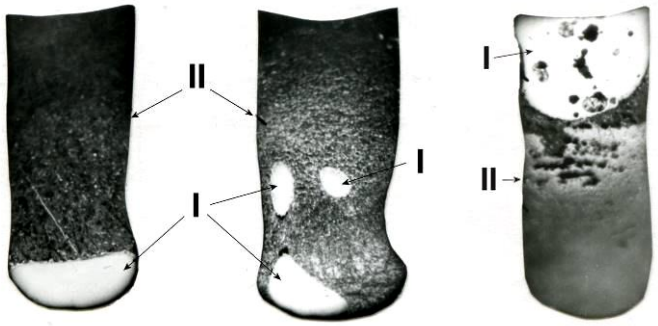


Рис. 1. Положение магматических дифференциатов рудной концентрации (поле выделено штриховкой) в петрохимической системе изверженных горных пород (ат. %).
1 – лопарит $NaCeTi_2O_6$, 2 – эвдиалит $Na_{15}Ca_6Fe_3Zr_3Si_{26}O_{74}Cl$, 3 – пирохлор $NaCaNb_2O_6F$, 4 – мозандрит $Na_2Ca_4CeTiSi_4O_{15}F_3$, 5 – апатит $Ca_5P_3O_{12}F$, 6 – гатчетолит $CaU(Ta_2Nb,Ti)_2O_6$, 7 – перовскит $CaTiO_3$, 8 – лопариты Ловозерского массива. В рамках указаны концентрирующиеся в них рудные элементы. Средние составы изверженных пород: I – уртиты и ийолиты, II – нефелиновые сиениты, III – граниты, IV – диориты, V – габбро, VI – перидотиты и пироксениты (Войткевич и др., 1970).

Fig. 1. Situation of magmatic differentiators with ore concentrations (field marked by hatch) in petrochemical system of igneous rocks (at.%). 1 – loparite $NaCeTi_2O_6$, 2 – eudialyte $Na_{15}Ca_6Fe_3Zr_3Si_{26}O_{74}Cl$, 3 – pyrochlore $NaCaNb_2O_6F$, 4 – mozandrite $Na_2Ca_4CeTiSi_4O_{15}F_3$, 5 – apatite $Ca_5P_3O_{12}F$, 6 – gatchetolite $CaU(Ta_2Nb,Ti)_2O_6$, 7 – perovskite $CaTiO_3$, 8 – loparites of Lovozerskiy massif. I – urtites and ijolites, II – nepheline syenites, III – granites, IV – diorites, V – gabbro, VI – peridotites and pyroxenites.



a b

Рис. 2. Жидкостная несмесимость в силикатно-фосфатной системе с образованием слоев: a – под давлением воды; b – в сухой системе. I – силикатный расплав, II – фосфатный расплав.
Fig. 2. Liquid immiscibility in silicate-phosphate system with forming layers: a – under water pressure; b – in dry system. I – silicate melt, II – phosphate melt.

В связи с этим экспериментально исследовались системы с разделением расплавов на силикатную фазу и фазу, обедненную кремнием с повышенным содержанием рудных элементов: силикатно-фосфатные системы в связи с проблемой генезиса апатитовых месторождений Хибинского типа; силикатно-карбонатные системы в связи с проблемой генезиса карбонатитов и связанных с ними месторождений REE, Ba и Sr; щелочные флюидные алюмосиликатные системы, содержащие Ti, REE (La, Ce), Y, Sr и Nb, в связи с образованием редкоземельно-ниобиевых (лопаритовых) месторождений.

Силикатно-фосфатные системы.

Эксперименты проводились при T=1250°C, P=2 кбар в «сухих» условиях и в присутствии 10 – 12 мас.% H_2O. Была получена жидкостная несмесимость между силикатным и фосфатным расплавами, которые могут образовывать капли одного расплава в другом, а также выделяться в виде слоев с четкой фазовой границей между расплавами (рис. 2).

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. 2a). В сухих системах наоборот, силикатный расплав легче фосфатного и располагается в верхней части ампулы (рис. 2b).

На рис. 3 проводится сравнение полученных экспериментальных результатов с составами главных типов пород и руд Хибинского массива. На петрохимической диаграмме (рис. 3a) стрелками обозначено направление расслаивания массива, которое привело к образованию в нем богатых апатитовых руд. Они могли формироваться, по крайней мере, в две стадии. К первой стадии относится образование апатитоносных уртитов, расплавы которых были нестабильны и на следующей стадии распадались на фазы, одна из которых обогащена нефелином, а другая – апатитом. На рис. 3б представлены экспериментальные результаты по ликвационному расщеплению силикатно-фосфатных систем, которое также происходит с отделением расплава, богатого фосфором и кальцием, который может моделировать расплав апатит-уртитовых состава. Расплавы, соответствующие апатитовым уртитам (II), по-видимому, были нестабильны, и в процессе дальнейшей эволюции распадались с отделением собственно силикатного и фосфатного (апатитоносного) расплава (III – IV). Этот процесс мог реализовываться в результате остывания такого флюидного расплава в соответствии с куполом жидкостной несмесимости диаграммы состояния. Как следствие происходил ряд последовательных ликвационных распадов, приводивших к отделению все более богатых рудными компонентами жидких фаз. Такое расщепление было смоделировано экспериментально в системе апатит-нефелин при T=1250°C и P=2 кбар под давлением флюида, содержащего воду, водород, углеродсодержащие газы и фтор (Сук, 1993).

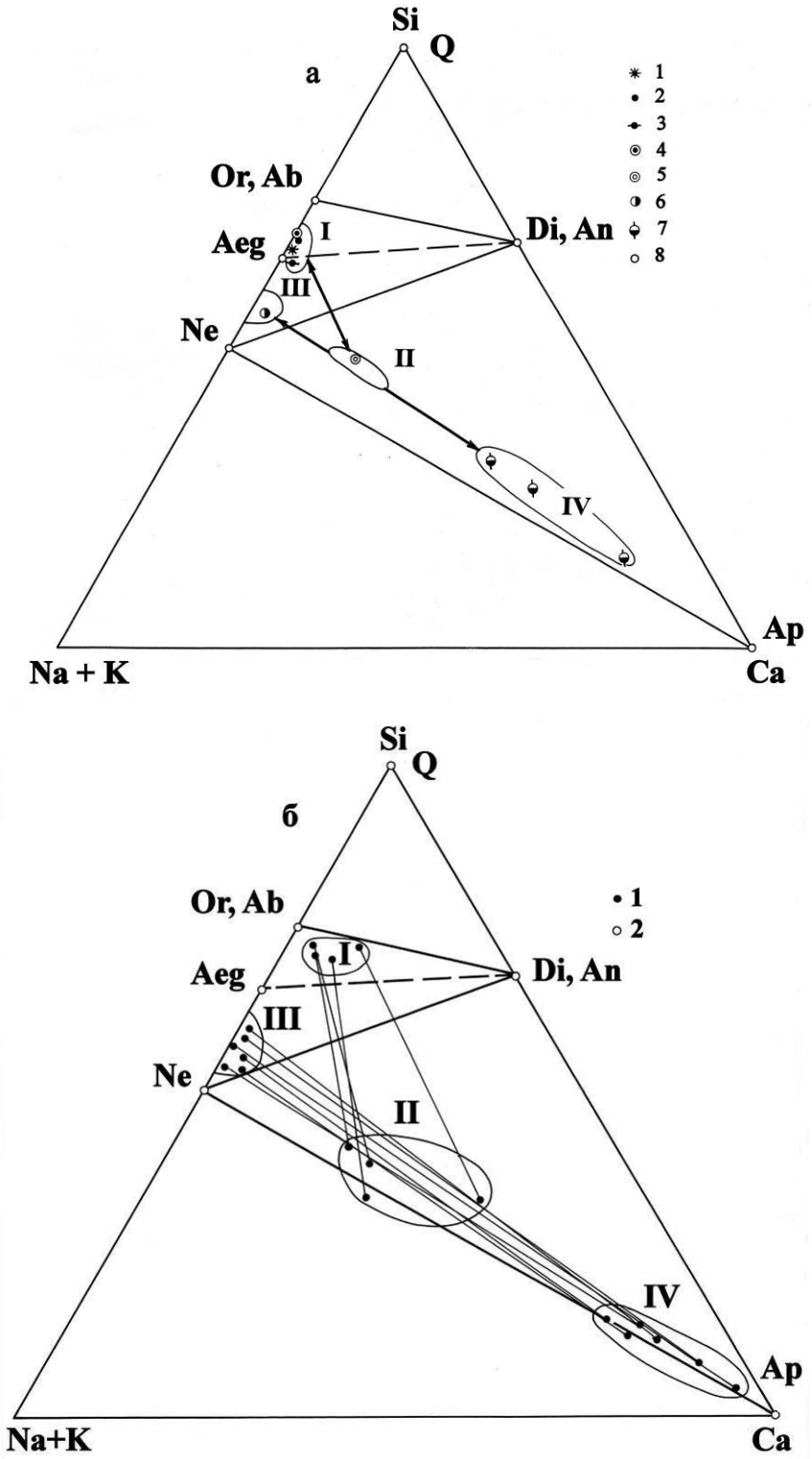


Рис. 3. Сопоставление экспериментальных результатов по силикатно-фосфатному расслоению расплавов с главными типами пород и руд Хибинского массива (ат.%). а: 1 – хибиниты, 2 – фойяиты, 3 – рисчорриты, 4 – лявочорриты, 5 – апатитовые уртиты, 6 – уртиты, 7 – апатит-нефелиновые руды, 8 – нормативные минералы; б: 1 – экспериментальные данные, 2 – нормативные минералы.

Fig. 3. Comparison of experimental results of silicate-phosphate immiscibility with the main types of rocks and ores of Khibine massif (at.%). a – khibinites, 2 – foyaites, 3 – rischorrites, 4 – lyavichorrites, 5 – apatite urtites, 6 – urtites, 7 – apatite-nepheline ores, 8 – norm minerals; b – experimental data, 2 – norm minerals.

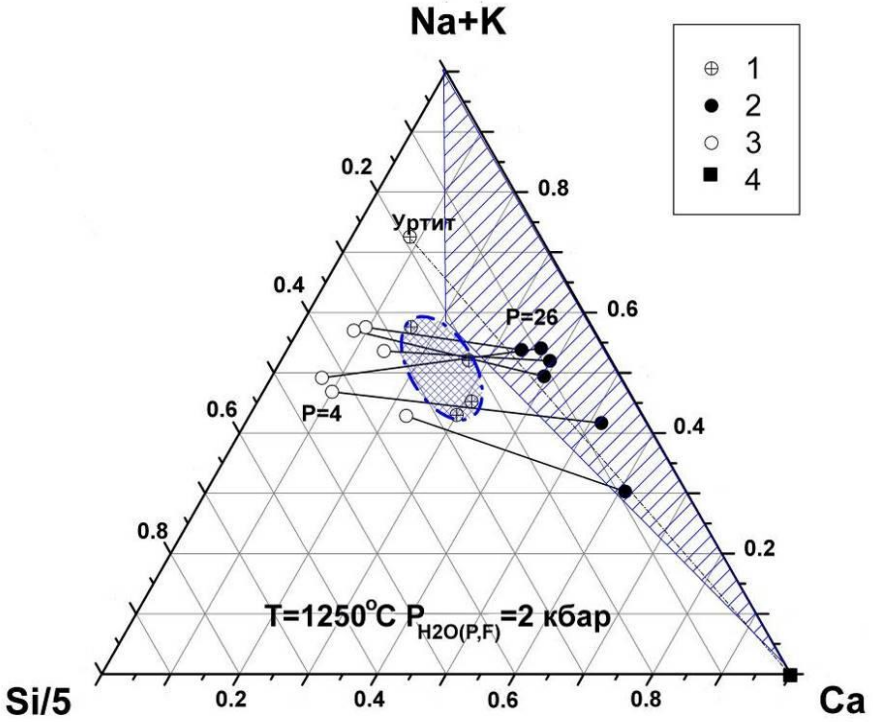


Рис. 4. Экспериментальное моделирование апатитоносности уртитового горизонта Хибинского расслоенного массива (ат. %). 1 – исходные составы стекол и составы уртита, 2 и 3 – составы экспериментальных фаз (апатит-нефелиновых – 2, сиенитовых – 3) соединены коннодами, 4 – апатит.
Fig. 4. Experimental modeling of apatite-bearing urtite horizon of Khibine massif (at.%).
1 – initial compositions of glass and urtite composition, 2 and 3 – compositions of experimental phases (apatite-nepheline phases – 2, syenite phases – 3) are connected by lines, 4 – apatite.

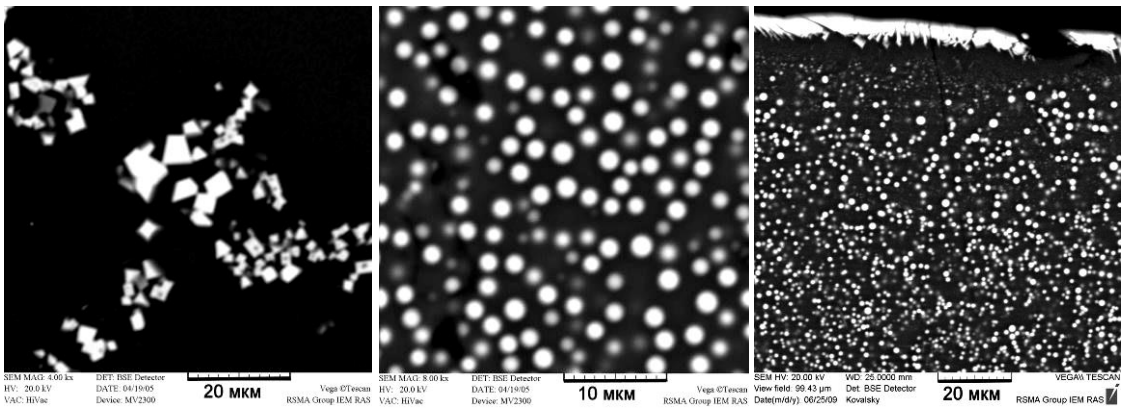
На рис. 4 приводятся результаты по силикатно-фосфатному расслоению на уже рассмотренной петрохимической диаграмме, которая показывает, что точки составов фосфатного расплава попадают в поле рудной концентрации, что может моделировать образование апатитоносного уртитового горизонта в Хибинском массиве.

Щелочные флюидные алюмосиликатные системы с Ti, REE (La, Ce), Y, Sr и Nb.

Чтобы выявить эффект флюидного воздействия на магматические системы, содержащие Ti, REE (La, Ce), Y, Sr и Nb, проводилось исследование алюмосиликатных магматических систем, содержащих эти элементы, в связи с образованием редкоземельно-ниобиевых (лопаритовых) месторождений.

Эксперименты проводились при T=1200 и 1250°C, P=2 кбар как в «сухих» условиях, так и в присутствии флюида (водного или щелочного, который задавался 10% раствором NaOH, 27% раствором NaOH, 1 M раствором Na_2CO_3 или 0.5 M раствором NaF) (Сук, 2007, 2012).

В сухих системах, содержащих Ti, REE (La, Ce), Y, Sr и Nb, наблюдалось образование кристаллов лопарита в силикатной матрице (рис. 5a). В этих же системах под давлением водного (или щелочного) флюида были получены принципиально иные результаты, определенные расслоением расплава на две жидкости: алюмосиликатную, образующую матрицу, и богатую Ti, REE (La, Ce), Y, Sr и Nb с примесью силикатной составляющей, образующую капли (рис. 5b). Иногда рудный расплав мог отжиматься к краям ампулы и образовывать тонкий слой (рис. 5c). Полученное расслоение условно названо «титанатно-силикатным».



a b c

Рис. 5. Кристаллы лопарита в алюмосиликатной матрице, образовавшиеся без участия летучих компонентов (a), и капельное титанатно-силикатное расслоение в этой же системе под давлением водного флюида при T=1200°C, P=2 кбар (b) и при T=1250°C, P=2 кбар (c).

Fig. 5. Loparite crystals in aluminosilicate matrix forming without volatile components (a), and titanate-silicate layering in the same system under water fluid pressure at T=1200°C, P=2 kbar (b) and at T=1250°C, P=2 kbar (c).

При этом происходило разделение элементов между расслоенными фазами. Установлено резкое обогащение расплава капель титаном, ниобием, редкими землями, стронцием и обеднение кремнием и алюминием. Оценены коэффициенты разделения этих элементов между расплавом капель и алюмосиликатным расплавом матрицы ($K=C_{кап.}/C_{сил.}$). Для TiO_2 коэффициенты разделения больше 5, для SiO_2 – меньше 0.35, для

Nb_2O_5 приблизительно составляют 10-20, а для REE – больше 15. Для SrO коэффициенты разделения варьируют от 2.3 до 7.6.

На рис. 6 представлены результаты экспериментального титанатно-силикатного расслаивания расплавов при T=1200°C и P=2 кбар под давлением водного флюида. Точки составов титанатного расплава, обогащенного рудными компонентами, попадают в выде-ленное поле рудной концентрации.

За счет возникновения такой титанатно-силикатной жидкостной несмесимости магматический расплав может существенно обогащаться рудными компонентами, что может иметь определяющее значение для образования богатых редкоземельно-ниобиевых (лопаритовых) месторождений на магматическом этапе.

Силикатно-карбонатные системы.

Экспериментальное исследование силикатно-карбонатных систем проводилось в связи с проблемой генезиса карбонатитов и связанных с ними месторождений REE, Ba и Sr. Опыты проводились при T=900, 1100 и 1250°C и P=2 кбар (Сук, 2001; 2003). Получена жидкостная несмесимость между силикатным и карбонатным расплавами, которые могут образовывать капли одного расплава в другом, а также выделяться в виде слоев с четкой фазовой границей между расплавами. Кроме того, наблюдались флюидальные текстуры, которые могут моделировать структурно-текстурные особенности, наблюдаемые в природных карбонатитовых комплексах (рис. 7).

Наши экспериментальные исследования также выявляют зависимость характера разделения редких земель от температуры: при T=1250°C и P=2 кбар они преимущественное концентрируются силикатным расплавом. При T=1100°C и P=2 кбар характер их экстракции зависит от исходного состава расплавов.

Поскольку составы сосуществующих карбонатного и силикатного расплавов связаны между собой, представляется правомерным рассмотреть зависимость коэффициентов разделения REE ($K=C^{REE}_{карб.}/C^{REE}_{сил.}$) от состава силикатного расплава, сосуществующего с карбонатным и коррелирующего с исходным составом системы. Наблюдается увеличение K_{REE} с уменьшением отношений Ca/(Na+K) и Ca/(Si+Al) и ростом отношения (Al+Si)/(Na+K+Ca) в силикатном расплаве. K_{REE} для легких редкоземельных элементов становится

больше единицы при Ca/(Na+K) <0.5 и Ca/(Si+Al) <0.25. Для иттрия, который в данном случае рассматривается в качестве модели тяжелых редкоземельных элементов, эти значения еще меньше (рис. 8).

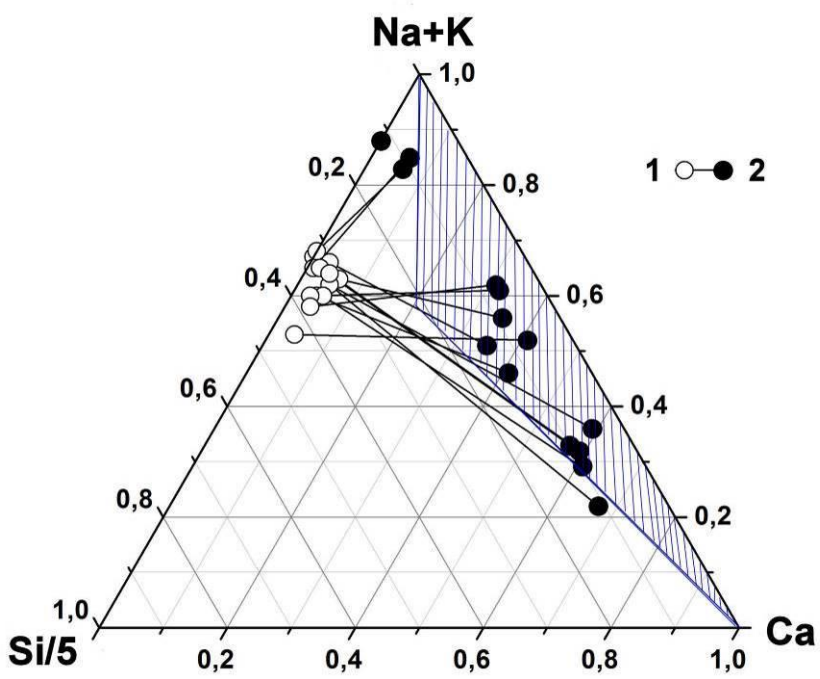


Рис. 6. Результаты экспериментального титанатно-силикатного расслаивания расплавов при T=1200°C и P=2 кбар под давлением водного флюида (ат. %).
Fig. 6. Results of experimental titanate-silicate layering of melts at at T=1200°C, P=2 kbar under water fluid pressure (at.%).

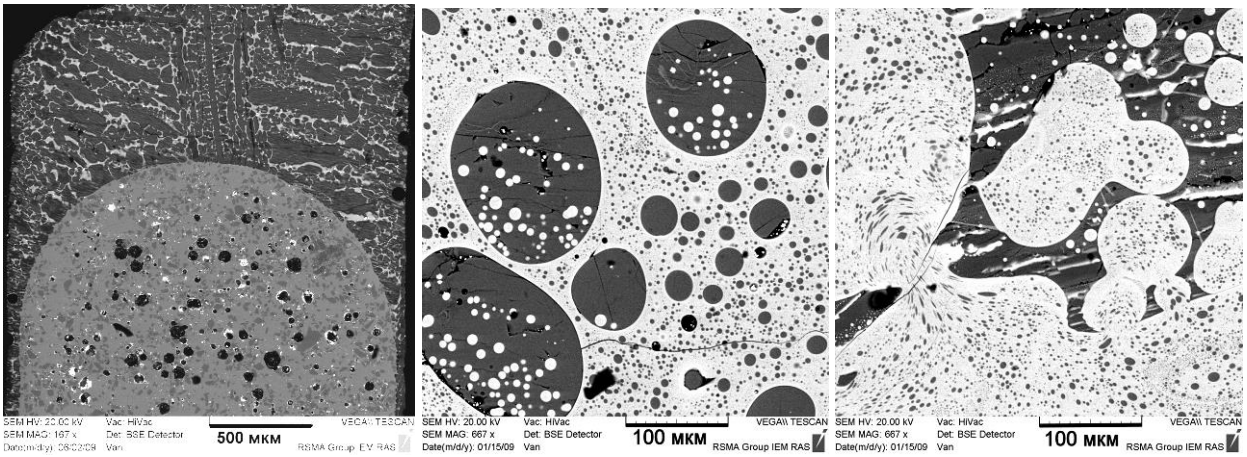


Рис.7. Жидкостное расслоение силикатно-карбонатных расплавов при T=1100°C и P=2 кбар (светлое – силикатный расплав, темное – карбонатный расплав).
Fig. 7. Liquid immiscibility of silicate-carbonate melts at T=1100°C and P=2 kbar (light – silicate melt, dark – carbonate melt).

На графики также нанесены данные Гамильтона и Векслера с соавторами. Как видно, они довольно хорошо согласуются. Полученные экспериментальные зависимости K_{REE} от состава силикатного расплава, сосуществующего с карбонатным, довольно хорошо можно описать полиномом вида y=exp(a+bx). Получены следующие уравнения:

1) $K_{(La,Ce)}$= exp[1.1832(±0.035) - 2.99869(±0.217)* X], (1)

где X=Ca/(Na+K), а погрешность оценки коэффициента разделения для легких редкоземельных элементов ($K_{(La,Ce)}$) этим уравнением составляет E_x=0.047;

K_Y=exp[1.05158(±0.13) -1376103(±4.042)*X], (2)

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_x=0.109;

2) $K_{(La,Ce)}$= exp[1.20881(±0.036) -5.4712(±0.389)*X], (3)

где X= Ca/(Si+Al), а E_x=0.049;

K_Y=exp[1.07754(±0.143) -26.2336(±7.899)*X], (4)

где X= Ca/(Si+Al), а E_x=0.114;

3) $K_{(La,Ce)}$= exp[-3.48653(±0.381) +2.58544(±0.230)*X], (5)

где X=(Al+Si)/(Na+K+Ca), а E_x=0.056;

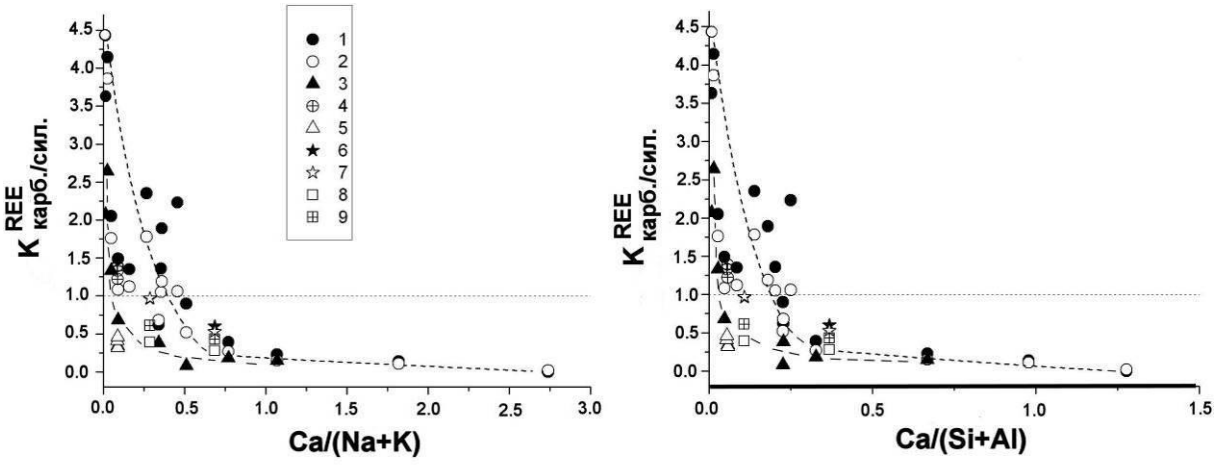
K_Y=exp[-6.97843(±4.462)+4.30213(±2.581)*X], (6)

где X=(Al+Si)/(Na+K+Ca), а E_x=0.221.

Полученные особенности, по-видимому, могут служить одним из критериев рудоносности карбонатитов, связанных с силикатными породами.

Устанавливается неоднородность полученных карбонатных жидкостей, проявляющаяся в разделении карбонатной фазы на щелочную (преимущественно натровую) и щелочно-известковую (преимущественно кальциевую) фракции. Можно предполагать, что эта неоднородность имела место в жидком состоянии, а затем подвергалась процессам закалки. Устанавливается преимущественное концентрирование редких земель в кальциевых разностях карбонатных расплавов, в то время как натровые фракции редких земель практически не содержат.

Таким образом, силикатно-карбонатная несмесимость, а также щелочно-известковое расщепление карбонатных расплавов способствует концентрированию REE в карбонатитовом расплаве и формированию карбонатитовых месторождений редких земель в связи со щелочным (агпаитовым) магматизмом.



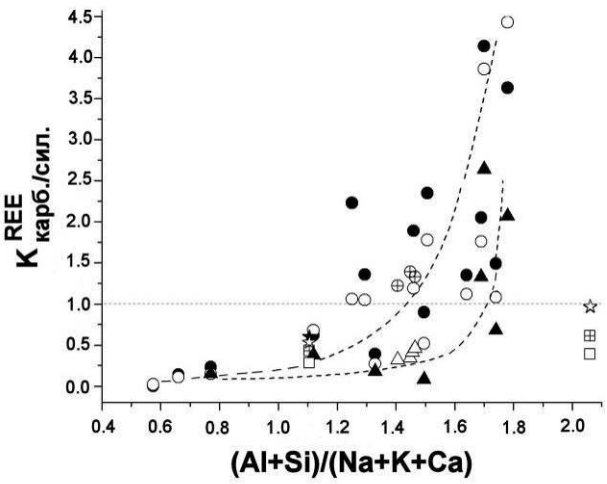


Рис. 8. Коэффициенты разделения ($K=C_{карб.}/C_{сил.}$) редкоземельных элементов между силикатным и карбонатным расплавами в зависимости от состава сосуществующего силикатного расплава: Ca/(Na+K); Ca/(Si+Al) и (Al+Si)/(Na+K+Ca) в силикатном расплаве. Наши данные: 1 – La, 2 – Ce, 3 – Y (при T=1100°C 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. 8. Partition coefficients ($K=C_{carb.}/C_{sil.}$) of REE between silicate and carbonate melts depending on composition of coexisting silicate melt: Ca/(Na+K), Ca/(Si+Al) and (Al+Si)/(Na+K+Ca) in silicate melt. Our data: 1 – La, 2 – Ce, 3 – Y (at T=1100°C, P=2 kbar); 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

Экспериментально показано, что на магматической стадии важную рудогенерирующую роль приобретают плотные солевые фазы, возникающие при развитии жидкостной несмесимости флюидно-магматических систем, которая является универсальным и эффективным в геохимическом и металлогеническом аспектах механизмом избирательной экстракции элементов.

Таким образом, полученные экспериментальные данные в различных флюидно-магматических системах показывают важную роль жидкостной несмесимости как механизма концентрирования рудных элементов в магматических системах.

ЛИТЕРАТУРА

Бородулин Г.П., Чевычелов В.Ю., Зарайский Г.П. Экспериментальное исследование распределения тантала, ниобия, марганца и фтора между водным фторсодержащим флюидом и гранитным и щелочным расплавами. Докл Акад. Наук. 2009. Т. 427. № 2. С. 233-238.

Войткевич Г. В., Мирошников А. Е., Поваренных А. С. и др. Краткий справочник по геохимии. М. Недра 1970. 280 с.

Маракушев А.А., Шаповалов Ю.Б. Экспериментальное исследование процесса рудной концентрации в гранитных системах. Докл. Академии Наук. 1993. Т. 330. № 4. С. 497-501.

Маракушев А.А., Шаповалов Ю.Б. Экспериментальное исследование рудной концентрации во фторидных гранитных системах. Петрология. 1994. Т. 2. № 1. С. 4-23.

Маракушев А.А., Шаповалов Ю.Б., Глазовская Л.И., Парфенова О.В. Экспериментальное исследование фторидной экстракции редкоземельных металлов и проблема генезиса их месторождений. Геол. рудн. месторожд. 1994. Т. 36. № 4. С. 291-309.

Маракушев А.А., Панеях Н.А.,Зотов И.А. Новые представления о происхожденииместорождений благородных металлов кварцево-рудной формации. В сб.: «Проблемы геологии рудных месторождений, минералогии, петрологии и геохимии». Материалы науч. конфер., посвящен. 100-летию со дня рожд. акад. Ф.В. Чухрова. М.: ИГЕМ РАН. 2008. С. 136-139.

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

Маракушев А.А., Панеях Н.А., Сук Н.И. Рудоносность щелочного магматизма. Вторые и третьи научные чтения памяти акад. В.А. Жарикова (избранные доклады). Черноголовка. 2011. С. 5-22.
Семенов Е.И. Орудедение и минерализация редких земель, тория и урана (лантаноидов и актиноидов). М.: ГЕОС. 2001. 307 с.
Семенов Е.И. Минералы и руды Лапландской щелочной формации (Кольский п-ов, Карелия, Финляндия). М.: Минералог. Музей РАН. ГЕОС. 2009. 54 с.
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. С. 23-31.
Сук Н.И. Экспериментальное исследование несмесимости силикатно-карбонатных систем. Петрология. 2001. Т. 9. N 5. С. 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. 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 во флюидно-магматических алюмосиликатных системах, содержащих Ti, Nb, Sr, REE и Zr (эксперимент). Петрология. 2012. Т. 20. № 2. С. 156-165.
Сук Н.И., Котельников А.Р. Экспериментальное исследование образования лопарита в сложных флюидно-магматических системах. Докл. АН. 2008. Т. 419. № 4. С. 543-546.
Сук Н.И., Котельников А.Р., Вирюс А.А. Кристаллизация лопарита в щелочных флюидно-магматических системах (по экспериментальным и минералогическим данным). Геология и геофизика. 2013. Т. 54. № 4. С. 569-588.
Чевычелов В.Ю., Зарайский Г.П., Бородулин Г.П. Экспериментальное исследование влияния щелочности расплава, температуры и давления на растворимость редких металлов (Nb, Ta) в гранитоидном расплаве. «Щелочной магматизм Земли и его рудоносность» (Материалы международного (стран СНГ) совещания 10-16 сентября 2007 г., г. Донецк). Киев, 2007. С. 259-263.
Чевычелов В.Ю., Бородулин Г.П., Зарайский Г.П. Растворимость колумбита $(Mn,Fe)(Nb,Ta)_2O_6$ в гранитоидных и щелочных расплавах при 650-850°С и 30-400 МПа: экспериментальные исследования. Геохимия. 2010. № 5. С. 485-495.
Freestone J.C., Hamilton D.L. The role of liquid immiscibility in the genesis of carbonatites - An experimental study. Contrib. Mineral. Petrol. 1980. V. 73. N 3. P.105-117.
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.
Kjarsgaard B.A., Hamilton D.L. Liquid immiscibility and the origin of alkali-poor carbonatites. Miner. Magaz. 1988. V. 52. P. 43-55.
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.
Veksler I.V., Dorfman A.M., Dulski P., Kamenetsky V.S., Danyushevsky L.V., Jeffries T., Dingwell D.B. Partitioning of elements between silicate melt and immiscible fluoride, chloride, carbonate, phosphate and sulfate melts, with implications to the origin of natrocarbonatite. Geochimica et Cosmochimica Acta. 2012. V. 79. P. 20–40.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПЛАВЛЕНИЯ ФЛЮОРИТСОДЕРЖАЩИХ ТРАХИРИОЛИТОВ МОНГОЛИИ

[1]НАТАЛИЯ И. СУК, [1]А. Р. КОТЕЛЬНИКОВ,
[2]И.С. ПЕРЕТЯЖКО, [2] Е.А. САВИНА

[1]Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область,
[2]Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, Россия sukni@iem.ac.ru, kotelnik@iem.ac.ru, elen_savina@mail.ru

Резюме. Плавление трахириолитов проводилось на установке высокого газового давления в присутствии 10% H_2O при двух режимах: 1) T=1250ºC, P=5.5 кбар продолжительностью 6 час.; 2) T=1250ºC, P=5.5 кбар в течение 2 час., затем параметры снижались до T=900ºC, P=1 кбар и опыты выдерживались в течение 4 сут. В качестве исходной навески использовался трахириолит трех типов, различающихся по содержанию фтора (0.58. 2.45 и 15.0 мас.%), а также смеси порошков трахириолитов с минимальным и максимальным содержанием фтора в пропорциях 1:1, 2:1 и 1:2. Получена жидкостная несмесимость с разделением на силикатный и фторидно-кальциевый расплавы, которая возникала при содержании F в системе >5 мас.%. Изучение распределения REE (La, Ce, Y, Gd, Dy) между расслоенными фазами при T=1250ºC, P=5.5 кбар показало, что они концентрируются преимущественно во фторидном расплаве.

Abstract. Experimental study of melting of trachyrhyolite was produced in high gas pressure vessel in presence of 10 wt% H_2O at two regimes: 1) at T=1250ºC and P=5.5 kbar during of 6 h; 2) melting at T=1250ºC and P=5.5 kbar (duration of 2 h) and then parameters were reduced to T=900ºC and P=1 kbar (duration of 4 days). Starting materials were: trachyrhyolites of three types differ by F content (0.58, 2.45, 15.0 wt %) and mixtures of trachyrhyolites with minimum and maximum F content in ratio 1:1, 2:1 and 1:2. It was obtained the immiscible splitting into aluminosilicate and fluoride-calcium melts which was observed when F content in the system was >5 wt%. Study of REE (La, Ce, Y, Gd, Dy) distribution between immiscible phases shows that REE predominantly concentrate in fluoride melt.

Экспериментально исследовалось плавление трахириолитов, обнаруженных среди эффузивных пород Нилгинской депрессии в Центральной Монголии, относящихся к дзунбаинской свите раннего мела. В трахириолитах одного из покровов обнаружены аномально обогащенные Ca и F породы, в которых содержание CaO и F достигают 15-20 и 10-15 мас.%, соответственно. Для экспериментального исследования были выбраны образцы трахириолитов трех типов (табл. 1), различающихся по содержанию фтора (0.58, 2.45 и 15.0 мас.%). Породы в шлифах не имеют признаков вторичных изменений и представлены светло-серыми и светло-сиреневыми порфировыми породами с фенокристами кварца и полевого шпата (санидина). Минеральный состав выбранных пород одинаков и различается лишь количественным содержанием в них флюорита.

Методика экспериментов

Плавление трахириолитов проводилось на установке высокого газового давления в присутствии 10 мас.% H_2O при двух режимах: 1) T=1250ºC, P=5.5 кбар продолжительностью 6 час.; 2) T=1250ºC, P=5.5 кбар (выдержка 2 час.), затем параметры снижались до T=900ºC, P=1 кбар (выдержка 4 сут.), затем осуществлялась изобарическая закалка. В качестве исходной навески использовался порошок трахириолита трех типов с различным содер-жанием фтора (0.58. 2.45 и 15.0 мас.%), а также смеси порошков трахириолитов с минимальным и максимальным содержанием фтора в пропорциях 1:1, 2:1 и 1:2. Эксперименты по изучению межфазового распределения редкоземельных элементов проводились при T=1250ºC, P=5.5 кбар продолжительностью 6 час, при этом в шихту вводились оксиды REE (La, Ce, Y, Gd, Dy) в количестве по 1 мг каждого. Состав продуктов опытов определяли методом локального рентгеноспектрального микроанализа на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega II XMU (Tescan, Чехия), оснащенном системой для рентгеноспектрального микроанализа INCA Energy 450, с энергодисперсионным (INCAx-sight) рентгеновским спектрометром (Oxford Instruments, Англия) и программной платформой INCA Energy+, и рентгенофазовым методом.

Таблица 1. Составы исходных фторсодержащих трахириолитов Монголии (мас.%).

Окс\№	Мн1354	Мн1120	Мн1247
SiO_2	48.96	71.62	74.86
TiO_2	0.15	0.19	0.21
Al_2O_3	7.96	10.99	11.74
Fe_2O_3	0.34	0.67	0.70
FeO	0.30	0.80	0.63
MnO	0.06	0.09	0.05
CaO	22.76	5.27	1.21
MgO	-	0.03	0.05
K_2O	3.56	4.75	5.10
Na_2O	2.59	3.46	3.60
Li_2O	0.0082	0.0097	0.012
Rb_2O	0.014	0.022	0.023
P_2O_5	0.05	0.03	0.03
F	15.0	2.45	0.58
H_2O^-	0.09	0.21	0.11
H_2O^+	0.90	1.36	1.47
CO_2	0.17	<0.05	<0.05
∑(I)	102.51	101.89	100.38
O=2F	6.32	1.03	0.24
∑(II)	96.19	100.86	100.14

Экспериментальные результаты

При T=1250ºC, P=5.5 кбар в образце с максимальным содержанием F (15 мас.%) получена жидкостная несмесимость с разделением на силикатный и фторидно-кальциевый расплавы, которые образуют капли одного расплава в другом (рис. 1). Трахириолиты с содержанием F 0.58 и 2.45 мас.% плавились с образованием гомогенного стекла. В образце, полученном при плавлении трахириолита с содержанием F 2.45 мас.%, наблюдались закалочные кристаллы фторидов кальция. Средние составы полученных фаз представлены в табл. 2.

Таблица 2. Составы фаз, полученных при плавлении трахириолитов при T=1250ºC и P=5.5 кбар.
Table 2. Compositions of phases obtained during trachyrhyolite melting at T=1250ºC and P=5.5 kbar.

Оксиды, мас.%	7060[1)]	7061		7062	Элемент, мас.%	7060
		glass[2)]	total			
	n=7	n=4	n=4	n=12		n=7
SiO2	70.57	70.70	65.09	72.62	Si	4.17
Al2O3	10.43	10.52	9.86	10.79	Al	0.73
Na2O	2.92	2.92	2.80	3.10	Na	0.07
K2O	5.79	5.19	4.94	5.33	K	0.67
CaO	0.15	0.95	4.71	0.58	Ca	44.83
FeO	0.65	0.76	0.36	0.42	Fe	0.00
F	1.59	0.31	2.61	0.42	F	35.53
Сумма	92.10	91.35	90.37	93.26	O	14.00
∑ O=2F	91.43	91.22	89.27	93.08	Сумма	100

[1)] номера образцов, полученных при плавлении трахириолитов обр. Мн1354 (7060) Мн1120 (7061), Мн1247 (7062).

[2)] glass – стекло, total – валовый анализ стекла с закалочными кристаллами фторидов кальция.

Вторая серия экспериментов по плавлению трахириолитов была поставлена в условиях, имитирующих вулканический процесс, т.е. в условиях понижения температуры и давления, характерных для процесса подъема магмы к земной поверхности и последующего ее извержения (T=1250ºC, P=5.5 кбар => T=900ºC, P=1 кбар).

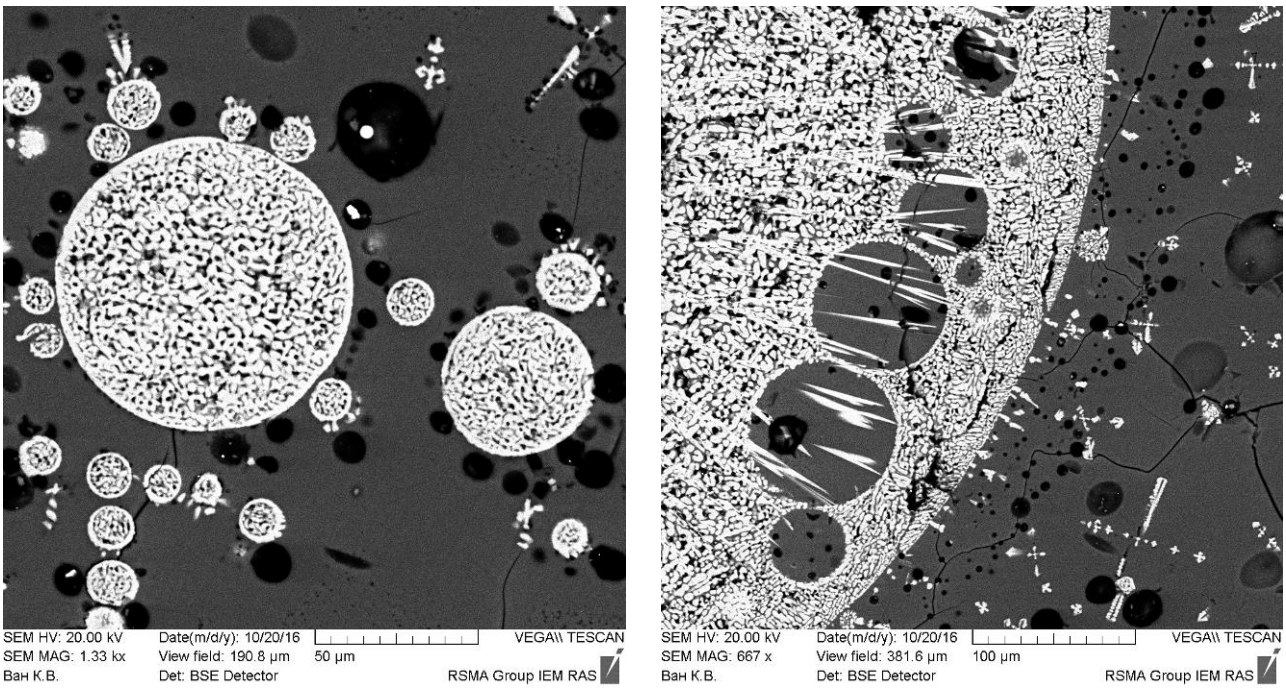


Рис. 1. Жидкостная несмесимость между силикатным (темное) и фторидно-кальциевым (светлое) расплавами, полученная при T=1250°C, P=5.5 кбар. Фотографии сделаны в отраженных электронах.

Fig. 1. Liquid immiscibility between silicate (dark) and fluoride-calciferous (light) melts obtained at T=1250°C, P=5.5 kbar. BSE image.

Таблица 3. Составы фаз, полученных при плавлении смесей трахириолитов при T=1250°C и P=5.5 кбар.

Table 3. Compositions of phases obtained during trachyrhyolite mixtures melting at T=1250°C and P=5.5 kbar.

Оксиды, мас.%	RIO-1[1)]	RIO-2	RIO-3	Элемент, мас.%	RIO-1	RIO-2
	n=6	n=4	n=3		n=3	n=6
SiO2	63.96	65.52	62.28	Si	8.33	8.96
Al2O3	9.73	10.06	9.25	Al	0.96	1.01
Na2O	2.21	2.30	1.48	Na	0.40	0.39
K2O	5.09	4.51	3.95	K	0.94	0.81
CaO	1.15	1.04	3.21	Ca	27.94	28.25
FeO	0.48	0.71	0.50	Fe	0.00	0.00
Y2O3	0.16	0.05	0.39	Y	3.79	2.88
La2O3	0.24	0.07	0.17	La	2.62	1.70
Ce2O3	0.28	0.25	0.52	Ce	4.08	3.55
Gd2O3	0.28	0.23	0.24	Gd	3.08	5.40
Dy2O3	0.12	0.26	0.23	Dy	3.03	4.04
F	0.37	0.41	0.53	F	29.80	23.28
Сумма	84.07	85.41	82.76	O	15.03	19.73
∑ O=2F	83.91	85.24	82.54	Сумма	100	100

1) смеси порошков трахириолитов с максимальным и минимальным содержанием фтора в пропорциях 1:1 (RIO-1), 2:1 (RIO-2) и 1:2 (RIO-3).

В образце трахириолита с максимальным содержанием F также возникала жидкостная несмесимость между силикатным и фторидно-кальциевым расплавами, однако наблюдались более мелкие обособления несмесимых фаз (рис. 2), что приближало экспериментальные образцы к облику природных трахириолитов. Составы фторидно-кальциевых фаз отвечают составу флюорита.

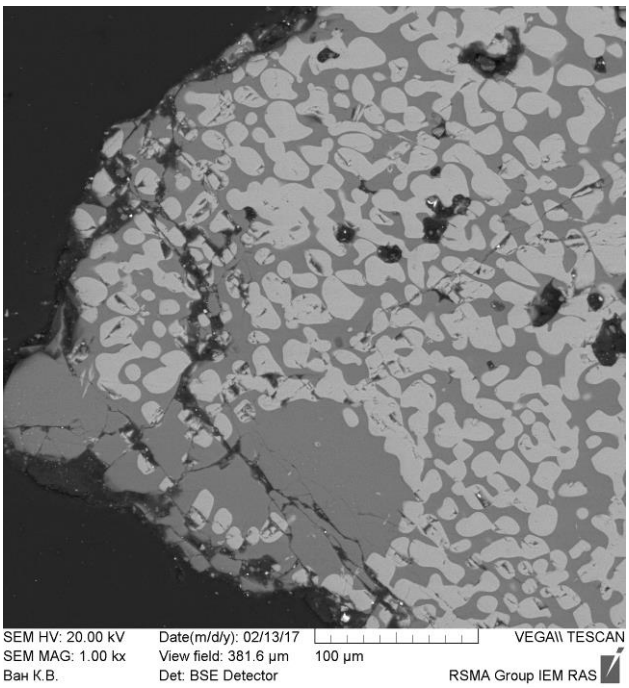


Рис. 2. Жидкостная несмесимость между силикатным (темное) и фторидно-кальциевым (светлое) расплавами, полученная в условиях понижения температуры и давления (T=1250ºC, P=5.5 кбар => T=900ºC, P=1 кбар). Фотография сделана в отраженных электронах.

Fig. 2. Liquid immiscibility between silicate (dark) and fluoride-calciferous (light) melts obtained in conditions with decrease of temperature and pressure (T=1250ºC, P=5.5 kbar => T=900ºC, P=1 kbar). BSE image.

Для определения минимальной концентрации F, при которой в системе может воз-никать жидкостная несмесимость, были проведены эксперименты со смесями порошков трахириолитов с минимальным и максимальным содержанием фтора в пропорциях 1:1, 2:1 и 1:2 при T=1250ºC, P=5.5 кбар. Рассчитанные содержания фтора в изученных образцах ляли 7.27, 5.15 и 9.40 мас.% соответственно. Во всех опытах была получена жидкостная несмесимость (рис. 3, табл. 3). Однако в образце с содержанием F 5.15 мас.% наблюдалось минимальное количество каплевидных выделений фторидной фазы. Полученные результаты свидетельствуют о том, что жидкостная несмесимость может возникать в системах при содержании F≥5 мас.%.

Изучение распределения REE (La, Ce, Y, Gd, Dy) между расслоенными фазами при T=1250ºC, P=5.5 кбар показало, что они концентрируются преимущественно во фторидном расплаве. Оценки коэффициентов разделения редкоземельных элементов между алюмосиликатным расплавом и фторидно-кальциевой фазой ($K_i^{REE}=C_i^{LF}/C_i^{Sil}$) показали, что они составляют для Y ~ 20, La – 20-40, Ce –15-30, Gd – 20-30, Dy – 16-20.

В образце с минимальным содержанием F (5.15 мас.%) также отчетливо наблюдалась эмульсия в виде капель размером до 1-1.5 мкм, представляющих собой фазу, обогащенную редкоземельными элементами (рис. 4). Ее количество резко уменьшалось с увеличением содержания фтора в системе. Механизм возникновения подобной эмульсии, по-видимому, схож с механизмом возникновения титанатно-силикатной несмесимости, полученной нами ранее (Сук, 2007, 2012).

Петрографические наблюдения и данные изучения расплавных включений из минералов трахириолитов свидетельствуют о сосуществовании трахириолитового (алюмосиликатного) и фторидно-кальциевого расплавов как на стадии роста фенокристов минералов в магматическом очаге, так и при извержении лавы (Перетяжко, Савина, 2010а, 2010б). Это хорошо подтверждается проведенными нами экспериментальными исследованиями.

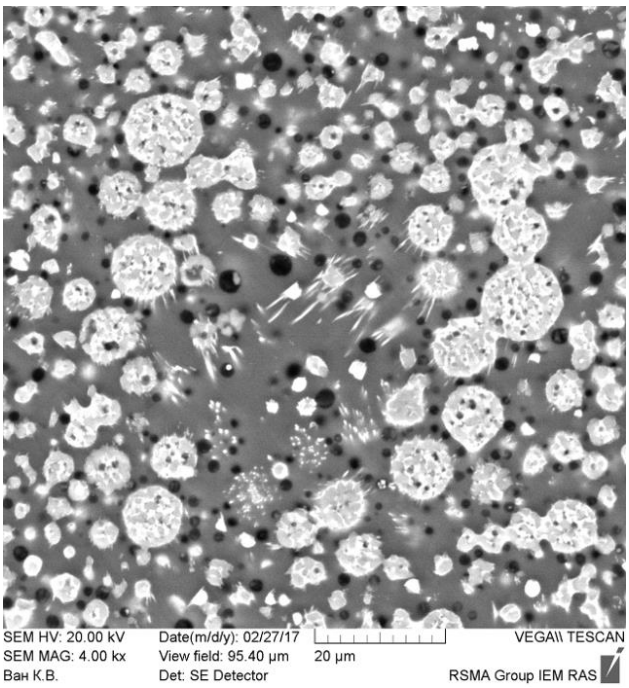


Рис. 3. Жидкостная несмесимость между силикатным (темное) и фторидно-кальциевым (светлое) расплавами, полученная при плавлении смеси трахириолитов с минимальным и максимальным содержанием фтора в пропорции 1:2 (9.40 мас.% F) при T=1250ºC, P=5.5 кбар. Фотография сделана в отраженных электронах.

Fig. 3. Liquid immiscibility between silicate (dark) and fluoride-calcium (light) melts, obtained during melting of mixtures of trachyrhyolites with minimum and maximum F contents in ratio 1:2 (9.40 wt % F) at T=1250ºC and P=5.5 kbar. BSE image.

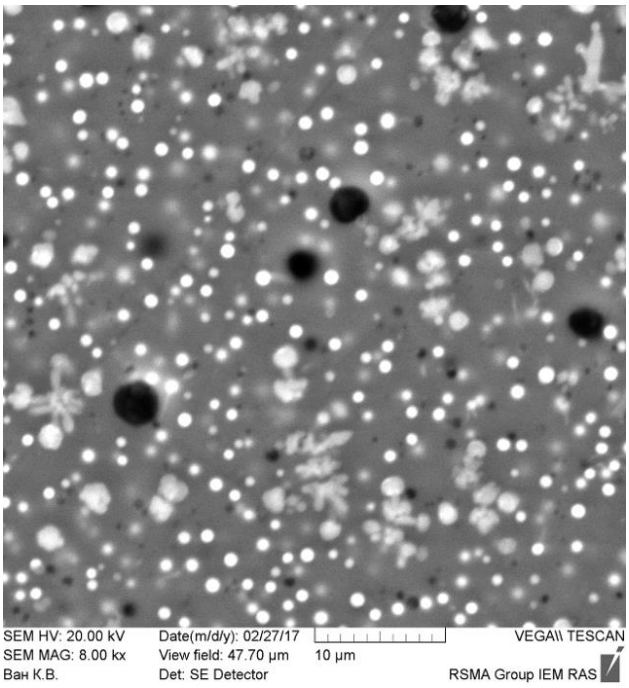


Рис. 4. Результат плавления смеси трахириолитов с минимальным и максимальным содержанием F в пропорции 2:1 (5.15 мас.% F) при T=1250ºC, P=5.5 кбар. Фотография сделана в отраженных электронах.

Fig. 4. Result of melting of mixtures of trachyrhyolites with minimum and maximum F contents in ratio 2:1 (5.15 wt % F) at T=1250ºC and P=5.5 kbar. BSE image.

ЛИТЕРАТУРА

Перетяжко И.С., Савина Е.А. Тетрад_эффекты в спектрах распределения редкоземельных элементов гранитоидных пород как индикатор процессов фторидно-силикатной жидкостной несмесимости в магматических системах. Петрология. 2010а. Т. 18. № 5 С. 536–566.

Перетяжко И.С., Савина Е.А. Флюидно-магматические процессы при образовании пород массива онгонитов Ары-Булак (Восточное Забайкалье). Геология и геофизика, 2010б. Т. 51. № 10. С. 1423—1442.
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 во флюидно-магматических алюмосиликатных системах, содержащих Ti, Nb, Sr, REE и Zr (эксперимент). Петрология. 2012. Т. 20. № 2. С. 156-165.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПЛАВЛЕНИЯ МАЛИНЬИТА ЛОВОЗЕРСКОГО МАССИВА

НАТАЛИЯ И. СУК, А.Р. КОТЕЛЬНИКОВ, П.Ф. ПОЛЬСКОЙ

Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область, Россия; sukni@iem.ac.ru, kotelnik@iem.ac.ru

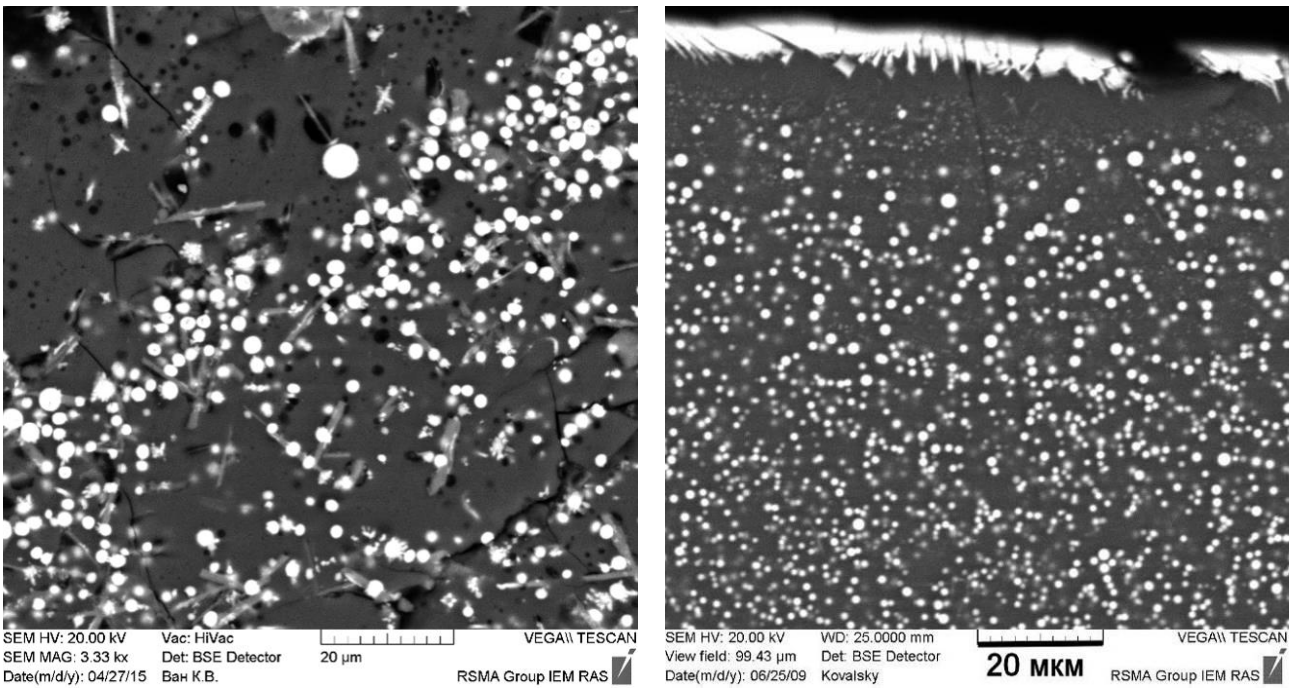
Резюме. В результате экспериментального исследования плавление малиньита (T=1250ºC, P=3 кбар в присутствии 15 мас.% H_2O) получена титанатно-силикатная жидкостная несмесимость с разделением расплава на силикатное стекло и капли рудного расплава, обогащенного компонентами, присущими составу лопарита. Кроме того, в одном из образцов малиньита Ловозерского массива обнаружен фрагмент, представляющий собой матрицу лопаритового состава с заключенными в ней кристалликами породообразующих минералов, что может объясняться кристаллизацией из двухфазного расплава. Полученные данные подтверждают важную роль титанатно-силикатной жидкостной несмесимости для образования богатых редкоземельно-ниобиевых (лопаритовых) месторождений на магматическом этапе.

Abstract. As a result of experimental investigation of malignite melting (T=1250ºC, P=3 kbar in presence of 15 мас.% H_2O) the titanate-silicate liquid immiscibility with melt splitting into silicate glass and drops of ore melt enriched in components specific for loparite composition. Therewith in one of malignite samples of Lovozerskiy massif fragment represented matrix of loparite composition with crystals of rock-forming minerals enclosed in it has been revealed. This fact can be explained by crystallization from two phases melt. Data obtained confirm significant role of titanate-silicate liquid immiscibility for formation of rich REE-Nb (loparite) deposits during magmatic stage.

Малиньит – порода, с которой в Ловозерском массиве связаны наиболее богатые редкоземельно-ниобиевые (лопаритовые) руды. Порошок малиньита, запрессованный в платиновую ампулу, плавился на установке высокого газового давления (УВГД10000) при T=1250ºC и P=3 кбар в течение 6 час. в присутствии 15 мас.% H_2O (от массы навески). Полученные образцы анализировались 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+.

После опыта получено алюмосиликатное стекло, в котором наблюдаются участки с микроэмульсионной структурой, обусловленной расслоением расплава на две жидкости: алюмосиликатный расплав, слагающий матрицу, и расплав, обогащенный рудными компонентами (Ti, REE, Sr, Nb), образующий капли (рис. 1а). Размер капель варьирует от 1 до 5 мкм. Этот факт можно объяснить возникновением титанатно-силикатной жидкостной несмесимости, которая была получена ранее (Сук, 2007, 2012) в алюмосиликатных щелочных магматических системах, содержащих Ti, REE (La, Ce), Y, Sr и Nb. Для сравнения на рис. 1б приводится жидкостная несмесимость в модельных системах под давлением водного или щелочного флюида при T=1250ºC, P=2 кбар. Результаты хорошо согласуются.

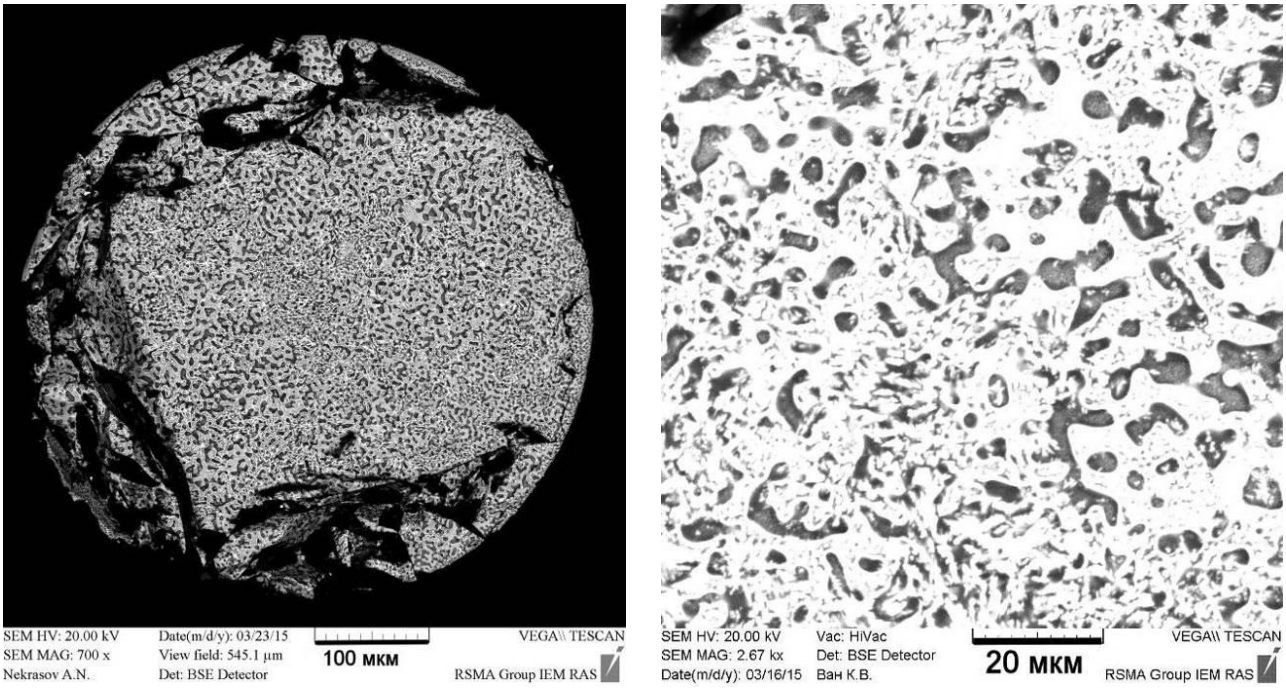
Также в продуктах плавления малиньита был обнаружен шарик рудного расплава (рис. 2а), который имеет гетерогенное строение (рис. 2б), обусловленное присутствием силикатной и рудной фаз. Их образование также можно объяснить возникновением титанатно-силикатной жидкостной несмесимости. В таблице 1 приводятся составы алюмосиликатного расплава, слагающего матрицу, и расплава капель, а также валовый состав участков с микроэмульсионной структурой, которые в целом сопоставимы с составами аналогичных фаз, полученных экспериментально (Сук, 2007, 2012). Представлен также валовый анализ рудного шарика. Составы расслоенных фаз в пределах шарика корректно проанализировать не удается из-за малых размеров.



a b

Рис. 1. Микроэмульсионная структура, полученная при плавлении малиньита при T=1250°C и P=3 кбар (а) и жидкостная несмесимость в модельных системах под давлением водного или щелочного флюида при T=1250°C, P=2 кбар (б). Фотографии сделаны в отраженных электронах.

Fig 1. Microemulsion structure obtained after malignite melting at T=1250°C and 3 kbar in presence of 15 wt% H_2O (a) and liquid immiscibility in model systems under pressure of water or alkaline fluid at T=1250°C and 2 kbar (b). BSE image.



a b

Рис. 2. Шарик рудного расплава (а) и его гетерогенное строение (б), полученные при плавлении малиньита при T=1250°C и P=3 кбар: светлое – рудная фаза, темное – силикатная фаза. Фотографии сделаны в отраженных электронах.

Fig. 2. The globule of ore melt (a) and its heterogeneous structure (b) obtained after malignite melting at T=1250°C and 3 kbar: light – ore phase, dark – silicate phase. BSE image.

Таблица 1. Составы фаз в опытах по плавлению малиньита при T=1250°C и P_{H2O} =3 кбар.
Table 1. Phase compositions in experiments of malignite melting at T=1250°C and P_{H2O}=3 kbar.

Оксид, мас.%	Обр. 6928			Обр. Л-97		малиньит природный
	L_1	$L_{общ.}$	$L_{вал.}$	L_1	$L_{кап.}$	матрица лопаритового состава
SiO_2	47.17	41.75	34.82	48.59	11.46	-
TiO_2	3.01	7.80	7.30	0.96	29.18	36.28
Al_2O_3	16.00	14.21	7.20	16.27	0.72	-
Na_2O	13.06	12.33	6.97	12.85	1.58	9.55
K_2O	2.61	2.32	0.87	2.41	-	-
CaO	2.08	2.74	8.19	0.72	4.74	2.14
MgO	1.10	0.98	1.89	0.24	0.41	-
MnO	0.37	0.19	-	-	-	-
FeO	4.03	4.30	1.56	3.53	8.91	-
SrO	0.68	1.09	3.12	0.75	1.86	1.00
Nb_2O_5	0.22	0.92	1.32	-	6.55	14.33
La_2O_3	0.65	1.83	6.37	-	8.23	13.24
Ce_2O_3	0.94	3.92	11.72	-	15.93	17.21
Pr_2O_3	-	-	1.18	-	0.81	0.50
Nd_2O_3	0.60	1.15	3.18	-	3.85	1.34
ThO_2	-	0.78	0.65	-	-	1.25
Сумма	92.52	96.31	96.34	86.32	94.23	96.84

Примечание. L_1 – алюмосиликатный расплав (матрица), $L_{общ.}$ – валовый состав расплава с каплями; $L_{вал.}$ – валовый состав рудного шарика, $L_{кап.}$ – состав расплава капель.
Note. L_1 – aluminosilicate melt (matrix), $L_{общ.}$ – total composition of melt with drops, $L_{вал.}$ – total composition of ore globule, $L_{кап.}$ – composition of drops melt.

Кроме того, в одном из образцов малиньита Ловозерского массива обнаружен фрагмент, представляющий собой матрицу лопаритового состава с заключенными в ней кристалликами породообразующих минералов (рис. 3). Такая картина может легко объясняться кристаллизацией из двухфазного расплава. В таблице 1 также представлены составы лопаритовой матрицы.

Таким образом, полученные экспериментальные результаты показывают, что за счет возникновения титанатно-силикатной жидкостной несмесимости магматический расплав может существенно обогащаться рудными компонентами. Это может иметь определяющее значение для образования богатых редкоземельно-ниобиевых (лопаритовых) месторождений на магматическом этапе.

Титанатно-силикатная несмесимость возникает, когда содержания титана превосходят его предельную растворимость в расплаве, и только (как было показано в экспериментах) в присутствии флюида. В экспериментах содержания TiO_2 в расплаве составляли 3-5 мас.% и ниже в зависимости от состава расплава. В Ловозерском массиве лопарит является проходящим минералом, он встречается практически во всех породах, но в рассеянном состоянии. В малиньитах его содержания гораздо выше, в них отмечаются очень богатые руды. По данным Власова и др. (1959) содержание TiO_2 в малиньитах составляет 10-11 мас.%. То есть количества TiO_2, растворенного в расплаве, недостаточно для образования малиньитов путем прямой кристаллизации из расплава. Полученное титанатно-силикатное расслоение хорошо объясняет образование этих пород. Плавление самой породы (малиньита) показало возникновение несмесимости такого типа. Это хорошо подтверждает экспериментальные результаты в модельных системах и позволяет рассматривать жидкостную несмесимость в качестве

необходимого механизма образования богатых редкоземельно-ниобиевых (лопаритовых) руд.

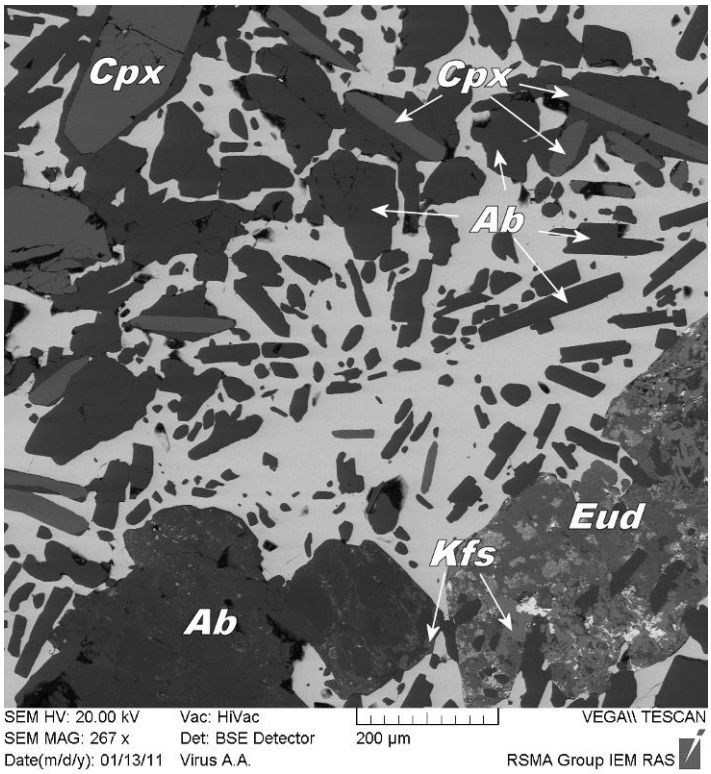


Рис. 3. Образец малиньита с кристаллами породообразующих минералов в матрице лопаритового состава (светлое).

Ab – альбит, Kfs – калиевый полевой шпат, Cpx – клинопироксен, Eud – эвдиалит. Фотография сделана в отраженных электронах.

Fig. 3. Malignite sample with crystals of rock forming minerals enclosed in matrix of loparite composition (light). BSE image. Ab – albite, Kfs – K-feldspar, Cpx – clinopyroxene, Eud – eudialyte.

ЛИТЕРАТУРА

Власов К.А., Кузьменко М.В., Еськова Е.М. Ловозерский щелочной массив. М.: Изд. АН СССР, 1959. 623 с.

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 во флюидно-магматических алюмосиликатных системах, содержащих Ti, Nb, Sr, REE и Zr (эксперимент). Петрология. 2012. Т. 20. № 2. С. 156-165.

СИНТЕЗ И АНИОН-ЦЕНТРИРОВАННАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ НОВЫХ ОКСОФОСФАТОВ – СТРУКТУРНЫХ АНАЛОГОВ МИНЕРАЛОВ

НАТАЛИЯ А. ЯМНОВА[1], С.М. АКСЕНОВ[1,2,3], Е.Ю. БОРОВИКОВА[1], О.А. ГУРБАНОВА[1], А.С. ВОЛКОВ[1], О.В. ДИМИТРОВА[1]

[1] Геологический факультет МГУ, Москва, Россия [2]Институт кристаллографии им А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва [3]Институт элементоорганических соединений РАН, Москва e-mail: natalia-yamnova@yandex.ru

Резюме. Новые оксофосфаты $[O_2Bi_3]O(PO_4)$**(I),** $Ni(BiO)_2(PO_4)(OH)$**(II),** $KBi_4\{Ni_2O_4(PO_4)_3\}$**(III),** $Rb_2Cu_6Ca(PO_4)_4O_2$ **(IV)** синтезированы гидротермальным методом (T = 690-700К, P = 480-500 атм) в системах $Bi(OH)_3$–$NiCO_3$–K_2CO_3–K_3PO_4 **(I, II, III)**, $Ca(OH)_2$–$CuCl_2$– RbCl–B_2O_3–Rb_3PO_4 **(IV)** и изучены рентгеновским монокристальным методом. Новый оксофосфат висмута $[O_2Bi_3]O(PO_4)$ **(I)** является фазой, производной от $[O_4Bi_5]O_{0.5}(PO_4)_2$ с флюоритоподобной структурой и ионно-проводящими свойствами. Оксофосфат $Ni(BiO)_2(PO_4)(OH)$**(II)** – никель и фосфорный аналог намибита, основу структуры которого составляют цепочки, образованные из вершинно-связанных NiO_6-октаэдров и PO_4-тетраэдров. Новый слоистый калий, висмут, никелевый оксофосфат $KBi_4\{Ni_2O_4(PO_4)_3\}$ **(III)** является потенциальным парамагнетиком со слабыми антиферромагнитными обменными взаимодействиями. Соединение $Rb_2Cu_6Ca(PO_4)_4O_2$ **(IV)** кристаллизуется в структурном типе щуровскиита.

Abstract. The new oxophosphates: $[O_2Bi_3]O(PO_4)$ **(I),** $Ni(BiO)_2(PO_4)(OH)$ **(II),** $KBi_4\{Ni_2O_4(PO_4)_3\}$ **(III)** and $Rb_2Cu_6Ca(PO_4)_4O_2$**(IV)** were synthesized by a hydrothermal method (T = 690-700K, P = 480-500 atm) in the systems $Bi(OH)_3$–$NiCO_3$– K_2CO_3–K_3PO_4 **(I, II, III)**, $CaOH)_2$–$CuCl_2$– RbCl–B_2O_3–Rb_3PO_4 **(IV)** and studied by single-crystal X-ray diffraction. The new bismuth oxophosphate $[O_2Bi_3]O(PO_4)$ **(I)** is the phase derivative from $[O_4Bi_5]O_{0.5}(PO_4)_2$ with fluorite-like structure and ionic conductive properties. The nickel, bismuth oxophosphate $Ni(BiO)_2(PO_4)(OH)$**(II)** with namibite type structure contains infinite chains $\{Ni(OH)(PO_4)\}_\infty$ built of corner-sharing NiO_6-octahedra and PO_4-tetrahedra. The new layer potassium, bismuth, nickel oxophosphate $KBi_4\{Ni_2O_4(PO_4)_3\}$**(III)** is expected to be paramagnetic with very weak antiferromagnetic exchange interactions.The compound $Rb_2Cu_6Ca(PO_4)_4O_2$ **(IV)** crystallizes in a shchurovskyite type.

Интерес к синтезу и исследованию новых висмут содержащих оксосолей неорганических кислот, таких как фосфаты, арсенаты, ванадаты, обусловлен особенностями их строения, которые, в свою очередь, определяют их физические свойства. Присутствие «дополнительных» анионов, не входящих в состав тетраэдрических (фосфатных, ванадатных, арсенатных) радикалов позволяет интерпретировать структуры оксосолей как содержащие комплексы из анион-центрированных тетраэдров и треугольников, в вершинах которых расположены катионы, а в центре – анионы. Оксиды и оксосоли висмута и переходных элементов привлекают интерес своими магнитными и ионообменными свойствами. Они характеризуются широким структурным разнообразием полианионных построек (0*D*, 1*D*, 2*D* и 3*D*), образованных $[OBi_4]$- и/или $[O(Bi,M)_4]$-тетраэдрами, где *M* – переходный 3*d*-элемент. Большая часть соединений кристаллизуются в тройной системе Bi_2O_3–$M^{2+}O$–X_2O_5 (*M* – переходный элемент; *X* = P, As, V).

Кристаллы четырех новых висмут содержащих оксофосфатов (**таблица**) получены методом гидротермального синтеза (*T*=690-700К, *P*=480-500 атм) в системах:

(1) $Bi(OH)_3$–$NiCO_3$–K_2CO_3–K_3PO_4 (фазы **I, II, III**);
(2) $CaOH)_2$–$CuCl_2$–RbCl–B_2O_3–Rb_3PO_4 (фаза **IV**).

Кристаллы первых трех фаз, различающиеся как по внешним признакам (морфология, окраска), так и по составу и рентгенографическим данным, – синтезированы одновременно в одном из опытов системы **(1)**. Кристаллические структуры всех соединений уточнены в анизотропном приближении атомных смещений до финальных значений факторов недостоверности *R*1 = 0.0410 (фаза **I**), 0.0409 (фаза **II**), 0.0576 (фаза **III**), 0.0502 (фаза **IV**).

Таблица. Кристаллографические характеристики исследованных оксоортофосфатов
Table. Crystal data of studied Bi(III) oxophosphates

Соединение	Пр.гр., Z	Параметры ячейки		
		a, Å α, °	b, Å β, °	c, Å γ, °
$[O_2Bi_3]O(PO_4)$ (фаза **I**)	$P\bar{1}$, 2	5.684 78.96	7.033 77.86	9.158 68.99
$Bi_2Ni(PO_4)O_2(OH)$ (фаза **II**)	$P\bar{1}$, 1	6.322 90.48	6.904 107.22	7.564 110.76
$KBi_4Ni_2(PO_4)_3O_4$ (фаза **III**)	Pnma, 4	13.632 90.00	19.610 90.00	5.438 90.00
$Rb_2Cu_6Ca(PO_4)_4O_2$(фаза **IV**)	C2, 2	16.891 90.00	5.641 93.92	8.359 90.00

Фаза I. $[O_2Bi_3]O(PO_4)$.

В интерпретации классической кристаллохимии в структуре нового оксофосфата висмута $[O_2Bi_3]O(PO_4)$ (фаза I) (Волков et. al., 2016) атомы P центрируют изолированные тетраэдры, атомы Bi координированы семью (восемью) атомами O (расстояния Bi-O находятся в пределах 2.139 – 3.245 Å, <2.502 Å). Такое искажение координационного окружения связано со стереоактивностью неподеленной электронной пары катиона Bi^{3+}. Полиэдры вокруг Bi-атомов объединяются по общим ребрам в широкие плотные слои, параллельные (001), которые чередуются вдоль *c* параметра с изолированными PO_4-тетраэдрами (рис.1).

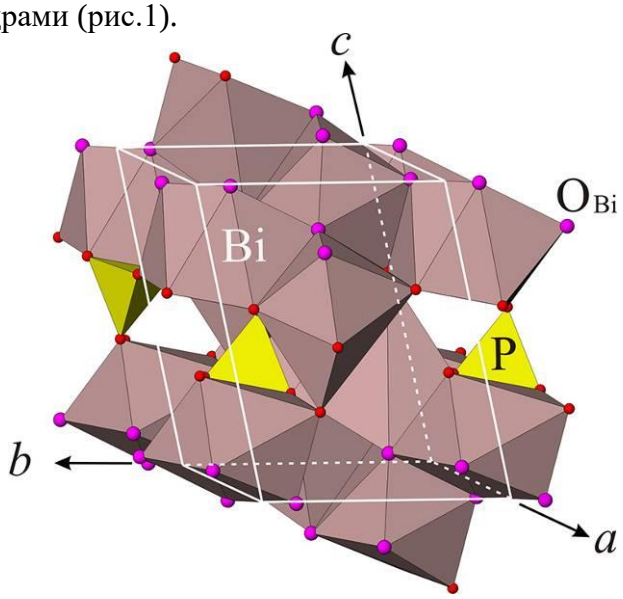


Рис.1. Кристаллическая структура нового оксофосфата $[O_2Bi_3]O(PO_4)$ в традиционном представлении.
Fig.1. The new oxophosphate $[O_2Bi_3]O(PO_4)$ crystal structure according traditional crystal chemical description.

Следуя принципам анион-центрированной кристаллохимии (Krivovichev & Filatov, 2001; Krivovichev et. al., 2013), в структуре нового оксофосфата висмута три атомами O (O1, O2 и O3), не входящие в координационное окружение P-тетраэдра, образуют прочные связи с атомами висмута, расположенными в вершинах тетраэдров и треугольника. Данные анион-центрированные полиэдры формируют параллельные (001) слои, чередующиеся вдоль ***c*** оси с межслоевым пространством, в котором размещаются изолированные PO_4-тетраэдры (рис.2).

Доминирующим структурным фрагментом слоя являются сдвоенные цепочки с формулой $[O_2Bi_3]^{5+}$, образованные из связанных по общим ребрам анион-центрированных $[OBi_4]$-тетраэдров с центрами в позициях O1 и O2. По классификации, предложенной в

(Krivovichev & Filatov, 2001), данная цепочка относится к типу ***C*8** и является результатом объединения по общим «боковым» ребрам двух более простых цепочек ***C*7**, которые, в свою очередь, образованы из связанных по противоположным, т.е. не имеющим общих вершин, ребрам тетраэдров. Аналогичные сдвоенные цепочки ***C*8** из анион-центрированных тетраэдров со смешанным катионным составом характерны для структур оксосолей с общей формулой $[O_2BiM_2](TO_4)$ (M = Zn, Cd, Ca, Cu, Mn, Mg, Pb; T = P, V, As) и в частности для структуры оксофосфата висмута и цинка $[O_2BiZn_2](PO_4)$ (рис. 3) (Ketatni et. al., 2000). В данной структуре вытянутые вдоль оси *b* и расположенные в шахматном порядке вдоль осей ***a*** и ***c*** цепочки изолированы друг от друга.

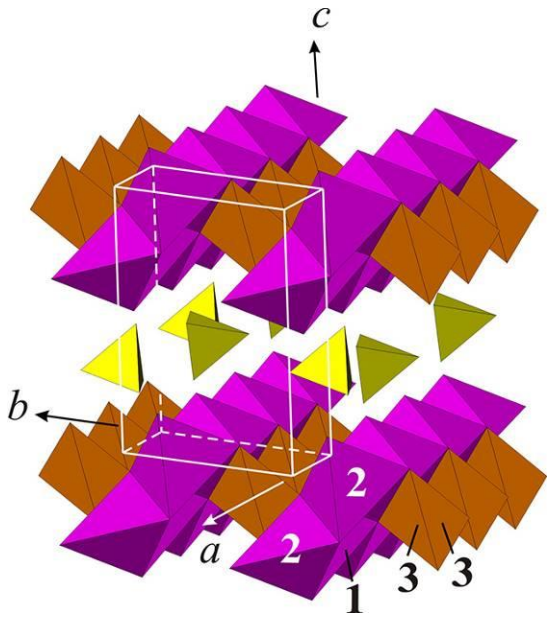


Рис.2. Общий вид структуры $[O_2Bi_3]O(PO_4)$ в рамках анион-центрированной кристаллохимии.
Fig.2. The general view of the $[O_2Bi_3]O(PO_4)$ structure in the terms of anion-centered crystal chemistry.

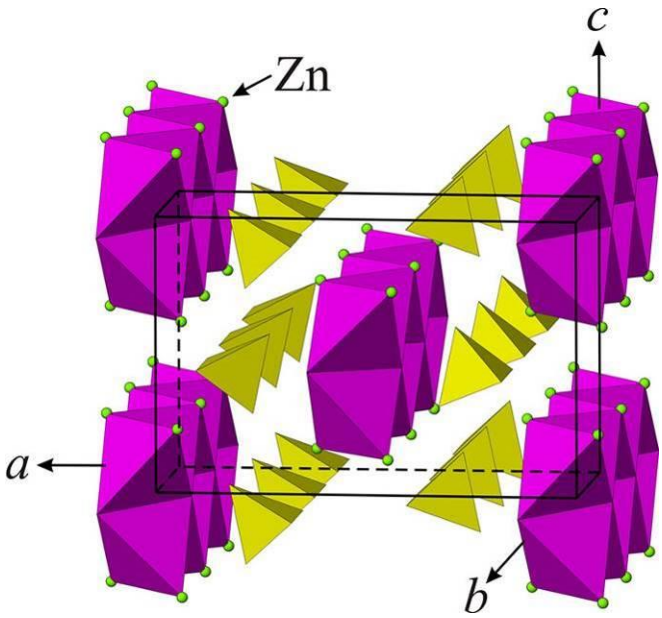


Рис.3. Структура $[O_2BiZn_2](PO_4)$ в проекции xz.
Fig.3. The structure of $[O_2BiZn_2](PO_4)$ in the xz projection.

По аналогии с систематикой (Krivovichev, 1999a; Krivovichev, 1999b) в структуре $[O_2Bi_3]O(PO_4)$ (фаза **I**) в качестве основного строительного модуля можно выделить флюоритоподобный блок типа «*i*» с послойным заполнением центров четырех из восьми тетраэдров флюоритовой кубической ячейки. По удлинению сдвоенной цепочки чередуются трансляционно-идентичные по оси a = 5.7 Å (ребро флюоритоподобного куба) блоки (рис.4). Три Bi-вершины O1-тетраэдра расположены от центрального атома на расстояниях 2.17, 2.20, 2.24 Å, четвертая удалена на 3.10 Å. В O2-тетраэдре две длины связей O-Bi равны 2.15 и 2.14 Å, две другие – 2.53 и 2.85 Å. Связь атома O3 с тремя Bi-лигандами (длины связей O–Bi равны 2.17, 2.19 и 2.26 Å, четвертая $Bi3^{\#}$-вершина удалена на 3.47 Å) носит зонтичный характер, что приводит к его смещению из плоскости треугольника. Два центросимметичных O3-треугольника через общее $Bi2–Bi2^{\#}$-ребро объединяются в ромбоподобный плоский радикал, через который осуществляется связь цепочек в слои, параллельные (001) (см. рис.1). Плоскость данного радикала ориентирована практически перпендикулярно направлению сдвоенных цепочек из тетраэдров. Внедрение ромбоподобных радикалов между соседними по оси *b* цепочками увеличивает параметр *b* до 7.03 Å.

Новый оксофосфат висмута относится к немногочисленной группе чисто висмутовых оксофосфатов, структуры которых образованы из анион-центрированных тетраэдров и треугольников с вершинами, занятыми исключительно атомами Bi, т.е. без участия дополни-

тельных катионов. В структуре $[O_4Bi_5]O_{0.5}(PO_4)_2$ (Muktha et. al., 2006) тетраэдры вокруг O1 и O5 с атомами Bi в вершинах образуют вытянутые вдоль оси *b* сдвоенные цепочки ***C*8** $[O_4Bi_5]^{7+}$, которые, в свою очередь, объединяются через «боковые» Bi-вершины в параллельные (001) слои типа ***L*5** (рис.5,а). В окнах образующегося слоя расположены два связанных по общей треугольной грани тетраэдра, статистически (25%) занятых атомами O7 (расстояние O7–O7=0.76 Å). Вдоль оси *c* указанные слои чередуются с расположенными в межслоевом пространстве PO_4-тетраэдрами (рис.5,б).

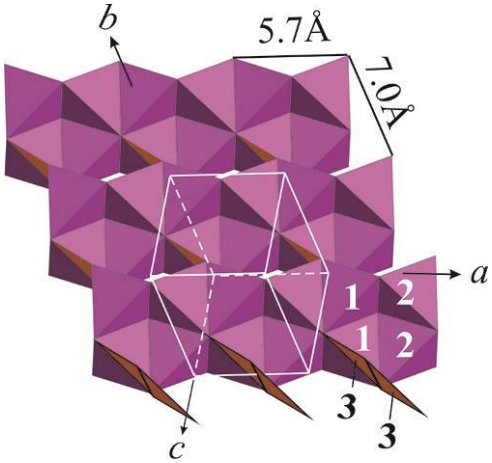
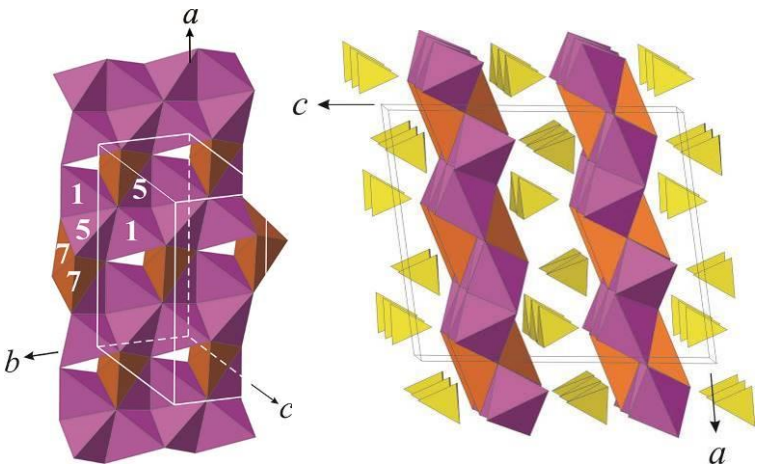


Рис.4. Три $\mathbf{T_b}$-идентичные сдвоенные цепочки $[O_2Bi_3]^{5+}$ в структуре $[O_2Bi_3]O(PO_4)$. Fig.4. Three $\mathbf{T_b}$-identical double chains $[O_2Bi_3]^{5+}$ in the structure of $[O_2Bi_3]O(PO_4)$.



а б

Рис.5. Структура $[O_4Bi_5]O_{0.5}(PO_4)_2$: слой из анион-центированных тетраэдров (а); общий вид (б). Fig. 5. The structure of $[O_4Bi_5]O_{0.5}(PO_4)_2$: layers formed by anion-centered tetrahedra (а); general view (б).

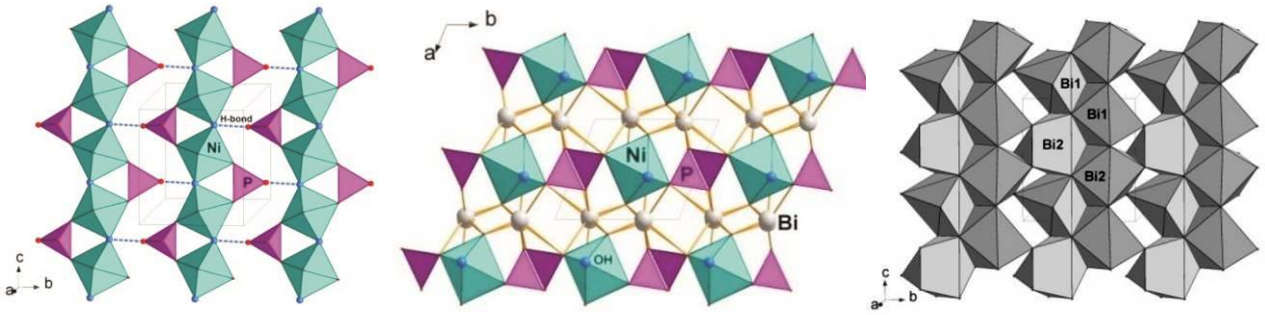
Структура нового оксофосфата висмута $[O_2Bi_3]O(PO_4)$ (фаза **I)** не имеет аналогов среди цепочечных и слоистых структур оксосолей сходного состава. По характеру доминирующего структурного фрагмента – сдвоенным цеопочкам ***C*8** из $[OBi_4]$-тетраэдров, – данное соединение занимает промежуточное положение между оксосолями смешанного катионного состава с общей формулой $[O_2BiM_2](TO_4)$, в структурах которых указанные цепочки изолированы друг от друга, и чисто висмутовым оксофосфатом с формулой $[O_4Bi_5]O_{0.5}(PO_4)_2$, в которой цепочки объединены в слои. Преобразованная формула данного соединения $2\times\{[O_2Bi_{2.5}]^{3.5+}O_{0.25}{}^{0.5-}\square_{0.75}(PO_4)^{3-}\}$ сопоставима с формулой нового Bi-оксофосфата $[O_2Bi_3]^{5+}O^{2-}(PO_4)^{3-}$, в структуре которого вместо пары «статистических» тетраэдров расположена центросимметичная пара связанных по общему ребру треугольников вокруг атома O. В оксосолях $[O_2BiM^{2+}{}_2]^{3+}(TO_4)^{3-}$ с гетерометаллическими анион-центрированными комплексами сбалансированые заряды катионного и анионного радикалов не требуют присутствия дополнительных группировок. В структуре нового оксофосфата висмута $[O_2Bi_3]^{5+}O^{2-}(PO_4)^{3-}$ при том же соотношении (2:3) анионов и катионов и количестве тетраэдров $(TO_4)^{3-}$ избыток положительного заряда компенсируется внедрением между цепочками дополнительных атомов O. В структуре оксофосфата висмута с формулой $[O_{3.375}Bi_{4.25}](PO_4)_2$ (Muktha et. al., 2006) слой образован из вытянутых вдоль диагонали грани *bc* цепочек типа ***C*7** протяженностью в семь тетраэдров, два из которых остаются свободными, а пять тетраэдров цепочки объединяются с соседними аналогичными семизвенными цепочками ***C*7** по боковым ребрам с образованием широких лент – фрагментов слоев типа ***L*5**, в окнах которых расположены сильно искаженные тетраэдры вокруг O14. Расположенные параллельно диагональному сечению триклинной ячейки слои чередуются с PO_4-тетраэдрами, расположенными в межслоевом пространстве. В структуре оксофосфата висмута

$[O_4Bi_{6.67}](PO_4)_4$ (Ketatni et. al.,1998; Gurbanova et. al., 2002) доминирующий фрагмент – вытянутые вдоль оси *a* четырехзвенные зигзагообразные цепочки из связанных по общим ребрам тетраэдров. Соседние по оси *c* цепочки объединены в параллельные (010) поровые слои типа ***L*23**, чередующиеся с изолированными P-тетраэдрами.

В структуре нового оксофосфата $[O_2Bi_3]O(PO_4)$ (фаза **I**) сохраняется отмеченная для сходных соединений тенденция образования наиболее прочных межатомных связей по удлинению цепочки ***C*8,** вдоль которой параметр элементарной ячейки приблизительно равен ребру флюоритового куба. С другой стороны исследованное нами соединение можно рассматривать не только как флюоритоподобную, но и как фазу, производную от оксофосфата висмута $[O_4Bi_5]O_{0.5}(PO_4)_2$, для которого отмечена слабая ионная проводимость, что свидетельствует о возможности проявления этого свойства и для исследованного нового оксофосфата.

Фаза II. $[O_2NiBi_2](OH)(PO_4)$.

С позиций традиционной кристаллохимии в структуре оксофосфата висмута и никеля $Ni(BiO)_2PO_4(OH)$ (фаза II) (Aksenov et. al., 2017) и его Cu-V-аналога природного намибита $Cu(BiO)_2VO_4(OH)$ (Kolitsch & Giester, 2000) доминирующий фрагмент – изолированные цепочки из вершинно-связанных октаэдров вокруг магнитных 3*d*-ионов и фосфорных тетраэдров, что определяет их возможные магнитные свойства (рис.6, а). Соседние по оси *b* цепочки объединяются в ажурные «слои» через водородные связи (расстояние *D–A* = 2.835 Å), реализованные между мостиковой вершиной (донор) Ni1- и Ni2-октаэдров и апикальной вершиной (акцептор) $[PO_4]$-тетраэдра. Вдоль оси *a* (рис. 6, б) данные слои чередуются со слоями из Bi-полиэдров (рис. 6, в).



а б в

Рис.6. Структура $Ni(BiO)_2(PO_4)(OH)$ в традиционном представлении: цепочки $\{MØ(TO_4)\}_\infty^{n-}$, объединенные в гетерополиэдрические слои (а); чередование Ni,P- и Bi-слоев (б); висмутовый слой (в).
Fig.6. The $Ni(BiO)_2(PO_4)(OH)$ structure in traditional view: Infinite chains $\{MØ(TO_4)\}_\infty^{n-}$ connected in heteropolyhedral layers (a); the alternation of Ni,P- and Bi-layers (б); bismuth layer (в).

В рамках анионоцентрированной кристаллохимии в структуре исследованного Ni-Bi-оксофосфата присутствуют «дополнительные» анионы, вокруг которых образуются полиэдры с атомами Bi в вершинах: тетраэдры вокруг атомов O и треугольник вокруг OH-группы. Доминирующим фрагментом структуры являются слои порового типа ***L*9**, образованные в результате объединения через концевые Ni(Cu)-вершины тетраэдров, связанных по общим Bi–Bi-ребрам в цепочки ***C*3**. Связующую роль также играют расположенные в пустотах треугольники, образованные из двух Ni(Cu)-вершин и одной Bi-вершины вокруг OH-группы (рис.7). Участие OH-групп в формировании построек из анион-центрированных тетраэдров и треугольников также наблюдается в структурах природных оксофосфатов висмута смрковичите $[OBi_2](OH)(PO_4)$ (Mereiter &, Preisinger, 1986) и петитджеаните $[OBi_3](OH)(PO_4)_2$ (Krause et. al., 1993).

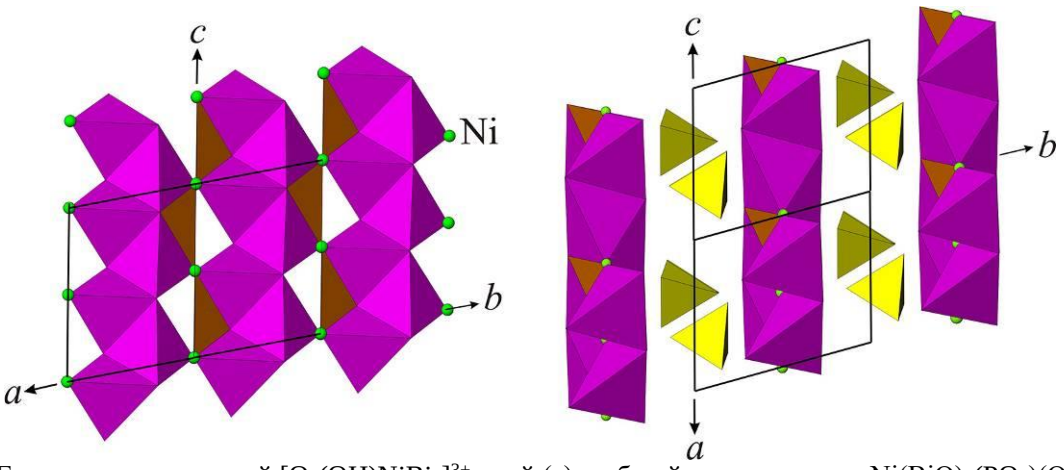
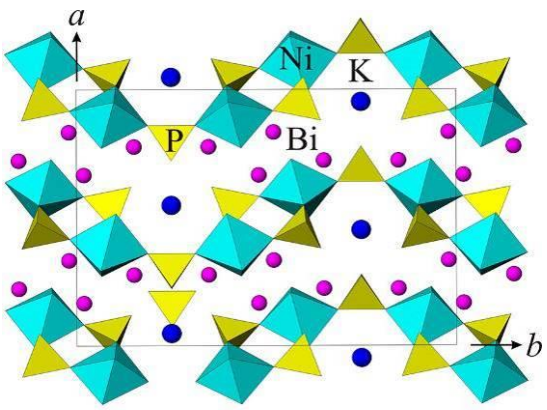


Рис.7. Гетерополиэдрический $[O_2(OH)NiBi_2]^{3+}$-слой (а) и общий вид структуры $Ni(BiO)_2(PO_4)(OH)$ (б), представленный в аспекте анион-центрированной кристаллохимии. Fig.7. Heteropolyhedral $[O_2(OH)NiBi_2]^{3+}$-layer (a) and general view of the $Ni(BiO)_2(PO_4)(OH)$ structure (б) shown in the terms of anion-centered crystal chemistry.

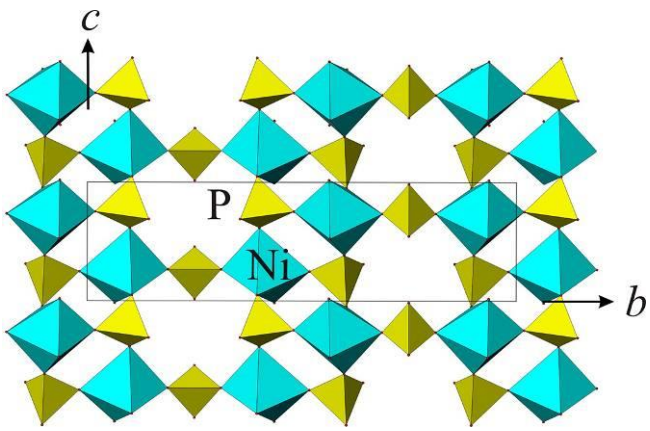
Фаза III. $K[O_4Ni_2Bi_4](PO_4)_3$.

Кристаллохимическую формулу нового соединения в рамках традиционного подхода можно записать в виде: $KBi_4\{Ni_2O_4(PO_4)_3\}$ (Z = 4), где фигурными скобками выделен новый никель-фосфатный полианион. Кристаллическая структура $KBi_4Ni_2(PO_4)_3O_4$ (фаза **III)** (Ямнова et. al., 2017) псевдослоистая (рис. 8, а): ее основу составляет гофрированный гетерополиэдрический слой состава $\{Ni_2O_4(PO_4)_3\}$, параллельный (100) (рис. 8, б). Слой образован двухрядными $[NiO_2(P1O_4)]$-цепочками, идущими вдоль параметра *c*, которые, объединяясь через мостиковые $P2O_4$-тетраэдры, формируют $[4^48^2]$-сетку, содержащую четырех- и восьмичленные кольца. Вдоль параметра *a* никель-фосфатный слой чередуется с висмутовым слоем, образованным крупными $Bi(1\text{-}2)O_7$-полиэдрами. Атомы калия располагаются в крупных KO_8-полиэдрах, которые находятся между висмутовыми и никель-фосфатным слоями. В структуре нового соединения $KBi_4Ni_2(PO_4)_3O_4$ (фаза **III)** также, как и в описанных выше, присутствуют так называемые «дополнительные» атомы кислорода (O2 и O4 – «висячие» вершины NiO_6-октаэдров), которые не участвуют в формировании PO_4-тетраэдров и KO_8-полиэдров, но входят в координацию атомов висмута и никеля и участвуют в объединении их полиэдров. Данная особенность позволяет описывать новый оксофосфат в рамках анион-центрированной кристаллохимии.



а)

Рис.8, а. Общий вид структуры $KBi_4O_4\{Ni_2(PO_4)_3\}$ в традиционном представлении. Fig.8, a. General view of the $KBi_4O_4\{Ni_2(PO_4)_3\}$ structure shown in the terms of traditional crystal chemistry.



б)

Рис.8, б. Гетерополиэдрический слой $\{Ni_2O_4(PO_4)_3\}$ из Ni-октаэдров и P-тетраэдров. Fig.8, б. Heteropolyhedral layer $\{Ni_2O_4(PO_4)_3\}$ formed by Ni-octahedra and P-tetrahedra.

В структуре $KBi_4Ni_2(PO_4)_3O_4$ можно выделить вытянутые вдоль параметра *c* (рис. 9, а) и чередующиеся с изолированными PO_4-тетраэдрами вдоль параметра *a* (рис. 9, б) сдвоенные цепочки ***C*8** $[O_2Bi_2Ni]^{4+}$, образованные из реберно-связанных $[OBi_3Ni]$-тетраэдров. В результате в структуре формируется «катионный» блок (**1**) состава $\{[O_2Bi_2Ni]_2(PO_4)_2\}^{2+}$. Аналогичный блок (но нейтральный по заряду) присутствует в соединениях с общей формулой $[O_2BiM^{2+}{}_2](T^{5+}O_4)$ и в частности в структуре оксофосфата висмута и цинка $[O_2BiZn_2](PO_4)$ (рис. 3). Изменение соотношения Bi/M^{2+} в цепочке в сторону увеличения количества висмута приводит к положительному заряду блока **1**, который компенсируется за счет внедрения между блоками **1** дополнительного «анионного» блока **2** состава $\{K(PO_4)\}^{2-}$. Таким образом, можно говорить о модулярном строении соединения $KBi_4Ni_2(PO_4)_3O_4$ (фаза **III**).

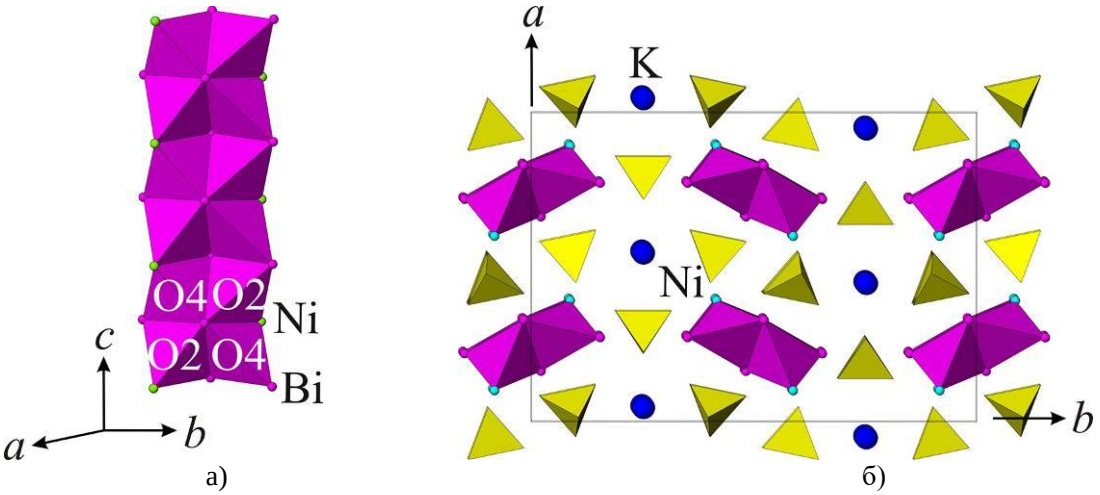
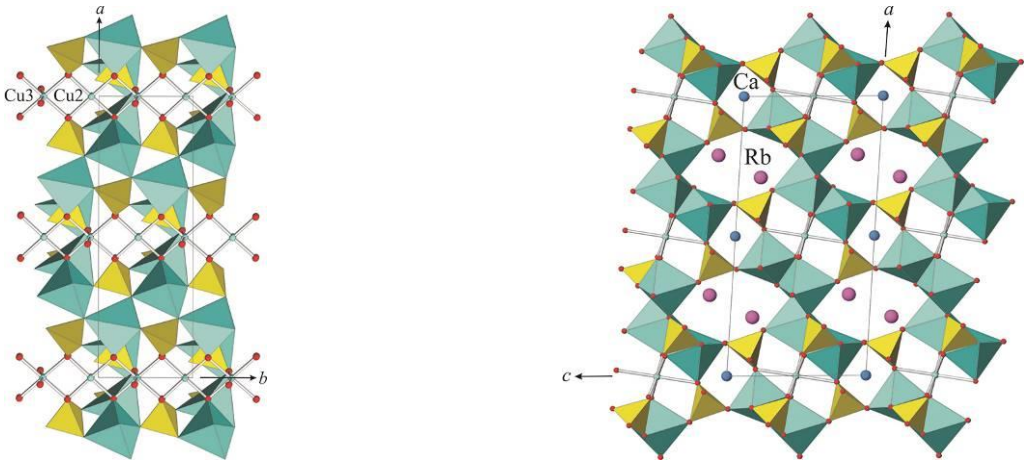


Рис.9. Кристаллическая структура $KBi_4Ni_2(PO_4)_3O_4$ с позиции анион-центрированной кристаллохимии: (а) сдвоенная цепочка $[O_2Bi_2Ni]^{4+}$ из реберно-связанных $[OMe_4]$-тетраэдров; (б) общий вид кристаллической структуры.

Fig.9. The $KBi_4Ni_2(PO_4)_3O_4$ crystal structure in the terms of anion-centered crystal chemistry: (a) double chain of edge-shairing $[OMe_4]$-tetrahedra; (б) general view of the structure.

Фаза IV. $Rb_2Cu_6Ca(PO_4)_4O_2$.

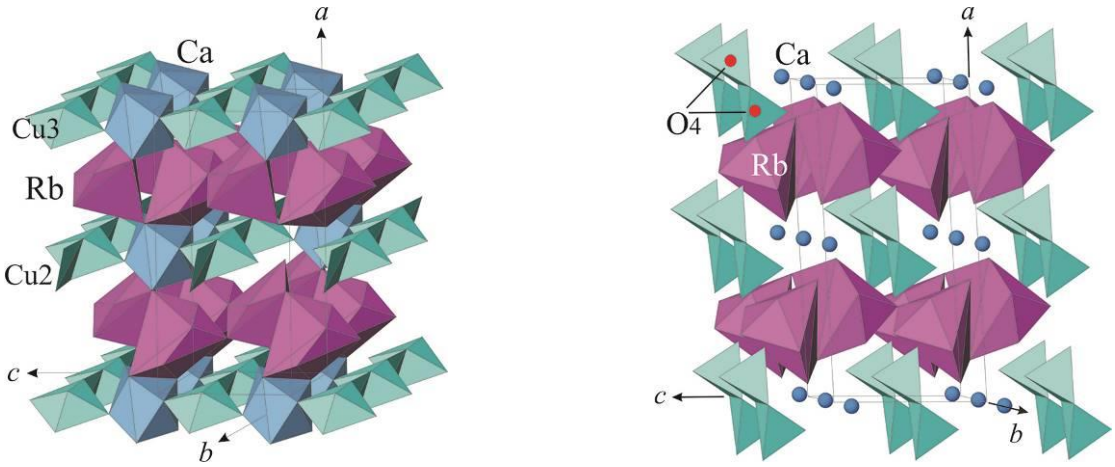
Синтезированный оксофосфат $Rb_2Cu_6Ca(PO_4)_4O_2$ (фаза IV) (Волков et. al., 2017) является Rb,P-аналогом природного арсената щуровскиита $K_2Cu_6Ca(AsO_4)_4O_2$ (a = 17.286, b = 5.671, c = 8.573 Å, β = 92.95°, пр.гр. *C*2, Z=2) (Pekov et.al., 2015), обнаруженного в фумаролах вулкана Толбачек. Оба соединения относятся к немногочисленной группе природных и синтетических арсенатов и фосфатов, содержащих кроме меди и щелочных металлов (Na, K, Rb) третий «дополнительный» катион (Fe, Zn, Al, Ca, Ti, Sb, Pb). Структуры этих соединений характеризуются тремя типами Cu^{2+}-координации: CuO_6- октаэдры, CuO_5-пирамиды и CuO_4-квадраты. Cu-полиэдры и связанные с ними по общим O-вершинам изолированные PO_4-тетраэдры формируют гетерополиэдрический каркас со сквозными вдоль оси *b* каналами (рис. 10), в которых расположены изолированные Ca- восьмивершинники и вытянутые вдоль [010] цепочки из Rb-восьмивершинников (рис. 11, а), в свою очередь связанные в слои. Присутствие «дополнительного» атома кислорода O4, образующего прочные связи с четырьмя независимыми атомами Cu, позволяет интерпретировать структуру в рамках анион-центрированной кристаллохимии. Тетраэдры $[OCu_4]^{6+}$, соединенные по общему Cu2-Cu3-ребру, образуют изолированные пары-кластеры, которые вдоль оси *c* элементарной ячейки чередуются с Ca-томсоновскими кубами, а вдоль оси *a* – со слоями из Rb-восьмивершинников. Присутствие данных кластеров придает дополнительную жесткость гетерополиэдрическому каркасу.



а) б)

Рис.10. Гетерополиэдрический каркас из Cu-полиэдров и P-тетраэдров в структуре $Rb_2Cu_6Ca(PO_4)_4O_2$ в проекциях xy (а) и xz (б).

Fig. 10. Heteropolyhedral framework formed by Cu-polyhedra and P-tetrahedra of the $Rb_2Cu_6Ca(PO_4)_4O_2$ structure.



а) б)

Рис.11. Общий вид структры $Rb_2Cu_6Ca(PO_4)_4O_2$ в рамках традиционной (а) и анион-центрированной (б) кристаллохимии.

Fig.11. The general view of the $Rb_2Cu_6Ca(PO_4)_4O_2$ structure in the terms of traditional (a) and anion-centered (б) crystal chemistry.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

Синтезированы и структурно изучены три висмут содержащих оксофосфата и новый оксофосфат калия, никеля и висмута: для $[O_2Bi_3]O(PO_4)$ (фаза **I**) установлен новый структурный тип, $[O_2NiBi_2](OH)(PO_4)$ (фаза **II**) является структурным аналогом намибита, в структуре нового $KBi_4Ni_2(PO_4)_3O_4$ (фаза **III**) выявлен новый тип никель-фосфатного гетерополиэдрического слоя, новое соединение $Rb_2Cu_6Ca(PO_4)_4O_2$ (фаза **IV**) кристаллизуется в структурном типе щуровскиита.

Для описанных в рамках анион-центрированной кристаллохимии висмут содержащих оксофосфатов наиболее характерны цепочечные и слоистые структурные мотивы, образованные из $[OBi_4]$-тетраэдров и $[OBi_3]$-треугольников. Для структур $[O_2Bi_3]O(PO_4)$ (фаза **I**) и $KBi_4Ni_2(PO_4)_3O_4$ (фаза **III**) сохраняется тенденция образования в качестве доминирующих структурных фрагментов цепочек *C*8, по удлинению которых параметр элементарной ячейки (~5.5Å), вдоль которого формируются наиболее прочные межатомные связи, соизмерим с ребром флюоритового куба.

Наличие одинаковых структурных фрагментов соединений $[O_2Bi_3]O(PO_4)$ (фаза **I**) и $KBi_4Ni_2(PO_4)_3O_4$ (фаза **III**) объясняет их одновременную кристаллизацию и допускает возможность появления (при сходных условиях проведения опытов) новых фаз, близких по

составу и строению изученным оксофосфатам. Синтезированный рубидий, фосфорный аналог щуровскиита дополняет группу редких природных и синтетических оксоарсенатов и оксофосфатов с многокомпонентным катионным составом.

ЛИТЕРАТУРА

Aksenov S.M., Mironov V. S., Borovikova E.Yu., Yamnova N.A., Gurbanova O.A., Volkov A.S., Dimitrova O.V., Deyneko D.V. Synthesis, crystal structure, vibrational spectroscopy and expected magnetic properties of a new bismuth nickel phosphate with a namibite-type structure // Solid State Sciences. 2017. Vol. 63. P. 16-22.

Волков А.С., Ямнова Н.А., Аксенов С.М., Боровикова Е.Ю., Гурбанова О.А., Димитрова О.В., Дейнеко Д.В. Синтез и особенности кристаллической структуры $Rb_2Ca\{Cu_6O_2(PO_4)_4\}$ – синтетического аналога природного арсената щуровскиита // Сб. статей «Уральская минералогическая школа-2017». Екатеринбург. Тезисы. С. 61-63.

Волков А.С., Ямнова Н.А., Аксенов С.М., Боровикова Е.Ю., Гурбанова О.А., Димиттрова О.В. Синтез и особенности кристаллической структуры нового оксофосфата висмута $Bi_3(PO_4)O_3$. Сб. тезисов Первого российского кристаллографического конгресса. Москва. 2016. С.63-63.

Gurbanova, O. A., Belokoneva, E. L., Dimitrova, O. V., Kurazhkovskaya, V. S. Synthesis and crystal structure of new deficient bismuth oxoorthophosphate $Bi_{2.76}O_2(PO_{3.64})(PO_{3.5})$ and its similarity to the anionic conductor gamma-(Bi_2O_3) // Zh. Neorg. Khim. 2002. Vol. 47. P. 1061–1065.

Ketatni, M.; Mentré, O.; Abraham, F.; Kzaiber, F.; Mernari, B. Synthesis and crystal structure of $Bi_{6.67}(PO_4)_4O_4$ oxyphosphate: the $Bi_6M^{2+}(PO_4)_4O_4$ and $Bi_{6.5}A^{+}_{0.5}(PO_4)_4O_4$ series // J.Solid State Chem. 1998. Vol.139. P. 274–280.

Ketatni, M., Mernari, B., Abraham, F., Mentre, O. Crystal structure of $BiZn_2PO_6$. Filiation between related compounds // J. Solid State Chem. 2000. Vol. 153. P.48–54.

Krivovichev, S. V. Systematic of fluorite-related structures. I. General principles // Solid State Sci. 1999a. Vol.1. P.211−219.

Krivovichev, S. V. Systematic of fluorite-related structures. II. Strucrural diversity // Solid State Sci. 1999b. Vol.1. P.221−231.

Krivovichev, S.V., Mentre, O., Siidra, O. I., Colmont, M., Filatov, S. K. Anion-Centered Tetrahedra in Inorganic Compounds // Chem. Rev. 2013. Vol.113. P.6459.

Krivovichev, S. V. & Filatov, S. K. Crystal Chemistry of Minerals and Inorganic Compounds with Complexes of Anion-Centered Tetrahedra // St. Petersburg University Press: St. Petersburg, 2001.

Kolitsch, U., Giester, G. The crystal structure of namibite, $Cu(BiO)_2VO_4(OH)$, and revision of its symmetry // American Mineralogist. 2000. Vol. 85. P. 1298–1301.

Krause, W., Belendorff, K., Bernhardt, H.J. Petitjeanite, $Bi_3O(OH)(PO_4)_2$, a new mineral, and additional data for the corresponding arsenate and vanadate, preisingerite and schumacherite // Neues Jb. Mineral. Mh. 1993. S. 487–503.

Mereiter K., Preisinger A. // An. Oesterr. Akad. Wiss. Math.-Natyrwiss. 1986. K1. 123. 79–81.

Muktha, B., Guru Row, T.N. Synthesis and crystal chemistry of two new fluorite-related bismuth phosphates, $Bi_{4.25}(PO_4)_2O_{3.375}$ and $Bi_5(PO_4)_2O_{4.5}$ in the series $Bi_{(4+x)}(PO_4)_2O_{(3+3x/2)}$ ($0.175 \leq x \leq 1$) // Inorg. Chem. 2006. Vol. 45. P. 4706–4711.

Pekov I.V., Zubkova N.V., Belakovkiy D.I., Yapaskurt V.O., Vigasina M.F., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Yu. New arsenate minerals from the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. IV. Shchurovskyite, K2CaCu6O2(AsO4)4 and dmisokolovite, K3Cu5AlO2(AsO4)4 // Mineral. Mag. 2015. V. 79(7). P. 1737-1753.

Ямнова Н.А., Аксенов С.М., Миронов В.С., Волков А.С., Боровикова Е.Ю., Гурбанова О.А., Димитрова О.В., Дейнеко Д.В. «Первый слоистый оксофосфат калия, висмута и никеля $KBi_4Ni_2(PO_4)_3O_4$: синтез, кристаллическая структура и потенциальные магнитные свойства» // Кристаллография. 2017. Т63. С.382-390.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ЛЕМАНСКИИТА

НАТАЛИЯ В. ЗУБКОВА[1], И.В. ПЕКОВ[1], Д.А. КСЕНОФОНТОВ[1], А.В. КАСАТКИН[2], Н.В. ЧУКАНОВ[3], Д.Ю. ПУЩАРОВСКИЙ[1]

[1]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет, Москва, Россия [2] Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Москва, Россия [3] Институт Проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

Резюме. Впервые решена кристаллическая структура леманскиита, уточнена его формула – $NaCaCu_5(AsO_4)_4Cl{\cdot}3H_2O$, корректно определены симметрия и параметры элементарной ячейки и проиндицирована порошковая рентгенограмма. Леманскиит моноклинный, пр. гр. $P2_1/m$, a = 9.250(2), b = 10.0058(10), c = 10.0412(17) Å, β = 97.37(3)°, V = 921.7(3) Å^3, Z = 2. Он является представителем нового структурного типа в группе лавендулана. В структуре выделяются гетерополиэдрические слои, образованные кластерами из четырех связанных по ребрам тетрагональных пирамид, центрированных катионами Cu^{2+}, к которым присоединены восемь AsO_4 тетраэдров, также связанных с полиэдром меди, не участвующим в кластерах. Na-центрированные тригональные призмы и Ca-семивершинники присоединены к слоям с двух сторон и сочленяются между собой в межслоевом пространстве через общие ребра.

Abstract. The crystal structure of lemanskiite is first studied, its formula, crystal system, space group and unit-cell parameters are revised and powder XRD pattern is indiced correctly. Lemanskiite $NaCaCu_5(AsO_4)_4Cl{\cdot}3H_2O$ is monoclinic, $P2_1/m$, a = 9.250(2), b = 10.0058(10), c = 10.0412(17) Å, β = 97.37(3)°, V = 921.7(3) Å^3 and Z = 2. Lemanskiite represents a new structure type in the lavendulan group. The crystal structure is based on the heteropolyhedral layers built by clusters of four Cu-centred tetragonal pyramids sharing common edges and eight AsO_4 tetrahedra also connected with the Cu-centred squares not involved in the clusters. Na-centred trigonal prisms and Ca-centred seven-fold polyhedra are connected with the layers from both sides and are linked with each other in the interlayer space sharing common edges.

Леманскиит был описан как новый минеральный вид, диморф лавендулана с идеализированной формулой $NaCaCu_5(AsO_4)_4Cl{\cdot}5H_2O$, из зоны окисления месторождения золота Абундансия в рудном районе Гуанако в провинции Антофагаста, Чили. Для леманскиита были предположены тетрагональная симметрия, элементарная ячейка с параметрами a = 9.9758(4), c = 36.714(1) Å, V = 3653.6(2) Å^3, Z = 2, и возможные пространственные группы $P4_122$ или $P4_322$ (Ondruš et al., 2006). Кристаллическую структуру этого минерала изучить не удалось по причине несовершенства кристаллов, и все кристаллографические данные были получены на базе порошковых рентгенограмм.

Структура лавендулана была впервые решена в 2007 году. В результате этой расшифровки подтвердилась его формула $NaCaCu_5(AsO_4)_4Cl{\cdot}5H_2O$ и была установлена псевдотетрагональная моноклинная ячейка с объемом 1961 Å^3 и параметрами a = 10.011(1), b = 19.478(2), c = 10.056(1) Å и β = 90.37° (Giester et al., 2007). Целый ряд существенных различий между лавендуланом и леманскиитом (объем элементарной ячейки - при удвоении ячейки для лавендулана, величина главного базального межплоскостного расстояния и измеренная плотность) позволили нам предположить, что обладающие явно родственными слоистыми структурами диморфы $NaCaCu_5(AsO_4)_4Cl{\cdot}5H_2O$ не могут настолько сильно различаться по этим характеристикам. Наиболее вероятной причиной таких отличий мы предположили разную степень гидратации этих арсенатов: лавендулан в этом случае должен быть более высоководным по отношению к леманскииту.

В зоне окисления месторождения Персеверансия, расположенного в том же рудном районе Гуанако, что и Абундансия, нами обнаружен водный минерал с составом металл-хлорарсенатной части $NaCaCu_5(AsO_4)_4Cl$ (по электронно-зондовым данным), порошковая рентгенограмма которого оказалась очень близкой к порошкограмме оригинального леманскиита. Кристаллы леманксиита показаны на рисунке 1.

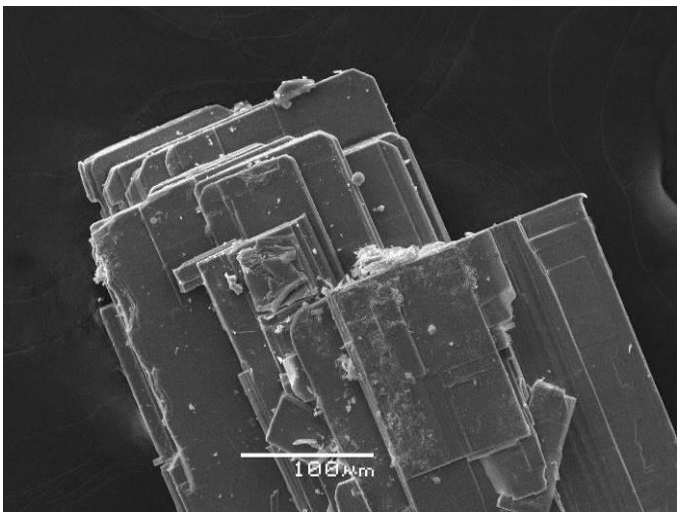


Рис. 1. Параллельный сросток кристаллов леманскиита из рудника Персеверансия, Гуанако, Антофагаста, Чили. СЭМ-фото, изображение во вторичных электронах.
Fig. 1. Parallel intergrowth of lemanskiite crystals from the Perseverancia mine, Guanaco, Antofagasta, Chile. SEM (SE) image.

Из этого материала удалось извлечь пригодный для рентгеноструктурного анализа монокристалл, а полученная на нем модель структуры затем была уточнена методом Ритвельда по порошковым данным. Эмпирическая формула, рассчитанная на сумму O+Cl = 20, $Na_{0.98}(Ca_{0.98}Sr_{0.03})_{\Sigma 1.01}Cu_{5.07}As_{3.97}O_{15.97}Cl_{1.03}\cdot 3H_2O$ близка к идеализированной формуле $NaCaCu_5(AsO_4)_4Cl\cdot 3H_2O$, полученной на основе структурных данных.

Структура леманскиита решена по монокристальным данным (дифрактометр XCaliburS CCD, Mo*K*α-излучение (λ = 0.71073 Å)). Параметры моноклинной элементарной ячейки изученного монокристалла: *a* = 9.250(2), *b* = 10.0058(10), *c* = 10.0412(17) Å, β = 97.37(3)°, *V* = 921.7(3) Å^3. Кристаллическая структура определена прямыми методами и уточнена в рамках пространственной группы $P2_1/m$ с использованием комплекса программ SHELX-97 (Sheldrick, 2008). Недостаточно хорошее качество кристалла не позволило добиться низкого фактора расходимости: заключительная величина *R* составила 11.50%. В то же время, удовлетворительные значения параметров тепловых смещений атомов и межатомных расстояний, а также результаты расчета баланса валентных усилий свидетельствуют о корректности структурной модели. Для уточнения структуры леманскиита и проверки на предмет возможного присутствия в образце других политипов минерала, учитывая его слоистое строение, было выполнено ее исследование на порошковом образце с использованием метода Ритвельда (дифрактометр Rigaku R-AXIS RAPID II, Co*K*α-излучение (λ = 1.79021 Å), геометрия Дебая–Шеррера, *d* = 127.4 мм). Интегрирование исходных данных с цилиндрического детектора и получение полного профиля рентгенограммы производились с помощью программного пакета osc2tab (Бритвин и др., 2017). В качестве исходной была взята модель структуры, полученная нами по монокристальным данным, уточнение проводилось в программе JANA2006 (Petříček *et al*., 2006). При расчете вводились данные для примесного кварца, что позволило учесть несколько дифракционных пиков слабой интенсивности. Соотношение этих двух минералов в порошковом образце таково: 97.9% леманскиита и 2.1% кварца. Уточнение привело к следующим заключительным значениям факторов расходимости: R_{wp} 1.90%, R_p 1.45%, R_{obs} 1.88% (Зубкова и др., 2017).

Леманскиит является представителем нового структурного типа, но имеет кристаллохимическое родство с представителями группы лавендулана (Giester et al., 2007) и структурно близкими к ним минералами и синтетическими соединениями. В основе кристаллической структуры леманскиита лежат гетерополиэдрические слои, состоящие из Cu^{2+}-центрированных полиэдров и тетраэдров AsO_4. На рисунке 2а,б показаны основные

строительные единицы гетерополиэдрических слоев в структурах леманскиита и лавендулана, а на рисунке 2 в,г – сами слои.

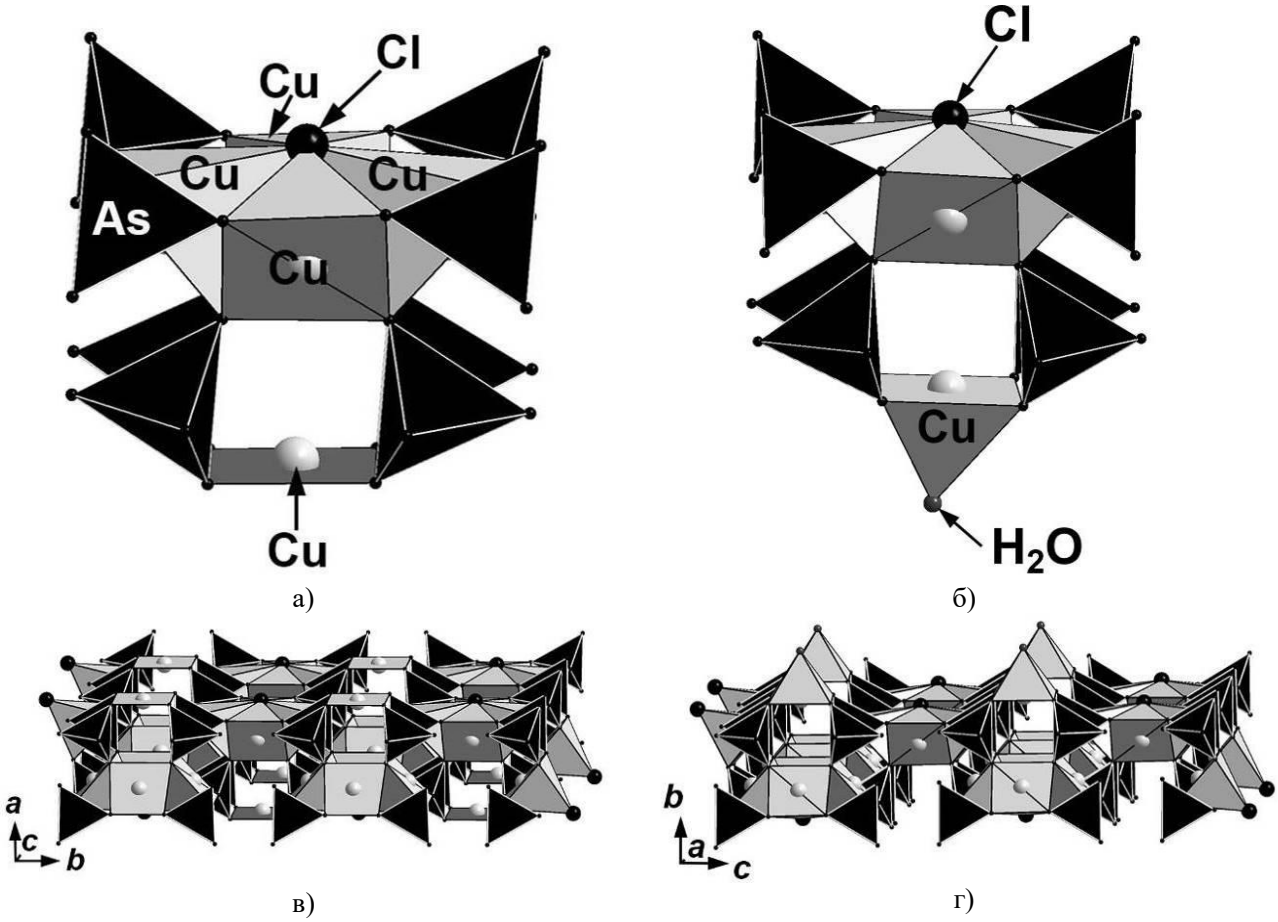


Рисунок 2. Основная строительная единица гетерополиэдрических слоев в структурах леманскиита (а) и лавендулана (б) и собственно гетерополиэдрические Cu-As-Cl-O-слои в леманскиите (в) и лавендулане (г, по данным Giester et al., 2007).

Fig. 2. The main structural unit of heteropolyhedral layers in the structures of lemanskiite (a) and lavendulan (б) and heteropolyhedral Cu-As-Cl-O layers in lemanskkite (в) and lavendulan (г, drawn after Giester et al., 2007).

Как и в слоях у других представителей группы лавендулана, в леманскиите выделяются кластеры из четырех связанных по ребрам Cu-пятивершинников – искаженных тетрагональных пирамид, имеющих общую вершину, в которой расположен атом Cl. К каждой четверке Cu-пятивершинников присоединены восемь AsO_4-тетраэдров: по четыре сверху и снизу, причем каждый тетраэдр имеет две общие вершины с двумя Cu-пятивершинниками одного кластера и одну – с Cu-полиэдром соседнего кластера. Четвертая вершина каждого тетраэдра связана с Cu-центрированным полиэдром, не участвующим в кластерах и, в отличие от других представителей группы лавендулана, где этот полиэдр также является тетрагональной пирамидой, у леманскиита это плоский квадрат CuO_4.

Так же как у лавендулана и его структурных аналогов зденекита $NaPbCu_5(AsO_4)_4Cl{\cdot}5H_2O$ (Зубкова и др., 2003) и самплеита $NaCaCu_5(PO_4)_4Cl{\cdot}5H_2O$ (Giester et al., 2007), каждый гетерополиэдрический слой в структуре леманскиита может быть описан в рамках тетрагональной симметрии, однако, как и у других представителей группы, в леманскиите соседние слои сдвинуты друг относительно друга, что приводит к понижению симметрии до моноклинной.

Еще одним существенным отличием леманскиита от лавендулана, помимо четверной координации катиона меди, не участвующего в формировании кластеров, является расположение катионов Na и Ca. Катионы Na в леманскиите центрируют тригональные

призмы, Ca – семивершинники, присоединяющиеся к гетерополидрическим слоям с двух сторон, а между собой полиэдры Na и Ca, присоединенные к соседним слоям, сочленяются в межслоевом пространстве через общие ребра, в отличие от лавендулана, где Na- и Ca-центрированные полиэдры соединяются в межслоевом пространстве через общую вершину. Структуры леманскиита и лавендулана показаны на рисунке 3.

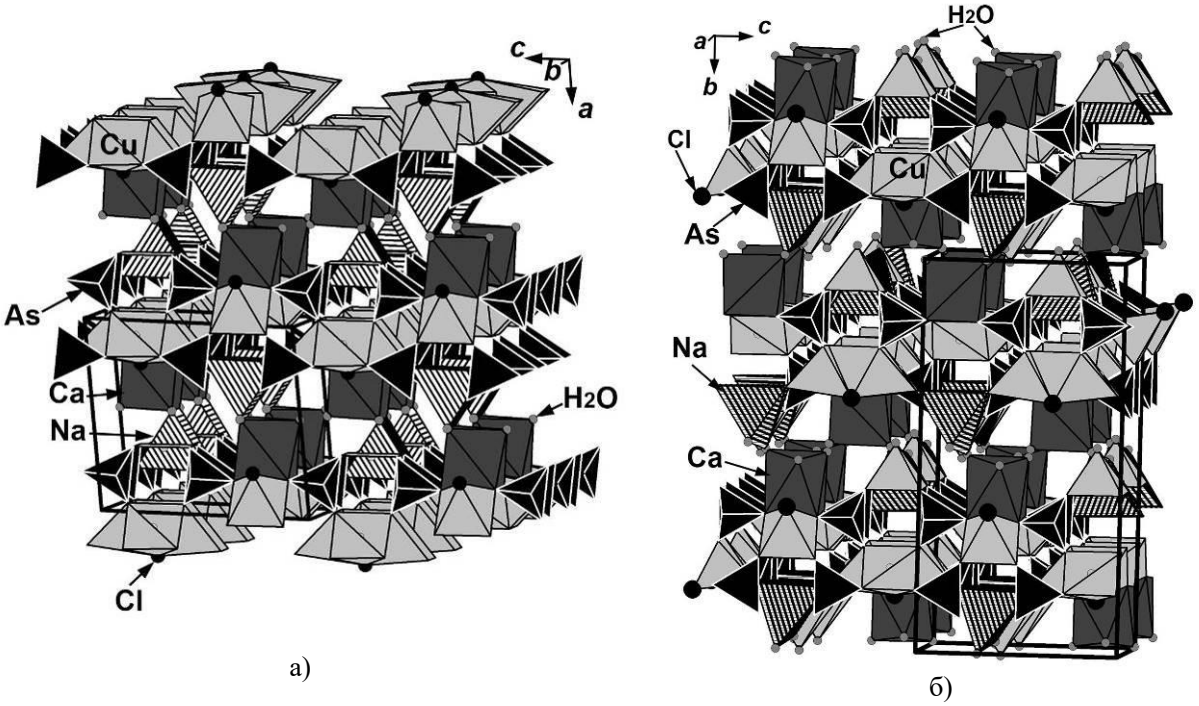


Рисунок 3. Кристаллические структуры леманскиита (а) и лавендулана (б, по данным Giester et al., 2007).

Figure 3. Crystal structures of lemanskiite (a) and lavendulan (б, drawn after Giester et al., 2007).

Таким образом, проведенное нами структурное исследование леманскиита показало, что он и лавендулан не являются диморфами, а различаются степенью гидратации: пять молекул воды на формулу приходится в лавендулане (и его структурных аналогах зденеките и самплеите) и три – в леманскиите. Более низкая степень гидратации леманскиита по сравнению с лавендуланом приводит к тому, что исчезает пятая вершина в медном полиэдре гетерополиэдрического слоя, не участвующим в формировании кластеров (в лавендулане и его аналогах эта удаленная вершина занята атомом кислорода молекулы воды), кроме того, сочленение полиэдров крупных катионов в межслоевом пространстве меняется от вершинного (в лавендулане, зденеките и самплеите) до реберного (в леманскиите). Таким образом, существенно уменьшается расстояние между гетерополиэдрическими слоями, составляющее в лавендулане ~ 9.7 Å, а в леманскиите ~ 9.2 Å, что, соответственно, приводит к различию в величинах перпендикулярного к гетерополиэдрическим слоям или близкого к такой нормали параметра элементарной ячейки (*b* у лавендулана и *a* у леманскиита), то есть и величины базальных межплоскостных расстояний будут различны (в сериях d_{0k0} для лавендулана и d_{h00} для леманскиита). Наиболее существенно это различие у значений *d* первых рефлексов этих серий: d_{010} = 9.7–9.8 Å у лавендулана и $d_{100} \approx 9.2$ Å у леманскиита. Его можно рассматривать как надежный диагностический признак, позволяющий уверенно отличать друг от друга эти минералы, идентичные по химическому составу металл-хлорарсенатной части (Зубкова и др., 2017).

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 17-05-00179.

ЛИТЕРАТУРА

Giester G., Kolitsch U., Leverett P., Turner P., Williams P.A. The crystal structures of lavendulan, sampleite, and a new polymorph of sampleite. European Journal of Mineralogy. 2007. Vol. 19. P. 75–93.

Ondruš P., Veselovský F, Sejkora J., Skála R., Pažout R., Frýda J., Gabašová A., Vajdak J. Lemanskiite, NaCaCu5(AsO4)4Cl·5H2O, a new mineral species from the Abundancia mine, Chile. Canadian Mineralogist. 2006. Vol. 44. P. 523–531.

Petříček V., Dušek M., Palatinus L. Jana 2006. Structure determination software programs – Institute of Physics. 2006. Praha, Czech Republic.

Бритвин С.Н., Доливо-Добровольский Д.В., Кржижановская М.Г. Программный пакет для обработки рентгеновских порошковых данных, полученных с цилиндрического детектора дифрактометра Rigaku RAXIS Rapid II. Записки РМО. 2017. Ч. 146. Вып. 3, С. 104-107.

Зубкова Н.В., Пеков И.В., Чуканов Н.В., Касаткин А.В., Ксенофонтов Д.А., Япаскурт В.О., Бритвин С.Н., Пущаровский Д.Ю. Переопределение леманскиита: новые минералогические данные, кристаллическая структура и уточненная формула NaCaCu5(AsO4)4Cl·3H2O. Записки РМО, 2017. Ч. 146. Вып. 6, 43-61.

Зубкова Н.В., Пущаровский Д.Ю., Сарп Х., Тит С.Дж., МакЛин Э.Дж. Кристаллическая структура зденекита, NaPbCu5(AsO4)4Cl·5H2O. Кристаллография. 2003. Т. 48. С. 1006-1011.

MINERALOGICAL GEOTOPES IN GREECE: PRESERVATION AND PROMOTION OF MUSEUM SPECIMENS OF MINERALS AND GEMSTONES

PANAGIOTIS VOUDOURIS, ATHANASIOS KATERINOPOULOS, ANDREAS MAGGANAS

Department of Mineralogy-Petrology, National and Kapodistrian University of Athens, Greece

Abstract In the Hellenides Orogen, museum specimens of minerals occur in various rocktypes of mainly four tectono-metamorphic units, the Rhodope-, Pelagonian and the Attico-Cycladic massifs, and the Phyllite-Quartzite unit of Crete Island. In crystalline rocks mineral megacrysts are related to both regional metamorphism (e.g. gem corundums, Mn-andalusite, thulite, spessartine, lawsonite, titanite and almandine), and to late alpine-type fissures, as for example, quartz, albite, chlorite, hematite and epidote. The Tertiary (and Mesozoic) magmatic-hydrothermal environments provide museum-quality sapphire, beryl, garnet, vesuvianite, epidote, fluorite, orthoclase, and SiO_2 varieties. All the mineral localities are characterized as mineralogical Geotopes and contain species of extraordinary aesthetic and scientific value suitable for exhibition in museums and collections. The studied Geotopes should become part of the European Natural Geoparks, following a policy which enhances the natural mineral wealth, so as to protect and promote it for educational and social purposes.

1. Introduction

Mineral megacrysts, reaching dimensions of up to some meters, are exhibited in many museums and mineral collections. Regional metamorphic rocks, alpinotype fissures, pegmatites, contact metamorphic zones and hydrothermal veins are among the most favourable mineral depositing environments. In Greece, mineral species of extraordinary aesthetic and scientific value were derived during the past from mainly three localities: the Laurion mines in Attika, Serifos Island in the Aegean and Chalkidiki mines in northern Greece. The Lavrion secondary minerals are famous, not only in respect to their color and crystal size, but also because a large amount of them represent type localities and/or assemblages with various pseumorphoses among mineral species. The Serifos skarn is unique in the world containing the best varieries of prase (e.g. the green quartz variety) and ilvaite (Gauthier & Albandakis 1991). In the Chalkidiki area, pyrite crystals up to 50cm size associated with quartz and Mn-rich calcite were discovered during the 70s. Intensive mineral exploration over the last two decades resulted in new mineral discoveries, especially of alpinotype minerals, so that Greece became a well-established alpinotype mineral province (Niedermayer, 1993; Voudouris et al., 2004; Maneta & Voudouris 2010). This study summarizes all known occurences of museum minerals in Greece but also present new megacryst occurences of best quality. All mineralogical associations are discussed in respect to their geological environment of formation, and their potential as mineralogical geotopes. The most important occurrences are presented in Figures 1 and 3.

2. Geological setting

The Hellenides constitute part of the Alpine-Himalayan orogen and formed when Apulia collided with Europe in Late Cretaceous to Tertiary. They are subdivided in several units: the Rhodope Massif, the Servo-Macedonian Massif, the Vardar Zone, the Pelagonian Zone (Internal Hellenides) and the External Hellenides built up by Mesozoic and Cenozoic rocks (Jolivet & Brun, 2010 and references therein). The Hellenides can be considered an accretionary orogen, resulted by thrusting and SW-verging nappe-stacking of the Rhodopes, Pelagonia and Adria continental blocks, and closure of the Vardar and Pindos oceans domains of the Neotethys (Jolivet and Brun, 2010). A Permo-Carboniferous igneous event (known from the Pelagonian Zone, the Rhodope Massif, the Attico-Cycladic Zone, Peloponnese and Crete) documents an active continental margin evolution in the Precambrian-Silurian basement of the Hellenides. Final collision between Europe and Pelagonia at the end of the Cretaceous closed the Neotethys Ocean along the Vardar Suture Zone, as evidenced by obducted Jurassic ophiolites on the Pelagonia continental block (Piper & Piper, 2002). Shortening and syn-orogenic exhumation of HP-LT rocks occurred during the late Cretaceous-Eocene, before an acceleration of slab retreat changed the subduction regime and caused the collapse of the Hellenic mountain belt and the thinning of the Aegean Sea from the middle Eocene/late Oligocene to the present (Jolivet and Brun 2010). During this post-orogenic episode

large-scale detachments formed, which exhumed metamorphic core complexes in a back-arc setting. Tertiary magmatism in the Aegean region occurred mostly in a post-collisional setting behind the active Hellenic subduction zone (Pe-Piper & Piper, 2002). The Pliocene to recent volcanic rocks in the active Aegean volcanic arc have been formed as a consequence of active subduction beneath the Hellenic trench. In the Hellenides Orogen, museum specimens of minerals and gemstones occur in various rocktypes of mainly three tectono-metamorphic units, the Rhodope- and the Attico-Cycladic massifs and the Phyllite-Quartzite unit of Crete Island.

3. Museum mineral localities – Mineralogical geotopes

3.1. Metamorphic enviroments

In crystalline rocks two groups of mineral megacrysts are distinguished, those formed during regional metamorphism and those associated to late alpine-type fissures (Voudouris et al., 2006, 2010, 2012). The first group includes gem corundums in Xanthi-Drama areas/Rhodope massif and Naxos-Ikaria islands (Attico-Cycladic massif), Mn-bearing silicates (Mn-andalusite, spessartine, Mn-grossular, Mn-zoisite/clinozoisite and Fe-bearing kyanite) hosted in Carboniferous orthogneisses, metapelites and metaskarns in Thasos and Paros islands, as well as lawsonite, glaucophane, titanite, almandine in the eclogites-blueschists of Syros island. Alpine-type fissures in Greece contain several museum mineral specimens, such as quartz, albite, titanite, adularia, chlorite, hematite, muscovite, rutile and epidote. Host lithologies are orthogneisses, metapelites, metabasites and metaquartzites.

3.1.1. Mineralization during regional metamorphism

Greece contains gem **corundums** mostly within the Rhodope (Xanthi and Drama areas) and Attico-Cycladic (Naxos and Ikaria islands) tectono-metamorphic units. In Xanthi area sapphire deposits are stratiform, occurring within marble layers alternating with eclogitic amphibolites. Deep red rubies in the Paranesti-Drama area are restricted to boudinaged lenses of pargasitic schists alternating with amphibolites and gneisses (Wang et al., 2017; Fig. 2a). Both occurrences are oriented parallel to the UHP-HP Nestos suture zone. In contrast, on Ikaria and southern Naxos Island blue sapphires occur within Mesozoic metabauxite lenses within marbles. The corundums from Xanthi marbles are purple, pink and blue in colour. They are associated with calcite, dolomite, brown or blue spinel, margarite, and nickeloan tourmaline. In the Paranesti/Drama area, rubies are associated with kyanite and pargasitic hornblende, and rimmed by margarite, muscovite, chlorite and chromian spinel. On Ikaria Island blue sapphires (up to 4cm) filling extensional fissures in the metabauxites are accompanied by margarite, chloritoid and diaspore.

Kyanite at Trikorfo, Thasos (Figure 2b) is found in quartz veins and lenses within metapelites of the Southern Rhodope core complex. Crystals are up to 20cm long and show blue to yellow, orange color. In a similar occurrence at Naxos island in the Cyclades, kyanite forms up to 10cm blue-colored crystals in quartz lenses and veins. **Diaspore, margarite** and **chloritoid** in well-shaped crystals are present in the metabauxites of Naxos and Ikaria islands. **Mn-andalusite (formerly Viridine)** in dark green-colored euhedral to subhedral crystals up to 7cm is found at Trikorfo, in piemontite mica schists, quartz-feldspar-muscovite lenses, and in kyanite-muscovite schists, where it replaces orange kyanite (Fig. 2c; Voudouris et al., 2016). **Mn-poor zoisite (var. thulite)** and **Mn-poor clinozoisite/epidote** in calc-silicate layers at Trikorfo are intergrown with Mn-grossular and quartz (Fig. 2d). They form light pink to red colored translucent subhedral to euhedral crystals up to 10cm. **Epidote** in green-colored crystals occur within metabasites at Trikorfo/Thasos (up to 5cm in size) and at Syros island where it form crystals up to 15cm.

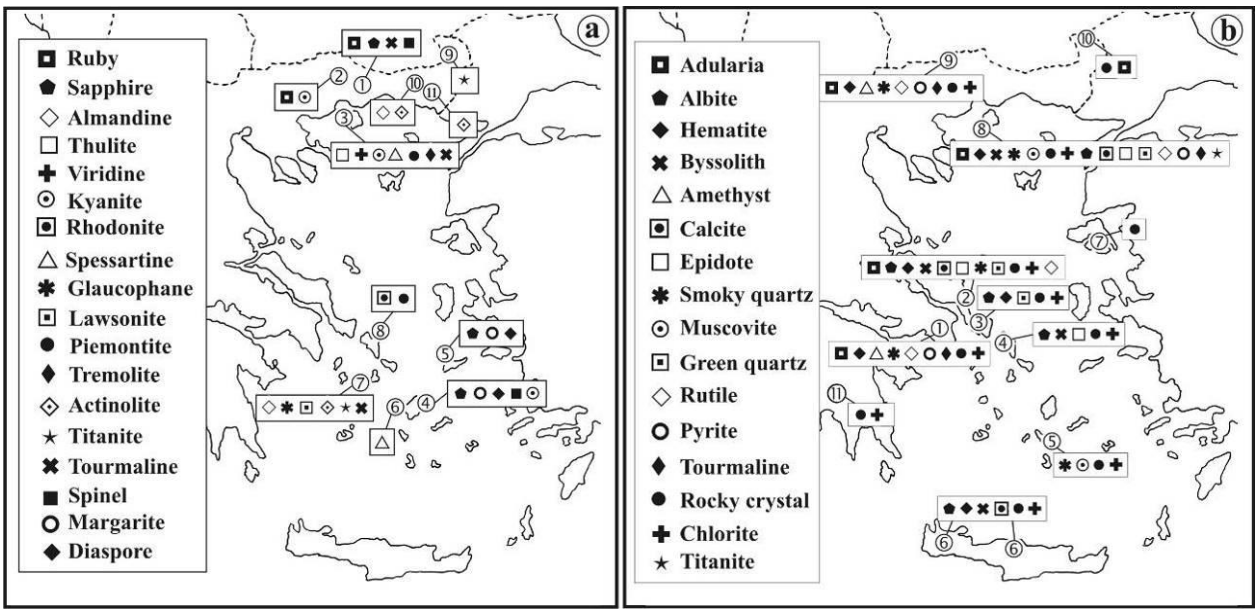


Fig. 1. Occurrences of mineral megacrysts of Greece. (a) regional metamorphic rocks: 1. Xanthi, 2. Paranesti, 3. Trikorfo/Thasos, 4. Naxos, 5. Ikaria, 6. Paros, 7. Syros, 8. Andros, 9. Therapio/Evros, 10. Strofi/Rhodopi, 11. Sykorachi/Evros; (b) Alpine fissures: 1. Attika, 2. Central Evia, 3. South Evia, 4. Andros Island, 5. Ios Island, 6. Crete Island, 7. Lesvos Island, 8. Thasos Island, 9. Dassoto/Drama, 10. Evros, 11. South Peloponnese.

Tourmaline is abundant in quartz veins and lenses at Trikorfo and Thymonia/Thasos, in black crystals reaching up to 10cm. Up to 5cm long tourmaline crystal also occurs in the blackwalls of eclogites at Syros island. **Spessartine and Mn-grossular** are crystallized within andalusite-piemontite-spessartine schists and in the thulite-bearing calc-silicate layers of Trikorfo (Voudouris et al., 2016). They form translucent, orange- to yellowish coloured, gem-quality euhedral crystals up to 1 cm respectively. Deep red colored spessartite crystals up to 3cm at Paros Island/Cyclades, are of world class and related to Mn-bearing metaskarn occurrences at Thapsana. **Tremolite** in radial aggregates of white crystals (up to 10cm) occurs at Trikorfo, Thasos and within metabauxites at Naxos, where it coexists with blue corundum. **Almandine** in well-shaped crystals (rhombic dodecahedrons) up to 5cm is found in mica schists at Strofi Rhodope, Syros and Samos islands. **Actinolite** in crystals of up to 20 cm occurs at Sykorachi, Evros, as well as at retrogressed eclogites of Syros island. **Titanite** in large yellow crystals (up to 3cm), accompany zoisite-bearing calc-silicate layers within amphibolites of the Rhodope massif at Therapio, Evros. Green titanite crystals up to 5cm long at Syros island, belongs to the retrograde mineral assemblage of eclogites. Rutile up to 3cm long accompanies quartz lenses within mica-schists at Syros island. **Chlorite** in crystals up to 20cm form part of blackwalls of the retrogressed eclogites at Syros island. Finally, **lawsonite** and **glaucophane** (up to 3cm) characterize the eclogites-blueschists of Syros island.

3.1.2. Mineralogy of alpine-type fissures

Quartz was found in an enormous variety of forms and colors from Attica, Evia, Ios, Thasos, Drama and Crete areas (Fig. 2e-i). Crystals reach sizes up to 40 cm. Smoky quartz, morion, rocky crystal quartz, amethyst, chloritized quartz and rutilated quartz are among the varieties found thoughout Greece. Prismatic habits are the most common, however Tessin-habit quartz also occur mainly in the Rhodope area. Gwindel quartz, sceptres, “Faden” quartz, “Phantoms”, skeletal quartz, are rare crystal forms. **Adularia** constitutes well developed crystals up to 3cm in size, which occupy along with quartz in alpine fissures mainly from Evia and Thasos areas. **Albite** is present as idiomorphic transparent crystals, up to 6 cm in size, grown onto clear and smoky quartz crystals from Evia and Crete Island. **Hematite** in the form of iron roses occurs at Thasos and Evia Islands.

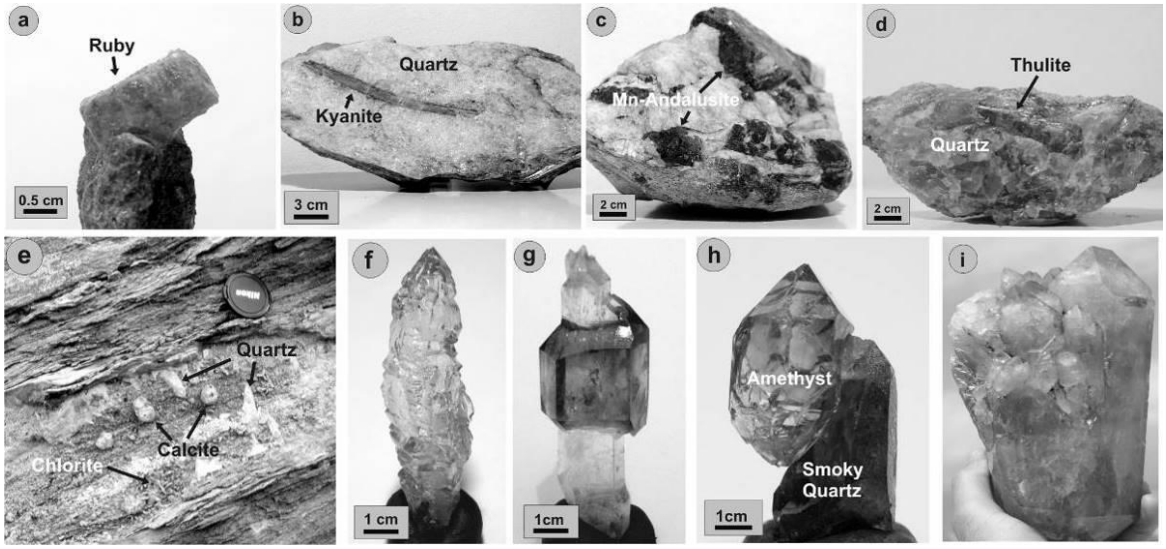


Fig. 2. (a-d): Mineral megacrysts crystallized during regional metamorphism. (a) Ruby hosted in pargasite, Paranesti/Drama (b) Kyanite in quartz, Trikorfo/Thasos, (c) Mn-andalusite in quartz, Trikorfo/Thasos, (d) Thulite in quartz, Trikorfo/Thasos, (e-i) mineral megacrysts in alpinotype fissures. (e) Amphibolite-hosted fissure with quartz, chlorite and calcite, Trikorfo/Thasos, (f) Skeletal quartz with "Tessin" habit, Trikorfo/Thasos, (g) multiple scepter quartz, Trikorfo/Thasos (h) smoky quartz with Tessin habit, and amethyst scepter with prismatic habit, Dassoto/Drama, (i) Quartz from Pentelikon Mt, Attika.

Chlorite is a widespread fissure mineral occuring in almost all localities mainly as inclusion in quartz. The best occurrence is at Thasos, where chlorite was precipitated as an early phase in amphibolite-hosted fissures forming idiomorphic crystals up to 2cm. **Epidote** from central and south Evia and Thasos and Crete islands forms up to 5cm sized crystals are intergrown with calcite, and/or quartz, albite. **Calcite** in crystals up to 10cm in size occurs in ampibolite-hosted fissures from Thasos, Evia and Andros Islands, and is associated with quartz, epidote and chlorite. **Pyrite** as idiomorphic crystals up to 4 cm is associated with quartz in Drama Pentelikon Mt in Attika and in Crete island. **White mica** in pseudohexagonal flakes up to 3cm in diameter from Thasos accompanies Tessin-habit smoky and clear quartz in ortho- and paragneiss-hosted fissure veins. At Pentelikon Mt and Ios island white mica occurs as inclusions in quartz commonly in association with pyrite and rutile. **Tourmaline** needles up to 3cm occur as inclusions in quartz from Drama and Thasos area. It also fills open spaces in orthogneiss-hosted fissures at Thasos Island. **Rutile** needdles (up to 3cm in size) are common as inclusions in quartz crystals from central Evia, Thasos, Drama and Pentelikon Mt. In Thasos island rutile needles (up to 1cm in size) accompany chlorite and quartz in amphibolite-hosted fissures.

3.2. Mineral megacrysts in magmatic rocks

The Tertiary (and Mesozoic) magmatic-hydrothermal environments in Greece (granitoids, pegmatites, skarns, non-skarn carbonate-replacement deposits, volcanic- and ophiolitic rocks) also provide museum-quality material of tourmaline, beryl, muscovite, garnet, vesuvianite, diopside, epidote, fluorite, barite, rhodochrosite, sulfides-sulfosalts, quartz varieties and silica microcrystalline species (Fig. 3).

3.2.1. Granitoid intrusions

Mineral megacrysts in granitoids are related to both miarolitic cavities and to quartz veins crosscutting granitoids. Samothraki and Limnos Islands in northern Aegean, and Kimmeria/Xanthi, Maronia/Rhodopi in the mainland in northern Greece and Tinos island in the Cyclades are the most important localities (Fig. 3). Megacryst mineral species include: quartz, K-feldspar, muscovite, biotite and magnetite. **Quartz** crystals up to 50 cm, in colorless, smoky and black varieties (morion) fill miarolitic cavities in aplitic granites at Samothraki island (Fig. 4a). Quartz veins crosscuting granitoids at Samothraki, Kimmeria, Maronia/Rhodopi and Tinos island, contain transparent quartz crystals with prismatic habit (up to 10 cm). Pink colored **orthoclase** crystals (up to 20cm) is

intergrown with quartz in the miarolitic cavities at Samothraki island (Fig. 4a). It also occurs as 5mm large crystals within potassically altered monzonite at Fakos, Limnos island. **Sericite** in crystals up to 1cm was found in association with quartz crystals from the Cu-Mo and W-Mo occurrences hosted within the microgranite porphyry and the granodiorite of Maronia and Kimmeria, respectively. Hydrothermal **biotite (var. phlogopite)** in braun-colored idiomorphic crystals up to 1 cm, occur in the potassicaly altered granitoids of Fakos/Limnos and Kassiteres/Sapes areas. **Magnetite** and **Apatite** in well-shaped crystals, 1 cm long, accompany phlogopite and orthoclase in the potassic alteration zone at Fakos, Limnos island.

3.2.2. Pegmatites

The Greek pegmatites are mostly deficient in miarolitic cavities, and thus contain only matrix-embedded mineral crystals. On Naxos Island, blue **sapphires** up to 3cm are associated with granite pegmatites intruding ultramafic lithologies (plumasites), occurring either within the pegmatites themselves or the surrounding metasomatic reaction zones. Sapphires are accompanied by anorthite and tourmaline (Fig. 4b). In the blackwalls that developed at the contacts between the pegmatites and the meta-peridotite country rock the blue and pink sapphires are enveloped by phlogopite. Blue **beryl** crystals up to 5cm long are typical consituents of Naxos pegmatites both within the migmatitic domes as well as in pegmatites crosscutting the surrounding metamorphic rocks. T**ourmaline** crystals (variety shorlite) up to 10 cm occur in pegmatites near Nevrokopi-Drama and at Naxos island. Red-colored **garnets** (spessartine-almandine solid solutions) occur as 24- sided trapezohedric, crystals, up to 3 cm associated with K-feldspar and muscovite in Drama (Fig. 4c) and Naxos pegmatites. **Muscovite** and green-colored **epidote** in crystals up to 20 cm occur along with feldspar in Evros pegmatites.

3.2.3. Contact metamorphic zones

Quartz is a very common mineral in the skarns of Serifos, Kimmeria/Xanthi and Drama. Combinations of amethyst and prase forming sceptre growths at Serifos are worldwide unique specimens. Japan law twin quartz crystals, up to 3 cm long are developed within the wollastonite skarn at Kimmeria/Xanthi (Fig. 4d). Green-colored (due to actinolite inclusions) quartz crystals, are developed within wollastonite skarn, are present at both Kimmeria and Kresti. Deep green colored **epidote** crystals, up to 10 cm long associated with quartz at Lefkopetra, near Kimmeria within metasomatized granodiorite and gneiss-hosted exoskarn bodies (Fig. 4e). **Vesuvianite** at Kimmeria and Maronia, up to 10 cm long, display a large variety of crystal habits such as stubby bipyramidal, columnar prismatic and tabular (Fig. 4f). **Garnet** is a major constituent of skarn and represented by several varieties at Maronia, Kimmeria, Kresti, Kos and Serifos. The Maronia skarn includes black-colored garnets up to 3cm rich in Ti-, and Ti-Zr-Cr rich andradites, which respesent solid solutions between andradite, schorlomite, uvarovite and kimzeyite. Late green, brown to orange grossular-andradite garnets reach sizes up to 5cm (Fig. 4g). A wide spectrum of colors in andradite-grossular garnets also occurs at Kimmeria where deep green-, brown-, yellow- to orange colored garnets (up to 3 cm) occur. Red-brown Mn-bearing andradites are present at Kresti in Drama and at Kos, where the reach spectacular sizes up to 20cm. The Serifos andradites are famous due to their zonal growth with colors ranging from deep brown to orange. **Ilvaite**, up to 50cm long in association with hedenbergite at Serifos represent the best occurence of this mineral worldwide. **Calcite** crystals up to 35 cm are intergrown with prase at Serifos. Green colored **diopside** up to 5cm from Maronia and Kimmeria, and **hedenbergite** with well terminated crystals up to 10cm from Serifos are the most representative minerals among the pyroxene group. **Gehlenite (var. melilite)** at Maronia form tabular crystals up to 5cm commonly replaced by vesuvianite. **Adularia** in crystals up to 2cm occurs in association with andradite, epidote, calcite and pyrite at Kimmeria and with quartz at Kresti. **Wollastonite** forms up to 50cm long acicular crystals at Kimmeria and Kos. However at Maronia skarn, wollastonite form well crystallized prismatic crystals grown in open cavities as well as tabular crystals up to 30cm intergrown with Ti-rich garnets and up to 1cm long **perowskite**. **Titanite** in blown colored crystals up to 1cm, accompany orthoclase and schorlomite in Maronia

endoskarn. Blue colored, octahedral **spinel** crystals up to 1cm occur at Maronia in association with **phlogopite** and grossular. Finally **scapolite** in prismatic crystal up to 5cm was identified at Kos endoskarn.

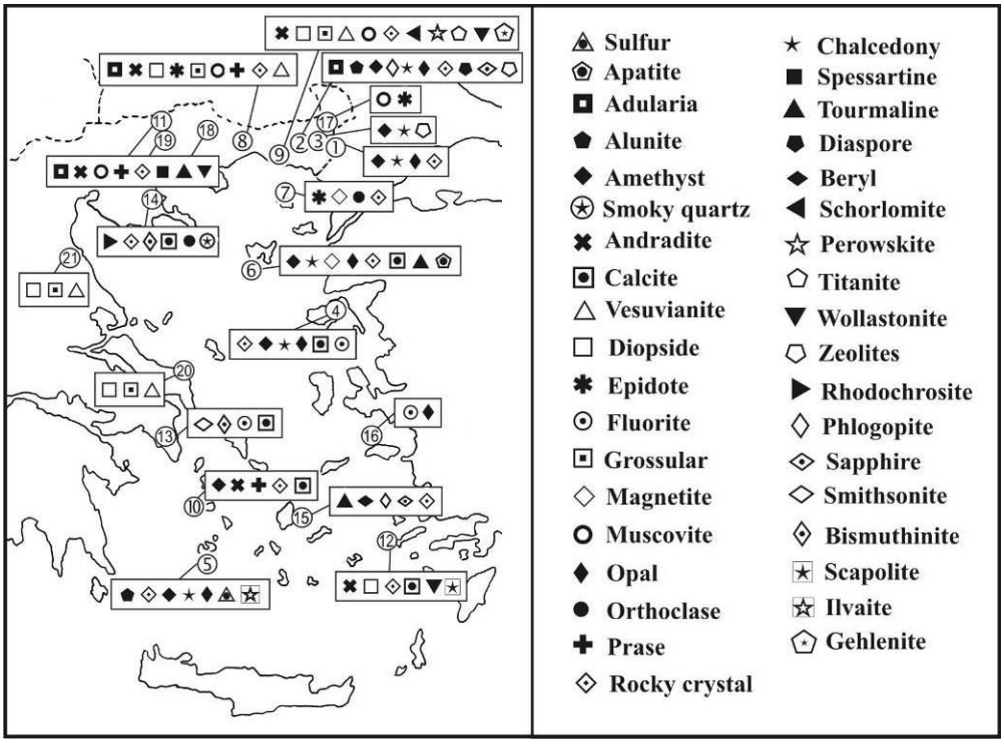


Fig. 3. Occurrences of mineral megacrysts within Tertiary magmatic rocks (plutonic, subvolcanic, volcanic) and contact metamorphic halos (1-19) and rodingite (20, 21) in Greece: 1. Kornofolia/Evros, 2. Sapes-Kassiteres-Kizari, 3. Kirki, 4. Lesvos, 5. Milos, 6. Limnos, 7. Samothraki, 8. Kimmeria-Lefkopetra/Xanthi, 9. Maronia, 10. Serifos, 11. Potamoi/Drama, 12. Kos, 13. Lavrion, 14. Stratoni-Olympias/Chalkidiki, 15. Naxos, 16. Samos, 17. Sidiro-Protoklisi/Evros, 18. Paranesti/Drama, 19. Kresti/Drama, 20. Kymi/Evia, 21. Larissa.

3.2.4. Carbonate replacement deposits and associated oxidation zones.

The carbonate-replacement Pb-Zn-Au-Ag deposits of Stratoni, Olympias, Lavrion and Serifos host a large variety of metallic- and non-metallic mineral magacrysts of both hypogene and supergene origin. Primary, museum-quality minerals from the Chalkidiki mines include: **Quartz,** in crystals up to 60cm, hexahedral **pyrite** (up to 20cm). **sphalerite, galena** and **arsenopyrite** (up to 5cm) and a variety of sulfosalts most commonly, **bournonite, boulangerite, bismuthinite, jamesonite, meneghinite** and **tetrahedrite,** exceeding crystal sizes of 3cm. **Mn-rich calcite** and **rhodochrosite** rhomboheder up to 10cm, botryoidal rhodochrosite and common **calcite** belong to the non-metallic paragenesis of Chalkidiki ores and form spectacular combinations with the above mentioned minerals. The Lavrion deposit is well known for large (up to 20cm) **quartz** crystals with rocket habit or trigonal and bundle forms, **fluorite** (up to 20cm hexadra) with colors varying from blue, purple, green, "tetrahedral" **pyrite, bournonite** and **sphalerite** (up to 1 cm), as well as a variety of silver-bearing sulfosalts (e.g. **proustite, pyrargyrite**) in well formed small (<1cm) crystals mainly from Plaka area. **Native arsenic** in typical botryoidal forms at Plaka in aggregates up to 30cm is of world-class quality. The carbonate-replacement deposits at Serifos contain large crystals of fluorite (up to 5cm) and **barite** (up to 50cm). **Native bismuth** in grains up to 5cm occurs at Lavrion and Serifos island. The Lavrion supergene oxidation zone is among the best in the world containing more that 500 secondary minerals. It is famous for some species such as **smithsonite, annabergite, adamite, serpierite, mixite**, etc. The Lavrion smithsonite Lavrion occurs in many different forms and colorations. Samples have light blue or green and yellow colours due to both solid solutions and impurities of other minerals (Katerinopoulos et al., 2005).

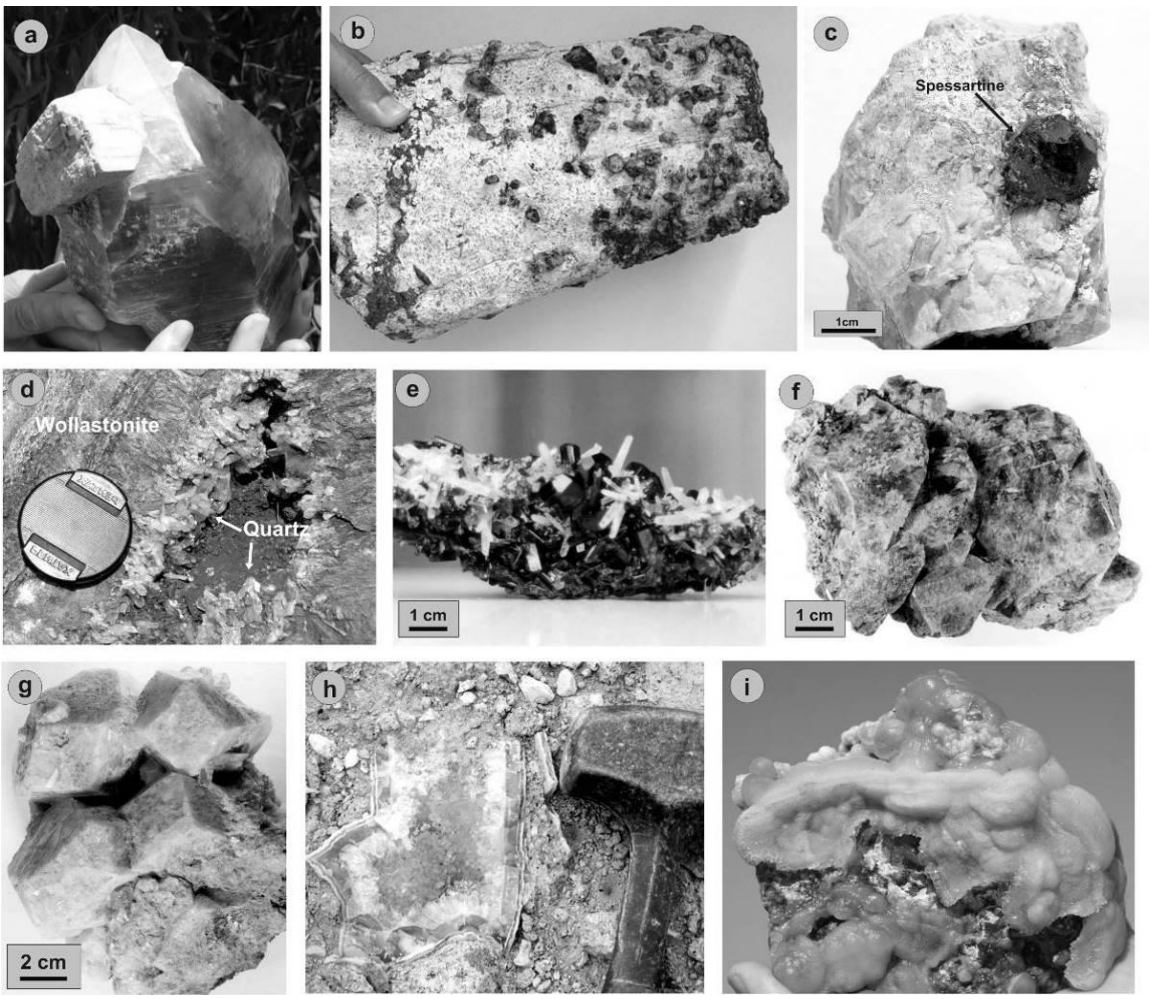


Fig. 4. Mineral megacrysts from Tertiary magmatic-hydrothermal environments. (a): Smoky quartz and orthoclase from miarolitic cavities at Samothraki island, (b) Sapphire crystals in desilicified pegmatite (plumasite) from Naxos island, (c) Spessartine in orthoclase from pegmatite at Paranesti, Drama, (d) Cavity within wollastonitc skarn filled with Japanese twinned quartz crystals, Kimmeria, Xanthi, (e) Epidote and quartz from Lefkopetra skarn, Kimmeria, Xanthi, (f) Bi-pyramidal vesuvianite crystals from the Kimmeria skarn, (g) Grossular from Maronia skarn, (h) Amethyst filling vugs in lavas at Kornofolia, Evros, (i) botryoidal blue chalcedony from Petsofas, Lesvos island.

3.2.5. Minerals in volcanic rocks

Amethyst occurs at Kornofolia/Evros area, in Sapes-Rhodopi region and in Lesvos and Milos Islands in epithermal veins accompanying calcite, and/or adularia and barite (Voudouris et al. 2013). At Sapes, amethyst occurs in massive form within crustiform banded quartz-chalcedony veins, however cavities in the veins may host deep purple crystals up to 2cm. In Milos and Kornofolia, well-developed amethyst crystals with pyramid terminations (up to 2cm) occur as open space filling in the centre of veins crosscutting propylitic and sericitic altered volcanics (Fig. 4h). At Megala Therma, Lesvos island, amethyst is prismatic, up to 10cm in length and displays sceptre and window growths. **Chalcedony** forms at Kornofolia/Evros and at Petzofas/Lesvos typical botryoidal and stalactitic aggregates up to 10cm, varying in color from pale to deep blue and pink to purple (Fig. 4i). **Opal** occurs in several varieties and colors (deep red, yellow, black, orange and green) at Lesvos and Limnos Islands being constituent of fossilized wood, as well as at various localities at Evros and Milos and Limnos, Lesvos island considered to be part of either silica sinters or steam-heated alteration zones. **Alunite** in tabular to flattened rhombohedral crystals up to 3cm is present in altered volcanics at Evros (Kassiteres/Sapes area) and Milos Island and considered to be of magmatic-steam origin. Deep purple and green **fluorite** megacrysts (up to 5cm) occur at Samos and Lesvos islands respectively, in both cases in the form of monomineralic fluorite veins, crosscuting epithermally altered silicified zones and propylitally altered lavas. **Diaspore** in white crystals (up to

0.5cm), fill cavities in vuggy silica at Sapes area and is accompanied by hydrothermal **corundum** and **topaz**. **Adularia** (up to 0.5 cm) and gypsum (up to 50cm crystals) occur within serizitized lavas at Kassiteres/Sapes. **Analcime, stilbite,** and **laumontite** crystals (up to 2cm) are present in zeolite-calcite bearing veins crosscutting lavas at Kizari and Kirki areas, Evros.

3.2.6. Mineral megacrysts in ophiolitic complexes

Rodingitized gabbros at Evros, Evia, Larissa and Othrys Mesozoic ophiolites host gem-quality hessonite, vesuvianite and diopside crystals up to 2cm long (Koutsovitis et al., 2013).

4. The Serifos island Geotope – A case-study

The SW part of Serifos island displays all the criteria necessary to be characterized as a mineralogical and petrological Geotope (Theodossiou-Drandaki 1996, 2001; Velitzelos et al. 2002; Voudouris et al., 2007). Serifos, is not only famous because of the mining activity during the past, it shows also unique mineralogical and petrological features: Its very rare and worldwide known skarn minerals (e.g. garnets, ilvaite, the green variery of quartz), attracted scientists and mineral collectors from all over the world. This has led to a dramatic reduction in the abundance of the mineral occurrences of the island, making their preservation necessary. During the present study three geotouristic paths of exceptional mineralogical and petrological interest have been incited on field and laboratory work using GPS and geographical information systems (GIS), in order to document in detail the rare mineralogical characteristics of each subarea. These include the Agia Marina-Koutalas, Megalo Livadi-Koundouro and Avessalos, which form part of the proposed Serifos geopark (Fig. 5). Finally, special measures for their development and protection are proposed. The Avessalos area is the best site in the world in respect to the mineral green quartz (prase). The crystal forms, intergrowths and sizes (up to 40cm) of green quartz specimens from this locality are spectacular. Similar crystals have never been observed elsewhere in the world. The area is characterized by a granatitic and hedenbergitic skarn and by the development of huge geodes filled by prograde and retrograde skarn minerals. Zoned andraditic garnets occur in Neroutsika location, but the spectacular specimens of green quartz, amethyst and calcite are those which attracted the interest of mineral collectors in Serifos island. As a result, the Avessalos area underwent extensive mineral exploitation by local and foreign dealers, often destroying scientific information on the geological evolution and valuable elements of the geocultural heritage. The Neroutsika location in Avessalos area was discovered 20 years ago and represents the best locality of the mineral prase, the green variety of quartz (Gauthier & Albandakis 1989). Two forms of prase are observed here (Fig. 5a): the first variety refers to very deep green colored crystals accompanied by iron roses. A common form for these crystals is the absence of pyramidal surfaces. The second variety refers to double-colored crystals of prase-amethyst. The transition between these two crystals is abrupt within the same crystal, where prase occurs at the base and amethyst at the top of the crystal. The amethysts are transparent and of gemstone quality (Voudouris et al., 2006, 2012). They display both pyramidal and prismatic faces. In the southern part of Avessalos area a large geode, containing unique quartz crystals, not only in respect to their quality but also for their crystal forms, reflecting very special growth conditions, was discovered ten years ago. Rare combinations of prase-amethyst sceptre crystals contain phase alternations, including transitions from prase towards amethyst and finally to prase even within a single composite crystal (Voudouris & Katerinopoulos, 2004).

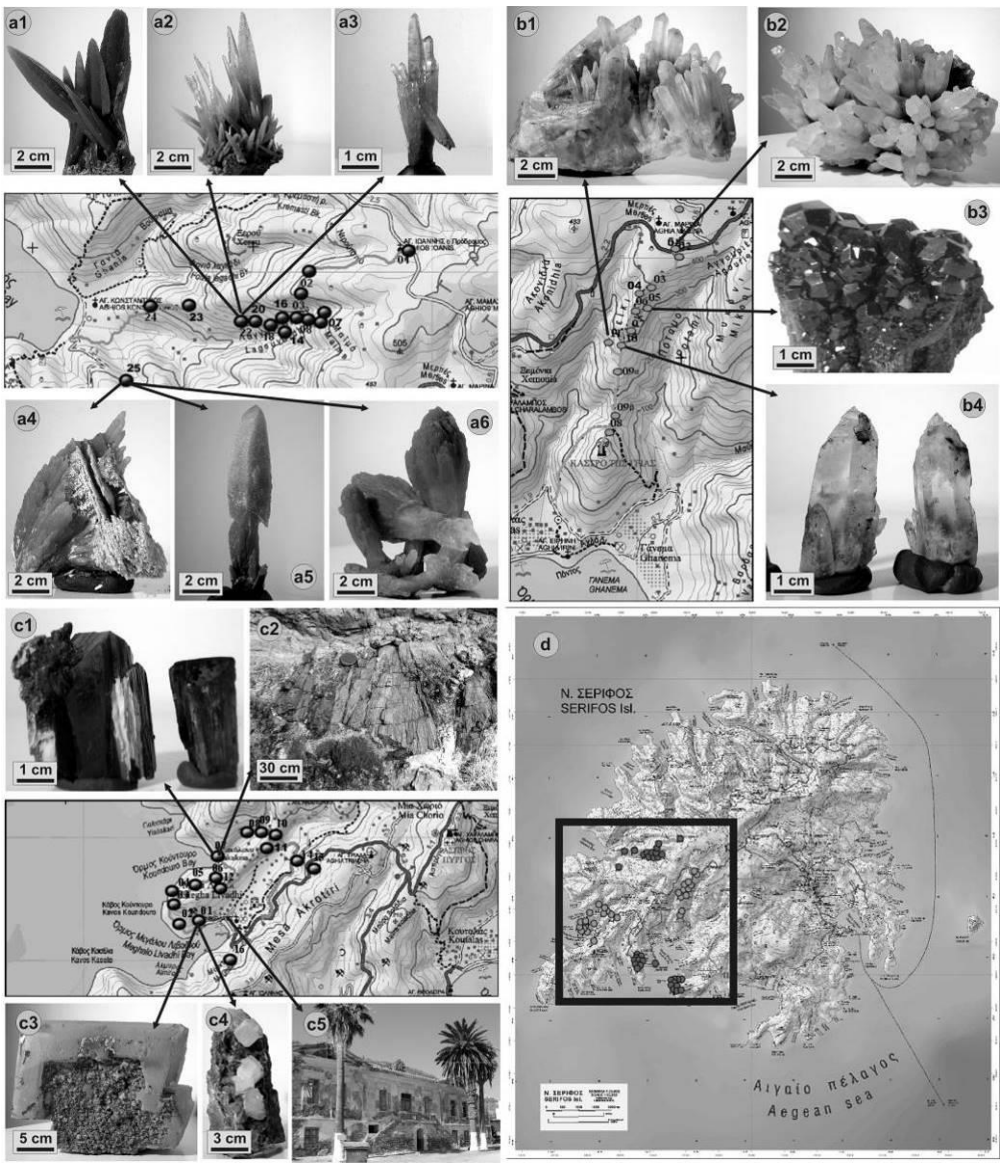


Fig. 5 Geosites at Serifos island and proposed Geopark. (a) Geopath Avessalos, a1: prase, a2-a3: prase and amethyst, a4: prase with platy calcite, a5: prase with amethust sceptre, a6: amethyst with prase sceptre; (b) Geopath Agia Marina, b1: prase and clear quartz, b2: clear quartz, b3: andradite, b4: amethyst grading into clear quartz; (c) Geopath Megalo Livadi-Koundouro, c1: Ilvaite crystals, c2: Ilvaite within hedenbergitic skarn, c3: calcite sceptre, c4: calcite overgrown by quartz, c5: suggested future Museum of Mineralogy-Petrology at Megalo Livadi; (d) Prorosed Geopark of western Serifos (Topographic map of Serifos from Anavasis).

Scepters include both normal and reverse forms. Calcite-prase intergrowths, abundant within the southern Avessalos geodes, were found for the first time in Serifos island: Calcite crystals, either as rhomboeder, or in platy forms alternate with the prase suggesting contemporaneous deposition probably during boiling processes (Voudouris & Katerinopoulos, 2004). The development of the geotouristic path of Avessalos should be of first priority for Serifos island, because its unique mineralogical elements belong to the world geocultural heritage. The path should begin from Agios Mamas locality, passing through Neroutsika and ending to the geodes in the southern part of Avessalos area. Excavations of still undiscovered geodes and preservation of existing ones are neseccary in order to save the content of the geodes and also to reconstruct their genetic evolution during the skarnification processes. Part of the new founds should remain in situ for local observation, while most of the specimens should be displayed in a future Mineralogy Museum at Serifos (Fig. 5c). A detailed geological mapping will help discover new potential sites of prase-amethyst mineralization. The Agia Marina area is characterized by splendid occurrences of andraditic garnets in association with quartz crystals (Fig. 5b). The garnets (up to 5cm in size) accompany quartz and hematite in quartz veins crosscutting hornfelsic gneiss or hedenbergitic

skarn. This area is also emphasized because of unusual quartz crystals up to 10cm, hosted within hedenbergitic skarn, grading from amethystine at the base to clear quartz on the top. Very large quartz crystals (up to 30cm) have also been found in two more locations in this area. These crystals were developed in open spaces in geodes within quartz veins and display crystal forms very similar to those found in Avessalos amethyst, thus suggesting similar physicochemical conditions of formation. It is proposed to construct a geotouristic path, following the examples of Sigri Geopark (Zouros 2004), starting from Agia Marina on the north and following a N-S direction, ending at Koutalas area, where several mines, rich in baryte crystals are present. The Kondouros area is characterized by an abundance of hedenbergitic skarn including the best ilvaite crystals worldwide (Fig. 5c). Geodes within hedenbergitic skarn are filled by idiomorphic crystals of ilvaite, hematite (iron roses), quartz and calcite. The ilvaite crystals replace hedenbergite, forming radial aggregates reaching sizes up to 50cm. The Mavro Pounti site at Koundouros represents the best locality of the mineral ilvaite worldwide. In the neighbouring Kalevatsena mines, on the NE of Megalo Livadi, very beautiful rose quartz crystals occur covered by a second quartz generation. The geotouristic path of Koundouro should start from Megalo Livadi and end at Mavro Pounti locality.

5. Conclusions

The minerals described above are not only of great scientific interest, as they give us information about the conditions and timing of burial metamorphism, the subsequent exhumation paths of the metamorphic core complexes, and the magmatic-hydrothermal processes, furthermore they can be considered as mineralogical treasures, unique in Greece and some of them in the world. All the above localities belong to the Greek mineralogical and geological monuments and are characterized as mineralogical Geotopes. They contain mineral species of extraordinary aesthetic and scientific value suitable for exhibition in museums and collections, which should be protected from commercial exploitation. The geotouristic development of mineralogical and petrological geotopes all over Greece, combined with the foundation of Mineralogy-Petrology museums, ensures the preservation of the geological heritage and also offers the opportunity for sustainable development. The studied Geotopes should become part of the European Natural Geoparks, following a policy which enhances the natural mineral wealth, so as to protect and promote it for educational and social purposes.

Aknowledgements

The Special Account of Research Grants of Athens University is acknowledged for the financial support of the present study.

REFERENCES

Gauthier G., Albandakis N. Minerals of the Serifos Skarn, Greece. Mineralogical Record, 1991, 303-308.

Jolivet, L., Brun, J.-P., Cenozoic geodynamic evolution of the Aegean region. Int. J. Earth Sci. 2010, 99, 109–138.

Katerinopoulos A, Solomos Ch, Voudouris P. Lavrion smithsonites: a mineralogical and mineral chemical study of their coloration. In: Mao J, Bierlein FP (eds) Mineral deposit research: Meeting the global challenge. Springer Verlag, (2005) 983-986

Koutsovitis P., Magganas A., Pomonis P., Ntaflos T. Subduction-related rodingites from East Othris, Greece: Mineral reactions and physicochemical conditions of formation. Lithos, 2013, 172-173: 139-157.

Maneta V, Voudouris P. Quartz megacrysts in Greece: Mineralogy and environment of formation. Bull Geol Soc Greece XLIII, (2010) 685-696

Niedermayer G. Alpine Kluefte. - Mineralien Welt, (1993) 6, 57-59.

Pe-Piper G., Piper, D.J.W. The igneous rocks of Greece. The anatomy of an orogen, Beiträge der regionalen Geologie der Erde 30. Berlin-Stuttgart. 2002, 573 p.

Theodossiou-Drandaki E., Criteria of characterizing geotopes, 1st Symposium on the conservation of geological-geomorphological heritage, Ermoupolis, Syros, 1996. 70-72 (in Greek).

Theodossiou-Drandaki E. Geological framework for the selection of geotopes according the criteria of the International Association of Geosciences (IUES) and the European Society of conservation of geological and geomorphological Heritage (ProGEO), Bull Geol Soc Greece, 2001.34, 795-803.

Velitzelos E., Mountrakis D., Zouros N., Soulakellis N. Atlas of the Geological Monuments of the Aegean. Ministry of the Aegean. Adam Editions, Athens, 2003.352p. (in Greek).

Voudouris P, Katerinopoulos A. New occurences of mineral megacrysts in Tertiary magmatic-hydrothermal and epithermal environments in Greece. Documenta Naturae (2004) 151: 1-21

Voudouris P, Katerinopoulos A, Melfos V. Alpine-type fissure minerals in Greece. Documenta Naturae (2004) 151: 23-45

Voudouris P, Melfos V, Katerinopoulos A. Precious stones in Greece: Mineralogy and geological environment of formation. Understanding the genesis of ore deposits to meet the demand of the 21st century, 12th Quadrennial IAGOD symposium, Moscow, (2006) 6pp, CD-ROM volume

Voudouris P, Katerinopoulos A, Christofalou F, Kassimi G. Serifos island, Aegean Sea/Greece : a worldwide unique mineralogical and petrological geotope. ProGeo News, (2007) 1: 7-8.

Voudouris P., Graham I., Melfos V., Zaw K., Sutherland L., Giuliani G., Fallick A., Ionescu M. Gem corundum deposits of Greece: Diversity, chemistry and origins. 13th Quadrennial International Association on the Geology of Ore Deposits Symposium 2010, Adelaide, Abstracts, (2010) p. 429-430

Voudouris P., Graham I., Melfos V., Sutherland L., Zaw K. Gemstones in Greece: Mineralogy and crystallizing environment. 34th IGC conference, Brisbane, Australia, August 2012.

Voudouris P., Psimis I., Mavrogonatos C., Kanellopoulos C., Kati M., Chlekou E. Amethyst occurrences in Tertiary volcanic rocks of Greece: mineralogical and genetic implications. Bull. Geol. Soc. Greece, (2013). 47: 477-486.

Voudouris P, Graham I, Mavrogonatos K, Su S, Papavasiliou K, Farmaki M-V, Panagiotidis P. Mn-andalusite, spessartine, Mn-grossular, piemontite and Mn-zoisite/clinozoisite from Trikorfo, Thasos Island, Greece. Bull Geol Soc Greece, (2016) 50: 2068-2078.

Wang K.K., Graham I.T., Lay A., Harris S.J., Cohen D.R., Voudouris P., Belousova E., Giuliani G., Fallick A.E., Greig A. The origin of a new pargasite-schist hosted ruby deposit from Paranesti, Northern Greece. The Canadian Mineralogist, Gem Materials Thematic Issue, (2017) 55: 535-560.

Zouros N., The European Geoparks Network. Geological Heritage protection and local develment. Episodes, 2004.27/3, 165-171.

PREHISTORIC FLINT IMPLEMENTS FROM THE NEOLITHIC SITE BUDZAKA, NEAR SOZOPOL, SOUTHEAST BULGARIA

RADKA ZLATEVA-UZUNOVA

Earth and Man National Museum, Sofia; r.zlatevauzunova@gmail.com

Резюме. Доисторический объект Буджака расположен на южной окраине города Созополь и относится к последней четверти VI-ого тысячелетия В.С. Исследование охватывало 1116 артефактов. В структуре ансамбля преобладают отщепы. На втором месте - типологические орудия труда. Следует отметить низкое присутствие нуклеусов и пластины. В типологической структуре доминантными являются долотовидные орудия, а затем ретушированные пластины. Значительно меньше ретушированные отцепы и скребки. Комбинированные, изделия с притупленным краем или сторон, изделия с выемкой являются одиночными. В коллекции было разделено девять разновидностей кремня. Можно предположить, что большинство из них относятся к неогенскому гравелю или вторичным четвертичным отложениям. Артефакты объекта Буджака имеют аналоги в поздних неолитических сборках - Усое, Черноморец-Аклади и Крушака. До сих пор попытки определить местные особенности каменной промышленности далеко не достижимы.

Abstract. The Site Budjaka is located in south periphery of town of Sozopol, related to last quarter of VI mill. B. C. The study covered 1116 artifacts. In the structure of the assemblage flakes are dominant. On second place are typological tools. Must be mentioned low presence of cores and blades. In the typological structure dominant are splintered pieces, followed by retouched blades. Significantly smaller are retouched flakes and end-scrapers. Combined, truncated, backed, notched tools are single. In the collection nine varieties of flint was separated. It can be assumed that most of them refer to Neogene gravel or secondary Quaternary deposits. The artifacts from site Budjaka have analogues in Late Neolithic assemblages from – Usoe, Chernomorec-Akladi and Krusaka. Till now attempts for determination of local peculiarities of chipped stone industry are far from reach.

Budjaka is located in the southern periphery of Sozopol on a high, marine terrace. The site is related to last quarter of VI mill. B. C. Building of a new neighborhood required rescue archeological excavations by team led by Petar Leshtakov (NAIM-BAS), (Fig. 1). The investigation shows how private businesses, cultural institutions and the science can cooperate for the preservation of cultural and historical heritage and its study.

Fig. 1. Site Budjaka – rescue archaeological excavations.
Фиг. 1. Объект Буджака – спасительние археологические исследования.

During excavations burned houses and pits with different functions – trash, ritual, was found. The materials show connections of the local inhabitants with Eastern and Aegean Thrace (Leshtakov, 2010). After the end of the Neolithic occupation, there is a sand layer without traces of anthropogenic activity. During the Antiquity, economic activities were carried out. The Late Neolithic Settlement of Budjaka presents the earliest known stage of settlement on the territory of Sozopol (Leshtakov, 2010).

The study covered 1116 artifacts. In the structure of the assemblage flakes are dominant. On second place are typological tools. The number of undefined fragments is relatively large. Must be mentioned low presence of cores and blades.

Tabl. 1. Structure of the chipped stone assemblage from site Budjaka.
Табл. 1. Структура кремневого ансамбля объекта Буджака.

Technological groups:	Number:	~%
Cores	46	4,1
Flakes and fragments from flakes	150	13,5
Flakes under 15mm.	202	18,2
Chips	103	9,2
Blades and fragments from blades	78	6,9
Bladelets	150	13,5
Typological tools	189	16,9
Natural forms and fragments	56	5,0
Undeterminated pieces	142	12,7
Σ	1116	100

Tabl. 2. Typology of cores in the chipped stone assemblage from site Budjaka
Табл. 2. Типология нуклеусов кремневого ансамбля объекта Буджака

Type:	Number:	~%
Concretions and pebbles with traces of exploitation	25	54,4
Natural fragments	2	4,4
Natural flakes with traces of exploitation	2	4,4
Single-platform cores	12	26,0
Double-platform cores	4	8,6
Cores with changed orientation	1	2,2
Σ	46	100

Cores – 46. Dominant are natural forms with direct attempts for exploitation. Single specimens with preliminary preparation of striking platforms and flaking surfaces are presented. All actual cores are made on small sized pebbles.

Most of the single-platform cores are in advanced stage of exploitation, only two of them – in initial. Predominantly flakes were detached (Fig 2-2), in single case – blades with small length and bladelets. In single specimens preliminary preparation was observed (Fig 2-1). Flaking surfaces are short, wide. One of the double-platform cores can be determined as splintered (Fig 2-8). In all other cases (Fig.2-3) after exhaustion of opportunities for detachment from single-platform, micro cores attempts are made for separation of semi-fabricates from peak parts. Detachment from the single core with changed orientation (Fig.2-14), was performed from the sides and initial striking platform. In some cases can be assumed that hard pats was used.

Blades – 78. The whole semi-fabricates are 8. The group contains 37 proximal, 20 mesial and 13 distal fragments. Most side edges are strait or divergent, rarely convergent or irregular. Cross-sections are trapezoidal or triangle predominantly. Side views – straight or convex. Butts are preserved on forty five semi-fabricates. In most cases they are prepared by single blow (Tabl. №3). Butts angles are in terms 90-100^0.

Tabl. 3. Kinds of butts on blades and flakes in the chipped stone assemblages from Budjaka.
Табл. 3. Вид основы пластины кремневого ансамбля объекта Буджака.

Butt type:	Blades:		Flakes:	
	Number:	%	Number:	%
Prepared	20	44,4	9	11,4
Facetted	3	6,6	14	17,2
Dihedral	9	20,2	11	13,5
Natural	2	4,4	19	23,4
Linear	11	24,4	28	34,5
Σ	45	100	81	

The values for length was analyzed only for whole preserved semi-fabricates (blades and flakes), the values of width and thickness concern the fragments as well. The values of length of the blades are grouped between 35 – 45 mm. The width between 15 mm, and the thickness – between 1 – 5 and 5 – 10 mm.

Most blades were detached from single-platform cores in advances stage of exploitation, by mediator, or rarely by pressure or soft hammer. Number of semi-fabricates with preserved cortex and natural surfaces is significant too. Blades from double-platform cores and crests are single.

Bladelets – 150, highly fragmented.

Flakes – 150. Among them one hundred and eight whole, nineteen distal and twenty three proximal fragments. The shape is oval or rectangular in most cases, rare trapezoidal or triangular. Cross-sections are semi-elliptical, triangular or multifaceted. Side-wives − straight in predominance. Among preserved butts linear are dominant, followed by natural ones. The butt angles if they don't have zero value, are around 90^0. Semi-fabricates are detached mostly by pressure or mediator, evidences from use of hard pats was observed. Predominant part of the flakes are from single-platform cores, usually with cortex or natural surfaces. Flakes from cores with changed orientation, tablets and crests are rare.

The values of length are grouped between 25 – 45 mm. The width between is 15-25 mm., and the thickness 5 – 10 mm.

Flakes under 15 mm – 202.

Chips –103.

Natural flakes – 4.

Pebbles, concretions and fragments – 52.

Undetermined fragments – 142.

In the typological structure dominant are splintered pieces, followed by retouched blades. Significantly smaller, represented with close values are retouched flakes and end-scrapers. Combined, truncated, backed, notched tools are single.

End-scrapers – 17. Usually made on flakes (Fig. 2-11), dominant are varieties with round fronts, in this case micro end-scrapers too (Fig. 2-5). End-scrapers on blades, bladelets and their fragment are presented too (Fig. 2-6). For shaping of the fronts were used steep to semi-steep retouches, one or bilateral on dorsal surfaces. Small, semi-steep retouches were applied one (Fig. 2-10; 3-3), or bilateral on dorsal surface, alternated too (Fig. 3–2, 5). In one case, side edge on dorsal and side edge on ventral surface was pressed (Fig. 3-6). There are implements with oblique (Fig. 3-7) and straight fronts (Fig. 2-9), semi-rounded end-scrapers (Fig. 3-1,4), but they are single.

Combined tools – 4. Oblique truncation on base of end-scraper with round front (Fig. 2-12). Partial, unregular backing on bipolar splintered piece (Fig. 3-7) and bipolar splintered piece on flake with onelateral semi-steep retouch (Fig. 3-10). Last artifact in the group is multiple transverse burin on the front of end-scraper (Fig. 3-8).

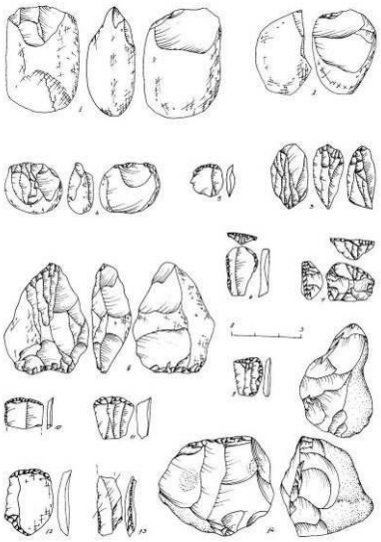


Fig. 2. Chipped stone artifacts from site Budjaka: 1-4, 8, 14-cores; 5-7, 9-11-end-scrapers; 12-combined tool; 13-backed tool.
Фиг. 2. Кремневые изделия объекта Буджака: 1-4, 8, 14-нуклеусы; 5-7, 9-11-скребки; 12-комбинированые орудия; 13- изделие с притупленным сторон.

Tabl. 4. Typological structure of the chipped stone assemblages from Budjaka
Табл. 4. Изделия с вторичной обработке кремневого ансамбля объекта Буджака.

Typological groups:	Number:	~%
End-scrapers	17	8,0
Combined tools	4	2,5
Drill	1	0,6
Backed tools	5	2,6
Segments	2	1,0
Trapeze	1	0,6
Truncated tools	2	1,0
Retouched blades	27	14,5
Notched tools	3	1,5
Splintered pieces	70	37,0
Retouched flakes	19	10,0
Denticulated tools	1	0,6
Undeterminable fragments from retouched tools	38	20,1
Σ	189	

Drill – 1, atypical on flake (Fig. 3-9), with steep to semi-steep retouch.

Backed tools – 5. Three implements on flakes with onelateral, unregular (Fig. 3-20), one with straight (Fig. 3-19) and one partially convex backing (Fig. 3-18). One tool on blade (Fig. 2-13) with onelateral convex backing and partial semi-steep retouch on dorsal surface. In one case the retouch can be assumed as accommodational (Fig. 3-20). Other artifact is with convex bilateral backing, partial semi-steep retouch in distal and proximal parts on dorsal, and partial flat retouch on ventral surface (Fig. 3-17).

Segments –2, from bladelets with steep (Fig. 3-11) and steep/semi-steep retouch (Fig. 3-13).

Trapeze – 1,on blade fragment with semi-steep retouch on side edges (Fig. 3-12).

Truncated tools – 2. Blade with oblique truncation and bilateral semi-steep, denticulated retouch on dorsal surface (Fig. 3-15). Flake with oblique truncation and onelateral semi-steep retouch on ventral surface (Fig. 3-14).

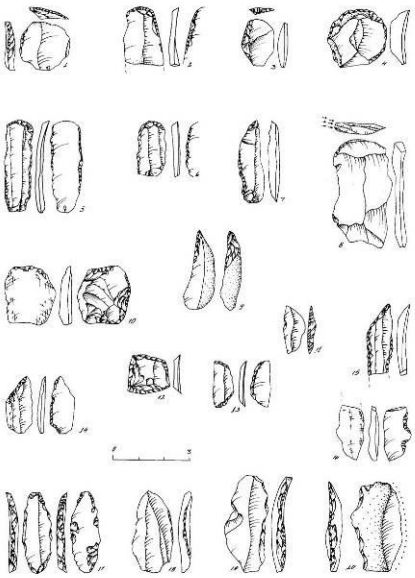


Fig. 3. Chipped stone artifacts from site Budjaka: 1-6-end-scrapers; 7, 8, 10-combined tools; 9-drill; 11, 13-segments; 12-trapeze; 14, 15-truncated tools; 16-noched tool; 17-10-backed tools.
Фиг. 3. Кремневые изделия объекта Буджака: 1-6-скребки; 7, 8, 10-комбинированые; 9-проколка; 11, 13-сегменты; 12-трапец; 14, 15-изделия с притупленным краем; 16-изделия с выемками; 17-10- изделие с притупленным сторон.

Retouched blades – 27. Most tools are with semi-steep retouch, wich can be onelateral (Fig. 4-4, 8) or bilateral on dorsal surfaces (Fig.4-13), and on ventral ones (Fig.4-9, 10). Dominant are partially or whole alternated retouches (Fig.4-2, 3, 7). There are artifacts with bilateral steep to semi-steep retouch (Fig.4-5, 14), semi-steep/denticulated, partialy (Fig.4-16) and small bilateral – on dorsal or ventral surfaces на (Fig.4-11, 12). In single cases there are combinations of semi-steep retouch and notches (Fig.4-6).

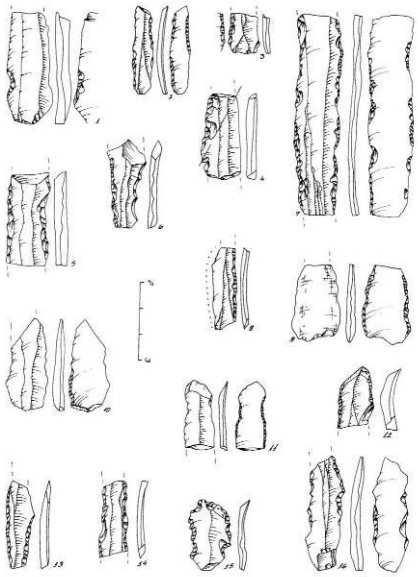


Fig. 4. Chipped stone artifacts from site Budjaka: 1- noched tool; 2-14, 16-retouched blades; 15-denticulated tool.
Фиг. 4. Кремневые изделия объекта Буджака: 1- изделие с выемками; 2-14, 16- ретушированные пластины; 15-зубчатое орудие.

Notched tools – 3, on blade and bladelet fragments. In two cases notches are on dorsal and ventral surfaces (Fig. 4-1). Last one is with onelateral notch on ventral surface (Fig.3-16).

Splintered pieces – 70. Most of them are bipolar performed bifacial on flakes (Fig.5-6, 7, 8, 9). Rarely splintered negatives cover only one of the surfaces (Fig. 5-10). Considerably small is quantity of onepolar splintered pieces (Fig. 5-5).

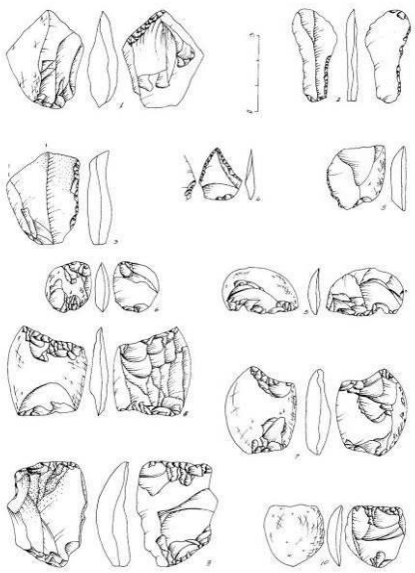


Fig. 5. Chipped stone artifacts from site Budjaka: 1-5-retouched flakes; 6-10-splintered pieces.
Фиг. 5. Кремневые изделия объекта Буджака: 1-5- ретушированные отщепы; 6-10-долотовидные орудия.

Retouched flakes – 19. Almost all with semi-steep retouch located differently around side edges (Fig. 5-1, 3), in single cases combined with notches (Fig. 5-4). Rare are flakes with steep/semi-steep (Fig. 5-2), or small retouch (Fig. 5- 5).

Denticulated tools – 1, formed with semi-steep/denticulated retouch on flake (Fig. 4-15).

Undeterminable fragments from retouched tools – 38.

In the collection nine varieties of flint was separated, most with good technological properties. Until now, there is lack of studies of this type of raw material for this part of the country and its use by prehistoric population, in the archaeological and geological specialized literature.

Tabl. 5. Raw materials in technological groups in the chipped stone assemblage from site Budjaka.
Табл. 5. Суровинное разпределение в технологических груп кремневого объекта Буджака.

Raw material №:	Cores	Flakes	Blades	Typological tools	Natural forms	Undetermined	Σ	%
F1	3	21	3	4	4	8	43	3,8
F2	2	17	15	7	5	2	48	4,4
F3	7	88	55	50	2	12	214	19,5
F4	11	99	86	47	17	8	268	24,0
F5	6	58	13	12	4	8	101	9,0
F6	13	86	10	22	19	18	168	15,0
F7	2	19	16	6	1	3	43	3,8
F8	1	53	22	26	2	6	110	9,8
F9	1	11	7	10	1	7	37	3,3
Undetermined	-	3	1	5	1	70	80	7,4
Σ	46	455	228	189	56	142	1116	100

Most varieties can be found as pebbles with maximum diameter around 150 mm. − F1, 4, 6 and 9. Natural forms bare traces of intensive smoothing and characteristic thraces from transport-tation, patina, without data for cortex. Second group is formed by raw materials F2 and 3, which are in form of small concretions with diameter 250 mm. They have partially preserved cortex − thin, whitish, rough, which is followed by natural surfaces with patina and specific traces from transport. The third group is presented with single pieces — F5 and 7, without data for cortex and patina.

According to the geomorphological survey (Балтаков et al., 2007) of the area and geological features (Петрова et al., 1992), it can be assumed that most raw materials refer to Neogene gravel or secondary Quaternary deposits and have been subject of collection. Probably specimens from the last group was brought in the site for exploitation from different source.

The technological chain is oriented mainly towards the exploitation of natural pieces of small size, for flakes. The specifics of the natural forms, their metric parameters and used techniques, do not allow the production of large series of semi-fabricates, predetermine their character and standardization of their size. Part of the debitage and retouched tool indicates exploitation of cores with more significant metrical parameters, but such artifacts are not present among the material. It cannot be excluded that this technological cycle has operated outside the settlement, or that finished products from it have been subject of exchange.

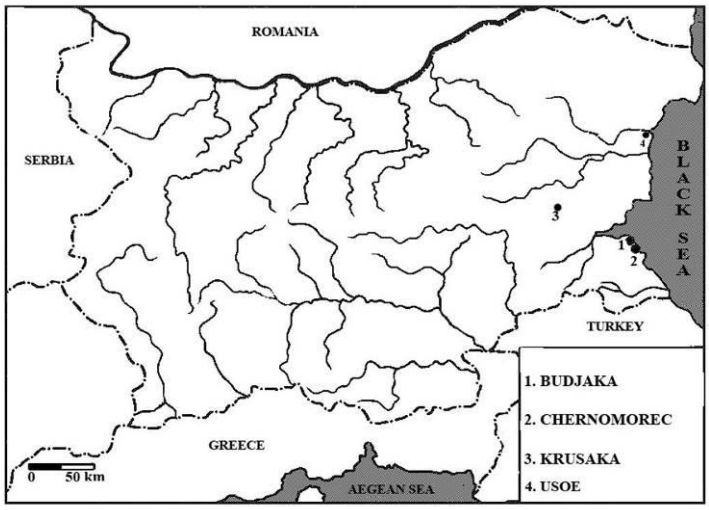


Fig. 6. Map of archaeological sites mentioned in the text.
Фиг. 6. Карта археологических обектов в тексте.

The artifacts from site Budjaka have techno-typological and raw material analogues in Late Neolithic assemblages from (Fig. 6) – Usoe (Gatsov, 1990), Chernomorec-Akladi (Leshtakov, 2010; Zlateva-Uzunova, 2017) and Krusaka (Лещаков, 2005), which is still under investigation and data will be submitted in scientific circulation. Till now attempts for determination of local peculiarities of chipped stone industry are far from reach.

REFERENCES

Балтаков, Г., Кендерова, Р., Сарафов, А., Балтакова, А., 2007, Палеогеографско проучване на неолитното селище на п-в. Буджака, проведено на 3-4 май 2007 г., (unpublished).

Петрова, А., Михайлова, Л., Василева, В., 1992, Геоложка карта на България., М. 1:100 000, картен лист „Поморие“, Ред.: А. Петрова, Комитет по геология и минерални ресурси.

Лещаков, К., 2005, Спасителни разкопки на обект Крушака до с. Вратица, община Камено. – АОР, София, 26-29.

Gatsov, I., 1990, Le site neolithique d'Oussoe department de Varna. Repartition du materiel en silex par transhees de foundation. Carateristiques etcomparaisons des artefakts.- Studia PraehistoricaVolume 10, Pages 91-102.

Leshtakov, P., 2010, Two Prehistoric Sites on the Southern Bulgarian Black Sea Coast. – In: Cholakov, I., Chukalev, K., 2010, Archaeology in Bulgaria, 2007-2009., AJA 114, 15-41.

Zlateva-Uzunova, R., 2017, Results of the technological-typological and raw material analysis of chipped stone assemblages from Chernomorets – Akladi site. (in print).

NEW DATA ON THE MINERAL DIVERSITY OF THE IGLIKA SKARN DEPOSIT, SE BULGARIA

SVETLANA ENCHEVA[1], P. PETROV[1], D. ŚRODEK[2], I. GALUSKINA[2]

1 Earth and Man National Museum, Sofia
2 Faculty of Earth Sciences, University of Silesia, Sosnowiec, Poland

Abstract. Iglika is the only deposit of magnesian skarns in Bulgaria with an extremely monticellite composition, and also the only location where the mineral merwinite occurs. In the present work five new for the deposit and for Bulgaria minerals and varieties have been described: Cl-bearing dellaite, rustumite, rankinite, foshagite, and hydroxylellestadite. They are formed during the regressive stage of alteration of high-temperature merwinite skarns. All of them are very rare calcium silicates and hydro silicates, found only at few places in the world.

Резюме. Иглика является единственным месторождением магнезиальных скарнов в Болгарии с преимущественно монтичеллитовом составом, а также единственным местом, где встречается минерал мервинит. В настоящей работе описано пять новых для месторождения и Болгарии минералов и разновидностей: Cl-содержащий деллаит, рустумит ранкинит, фошагит и гидроксилэлластадит. Они образуются во время регрессивной стадии изменения высокотемпературных мервинитовых скарнов. Все они очень редкие силикаты и гидросиликаты кальция, найденные только в нескольких местах в мире.

Introduction

Iglika is the only deposit of magnesian skarns in Bulgaria with an extremely monticellite composition, and also the only location where the mineral merwinite occurs (Ivanova-Panajotova, 1962). Furthermore, the minerals thaumasite and xonotlite were found for the first time in Bulgaria at the same deposit (Kostov et al., 1964).

During a field trip in 2015, the authors of Earth and Man National museum, with the help of Nikolay Gospodinov, than geologist at Geoexploration Enterprise Ltd., Yambol were able to find fragments of the core drill №162 from the exploratory stage of the deposit. The exploration in the search for iron and copper ores was carried out in the 1960s and 1970s. During the processing of the collected samples the following minerals were optically, chemically or X-ray proved: monticellite, mervinite, spinel, perovskite, antigorite, clinochlor, vesuvianite, diopside, grossular, andradite, wollastonite, taumasite, xonotlite, apophyllite, stellerite, and calcite. The most of them are described/or mentioned in previous publications: Ivanova-Panajotova, 1962; Ivanova-Panajotova & Kanazirski, 1995; Kostov et al., 1964.

In the present work, we provide data on some new minerals and varieties for this locality: Cl-bearing dellaite, rustumite, rankinite, foshagite, and hydroxylellestadite.

Geological setting

The Iglika skarn deposit (Fig. 1) is located about 30 km southeast of the town of Elhovo and about 0.5 km northwest of the village with the same name, SE Bulgaria, and belongs to the Srednogorie structural-metallogenic zone. Its formation is associated with the intrusion of the Upper Cretaceous igneous body. According Vasilev et. al. (1965) it consists of two phases: I – gabbro and gabbro-diorites, and II – syenodiorites and granodiorites. The host rocks are Upper Cretaceous andesites and pyroclasts as well as Triassic calcite and dolomitic marbles and schists. All of the host rocks are affected by contact metamorphism. A description of the formation, mineral associations, and facies analysis is given by Ivanova-Panayotova and Kanazirski (1995). They refer the deposit to the high-temperature monticellite-spinel facies of the formation of magnesian skarns. It is important to note that merwinite is a typical low pressure mineral.

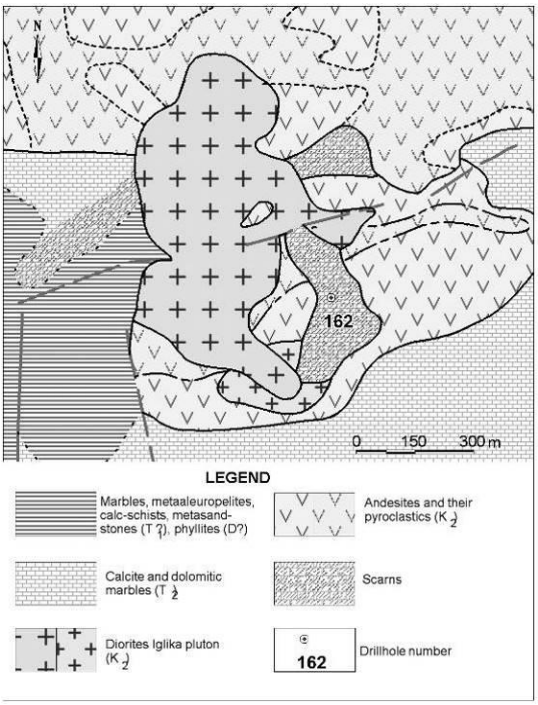


Fig.1. Geological sketch map of Iglika skarn deposit (after Dushkova et al., 1966); M 1:10 000

Description of the new minerals

Dellaite, $Ca_6(Si_2O_7)(SiO_4)(OH)_2$, is a very rare hydrous calcium silicate, first discovered by Agrell (1965) in skarns at Kilchoan, Scotland. It is named in honour of Della Roy, geochemist at Pennsylvania State University who first synthesized this phase. Pertsev at al. (1975) found a mixture of dellaite and monticellite in white porcelain-like veins in a monomineral merwinite skarn from Iglika, which was proved by optical data and a diffractogram of the mixture. Here we provide data on the chemical composition of dellaite and Cl-bearing dellaite (Table 1).

The mineral is observed in white veinlets as irregular crystals with good cleavage in a close association with monticellite and Ca-hydrosilicates (Fig. 2-a). Furthermore, it forms characteristic symplectite aggregates with monticellite in primary merwinite grains (Fig. 2-b).

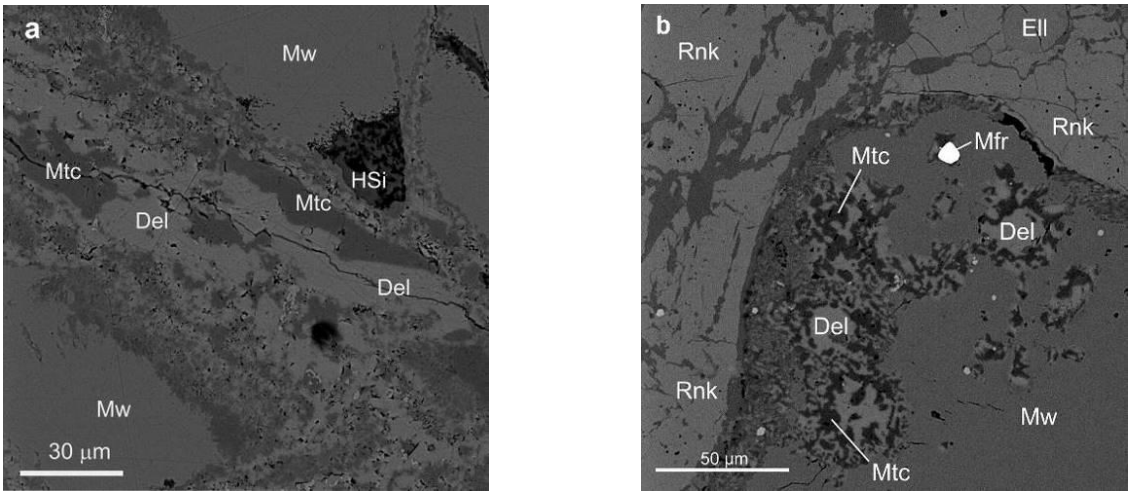


Fig. 2. a - dellaite with monticellite in white veinlets; b – dellaite in symplectite aggregates with monticellite in primary merwinite grains; BSE image

Abbreviations: Mw – merwinite, Mtc – monticellite, Del – dellaite, Rnk – rankinite, Ell – hydroxylellestadite, Mfr – magnesioferrite, HSi – Ca-hydrosilicate

Rustumite, $Ca_{10}(Si_2O_7)(SiO_4)(OH)_2Cl_2$, is discovered once again by Agrell (1965) at Kilchoan, Scotland and named after Rustum Roy, Della's Roy husband, experimental petrologist

and materials scientist at Pennsylvania State University. At Iglika this mineral is an alteration product after rankinite and forms fine zones (up to 50 μm in thickness) on its grains (Fig. 3-a).

Rankinite, $Ca_3Si_2O_7$, is discovered by Tilley (1942) in high-temperature calc-silicate skarns from Scawt Hill, near Larne, Ireland. It is dimorphous with kilchoanite. At Iglika rankinite is represented by irregular grains intensively substituted by later calcium hydrosilicates (Fig. 2-b and Fig. 3-a,c).

Foshagite, $Ca_4(SiO_3)_3(OH)_2$, is discovered by Eakle (1925) in thin veins in thermally altered limestone at Crestmore, California, USA. At Iglika it forms elongated prismatic crystals or fibrous aggregates (Fig. 3-b). It is the latest mineral in this association.

Hydroxylellestadite, $Ca_5(SiO_4)_{1.5}(SO_4)_{1.5}OH$. The name ellestadite was first introduced by McConnell (1937) for a mineral from Crestmore, California, USA. Ellestadite-(OH) was approved by IMA in 1971 for a mineral, discovered by Harada et al. (1971) in skarns at the Chichibu mine, Japan. Hydroxylellestadite is renamed in 2008 ellestadite-(OH). Hydroxylellestadite from Iglika is represented by anhedral grains, up to 1,5 mm (Fig. 3-a,c).

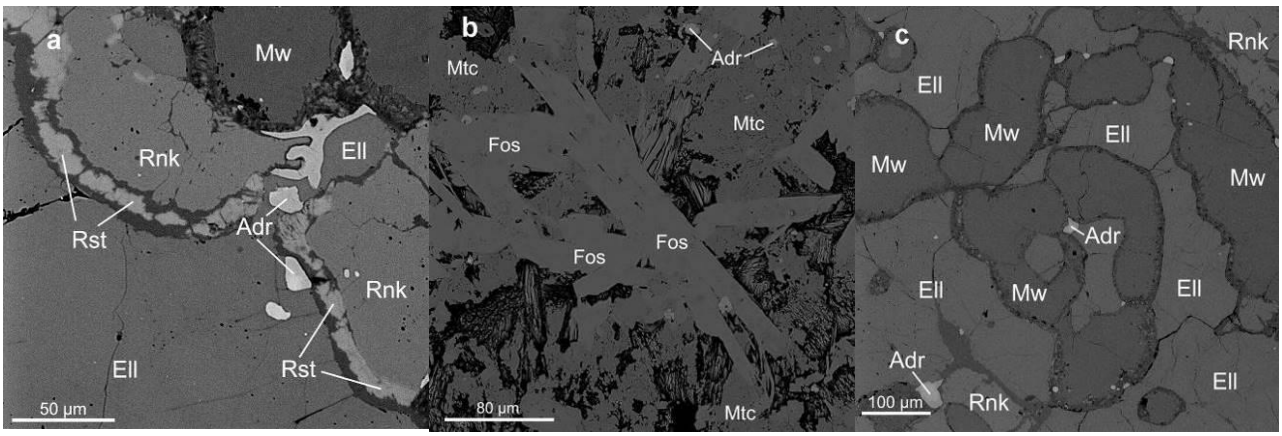


Fig. 3. a – rustumite after rankinite; b – elongated prismatic foshagite; c – anhedral hydroxylellestadite grains in association with merwinite and rankinite; BSE image
Abbreviations: Mw – merwinite, Mtc – monticellite, Rnk – rankinite, Rst – rustumite, Ell – hydroxylellestadite, Fos – foshagite, Adr – andradite

Chemistry

Chemical analyses were carried out using an electron microprobe CAMECA SX100 (Institute of Geochemistry, Mineralogy and Petrology, University of Warsaw). The results for Iglika minerals are given in Table 1. Dellaite from symplectite aggregates inside merwinite grains is characterized by higher Cl contents, whereas dellaite forming bigger aggregates is practically Cl-free. The highest chlorine content in dellaite is 3.81. That corresponds to 0.59 *apfu* in empirical crystal chemical formula – $Ca_{5.99}(Si_2O_7)(SiO_4)(Cl_{0.59}OH_{1.41})_{\sum 2}$. Some negligible impurities of Mg, Fe and Mn are noted in the composition of dellaite from Iglika. Cl-bearing dellaite was described in the skarns of the Birkhin massif in Eastern Siberia, Russia (Armbruster et al., 2011). The composition of F-free, low Cl-bearing rustumite from Iglika is similar to the one from skarns near Ikizedere, Turkey (Gfeller et al., 2013). Rankinite and foshagite from Iglika are characterized by constant compositions, which are close to the ideal stochiometric formulas. Hydroxylellestadite with insignificant Cl content has a crystal chemical formula $Ca_5(SiO_4)_{1.51}(SO_4)_{1.50}(OH)_{0.91}Cl_{0.09}$.

Table 1. Chemical composition of the new minerals from Iglika skarn deposit

	Dellaite	Cl-bearing dellaite	Rustumite	Rankinite	Foshagite	Hydroxylellestadite
Wt.%	mean 8	mean 5	mean 12	mean 8	mean 3	mean 7
CaO	62.79	60.70	61.47	59.13	54.14	56.00
SiO_2	33.81	33.15	33.11	41.98	42.78	18.10
SO_3	0	0	0	0	0	23.95
Cl	0.16	3.08	4.78	0	0	0.67
H_2O	3.32	2.52	1.98		4.32	
-O= Cl	0.04	0.70	1.08			0.15
Total	100.06	99.75	100.26	101.11	101.24	100.22
*Ca	5.99	5.99	9.98	3.01	4.03	5.00
Si	3.01	3.01	5.02	1.99	2.97	1.51
SO_4	0	0	0	0	0	1.50
Cl	0.12	0.47	1.28	0	0	0.09
OH	1.88	1.53	2		2	0.91

*Formula calculated on the basis of cations respectively: 9 for dellaite, 15 for rustumite, 5 for rankinite, 7 for foshagite, and 8 for hydroxylellestadite. Water is added on the basis of charge balance.

The Raman spectra of Cl-bearing minerals

The Raman spectra (Fig. 4) were recorded on a WITec confocal Raman microscope CRM alpha 300 (Institute of Physics, University of Silesia, Poland). For the studied Cl-bearing dellaite they correspond to the spectrum reported by Armbruster et al. (2011). The strongest bands are at 600 - 1000 cm^{-1} range and they are connected to Si-O vibration in the tetrahedrons and $[Si_2O_7]^{6-}$ groups. Two intense bands occurring at 3400 - 3700 cm^{-1} range are linked to stretching vibration of OH^- groups. The intensity of these bands is uneven and depends on the orientation of the crystals. The Raman spectrum of rustumite is analogous to the ones described by Gfeller et al. (2013). The main intense bands in Raman spectrum are related to vibrations of Si-O in the 600 - 1000 cm^{-1} range. The Raman spectrum in the 1200-100 cm-1 region (Si–O vibration) and in the 3550-3650 cm-1 region (O–H vibration) of rustumite is significantly different from that of Cl-bearing dellaite.

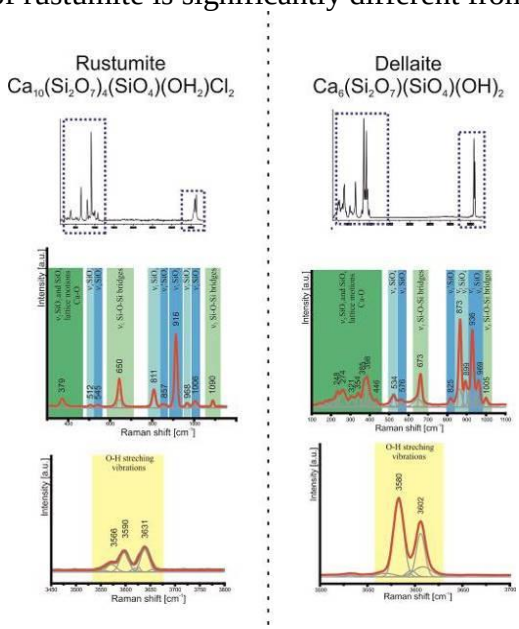


Fig. 4. The Raman spectra of rustumite and Cl-bearing dellaite

Conclusions

- Five new for Bulgaria minerals and varieties have been described

- All of them are very rare – found in several deposits. Cl-bearing dellaite is the second find, while dellaite and foshagite are described in four more deposits
- All of these minerals are formed during the regressive stage of alteration of high-temperature merwinite skarns and accomplish the picture of the natural association of merwinite decomposition products

The investigated samples are from the funds of the Earth and Man National Museum, inventory numbers 23991 and 3949.01 (SF).

REFERENCES

Agrell, S.O. 1965. Polythermal metamorphism of limestones at Kilchoan, Ardnamurchan. – *Mineral. Magazine*, 34, 1–15.

Armbruster T., B. Lazic, F. Gfeller, E. Galuskin, I. Galuskina, V. Savelyeva, A. Zadov, N. Pertsev, P. Dzierżanowski. 2011. Chlorine content and crystal chemistry of dellaite from the Birkhin gabbro massif, Eastern Siberia, Russia. – *Mineral. Magazine, 75*, 379–394.

Eakle, A.S. 1925. Foshagite, a new silicate from Crestmore, California. – *Am. Mineral.*, 10, 97–99.

Gfeller F., T. Armbruster, E.Galuskin, I.Galuskina, B.Lazic, V.Savelyeva, A.Zadov, P.Dzierżanowski, V.Gazeev. 2013. Crystal chemistry and hydrogen bonding of rustumite Ca10(Si2O7)2(SiO4)(OH)2Cl2. – *Am. Mineral.*, 98, 493–500.

Harada, K., K. Nagashima, K. Nakao, and A. Kato. 1971. Hydroxylellestadite, a new apatite from Chichibu mine, Saitama Prefecture, Japan. – *Amer. Mineral.*, 56, 1507-1518.

Ivanova-Panayotova, V. 1962. The merwenite at Iglika village, Elhovo. – *Rev. Bulg. Geol. Soc, 23(1)*, 63–65 (in Bulgarian with a German abstract).

Ivanova-Panayotova, V., M. Kanazirski. 1995. Monticellite magnesian skarns from the magmatic stage in the Iglika skarn deposit, Southeast Bulgaria. – *Geochem., Mineral. and Petrol., 30*, 79–90 (in Bulgarian with an English abstract).

Kostov, I., V. Breskovska, Y. Mincheva-Stafanova, G. Kirov. 1964. *Minerals of Bulgaria.* Sofia, Publ. House Bulg Acad. Sci., 540 p. (in Bulgarian).

McConnell, D. 1937. The substitution of SiO_4- and SO_4-groups for PO_4 groups in the apatite structure; ellestadite, the end member. – *Am. Mineral.*, 22, 977-986

Pertsev, N.N., T.N. Zhukovskaya, V.K. Bulatov. 1975. Investigation of the stability of merwinite and the products of its low-temperature decomposition. – In*: Metasomatites and ore mineralization*, M ., Nauka, pp. 106-122 (in Russian).

Tilley, C.E. 1942. Tricalcium silicate (rankinite), a new mineral from Scawt Hill, Co. Antrim. – *Mineral. Mag.*, 26, 190–196.

Vassilev, L., M. Staikov, V. Ivanova-Panayotova. 1965. On some regularities in the development of intrusive and skarn-ore processes in Strandja Mountain. – *KBGA, VII Congress*, 3, 141-145 (in Russian).

СУЛЬФИДНЫЕ ПОЧКИ В ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ РУДНОГО АЛТАЯ И ОСОБЕННОСТИ ИХ ВНУТРЕННЕГО СТРОЕНИЯ

СВЕТЛАНА КУЗНЕЦОВА

Центральный научно-исследовательский геолого-разведочный институт (ЦНИГРИ)117545 г. Москва Варшавское шоссе, д. 129, корпус 1Е –mail sfa72@rambler.ru

Abstract. Sulphide kidneys are widely distributed in primary hydrothermal-sedimentary ores of polymetallic deposits of Rudny Altai. Early association at the Korbalikhinsky, Lazurskoye, Zarechenskoye, Vostochno-Maiskoye and Semenovskoye deposits were studied. The pyrite colloform have fairly large variations in size, the average size is 0.2-0.4 mm. Their internal structure was studied in the giant kidneys of the Zarechensky deposit, in addition, zonal differencesIn the large kidneys, primary microstructures were identified. There are isometric micro polyhedra in the central parts of the kidneys, and on the periphery there are structures in the form of tubules. Through similar microtubule kidney could be during growth from food gels. Zonal kidneys are also described, where the zones are composed of various minerals (pyrite, sphalerite, galena)

Резюме. Были изучены сульфидные почки в первичных гидротермально-осадочных рудах полиметаллических месторождений Рудного Алтая Корбалихинское, Лазурское, Зареченское, Восточно-Майское и Семеновское. Выявленные пиритовые почки имеют размер от 0.05мм до 7-10см, наиболее типичные 0.2-,04мм. Их внутренняя структура изучалась в крупных почках Зареченского месторождения, где были описаны особенности их микроструктур. Наличие в микротрубок в их структуре указывает на возможность образования данных пиритовых почек из гелей. Также описаны зональные почки, где зоны состоят из различных минералов (пирит, сфалерит, галенит).

Сульфидные почки широко распространены в первичных гидротермально-осадочных рудах полиметаллических месторождений Рудного Алтая, где они наблюдаются в ранних ассоциациях колчеданно-полиметаллических месторождений и сопутствующих им рудопроявлений, локализованных в девонских вулканогенно-осадочных породах. На Рудном Алтае проявлен контактовый метаморфизм, связанный со становлением крупных гранитоидных массивов (Кузнецов В.В,1016) Исследованы как почти не подвергшиеся метаморфизму первичные гидротермально-осадочные руды, наблюдающиеся в основном на месторождениях, так и средне и сильно метаморфизованные их аналоги, где первичные руды сохраняются лишь в реликтах. Как правило, подобные разности наблюдались в более мелких рудопроявлениях района.

Гидротермально-осадочные образования на исследованных месторождениях представлены галенит-сфалерит-пиритовой, сфалерит-пиритовой, пиритовой, иногда с небольшим количеством халькопирита ассоциациями.

Галенит-сфалерит-пиритовая минеральная ассоциация преобладает среди ранних образований и изучена на месторождениях Корбалихинское, Лазурское и Семеновское, а также в некоторых рудопроявлениях района, сфалерит-пиритовая представлена на Корбалихинском месторождении, пиритовая на Лазурском, и, в качестве реликтов в метаморфизованных рудах других месторождений. Кроме того, на Зареченском месторождении отмечается пиритовая с небольшим количеством сфалерита и блёклых руд ассоциация. Наиболее метаморфизованные разности наблюдались нами в пределах Восточно-Майского месторождения.

Сфалерит ранних ассоциаций образует послойные, смятые складки слойки и линзы в пределах микрослоистых образований, иногда переходящие в сплошные выделения. Слойки и согласные с ними линзы сфалерита состоят из ветвящихся комковатых выделений, переходящих в сплошные, мощность слойков 1-2, в наиболее смятых участках до 3-4мм., сфалерит корродирован нерудными минералами. В пределах гнезд сфалерит встречается в виде изометричных выделений, в которых после диагностического травления в парах царской водки выявляется двойниковое строение. Сфалерит ранних ассоциаций, как правило, разбит трещинами, корродирован, содержит многочисленную эмульсионную вкрапленность халькопирита, которая в ряде случаев укрупняется и располагается вдоль границ зерен или двойниковых швов.

Галенит и халькопирит этой ассоциации наблюдаются в подчиненном количестве и встречаются в микрослоистых рудах, а также локализуются в зональных почках. Халькопирит также изредка встречается в виде тонкозернистого агрегата в тесном прорастании с мельниковит-пиритом

Ранний гидротермально-осадочный пирит представлен хорошо выраженными зональными почками или тонкозернистыми землистыми массами. Почковидное строение скоплений пирита выявлялось при помощи травления концентрированной азотной кислотой. Выявленные пиритовые почки имеют размер в среднем 0.2-0.4мм, но при этом встречаются как очень мелкие, около 0.05мм почки, так и очень крупные – до 7-10см.

Ясно выраженные, хорошо сохранившиеся первичные почки 0.1-0.3мм, сложенные колломорфным пиритом, описаны в первичных гидротермально-осадочных рудах в пределах наименее метаморфизованных участков на Корбалихинском и Лазурском месторождениях (рис 1). Крупные макро-почки диаметром до 5-10мм наблюдались на Зареченском месторождении (рис 2).

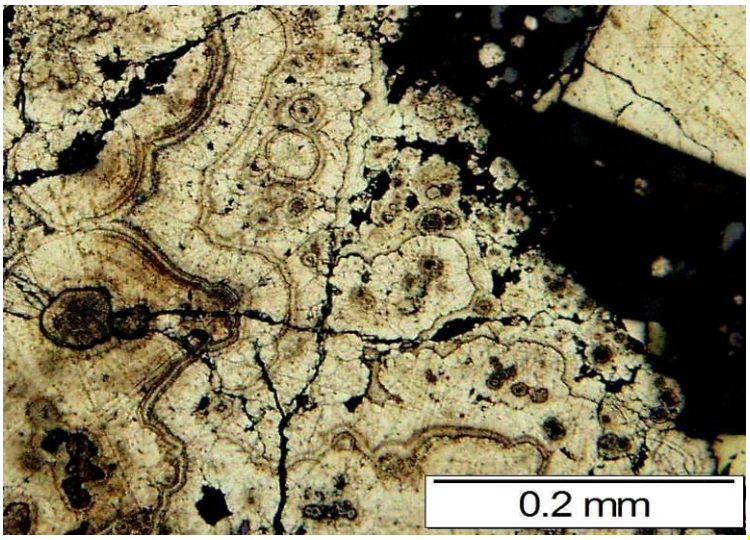


Рис 1. Почки пирита, Корбалихинское месторождение. Протравлено HNO3.

Рис 2. Фрагмент гигантской почки. Размер образца 15см

Несмотря на то, что колчеданные руды Зареченского месторождения подверглись значительным деформационно-метаморфическим воздействиям, пирит данного месторождения сохранил первичное строение, выражающееся, главным образом, в развитии почковидных

образований концентрически-зонального строения. Пиритовые почки отчетливо видны при макронаблюдениях. На микроуровне особенно хорошо выделяются крылья почек (рис 3).

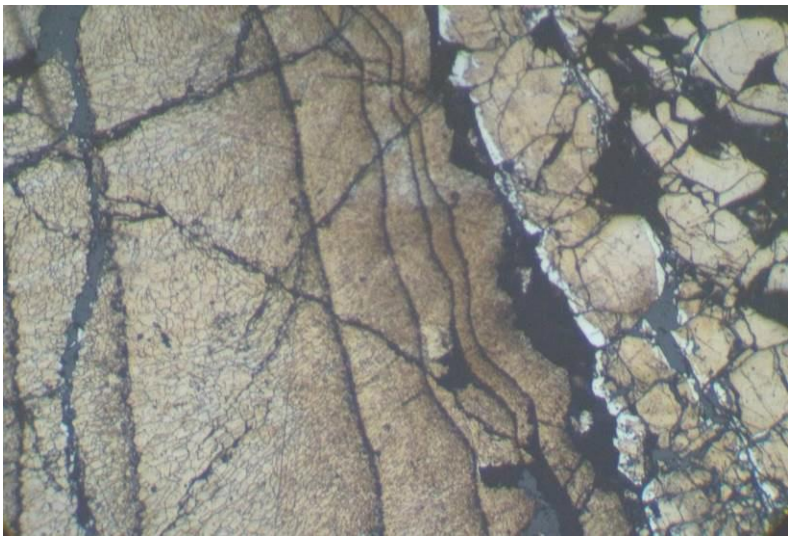


Рис 3. Край гигантской колломорфно-зональной почки. Ув. 10х
протравлено HNO3

Концентрически-зональное строение подчеркивается также развитием в интерстициях концентрических полос агрегата минералов серебра в тесном прорастании (рис 4). Не смотря на мелкие выделения было установлено, что преобладает штроймейерит с вростками гессита и акантита. Наличие минералов серебра на этом месторождении отмечается и другими авторами (Бестемьянова К.В.,2015) Пиритовые почки часто интенсивно раздроблены и частично перекристаллизованы, но остаются как бы законсервированными во вмещающей породе, вероятно, благодаря своим размерам. Сохранность первичных структур в этих почках различная. При помощи диагностического травления и последующих оптических наблюдений мы можем установить их микроструктуру, которая хорошо видна благодаря гигантским размерам этих образований.

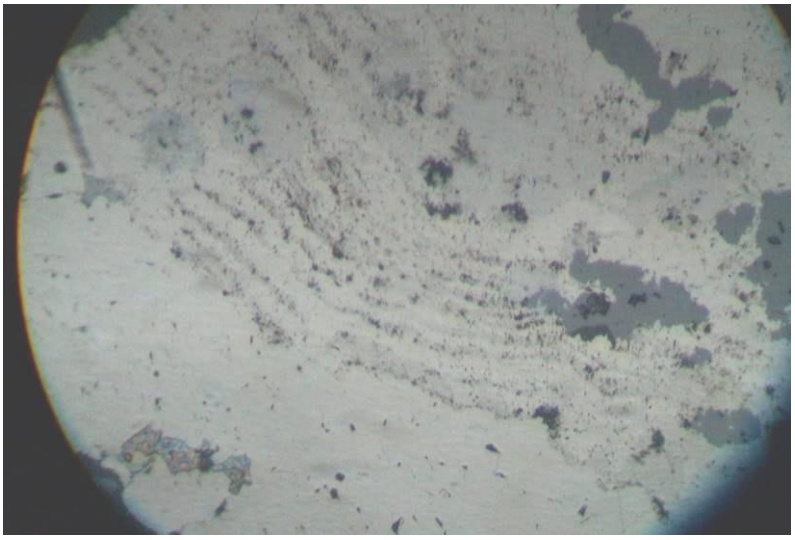


Рис 4. Развитие в интерстициях крупных почек пирита агрегата минералов серебра Ув. 10х

При травлении концентрированной азотной кислотой поверхность пиритовых почек разбивалась на комбинацию полиэдров и микротрубок. В нескольких почках, наименее затронутых процессами перекристаллизации (разности 1-2см) установлено следующее закономерное размещение данных элементов микроструктуры. Так, выделяются центральные области подобных почек, сложенные изометричными полиэдрами (рис 5).

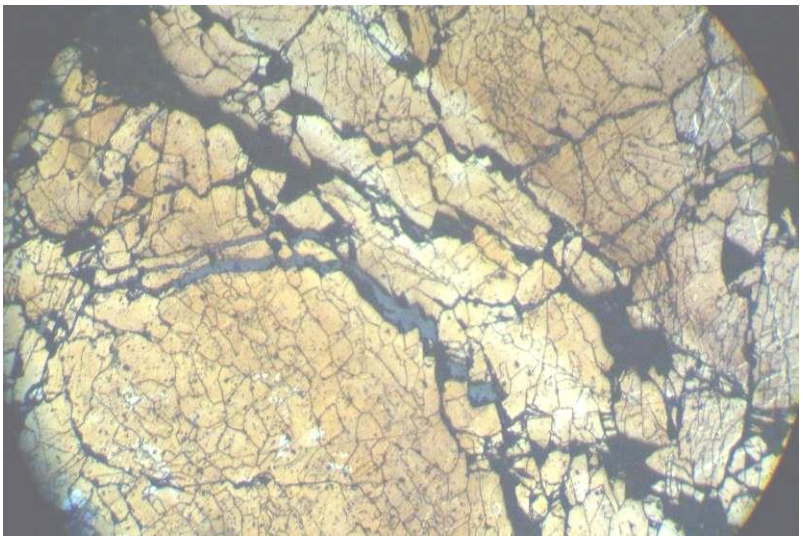


Рис 5. Центр гигантской почки, сложенный изометричными пиритовыми полиэдрами Ув. 20х, протравлено HNO3

Ближе к периферии полиэдры становятся в той или иной степени вытянутыми, в краевой части подобны трубочкам (рис 6). В некоторых случаях образуются сноповидные микроструктуры, при этом, «снопы» микротрубок могут быть изогнуты и располагаться без определенной закономерности, а могут быть ориентированы в сторону центра, как и обычные микротрубки. В основании сноповидных пучков нередко присутствуют перпендикулярно расположенные трубки в комбинации с полиэдрами. Подобные микротрубки описаны Дымковым и др, 2012г. при изучении первичных настурановых почек, образованных при раскристаллизации гелей (рис 7). Через подобные пучки трубок могло происходить питание гелем почек при их формировании что, т.о., свидетельствует об образовании почек из гелей, а не путем расщепления при росте кристалла (Дымков и др, 2012г).

Рис 6. Полиэдры в виде трубочек, расположенные ближе к краевым частям почки. Ув. 15х, протравлено HNO_3

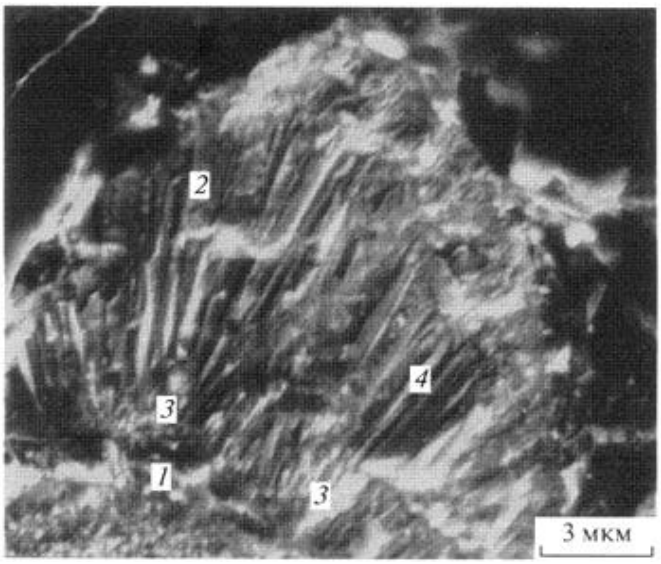


Рис 7. Микроструктура конически-трубчатой почки гель-настурана по Ю.М.Дымкову и др (2), (4) - вертикальные питающие трубки

Необходимо отметить также, что гигантские почки в ряде случаев осложнены микропочками 0,03-0,15мм (рис 8), располагающимися ближе к периферическим их частям. Среди микропочек можно выделить разности округлой формы, равномерно развитые во всех направлениях и ассиметричные разности (рис 9). В подобных ассиметричных микропочках наблюдается большее развитие «крыльев», обращенных к внешней границе материнской почки и усеченное с внутренней стороны (рис,10,11) (хотя почки на данных рисунках частично перекристаллизованы остаётся общее очертание и ориентированность микроструктур). Микропочки нередко замещены сфалеритом, кварцем или блёклыми рудами.

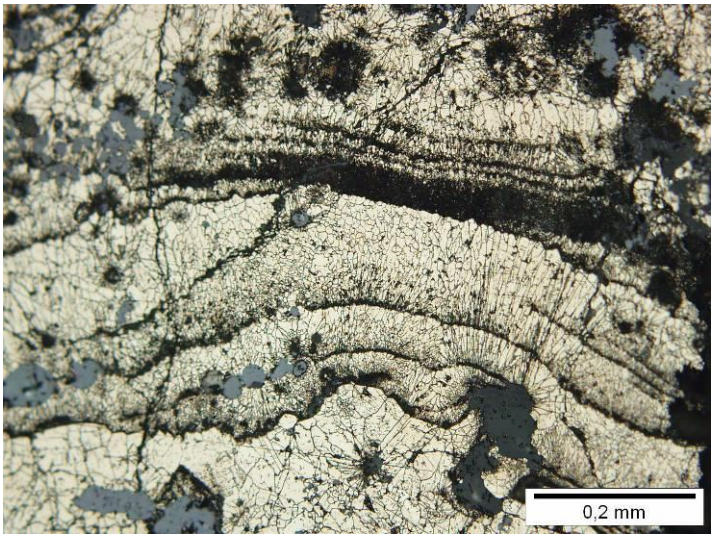


Рис 8. Крылья гигантской почки, осложненные микропочками, внутри некоторых микропочек развивается сфалерит. Протравлено HNO_3

На некоторых месторождениях при изучении первичных гидротермально-осадочных образований нами были выявлены концентрически-зональные почки, в которых зонки сложены разными минералами. Наиболее широко подобные почки наблюдались в участках развития галенит-сфалерит-пиритовой минеральной ассоциации. Почки сложных составов зональные, состоят из чередования зонок пирита, галенита и сфалерита. Иногда наблюдались пиритовые почки со сфалеритовым центром или центр пирит-галенитовой почки занимает фрамбоид.

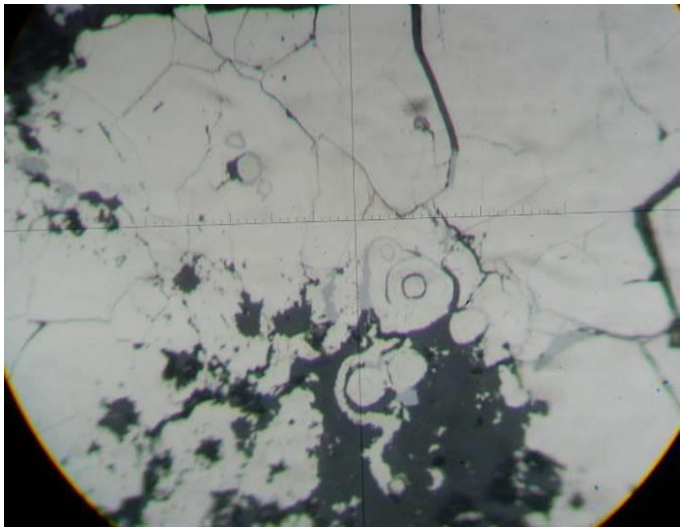


Рис 9. Симметричная округлая микроструктура, осложняющая крупную почку Ув. 50х

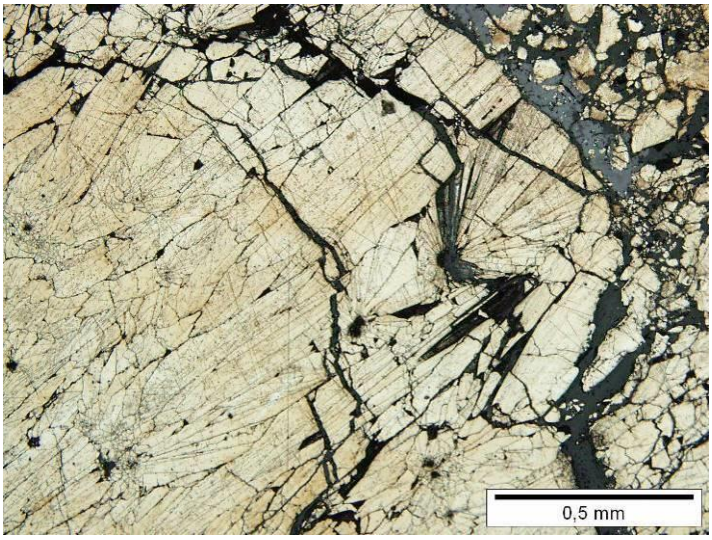


Рис 10. Край метаморфизованной почки, осложненный более мелкими, ассиметричного строения. протравлено HNO_3

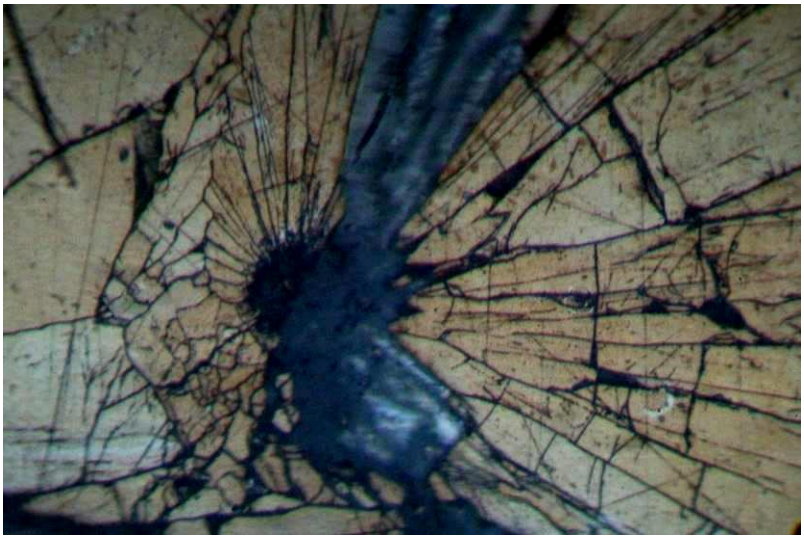


Рис 11. Ассимметричная микропочка, осложняющая более крупную пересечена кварцевым прожилком. Ув. 50х, протравлено HNO_3

Иногда встречаются и такие сложные колломорфные пирит-сфалеритовые образования. как на рис 12. Здесь фрамбоиды образуют множество центров, вокруг которых образуются пирит-сфалеритовые почки, которые в целом образуют единый агрегат. Здесь, в отличии от предыдущих рассмотренных почек после фрамбоида идут сфалеритовые а не пиритовые зонки.

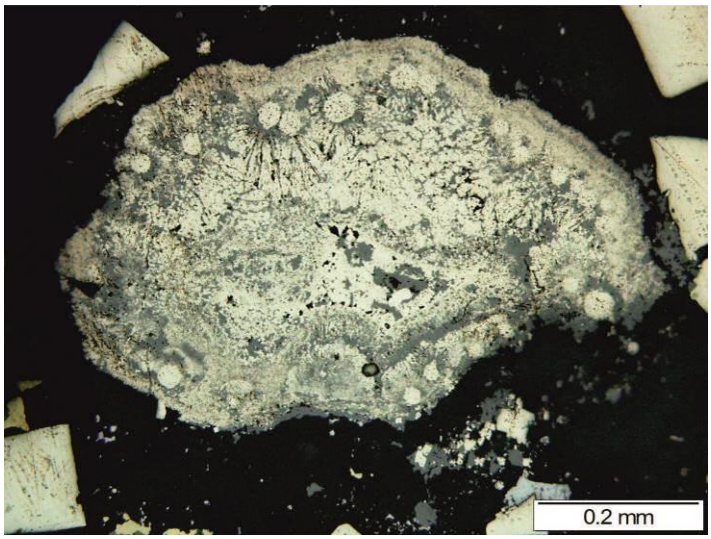


Рис 12. Сложное колломорфное пирит-сфалеритовое образование с фрамбоидальными центрами.

В большинстве случаев первичные руды подвергались деформационно-метаморфическому воздействию, в следствии чего были частично или полностью перекристаллизованы и раздроблены. В крупных почках при небольшой степени перекристаллизации микроструктуры преобразуются в тонкие гранобласты, которые еще в значительной повторяют первичное строение и особенности. В более метаморфизованных разностях гранобласты укрупняются, первичные особенности стираются. Пирит становится гладким, хорошо полируется, при диагностическом травлении вышеописанные структуры уже не выявляются. Однако, даже в этом случае, мы можем наблюдать некоторую ориентированность гранобласт относительно центра почки (рис 13,14).

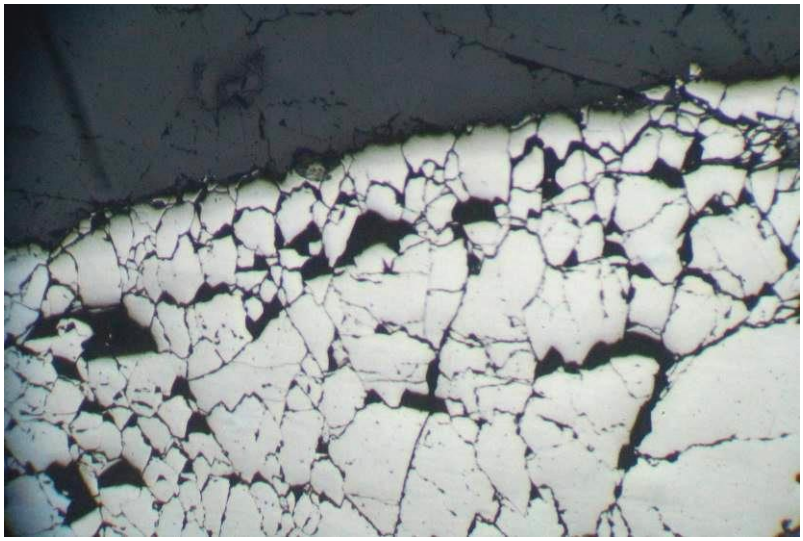


Рис 13. Край почки, разбившейся на гранобласты в результате деформационно-метаморфического воздействия. Ув. 10х Видна общая направленность отдельных кусочков к центру.

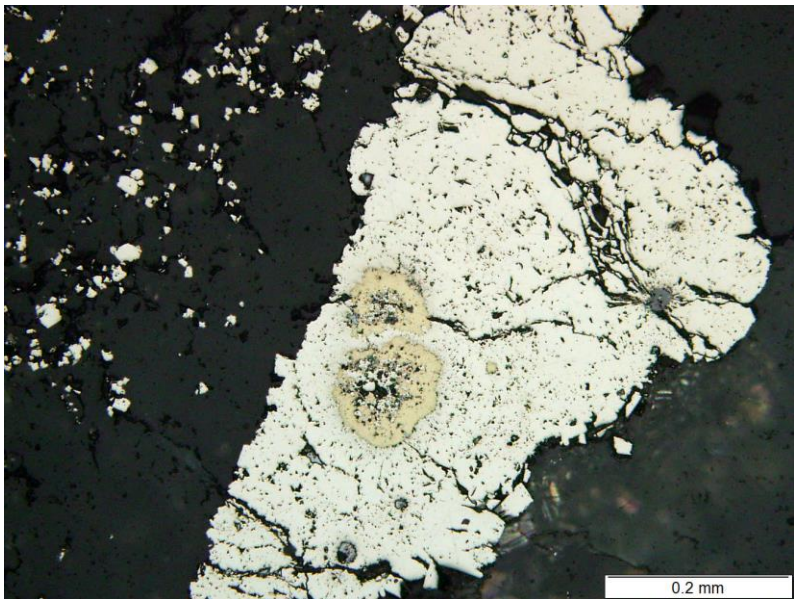


Рис 14. Перекристаллизованный пирит с реликтами почковидного строения. В центральной части почек развивается халькопирит.

Т.о. пиритовые почки являются важной частью ранних гидротермально-осадочных концентраций, а их изучение позволяет уточнить условия образования первичных руд. При помощи диагностического травления концентрированной азотной кислотой установлено, что крупные пиритовые почки Зареченского месторождения обладают сложной внутренней структурой, а образование таких почек могло происходить при раскристаллизации гелей. При метаморфическом воздействии происходит перекристаллизация первичного пирита с образованием гранобластовой структуры, однако форма и ориентированность гранобласт может нести в себе следы первичных микроструктур.

ЛИТЕРАТУРА

Бестемьянова К.В. Минералогия благородных металлов барит-полиметаллических руд Змеиногорского рудного района (Рудный Алтай) // Месторож-дения стратегических металлов: закономерности размещения, источники вещества, условия и механизмы образования (Мат-лы Всеросс. конф., посв. 85-летию ИГЕМ РАН, 25–27 ноября 2015 г.). М., 2015. С. 317–319.

Дымков Ю.М., Дубинчук В.Т., Юшкин Н.П., Алешин А.П. Ураноксидные затвердевшие гели ядерной зоны Z-13 уранового месторождения Окло, Габон Доклады академии наук,2012, т. 443, с720-725

Кузнецов В.В. Геолого-генетические основы прог-ноза и поисков полиметаллических месторождений Сибири // Тез. докл. Науч.-практ. конф. «Научно-методические основы прогноза, поисков и оценки месторождений цветных и благородных металлов, алмазов – состояние и перспективы», 19–20 апреля 2016 г. М., 2016. С. 39–40.

ТАБЛИТЧАТЫЕ КРИСТАЛЛЫ КАЛЬЦИТА РОСЕНСКОГО РУДНОГО РАЙОНА, БОЛГАРИЯ

СВЕТОСЛАВ ПЕТРУСЕНКО

Национальный музей естественной истории; svet_petrussenko@yahoo.com

Резюме. Описана уникальная коллекция таблитчатых кристаллов кальцита крупных размеров, которая сохраняется в Национальном музее естественной истории Болгарской академий наук, София. Кальциты найдены на руднике „Червено знаме“, участок „Сырнешко кладенче“ в Росенском меднорудном поле, южнее г. Бургас. По морфологии кальциты тонкотаблитчатые (папиршпат) и таблитчатые кристаллы плоского габитуса. По пинакоидальным граням последнего наблюдаются ориентированные кристаллы ромбоэдрического кальцита, а формирование заканчивается скаленоэдрическим кальцитом. Кальцитовые кристаллы образовались из низкотемпературных гидротермальных растворов в интервале 145^0 – 63^0C.

Abstract. A unique collection of tabular crystals of calcite with large size is described, which is preserved in the National Museum of Natural History of the Bulgarian Academy of Sciences, Sofia. Calcite is found at the “Cherveno Zname” mine, the “Syrnesko kladenche” area in the Rossen copper ore field, south of the city of Burgas. According to morphology, calcite is as thin-plate crystals (the so-called papierspath) and as tabular crystals of flat habit. On the pinacoidal faces of the latter, oriented crystals of rhombohedral calcite are observed, and the formation ends with a scalenohedral calcite. Calcite crystals were formed from low-temperature hydrothermal solutions in the range of 145^0 – 63^0C.

Кальциты найдены на руднике „Червено знаме“, участок „Сырнешко кладенче“ в Росенском меднорудном поле, южнее г. Бургас. Месторождение расположено в контактных частях монцодиорит-порфировых и сиенит-порфировых даек, секущих сенонские латитовые и андезитовые породы (Богданов, 1987). Благоприятным условием для образования крупных кальцитовых кристаллов является наличие множества пустот в рудоносной зоне. В 1976 г. во время горных работ была обнаружена большая камера (объемом 10 - 12 m^3) с множеством кальцитовых друз и кристаллов. С помощью геологов и шахтеров они были извлечены и потом подарены нашему музею и другим музеям в Софии и провинции (Варна и Бургас). Первые сведения об этих таблитчатых кальцитовых кристаллах были публикованные проф. Йорданкой Минчева-Стефановой и коллективом в 1993 г. (Минчева-Стефанова и др. 1993). До тех пор в минералогических изданиях описание таких крупных кристаллов размером до 40 cm не были известны. Поэтому считаем, что они уникальные.

Морфология кристаллов. Исследованные кальциты были определены как тонкотаблитчатые (папиршпат) и таблитчатые кристаллы плоского габитуса.

Папиршпаты широко распространены (Рис. 1). Выявляются в виде включений в более поздних таблитчатых кристаллах. Часто образуют двойники по {101} или субпараллельные индивиды. Пластинки обычно сломаны (Рис. 2). Кристаллы ограненные {0001} и {101}. Высокое содержание газовой фазы в растворах благоприятствует послойному развитию и росту индивидов.

Таблитчатый кальцит (Рис. 3) определяет облик всех кристаллов, который зависит в значительной степени от свободного пространства в ранее образованных папиршпатовых индивидов, определяющих плоскоориентированную кристаллизацию по плоскости {0001}. На этих гранях кальцита видны зоны кристаллического роста. Размеры индивидов варьируются от 4 до 40 cm по диаметру и по толщине от 1,5 до 2 cm по оси „c“. Содержание газово-жидких включении в значительной степени ниже, чем в папиршпате. Характерная особенность этого кальцита это его прозрачность и неокрашенность.

Ромбоэдрический кальцит {101} наблюдается в виде ориентированных кристаллов по пинакоидальным граням таблитчатого кальцита и их нарастания в поясной зоне (Рис. 4 и 5). Обычно он растет в поясной зоне или покрывает в различной степени одну пинакоидальную сторону кристаллов, а другая – свободная или с редкими сростками, размерами до 0,5 - 1 cm. В последних хорошо наблюдаются сохраненные папиршпатовые поверхности. Ромбоэдрический кальцит бывает прозрачным, белым или фиолетовым. Газово-жидкие включения редкие.

Скаленоэдрическим кальцитом (Рис. 5) заканчивается формирование таблитчатых кристаллов. Обычно нарастает в поясной зоне по {101} и утолщает кристаллы. Видны матовые грани {214} в комбинации с {312}. Эта грань гладкая и сверкающая. Там развит третий тип скаленоэдра {211}, как зигзагообразные сверкающие ребра. В мелких кристаллах видны грани скаленоэдра {214} и {211}, с негативным ромбоэдром {011}. Реже присутствуют газово-жидкие включения.

Генезис таблитчатых кристаллов кальцита.

Кальцитовые кристаллы образовались из низкотемпературных гидротермальных растворов в интервале 145^0 - 63^0C. Кристаллизация папиршпата начинается при температуре 73^0 - 93^0C, которая повышается при таблитчатом кальците. Она достигает своего максимума при ромбоэдрическом кальците – 145^0C, что сопутствуется уменьшением содержания газово-жидких включений.

Высокое содержание газово-жидких включений в папиршпате указывает, что в условиях большого участия CO_2-фазы было возможно его образование и участие Ca $(OH)_2$-фазы в этом процессе способствует формированию тонкого эпитаксиального слоя кальцита. Он препятствует нарастанию по оси „*c*“ кристаллов и обуславливает развитие папиршпата (Икорникова, 1975). Папиршпат определяет ориентацию роста кристаллов таблитчатых кальцитов. Повышение температуры кристаллизации было неравномерно. Сначала шло остывание растворов путем отдачи теплоты вмещающим породам. Вероятно, интенсивное образование газовой фазы тоже понижало температуры. Одновременно с этим, поступление новых порций тех же растворов вело к повышению температуры. С повышением температуры образуются ромбоэдрический кальцит, а при низких температурах идет достроение скаленоэдрических индивидов. Таким образом, кальцит сохраняет свой непрерывный кристаллогенетический ход (I. Kostov, R. I. Kostov 1999) и характерный габитус в месторождении „Сырнешко кладенче“ Бургаского рудного района.

В Национальном музее естественной истории Болгарской академий наук сохраняется бесценная коллекция таблитчатых кристаллов кальцита уникальных размеров, красотой и форм (рис. 6). Среди них есть один представительный образец размерами 60/90/40 cm с 34 крупными и многочисленными мелкими таблитчатыми кристаллами. Весит около 300 kg. В фонде есть еще 24 подобных экземпляров общим весом около двух тонн.

Рис. 1. Папиршпатовая друза с мелькими кристаллами ромбоэдрического кальцита
Fig.1. Papierspath druse with small rhombohedral calcite crystals

Рис. 2. Папиршпатовые разломанные пластинки
Fig.2. Papierspath broken crystals

Рис. 3. Друза табличатых кристаллов кальцита
Fig.3. Druse of tabular calcite crystals

Рис. 4. Ромбоэдрический кальцит на таблитчатом кальците
Fig.4. Rhombohedral calcite on tabular calcite

Рис. 5. Субпараллельный агрегат кальцита с развитием ромбоэдрических и скаленоэдрических кристаллов
Fig.5. Subparallel calcite aggregate with a development of rhombohedral and scalenohedral crystals

Рис. 6. Витрина с кальцитами из Сырнешко кладенче в Национальном музее естественной истории
Fig.6. Showcase with calcites from Surneshko kladenche in The National Museum of Natural History

ЛИТЕРАТУРА

Богданов, Б. 1987. Медните находища в България. – С., Изд. Техника, София, 389 с.
Икорникова, Н. Ю. 1975. Гидротермальный синтез кристаллов в хлоридных систем. – М., Изд. наука, 224 с.
Минчева-Стефанова Й., Св. Петрусенко, М. Кръстева, Д. Сокеров. 1993. Морфогенезис на плочестите калцитови кристали от находище Сърнешко кладенче, Бургаско. – Развитие на българската минералогия, Сб. резюмета, с. 41.
Kostov, I., R. I. Kostov. 1999. Crystal habits in minerals. – Bulg. acad. monog., S., 1999, 415 p.

МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ ТИКШЕОЗЕРСКОГО МАССИВА (СЕВЕРНАЯ КАРЕЛИЯ, РОССИЯ)

ТАТЬЯНА Н. КОВАЛЬСКАЯ, Д.А. ВАРЛАМОВ, А.Р. КОТЕЛЬНИКОВ, Г.М. КАЛИНИН

Россия, Черноголовка, Институт экспериментальной минералогии РАН,
tatiana76@iem.ac.ru

Резюме. В работе представлены результаты исследований по материалам полевых сезонов на Тикшеозерском массиве 2010 – 2015 годов. Тикшеозерский массив относят к формации ультраосновных щелочных массивов с карбонатитами, однако он расположен южнее основного скопления карбонатитовых массивов Карело-Кольской провинции, в приполярной части Северной Карелии, к югу от города Кандалакша. Он сложен оливинитами, габбро, пироксенитами (иногда с нефелином), ийолитами, карбонатитами, амфибол-кальцит-канкринитовыми породами. С целью определения особенностей минералогенеза щелочных пород Тикшеозерского массива и отличия их от пород других щелочно-карбонатитовых комплексов Карело-Кольской провинции нами проведено исследование химических составов породообразующих и акцессорных минералов в образцах пород Тикшеозерского массива и проведен парагенетический анализ. В результате исследований предложена схема формирования массива, оценены условия его образования.

Abstract. The article presents the research results basing on the materials gathered during the field seasons of 2010-2015 in Tiksheozersky mass area. Tiksheozersky mass is referred to the formation of ultrabasic alkali masses with carbonite, although it can be found to the South of the main concentration of carbonite masses of Karelian-Kola province, in circumpolar part of North Karelia, South of Kandalaksha. It is formed by the solids of olivenite, gabbro, pyroxenite (occasionally with nepheline), ijolite, carbonatite, amphibole-calcspar-cancrinite. In order to determine the peculiarities of the mineral genesis of Tiksheozersky mass's alkali solids and define how they differ from the solids of other alkali-carbonitite masses of Karelian-Kola province, we conducted a study of elemental compositions of rock-forming and accessory minerals in the rock specimens of Tiksheozersky mass. The paragenetic analysis was carried out as well. The research resulted in offering the scheme of the shaping of the mass and estimating the conditions necessary for its formation.

Тикшеозерский массив представлен телом округло-эллиптической формы, диаметром порядка 20 км, и сложен оливинитами, габбро, пироксенитами (иногда с нефелином), ийолитами, карбонатитами, амфибол-кальцит-канкринитовыми породами. Карбонатиты массива слагают штокообразные тела размером в десятки метров, эруптивные образования брекчиевидной текстуры, жилы и прожилки. Наиболее крупное тело карбонатитов Тикшеозерского массива прослежено бурением до глубины 450 м. В карбонатитах массива обнаружены апатит-кальцитовые руды комплексного типа (Металлогения…, 2001).

С целью определения особенностей минералогенеза щелочных пород Тикшеозерского массива и отличия их от пород других щелочно-карбонатитовых комплексов Карело-Кольской провинции нами проведено исследование химических составов породообразующих и акцессорных минералов в образцах пород Тикшеозерского массива и проведен парагенетический анализ. В ходе работы были проанализированы образцы кернового материала, хранящегося в пос. Чупа и в Геологическом институте КарНЦ РАН (г. Петрозаводск), а также образцы пород, отобранные в ходе экспедиционных работ трех полевых сезонов непосредственно на массиве. Проведено изучение образцов оливинитов, карбонатитов, пироксенитов, габбро, сиенитов (в том числе нефелиновых).

Оливиниты в пределах Тикшеозерского массива занимают не более 10% от общего объёма пород, однако, именно их принято считать наиболее ранней фазой внедрения при формировании массива (Кухаренко и др. 1969). Тело оливинитов расположено в центральной части массива. Это породы со среднезернистой куммулативной структурой и массивной текстурой, сложенные оливином, клинопироксеном, амфиболом, серпентином, хлоритом, в качестве акцессорных минералов присутствуют хромит, титаномагнетит, сульфиды меди, железа, никеля и кобальта. При микроскопическом наблюдении установлено, что зерна оливина имеют субидиоморфную форму, их размер достигает 3 мм; зерна клинопироксена также субидиоморфны, их размер достигает 1.5 мм. Однако, большинство оливинитов сильно изменено – в некоторых образцах видны лишь реликты оливина или же он полностью

замещен серпентином (рис. 1). В интерстициях между зернами клинопироксена и оливина встречаются зерна сульфидов, титаномагнетита, хромита и амфибола. Большинство из них имеют ксеноморфный облик, размер не превышает 0.3 мм, хотя в некоторых случаях в массе серпентина встречены «вкрапленники» субидиоморфных зерен хромита (рис. 2). В интерстициях встречается также серпентин, в отдельных случаях он замещает до 90% первичного оливина.

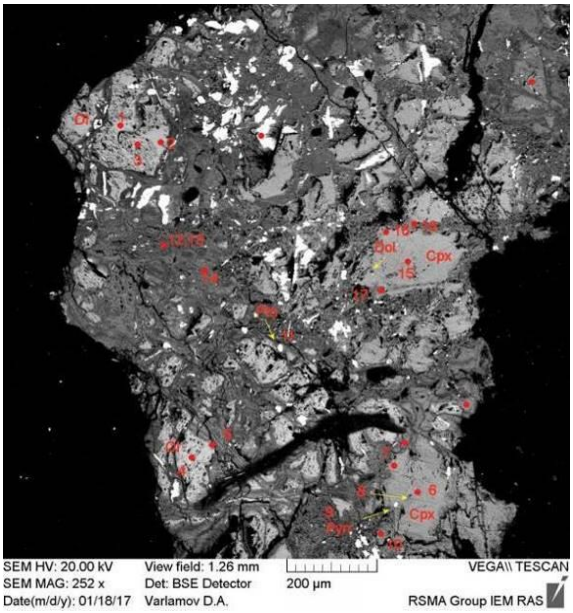


Рис. 1. Кристаллы оливина (реликтовые) в массе серпентина.

Пироксениты представляют собой породы массивной текстуры и мелко- и среднезернистой структуры. Сложены они преимущественно клинопироксенами (диопсид-геденбергитом и эгирин-авгитом), флогопитом, амфиболами, сфеном, карбонатом (кальцитом). В качестве акцессорных минералов присутствуют апатит, ильменит, в некоторых образцах наблюдается ортит. Клинопироксен наблюдается в виде субидиоморфных таблитчатых зерен (рис. 3), размером до 1–1.5 мм, нередко эти зерна резорбированы или частично замещены агрегатами вторичных минералов. Флогопит в исследованных образцах представлен субидиоморфными зернами; их размер составляет порядка 0.5 мм. Интерстиции между зернами клинопироксена и флогопита заполнены срастаниями ильменита и кальцита. Зерна ильменита ксеноморфные, их размер колеблется в пределах от 0.05 до 0.5 мм. Кальцит в интерстициях представляет собой агрегаты ксеноморфных зерен, размером до нескольких десятых мм. Иногда в промежутках между кальцитом и ильменитом встречаются мелкие (до 0.1 мм) зерна ортита, амфибола, апатита.

Большинство исследованных образцов пироксенитов сильно изменено - в породах в большом количестве присутствуют карбонаты (кальцит с долей стронцианита до 1 мол.% и доломита до 1 мол.%) и такие низкотемпературные минералы, как натролит, содалит и канкринит.

Габбро имеют массивную текстуру и мелкозернистую структуру. Структура габбро в целом похожа на структуру пироксенитов. Сложены они клинопироксеном (эгирин-авгитом), плагиоклазом (An_{55}), амфиболом, в некоторых образцах присутствует флогопит. В качестве акцессорного минерала присутствует ильменит, апатит. В габбро, также как и в пироксенитах, имеют место сильные вторичные изменения – карбонатизация, появление низкотемпературных минералов – цеолитов.

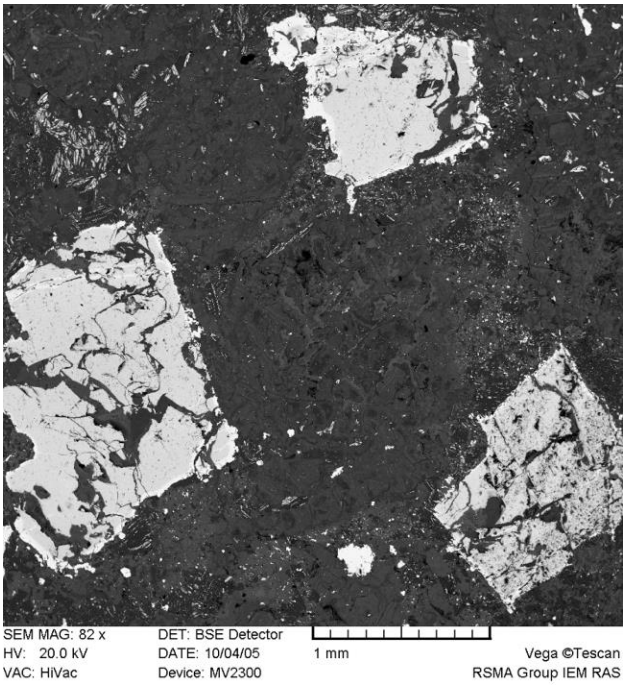


Рис. 2. Вкрапленники сильно резорбированного алюмохромита с хромитовой оторочкой в массе хлорита, серпентина и пироксенов.

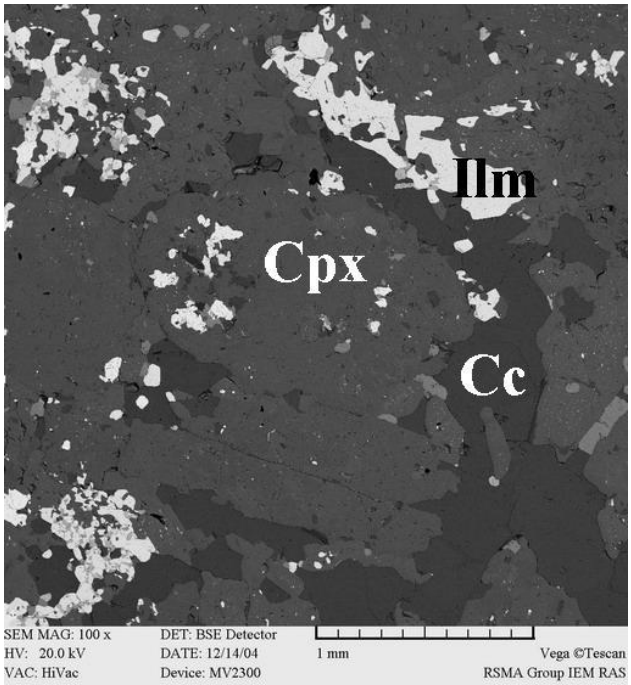


Рис. 3. Фрагмент пироксенита из Тикшеозерского массива.

Щелочные породы в Тикшеозерском массиве представлены ийолит-уртитами, сиенитами и нефелиновыми сиенитами. Ийолит-уртиты представляют собой среднезернистые породы, сложенные преимущественно клинопироксеном, флогопитом, нефелином и калиевым полевым шпатом. В некоторых образцах встречен мусковит. Размер отдельных зерен составляет до 3-5 см. При микроскопическом изучении образцов установлено, что между зернами клиннопироксена и флогопита наблюдаются скопления нефелина. В качестве акцессорных минералов в ийолит-уртитах присутствуют апатит, сфен, ильменит.

Исследованные образцы ***сиенитов*** также имеют массивную текстуру и среднезернистую структуру. Сложены они Ba- содержащим (X_{Ba}=0.01, X_{Na}=0.07) калиевым полевым шпатом, чистым альбитом, Na и Ba- содержащим мусковитом (X_{Na}=0.1-0.15, X_{Ba}=0.02). Среди второстепенных и акцессорных минералов в породах обнаружены апатит, ортит, сфен, пирротин, Mn-содержащий ильменит, магнетит и титаномагнетит, сульфиды Fe, Cu, Ni, Co. В некоторых образцах сиенитов вторичные изменения развиты очень сильно; в этих породах присутствуют такие вторичные минералы, как канкринит, содалит и натролит, которые иногда находятся в срастании с кальцитом. Это может свидетельствовать об активной постмагматической переработке этих пород.

Среди сиенитов Тикшеозерского массива встречаются нефелиновые сиениты, хотя их доля среди всех щелочных пород массива невелика. Для этих пород характерно наличие цепочек и пятнистых скоплений зерен нефелина, аналогичных таковым в ийолит-уртитах. Это может быть объяснено фенитизирующим воздействием флюидов ийолитовой магмы. По структурно-текстурным особенностям нефелиновые сиениты сходны с сиенитами. Нефелин в этих породах представлен в основном реликтами, окруженными продуктами его изменения – натролитом, содалитом, канкринитом.

Карбонатиты Тикшеозерского массива по литературным данным слагают штокообразные тела размером в десятки метров, эруптивные образования брекчиевидной текстуры, жилы и прожилки. В ходе изучения нами установлено, что они представлены кальцитовыми и двухкарбонатными (кальцит + доломит-анкерит) породами со значимыми количествами силикатных, фосфатных и оксидных минералов. Породы эти имеют массивную текстуру и

тонкозернистую структуру. Основную массу карбонатитов слагают кальцитовые породы с флогопитом, щелочными амфиболами, апатитом. В целом, кальцитовые карбонатиты характеризуются лейкократовым составом. Доля силикатных минералов в них, как правило, составляет не более 5 мас.%, для некоторых образцов характерно повышенное (относительно других) содержание апатита. Кальцит практически в каждом образце содержит до 1 мол.% стронцианита. В изученном образце кальцит-анкеритового карбонатита наряду с карбонатами до 30-40 % породы слагают крупные зерна (до 0.5 мм) чистого альбита, биотита (X_{Mg}=0.51) и ильменита. В качестве акцессорных минералов присутствуют пирохлор, апатит, сфен.

Особенности составов минералов

Подробно изученные породообразующие минералы (оливин, пироксены, амфиболы, биотит, нефелин, полевые шпаты, содалит) рассматриваются ниже.

Оливин. Оливины в пределах Тикшеозерского массива встречаются в оливинитах и, иногда, в качестве акцессорного минерала в карбонатитах (форстерит). В оливинитах оливин однороден по составу, не имеет зональности, его состав отвечает формуле $Mg_{1.64}Fe_{0.34}SiO_4$. Магнезиальность оливинов составляет 0.83 – 0.88.

Клинопироксены слагают до 70% пироксенитов, присутствуют в оливинитах, габбро, щелочных породах и карбонатитах. В оливинитах клинопироксен образует 2 генерации, отличающиеся между собой по содержанию железа и магния – наиболее крупные зерна являются диопсидами (X_{Mg}=0.9-0.99), более мелкие пироксены содержат несколько больше геденбергитового минала - (X_{Mg}=0.8-0.87). Клинопироксены из остальных групп пород по составу соответствуют диопсид-геденбергитам и эгирин-авгитам (табл. 2). Клинопироксены, по составу отвечающие диопсид-геденбергитам были обнаружены в образцах оливинитов, пироксенитов, габбро, ийолит-уртитов. Это может свидетельствовать о том, что описанные породы образовались из одного расплава. Пироксены, по составу попадающие в поле авгитов были встречены в габбро, амфибол-пироксеновой и карбонат-амфибол-пироксеновой породах. Увеличение в составе клинопироксенов содержания натрия указывает на более низкую температуру их формирования, а также на высокий потенциал щелочей. Магнезиальность клинопироксенов колеблется в пределах 0.75-0.87. На тройной (Aeg[1]-Di-Hed) диаграмме пироксенов щелочных пород (рис. 4) пироксены Тикшеозерского массива попадают в область $Di_{80}Hed_{20}$[2]. Наличие высококальциевых пироксенов в пироксенитах свидетельствует о высоком потенциале щелочей в расплаве (Prewitt, 1980). Кроме того, в пироксенах, в зависимости от типа породы, колеблется содержание алюминия и титана (табл. 1). Заметные количества хрома обнаружены только в пироксенах из оливинита (табл. 1). Как правило, пироксены содержат значительное количество титана (до 1.78-2.40 мас.% TiO_2), что характерно для высокотемпературных клинопироксенов (Сук и др., 2007). Это связано с увеличением щелочности и одновременной недосыщенностью расплава кремнеземом по мере его кристаллизации.

---

[1] В работе использованы следующие симводы минералов: Ab – альбит, Act – актинолит, Aeg – эгирин, Arf – арфведсонит, Amf– амфибол, Ap – апатит, Bi – биотит, Can – канкринит, Chrt – хромит, Cht – хлорит, Cpx – клинопироксен, Di – диопсид, Eck – экерманит, Ed – эденит, Fsp – полевой шпат, Hd – геденбергит, Ilm – ильменит, Kfs – калиевый полевой шпат, Ktp – катафорит, Mt – магнетит, Ne – нефелин, Prg – паргасит, Rbk – рибекит, Rich – рихтерит, Serp – серпентин, Sod – содалит, Sph – сфен, Tr – тремолит.

[2] Цифры рядом с обозначением минала отражают его процентное содержание в минерале.

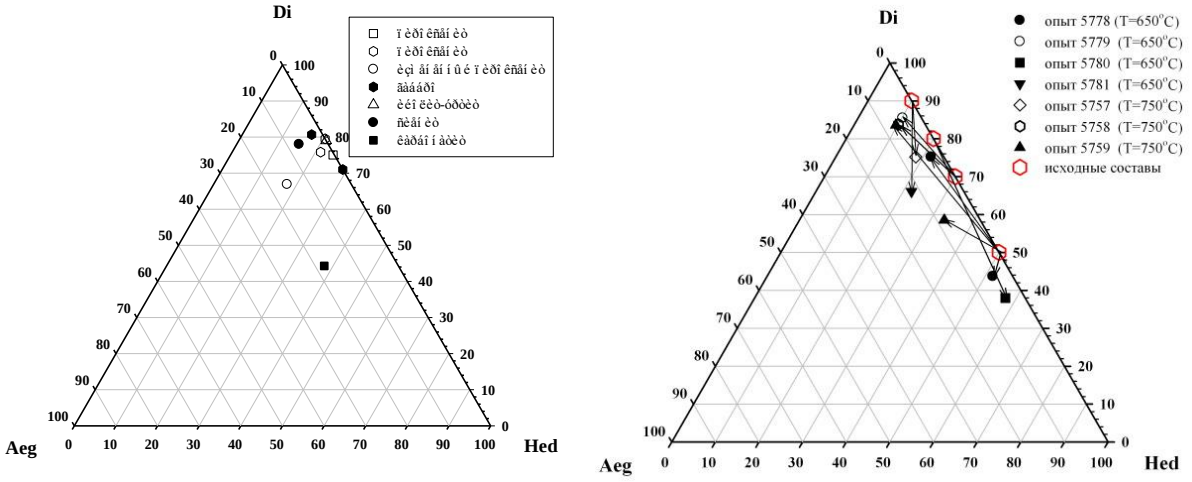


Рис.4. Диаграмма Aeg-Di-Hed для клинопироксенов из различных пород Тикшеозерского массива (а) и синтезированных (б).

В пределах одной породы встречаются ***амфиболы*** разного состава, что является следствием смены физико-химических условий формирования породы и потенциала щелочных компонентов. В более ранних парагенезисах встречены более кальциевые амфиболы, а в последующих парагенезисах появляются щелочные амфиболы, по составу отвечающие рихтериту и катафориту (рис. 5), что является следствием накопления щелочей в расплаве и снижения температуры кристаллизации расплава, а также о возможной возрастающей активности флюидов (Середкин и др., 2002).

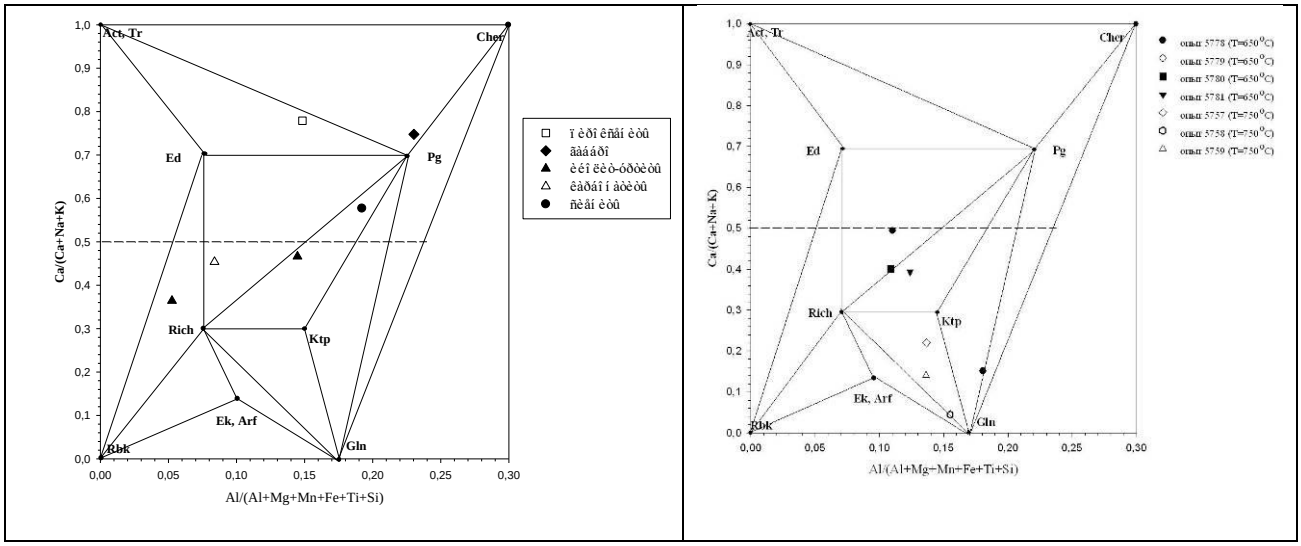


Рис5. Классификация амфиболов из пород Тикшеозерского массива (а)и синтезированных амфиболов (б) (по Перчуку и Рябчикову, 1976).

Слюды в породах Тикшеозерского массива являются одними из самых распространенных породообразующих минералов и встречаются практически во всех породах. В клинопироксенитах, габбро и карбонатитах, в основном, встречаются биотиты; в сиенитах, помимо биотита, встречается также мусковит. ***Биотиты.*** В пироксенитах Тикшеозерского массива биотиты на диаграмме идеально укладываются в пределы изменения глиноземистости между сидерофиллит-истонитовым и флогопит-аннитовым конечными миналами и тяготеют к последним. В исследованных образцах пироксенитов (иногда карбонатзированных) и сиенитов магнезиальность биотитов составляет 0.63-0.8. В пределах каждой

породы состав биотита довольно однороден. В карбонатитах, ийолит–уртитах, сиенитах биотит содержит больше железа и меньше глинозема, что может являться следствием более низкой температуры образования последних. ***Мусковит*** в изученных образцах встречен в ийолит-уртите и сиенитах. По составу мусковит однороден, соответствует формуле $K_{0.97}Na_{0.06}Al_{3.09}Si_{2.91}O_{10}(OH)_2$.

Карбонаты. В Тикшеозерском массиве карбонаты встречаются практически во всех породах. Но если в карбонатитах они слагают до 95% породы, то в пироксенитах, габбро, ийолит-уртитах его количество варьирует, и, как мы предполагаем, зависит от степени переработки породы. В этих породах карбонат, главным образом заполняет интерстиции между зернами. Представлены карботнаты в основном кальцитом (с небольшой примесью Sr, Fe и Mg), хотя в нескольких образцах было встречено заметное количество доломита.

Полевые шпаты. Полевые шпаты в породах массива разнообразны. В основных породах (габбро и карбонатитах) встречаются плагиоклазы с содержанием анортитовой составляющей до 50 мол.%. В щелочных породах – сиенитах они представлены барий-содержащим (X_{Na}=0.07, X_{Ba}=0.01) калиевым полевым шпатом и чистым альбитом. В пределах породы полевые шпаты однородны по составу.

Нефелин. Нефелин в породах Тикшеозерского массива встречается довольно редко. Возможно, это связано с тем, что в ходе постмагматических изменений нефелин был замещен агрегатами вторичных минералов – содалита, натролита и канкринита. Встреченные реликты нефелина в сиените по составу отвечают формуле $Na_{0.98}K_{0.03}AlSiO_4$.

Содалит. Содалит в породах встречается относительно редко. В изученных нами образцах встречается хлор-содалит. В некоторых образцах наряду с содалитами были обнаружены канкриниты которые идентичны по составу содалитам, но отличаются от них по кристаллической структуре.

Обнаруженные во множестве образцов ***канкринит, натролит и цеолиты*** свидетельствуют о постмагматическом (и, возможно автометасоматическом) изменении пород.

Условия минералогенеза

В ходе изучения пород массива в каждой из них было выделено несколько парагенезисов минералов. К наиболее ранним, на наш взгляд, парагенезисам относятся в пироксенитах: клинопироксен + флогопит, клинопироксен + амфибол, в габбро клинопироксен + плагиоклаз.

Для оценки температур образования исследуемых пород нами был применен комплекс минеральных геотермометров, основанных на фазовых равновесиях (Перчук, Рябчиков, 1976), однако определить температуру с большой точностью с помощью этих термометров для минералов щелочных пород не представляется возможным, т.к. отсутствуют точные данные по термодинамическим свойствам щелочных пироксенов и амфиболов. Однако в некоторых случаях, в частности для определения температур образования клинопироксенов, содержащих достаточное количество геденбергитового минала, нам удалось использовать Amf-Cpx и Bt-Cpx геотермометры (Перчук, 1970; Перчук, Рябчиков, 1976). Температуры формирования пироксенитов Тикшеозерского массива с применением клинопироксен-амфиболового, биотит-амфиболового и пироксен-биотитового геотермометров (Перчук, Рябчиков, 1976) оценены в интервале 710-980°С. Оценка температуры формирования сильно измененных (с новообразованным содалитом, натролитом, канкринитом и карбонатом) пироксенитов по реликтовым ассоциациям минералов дает чуть более высокие значения 870-1050°С. Определение температуры с применением двухкарбонатного геотермометра свидетельствует о формировании доломит-кальцитового парагенезиса при температурах менее 450°С. Эти результаты подтверждены также данными а основании данных, полученных методом изотопной термометрии (Устинов и др., 2006) для сильно измененных содалит-содержащих пород.

Наличие в наиболее ранних парагенезисах высококальциевых пироксенов указывает на то, что уже на начальных стадиях формирования основных пород Тикшеозерского массива потенциал щелочей был достаточно высоким (Prewitt, 1980). Не вызывает сомнения, что

карбонатиты, расположенные в юго-восточной части массива являются магматическими, что является типичным для пород ультраосновных щелочных комплексов с карбонатитами. Что касается карбоната (кальцита), заполняющего интерстиции между зернами и трещинки практически во всех породах массива и доломита, встречающегося в двукарбонатных карбонатитах, то они сформировались на постмагматической стадии формирования массива (Середкин и др., 2002).

Выделяют два характерных процесса формирования магматических пород (Когарко, 2002): (1) с отделением летучих (и рудных) компонентов в отдельную флюидную фазу (при этом формируются месторождения в экзоконтактовой зоне массива - грейзены, скарны и др., связанные, как правило, с постмагматическими (гидротермальными) процессами); (2) без отделения летучих (при определенных физико-химических параметрах в ходе кристал-лизации высокощелочных магм возможен постепенный переход от магматического расплава к гидротермальному раствору без отделения воды в газовую фазу). При этом рудные минералы концентрируются в теле массива. Проведенные исследования показывают, что скорее всего, Тикшеозерский массив формировался по 2-й схеме.

Согласно литературным данным (Металлогения…, 2001; Арзамасцев и др., 2006), в пределах Фенноскандинавского щита было 2 этапа протерозойского регионального метаморфизма – 2 млрд. лет назад и 1.6 – 1.7 млрд. лет назад. По ассоциациям минералов из вмещающих пород Тикшеозерского массива (Турмалиновой горки), по составу отвечающим гранито-гнейсам, оценены условия метаморфизма с использованием гранат – биотитового геотермометра, основанного на распределении железа и магния между гранатом и биотитом (Перчук, Рябчиков, 1976). Значения температуры регионального метаморфизма составили порядка 550ºС, что хорошо коррелируется с имеющимися в литературе данными (Arzamastaev et al., 2000). Как видно из полученных нами результатов, массив претерпел серьезные изменения в ходе своей эволюции, поэтому для обоснования данных минеральной геотермометрии было принято решение об экспериментальном моделировании его минералогенеза.

Экспериментальные исследования

Была предпринята попытка синтеза минералов в системе диопсид-геденбергит – аннит с избыточным содержанием натрия. Опыты проводились по ампульной методике в гидротермальных условиях при температурах 650 и 750°С и давлении 1.5 кбар в течение 32 и 27 суток соответственно. В качестве экспериментальных использовались гидротермальные установки с внешним нагревом и холодным затвором. Точность контроля и регулировки температуры составила 5°С, давления – 50 бар. В качестве исходных компонентов в этих сериях опытов использованы смеси гелей диопсида, геденбергита и аннита. Для введения в систему натрия был использован гель, отвечающий стехиометрии натриевого аналога флогопита. В качестве буферной смеси применялась ассоциация железо-вюстит. Смеси стартовых материалов перемешивались в механической мешалке, после чего размещалась внутри золотой ампулы. Платиновая ампула с буферной смесью размещалась в центральной части золотой ампулы и засыпалась со всех сторон стартовой смесью. Перед завариванием в золотую ампулу добавлялось 10 вес.% дистиллированной воды.

Твердые продукты опытов исследованы микрозондовым методом и представляют собой смеси клинопироксенов системы Di-Hed-Aeg и щелочные амфиболы. В продуктах опытов 5778-5781, проведенных при 650°С пироксены представлены $Aeg_{4-12}Di_{38-85}Hed_{10-58}$, а амфиболы представлены минералами системы рихтерит-катафорит-паргасит-эденит. В результате опытов были синтезированы пироксены, сильно отличающиеся по составам, а в одном опыте были получены две пары пироксенов ($Aeg_5Di_{45}Hed_{50}$ и $Aeg_4Di_{75}Hed_{21}$) и амфиболов (существенно щелочной и существенно кальциевый).

Пироксены в продуктах более высокотемпературных опытов 5757-5759, проведенных при 750°С представлены $Aeg_{7-8}Di_{75-83}Hed_{9-18}$, а амфиболы представлены более щелочными (чем в опытах при 650°С) разностями системы рихтерит-катафорит-глаукофан.

Таким образом в опытах при 750°С были получены пироксены близких составов с небольшими вариациями соотношения Ca/Mg и одинаковым содержанием эгиринового минала. Эти пироксены по своим составам очень близки пироксенам пород Тикшеозерского массива. Однако, амфиболы Тикшеозерского массива представлены существенно более кальциевыми разностями, чем синтезированные при 750°С в парагенезисе с клинопироксенами. На основании этого можно предположить, что природные амфиболы, встреченные в породах вместе с пироксеном, либо не являются парагенетическими с пироксенами, либо были изменены (с увеличением содержания Ca) в течение эволюции массива, возможно в ходе карбонатизации. В пользу второго предположения указывает наличие во всех перечисленных породах вместе с пироксеном и амфиболом и кальцита.

ЛИТЕРАТУРА

Арзамасцев А.А., Беа Ф., Арзамасцева Л.В., Монтеро П. Протерозойский полифазный массив Гремяха-Вырмес, Кольский полуостров: пример смешения базитовых и щелочных мантийных расплавов // Петрология, 2006, т. 14, № 4, с.412-441.

Балаганский В.В., Глазнев В.Н., Осипенко Л.Г. Раннепротерозойская эволюция северо-востока Балтийского щита: террейновый анализ // Геотектоника, 1998, № 2, с.16-28.

Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. М.: Мир, 1966. Т. 4, 482 с.

Ковальская Т.Н Клинопироксен и оливин в калиевых вулканитах Везувия как индикаторы первичного расплава // Вестник МГУ, сер. Геология, 2002.

Когарко Л.Н. Проблемы генезиса агпаитовых магм. М.: Наука, 1977. 294 с.

Котельников А.Р., Ковальский А.М., Сук Н.И., Котельникова З.А., Тихомирова В.И., Романенко И.М. Экспериментальное изучение изоморфных замещений (2Cl- ⇔ SO42-) в твердых растворах содалит-нозеан. // Материалы годичной сессии научной школы "Щелочной магматизм Земли", 20-21 марта 2002 г. Москва: ГЕОХИ РАН, 2002. С. 56.

Котельников А.Р., Котельникова З.А, Романенко И.М, Сук Н.И, Гурбанов А.А. Устойчивость сульфат-содалита (нозеана) в гидротермальных условиях // Геохимия. 2004. № 9, С. 983-991.

Котельников А.Р., Ковальский А.М., Сук Н.И. Экспериментальное изучение твердых растворов содалита с анионным изоморфизмом хлора и серы // Геохимия. 2005. № 6, С. 599-613.

Кухаренко А.А., Орлова М.П., Багдасаров Э.А. Щелочные габброиды Карелии. Л.: ЛГУ, 1969, 184 с.

Металлогения магматических комплексов внутриплитовых геодинамических обстановок.М.: ГЕОС, 2001, 640 с.

Перчук Л.Л. Равновесия породообразующих минералов. М.: Наука, 1970. 320 с.

Перчук Л.Л., Рябчиков И.Д. Фазовое соответствие в минеральных системах. М.: Недра, 1976, 287с.

Середкин М.В., Зотов И.А., Карчевский П.И. Минералогические типы кальцитовых карбонатитов Ковдорского массива на Кольском полуострове и их генетическая интерпретация // Докл. РАН. 2002. Т. 383. № 4. С.532-536.

Середкин М.В., Зотов И.А., Карчевский П.И. Геолого-генетическая модель формирования Ковдорского массива и связанного с ним апатит-магнетитового месторождения // Петрология. 2004. Т.12. №6. С.586-608.

Сук Н.И., Котельников А.Р., Ковальский А.М. Минеральная термометрия и состав флюидов содалитовых сиенитов Ловозерского щелочного массива // Петрология, 2007.

Устинов В.И., Гриненко В.А., Котельников А.Р., Сук Н.И., Ковальская Т.Н., Смирнова Е.П. Термометрия содалитсодержащих ассоциаций пород Ловозерского и Тикшеозерского щелочных массивов // Материалы Всероссийского совещания «Геохимия, петрология, минералогия и генезис щелочных пород», Миасс, 18-23 сентября 2006 г, с. 267-272.

A.A. Arzamastsev et al. Morphology and internal structure of the Kola Alkalineintrusions, NE Fennoscandian Shield: 3D density modelling and geological implications // Journal of Asian Earth Sciences 216 18 (2000), pp. 213-228.

Ch.T. Prewitt. Pyroxenes // Reviews in Mineralogy. 1980. Vol.7. p.525.

ЭКСПЕДИЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЮНЫХ ГЕОЛОГОВ ЧЕРНОГОЛОВКИ

ТАТЬЯНА Н. КОВАЛЬСКАЯ

Россия, Черноголовка, Институт экспериментальной минералогии РАН,
tatiana76@iem.ac.ru

Abstract. Since 2009 the students of geological school in Chernogolovka annually go on expeditions to different regions of Russia to collect material and sample for the further investigation and work on their research projects. That is because practice is an indispensable part of the educational programme of the geological school. Following the results of the analysis of the naturally occurring material, collected during those years, the students were awarded 4 prizes of Governor of the Moscow region and 11 scholarships of Mayor of Chernogolovka. A few school-leavers were admitted to the department of geology of Moscow State University (MSU) and Russian State Geological Prospecting University.

Резюме. С 2009 года учащиеся геологической школы в Черноголовке ежегодно отправляются в экспедиции в разные регионы России для сбора материалов и образцов для дальнейшего исследования и работы над своими исследовательскими проектами. Это потому, что практика является неотъемлемой частью образовательной программы геологической школы. По результатам выполненных исследовательских проектов по материалу, собранному за эти годы, учащиеся получили 4 премии губернатора Московской области и 11 стипендий мэра Черноголовки. Несколько выпускников школы поступили на геологический факультет МГУ и Российский государственный геологоразведочный университет.

Начиная с 2009 года в рамках образовательной программы в геологической школе г. Черноголовка ежегодно проводятся геологические экспедиции в различных регионах России: Южный Урал, Карелия, Мурманская область, Крым и т.д. Цель этих экспедиций – сбор каменного материала для пополнения коллекции минералогического кабинета в МУДО ЦДДОД «МАН Импульс» и сбор образцов для выполнения исследовательских проектов в рамках новых образовательных стандартов ФГОС, по которым максимальное число учащихся должны создавать исследовательские проекты по различным направлениям (на выбор). Так за время проведения полевых работ учащиеся Геологической школы посетили следующие геологические объекты: Ловозерский и Хибинский щелочные массивы, месторождение аметиста мыс Корабельный (Мурманская область), проявление Хизовара, Хит-остров, Хетоламбина (Северная Карелия), месторождение альмандина Кителя, рудное поле Люппико (Южная Карелия, п. Питкяранта), карьер возле села Шуерецкое (Карелия), копи Ильменского заповедника, природный парк Таганай (Южный Урал), Бахчисарайский район (Крым).

Исследования собранного материала проводятся в лабораториях ИЭМ РАН с использованием самого современного оборудования: сканирующий электронный микроскоп CamScan MV2300, термокамера Linkam 600, высокотемпературные печи и др. Проведение таких экспедиций со школьниками сильно расширяет их кругозор, знакомит с правилами создания исследовательских работ, что, несомненно, пригодится при обучении в ВУЗах. Результаты исследований и экспериментов учащиеся докладывают на конференциях разного уровня – от школьных до всероссийских. По итогам изучения природного материала, собранного в различные годы, учащиеся получили 4 именные премии Губернатора Московской области и 11 именных стипендий Главы ГО Черноголовка. Некоторые выпускники стали студентами геологического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова и РГГУ им. С.Орджоникидзе. В минералогическом кабинете МУДО ЦДОДД «МАН Импульс» оформлена витрина «Минералы из наших экспедиций», которая ежегодно пополняется.

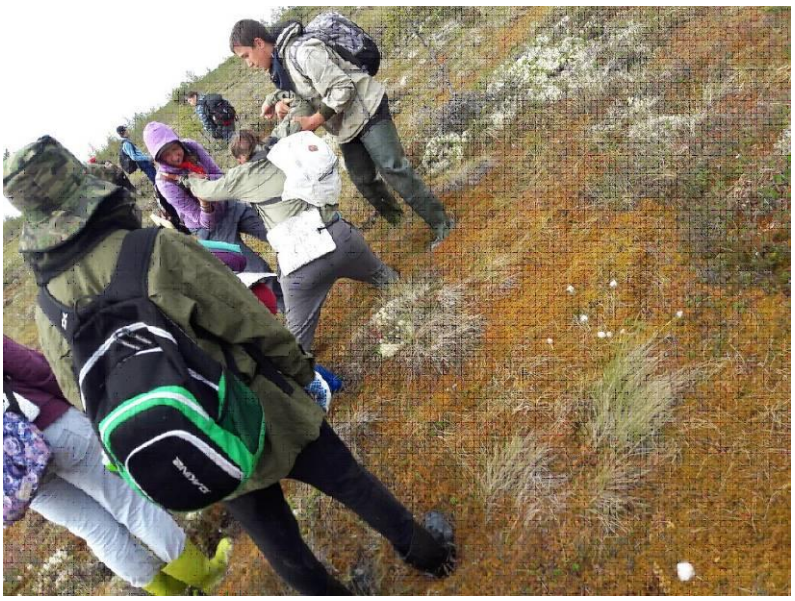


Рис. 1. Геошкольники в маршруте. С. Шуерецкое, Карелия, Россия. 2017.
Fig. 1. The students in the geological route. Shueretskoe, Karelia, Russia, 2017.

Рис. 2. Сбор образцов. Хизовара. Северная Карелия. Россия. 2017.
Fig. 2. Collection of samples. Hizovara. North Karelia. Russia.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ГАЛЛИЙ-СОДЕРЖАЩХ МИНЕРАЛОВ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

ТАТЬЯНА Н. КОВАЛЬСКАЯ, Д.А. ВАРЛАМОВ, А.Р. КОТЕЛЬНИКОВ, Г.М. КАЛИНИН

Россия, Черноголовка, Институт экспериментальной минералогии РАН, tatiana76@iem.ac.ru

Резюме. Поскольку галлий является рассеянным элементом - его собственные минералы встречаются редко, а его силикаты едва ли известны. Экспериментальные исследования по синтезу галлийсодержащих силикатов и алюмосиликатов в различных P-T условиях начали проводиться в связи с обнаружением эпидотов и алланитов, богатых галлием в месторождении Тыкатлова на Полярном Урале (до 18 мас.%). В гидротермальных условиях были синтезированы Ga-аналоги следующих минералов: галлийсодержащие эпидоты в широком диапазоне составов и полевых шпатов - альбит, анортит и Ga-альбит - Ga-K-полевой шпат, в состав которого Ga^{3+} занимает положение Al^{3+}.

Abstract. As gallium is a trace element its own minerals are rare, and its silicates are scarcely known. The experimental investigations on the synthesis of gallium-containing silicates and alumonosilicates at various P-T conditions began to be carried out with the discovery of epidotes and allanites rich in gallium in the Tykatlov Deposits in the Nether-Polar Urals (18 weight %).Under geothermal conditions were synthesised gallium-containing analogues of the following minerals: gallium-containing epidotes in wide range of compositions and feldspars - albite, anorthite and Ga-albite – Ga-K-feldspar, in the composition of which Ga^{3+} takes up the position of Al^{3+}.

Во время полевых исследований (2009-2010гг.) на Полярном Урале были обнаружены проявления Ga-эпидота и алланита (табл. 1) (Varlamov et al, 2009). В 2011 – 2016 годах были синтезированы галлиевые эпидоты различного состава (твердый раствор эпидот-эпидот галлиевый в широком диапазоне составов) и «супергаллиевый» эпидот, в котором весь Al^{3+} и Fe^{3+} были полностью замещены на Ga^{3+}. Сперва были синтезированы стехиометричные эпидотовые стекола заданного состава, затем проведено 2 серии опытов по раскристаллизации полученных стекол – одна при температуре 500 ^{o}C и давлении 5 кбар, вторая – при T=600 ^{o}C и P= 4 кбар. Смена параметров синтеза была обусловлена тем, что в первом случае (как потом показали расчеты по программе TWQ) данные параметр отвечают зоне распада эпидота на гранат, магнетит и анортит. Именно ассоциация эпидота, магнетита, граната и магнетита была получена в продуктах этиой серии. Тем самым доказано, что галлий может входить в структуры силикатов и алюмосиликатов (Kovalskaya et al., 2015). Для всех составов были определены параметры элементарных ячеек (табл. 2). В серии опытов по синтезу эпидотов при T=600°C и P=4кбар среди побочных продуктов диагностирован анортит –Ga. Поэтому было принято решение изучить тройную систему твердых растворов альбит-Ga – анортит-Ga – КПШ–Ga. Впервые галлиевые полевые шпаты были получены Пентингаусом (Pentinghaus, 1980). Однако параметры синтеза отличались от примененных в данной работе. В данной работе синтез полевых шпатов осуществлялся по схожей с синтезом Ga – эпидотов схеме. Сначала при 1300 ^{o}C и атмосферном давлении получены гомогенные стекла соответствующего состава, пригодные для дальнейшей раскристаллизации.

Второй этап синтеза галлиевых полевых шпатов заключался в раскристаллизации полученных ранее стехиометричных стекол при T=600°C и P=2 кбар, длительность экспериментов составляла 10 суток. На данный момент синтезированы конечные члены твердых растворов – альбит-Ga, анортит-Ga и КПШ–Ga. В результате раскристаллизации получены тонкие игольчатые кристаллы полевых шпатов заданного состава (рис. 1 а,б,в).

Таблица 1. Составы природных Ga эпидотов и алланитов.

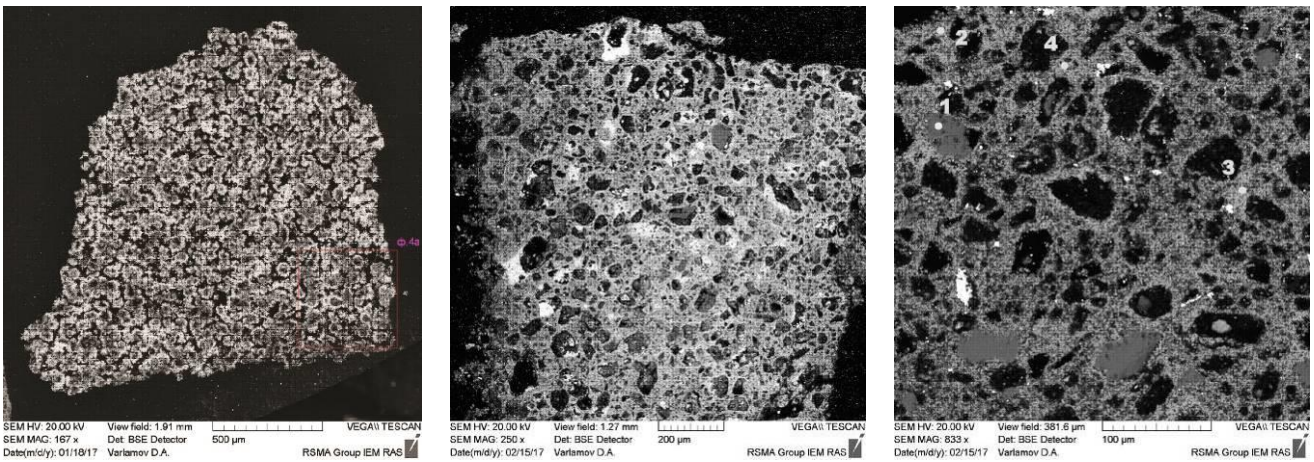
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	FeO*	MgO	MnO	Ga_2O_3	ΣREE
Зона «A» “Эпидот-(Ga)"	34.76	19.02	20.5	2.72	0.86	0.22	19.02	0.16
	34.84	18.91	20.98	3.70	1.20	0.38	18.06	0.11
	37.12	20.51	22.46	4.05	0.88	0.17	13.79	0.04
	36.29	20.68	21.78	4.24	1.57	0.33	11.59	0.10
Зона «B» Ga алланит-(Ce)	31.67	15.53	13.10	4.66	2.51	2.48	12.64	13.69
	34.80	18.81	17.01	7.05	0.95	1.10	10.20	9.60
	32.02	15.73	13.15	6.48	2.15	1.85	8.07	17.02
	33.91	18.64	15.36	10.92	2.10	0.78	4.48	9.87
Зона «C» алланит-(Ce) с низким Ga	33.78	18.46	15.70	12.39	1.86	0.69	2.14	11.81
	35.46	22.43	17.05	9.50	2.58	0.81	1.08	7.53
	36.79	17.43	11.61	10.66	2.12	0.69	0.08	17.19
	35.39	23.39	17.77	8.77	2.32	0.46	н.о.	8.59

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек галлиевых эпидотов различного состава.

	без Ga - Ep	0.5 ф.е. Ga	0.5 ф.е. Ga без затравки	0.75 ф.е. Ga	1 ф.е. Ga	Super-Ga
β (°)	115.4000	115.5443	115.5107	115.5689	116.1178	115.5421
a (Å)	8.8902	8.8947	8.8986	8.8942	8.9042	8.9043
b (Å)	5.6366	5.6648	5.6578	5.6636	5.571	5.6563
c (Å)	10.1600	10.204	10.1948	10.1978	10.2406	10.2166
V($Å^3$)	459.79	463.729	463.4264	463.389	456.113	464.2783

Таблица 3. Химический состав синтетических Ga-эпидотов.

	0.25 ф.е. Ga(a)	0.25 ф.е. Ga (b)	0.5 ф .е. Ga	0.75 ф .е. Ga	1 ф.е. Ga	Super-Ga
SiO_2	337.66	36.51	38.41	39.17	36.93	37.12
Al_2O_3	24.67	25.55	23.84	21.58	20.89	
CaO	21.15	22.6	20.72	21.37	22.98	21.18
Fe_2O_3	7.26	14.17	7.38	4.85	0.12	-
Ga_2O_3	8.86	0.65	8.66	12.28	19.00	41.23
Сумма	99.60	99.00	99.00	99.25	99.92	99.53



а б в

Рис.1. продукты опытов по синтезу галлиевых полевых шпатов: а-Ga-анортита, б – Ga-альбита и в – Ga –КПШ.

Таблица 4. Состав синтетических галлиевых полевых шпатов.

Вес. %	Ga-анортит	Ga-альбит	Ga-КПШ	Ф.е.	Ga-анортит	Ga-альбит	Ga-КПШ
SiO_2	34.32	57.68	55.78	Si^{4+}	2.05	2.93	2.98
Ga_2O_3	47.19	31.9	29.77	Ga^{3+}	1.85	1.04	1.01
CaO	17.95	0.0	0.0	Ca^{2+}	1.14	0	0
K_2O	0.02	0.00	14.78	K^+	0	0	1.01
Na_2O	0	10.41	0	Na^+	0	1.03	0
Сумма	99.49	99.99	100				

Выводы: в гидротермальных условиях синтезированы галлий-содержащие аналоги эпидота в ряду эпидот – эпидот- Ga и полевых шпатов – альбита, анортита и КПШ, в которых Ga^{3+} занимает позицию Al^{3+}. При дальнейших исследованиях этим же методом будут синтезированы промежуточные члены твердых растворов Ga-альбит – Ga-анортит и Ga-альбит – Ga-КПШ, определены параметры элементарных ячеек для полевых шпатов каждого состава.

ЛИТЕРАТУРА

H.Pentinghaus. Polymorphie in den fieldspatbildenden systemen: alkali- und erdalkali, bor-, aluminium-, gallium-, eisen-silikate und germfnate. Munster, 1980, 209p.

Varlamov D., Soboleva A. & Mayorova T. Galloepidote – New End-Member In Epidote Group // IMA-2010, 20th General Meeting of the Int.Miner.Assoc., 21–27 August, 2010, Budapest, Hungary, p.489

Ковальская Т.Н., Варламов Д.А., Котельников А.Р., Калинин Г.М. Синтез галлиевых аналогов природных минералов в системе Ca-Ga-Al-Fe-Si-O// Экспериментальная геохимия. 2014, т.2, №4, с. 380-383.

Ковальская Т.Н, Варламов Д.А., Котельников А.Р. , Калинин Г.М. Возможность вхождения галлия в структуру силикатов и алюмосиликатов. VIII Международный симпозиум "Минеральное разнообразие, исследование и сохранение", София, Болгария, 2015. Тезисы докладов. с. 48.

Ковальская Т.Н., Варламов Д.А., Котельников А.Р., Калинин Г.М. ПРОБЛЕМА СИНТЕЗА ГАЛЛИЙСОДЕРЖАЩИХ ЭПИДОТОВ В СИСТЕМЕ Ga-Ca-Fe-Al-Si-O-H2O.// Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2016 года (ВЕСЭМПГ-2016) с. 186-187.

МИНЕРАЛОГИЯ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ

ТАТЬЯНА П. КУЗНЕЦОВА

Центральный научно-исследовательский геологоразведочный институт Москва 117545, Варшавское шоссе, 129-1, E-mail okt46@mail.ru

Резюме. В Восточном Забайкалье известны два основных типа полиметаллических месторождений. Серебро-свинцово-цинковые месторождения типа SEDEX залегают в осадочных толщах венда-нижнего кембрия и являются представителями пирит-сфалерит-галенитовой рудной формации.. Золото-серебро-полиметаллические или колчеданно-полиметаллические месторождения типа VHMS залегают в мезозойских вулканогенно-осадочных образованиях. Рудовмещающей является средне-позднеюрская вулканогенно-кремнисто-терригенная формация. Рудные тела в обоих типах месторождений представлены стратифицированными и штокверковыми жильными зонами и характеризуются близким набором рудных и жильных минералов. Отмечается зависимость их минерального состава от локализации в конкретной фациальной зоне. Повышенная золотоносность ряда месторождений связана с близостью зон подводящих каналов и поздним привносом золота в ассоциации с турмалином.

Abstract. Two basic types of polymetallic deposits are known in the Eastern Zabaykalye. Silver-lead-zinc deposits of the SEDEX type occur in the sedimentary rocks of the Vendian-Lower Cambrian and are representatives of the pyrite-sphalerite-galena ore formation. Gold-silver-polymetallic or pyrite-polymetallic deposits of the VHMS type occur in the Mesozoic volcanic-sedimentary formations. The Medium-Late Jurassic volcanogenic-siliceous terrigenous formation is the ore-bearing one. Ore bodies in both types of deposits are represented by stratified and stockwork vein zones are characterized by a close set of ore, and vein minerals. The dependence of their mineral composition on localization in a specific facial zone is noted. The increased gold content of a number of deposits is associated with the proximity of the zones of feed channels and the late addition of gold in association with, tourmaline.

Восточное Забайкалье является одним из важнейших центров по развитию минерально-сырьевой базы России. В пределах региона локализованы полиметаллические и колчеданно-полиметаллические месторождения в вулканогенных ассоциациях юрского возраста (VHMS) и в осадочных толщах венда-нижнего кембрия (SEDEX).

Месторождения типа VHMS залегают в мезозойских вулканогенно-осадочных образованиях (Нойон-Тологой, Талман, Ново-Широкинское и др.). Согласно модели месторождений *Нойон-Тологойского типа*, рудовмещающей (возможно и рудогенерирующей) является средне-позднеюрская вулканогенно-кремнисто-терригенная геологическая формация. Соотношение в ее составе кремнисто-терригенных и вулканогенных отложений определяется, с одной стороны, близостью вулкано-аппаратов (субвулканических отложений – относящихся к жерловым фациям вулканизма), а с другой - самим характером и интенсивностью вулканической активности в пределах рудных полей и месторождений. Отложения формации относятся к четырем фациальным зонам: жерловой, прижерловой, промежуточной и удаленной. Рудные тела золото-серебро-полиметаллические или колчеданно-полиметаллические, представлены стратифицированными и штокверковыми зонами. Отмечается зависимость их минерального состава от локализации в конкретной фациальной зоне.

Месторождения типа SEDEX приурочены к вулканогенно-карбонатно-терригенной формации венда-нижнего кембрия Формация подразделяется на две субформации: нижнюю – углеродисто-карбонатно-терригенную (V), и верхнюю – углеродисто-терригенно-карбонатную ($Є_{1-2}$). Наиболее продуктивной для оруденения является углеродисто-терригенно-карбонатная субформация, сосредоточивающая в себе значительную долю запасов свинца и цинка региона. В составе субформации преобладают доломиты, доломитовые известняки и известняки с прослоями глинистых, мергелистых и углеродистых алевролитов. Типичными представителями месторождений типа SEDEX являются месторождения Нерчинско-Заводского рудного района (Михайловское, Благодатское, Воздвиженское и др.) которые можно рассматривать в качестве эталонных. Вмещающими оруденение породами на Михайловском месторождении являются слабо графитистые известняки и доломитизированные известняки,

переслаивающиеся со сланцами и алевролитами, а на Благодатском и Воздвиженском - доломиты и доломитизированные известняки с прослоями углисто-глинистых и кварцево-глинистых сланцев, иногда закарстованные карбонатные породы. По составу руды месторождения Нерчинско-Заводского района являются типичными серебро-свинцово-цинковыми.

Руды обоих типов месторождений характеризуются присутствием большого числа рудных и жильных минералов, что является следствием пестрого химического состава. Наряду с главными компонентами (свинец, цинк), они содержат значительную примесь мышьяка, бора, меди, олова и сурьмы, а из редких элементов – повышенные количества индия, кадмия и серебра, незначительную примесь висмута и теллура, а также переменные количества золота. В разные годы полиметаллические месторождения Восточного Забайкалья изучались многими исследователями (С.С.Смирнов 1955, 1961; К.Ф.Кузнецов и Г.М.Мейтув, 1967; М.Г.Добровольскаая и Т.Н.Шадлун, 1974 и др.), которые указали на стадийный характер формирования современного облика руд и их характерные особенности. Общий список минералов, встречающихся в рудных телах, включает более 60 наименований. Руды рассматриваемых месторождений имеют близкий набор рудных и жильных минералов и отличаются, главным образом, вариациями содержаний главных и второстепенных минералов, отражающимися в вариациях содержаний полезных компонентов. В частности, отмечаются месторождения как с преобладанием свинца над цинком (Акатуевское, Кадаинское и др.), так и цинка над свинцом (Ивановское, Савинское №5 и др.), а также с их примерно равными содержаниями (Воздвиженское, Благодатское и др.). Для рассматриваемых месторождений характерно присутствие более высоких, чем обычно в свинцово-цинковых рудах, содержаний сульфосолей свинца и серебра. В числе главных рудных минералов на всех месторождениях отмечаются пирит, галенит, сфалерит. В рудах Михайловского месторождения широкое развитие имеет также марказит, в рудах Воздвиженского – буланжерит и геокронит, в рудах Благодатского – арсенопирит и буланжерит, месторождения Нойон-Тологой – джемсонит, в метаморфизованных рудах – пирротин. В рудах Воздвиженского месторождения галенит и сфалерит преобладают над сульфидами железа, а пирит и арсенопирит широко распространены лишь на флангах рудных залежей. Высокие содержания пирита в рудах Благодатского месторождения коррелируются с появлением в составе рудовмещающих доломитов графитизированного углистого вещества.

К второстепенным и редким минералам относятся халькопирит, блеклая руда, касситерит, станнин, пирротин, бурнонит, буланжерит, геокронит, джемсонит, плагионит, антимонит, прустит, пираргирит, самородные золото, серебро, висмут. В единичных зернах встречаются менегинит, маухерит, галеновисмутит, макинавит, семсейит. В качестве минералогических редкостей установлены брейтгауптит, раммельсбергит, ульманит, калаверит, дискразит, тетрадимит, висмутин, теллуровисмутин В жильной матрице руд наиболее развиты марганцево-железистые карбонаты, кварц, кальцит, доломит, отмечаются также флюорит, серицит, хлорит, апатит, в метаморфизованных рудах – минералы соответствующих фаций. Специфично частое присутствие турмалина. Состав карбонатов зависит от состава вмещающих пород. В первую группу входят кальциты, развивающиеся по известнякам, во вторую – карбонаты манган-анкеритового ряда, развивающиеся по доломитам. С.С. Смирнов (1961) отмечал на месторождении Акатуй также ферродохрозит. В зоне окисления широко развиты окислы и гидроокислы железа и марганца, церуссит, плюмбоярозит, второстепенные и редко встречающиеся - англезит, каолин, скородит, пироморфит, биндгеймит, тальк, розазит, каламин, манганит, Перечисленные минералы образуют несколько парагенетических минеральных ассоциаций, отвечающих различным этапам и стадиям процесса рудообразования. В составе парагенезисов отмечаются фациальные изменения, выражающиеся в вариациях содержаний и состава сульфоантимонитов свинца и количественных соотношений главных рудных минералов. В целом, месторождения содержат высокие содержания серебра, а содержания золота распределены

неравномерно. Повышенная золотоносность ряда месторождений связана с близостью зон подводящих каналов и поздним привносом золота в ассоциации с шерловым турмалином.

Рудные залежи характеризуются разнообразными текстурами, в числе которых прожилковая, прожилково-вкрапленная, массивная, пятнистая, полосчатая, брекчиевая.. Наблюдаются все переходы от сплошных массивных или густовкрапленных руд с высоким содержанием сульфидов до убогих прожилково-вкрапленных. В рудах массивной текстуры отмечается неравномерное, пятнистое, линзовидное или вкрапленное распределение сфалерита среди агрегатов пирита, галенита среди пирита и сфалерита. В массивных пирит-марказитовых рудах Михайловского и Благодатского месторождений отмечаются своеобразные перистые текстуры. Их наличие связывается с преобразованием ранних пирротиновых руд пластинчатого строения и замещением их впоследствии пирит-марказитовыми агрегатами (Добровольская, 1989)

Преобладающая масса рудных агрегатов образовалась путем метасоматического замещения вмещающих пород или путем заполнения трещин, часто субпараллельных. В то же время, важной особенностью месторождений, на которую не обращали внимания предшественники, является наличие рудных агрегатов слоистой, а в зонах смятия – плойчатой текстуры, в которых обогащенные сульфидами слойки чередуются со слойками карбонатных пород или метапелитов (Рис.1-3).Сульфидные выделения в этих рудах представлены главным образом пиритом I с небольшой примесью галенита I и сфалерита I, характеризуются гранобластовыми структурами с реликтами колломорфного строения и не обнаруживают коррозионных взаимоотношений с породообразующими минералами.

Рис. 1. Месторождение Благодатское. Тонкозернистая колчеданно-полиметаллическая руда слоистой текстуры.

Рис. 2. Месторождение Воздвиженское – ритмично-слоистая с элементами градационной слоистости колчеданно-свинцово-цинковая руда.

Рис. 3. Месторождение Михайловское – метаморфизованная слоистая колчеданно-цинковая руда с элементами порфиробластической структуры.

Сульфидные слойки сложены разнозернистыми агрегатами неоднородного строения, в которых среди выделений мелкозернистого гранобластового пирита отмечаются участки, сложенные тонкодисперсными агрегатами пирита и глинистого материала. Кроме того, отмечаются срастания пирита с марказитом с реликтами тонкодисперсных, колломорфных и почковидных структур, а также отдельные изометричные зерна пирита с реликтами радиально-лучистого строения. (Рис. 4, 5). Кристаллический Пирит II, слагающий вместе с галенитом II и сфалеритом II основную массу руд, наблюдается в виде мономинеральных средне- и крупнозернистых скоплений гипидиоморфной структуры, а также образует тесные срастания с ассоциирующими рудными и жильными минералами. Идиоморфные или частично ограненные кристаллы пирита образуют скопления в полях сфалерита, а также интенсивно корродируются галенитом. Трещинки в раздробленных зернах пирита цементируются агрегатами сульфидного или кварц-карбонатного состава (6, 7). Пирит III наблюдается в ассоциации с поздним галенитом и сульфосолями. Образует скопления гипидиоморфной структуры, реже вкрапленность отдельных зерен, часто идиоморфных.

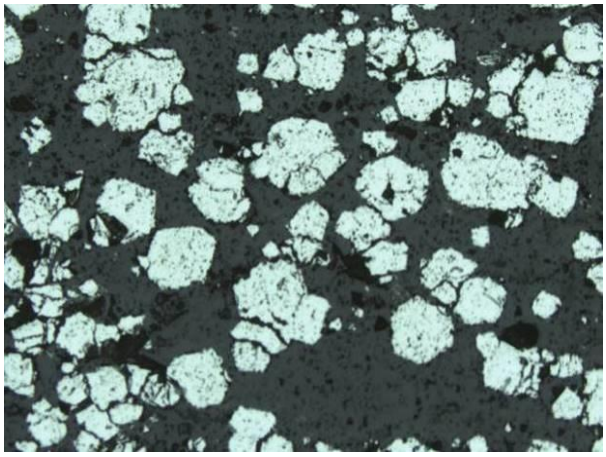


Рис. 4. Перекристаллизованные почки пирита с реликтами радиально-лучистого строения (полированный шлиф, ув. 60).

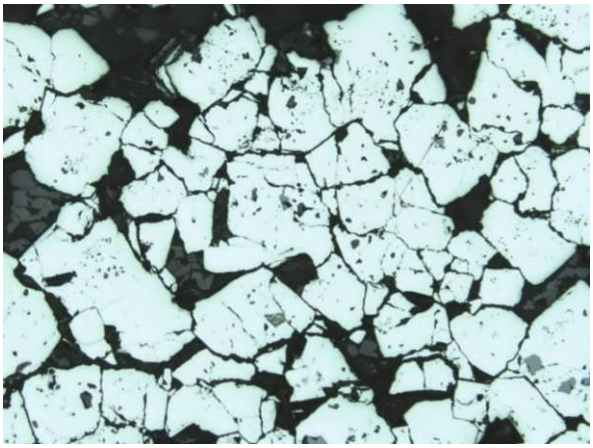


Рис. 5. Агрегат пирита гранобластовой структуры (белое) с включениями сфалерита (серое); полированный шлиф, ув. 60.

При помощи диагностического травления выявляются структуры первичного тонкодисперсного, часто зонального строения сульфидных агрегатов, а также структуры, свидетельствующие о преобразованиях сульфидов, которые можно наблюдать в агрегатах пирита и марказита. Начальные стадии изменений наблюдаются в агрегатах марказита, которые подверглись дроблению и частичной перекристаллизации. Здесь на фоне марказита тонкодисперсной структуры присутствуют более крупные гипидиоморфные зерна. Агрегат интенсивно разбит трещинами, вдоль трещин зерна укрупняются и приобретают кристаллографические очертания. Ближе к краю гнезда марказит также приобретает вид более массивных аллотриоморфных и гранобластовых выделений, интенсивно раздробленных. Здесь же присутствуют раздробленные зерна арсенопирита. Кроме того, в пирит-

марказитовых агрегатах из линз при травлении выявляется зональное строение по всей длине линзы. Иногда прожилки сложены скоплениями тонко- и среднезернистого, комковатого, аллотриоморфного марказита.

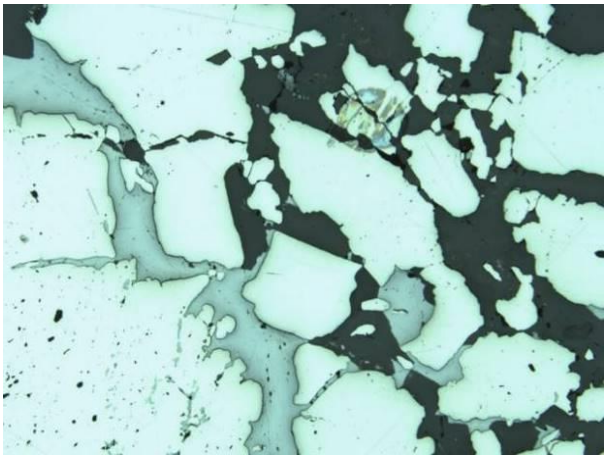


Рис. 6. Коррозионные структуры замещения пирита (белое) галенитом (светло--серое); полированный шлиф, ув.60.

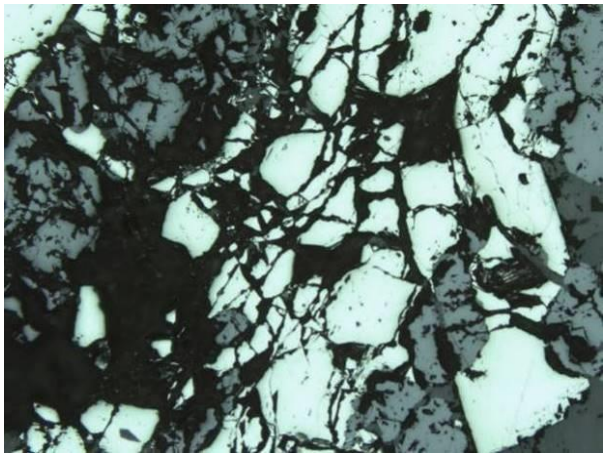


Рис. 7. Трещиноватые и раздробленные зерна пирита (белое) и сфалерита (серое) цементируются кварц-кальцитовым агрегатом; полированный шлиф, ув.60.

Промышленную ценность руд определяют галенит и сфалерит, которые, как правило, образуют скопления, образовавшиеся метасоматическим путем или в результате заполнения трещин. Очень редко отмечаются включения ранних галенита и сфалерита в виде реликтов среди агрегатов гранобластового пирита в слоистых рудах. Наибольшим распространением пользуются кристаллически-зернистые выделения галенита и высокожелезистого сфалерита второй генерации, в составе пирит-галенит-сфалеритовых руд массивной, вкрапленной или полосчатой текстуры. Интересно отметить, что выделения галенита и сфалерита часто обособлены друг от друга. Сфалерит кристаллизовался после выделения основной массы пирита, марказита и арсенопирита. Вместе с кварцем, карбонатами и галенитом цементирует зерна и агрегаты пирита, выполняет трещинки и пустоты в тонкозернистых пластинчатых агрегатах марказита. В то же время, в зонах деформаций раздробленные зерна сфалерита цементируются кварцем и карбонатами (Рис.8,9). Отдельные зерна сфалерита содержат эмульсионную вкрапленность халькопирита, иногда пирротина. Галенит представлен мелко- или среднезернистыми агрегатами зерен, которые замещают ранее образованные сульфиды, особенно часто пирит и сфалерит. Кроме того, галенит нередко заполняет серии мелких субпараллельных трещин во вмещающих породах. Галенит этой генерации наблюдается в виде крупнокристаллических, иногда гигантозернистых агрегатов с реликтовыми включениями сфалерита, пирита, арсенопирита.

В поздних прожилках сфалерит менее железистый, представлен среднезернистыми агрегатами, ассоциирующими с поздним галенитом и образующими прожилково-вкрапленные выделения в карбонатных породах. Прожилки сопровождаются анкеритизацией, доломитизацией и перекристаллизацией вмещающих пород. В массе пирит-сфалеритовых агрегатов наблюдаются галенит-буланжеритовые, галенит-геокронитовые, галенит-джемсонитовые линзы и прожилки. Часть зерен галенита содержат мелкие включения или прожилки буланжерита, бурнонита, блеклой руды, очень редко – аргентита, пираргирита и самородного серебра. Наблюдаются субграфические срастания галенита и блеклой руды, а также выделения миаргирита в галените в виде продуктов распада твердого раствора. Сноповидные агрегаты буланжерита наблюдались в ассоциации с марказитом и сфалеритом (Рис. 10) Во вмещающих породах отмечаются также полоски и скопления неправильной формы, сложенные мелкозернистыми агрегатами буланжерита.

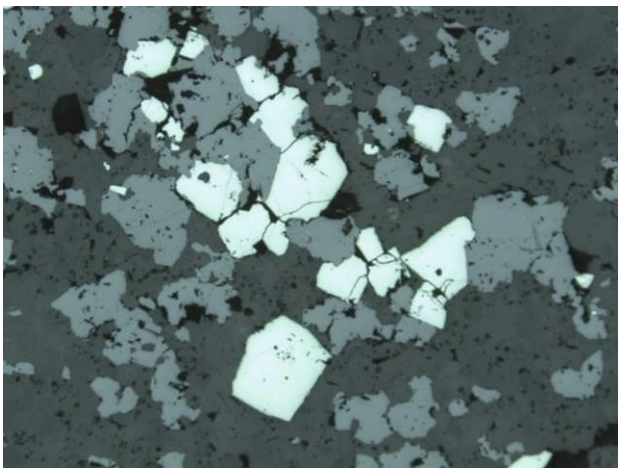


Рис. 8. Вкрапленность и гнезда сфалерита (серое) в ассоциации с пиритом (белое) в доломитах (полированный шлиф, ув.60).

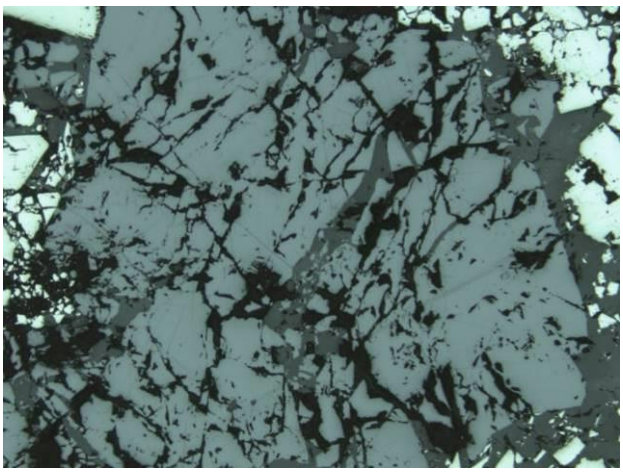
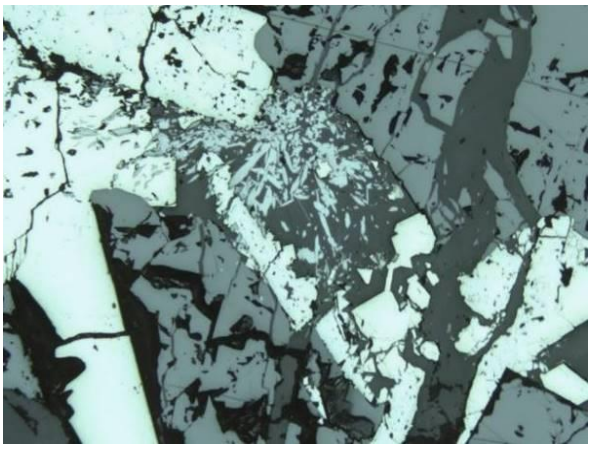
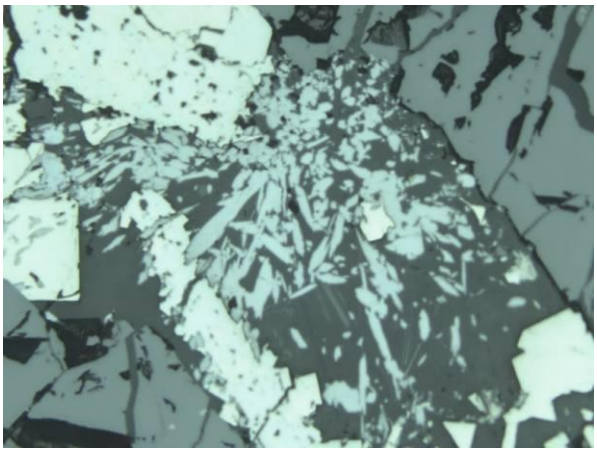


Рис. 9. Трещиноватое гнездо сфалерита (темно-серое) цементируется кварц-карбонатными прожилками (полированный шлиф, ув. 60).



а



б

Рис. 10. Сноповидные агрегаты буланжерита в ассоциации с марказитом (белое) и сфалеритом (серое). Полированный шлиф: а) ув. 60; б) ув. 80.

В ассоциации с галенитом, бурнонитом, блеклой рудой встречается также геокронит – наиболее богатый свинцом сульфоантимонит свинца. Образует зернистые агрегаты, сложенные изометричными зернами размером в десятые доли мм, в которых часто наблюдается двойниковое строение. По краям выделений геокронит разлагается на галенит и бурнонит или галенит и буланжерит вследствие распада твердого раствора.

На месторождениях наблюдается отчетливая вертикальная и горизонтальная зональность. В частности, богатые галенитовые, геокронитовые, буланжеритовые, иногда и сложные сульфоантимонитовые руды с неравномерным распределением галенита и сульфосолей развиты преимущественно на верхних горизонтах всех месторождений. На средних горизонтах наблюдаются руды сложного состава с несколько увеличенными содержаниями галенита и сфалерита. На нижних горизонтах преобладают руды с переменными содержаниями пирита и сфалерита. В целом отмечается увеличение содержаний пирита в рудах нижних горизонтов на всех месторождениях. В некоторых рудных телах наблюдается более сложное распределение сфалерита: сначала увеличение, затем уменьшение содержаний сфалерита от периферических частей таких рудных тел к центральным. По восстанию рудных тел последовательно сменяются интервалы, обогащенные марказитом, сфалеритом, галенитом, сульфосолями.

На всех изученных месторождениях выделяются два генетических типа рудных тел – стратиформный (стратифицированный) и штокверковый гидротермально-метасоматический зон поводящих каналов. Стратиформные рудные тела залегают согласно напластованию вмещающих пород в пологих палеовпадинах, приурочены к контактам известняков с

доломитами и углеродистыми алевролитами или контролируются межслоевыми тектоническими нарушениями. Месторождения рассматриваемого типа формировались синхронно с осадконакоплением. В то же время механизм формирования стратиформных или стратифицированных рудных тел мог быть принципиально различным. Комплекс факторов, в числе которых согласно залегание пластовых рудных залежей, данные изотопного анализа серы сульфидов, наличие слоистых и брекчиевых текстур, колломорфных и фрамбоидальных структур руд, подверженных совместно с вмещающими породами пликативным дислокациям, указывает на гидротермально-осадочный механизм их формирование (месторождения типа SEDEX). В то же время, наличие признаков эпигенетичности рудообразования – жильные, прожилковые, прожилково-вкрапленные текстуры, широко развитые на месторождениях, позволяет сделать вывод, что часть рудных тел было сформировано в субмаринных малоглубинных обстановках по модели придонного («subsee floor») отложения рудных залежей путем метасоматоза и выполнения полостей отслоения слабо литифицированных осадков (месторождения типа VHMS) Значительную роль в формировании современного облика месторождений играли постседиментационные преобразования руд в результате процессов диагенеза, эпигенеза и метаморфизма

ЛИТЕРАТУРА

М.Г.Добровольская. Свинцово-цинковое оруденение (рудные формации, минеральные парагенезисы, особенности рудообразования).Москва, Наука, 1989, 216 стр.

М.Г.Добровольская, Т.Н.Шадлун. Минеральные ассоциации и условия формирования свинцово-цинковых руд. Москва, Наука, 1974. 240 стр.

К.Ф.Кузнецов, Г.М.Мейтув. Геохимия редких элементов в свинцово-цинковых месторождениях Восточного Забайкалья. Москва, Наука, 1967, 246 стр.

С.С.Смирнов. Избранные труды. Москва, издательство АН СССР, 1955, 248 стр.

С.С.Смирнов. Полиметаллические месторождения и металлогения Восточного Забайкалья. Москва, издательство АН СССР, 1961, 507 стр.

Р.А.Торосян. Первичная зональность и геохимические особенности формирования Михайловского полиметаллического месторождения. Автореферат дисс. Канд. геол.-мин. Наук. Иркутск, 1970, 22 стр.

ВЛИЯНИЕ КВАРЦА НА РАСТВОРИМОСТЬ ПИРОХЛОРА ВО ФТОРИДНЫХ РАСТВОРАХ (T=550-850°C, P=1 КБАР)

[1]ВАЛЕНТИНА С. КОРЖИНСКАЯ, [1]А.Р. КОТЕЛЬНИКОВ, [2]З.А. КОТЕЛЬНИКОВА, [1]Н.И. СУК

1Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область,

2Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва e-mail: kotelnik@iem.ac.ru; vkor@iem.ac.ru

Резюме. Представлены экспериментальные результаты поведения природного пирохлора (Ca, Na)$_2$(Nb, Ta)$_2$O$_6$(O, OH, F) в растворах KF в присутствии кварца при T = 550º-850ºC, P = 1 кбар. Установлено, что при T = 550ºC и P = 1 кбар присутствие кварца существенно снижает содержание ниобия в растворе более, чем на 3 порядка. Исследование флюидных включений в кварце показало, что при условиях экспериментов протекают реакции высокотемпературного гидролиза KF, при этом происходит взаимодействие с кварцем с образованием фазы силикатного стекла (водного раствора-расплава). Эта фаза щелочного стекла является концентратором Nb (Nb_2O_5 до 16 мас.%). Коэффициент распределения Nb между стеклом и флюидом равен ≈500 (в пользу стекла). Показано, что фаза щелочного силикатного раствора-расплава может служить эффективным концентратором рудного компонента (Nb) на последних низкотемпературных стадиях кристаллизации редкометальных гранитов.

Abstract. The experimental results of natural pyrochlore (Ca, Na)$_2$(Nb, Ta)$_2$O$_6$(O, OH, F) behavior in KF solutions in quartz presence at 550-850°C, 1 kbar are presented. It has been estimated that at T=550°C and P=1 kbar quartz presence decreases Nb content in solution 3 orders of magnitude more. Investigation of fluid inclusions in quartz shows that in experiment condition the reactions of KF high temperature hydrolysis take place and phase of silicate glass (water solution-melt) forms as a result of interaction with quartz. This phase of alkaline glass is concentrator of Nb (Nb_2O_5 up to 16 wt %). Partition coefficient of Nb between glass and fluid is about 500 in favor of the glass. It has been shown that phase of alkaline solution-melt can be effective concentrator of ore component (Nb) at last low temperature stages of rare metal granites crystallization.

Для оценки влияния силикатного вещества на растворимость пирохлора (Ca, Na)$_2$(Nb, Ta)$_2$O$_6$(O, OH, F) были поставлены специальные эксперименты с кварцем, а в ряде опытов с гранитным расплавом, и без кварца. Опыты длительностью 7-15 суток проводили при 550, 650 и 850ºC и давлении 50 – 100 МПа в растворах LiF, NaF и KF на гидротермальных установках с внешним нагревом и холодным затвором и на установке высокого газового давления (Котельников и др., 2017). Точность регулировки температуры составляла ±5ºC; давления ±50 бар. В качестве стартовых материалов использовали природные кварц и природный пирохлор, имеющий состав $(Na_{0.92}Ca_{0.95}Sr_{0.06})_{1.93}(Ti_{0.04}Nb_{2.02})_{2.06}O_6[F_{1.02}(OH)_{0.18}]_{1.20}$ в пересчете на 4 катиона с учетом баланса зарядов.

Для оценки фазового состояния флюида применяли метод синтетических флюидных включений в кварце (Котельникова, Котельников, 2014, 2017). Закалочный раствор осле опыта анализировали ICP/MS и ICP/AES методами на ряд элементов: Nb, Ta, Na, Ca, Mn, Fe, Ti и др. Твердая навеска анализировалась на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega II XMU (Tescan, Чехия), оснащенном системой для рентгеноспектрального микро-анализа INCA Energy 450, с энергодисперсионным (INCAx-sight) рентгеновским спектрометром (Oxford Instruments, Англия) и программной платформой INCA Energy+, и рентгенофазовым методом.

Фазовое состояние флюида.

Опыты с растворами LiF (концентрация 0.08 m). При давлении 1 kbar и температурах 550, 650ºC флюид находился в гетерогенном состоянии: в образцах встречены двухфазные газ+жидкость (Г+Ж) и трехфазные газ+жидкость+кристалл (Г+Ж+К) включения. Двухфазные включения гомогенизируются в жидкость. В трехфазных включениях при нагревании образуется еще одна жидкая фаза, скапливающаяся вокруг газового пузырька, что свидетельствует о том, что плотность ее ниже, чем у остаточной жидкости.

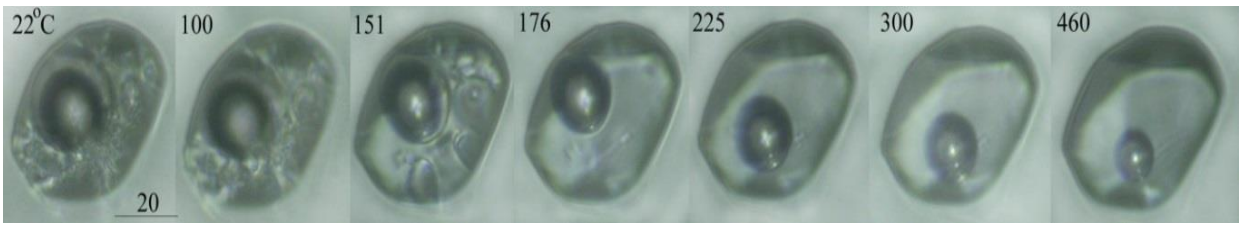


Рис. 1. Фазовые превращения во включениях (Г+Ж$_1$+Ж$_2$+К), синтезированные из раствора KF при 550°C и давлении 1 кбар.
Fig. 1. Phase transformation in inclusions (G+L1+L2+C) synthesized from KF solution at 550°C and 1kbar.

Опыты с раствором NaF (концентрация 1m). В отличие от растворов LiF при давлениях 50 и 1 кбар и температуре 550°C флюид находился в гомогенном состоянии: обнаружены только двухфазные Г+Ж включения. При повышении температуры до 650°C взаимодействие флюида с твердыми фазами привело к осаждению небольшого количества твердых фаз. Ход гомогенизации двухфазных включений свидетельствует о приближении параметров опыта к критической точке системы.

Опыты с раствором KF (концентрация 0.5 и 1m). При 550°C и 1 кбар в случае исходной концентрации раствора 2.9 мас.% (0.5m) флюид гомогенен: встречены только Г+Ж включения. Если при тех же P-T условиях концентрация исходного раствора повышается до 1m (5.8 мас.%), то флюид гетерогенизируется, о чем свидетельствует образование разнотипных включений. Многофазное включение (рис. 1) показано при разных температурах; гомогенизация при нагревании до 500°C не достигнута, хотя все кристаллы (К) растворились, и газовый пузырек (Г) существенно уменьшился. Наряду с (Г+Ж$_1$+Ж$_2$+К) включениями, встречаются включения (Г+Ж), что свидетельствует о негомогенности флюида.

Растворимость пирохлора.

Экспериментально установлено, что при T = 550°C присутствие кварца существенно снижает содержание Nb в растворах KF (более чем на 3 порядка) (Коржинская, 2012). Для температур 650° и 850°C наличие кварца в системе увеличивает равновесное содержание Nb в растворе на порядок: при 650°C содержание ниобия в растворе 1 m KF составляет без присутствия кварца – $2.91*10^{-5}$, а с кварцем – $1.59*10^{-4}$ моль/кг H_2O; при 850°C содержание Nb составляет без кварца - $2.38*10^{-4}$, а с кварцем (или с гранитным расплавом) – $2.39*10^{-3}$ моль/кг H_2O (рис. 2). Измерение pH растворов до и после опытов показало, что для 550°C исходный раствор 1m KF после опыта подщелачивается, что снижает растворимость пирохлора; для 650°C – pH смещается в кислую область, но всего на полпорядка (табл. 1); для 850°C – pH после опыта сдвигается в кислую область существенно: (pH д/о = 7.32, а pH п/о = 1.901). Можно предположить, что за счет флюидно-магматического взаимодействия при T=850°C существенно увеличивается концентрация HF во флюиде (рис. 2, 3).

Исследование синтетических флюидных включений в кварце (Котельникова, Котельников, 2017) показало, что при условиях опытов протекают реакции высокотемпературного гидролиза KF: $KF+H_2O=KOH\downarrow+HF\uparrow$, при этом происходит взаимодействие с кварцем по реакции: $SiO_2+2KOH=K_2SiO_3+H_2O$ с образованием фазы силикатного стекла (водного раствора-расплава). Фазовый состав продуктов опытов по изучению растворимости пирохлора в присутствии кварца (гранита) приведен в табл.1.

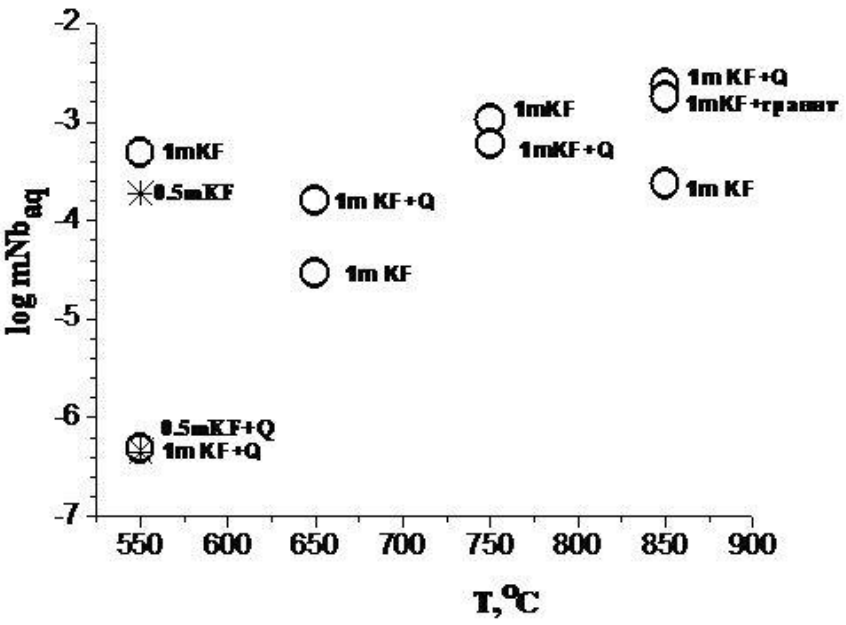


Рис. 2. Растворимость пирохлора в растворах 0.5 и 1M KF при 550, 650 и 850°C и P=1 кбар (в присутствии кварца и без него)

Fig. 2. Pyrochlore solubility in the solutions 0.5 and 1M KF at 550°, 650° and 850°C and P = 1 kbar (in the presence of quartz and without it).

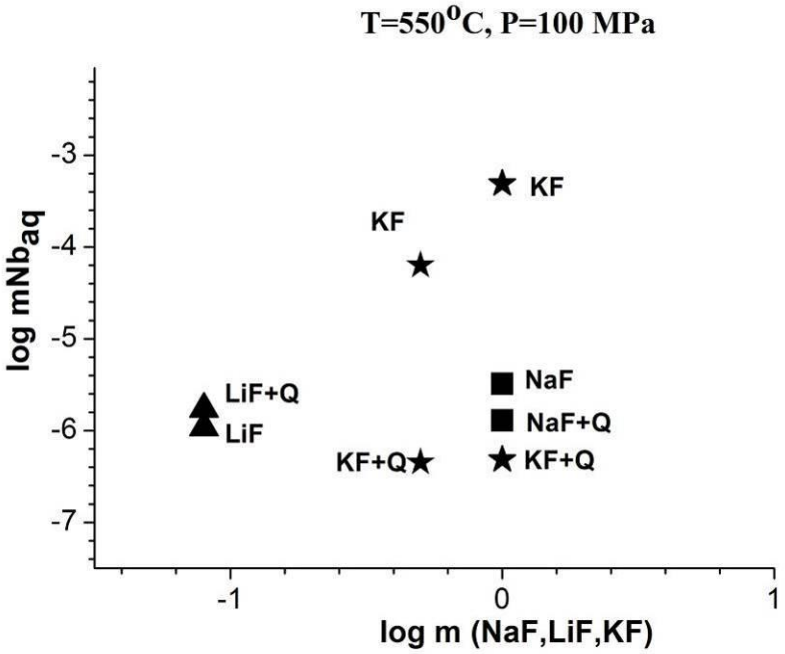


Рис. 3. Растворимость пирохлора в растворах 0.08M LiF; 0.5 и 1M NaF; 0.5 и 1M KF при 550°C и P=1 кбар (в присутствии кварца и без него).

Fig. 3. Pyrochlore solubility in the solutions 0.08M LiF; 1M NaF; 0.5 and 1M KF at 550°C and P = 1 kbar (in the presence of quartz and without it).

В экспериментах при 650 и 850ºС и давлении 100 МПа (в растворе 1m KF) получена фаза щелочного силикатного стекла (рис. 4), которая является концентратором

Таблица 1. Фазовые отношения в опытах по растворимости пирохлора в присутствии кварца (гранита) при P = 1 кбар.

Tabl. 1. Phase relationships in the runs on pyrochlore solubility in the presence of quartz (granite) at P = 1 kbar.

T,ºC	Исходная загрузка	Раствор	pH до опыта	pH после опыта	Продукты опытов
550	Qz(крист.)+ Pchl[1)]	1M KF	7.3	8.2	Qz + Pchl + fluid
550	Qz(крист.)+ Pchl[1)]	0.5M KF	6.7	7.5	Qz + Pchl + fluid
650	Qz(крист.)+ Pchl[1)]	1M KF	7.3	6.9	Qz+Pchl+Sil.glass+fluid
850	Qz(крист.)+ Pchl[1)]	1M KF	7.3	1.9	Pchl+Sil.glass+fluid+ph.A
850	Гранит + Qz(крист.)+ Pchl[1)]	1M KF	7.5	6.1	Sil.glass+Pchl+fluid

фазы: Pchl – пирохлор; Qz – кварц; Sil.glass – силикатное стекло; fluid – флюид; ph.A – $KNbSi_2O_7$.

[1)] phases: Pchl – pyrochlore; Qz – quartz; Sil.glass – silikat. glass; ph.A – $KNbSi_2O_7$.

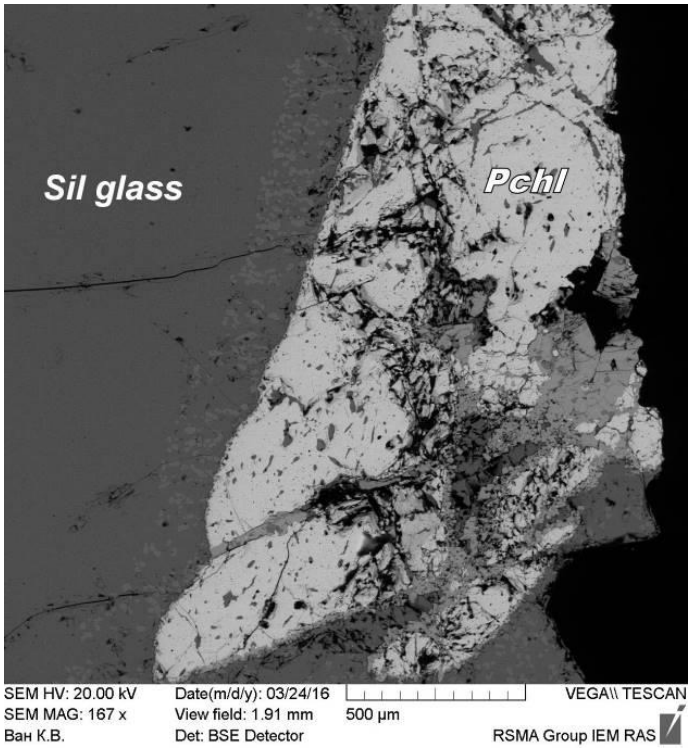


Рис. 4. Фаза щелочного силикатного стекла, полученная при T = 850ºС, P = 1 кбар. Pchl – пирохлор, Sil glass – силикатное стекло. BSE image.

Fig. 4. Phase of alkaline silicate glass obtained at T=850ºC, P= 1 kbar. BSE image.

Таблица 2. Состав фаз в опытах по растворимости пирохлора в присутствии силикатной фазы.
Tabl. 2. A composition of phases in the runs on pyrochlore solubility in the presence of the silicate phase.

Оксид	850ºC, 100 МПа, 1M KF (Pchl+Qz)			850ºC, 100 МПа, 1M KF (Pchl+Qz+гранит)			650ºC, 100 МПа, 1M KF (Pchl+Qz)	
	Pchl	Sil.glass	Ph.A.	Pchl	Sil.glass	Ph.A.	Pchl	Sil.glass
F	5.46	2.16	-	5.41	3.02	-	4.82	0.98
Na_2O	6.90	1.28	-	7.66	2.81	-	7.55	0.36
Al_2O_3	-	-	-	-	10.13	-	-	-
SiO_2	-	57.75	39.05	-	55.18	38.90	-	71.35
K_2O	1.75	14.18	16.04	-	15.53	15.93	1.20	10.69
CaO	14.76	0.21	-	13.84	0.87	-	15.28	-
TiO_2	1.15	0.14	-	1.26	-	-	0.40	0.26
SrO	1.47	1.19	-	-	-	-	-	-
Nb_2O_5	71.74	15.78	44.62	69.94	6.02	45.52	72.11	8.16
Σ	103.23	92.70	99.71	99.21	93.56		101.36	91.80
Σ(2F=O)	100.07	91.45	-	97.13	92.33	-	99.34	91.39

Ph.A – пересчет на 4 катиона с поправкой на 7 атомов (O): $K_{1.023}Nb_{1.023}Si_{1.967}O_7$.
(кристаллохимическая формула фазы A отвечает минералу риппиту: $K_2(Nb,Ti)_2Si_4O_{12}O(O,F)$ (Doroshkevich et al., 2016).
Ph.A – a recalculation for 4 cations with the correction of 7 atoms (O): $K_{1.023}Nb_{1.023}Si_{1.967}O_7$.
(crystallochemical formula of phase A correspons to mineral rippite: $K_2(Nb,Ti)_2Si_4O_{12}O(O,F)$ (Doroshkevich et al., 2016).

Nb до 16 мас.% Nb_2O_5. Коэффициент распределения Nb между стеклом и флюидом равен ≈500 (в пользу стекла). Состав фаз приведен в табл. 2. Показано, что фаза щелочного силикатного раствора-расплава может служить эффективным концентратором рудного компонента (Nb) на последних низкотемпературных стадиях кристаллизации редкометальных гранитов.

На основании полученных экспериментальных данных по фазовым равновесиям и распределения ниобия можно наметить приблизительную схему Nb-рудогенеза при кристаллизации щелочного интрузива. Начальные условия: обогащенный F щелочной магматический расплав с агпаитностью (K_{agp}≥1) и насыщением флюидом около 8 мас.%, основная соль во флюиде KF. Содержание Nb порядка 10-30 г/т. Исходные ТР-параметры (приблизительно): T = 900°C; P=4 кбар (глубина ~15 км). Процесс идет с подъемом расплава вверх – при одновременном снижении ТР–параметров. Конечные ТР-параметры: T=650°C; P≤1 кбар (глубина ~≤0.5 км). Можно наметить следующие стадии:

(1) T=900°C; P=4 кбар. Подъем гомогенного силикатного расплава, обогащенного F, K, Nb с флюидом в субнасыщенном состоянии. Рудные элементы присутствуют в расплаве.

(2) T=900→800°C; P=4→2.5 кбар. Отделение части флюида от расплава («ретроградное кипение»); отделяющийся флюид при таких ТР-параметрах является гомогенным. Рудные элементы (Nb) преимущественно концентрируютя в расплаве (относительно флюида). Начало кристаллизации главных породообразующих минералов; в зависимости от состава расплава это могут быть кварц, или полевой шпат, или нефелин. Остаточный расплав и флюид обогащаются некогерентными компонентами (F, Nb, H_2O и др.). Флюид, содержащий KF, испытывает гидролиз по схеме: $KF + H_2O \rightarrow HF\uparrow + KOH$. При этом по правилу Д.С. Коржинского (1982), щелочной компонент распределяется в расплав, а кислотный (HF) – обогащает флюидную фазу.

(3) T=800→700°C; P=2.5→1 кбар. Кристаллизация как породообразующих, так и рудных минералов (в условиях избыточности флюида кристаллизуется пирохлор). Происходит гетерогенизация флюида на паровую и жидкую фазы. При этом идет резкое обогащение жидкой фазы флюида щелочными компонентами (Na, K), а также такими главными элементами как Si и Al, по реакциям: $KF + H_2O \rightarrow HF\uparrow + KOH$; $2KOH + SiO_2 \rightarrow$

$K_2SiO_3 + H_2O$ («тяжелый флюид»). При этом образуется высоко щелочной раствор-расплав, который взаимодействует с остаточным расплавом, образуя единый раствор-расплав (Коротаев, Кравчук, 1985). Этот высоко щелочной раствор-расплав концентрирует в себе рудные элементы. По данным наших опытов, содержание Nb_2O_5 может достигать 16 мас.% (табл. 2), то есть происходит накопление рудных элементов в фазе остаточного расплава. Этот расплав может отжиматься по трещинам от основной массы кристаллизующегося интрузива.

4) T=≤700°C; P=≤1 кбар. Полная кристаллизация интрузива (включая высокощелочную силикатную фазу остаточного раствор-расплава). Под воздействием остаточного флюида осуществляется вынос щелочных элементов (Na, K) и кристаллизация рудных минералов (пирохлора, риппита) из остаточного раствор-расплава.

Выводы

Проведенные экспериментальные исследования показали значительное влияние присутствия силикатного вещества (кварца) на растворимость пирохлора в водных растворах фторидов щелочных металлов в гидротермальных условиях. Методом синтетических флюидных включений в кварце изучен фазовый состав флюида при параметрах опытов. Показано, что при температуре 650°C и выше образуется фаза силикатного расплава (за счет гидролиза фтористого калия), которая концентрирует в себе ниобий (до 16 мас.% Nb_2O_5) и может служить фазой – концентратором рудных элементов при образовании тантало-ниобиевых месторождений.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 15-05-03393-а.

ЛИТЕРАТУРА

Коржинская В.С. Влияние физико-химических условий на растворимость пирохлора во фторидных растворах при T = 300-550оС и P = 500 – 1000 бар. Вестник ОНЗ РАН, 4, NZ9001, 2012 (doi: 10.2205/2012NZ_ASEMPG,2012).

Коржинский Д.С. Теория метасоматической зональности. М.: Наука. 1982. 104 с.

Коротаев М.Ю., Кравчук К.Г. Гетерофазность гидротермальных растворов в условиях эндогенного минералообразования. Препринт ИЭМ АН СССР № 297-9957. Черноголовка. 1985. 62 с.

Котельников А.Р., Коржинская В.С., Котельникова З.А., Сук Н.И. Растворимость пирохлора во фторидных растворах при T = 550-850ОС, P = 1кбар в присутствии силикатного вещества. В сб.: Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2017) Москва, 18–19 апреля 2017 г. С. 124-127.

Котельникова З.А., Котельников А.Р. Первые результаты изучения KF-содержащих флюидов методом синтетических флюидных включений. Доклады Академии наук. 2014. Т. 459. № 6. С.

Котельникова З.А., Котельников А.Р. Флюидная несмесимость в системах вода–соль–кварц. В сб.: Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2017) Москва, 18–19 апреля 2017 г. С. 128-131.

Doroshkevich A.G., A.G. Sharygin V.V., Seryotkin Y.V., Karmanov N.S., Belogub E.V., Moroz T.N., Nigmatulina E.N., Eliseev A.P., Vedenyapin V.N. and Kupriyanov I.N. Rippite, IMA 2016-025. CNMNC Newsletter №.32, August 2016, p. 919. Mineralogical Magazine, 2016. V. 80. P. 915-922.

ПАРАГЕНЕЗИС КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ С ХАЛЬКОФИЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ В МЕТАСОМАТИТАХ ПЕЛАГОНИЙСКОГО МАССИВА, МАКЕДОНИЯ

ВЕРА Н. ЕРМОЛАЕВА[1,2], Н.В. ЧУКАНОВ[3], С. ЯНЧЕВ[4], К.В. ВАН[1]

[1]Институт экспериментальной минералогии, РАН, Черноголовка; [2]Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, РАН, Москва, cvera@mail.ru [3]Институт проблем химической физики, РАН, Черноголовка, chukanov@icp.ac.ru [4]Факультет технологии и металлургии, Университет Святых Кирилла и Мефодия, Македония, sijan42@hotmail.com

Резюме. Получены новые данные о специфической метасоматической ассоциации оксидных минералов, содержащих халькофильные элементы, из метасоматических пород орогенной зоны «Смешанной серии» метаморфического комплекса, расположенного в Пелагонийском массиве, Македония. Основываясь на соотношениях минеральных фаз, выявлен следующий порядок последовательности образования минералов: цинкохромит + циркон + Zn-содержащий тальк + барит □ франклинит + гетеролит □□□ганит □ ромеит + альмейдаит □ Fe^{3+}-аналог цинкохёгбомита □□ феррикоронадит + Mn-аналог плюмбоферрита. В процессе метасоматического преобразования в высокоокислительных условиях последовательный привнос Zn, Al, Sb и Pb привел к формированию цинковых шпинелидов (в том числе ганита, замещающего франклинит и гетеролит), Sb-содержащего железного аналога цинкохёгбомита (эпитаксия на цинковых шпинелидах) и феррикоронадита (поздние гидротермальные прожилки). Привнос As происходил в 2 этапа.

Abstract. New data are obtained on specific metasomatic associations of oxide minerals bearing chalcophile elements from metasomatic rocks of the orogenic zone related to the “Mixed series” metamorphic complex situated in the Pelagonian massif, Republic of Macedonia. Based on phase relations, the order of mineral formation is as follows: zincochromite + zircon + Zn-bearing talc + barite → franklinite + hetaerolite → gahnite → roméite + almeidaite → Fe^{3+}-analogue of zincohögbomite → ferricoronadite + presumed Mn-analogue of plumboferrite. In the course of the metasomatic process occurring under highly oxidizing conditions, successive supply of Zn, Al, Sb and Pb resulted in the formation of Zn-spinels (including gahnite forming pseudomorphs after franklinite and hetaerolite), Sb-bearing Fe-analogue of zincohögbomite (epitaxy on Zn-spinels), and ferricoronadite (late hydrothermal veinlets). Supply of As occurred in two stages.

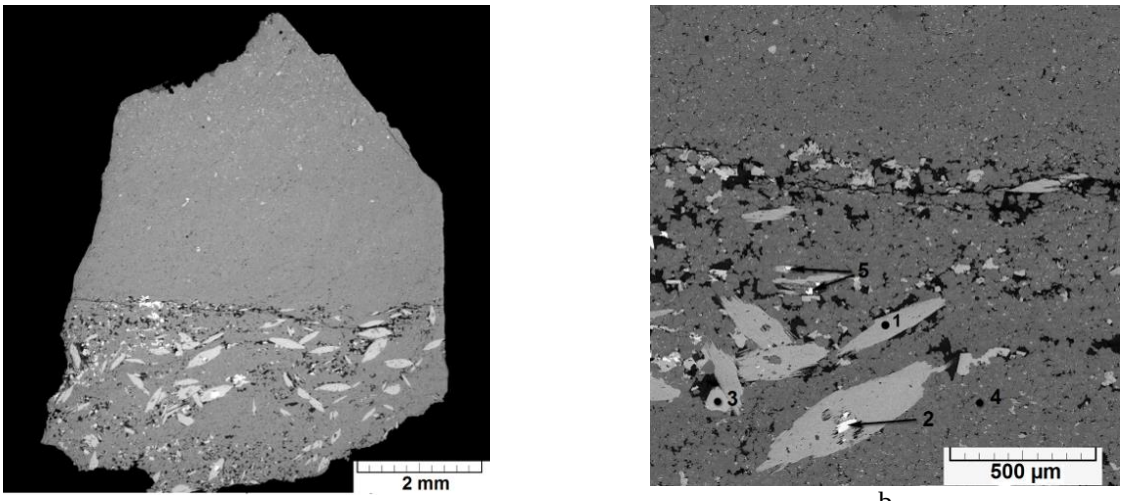
Метасоматические породы, формирующие экзоконтактовые ореолы вокруг раннепалеозойской метариолитовой формации метаморфического комплекса, характеризуются высокими концентрациями халькофильных элементов (S, As, Sb, Zn, Pb), концентрирующихся в виде породообразующих минералов (барит, обогащенный Zn флогопит, Zn-содержащие клинопироксены, Zn-содержащие щелочные амфиболы и триоктаэдрические слюды, Zn-содержащий спессартин, Zn-шпинелиды) и акцессорных компонентов (нежиловит, ринманит, Zn-содержащий браунит, тилазит, члены групп хёгбомита, эпидота, ромеита, апатита и т.д.). Среди акцессорных минералов орогенной зоны «Смешанной серии» метаморфического комплекса Пелагонийского массива встречаются чрезвычайно редкие, а также новые и потенциально новые минеральные виды, такие, как альмейдаит, пьемонтит-(Pb), нежиловит, феррикоронадит, плюмбобетафит, Sb- и Fe^{3+}-аналоги цинкохёгбомита и другие (Barić, Ivanov, 1960; Stojanov, 1960, 1967–1968; Ivanov, Jančev 1976; Chukanov *et al*., 2015). Этот парагенезис, отличающийся большим разнообразием, очевидно, отражает необычные условия минералообразования. Постмагматические флюиды, связанные с метариолитами, рассматриваются в качестве возможного источника ряда специфических рудных и редких элементов (Pb, Zn, Sb, As, Cu, Ba, *REE* и т.д.) в контактово-метасоматических породах (Jančev, 1998). Специфическая Zn-шпинелидная минерализация, представленная тонкозернистыми агрегатами ганита, франклинита и гетеролита, обычно приурочена к доломитовым мраморам и баритовым сланцам (Baric, 1960; Baric, Ivanov 1960; Chukanov *et al*., 2015).

В настоящей работе изучена преимущественно оксидная (почти без силикатов) минеральная ассоциация, характеризующаяся экстремально высокими концентрациями Zn и Pb и существенной (но подчиненной) ролью Sb и As, выявленная на участке, расположенном около 15 км на северо-запад от деревни Нежилово и около 40 км к юго-западу от г. Велес, республика Македония (41°41'10" С, 21°25'41" В). Материал, описанный в данной статье, был собран в долине р. Бабуна, в основании холма Калугери. Предположительно, он происходит

из доломитовых мраморов (частично замещенных баритом в результате метасоматических процессов), выходящих на дневную поверхность на высотах от 1070 до 1090 м над уровнем моря. Основные минералы породы представлены ганитом, фраклинитом и гетеролитом. Порода сечется гидротермальными прожилками до 8 мм толщиной, сложенными комплексом оксидных минералов с преобладанием феррикоронадита.

Исследование состава образцов проводилось методом рентгеноспектрального микроанализа с применением растрового электронного микроскопа Tescan Vega-II XMU (режим EDS, 20 кВ, 400 пА) и использованием системы регистрации рентгеновского излучения и расчета состава образца INCA Energy 450. Диаметр электронного пучка составил 157-180 нм (для анализа химического состава) и 60 нм (для получения изображений). Диаметр зоны возбуждения – не более 5 мкм. Время накопления сигнала составляло 100 секунд. Расстояние от образца до детектора – 25 мм. В качестве стандартов использовались: MgF_2 на F, альбит на Na, MgO на Mg, Al_2O_3 на Al, SiO_2 на Si, $LaPO_4$ на P, FeS_2 на S, санидин на K, волластонит на Ca, InAs на As, SrF_2 на Sr, BaF_2 на Ba, $LaPO_4$ на La, $CePO_4$ на Ce, $PrPO_4$ на Pr, $NdPO_4$ на Nd, PbTe на Pb, UO_2 на U; Ti, Cr, Mn, Fe, Zn, Y, Zr, Nb и Sb на соответствующие элементы.

В составе Zn-оксидной руды отчетливо различаются две зоны с резкой границей между ними (рис. 1). Одна из них (**шпинелидная зона**, представленная в верхней части рисунка 1) состоит главным образом из тонкозернистого агрегата ганита с подчиненным количеством франклинита и гетеролита. Другая – **шпинелид-хёгбомитовая зона**, представленная в нижней части рисунка 1 – обогащена минералом группы хёгбомита, образующим эпитаксические срастания с цинковыми шпинелидами. Обе зоны секутся поздними прожилками, содержащими феррикоронадит в качестве главного компонента.



a b

Рис. 1. Zn-оксидная руда (участок с границей между шпинелидной и шпинелид-цинкохёгбомитовой зонами): a – общий вид; b – увеличенный фрагмент. 1 – цинковелесит, 2 – феррикоронадит, 3 – гетеролит, 4 – ганит, 5 – ромеит. В обратно-рассеянных электронах.

Fig. 1. Zn-oxide rock near the border between spinellide and spinellide-zincohögbomite zones: a – general view and b – an enlarged fragment. 1 - zincovelesite, 2 – ferricoronadite, 3 – hetaerolite, 4 – gahnite, 5 – roméite. BSE image.

Химический состав главных и акцессорных минералов руды приведен в таблицах 1 и 2. Ганит типичного состава $(Zn_{1.01}Mg_{0.01})_{\sum 1.02}(Al_{1.75}Mn_{0.12}Fe_{0.11})_{\sum 1.98}O_{3.99}$ (ан. 1 в табл. 1) является преобладающим минералом шпинелидной зоны. Остальные минералы этой зоны представлены франклинитом $(Zn_{1.08}Mg_{0.02})_{\sum 1.10}(Fe_{1.10}Mn_{0.55}Al_{0.24}Ti_{0.01})_{\sum 1.90}O_{3.96}$ и гетеролитом $(Zn_{0.99}Mn_{0.01})_{\sum 1.00}(Mn_{1.73}Fe_{0.22}Al_{0.05})_{\sum 2.00}O_4$. As-содержащий фторапатит $(Ca_{4.93}Sr_{0.05}Na_{0.03}Pb_{0.01})_{\sum 5.02}(P_{2.12}As_{0.86}Si_{0.02})_{\sum 3.00}O_{12.06}F_{0.87}$, ромеит $(Ca_{1.30}Ce_{0.49}Na_{0.05}Pb_{0.03}Sr_{0.02}Ba_{0.01}La_{0.01}U_{0.01})_{\sum 1.92}(Sb_{0.97}Ti_{0.91}Mn_{0.07}Fe_{0.04}Al_{0.01})_{\sum 2.00}O_6[(OH)_{0.84}O_{0.16}]_{1.00}$,

Zn-содержащий тальк $Sr_{0.02}K_{0.01}(Mg_{2.51}Zn_{0.39}Mn_{0.01}Al_{0.01})_{\sum 2.92}(Si_{4.00}O_{10})(OH)_2$, альмейдаит $(Pb_{0.98}Ce_{0.15})_{\sum 1.13}(Zn_{1.92}Mg_{0.08})_{\sum 2.00}(Mn^{2+}{}_{0.54}Zn_{0.38}Y_{0.08})_{\sum 1.00}[Ti_{12.07}Fe^{3+}{}_{3.66}(Mn^{3+},Mn^{4+})_{1.69}Zr_{0.20}Al_{0.13}Sb_{0.09}Nb_{0.03}]_{\sum 17.87}(O,OH)_{38}$,

предполагаемый марганцевый аналог плюмбоферрита $Pb_{1.79}[(Mn^{3+},Mn^{4+})_{3.66}Fe_{2.61}Ti_{2.53}Zn_{1.99}Al_{0.18}Sb_{0.03}]_{\sum 11.00}O_{19-x}$,

цинкохромит $Zn_{1.00}(Cr_{1.45}Al_{0.47}Fe_{0.05}Mn_{0.03})_{\sum 2.00}O_4$, циркон $(Zr_{1.01}Ti_{0.01})_{\sum 1.02}Si_{1.00}O_{4.04}$, феррикоронадит $(Pb_{1.06}Ba_{0.35})_{\sum 1.41}[(Mn^{4+},Mn^{3+})_{5.94}Fe^{3+}{}_{1.36}Ti_{0.44}Zn_{0.17}Al_{0.08}Mg_{0.01}]_{\sum 8.00}O_{15}(OH,O)$, кварц и барит присутствуют в виде акцессорных компонентов.

Таблица 1. Химический состав главных и некоторых акцессорных минералов Zn-оксидной руды (вес.%).

Table 1. Representative compositional data for rock-forming and some accessory minerals from the Zn-oxide rock (wt%).

Минерал	Ганит	Франк-линит	Цинко-велесит	Гетеро-лит	Феррикоронадит[1]	Цинко-хромит[2]
	1	2	3	4	5	6
CaO	–	–	–	–	–	–
PbO	–	–	–	–	23.75	–
SrO	–	–	–	–	–	–
BaO	–	–	–	–	5.70	–
MgO	0.13	0.40	0.44	0.07	–	–
ZnO	42.09	35.54	32.76	36.25	3.05	36.94
Ce_2O_3	–	–	–	–	–	–
Al_2O_3	50.18	5.87	7.42	8.52	0.33	10.79
Mn_2O_3	3.86	24.08	22.20	33.65	4.69	1.22
Fe_2O_3	3.67	32.78	31.10	20.21	11.66	1.62
SiO_2	–	–	–	–	–	–
TiO_2	–	0.50	4.04	0.40	6.50	–
ZrO_2	–	–	–	0.31	0.28	–
UO_2	–	–	–	–	–	–
Sb_2O_5	–	–	1.29	–	–	–
Total	99.93	99.17	99.25	99.41	100.38	100.21
Количество атомов в формуле						
Ca	–	–	–	–	–	–
Pb	–	–	–	–	1.01	–
Sr	–	–	–	–	–	–
Ba	–	–	–	–	0.35	–
Mg	–	0.02	0.20	0.02	–	–
Zn	0.97	1.03	7.18	1.02	0.36	1.00
Ce	–	–	–	–	–	–
Al	1.85	0.27	2.60	0.38	0.06	0.47
Mn^{3+}	0.09	0.71	5.02	0.98	0.55	0.03
Fe^{3+}	0.09	0.96	6.96	0.58	1.39	0.05
Si	–	–	–	–	–	–
Ti	–	0.01	0.90	0.01	0.77	–
Zr	–	–	–	0.01	0.02	–
U	–	–	–	–	–	–
Sb^{5+}	–	–	0.14	–	–	–
Базис расчета	3 катиона	3 катиона	23 катиона	3 катиона	8 катионов, кроме Pb и Ba	3 катиона

Таблица 1 (продолжение)
Table 1 (continued)

Минерал	Ромеит[3]	Альмей-даит[4]	Предполагаемый Mn аналог плюмбоферрита[5]	Zn-содер-жащий тальк	Циркон	Барит[6]
	7	8	9	10	11	12
CaO	18.46	–	–	–	–	–
PbO	1.56	11.76	32.29	–	–	1.41
SrO	0.79	–	–	0.41	–	0.69
BaO	0.39	–	–	–	–	64.08
MgO	–	0.26	–	26.55	–	–
ZnO	–	10.00	13.11	6.22	–	–
Ce_2O_3	18.61	1.41	–	–	–	–
Al_2O_3	0.12	0.47	0.71	0.06	–	–
Mn_2O_3	–	8.11	23.20	–	–	–
Fe_2O_3	0.37	15.95	16.84	–	–	–
SiO_2	–	–	–	60.10	32.49	–
TiO_2	16.94	51.37	16.30	–	0.26	–
ZrO_2	–	1.39	–	–	67.54	–
UO_2	1.11	–	–	–	–	–
Sb_2O_5	38.86	0.83	0.42	–	–	–
Total	98.80[7]	101.86	103.55[8]	93.34	100.29	100.11
Количество атомов в формуле						
Ca	1.40	–	–	–	–	–
Pb	0.03	0.98	1.78	–	–	0.01
Sr	0.03	–	–	0.02	–	0.02
Ba	0.01	–	–	–	–	0.97
Mg	–	0.12	–	2.63	–	–
Zn	–	2.30	1.98	0.31	–	–
Ce	0.48	0.16	–	–	–	–
Al	0.01	0.17	0.17	0.02	–	–
Mn^{3+}	–	2.14	3.63	–	–	–
Fe^{3+}	0.02	3.74	2.60	–	–	–
Si	–	–	–	4.00	1.00	–
Ti	0.90	12.04	2.51	–	0.01	–
Zr	–	0.21	0.02	–	1.01	–
U	0.02	–	–	–	–	–
Sb^{5+}	1.03	0.09	0.03	–	–	–
Базис расчета	(Sb+Ti+ Al+Mn+ Fe) = 2	22 катиона	11 катионов, кроме Pb	Si = 4	Si = 1	(Ba+Sr +Pb) = 1

Примечание. Прочерк означает, что содержание компонента ниже предела обнаружения.

[1] – Основываясь на подсчете баланса зарядов, общее содержание Mn, определенное как 49.45 вес.% MnO_2, было разделено на 44.42 вес.% MnO_2 и 4.69 вес.% Mn_2O_3, что отвечает 4.85 а.ф. Mn^{4+} и 0.55 а.ф. Mn^{3+}.

[2] – Также содержит 49.64 вес.% Cr_2O_3, что отвечает 1.45 а.ф. Cr.

[3] – Также содержит 0.70 вес.% Na_2O и 0.89 вес.% MnO_2, что отвечает 0.09 а.ф. Na и 0.04 а.ф. Mn.

[4] – Также содержит 0.30 вес.% Y_2O_3, что отвечает 0.05 а.ф. Y.

[5] – Также содержит 0.67 вес.% Nb_2O_5, что отвечает 0.06 а.ф. Nb.

[6] – Также содержит 33.93 вес.% SO_3, что отвечает 0.98 а.ф. S.

[7] – Вероятно, дефицит суммы объясняется присутствием других REE, помимо Ce.

[8] – Высокие значения суммы могут быть объяснены присутствием Mn преимущественно в двухвалентном состоянии. Аналитик К.В. Ван (ИЭМ РАН).

Таблица 2. Химический состав зонального зерна богатого As фторапатита (вес.%)
Table 2. Representative compositional data for a zoned As-rich fluorapatite grain (wt.%)

Компонент	Внутренняя зона	Промежуточная зона	Внешняя зона
Na_2O	0.26	0.13	0.13
CaO	50.21	54.05	51.26
SrO	0.77	0.81	0.74
SiO_2	0.32	0.31	0.45
Sb_2O_5	0.92	0.71	1.52
P_2O_5	28.34	38.56	29.89
As_2O_5	16.95	4.64	16.31
F	3.42	3.68	3.26
–O=F	–1.44	–1.54	–1.37
Total	99.75	101.35	102.19
Количество атомов в формуле			
Na	0.04	0.02	0.02
Ca	4.66	4.85	4.92
Sr	0.04	0.04	0.04
Si	0.03	0.03	0.04
Sb	0.03	0.02	0.05
P	2.08	2.73	2.13
As	0.89	0.24	0.83
F	0.94	0.97	0.87
Базис расчета	(P+As+Si) = 3	(P+As+Si) = 3	(P+As+Si) = 3

Примечание. Аналитик К.В. Ван (ИЭМ РАН).

Основным концентратором As в Zn-оксидной руде является фторапатит – минерал, имеющий широкое поле термодинамической стабильности. Кристаллизация фторапатита началась после формирования франклинита и продолжалась вплоть до гидротермальной стадии. Некоторые зерна акцессорного фторапатита имеют три концентрических зоны. Внутренняя и внешняя зоны обогащены As, тогда как содержание As в промежуточной зоне относительно низкое (рис. 2, табл. 2). Этот факт говорит о том, что во время кристаллизации фторапатита было по меньшей мере два максимума активности As.

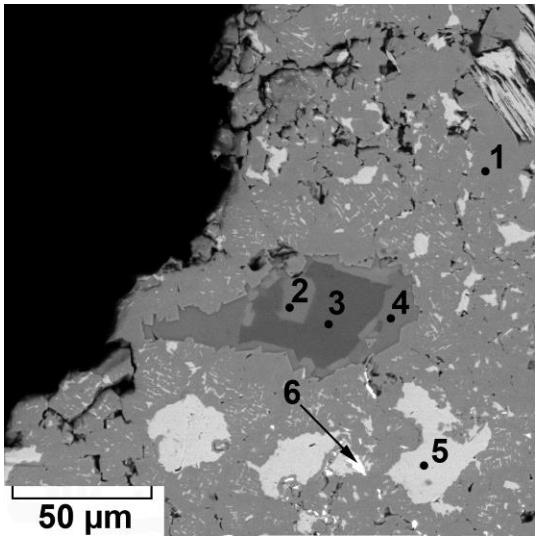


Рис. 2. Ганит (1), богатый As фторапатит (2-4), франклинит (5), барит (6). В обратно-рассеянных электронах.
Fig. 2. Gahnite (1), As-rich fluorapatite (2-4), franklinite (5), barite (6). BSE image.

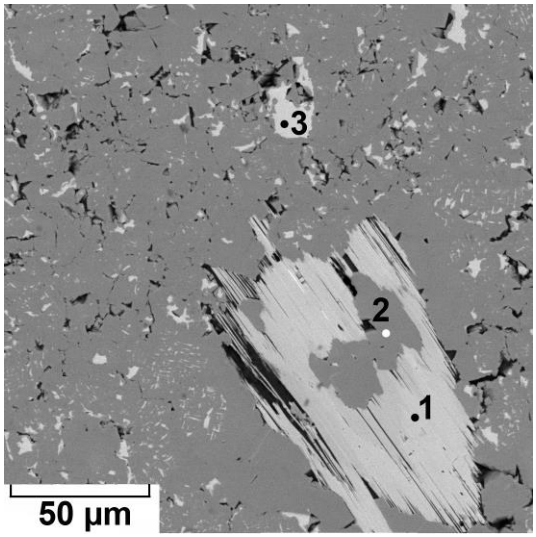


Рис. 3. Цинковелесит (1), ганит (2), франклинит (3). В обратно-рассеянных электронах.
Fig. 3. Zincovelesite (1), gahnite (2), franklinite (3). BSE image.

Шпинелид-хёгбомитовая зона маркируется обильными включениями минерала группы хёгбомита. Его специфической особенностью являются габитус (пластинчатые индивиды, формирующие пачки), высокие содержания Zn, Fe^{3+} и Mn и относительно низкое содержание Al при заметной роли Sb. Типичная формула этого минерала $(Zn_{6.55}Al_{0.45})_{\sum 7.00}(Fe^{3+}{}_{6.84}Mn_{4.95}Al_{2.37}Ti_{1.23}Sb_{0.32}Mg_{0.28}Zr_{0.01})_{\sum 16.00}(O,OH)_{32}$ (ан. 3 в табл. 1) отвечает цинковелеситу (Chukanov et al., 2017). Включения ганита, Mn аналога плюмбоферрита, а также феррикоронадита присутствуют внутри агрегатов этого минерала (рис. 3, 4). Sb-содержащий цинковелесит является одним из самых поздних минералов этой ассоциации. В шпинелидной зоне этот минерал присутствует в очень малых количествах.

Описанный недавно новый минерал феррикоронадит $Pb[Mn^{4+}{}_6(Fe^{3+},Mn^{3+})_2]O_{16}$ (Chukanov *et al.*, 2016) – основной компонент поздних гидротермальных прожилков, толщина которых достигает 8 мм. Внутренняя зона этих прожилков практически мономинеральная, тогда как внешние зоны содержат реликты ранних минералов: франклинита и гетеролита (частично или полностью замещенных ганитом), барита, талька и кварца.

Основываясь на пространственных взаимоотношениях фаз, можно предположить следующий порядок их кристаллизации. Самыми ранними минералами данных пород являются Mg- и Cr-содержащие цинкохромит (реликтовое изолированное зерно внутри зерна франклинита, см. рис. 6*a*), тальк (идиоморфные пластинчатые кристаллы в барите, рис. 6*b*) и циркон (идиоморфные кристаллы, рис. 6*a*). Судя по морфологическим признакам, можно предположить, что тальк кристаллизовался ранее барита.

Во вторую стадию кристаллизовались франклинит и гетеролит. Зерна этих минералов формируют включения в агрегатах ганита (рис. 2, 3, 5, 6, 7).

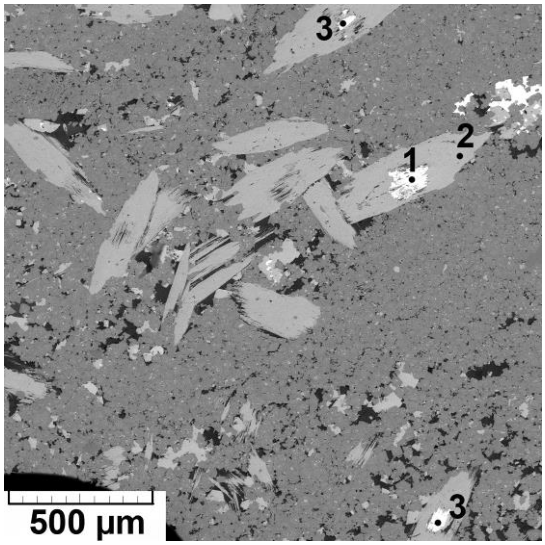


Рис. 4. Предполагаемый Mn аналог плюмбоферрита (1), цинковелесит (2), феррикоронадит (3). В обратно-рассеянных электронах.

Fig. 4. Presumed Mn-analogue of plumboferrite (1), zincovelesite (2), ferricoronadite (3). BSE image.

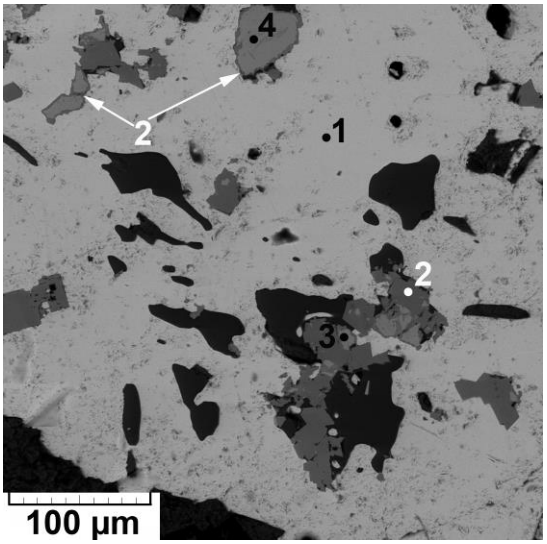
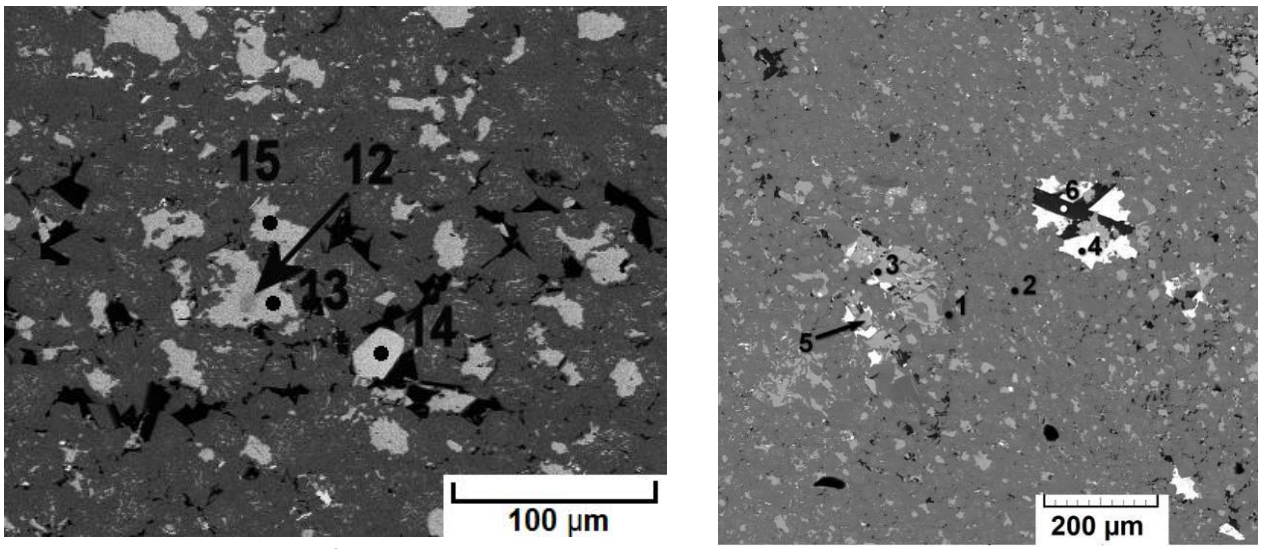


Рис. 5. Внешняя зона феррикоронадитового прожилка, содержащая: 1 – феррикоронадит (основная фаза), 2 – ганит, 3 – франклинит, 4 – гетеролит. Самые темные области – кварц. В обратно-рассеянных электронах.

Fig. 5. Outer zone of the ferricoronadite containing: 1 – ferricoronadite (the main phase), 2 – gahnite, 3 – franklinite, 4 – hetaerolite. The darkest areas correspond to quartz. BSE image.



a b

Рис. 6. Zn-оксидная руда. a – франклинит с включениями цинкохромита и циркона в зернистом ганите (основная фаза); b – богатый As фторапатит, ганит, франклинит, барит, гетеролит, Zn-содержащий тальк. 1 – богатый As фторапатит, 2 – ганит, 3 – франклинит, 4 – барит, 5 – гетеролит, 6 – Zn-содержащий тальк, 12 – цинкохромит, 13,15 – франклинит, 14 – циркон. В обратно-рассеянных электронах.

Fig. 6. Zn-oxide rock. (a) franklinite with zincochromite inclusion and zircon in granular gahnite (the main phase) and (b) As-rich fluorapatite, gahnite, franklinite, barite, hetaerolite, Zn-bearing talc. 1 – As-rich fluorapatite, 2 – gahnite, 3 – franklinite, 4 – barite, 5 – hetaerolite, 6 – Zn-bearing talc, 12 – zincochromite, 13,15 – franklinite, 14 – zircon. BSE image.

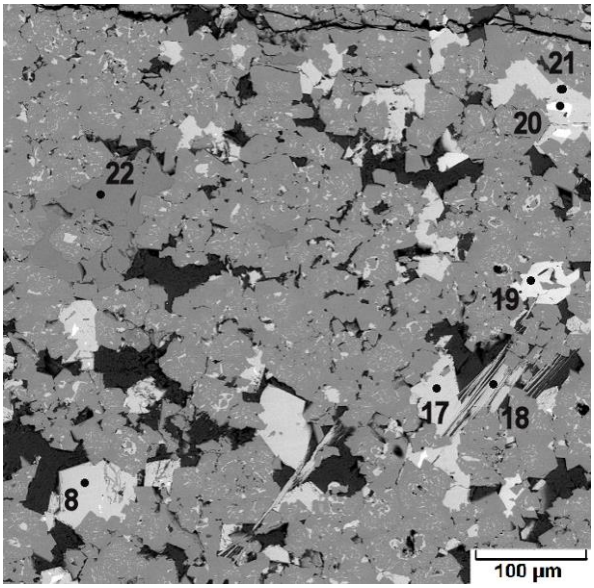


Рис. 7. Гетеролит (8,17,21), цинковелесит (18), альмейдаит (19), феррикоронадит (20), богатый As фторапатит (22) в ганите. В обратно-рассеянных электронах.

Fig. 7. Hetaerolite (8,17,21), zincovelesite (18), almeidaite (19), ferricoronadite (20), As-rich fluorapatite (22) in gahnite. BSE image.

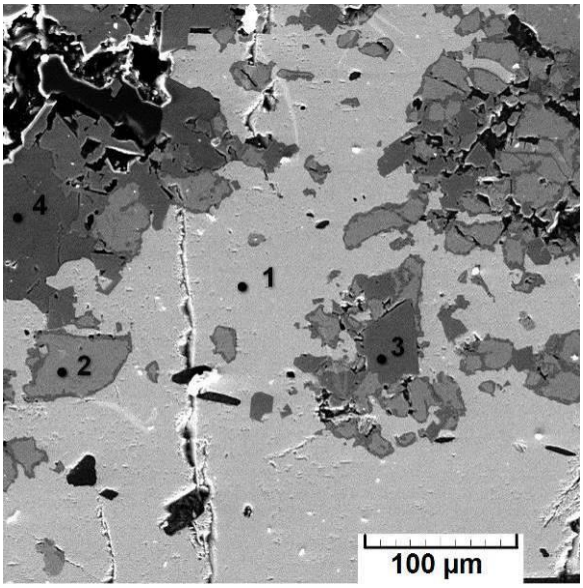


Рис. 8. Фрагмент феррикоронадитового прожилка рядом с агрегатом зерен франклинита. 1 – феррикоронадит, 2 – франкилинит с каймой ганита, 3 – ганит, 4 – богатый As фторапатит. В обратно-рассеянных электронах.

Fig. 8. A fragment of ferricoronadite vein near the border with granular franklinite aggregate: 1 – ferricoronadite; 2 – franklinite with gahnite rims; 3 – gahnite; 4 – As-rich fluorapatite. BSE image.

На третьей стадии зерна франклинита и гетеролита были частично (по периферии) или полностью замещены ганитом, являющимся здесь основным породообразующим минералом

(рис. 5, 8). Ромеит (рис. 1*b*) и альмейдаит (рис. 7) формируют ксеноморфные включения в ганите.

Ассоциация, сформированная в четвертую (гидротермальную) стадию, представлена феррикоронадитовыми прожилками, секущими агрегаты более ранних минералов. Агрегаты зерен феррикоронадита, так же как и акцессорный цинковелесит, содержат включения более ранних минералов – франклинита, гетеролита, ганита, кварца и т.д. (рис. 5, 8). Наши исследования Zn-оксидной руды под электронным микроскопом показывают наличие округлых зерен кварца в виде включений в барите, предположительно относящихся к более раннему парагенезису.

Цинковелесит наиболее широко распространен в шпинелид-хёгбомитовой зоне, где он является одним из самых поздних минералов. Он формирует эпитаксические структуры на цинковых шпинелидах (рис. 1, 3, 4). В ИК-спектре этого минерала (рис. 9) присутствуют полосы O–H-валентных (при 3407 см$^{-1}$) и *M*···O–H-деформационных (при 817 см$^{-1}$) колебаний (*M* = Fe^{3+}, Mn^{3+}), что подтверждает его кристаллизацию из позднего флюида с относительно высоким содержанием воды. Некоторые зерна Sb-содержащего цинковелесита содержат ксеноморфные (очевидно, более поздние) включения феррикоронадита и предполагаемого Mn-аналога плюмбоферрита (рис. 4).

Эндогенные рудные месторождения халькофильных элементов, концентрирующихся главным образом в виде оксидных минералов, относительно редки. Кроме орогенной зоны, относящейся к «Смешанной серии» Пелагонийского массива, хорошо известными примерами таких объектов являются Fe-Zn месторождения Франклин и Стерлинг Хилл в Нью-Джерси, США (Tarr, 1929; Palache, 1929$_{1,2}$; Wilkerson, 1962), Fe-Mn месторождения Лонгбан, Нордмарк (включая месторождение Якобсберг) и Пайсберг (включая Харстиген) в рудной провинции Бергслаген, Вермланд, Швеция (Palache, 1929$_2$).

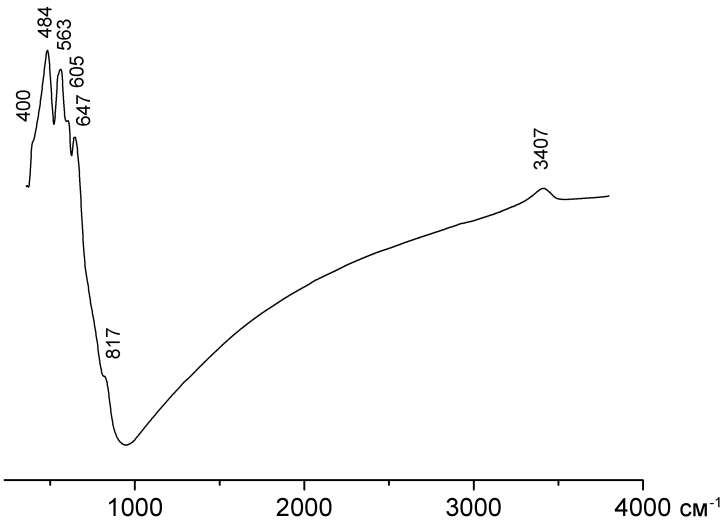


Рис. 9. ИК-спектр цинковелесита.
Fig. 9. IR-spectrum of zincovelesite.

«Смешанная серия» Пелагонийского массива была сформирована в результате очень сложных глубинных метаморфических и метасоматических трансформаций морских осадков (Jančev, 1975; Jančev, 1998; Chukanov *et al.*, 2015). Минеральный парагенезис высокотемпературных стадий часто метасоматически замещен минеральной ассоциацией, в которой барит и/или кимрит $BaAl_2Si_2O_8 \cdot nH_2O$ являются основными компонентами. Формирование кимрита указывает на очень высокую активность Ba и относительно низкие температуры кристаллизации (250–300°C, см. Sorokhtina *et al.*, 2008). В свою очередь, при высоких значениях Eh и температурах ниже 300°C барий выступает в качестве элемента, активно

связывающего серу (Blount, 1977). Возможно, этот механизм и объясняет формирование кислородсодержащих соединений халькофильных элементов вместо сульфидов и сульфосолей в орогенной зоне, относящейся к «Смешанной серии».

ЛИТЕРАТУРА

Barić Lj. Piemontit, Gahnit und Rutil aus dem Fundort der Blei und Zincerze bei des Dorfes Nezilovo in Mazedonien // Glasnik Prirodnjackog Muzeja, Beograd, Ser. A. 1960. Vol. 13. P. 200–204 (на нем. яз.).

Barić Lj., Ivanov T. Mineralvergesellschaftung in der Umgebung des Dorfes Nežilovo am Jakupica-Gebirge in Mazedonien // Bull. Scientique (Zagreb). 1960. Vol. 5. P. 2 (на нем. яз.).

Blount C.W. Barite solubilities and thermodynamic quantities up to 300°C and 1400 bars // Amer. Miner. 1977. Vol. 62. P. 942–957.

Chukanov N.V., Jančev S., Pekov I.V. The association of oxygen-bearing minerals of chalcophile elements in the orogenetic zone related to the “Mixed Series” complex near Nežilovo, Republic of Macedonia // Macedonian J. of Chemistry and Chemical Engineering. 2015. Vol. 34(1). P. 115–124.

Chukanov N.V., Aksenov S.M., Jančev S., Pekov I.V., Göttlicher J., Polekhovsky Yu.S., Rusakov V.S., Nelyubina Yu.V., Van K.V. A new mineral species ferricoronadite, Pb[Mn4+6(Fe3+,Mn3+)2]O16: mineralogical characterization, crystal chemistry and physical properties // Phys. Chem. Minerals. 2016. Vol. 43. P. 503–514.

Chukanov N.V., Krzhizhanovskaya M.G., Jančev S., Pekov I.V., Varlamov D.A., Göttlicher J., Rusakov V.S., Polekhovsky Y.S., Ermolaeva V.N. Zincovelesite-6N6S, IMA 2017-034. CNMNC Newsletter No. 38, August 2017. P. 1037; Mineral. Magaz. 2017. Vol. 81. P. 1033–1038.

Ivanov T., Jančev S. "Nežilovo" – a complex polimetallic deposit of "Franklin Furnace" type in Macedonia // Proc. of the Jugoslavian Geological Congress 5. Ljubljana, 1976. P. 69–78.

Jančev S. The occurrence of cymrite at the vollage of Nežilovo in Macedonia // Bull. Sci. A, Zagreb, 1975. Vol. 20. P. 9–10.

Jančev S. Zn-rich pyroxenes from the occurrences in the mixed series in the upper part of the Babuna River, Macedonia // Geologija (Ljubljana). 1998. Vol. 40. P. 283–289.

Palache Ch. Paragenetic classification of the minerals of Franklin, New Jersey // Amer. Miner. 19291. Vol. 14(1). P. 1–18.

Palache Ch. A comparison of the ore deposits of Longban, Sweden, with those of Franklin, New Jersey // Amer. Miner. 19292. Vol. 14(2). P. 43–47.

Sorokhtina N.V., Chukanov N.V., Voloshin A.V., Pakhomovsky Ya.A., Bogdanov A.N., Moiseev M.M. Cymrite as an indicator of high barium activity in the formation of hydrothermal rocks related to carbonatites of the Kola Peninsula // Geol. Ore Deposits. 2008. Vol. 50(7). P. 620–628.

Stojanov R. Geological and petrographical composition of the central part of the Pelagonian metamorphic massif // Trudovi na Geoloskiot Zavod na Narodna Republika Makedonija. 1960. Vol. 7. P. 147–180 (на макед. яз.).

Stojanov R. Phengites of the Pelagonian massif // Trudovi na Geoloskiot Zavod na Socijalisticka Republika Makedonija. 1967–1968. Vol. 13. P. 59–73.

Tarr W.A. The origin of the zink deposits at Franklin and Sterling Hill, New Jersey // Amer. Miner. 1929. Vol. 14. P. 207–221.

Wilkerson A.S. The minerals of Franklin and Sterling Hill, New Jersey / Bull. 65. New Jersey Geological Survey. Trenton, New Jersey: Department of Conservation and Economic Development. 1962. 80 pp.

СОДЕРЖАНИЯ Pb И Zn В ПОЛЕВЫХ ШПАТАХ, КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ИЗ ГРАНИТНОГО РАСПЛАВА: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

ВИТАЛИЙ ЧЕВЫЧЕЛОВ

Институт экспериментальной минералогии РАН, г. Черноголовка, Московская обл., Россия.
e-mail: chev@iem.ac.ru

Резюме. В процессе кристаллизации гранитного расплава компоненты распределяются между тремя или более фазами: выделяющимся флюидом, образующимися кристаллическими фазами (их несколько) и остаточным расплавом. Во время подготовки экспериментов образец водонасыщенного (0,1 m раствор HCl+1 m NaCl) гранитного стекла, содержащего 0.4-0.5 мас.% PbO и столько же ZnO, помещали в Pt ампулу и герметизировали. Кристаллизация проводилась путем медленного понижения температуры при двух давлениях (*P* ~270 и ~510 МПа): *T* = 630 → 580ºC, P = 285 → 255 МПа и T = 600 → 550ºC, P = 520 → 500 МПа, соответственно. Твердые фазы, кристаллизующиеся в системе, были представлены кварцем и полевыми шпатами: альбитом (*Ab*), олигоклазом (*Olg*), анортоклазом (*Ancl*) и обогащенным K_2O полевым шпатом (*Kfs*). Установлено значительное влияние давления на распределение полиметаллов между флюидом, выделяющимся из гранитного расплава, и кристаллизующимися полевыми шпатами. При меньшем давлении, *P* ~ 270 МПа, цинк преимущественно концентрируется во флюиде, а не в полевых шпатах. Свинец при этом равномерно распределяется между флюидом и твердыми фазами. С ростом давления до *P* ~ 510 МПа содержание полиметаллов во флюиде уменьшается более чем на порядок, а содержание свинца в *Olg* и *Kfs* значительно возрастает (в 6-7 раз). При этом свинец в основном концентрируется в полевых шпатах.

Abstract. During the crystallization of the granite melt the components are distributed between three or more phases: the separated fluid, the formed crystalline phases (several) and the residual melt. During the preparation of the experiments a sample of water-saturated (0.1m HCl+1m NaCl solution) granitic glass, contained ~0.4-0.5 wt % PbO and as many ZnO, was placed in Pt capsule and sealed. Crystallization was carried out by slow decrease of temperature at two pressures (*P* ~270 and ~510 MPa): *T* = 630 → 580ºC, *P* = 285 → 255 MPa and *T* = 600 → 550ºC, *P* = 520 → 500 Mpa, respectively. The solid phases, crystallizing in the system, were represented by quartz and feldspars: albite (*Ab*), oligoclase (*Olg*), anorthoclase (*Ancl*) and K_2O enriched feldspar (*Kfs*). A significant influence of pressure on the partitioning of polymetals between the fluid, evolved from the granite melt, and crystallizing feldspars has been established. Namely at *P* ~ 270 MPa zinc is preferentially concentrated in the fluid than in the crystalline phases. Lead enters uniformly into different phases. At *P* ~ 510 MPa the contents of polymetals in the fluid decrease by more than an order of magnitude, while the lead content in *Olg* and *Kfs* increases significantly (by a factor of 6-7). At this pressure the lead concentrates in feldspars mainly.

ВВЕДЕНИЕ

В природных условиях богатые свинцом плагиоклазы ряда олигоклаз-лабрадор, содержащие до ~2.0 мас.% Pb, описаны в скарнах Швеции (Christy, Gatedal, 2005). Они находятся в ассоциации с гиалофаном (до ~5.3 % Pb и 6.6-14.8 % BaO) и скаполитом (до ~4.9 % Pb). Эта минеральная ассоциация сформировалась в условиях повышенного давления и температуры (*P* = 300 МПа, *T* > 600ºC). Амазонит (разновидность *Kfs*) в гранодиорите, содержащий до 1.6 мас.% Pb, описан в работе (Stevenson, Martin, 1988). Содержащая амазонит ассоциация была образована при *T* ~ 560-620ºC, *P* = 500-800 МПа, в условиях низких f_{O2} и f_{S2} и быстрого подъема массива из глубины.

Свинец-содержащий полевой шпат состава $PbAl_2Si_2O_8$ (аналог анортита), в котором свинец полностью замещает кальций, был синтезирован несколькими способами (Scheel, 1971; Bruno, Facchinelli, 1972; Bambauer et al., 1974). Например, из смеси окислов в платиновых тиглях при *T* =1150ºC, *P* =0.1 МПа и длительности опытов 12 ч, а также методом гидротермального синтеза из геля при *T* =520ºC, P_{H2O} =120 МПа и длительности опытов 120 ч. В экспериментальных работах В.К. Тароева с соавторами (1990; 1997) показано, что вхождение Pb в калиевый полевой шпат весьма ограничено и не превышает 0.33 (0.5) мас.% PbO в гидротермальных окислительных условиях (буфер $Cu-Cu_2O$) при *T* до ~500ºC и *P* =100 МПа, а в восстановительных условиях (буфер Ni-NiO) содержание PbO < 0.05 мас.%. Хотя известно, что в природных условиях именно для амазонитов (разновидность *Kfs*) характерны наиболее высокие концентрации Pb (до 1-2 мас.%). В работе (Тароев и др., 1997) также оценен коэффициент распределения Pb ($^{fl/Kfs}D_{Pb}$), который в условиях буфера $Cu-Cu_2O$ составляет ~1.25±0.3.

Минерал филатовит, $K[(Al,Zn)_2(As,Si)_2O_8]$, (алюмоарсеносиликат из группы полевых шпатов, в котором пятивалентные атомы As^{5+} предпочтительно заполняют тетраэдрические позиции; структурный тип цельзиана), впервые открытый в продуктах фумарольной активности вулкана Толбачик на Камчатке, содержит ~ 3.1 мас.% Zn (Vergasova et al., 2004; Filatov et al., 2004). Нам неизвестно, и в сводке (Bambauer et al., 1974) не приведено других экспериментальных или природных данных о заметном вхождении цинка в состав полевых шпатов.

Представленные ниже наши экспериментальные данные дают возможность оценить содержания свинца и цинка в полевых шпатах различного состава, кристаллизующихся из гранитного расплава. Так, при высоком давлении ~500 МПа в изученных нами условиях в полевые шпаты может входить до ~1.8-1.9 мас.% Pb (*Olg* и *Kfs*) и до ~0.4 мас.% Zn (*Olg*).

ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В процессе кристаллизации гранитного расплава происходит распределение компонентов между тремя и более фазами: выделяющимся флюидом, образующимися кристаллическими фазами (их несколько) и остаточным расплавом.

При экспериментальном изучении этого явления мы столкнулись с серьезными трудностями. Дело в том, что при температуре выше солидуса кристаллизация кислого расплава протекает, вследствие его высокой вязкости, крайне медленно, особенно при низком давлении (~100-200 МПа). Поэтому эксперименты проводились в субсолидусной, но близсолидусной области при давлении не ниже 250 МПа. В этих условиях получена достаточно высокая степень раскристаллизации гранитного расплава (более ~50 об.%) и выделяющийся в процессе кристаллизации флюид был близок к равновесию, как с кристаллическими фазами, так и с остаточным расплавом.

Эксперименты проводились на экзоклавной гидротермальной установке при величине f_{O2}, близкой к буферу Ni-NiO. Предварительно наплавленный столбик (~1 г) гранитного стекла, обогащенный Pb, Zn (по 0.4-0.5 мас.% PbO и ZnO) и содержащий хлоридный подкисленный (0.1*m* HCl+1*m* NaCl) раствор (~5-7 мас.%), помещали в Pt ампулу и заваривали ее.

Исходный состав гранита (м/з; мас.%): 72.7 SiO_2, 0.4 TiO_2, 13.2 Al_2O_3, 4.2 ∑FeO, 0.3 MgO, 0.9 CaO, 2.8 Na_2O, 5.9 K_2O.

Рис. 1. Гидротермальная установка высокого давления с внешним нагревом и холодным затвором (УВД-10000) (T до ~800-850°C, P до ~400-520 МПа).

Fig. 1. Hydrothermal externally heated cold seal pressure vessels (UVD-10000) (T up to ~ 800-850°C, P up to ~ 400-520 MPa).

Кристаллизация проводилась путем медленного понижения температуры при двух давлениях (P ~270 и ~510 МПа): T =630 →580ºС, P =285 →255 МПа и T =600 →550ºС, P =520 →500 МПа в течение 7-14 сут.

Для извлечения, выделившегося при кристаллизации флюида из межкристаллических пор, применялась изохорическая закалка (в отличие от обычно используемой изобарической). При этом с уменьшением температуры давление сбрасывалось с такой скоростью, чтобы поддерживался максимально допустимый свободный объем ампулы. После опыта основная часть раствора находилась в свободной от образца части ампулы и легко извлекалась под действием внутреннего давления при осторожном прокалывании стенки ампулы тонкой иглой.

После опыта в центральной части штабиков закалочных образцов наблюдалось образование больших полостей, стенки которых были сложены достаточно крупными кристаллами полевых шпатов и кварца, размером до 50-100 мкм. По мере удаления от полости вглубь образца размеры кристаллов существенно уменьшаются. Это свидетельствует о перекристаллизации выросших первоначально из расплава кристаллов под действием флюида, при этом состав последнего приближался к равновесию с перекристаллизованными минералами.

Химический состав кристаллических фаз и закалочного стекла определяли с помощью микрозондового анализа в два этапа: вначале с помощью энерго-дисперсионного спектрометра определяли общий валовый состав фазы, а затем в этой же точке (размер зонда около 5 мкм), используя кристалл-дифракционный спектрометр, более точно определяли содержания Pb и Zn.

Содержание Pb и Zn в выделяющемся при кристаллизации расплава флюиде определяли после окончания опыта методами атомной абсорбции и микрозондового анализа сплава сухого остатка раствора с $LiBO_2$ и GeO_2.

РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОВЕДЕННЫХ ОПЫТОВ

Установлено, что с увеличением давления кислотность раствора, извлеченного после опыта из ампулы уменьшается: pH ~4.0 в опытах при P ~270 МПа и pH ~6.0 - при P ~510 МПа. Эти величины хорошо согласуются с выявленной ранее закономерностью уменьшения кислотности флюида с увеличением давления в системе (Chevychelov, Chevychelova, 1997).

Кристаллизующиеся в системе твердые фазы представлены кварцем и полевыми шпатами: альбитом (*Ab*), олигоклазом (*Olg*), анортоклазом (*Ancl*) и обогащенным K_2O полевым шпатом неопределенного нами вида (*Kfs*). В таблице 1 приведены химические составы кристаллизующихся в системе полевых шпатов. В кварце примеси свинца и цинка не обнаружены, поэтому далее мы кварц не рассматриваем.

Таблица 1. Химический состав (в мас.%) кристаллизующихся в системе полевых шпатов.
Table 1. Chemical composition (in wt %) of crystallizing feldspars.

Компоненты	P ~270 МПа			P ~510 МПа		
	Ab_1	Ancl	Kfs_1	Ab_2	Kfs_2	Olg
SiO_2	67.3[1] (67.0-67.6)[2]	66.4 (65.6-67.1)	63.9 (63.3-64.4)	67.3 (66.8-67.6)	62.9	62.5 (62.3-62.6)
TiO_2	-	0.1 (0-0.1)	0.4 (0.3-0.6)	-	0.1	-
Al_2O_3	19.2 (19.0-19.4)	18.7 (17.8-19.2)	17.6 (16.9-18.5)	19.5 (19.3-19.9)	19.1	21.0 (20.7-21.4)
FeO_{total}	0.3 (0.3-0.4)	0.3 (0.1-0.3)	3.1 (2.3-4.2)	0.1 (0-0.1)	0.2	0.9 (0.2-1.5)

MnO	-	-	0.1 (0-0.2)	-	-	-
ZnO	0.05 (0.04-0.07)	0.04 (0-0.09)	0.3 (0.2-0.4)	< 0.02 (0-0.04)	0.1	0.3 (0.1-0.5)
PbO	0.3 (0.2-0.3)	0.3 (0.2-0.4)	0.3 (0.2-0.5)	0.4 (0.1-0.9)	1.9	1.9 (1.8-2.0)
CaO	1.8 (1.6-2.1)	0.8 (0.5-1.2)	0.9 (0.8-1.1)	0.8 (0.4-0.9)	0.5	2.8 (2.3-3.2)
Na_2O	8.8 (8.8-8.9)	6.5 (5.4-7.6)	6.1 (5.1-7.1)	10.1 (9.7-10.8)	3.4	8.1 (7.5-8.7)
K_2O	2.2 (2.0-2.5)	6.6 (4.9-8.2)	6.8 (5.7-8.7)	1.6 (1.1-2.3)	10.3	2.9 (2.1-3.7)
n [3]	3	3	3	8	1	2
CIPW Norms	$Ab_{75}Or_{13}An_{6.4}$	$Ab_{55}Or_{39}An_{2.3}$	$Ab_{52}Or_{41}An_{0.5}$	$Ab_{86}Or_{9.5}An_{3.2}$	$Ab_{30}Or_{63}An_{2.6}$	$Ab_{67}Or_{17}An_{13}$

[1] Среднее содержание компонента. [2] Диапазон содержаний компонента.
[3] Количество проанализированных кристаллов.

Поля расплава (стекла) (табл. 2), остающегося после кристаллизации, имеют довольно значительные размеры от 50 до 1000 и более мкм. По составу остаточные расплавы объединены в четыре группы: две при *P* ~270 МПа и две при *P* ~510 МПа. Несмотря на некоторую неоднородность этих остаточных расплавов по содержаниям K, Na, Ca, и частично по Fe и Al, концентрации полиметаллов в них довольно постоянны (около 0.2-0.3 мас.%). Эти концентрации вдвое ниже, чем в исходном (0.4-0.5 мас.% PbO и ZnO) расплаве. Исключением являются лишь несколько составов остаточного расплава, в которых увеличение содержания PbO коррелирует с увеличением CaO.

Таблица 2. Химический состав (в мас.%) остаточных расплавов.
Table 2. Chemical composition (in wt %) of residual melts.

Компоненты	Исходное стекло	P ~270 МПа		P ~510 МПа	
		$melt_1$	$melt_2$	$melt_3$	$melt_4$
SiO_2	72.7	72.7 [1] (72.3-73.1) [2]	72.6 (72.5-72.8)	72.7 (71.1-74.3)	72.7 (71.3-74.2)
TiO_2	0.4	0.4 (0.3-0.4)	0.4 (0.4-0.4)	0.3 (0.2-0.4)	0.3 (0.3-0.3)
Al_2O_3	13.2	12.5 (12.5-12.5)	12.9 (12.6-13.2)	13.0 (12.3-14.0)	14.0 (13.3-14.5)
FeO_{total}	4.2	3.8 (3.1-4.5)	3.2 (3.0-3.4)	2.2 (1.4-3.0)	2.1 (0.8-2.9)
MnO	0.1	0.1 (0.1-0.1)	-	0.1 (0-0.2)	-
ZnO	0.5	0.3 (0.3-0.4)	0.3 (0.3-0.4)	0.2 (0.2-0.3)	0.3 (0.1-0.4)
PbO	0.5	0.2 (0.2-0.2)	0.9 (0.8-1.0)	0.2 (0.1-0.3)	0.2 (0.2-0.4)
CaO	0.9	0.3 (0.1-0.5)	1.2 (0.5-1.8)	0.1 (0-0.2)	0.7 (0.2-0.9)

Na_2O	2.8	2.2 (1.8-2.7)	3.1 (3.0-3.3)	1.4 (1.0-1.9)	5.7 (5.4-6.1)
K_2O	5.9	7.3 (6.2-8.5)	5.2 (4.3-6.0)	9.8 (8.0-10.7)	3.6 (3.1-4.1)
n [3]		2	2	7	4

[1] Среднее содержание компонента. [2] Диапазон содержаний компонента.
[3] Количество анализов.

В таблице 3 приведены содержания Pb и Zn во флюиде, полевых шпатах, а также коэффициенты распределения полиметаллов между этими фазами. Наверное, правильнее называть их «эффективными» коэффициентами распределения, так как они рассчитаны по данным, полученным из безусловно неравновесных по своей сути экспериментов.

Таблица 3. Содержания Pb и Zn во флюиде и полевых шпатах (в мас.%), а также их «эффективные» коэффициенты распределения.
Table 3. Content of Pb and Zn in the fluid and feldspars (in wt %), as well as their "effective" partition coefficients.

	T =630 →580°C, P =285 →255 МПа		T =600 →550°C, P =520 →500 МПа	
	Pb	Zn	Pb	Zn
$^{fluid}C$, мас.%	0.27±0.07	0.23±0.05	0.02±0.01	0.016±0.005
^{Ab}C, мас.%	0.2-0.3	0.03-0.06	0.1-0.8	0-0.03
^{Olg}C, мас.%	-	-	1.7-1.9	0.08-0.40
^{Ancl}C, мас.%	0.2-0.4	0-0.07	-	-
^{Kfs}C, мас.%	0.2-0.5	0.2-0.3	1.8	0.08
$^{fluid/Ab}D$	0.9-1.4	4-8	0.03-0.2	> 0.5
$^{fluid/Olg}D$	-	-	0.01	0.04-0.2
$^{fluid/Ancl}D$	0.7-1.4	> 3	-	-
$^{fluid/Kfs}D$	0.5-1.4	0.8-1.2	0.01	0.2

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обращает на себя внимание заметная разница в поведении Pb и Zn в данной системе. С увеличением давления коэффициенты распределения Pb и Zn уменьшаются, но в разной степени: для Pb в ~20 -100 раз, а для Zn только в ~5 раз. Если во флюиде концентрации этих элементов близки между собой, то в полевых шпатах содержится существенно больше Pb, чем Zn (см. табл. 1 и 3). Такому обогащению Pb способствует увеличение анортитового компонента и рост давления. Так при ~510 МПа содержание Pb в полевых шпатах на 1-2 порядка больше, чем во флюиде; а содержание Zn в *Ab* близко к его содержанию во флюиде и заметно возрастает лишь в *Olg* и *Kfs*, хотя и в меньшей степени, чем для Pb.

Цинк при *P* ~270 МПа предпочтительнее концентрируется во флюиде, по сравнению с кристаллическими фазами, за исключением *Kfs*; а свинец равномерно входит в разные фазы - коэффициенты его распределения близки к единице. При *P* ~510 МПа содержания полиметаллов во флюиде уменьшаются более чем на порядок, одновременно содержания свинца в *Olg* и *Kfs* существенно (в 6-7 раз) увеличиваются (табл. 1). При таком давлении полиметаллы начинают концентрироваться, главным образом, в полевых шпатах (за исключением Zn в *Ab*), причем в большей степени в *Olg* и *Kfs*.

Можно отметить отрицательную корреляцию между содержаниями PbO (ZnO) и SiO_2 в составе полевых шпатов, которая, вероятно, отражает изменение содержания анортитового компонента.

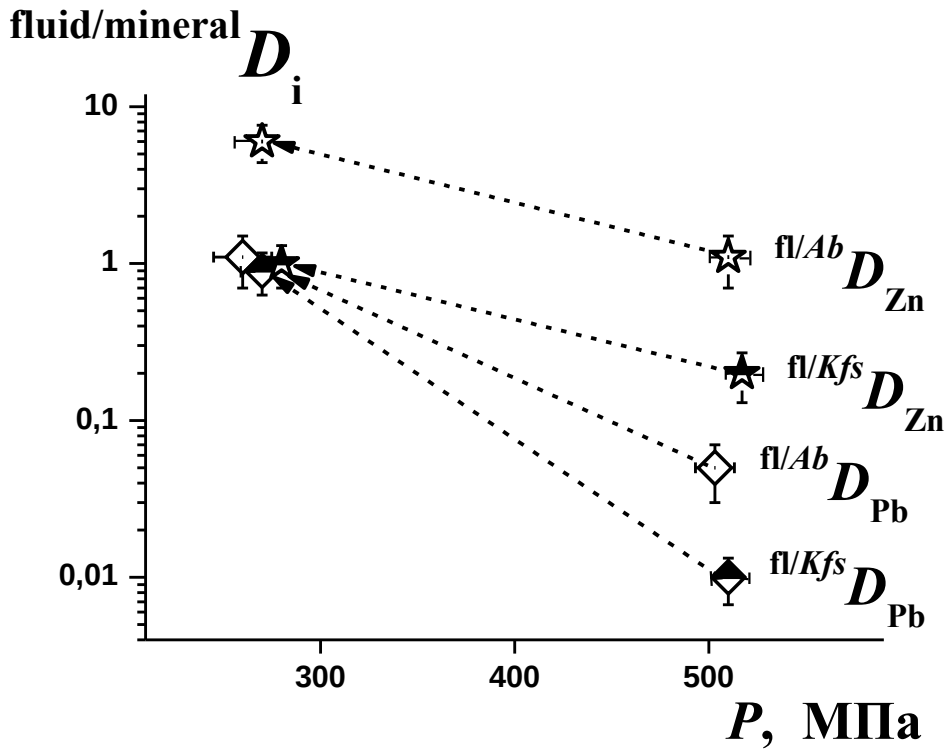


Рис. 2. Влияние давления на «эффективные» коэффициенты распределения Pb и Zn между отделившимся от гранитного расплава флюидом и кристаллизующимися полевыми шпатами.
Fig. 2. Effect of pressure on the "effective" partition coefficients of Pb and Zn between the distinguished fluid and crystallizing feldspars.

По-видимому, в наших экспериментах свинец может присутствовать в структуре полевых шпатов в виде «свинцового анортитового» комплекса-минала ($PbAl_2Si_2O_8$), либо заменяя два атома калия с образованием одной катионной вакансии в *Kfs* ($PbAl_2Si_6O_{16}$). Цинк в этих условиях скорее остается в расплаве или в *Olg*, минимально входя в *Ab*. Экспериментально полученное наименьшее, среди полевых шпатов, содержание Zn в *Ab* хорошо согласуется с природными геохимическими данными (Антипин и др., 1984). Можно предположить, что недостаток Zn по балансу массы связан с образованием его собственных минералов типа франклинита $(Zn,Fe,Mn)(Fe,Mn)_2O_4$ или цинкита $(Zn,Mn)O$.

Природные геохимические данные (Антипин и др., 1984) свидетельствуют, что при кристаллизации кислых магматических пород полевые шпаты концентрируют Pb лучше других минералов. В то время как Zn при этом преимущественно накапливается в слюдах и амфиболах, замещая двухвалентные магний и железо.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Можно предположить, что кристаллизация гранитных массивов на разных глубинах при прочих равных условиях будет продуцировать магматогенный флюид с разной степенью потенциальной рудоносности.

Большую потенциальную продуктивность в отношении полиметаллов (Pb, Zn) будут иметь флюиды, выделяющиеся при кристаллизации менее глубинных (P ~ 250 МПа) массивов.

В абиссальных условиях (P ~ 500 МПа) кристаллизации магмы, в зоне образования магмы, Pb и Zn практически не будут уходить во флюид. При этом свинец будет концентрироваться в плагиоклазах и калиевых полевых шпатах, которые в результате дальнейшего взаимодействия с флюидами и перекристаллизации могут также служить источниками полиметаллов на постмагматическом этапе. Цинк в глубинных условиях, в отличие от свинца, будет преимущественно оставаться в расплаве, слабо входя в полевые шпаты.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 18-05-01001-а.

ЛИТЕРАТУРА

Антипин В.С., Коваленко В.И., Рябчиков И.Д. Коэффициенты распределения редких элементов в магматических породах. М.: Наука, 1984. 254 с.

Тароев В.К., Таусон В.Л., Пискунова Л.Ф., Абрамович М.Г. Получение кристаллов калиевого полевого шпата и изучение вхождения в него свинца в гидротермальных условиях // Геология и геофизика. 1990. № 2. С. 66-75.

Тароев В.К., Таусон В.Л., Суворова Л.Ф., Пастушкова Т.М., Пройдакова О.А., Баранкевич В.Г. Распределение свинца между калиевым полевым шпатом и флюидом щелочного состава в системе SiO_2-Al_2O_3-PbO_2-KOH-H_2O при температуре 500°С и давлении 100 МПа // Докл. Академии Наук. 1997. Т. 357. № 6. С. 815-817.

Bambauer H.U., Kroll H., Nager H.E., Pentinghaus H. Feldspat-Mischkristalle - eine Ubersicht // Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr. 1974. V. 97. P. 313-345.

Bruno E., Facchinelli A. Al, Si configurations in lead feldspar // Ztschr. Kristallogr. 1972. Bd. 136. S. 296-304.

Chevychelov V.Yu., Chevychelova T.K. Partitioning of Pb, Zn, W, Mo, Cl and major elements between aqueous fluid and melt in the systems granodiorite (granite, leucogranite) – H_2O – NaCl – HCl // N. Jb. Miner. Abh. 1997. V. 172. No 1. P. 101-115.

Christy A.G., Gatedal K. Extremely Pb-rich rock-forming silicates including a beryllian scapolite and associated minerals in a skarn from Langban, Varmland, Sweden // Mineralogical Magazine. 2005. V. 69 (6) P. 995-1018.

Filatov S.K., Krivovichev S.V., Burns P.C., Vergasova L.P. Crystal structure of filatovite, $K[(Al,Zn)_2(As,Si)_2O_8]$, the first arsenate of the feldspar group // Eur. J. Mineral. 2004. V. 16. P. 537-543.

Scheel H.J. Lead feldspar // Ztschr. Kristallogr. 1971. Bd. 133. S.264-272.

Stevenson R.K., Martin R.F. Amazonitic K-feldspar in granodiorite at Portman lake, northwest territories: indications of low $f(O)_2$, low $f(S)_2$, and rapid uplift // Canadian Mineralogist. 1988. V. 26. P. 1037-1048.

Vergasova L.P., Krivovichev S.V., Britvin S.N., Burns P.C., Ananiev V.V. Filatovite, $K[(Al,Zn)_2(As,Si)_2O_8]$, a new mineral species from the Tolbachik volcano, Kamchatka peninsula, Russia // Eur. J. Mineral. 2004. V. 16. P. 533-536.

ТИТАНОВЫЕ И ТИТАНСОДЕРЖАЩИЕ ГРАНАТЫ В КОЛЛЕКЦИИ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО МУЗЕЯ ИМЕНИ А.Е. ФЕРСМАНА РАН

ЮЛИЯ Д. ГРИЦЕНКО[1,2]

[1]МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Ленинские горы д. 1.; [2] Минералогический музей им А.Е. Ферсмана РАН. Москва, Ленинский проспект д. 18, корп. 2. Ygritsenko@rambler.ru

Резюме. Минералогическому музею имени А.Е. Ферсмана исполнилось 300 лет. Музей имеет представительную коллекцию титановых и титансодержащих гранатов. Первые образцы шорломита были приобретены вскоре после открытия этого минерала П.А. Кочубеем в середине XIX в, а в начале XX в коллекция Кочубея была выкуплена для Минералогического музея. В музее хранятся и этикетки первых образцов и изданные в 1856-1882 гг каталоги коллекции. При исследовании коллекции гранатов из 42 образцов ни одного шорломита установлено не было. Все изученные образцы отвечают минеральным видам моримотоит, андрадит или керимасит.

Abstract. The Mineralogical Museum is one of the research institutes of the Russian Academy of Sciences, center for the study of minerals. It has important role as a repository of minerals and study standard. Museum collection totals more than 450,000 artifacts representing approximately 3760 mineral species. Ti-garnets have long been known and widespread in many skarn and carbonatite deposits, some of them are the main rock-forming minerals. IMA Commission on new minerals adopted 3 minerals: schorlomite, hatcheonite and morimotoite. It was believed, shorlomite is more common garnet than morimotoite. The Museum has a representative collection of Ti-garnets: 42 sample correspond to the schorlomite, 2 – morimotoite and 39 – melanite (Ti-andradite). In the study we have not identified any schorlomite, all the studied samples have variable composition from andradite to morimotoite.

В 2016 г. Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН отметил свой трёхсотлетний юбилей. Он является структурным подразделением Российской академии наук – академическим институтом, центром изучения минералов, что, несомненно, играет первостепенную роль в развитии музея в качестве научно-исследовательского учреждения РАН. Важную роль он имеет как хранилище минералов и эталонов исследования. Вся наработанная за 300 лет существования музея минеральная база дает возможность новому толчку в развитии музея, раскрывает новые задачи в расширении музейной деятельности, научных исследований в его стенах, а также просветительской и образовательной деятельности. В настоящее время собрание музея насчитывает более 450000 экспонатов, представляющих около 3780 минеральных видов, по количеству которых музей имени А.Е. Ферсмана является лидером среди мировых минералогических и геологических музеев. Примечательна и интересна в музее и коллекция титановых гранатов.

Природные титановые гранаты, как правило, являются сложными поликомпонентными твердыми растворами, для которых характерен как изовалентный, так и гетеровалентный изоморфизм. Конечными членами изоморфных серий являются: шорломит $Ca_3Ti_2(SiFe^{3+}{}_2)_3O_{12}$, моримотоит $Ca_3TiFe^{2+}(Si_3O_{12})$, хатчеонит $Ca_3Ti_2(SiAl_2)_3O_{12}$. Кроме того, титановые гранаты образуют непрерывную серию твердых растворов с андрадитом $Ca_3Fe^{3+}{}_2(Si_3O_{12})$ (Grew et.al., 2013), высокотитановую разновидность которого в литературе часто называют мелонитом. В меланите (андрадите) реализуются обе схемы изоморфного вхождения четырехвалентного титана: «шорломитовый» тип $2^{VI}Fe^{3+} + 2^{IV}Si^{4+} \rightarrow 2^{VI}Ti^{4+} + 2^{IV}Fe^{3+}$ и «моримотоитовый» $2^{VI}Fe^{3+} \rightarrow {}^{VI}Ti^{4+} + {}^{VI}Fe^{2+}$. Среди циркониевых гранатов известно 4 минеральных вида. Наиболее распространен кимцеит, реже – его Fe аналог – керимасит, устурит и эльбрусит (Grew et.al., 2013). Многие титановые гранаты содержат то или иное количество групп OH^-. Наряду с гидрогранатным типом замещением для моримотоита, в котором тетраэдр $(SiO_4)^{4-}$ замещается на тетраэдр $(O_4H_4)^{4-}$, существует и «гидрошорломитовый» тип замещения $Fe^{3+}(SiO_4)^{4-} \leftrightarrow Ti^{4+}(O_3H_4)^{5-}$, т.е. схема изоморфизма выглядит следующим образом: $Ca_3Ti^{4+}{}_2[(Fe^{3+}O_4)_2(SiO_4)] \leftrightarrow Ca_3Ti^{4+}{}_2[(H_3O_4)_2(H_4O_4)]$ (Galuskina and Galuskin, 2003).

Музей имеет представительную коллекцию титановых гранатов, из которых согласно каталогу 42 образца соответствуют шорломиту, 2 – моримотоиту и 39 – меланиту (Ti-андра-

диту). Первые образцы шорломита поступили в музей в конце XIX, последние – пару лет назад.

Наиболее ранние из образцов титановых гранатов в коллекции музея – 3 образца шорломита из type locality - щелочного массива Магнет Ков в США, входящие в состав коллекции Петра Аркадиевича Кочубея, приобретенной для минералогического музея в 1913 г.

Шорломит известен довольно давно, впервые он был описан Шепардом в 1846 г. (Shepard, 1846) и Уитни в 1859 (Whitney, 1849). Первые образцы шорломита в России были приобретены Петром Аркадьевичем Кочубеем, вице-президентом Департамент Уделов и страстным коллекционером минералов. Значительные денежные средства и широкий круг знакомых среди минералогов и геологов позволяли П.А. Кочубею покупать понравившиеся минералы почти из первых рук. Он никогда не скупился вкладывать деньги в то, что считал полезным. П.А. Кочубей использовал любую возможность для пополнения своих коллекций. Выполняя поручение Русского технического общества, он в 1866 году посетил всемирную выставку в Париже «с целью обогатить коллекцию Русского Технического Общества предметами, имевшими значение для техники». В тоже время он приобрел для своего дома-музея замечательные произведения французской артистической бронзы. «Но в особенности П.А. удалось обогатить в Париже свой минералогический кабинет частию покупкой, частию обменом на ценные образцы уральских минералов, которые он привез с этой целью с собою в Париж» (Мохова, Моисеева, 2016). Вероятно, именно в этой поездке Петр Аркадьевич и приобрел среди прочих образцов и 3 образца шорломита для своей коллекции. На одном из образцов, помимо номеров, сохранилась и оригинальная наклейка, по всей видимостью, со стоимостью образца, составляющей 1,50 $ (рис. 1). Все три образца шорломита были описаны в изданном в Санкт Петербурге двухтомном каталоге коллекции «Katalog der Mineralien Sammlung von P.A. Kotshubey 1850-1882» (рис. 2). Помимо музейных этикеток, в минералогическом музее хранятся и оригинальные этикетки коллекции Кочубея (рис. 3).

Рис. 1. Образец шорломита из коллекции П.А. Кочубея с оригинальными наклейками. «3» - соответствует третьему образцу шорломита в коллекции; $1.50 – вероятная стоимость образца. Ширина поля зрения 10 см.

Fig. 1. Schorlomite from the P. A. Kochubey collection with the original stickers. "3" corresponds to the third specimen of schorlomite in the collection; $1.50 – possible price of the sample. Field of view 10 cm

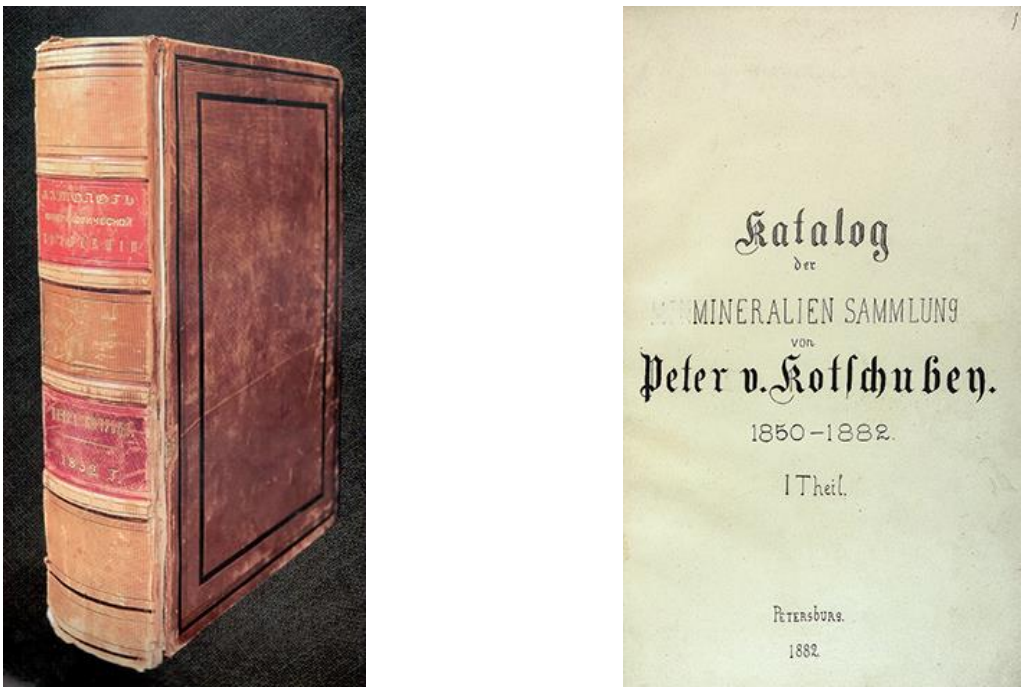


Рис. 2. Каталог и титульный лист коллекции П.А. Кочубея.
Fig. 2. The catalog and the title page of the Kochubey collection.

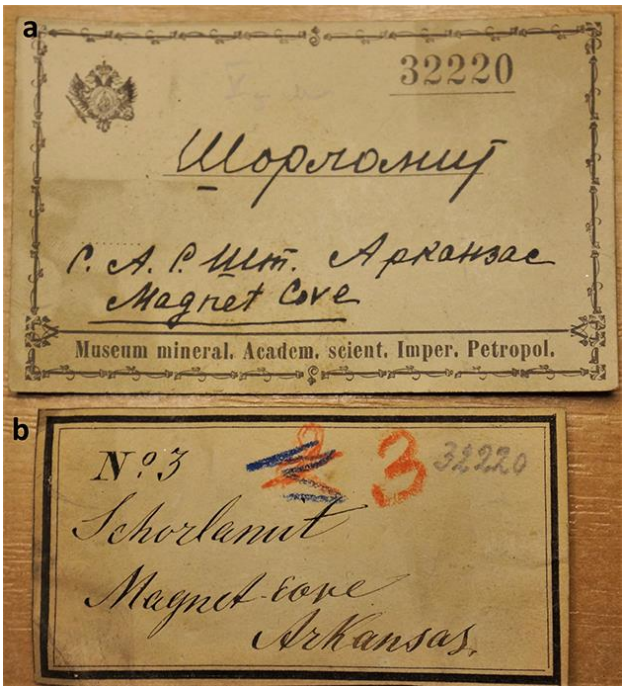
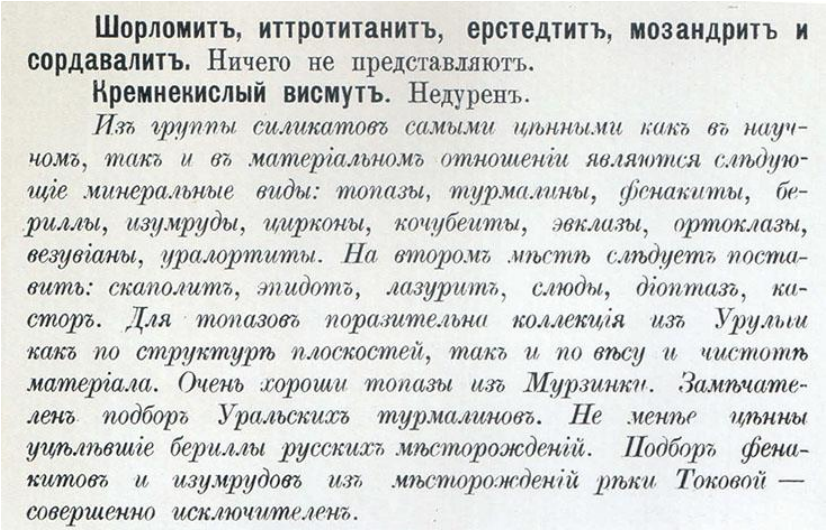


Рис. 3. Этикетки образца шорломита из коллекции П.А. Кочубея: a) - музейная этикетка; b) - оригинальная этикетка этого же образца коллекции П.А. Кочубея.
Fig. 3. Schorlomite labels: a) Museum label; b) the original label of this sample of the Kochubey collection.

В 1913 г. коллекция П.А. Кочубея была приобретена для музея Академии наук. При осмотре и оценке коллекции в 1911 г. В.И. Вернадский и А.Е. Ферсман не высоко оценили качество и ценность образцов шорломита (рис. 4) (Вернадский, Ферсман, 1914).

Ниже приводится съ нѣкоторыми измѣненіями отчетъ объ осмотрѣ этой коллекціи В. И. Вернадскимъ и А. Е. Ферсманомъ въ 1911 году.



Шорломитъ, иттротитанитъ, ерстедтитъ, мозандритъ и сордавалитъ. Ничего не представляютъ.

Кремнекислый висмутъ. Недуренъ.

Изъ группы силикатовъ самыми цѣнными какъ въ научномъ, такъ и въ матеріальномъ отношеніи являются слѣдующіе минеральные виды: топазы, турмалины, фенакиты, бериллы, изумруды, цирконы, кочубеиты, эвклазы, ортоклазы, везувіаны, уралортиты. На второмъ мѣстѣ слѣдуетъ поставить: скаполитъ, эпидотъ, лазуритъ, слюды, діоптазъ, касторъ. Для топазовъ поразительна коллекція изъ Урульи какъ по структурѣ плоскостей, такъ и по вѣсу и чистотѣ матеріала. Очень хороши топазы изъ Мурзинки. Замѣчателенъ подборъ Уральскихъ турмалиновъ. Не менѣе цѣнны уцѣлѣвшіе бериллы русскихъ мѣсторожденій. Подборъ фенакитовъ и изумрудовъ изъ мѣсторожденій рѣки Токовой — совершенно исключителенъ.

Рис. 4. Выдержки из отчета В.И. Вернадского и А.Е. Ферсмана об осмотре коллекции П.А. Кочубея в 1911 г. (Вернадский, Ферсман, 1914)

Fig. 4. Excerpts from the Vernadsky and Fersman report of the inspection of Kochubey collection in 1911 (Vernadsky, Fersman, 1914)

Действительно, по сравнению с исключительными по размеру и качеству кристаллами александрита, изумруда, топаза, фрагменты кристаллов шорломита имеют довольно скромный размер (2,5; 4; 8 см соответственно), не могут они похвастаться и совершенством кристаллов, хотя и имеют довольно яркий блеск на гранях.

За последующие годы коллекция Минералогического музея имени А.Е. Ферсмана РАН пополнилась образцами шорломита, моримотоита и титансодержащего андрадита из Ахматовской копи на Урале, рудника Valtigels, Тироль в Италии и многими другими. Сейчас она насчитывает 42 образца из различных скарновых и карбонатитовых месторождений мира. Были проанализированы образцы из: Африканды, Ковдора, Вуориярви, Кольский п-ов; рудника Ожидаемый, Минусинский округ; Magnet Cove и Hot Spring Co, США, Valtigels, Тироль, Италия; Ахматовской копи, Урал; Питкяранты, Карелия;; Bracciano, Италия; Гули, Одихинча, Сибирь; Дахуу-Нура, Тува; Фадью-Куда, Таймыр; Мурун и Ингели, Алдан, Якутия. Составы были рассчитаны на кристаллохимические формулы, согласно рекомендациям комиссии IMA (Grew and et., 2013).

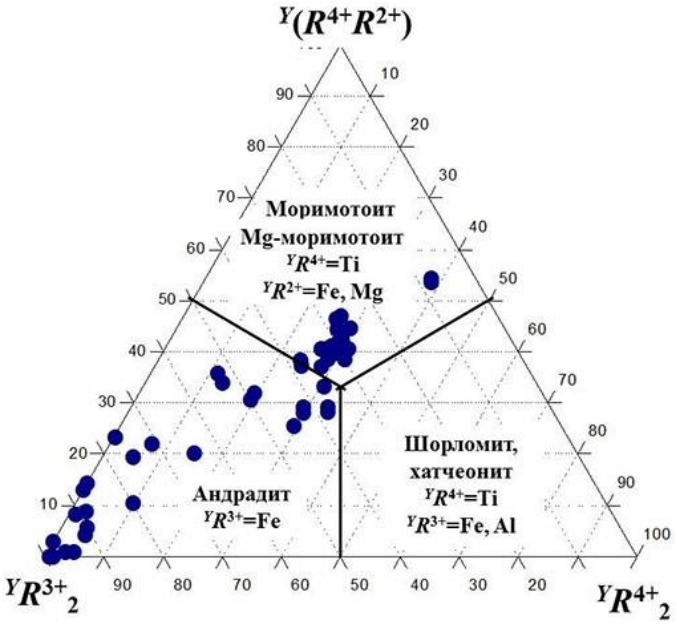


Рис. 5. Состав титановых гранатов коллекции Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН.

Fig. 5. Composition of titanium garnets in the collection Fersman Mineralogical Museum RAS.

Все полученные анализы химического состава в пересчете на миналы нанесены на диаграмму, предложенную в работе Edward S. Grew and et. (2013) по номенклатуре минералов группы граната. Из нее видно, что все результаты располагаются точно в определенном направлении из поля чистого андрадита до поля, отвечающего составу моримотоиту. Ни одного шорломита среди изученных образцов не установлено. Соотношение моримотоитового и шорломитового миналов варьирует от 6,9 до 0.8 в Ti-андрадитах, 1,5–1,1 в собственно Ti-гранатах.

Один из образцов циркониевого шорломита из карбонатитового массива Вуориярви на Кольском полуострове оказался керимаситом, который раньше был известен только в скарнах.

В результате расчета кристаллохимических формул титановых грантов согласно действующей номенклатуре в коллекции Минералогического музея имени А.Е. Фесмана нами не было выявлено ни одного собственно шорломита, все исследованные образцы имеют переменный состав от андрадита до моримотоита, в том числе и образцы из коллекции Кочубея из Magnet Cove, штата Арканзас, США.

Полученные данные позволяют делать вывод о гораздо большем распространении моримотоита, в отличие от шорломита, достоверных находок которого гораздо меньше, чем считалось ранее.

ЛИТЕРАТУРА

Вернадский В.И., Ферсман А.Е. Годовой отчет Геологического и Минералогического Музея имени Императора Петра Великого Императорской Академии Наук за 1913 год. // Труды Геологического музея имени Петра Великого. Т. 8. Вып. 1. 1914. С. 40-59.

Мохова Н.А., Моисеева М.Л. Коллекция Петра Аркадьевича Кочубея в Минералогическом музее им. А.Е. Ферсмана Российской академии наук. М.: 2016. 212 с.

Galuskina I., Galuskin E. Garnets of the hydrogrossular – „hydroandradite” – „hydroschorlomite” series // Mineral. Soc. Poland, Special Papers. 2003. Vol. 22. P. 54-57.

Grew E.S., Locock A.J., Mills S.J., Galuskina I.O., Galuskin E.V. and Halenius U. IMA Report. Nomenclature of the garnet supergroup // American Mineralogist. 2013. V. 98. pp.785-811.

Shepard C.U. On three new mineral species from Arkansas, and the discovery of the diamond in North Carolina // American Journal of Science. 1846. V. 2. pp. 249–254.

Whitney J.D. Examination of three new mineralogical species proposed by Professor C. U. Shepard // Journal of Natural History, Boston. 1849. V. 6. pp. 42–48.

ФЛЮИДНАЯ НЕСМЕСИМОСТЬ В СИСТЕМАХ ВОДА-СОЛЬ-КВАРЦ

ЗОЯ А. КОТЕЛЬНИКОВА[1], АЛЕКСЕЙ Р. КОТЕЛЬНИКОВ[2]

[1] Институт геологии рудных месторождений петрографии, минералогии и геохимии РАН Москва kotel@igem.ru [2]Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка kotelnik@iem.ac.ru

Резюме.В кварце методом залечивания трещин из растворов, содержащих NaF, KF, Na_2SO_4, Na_2CO_3, KCl или их смеси при давлениях 1 или 2 кбар и температурах 500-800ºС были синтезированы флюидные включения. В некоторых параллельных опытах присутствовал альбит. Результаты изучения полученных включений свидетельствуют, что в режиме опытов при любом использованном составе флюидообразующей смеси флюид находился преимущественно в гетерогенном состоянии, когда в равновесии сосуществовали три несмесимые жидкие фазы. После опытов отмечалось наличие включений, содержащих стеклообразную фазу. В процессе эксперимента в результате взаимодействия флюида с кварцем и альбитом изменялся его валовый состав. При изменении температуры и давления, а также соотношений содержания солей во флюидообразующей смеси, ход химических реакций также изменяется.

Abstract. Fluid inclusions in quartz were synthesized from solutions, containing NaF, KF, Na2SO4, Na2CO3, KCl and a mixture of them. Experiments were carried out at a temperature of 500-800°C and pressures of 1 or 2 kbar. Albite was present in some parallel experiments. The results of the study of the inclusions indicate that in the experimental regime the fluid was predominantly in a heterogeneous state, when three immiscible liquid phases coexisted in equilibrium for any used composition of the fluid-forming mixture. The presence of inclusions, containing a glassy phase was noted. As a result of the interaction of the fluid with quartz and albite during of the experiment, fluid gross composition changed. The course of chemical reactions changes with changes of the temperature and pressure, as well as the salt content in the fluid-forming mixture.

Введение

При реконструкции условий протекания процессов минералообразования в природных условиях, а также при построении различных моделей геохимических процессов и экспериментальных исследованиях большое значение имеют данные о фазовых равновесиях в различных флюидосодержащих системах. При изучении особенностей флюидного режима в различных физико-химических условиях чаще всего используются данные об особенностях строения фазовых диаграмм бинарных систем H_2O–NaCl, H_2O–CO_2 или тройной системы H_2O–NaCl–CO_2. При этом флюид как бы отрывается от минеральной составляющей природной минералообразующей системы и существует независимо: из внимания исследователей выпадает сам факт возможного взаимодействия флюида с минералами. Помимо этого флюдные равновесия могут изменяться при увеличении числа компонентов или в случае наличия во флюиде веществ имеющих иной тип фазовых диаграмм, чем система H_2O–NaCl.

Разными авторами периодически высказывались мнения об образовании в гетерогенных условиях особой фазы, называемой раствор-расплавами, расплав-рассолами, флюидными расплавами, рудной магмой, тяжелой фазой, гидротермальным рассолом (Бутузов, Брятов, 1957; Равич, 1974; Валяшко, 1990; Граменицкий, Щекина, 1993; Маракушев и др., 1994). Эта фаза предположительно является концентратором рудных компонентов и транспортирует их. Появление такой фазы экспериментально было зафиксировано при изучении особенностей диаграмм состояния водных растворов соединений второго (p-Q) типа SiO_2, $Na_2Si_2O_5$, $NaAlSi_3O_8$ и в тройных системах при добавлении щелочи: (Бутузов, Брятов, 1957; Kennedy *et.al.*, 1962; Кравчук, 1979; Koster van Groose, 1990). Водные системы солей элементов-минерализаторов, таких как Na_2SO_4, NaF, Na_2CO_3 и других также имеют диаграммы состояния второго (p-Q) типа. В данной работе экспериментально рассмотрены гетерогенные флюидные равновесия в водно-солевых системах содержащих указанные элементы-минерализаторы в присутствии силикатов (SiO_2 или SiO_2+$NaAlSi_3O_8$).

Особенности фазовых диаграмм бинарных водно-солевых систем

Детально особенности диаграмм состояния различных водно-солевых систем описаны в работах (Равич, 1974 и Валяшко, 1990). На основании этих работ ниже кратко приведены их общие основные характеристики.

Наличие или отсутствие критических явлений в насыщенных растворах определяет характер флюидных равновесий. Все водно-солевые системы подразделяются на два основных типа по этому признаку (Равич, 1974). Отсутствие критических явлений в насыщенных растворах и увеличение растворимости соли при повышении температуры характерны для соединений первого типа, примером которых является система H_2O-NaCl. К этому типу относятся много водно-солевых систем (H_2O–KCl, $CaCl_2$, KF и др.). На *PT*-сечениях диаграмм критическая кривая не пересекается с кривой трехфазного равновесия во всем интервале *TP*– параметров.

Критические явления в растворах солей второго типа происходят и в ненасыщенных и в насыщенных растворах, растворимость этих соединений снижается с ростом температуры и близка к нулю при близкритических для воды условиях. На диаграммах состояния две кривые - давления пара насыщенных растворов и критическая –пересекаются в двух точках: **p** и Q, в которых и осуществляются критические равновесия в присутствии твердой фазы. Точки **p** и **Q** являются нижней и верхней критическими точками насыщенных растворов соответственно, а системы второго типа часто называют **p-Q**–системами. При повышении давления до значений, отвечающий давлению в точке Q и выше, температурный коэффициент растворимости меняет свой знак с отрицательного на положительный. Нижняя и верхняя двух- и трехфазные области выделяются на диаграммах состояния. Для всех известных водно-солевых систем II-го типа верхний сегмент критической кривой соответствует критическим явлениям жидкость1≡жидкость2 (Равич, 1974), т.е. он не является продолжением нижнего (пар≡жидкость) сегмента критической кривой. Это означает появление области, в которой имеет место метастабильное расслаивание жидкости. Ко второму типу относятся водные растворы всех силикатов, алюмосиликатов и многих солей (NaF, Na_2CO_3, Na_2SO_4 и других), все они осложнены явлениями расслаивания жидкости.

Имеющиеся на сегодняшний день экспериментальные данные свидетельствуют о том, что на P-X сечениях диаграмм состояния бинарных силикатных систем отсутствует максимум по давлению на высокотемпературном отрезке трехфазной кривой L_1–L_2–S, имеющийся на диаграммах солевых систем (Kennedy *et.al.*, 1962; Кравчук, 1979; Равич, 1974; Валяшко, 1990 и др.).

Увеличение числа компонентов вызывает изменения фазовых равновесий, однако экспериментальные исследования тройных и с большим числом компонентов систем единичны. Оказалось, что температурный коэффициент растворимости соли второго типа меняет свой знак с отрицательного на положительный в присутствии в достаточно больших количеств соли первого типа. Если обе граничные бинарные водно–солевые системы принадлежат ко второму типу, в тройной системе существуют две критические кривые, где твердой фазой являются каждая из солей. Одна критическая кривая начинается в точке **Q** и заканчивается в точке расслаивания тройной системы, другая идет в область более высоких температур от точки **p** (Равич, 1974; Урусова, 2010). В тройных системах экспериментально были обнаружены критические точки с трехфазными равновесиями (трикритические точки) L_1≡L_2≡V, возникающие на пересечениях критических кривых L_1–L_2≡V и L_1≡L_2–V (Валяшко, 1990). С увеличением числа компонентов в системе давление пара в трехфазном равновесии уменьшается. Это вызывает смещение области жидкостной несмесимости вода–(соль+определенное количество силиката) в сторону низких давлений и метастабильные равновесия расслаивания становятся стабильными (Валяшко, 1990).

В этой работе мы использовали методику синтетических флюидных включений в кварце.

Методика эксперимента

Суть метода состоит в залечивании специально полученной сети трещин в кварце при заданных температуре, давлении и составе флюида, в ходе которой появляются флюидные включения. Эти включения отражают фазовый и химический составы флюидной фазы при *PT*-параметрах опыта. Синтезированные в гомогенных условиях включения консервируют порции флюида с одними и теми же составами и плотностями. Поэтому все включения имеют одинаковые фазовые и химические составы, и, соответственно, термо-криометрические характеристики. В гетерогенных условиях несмесимые флюидные фазы захватываются различными включениями, и в образцах после опытов встречаются отличающиеся друг от друга виды включений. Каждая из разновидностей отражает свойства (состав, плотность) одной из несмесимых флюидных фаз, которые были равновесны в условиях эксперимента. Кроме того, возможны случаи, когда происходит гетерогенный захват.

Выпиленные из природных кристаллов кварца без включений образцы нагревали до 300–320°С и немедленно сбрасывали в дистиллированную воду. В результате термоудара в кварце появлялась сеть трещин. После просушивания образцы помещали в платиновую ампулу 50× 5 мм, добавляли рассчитанные количества растворов солей: NaF (2.1 мас. %), Na_2SO_4 (10.8 мас. %), Na_2CO_3 (10.6 мас. %), KF (2.8 мас. %), NaCl (2.8 мас. %), KCl (3.7 мас. %). Для предотвращения растворения образца кварца в ампулу добавляли около 100 мг аморфного кремнезема. В некоторых параллельных опытах добавляли гель альбитового состава. Герметизированную ампулу помещали в гидротермальную установку с внешним нагревом и холодным затвором. Температура опытов составляла 500-800°С, давление 1 и 2 кбар. Точность измерения и регулировки давления ±50 бар. Температуры ±5°. Ввод в режим опыта занимал 1,5–2 часа, закалка до комнатной температуры 5–8 минут. Длительность опытов 10–35 суток.

Синтезированные флюидные включения изучали на камере «Linkam THMSG-600». При отрицательных температурах точность измерения соответствует ±0.2°, при положительных ±1°.

Полученные результаты

Включения, полученные в разных условиях и в присутствии различных по составу флюидообразующих смесях, отличались и по набору присутствующих типов включений и по темометрическим параметрам. Встречены следующие типы включений (при комнатной температуре): Г+Ж, Г+Ж+К, Г+Ж+С, Г+С, Г+Ж+К+С (где Г- пар, Ж –жидкая фаза, Л – твердая фаза, С – стеклоподобная фаза, имеющая с водным раствором границу в виде мениска, и называемая в дальнейшем стеклом).

Для тех опытов, условия проведения которых отвечали гомогенному состоянию флюида, характерны только Г+Ж включения. По результатам криометрии их составы соответствуют составам исходных растворов или несколько ниже по содержанию соли.

В случае гетерогенного состояния флюида в режиме опыта включения Г+Ж соответствуют самой низкоплотной и низкоконцентрированной несмесимой фазе. Термометрия этих двухфазных включений показала, что во всех случаях гомогенизация их происходит в жидкость, кроме некоторых случаев с критическим ходом гомогенизации. Это означает, что плотность этих включений выше или отвечает значениям критической плотности для каждого конкретного состава взятой соли. Результаты криометрии обычно свидетельствуют о более низких концентрациях растворов, чем используемая флюидообразующая смесь.

В некоторых включениях при нагревании до 200-250°С происходило расслоение жидкости. Новая жидкая фаза могла возникнуть вокруг газового пузырька, в этом случае ее плотность ниже остаточной жидкости. Если же плотность новообразованной фазы выше, чем остаточной, она появляется у стенок включения. Новая жидкая фаза очень быстро занимает свой максимальный объем и дальнейшее нагревание приводит или к растворению пара в жидкости (частичная гомогенизация в жидкость) или пар постепенно занимает объем менее плотной жидкости (частичная гомогенизация в пар). Следует подчеркнуть, что при расслое-

нии новая фазовая граница появляется между двумя растворами одной и той же соли, но обладающими разными плотностями. Необходимо отметить также, что расслоение имеет место не во всех Г+Ж включениях, а в тех, что, согласно данным криометрии, содержат наиболее концентрированные (но ненасыщенные при комнатной температуре) растворы.

Многофазовые включения Г+Ж+К обычно не удается сгомогенизировать, поскольку из-за высокого внутреннего давления при повышении температуры до 400-450ºС начинается массовая декрепитация. В силу этого содержание соли в них определить невозможно. В некоторых включениях удается достичь температуры исчезновения пузырька пара, но не полного растворения кристаллов.

В процессе нагревания некоторой части трехфазных Г+Ж+К включений приблизительно при температуре 250ºС во включениях появлялась еще одна жидкая фаза, т.е. происходило расслоение жидкости. Как и в двухфазных включениях с расслоением, дальнейший нагрев приводил к исчезновению пара или одной из жидких фаз. Таким образом, в интервале температур около 200–350ºС в разных включениях сосуществовали три некристаллические фазы: два водно-солевых раствора и пар. Поскольку растворения кристаллической фазы так и не произошло во всем достигнутом температурном интервале, можно говорить о том, что расслоение имело место в насыщенном растворе соли.

Включения Г+С из разных опытов чаще всего не изменяют свой вид при изменении температуры: при охлаждении они не замерзают (замерзание пара не удается зафиксировать), а при нагревании пузырек пара не уменьшается вплоть до вскрытия. Однако в некоторых включениях повышение температуры вызывает выделение из стекла флюидных пузырьков, постепенно увеличивающихся в объеме и скапливающихся вокруг пара. На этом основании мы делаем вывод, что выделяющаяся флюидная фаза имеет более высокую плотность, чем пар. Если удается замерить температуру частичной гомогенизации, можно оценить плотность флюида, предположив, что это чистая вод. Тогда, приняв, что плотность стеклообразной фазы соответствует плотности K_2SiO_3, по объемным соотношениям мы оценили количество воды, содержащейся в стеклообразной фазе при комнатной температуре. По этой достаточно грубой оценке содержание воды колеблется в пределах 15 – 30 мас.%. Таким образом, стеклообразная фаза может содержать различное количество воды.

Включения Г+Ж+С замерзают при охлаждении. Температура плавления льда в них обычно свидетельствует о невысоких содержаниях – не более 1-1.5 мас.%, а чаще – о первых десятых мас.% соли. При нагревании происходит частичная гомогенизация пара и жидкости, обычно при температурах, соответствующих температуре гомогенизации двухфазных включений из этого же опыта. Однако в части включений при нагревании происходит расслоение жидкости, как и в вышеописанных включениях.

Для включений Г+Ж+К+С из разных опытов характерно различное соотношение объемов фаз и поведение при изменении температуры. Если жидкость занимает более 30-40% объема, при охлаждении факт замерзания ее достаточно просто устанавливается. Твердые фазы, по-видимому, представлены не одним каким-либо соединением, а двумя или более: при нагревании часть кристаллов растворяется, другая часть – нет или даже увеличивается в объеме. Также, как и в вышеописанных случаях, при повышении температуры до 200-250ºС в некоторых включениях происходит расслоение жидкости.

Обсуждение полученных результатов

Большое разнообразие типов включений, синтезированных в опытах свидетельствует о гетерогенном состоянии флюида. Часть включений, по-видимому, захватывала комбинацию различных несмесимых фаз.

Результаты термо- и криометрии включений, синтезированных в параллельных опытах в присутствии альбита и без него, имеют существенные различия. Присутствие альбита сказалось и на плотностях и на составах захваченных включений. Различия в термо-криометрических характеристиках включений, синтезированных при одинаковых температурах и

давлениях, но в присутствии альбита или без него, свидетельствуют о влиянии состава силиката на гетерогенные флюидные равновесия. Это возможно только в случае высокой растворимости силикатов в водно-солевом флюиде и существовании между ними химического взаимодействия.

Большой интерес представляет собой состав фазы «стекла». Однако попытки вывести включение на поверхность для проведения микрозондового анализа оказались неудачными: на месте включений оставались дыры.

Силикатные стекла, присутствующие в природных расплавных включениях, представляют собой различные по химическому составу соединения SiO_2 с другими окислами. При повышении температуры происходит плавление, и процесс этот – обратимый. При гомогенизации пузырек газа растворяется в образующемся расплаве.

Помимо этого существует т.н. растворимое стекло, представляющее собой затвердевший расплав валового состава $R_2O \cdot mSiO_2$ (R – щелочной металл, m = 2÷5), растворимый в воде. Водный раствор его устойчив в закрытой системе, но разлагается с выделением аморфного кремнезема на воздухе. При выращивании кристаллов кварца в щелочных средах в гидротермальных условиях после вскрытия автоклавов часто наблюдается, что залитый исходный раствор превратился в довольно плотную вязкую тягучую массу. Вероятно, что это - своеобразные студни, возникшие при растворении заполимеризованных соединений окислов щелочных металлов и кремнезема. На воздухе подобные студни самопроизвольно разлагаются: наблюдается старение студней или гелей, происходящее с уменьшением объема и отделением разбавленных растворов. Представляется, что такие студни могли захватываться во включения и фиксироваться в виде стекла. Таким образом, можно заключить, что стеклоподобную фазу включений могли образовывать порции т.н. «тяжелого флюида», водно-силикатной фазы, впервые описанной Бутузовым и Брятовым (1957). Ранее появление «тяжелого флюида» фиксировалось только в водно-силикатных системах с присутствием щелочей. В нашем случае, очевидно, сказывается наличие солей. Для системы вода–хлорид натрия в работах (Румянцев, 1988; Румянцев, Ганеев, 1988; Алехин, Вакуленко, 1989; Вакуленко, 1989) были экспериментально доказано существование процессов высокотемпературного гидролиза: $NaCl + H_2O = NaOH + HCl$. Явления гетерогенизации усиливают проявления такого гидролиза: кислота обогащает паровую фазу, а щелочи концентрируются в жидкой. Таким образом, несмесимые флюиды имеют существенные различия в кислотно-основных свойствах. Более щелочная фаза вступает во взаимодействие с кварцем с образованием растворимых силикатов натрия. Образуется так называемый «тяжелый флюид»: богатый SiO_2 водно-солевой раствор.

Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в многокомпонентных флюидно-силикатных системах, во-первых, значительно увеличивается возможность гетерогенизации флюида и, во-вторых, в результате этой гетерогенизации возможно равновесие не только двух, а трех и более несмесимых некристаллических фаз.

Отсутствие в продуктах опытов включений, гомогенизирующихся в газ, однозначно доказывают, что для исследуемых систем H_2O–SiO_2–соль в гетерогенных условиях при *изучаемых температурах и давлениях* характерно наличие равновесий жидкость–жидкость, а не жидкость–пар. Кроме того, проведенные наблюдения свидетельствуют, что диаграммы состояния этих систем осложнены явлениями расслоения жидкости в присутствии пара.

Выводы

1. Состав силикатных компонентов системы оказывает влияние на гетерогенные флюидные равновесия. Это свидетельствует о высокой растворимости силикатов в водно-солевом флюиде.

2. Несмесимые флюидные фазы при параметрах опытов являются жидкостями. При условиях проведенных экспериментов в равновесии находилось по крайней мере три жидкие

фазы: 1-ненасыщенные и относительно низкоплотные растворы солей, 2-концентрированные и более плотные растворы солей, 3-водно-силикатно-солевая фаза.

3. В целом флюиды, содержащие различные соли имеют сходные особенности: гетерогенные равновесия между жидкими фазами; способность к образованию стеклообразной фазы в условиях верхней гетерогенной области; возможность расслоения жидкости в одной из обособленных несмесимых фаз при снижении температуры и давления. При увеличении числа компонентов повышается плотность менее концентрированной несмесимой фазы, а также незначительно снижается температура нижней критической точки **р**.

ЛИТЕРАТУРА

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

Бутузов В.П., Брятов Л.В. Исследование фазовых равновесий части системы H2O–SiO2–Na2CO3 при высоких температурах и давлениях. // Кристаллография. 1957. Т. 2. вып. 5. с. 670–675

Вакуленко А.Г. Растворимость и гидролиз в системе H2O–NaCl при параметрах существования двухфазного флюида.//Автореферат диссертации на соискание уч. степ. канд г.-м. н. Черноголовка. 1987. 18 с.

Валяшко В. М. Фазовые равновесия и свойства гидротермальных систем. М.: «Наука». 1990. 270 с.

Граменицкий Е.Н., Щекина Т.И. Фазовые отношения в гранитной магме Геохимия. 1993. 31 (1) 52–71.

Кравчук К. Г. Фазовые равновесия в системе SiO2-Na2O-H2O в широкой области температур и давлений. Дис… канд. хим. наук. М., 1979. 166 с.

Маракушев А.А., Граменицкий Е.Н., Безмен Н.И. Рудоконцентрирующие процессы в магматических системах. В кн. Экспериментальные проблемы геологии. М., Наука. 1994. С. 182–244.

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

Румянцев В.Н., Ганеев И.Г. Высокотемпературный гидролиз бикарбоната натрия в гомогенных и гетерогенных системах. //Термодинамика в геологии. Т. 2.Свердловск: УрО АН СССР. 1988. с.132–133.

Румянцев В.Н. Роль гидролиза в гидротермальном минералоотложении и природа ретроградной растворимости минералов // Зап. ВМО.ч. 117. Вып.1. 1988. С. 29–36.

Урусова М.А. Тройные водно-солевые системы при сверхкритических температурах. XVI Российское совещание по экспериментальной минералогии. Тезисы докладов. Черноголовка, 21–23 сентября 2010г. С. 188–189.

Kennedy G.S., Wasserberg G.J., Heard. H.C., Newton R.C. The upper three-phase region in the system SiO2-H2O // Amer.J.Sci. 1962. V. 260. P. 501–521.

Koster van Groos. High-pressure DTA study of the upper three-phase region in the system Na2CO3–H2O.//Amer. Miner. 1990. V. 75. P. 667–675.

МИНЕРАЛЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ КРЕМИКОВЦЫ ГЛАЗАМИ МИНЕРАЛОГА-ПРОФЕССИОНАЛА

МИХАИЛ МАЛЕЕВ[1], ДИАНА НИХТИЯНОВА[2], ЛЮБЕН МИХАЙЛОВ[3]

[1]Фондация «Земля и люди», София

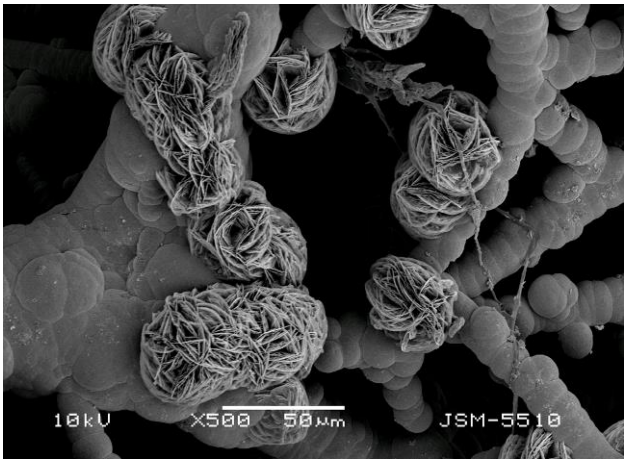
2 Институт минералогии и кристаллографии, БАН

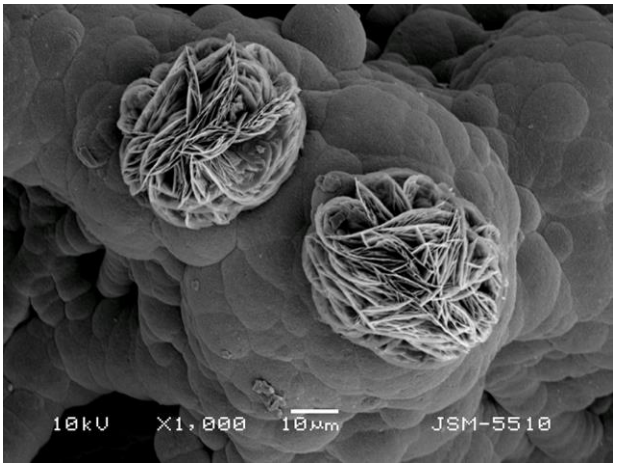
3 Софийский университет «Св. Кл. Охридски», факультет химии и фармации

…И кто поймет намек старинной тайны…
Николай Гумилев

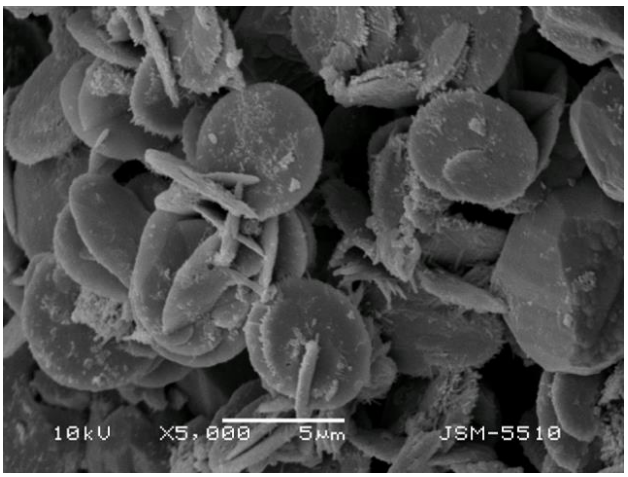
Минералы Кремиковцы глазами минералога-любителя были докладованы на VII Симпозиуме «Сохранение минерального разнообразия» в 2013 г. и демонстрировались на временных выставках в ряде музеев. Вклад коллекционеров минералов Болгарии в сохранении минерального разнообразия огромен. Любой директор музея был бы горд сохранять и показывать минеральные образцы собранные и сохраненные для культуры и науки болгарскими коллекционерами Антоном Велевым, Евгением Вулевым, Димитром Стояновым, Димитром Димитровым, Злати Златевым, Христо Чолаковым. Минеральные образцы месторождения Кремиковцы – одного из выдающихся болгарских минералогических объектов – изучены рядом профессиональных минералогов, образцы которых можно увидеть в музеях. Тем не менее, эвристический потенциал месторождения не только не исчерпан, но ожидает своих исследователей. Новые минералогические открытия можно делать при изучении минералов на различных уровнях – макроскопическом, на микро и наноуровнях.

Кремиковцы роддом сферокристаллов десятков видов минералов – кальцита, сидерита, родохрозита, витерита, норсетита, доломита, анкерита, барита, гематита, лепидокрокита, манганита, романешита, пиролюзита, тодорокита, гетита. В полостях можно увидеть разнообразнейшие морфологические типы агрегатов, кристаллизующихся в открытом пространстве, наподобающих разнообразие пещер. Многие виды агрегатов новые для науки и ожидают своих исследователей.

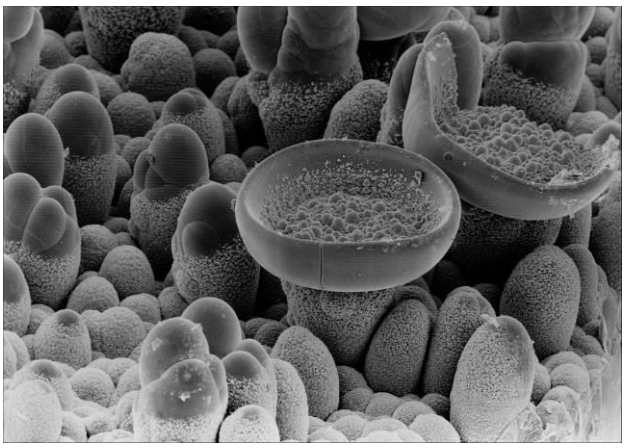


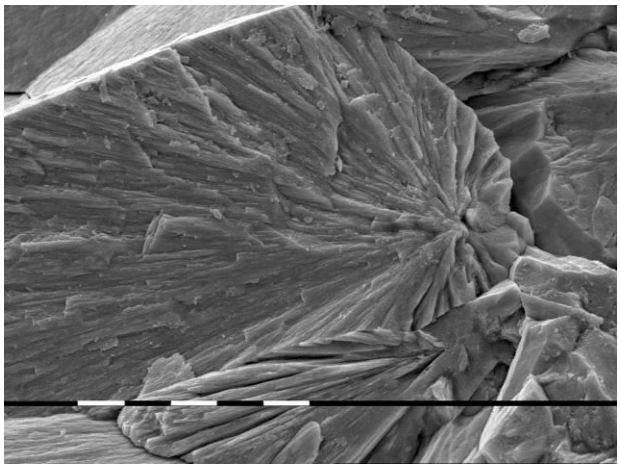


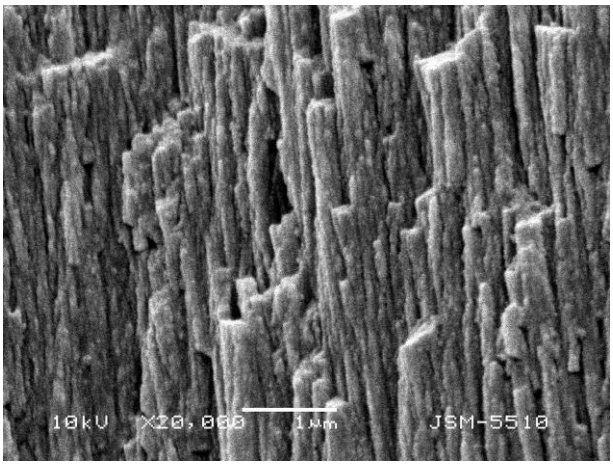
Сферокристаллы гематита тип „железная роза”



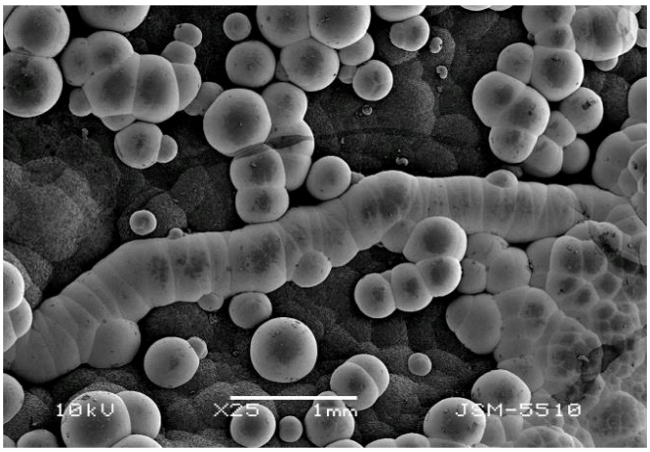
Лепешковидные глобулярные структуры гематита


Сфероидолиты и „грибы“ гематита

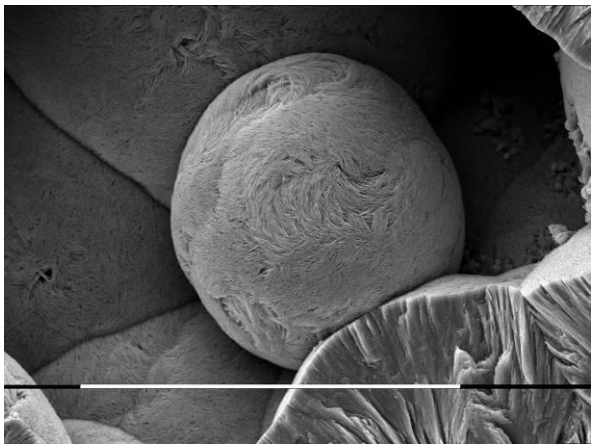

Волокнистая структура почек гематита



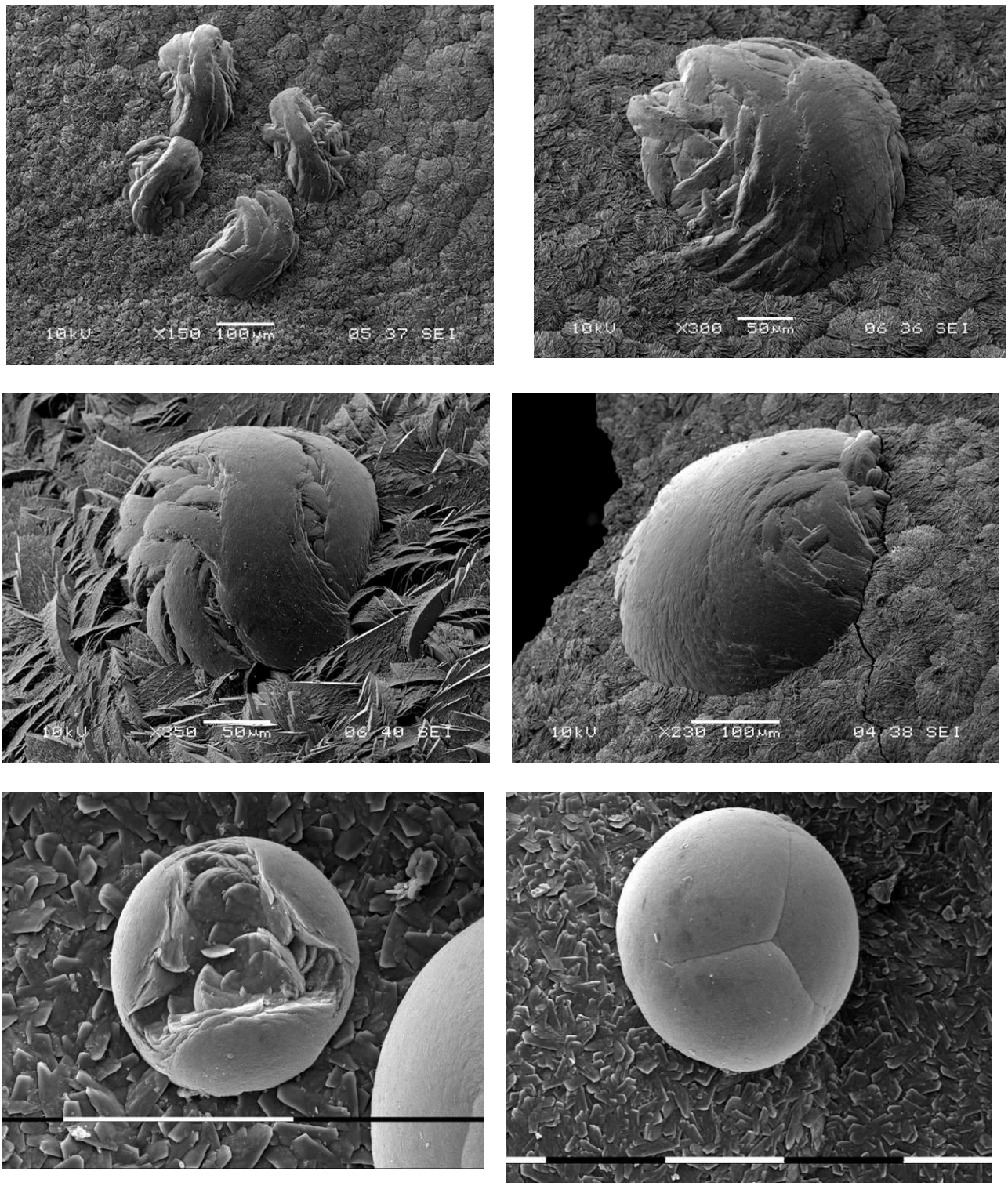
Глобулярное строение волокон гематита



Обособленные и сросшиеся ленточные сферокристаллы гематита

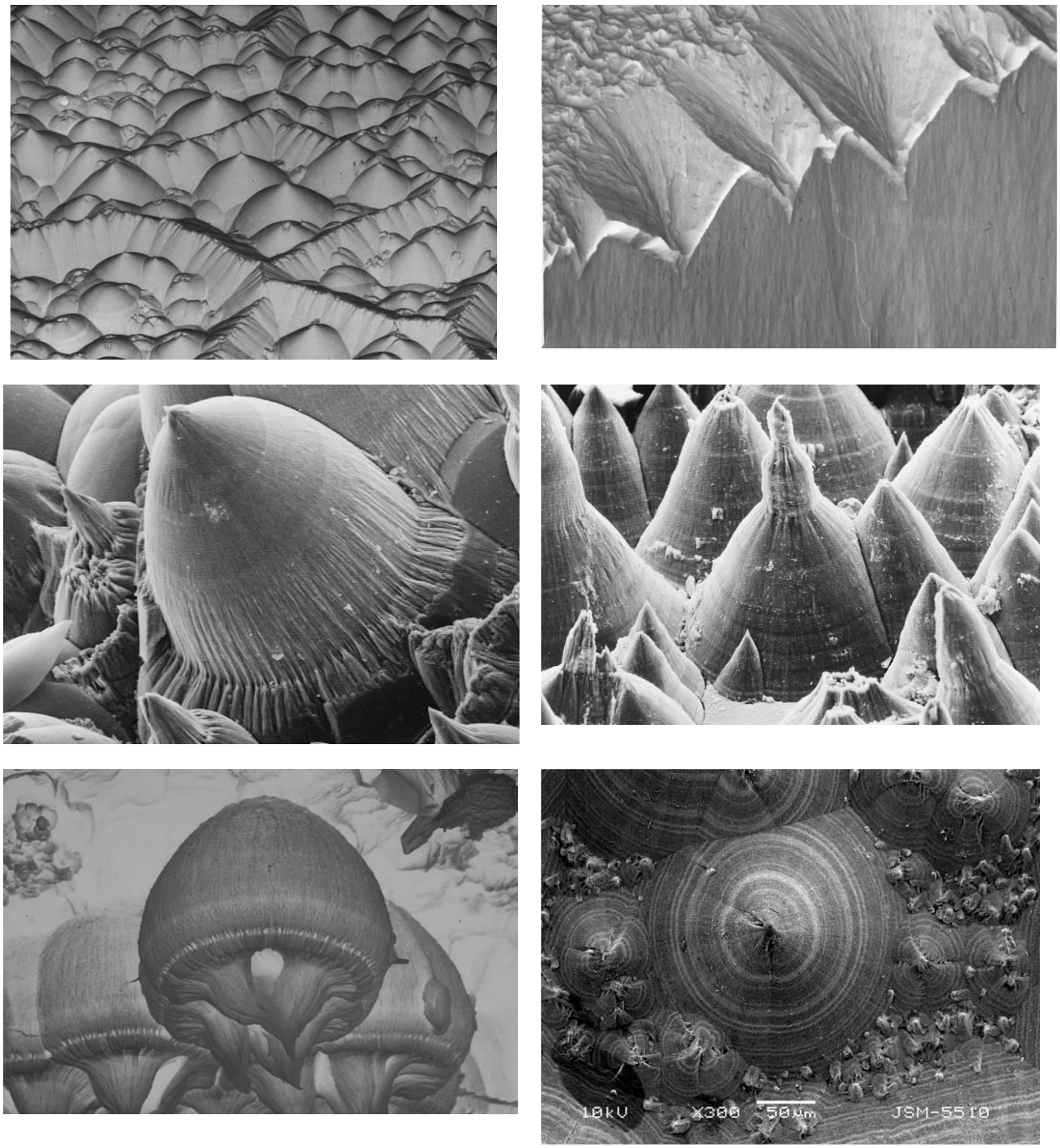

Поверхность и скол ленточного сферокристалла гематита

В Кремиковцы открыт совершенно неожиданный наносферокристалл гематита. Почковидные блестящие выделения гематита, именуемые традиционно колломорфным гематитом оказались кристаллизационными образованиями. Совместно с почковидным гематитом находятся сферокристаллы гематита, образованные путем автодеформации пластинчатого зародыша. Изучение в СЭМ последовательных стадий образования сферокристалла – его поверхности и поверхностей скола позволило визуализировать его онтогению.



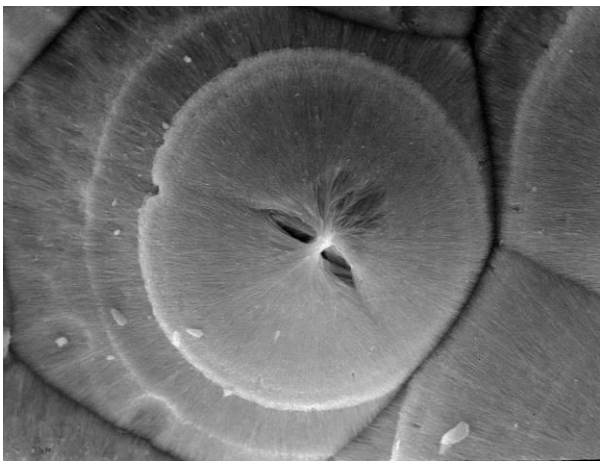
Последовательные стадии образования сферокристалла гематита

На Кремиковском материале удалось изучить объемные формы совместного роста сферолитов гетита и гематита. До сих пор были известны только плоские сечения в шлифах уранинита из классических работ Ю.М. Дымкова.

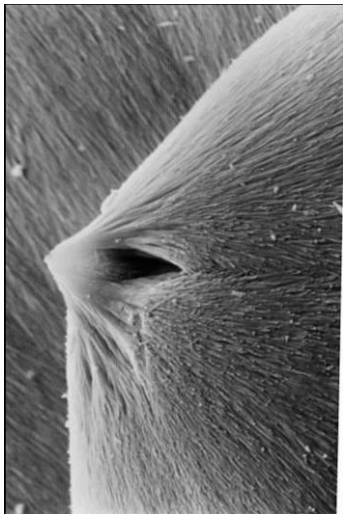


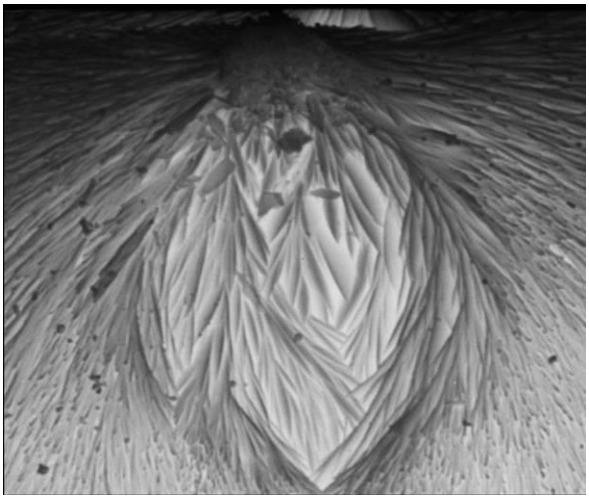
Совместный рост гетита с гематитом

Онтогенической сенсацией оказались двулистники в зародышевых формах гетита. До сих пор они были известны на искусственных сферокристаллах органических веществ из работ Ф. Бернауера, Б. Попова, А. Шубникова. В полости двулистника удалось увидеть впервые морфологию субиндивидов сферокристаллов гетита.

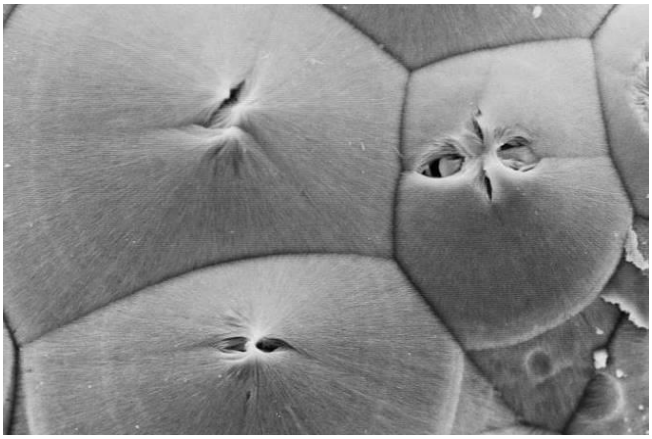


Двулистники гетита

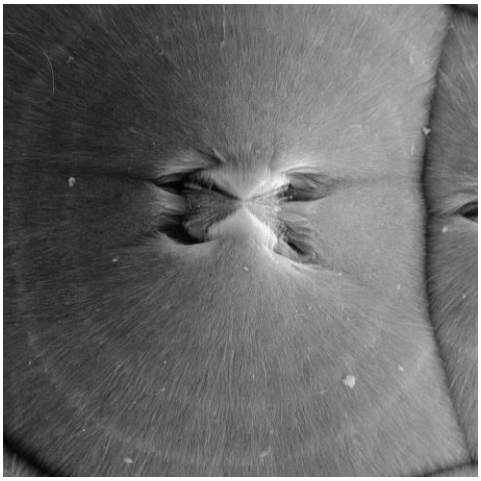




Двулистники гетита

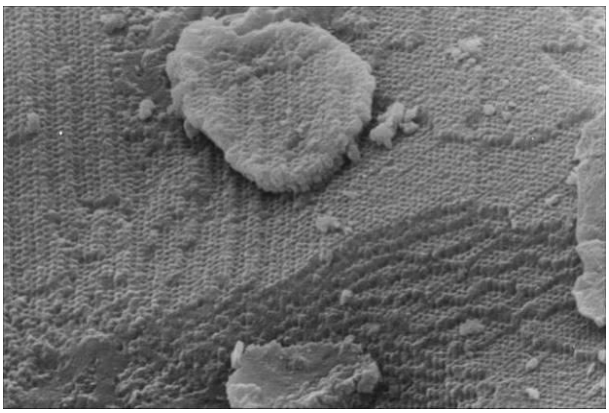
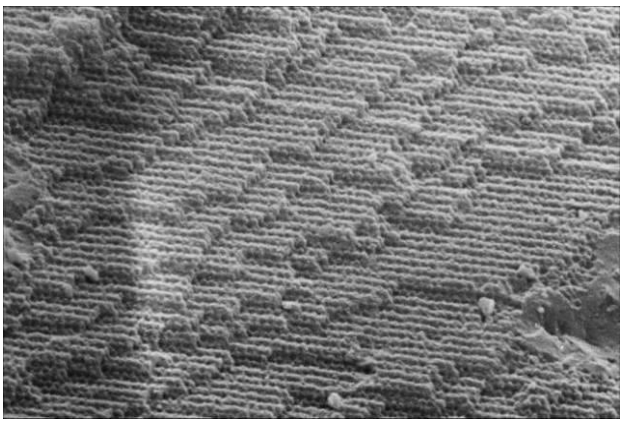


Двулистники гетита

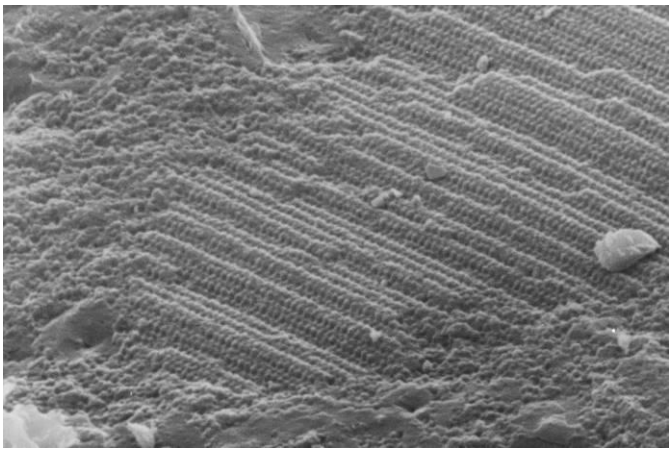
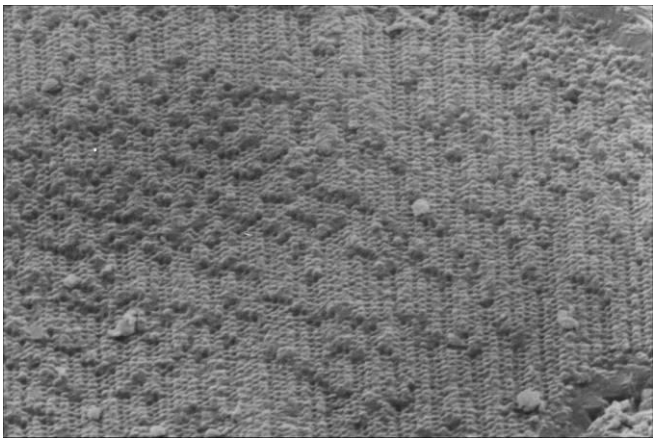


Четырехлистник гетита

На месторождении открыты фотонные кристаллы неотокита, представляющие второй пример природного фотонного кристалла после благородного опала.

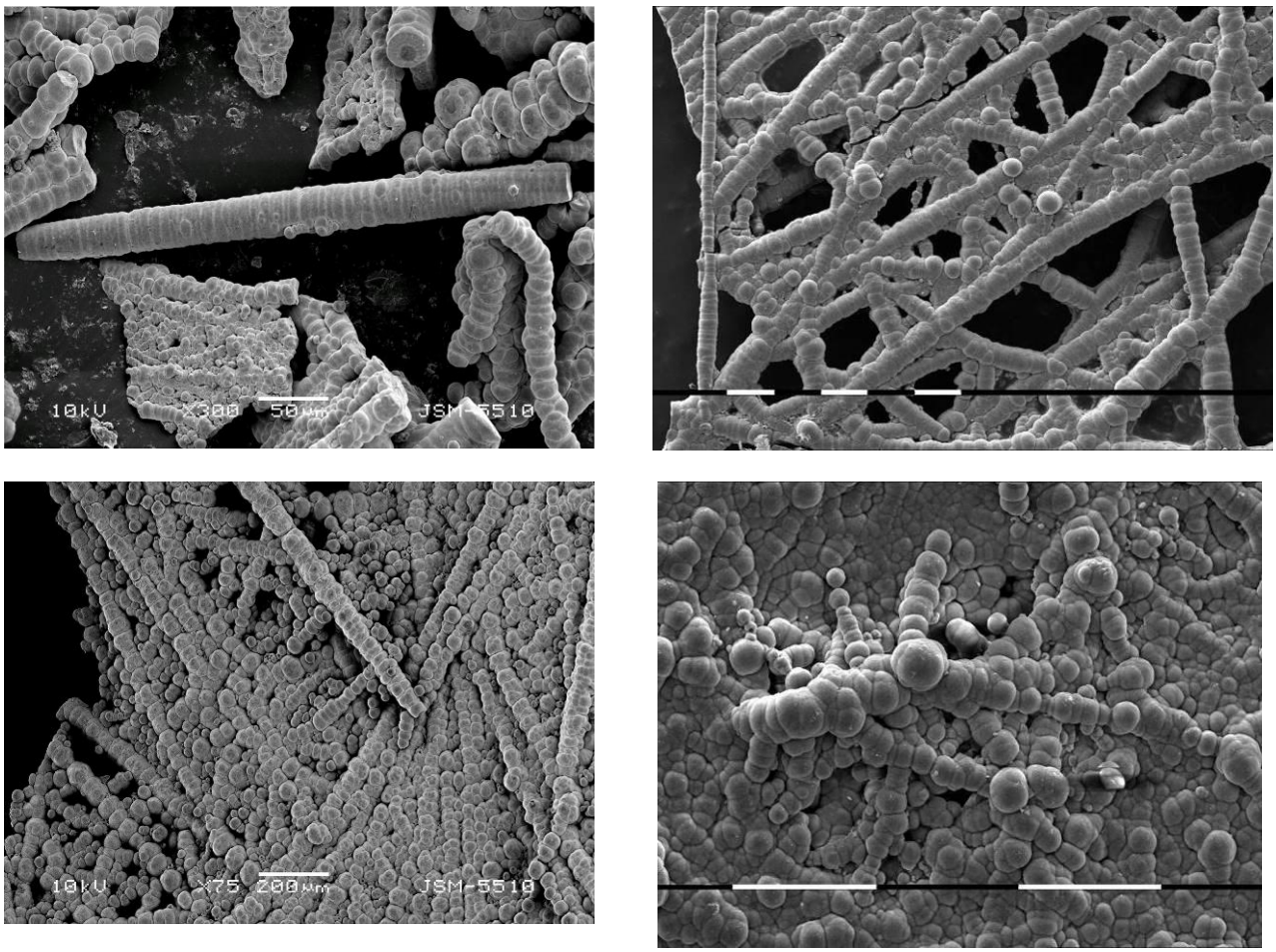



Глобулярные структуры неотокита; плотнейшая опаковка

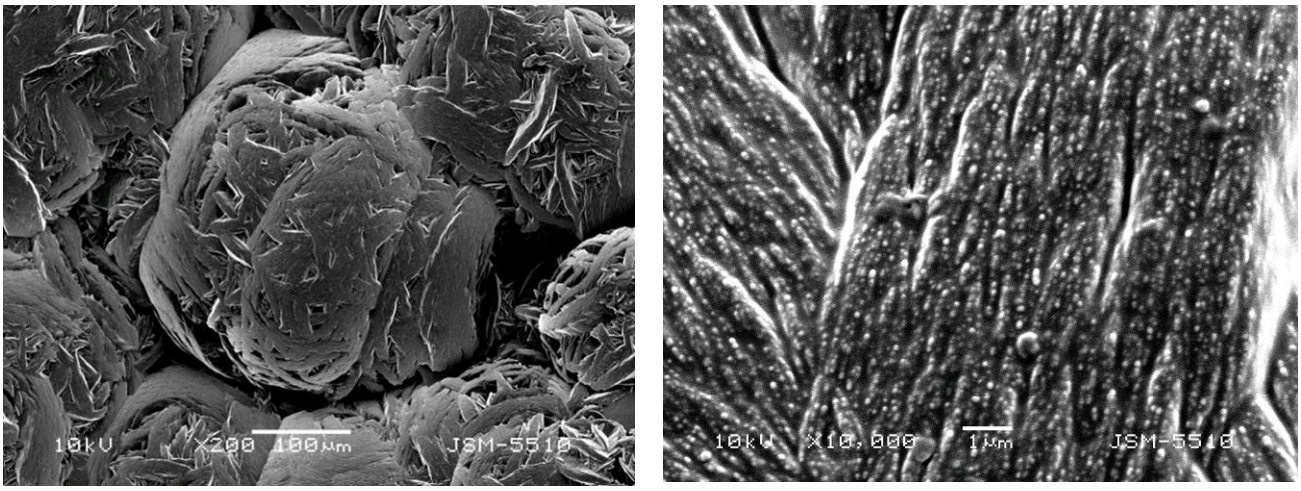



Разные виды глобулярных структур неотокита

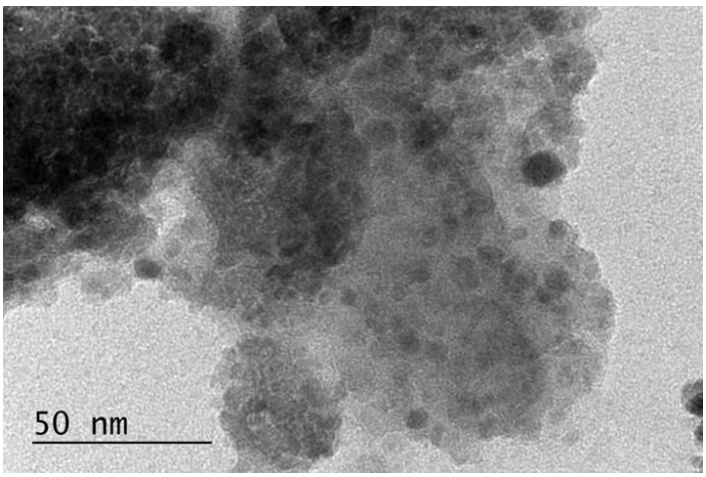
Неожиданным оказалось массовое присутствие глобулярных нано структур различных минералов, формирующих специфические, нехарактерные для атомных и молекулярных структур виды агрегатов – глобулярные цепочки, ленты, пленки, ажурные структуры, лепешковидные и грибоподобные образования, сферокристаллы. Совершенно новые и уникальные результаты позволяет получить применение современного ТЭМ с возможностью микродифракции электронов, визуализации атомных решеток, локальным полуколичественным элементным анализом. На примере гематита оказалось, что обособленные наноглобулы агрегируются в закономерной ориентации правильных решеток, классический сферокристалл гематита и гетита образованный при автодеформации зародыша тоже построен из глобулярных наноиндивидов. Стекловатый романешит оказался состоящим из разноориентированных остроугольных наночастиц, тогда как волокнистый сферокристалл сложен закономерно ориентированными наноглобулями. Уникальные глобулярные наноструктуры различных минералов Кремиковцы повидимому аналогичны кватаронам предсказанным и теоретически осмысленным А.М. Асхабовым в цикле работ с 1998 года и поныне.

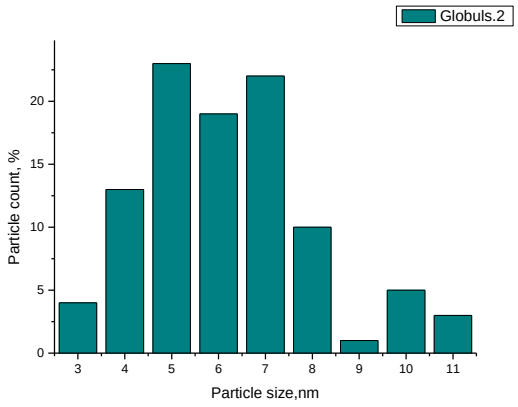


Глобулярные структуры гетита



Глобулярное строение скола сферокристалла гематита





Наноглобулярное строение волокон гематита и гетита;
средний размер частиц - около 6 nm

Локальный микроанализ показал относительную химическую чистоту романешитов, считающиеся традиционно загрязненными рядом примесей, как и постоянное содержание в гематите промышленного количества золота.

Систематическая многолетняя работа на месторождении сотрудников музея «Земля и люди» показала разнообразие некоторых из описанных минералов, которые изучались на единичных образцах. Современное звучание работ было бы «Норсетиты месторождения Кремиковцы» вместо «Норсетит из месторождения Кремиковцы», романешиты вместо романешит, неотокиты…, родохрозиты… и т.д.

Цель представленного доклада показать неисчерпаемость научного потенциала месторождения Кремиковцы. При теперешней затопленности карьера, сохраняемые в музеях и частных коллекциях минеральные образцы сохраняют много новых неожиданных открытий и все образцы требуют чрезвычайно ответственного и бережного отношения. Они основа для формирования ценных научных коллекций. Минералогический звездный час месторождения Кремиковцы еще впереди. Его минералы могут служить неисчерпаемым источником вдохновения минералогов – профессиональных и любителей.

CONTENT	стр. page	СОДЕРЖАНИЕ

ДОКЛАДЫ
СОФИЙСКАЯ ИНИЦИАТИВА“СОХРАНЕНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО РАЗНООБРАЗИЯ”
IX МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ
“МИНЕРАЛЬНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ - ИССЛЕДОВАНИЕ И СОХРАНЕНИЕ”

WORKING PAPERS
SOFIA INITIATIVE “PRESERVATION OF MINERAL DIVERSITY”
IXI INTERNATIONAL SYMPOSIUM
“MINERAL DIVERSITY - RESEARCH AND PRESERVATION”
October 2017

ISSN - 1313-9231

Компютърна обработка и дизайн
Милена Христова

Издание на
НАЦИОНАЛНИЯ МУЗЕЙ “ЗЕМЯТА И ХОРАТА”
СОФИЯ
2018