

© Почетный член Л. З. РЕЗНИЦКИЙ,* д. чл. Е. В. СКЛЯРОВ,*
Г. КАМЕТТИ,** почетный член Т. АРМБРУСТЕР,** Л. Ф. СУВорова,***
д. чл. З. Ф. УЩАПОВСКАЯ,* д. чл. И. Г. БАРАШ*

ВАНАДИОПАРГАСИТ $\text{NaCa}_2\text{Mg}_4\text{V}[\text{Si}_6\text{Al}_2]\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ — НОВЫЙ МИНЕРАЛ ИЗ ГРУППЫ АМФИБОЛА¹

* Институт земной коры СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 128;
e-mail: garry@crust.irk.ru

** Бернский университет, CH-3012, Берн, Швейцария, Фриештрассе, 3

*** Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН,
664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1А

Новый минерал обнаружен в Cr-V-содержащих доломит-кальцитовых мраморах Слюдянского комплекса (Южное Прибайкалье). Название ванадиопаргасит (vanadio-pargasite) дано в соответствии с классификацией амфиболов и рекомендациями CNMNC. Ассоциирующие минералы: Cr-V-шпинелиды, кальцит, доломит, Cr-V-содержащие диопсид и хлорит, флогопит, форстерит. Ванадиопаргасит образует длинно- и короткопризматические субидiomорфные кристаллы размером $0.10\text{—}0.80 \times 0.05\text{—}0.10$ мм с гранями (110) и (010), совершенная спайность по (110). Минерал макроскопически ярко-зеленый со стекляннм блеском, в шлифах и порошке — бледно-зеленый, плеохроизм не заметен. Упрощенная формула $\text{K}_{0.1}\text{Na}_{0.9}\text{Ca}_{2.0}\cdot\text{Mg}_{4.0}\text{V}_{0.7}\text{Al}_{0.3}(\text{Si}_{6.1}\text{Al}_{1.9})_{8.0}\text{O}_{22}(\text{OH}_{1.7}\text{F}_{0.3})_{2.0}$.

Ключевые слова: новый минерал, амфибол, ванадиопаргасит, Южное Прибайкалье, Россия.

L. Z. REZNITSKY,* E. V. SKLYAROV,* G. CAMETTI,** T. ARMBRUSTER,**
L. F. SUVOROVA,*** Z. F. USHCHAPOVSKAYA,* I. G. BARASH.*
VANADIO-PARGASITE $\text{NaCa}_2\text{Mg}_4\text{V}(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ — NEW MINERAL
OF THE AMPHIBOLE GROUPE

* Institute of the Earth's Crust, Siberian Branch of RAS, Irkutsk, Russia

** University of Bern, Bern, Switzerland

*** Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch of RAS, Irkutsk, Russia

This new mineral was discovered in the Pereval marble quarry in Cr-V-bearing marbles, in the Sludyanka district (South Baikal region, Russia). It was named vanadio-pargasite as vanadium-bearing analogue of pargasite, according to classification of the amphibole supergroup and CNMNC recommendations. Associated minerals are black Cr-V-spinel (magnesiocoulsonite-magnesiochromite) and red Cr-V-bearing spinel, calcite, dolomite, Cr-V-bearing diopside and chlorite, phlogopite and forsterite. Vanadio-pargasite forms subhedral long- and short-prismatic crystals sized $0.10\text{—}0.8 \times 0.05\text{—}0.10$ mm, with faces (110), (010), and perfect cleavage by (110). Color is (macroscopic) bright-green to emerald-green with vitreous luster, in thin sections and powder — pale-green, without pleochroism. Biaxial, positive, $2V = 86^\circ \pm 2^\circ$, $N_g = 1.659(2)$, $N_m = 1.651(2)$, $N_p = 1.643(2)$. Hardness (Mohs) ~ 6 , $(\text{VHN}_{50/100}) = \text{mean } 795$; range $752\text{—}824$ kg/mm². Density $d_{\text{meas}} = 3.05(5)$ g/cm³, $d_{\text{calc}} = 3.112$ g/cm³. On thermogram in the interval $654\text{—}1081$ °C H₂O is given off with endothermic effect. In the range $900\text{—}1183$ °C the main endothermic effect is water release, possibly also F and melting of the mineral (1020 °C). IRS absorption bands (cm⁻¹) — 3445, 1633, 980, 469. Monoclinic, sp. gr. $2C/m$, unit cell parameters: $a = 9.914(3)$, $b = 18.003(2)$, $c = 5.300(2)$ Å, $\beta = 105.69(3)^\circ$, $V = 910.7(5)$ Å³, $Z = 2$. Strongest lines of diffraction pattern [d , Å (hkl)]: 8.98 (15) (020); 8.43 (40) (110); 3.27 (30) (240); 3.14 (100) (310); 2.82 (35) (330); 2.70 (18) (151), 2.34 (15) (42-1); 1.898 (15) (510); 1.445 (25) (4.10-1). Mean chemical composition (microprobe, 528 an.)

¹ Новый минерал ванадиопаргасит и его название утверждены Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации ММА 2 июня 2017 г., IMA N 2017-019.

wt % — SiO_2 42.75, TiO_2 0.14, Al_2O_3 12.75, Cr_2O_3 0.44, V_2O_3 5.92, MgO 19.15, FeO 0.03, MnO 0.01, CaO 12.52, Na_2O 3.45, K_2O 0.41, F (wet chem.) 0.74, H_2O (calc.) 1.75, total 99.91. Simplified formula is: $\text{K}_{0.1}\text{Na}_{0.9}\text{Ca}_{2.0}\text{Mg}_{4.0}\text{V}_{0.7}\text{Al}_{0.3}(\text{Si}_{6.1}\text{Al}_{1.9})_{8.0}\text{O}_{22}(\text{OH}_{1.7}\text{F}_{0.3})_{2.0}$. Holotype material is deposited in the Fersman Mineralogical Museum of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia (catalogue numbers 5035/1, 5035/2 and 5035/3).

Key words: new mineral, amphibole, vanadio-pargasite, South Baikal region, Russia.

ВВЕДЕНИЕ

В природных амфиболах разных составов и генетических типов довольно часто фиксируется изоморфная примесь Cr в количестве от 0.1 до первых процентов Cr_2O_3 , а недавно в качестве нового минерала был принят хромовый аналог паргасита — хроміопаргасит, содержащий 2.89—5.46 мас. % Cr_2O_3 , в среднем 5.46 мас. % или 0.618 а. ф. (Nishio-Hamane et al., 2012). В отличие от хрома обычные содержания V_2O_3 в амфиболах, даже в породах с ванадиевой минерализацией, не превышают 0.01 мас. %. Находки амфиболов с примесью V_2O_3 от 0.1 до первых мас. % единичны. В скарнах Оутокумпу (Outokumpu), Финляндия, отмечались тремолиты с содержанием V_2O_3 до 0.2 мас. % (Treloar, 1987). В амфиболитах из метаморфического комплекса в Центральном Родопе (Central Rhodope), Болгария, в паргаситах содержание V_2O_3 достигало 1.2 мас. % (Арнаутов и др., 1998). В тремолит-актинолитах и эденитах из известковистых амфиболитов кристаллического комплекса Пезинок-Перник (Pezinok-Pernek) в Малых Карпатах Словакии зафиксированы содержания V_2O_3 до 2.58 мас. % (Uher et al., 2008). Максимальные содержания V_2O_3 были установлены в амфиболах тремолит-актинолитового ряда из метасадочных пород района Поблет (Poblet), Испания (Canet et al., 2003). В тексте указаны содержания V_2O_3 от 0.6 до 5.8 мас. %, но в таблице анализов есть только состав с максимальным содержанием V_2O_3 3.76 мас. % или 0.454 а. ф. В Cr-V-содержащих метаморфитах Слюдянского комплекса ранее приводились составы амфиболов с содержанием Cr_2O_3 до 3.15 и V_2O_3 до 4.69 мас. % (или 0.511 а. ф. V) (Резницкий и др., 1988). К настоящему времени обнаружены породы с амфиболом, в котором содержание V_2O_3 стабильно превышает 5—6 мас. %, что позволяет представить новый минеральный вид — ванадиевый аналог паргасита. В нем большая часть Al^{VI} замещена V^{3+} . Название ванадиопаргасит (vanadio-pargasite) дано в соответствии с последней классификацией амфиболов (Hawthorn et al., 2012) и рекомендациями КНМНК относительно названий амфиболов.

Эталоны ванадиопаргасита переданы в Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана РАН, Москва (каталожные номера 5035/1, 5035/2 и 5035/3).

УСЛОВИЯ НАХОЖДЕНИЯ И АССОЦИАЦИЯ

Породы с ванадиопаргаситом отобраны в мраморном карьере «Перевал», расположенном вблизи г. Слюдянка Иркутской области, Южное Прибайкалье. Вся толща, вскрытая карьером, входит в состав Слюдянского кристаллического комплекса (Васильев и др., 1981). Породы, содержащие ванадиопаргасит, представляют собой доломит-кальцитовые мраморы с полосами или тонкими (до 0.5—3 см) будинированными анхимономинеральными слоями черной шпинели магнезиокулсонит-магнезиохромитового ряда. Наиболее яр-

коокрашенный с максимальными содержаниями V_2O_5 ванадиопаргасит группируется в тонких полосках (2—10 мм) на контактах шпинелевых слоев с мраморами. Кроме того, более-менее интенсивно окрашенный амфибол присутствует в мраморах в виде небольших скоплений (до 1—2 мм) и отдельных кристаллов. В мраморах также встречается ярко-красная Cr-V-содержащая Al-шпинель. Помимо шпинелидов, амфибола, кальцита и доломита ассоциация включает Cr-V-содержащие диопсид и хлорит, а также флогопит и форстерит.

Судя по различию в интенсивности окраски, обусловленной только содержаниями Cr_2O_3 и V_2O_5 (FeO и MnO в амфиболе почти нет), состав амфибола в пределах штуфа (пробы) не постоянен, хотя в пределах отдельных зерен, как показали последующие исследования, состав стабилен.

Для получения мономинеральной фракции ванадиопаргасита наиболее близкого к идеальному составу, т. е. с высоким содержанием V_2O_5 , применена следующая методика. Отсевы из электромагнитной фракции размерностью <0.15 и 0.15—0.30 мм разделялись в тяжелых жидкостях на 12—15 фракций по плотности. Из наиболее тяжелой фракции, где появлялись свободные от сростков со шпинелью зерна минерала (3.00—3.10 г/см³), под биноклем отбирались чистые зерна. Хотя в целом амфибол можно отнести к породообразующим (~ 8—10 %) и масса нужных фракций составляла по несколько грамм, в них преобладали зерна со сростками и включениями шпинели и других минералов, а количество чистых зерен было небольшим. Удалось набрать только немного более 100 мг, и на этом материале проведены все исследования, т. е. он может быть отнесен к голотипу. Как показало последующее изучение на микрозонде, содержание V_2O_5 в зернах не выходило за пределы 5—6.7 мас. % и зерна были однородными.

МОРФОЛОГИЯ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Ванадиопаргасит образует преимущественно гипидиоморфные коротко- и длиннопризматические кристаллы размером 0.10—0.80 × 0.05—0.10 мм. В выделенных кристаллах заметны грани призм m (110) и b (010) и нередко видна характерная для амфиболов грубая штриховка, вероятно, на гранях m (110) (рис. 1). Пирамидальных окончаний кристаллов не наблюдалось. Спайность совершенная (110). Цвет в образцах и зернах под биноклем ярко-зеленый до изумрудно-зеленого, но порошок бледно-зеленый. Блеск стеклянный, излом неровный. Микротвердость (ПМТ-3, нагрузка 50 и 100 г) составила 752—824 кг/мм², в среднем (17 замеров) 795 кг/мм², т. е. около 6 по шкале Мооса. Плотность ванадиопаргасита, измеренная уравниванием в жидкости Клеричи путем постепенного разбавления, составила 3.05 ± 0.05 г/см³, рентгеновская плотность — 3.112 г/см³. На электромагнитных сепараторах минерал отделяется в магнитную фракцию при средне-сильном токе, но простыми магнитами не притягивается. Нерастворим в HCl и HNO₃.

Оптические свойства: минерал двуосный, но вследствие большого $2V$, близкого 90°, с определением его точного значения и знака были проблемы. Многочисленные измерения на Федоровском столике проводились с применением коноскопии (СТФ-1 с длиннофокусными объективами), но по одному выходу оптической оси. При этом положение плоскости Np — Ng и выход оптической оси и Nm можно было установить с точностью до 1°—0.5° по изограм, но ориентировку плоскости Nm — Ng и осей Np и Ng — с гораздо меньшей точно-

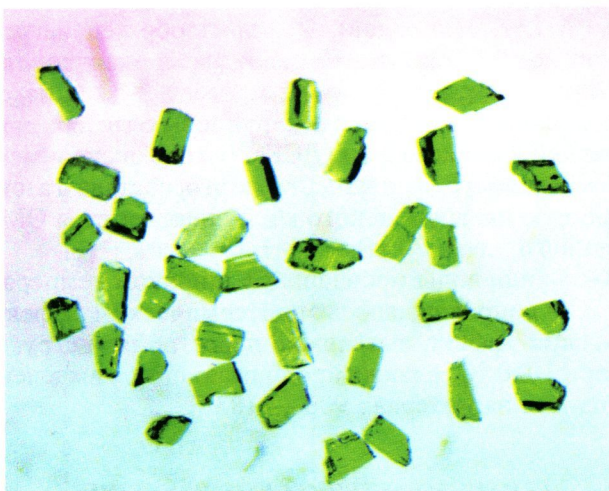


Рис. 1. Фрагменты гипидиоморфных кристаллов ванадиопаргасита с отдельными гранями призм (отобраны из фракции 0.15—0.30 мм).

Fig. 1. Fragments of subhedral vanadio-pargasite crystals with separate faces of prisms (picked from the fraction 0.15—0.30 mm).

стью из-за нечеткого погасания минерала. При десятках измерений по построениям на сетке Вульфа значения $2V$ всегда получались более 80° , но с разными знаками. В трех просмотренных шлифах было найдено только одно небольшое зерно с обоими выходами оптических осей при больших наклонах 41 и 43° , из-за чего применить коноскопический метод не удалось. $2V$ составил $+88^\circ$. Мы приняли по статистически преобладающим значениям $+2V = 86^\circ \pm 2^\circ$. Расчеты $2V$ по показателям преломления, учитывая значительную погрешность ± 0.002 , дают значения $(+)(-)$ более 89° . Угол погасания c : $Ng = 23—25^\circ$ (измерен на столике по разрезу со спайностями и двумя выходами оптических осей). В шлифах нормальной толщины минерал светло-зеленый и плеохроизм не улавливается. Показатели преломления, измеренные в иммерсионных препаратах при белом свете: $Np = 1.643 \pm 2$, $Nm = 1.651 \pm 2$, $Ng = 1.659 \pm 2$.

Термические исследования паргасита (рис. 2) выполнены с использованием прибора синхронного термического анализа STA 449 F1 (Институт систем

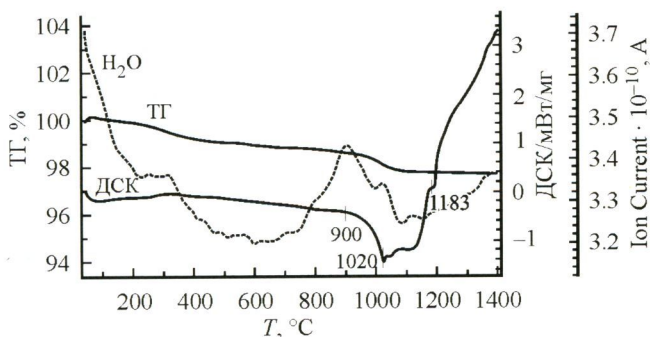


Рис. 2. Термограмма ванадиопаргасита.

Fig. 2. Thermogram of vanadio-pargasite.

энергетики СО РАН, А. Н. Козлов). Условия: образец нагревали от 42 до 1400 °С со скоростью 10 °С/мин в потоке воздуха и инертного газа (поток воздуха — 70 мл/мин, поток аргона — 20 мл/мин). Масса навески составила 20.415 мг. Исследование проводили в корундовых тиглях для дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). В ходе эксперимента производили контроль качественного и количественного состава газовых продуктов термолитиза с помощью квадрупольного масс-спектрометра QMS 403 C Aelos. Энергия электронного удара 70 эВ.

Основное выделение воды произошло в широком температурном интервале 654—1081 °С и сопровождалось эндотермическим эффектом. Но основной эндотермический эффект, вызванный перестройкой структуры и плавлением минерала при 1020 °С, а также продолжающимся выделением H₂O и, вероятно, F, приходится на интервал 900—1183 °С.

РЕНТГЕНОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ И ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Монокристалльные исследования ванадиопаргасита выполнены на дифрактометре Bruker SMART APEX II CCD (Бернский университет, Швейцария). Условия и полные результаты исследований публикуются в отдельной статье. Здесь приведены следующие результаты. Минерал относится к моноклинной сингонии, пространственная группа C2/m. Параметры элементарной

Таблица 1

Измеренные порошковые рентгенодифракционные данные для ванадиопаргасита
Measured data on the X-ray powder diffraction pattern of vanadio-pargasite

<i>I</i>	<i>d</i> _{эксп}	<i>d</i> _{выч}	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i> _{эксп}	<i>d</i> _{выч}	<i>hkl</i>
15	8.98	9.00	020	8	2.16	2.16	132
40	8.43	8.43	110	5	2.04	2.04	40 $\bar{2}$
10	4.52	4.50	040	7	2.01	2.01	351
5	4.22	4.22	220	5	1.997	2.00	370
12	3.38	3.37	041	4	1.956	1.958	190
30	3.27	3.27	240	3	1.922	1.922	421
100	3.14	3.13	310	15	1.898	1.898	510
12	2.94	2.94	15 $\bar{1}$	5	1.819	1.819	530
35	2.82	2.81	330	5	1.688	1.688	13 $\bar{3}$
10	2.76	2.75	33 $\bar{1}$	12	1.647	1.646	210 $\bar{1}$
18	2.70	2.69	151	6	1.639	1.639	24 $\bar{3}$
12	2.59	2.59	061	4	1.612	1.613	1.11.0
6	2.56	2.55	20 $\bar{2}$	8	1.591	1.591	043
4	2.42	2.42	13 $\bar{2}$	6	1.580	1.580	15 $\bar{3}$
8	2.38	2.38	350	5	1.564	1.564	57 $\bar{1}$
15	2.34	2.34	421	8	1.547	1.547	133
5	2.29	2.29	112	7	1.501	1.500	0.12.0
4	2.25	2.25	080	25	1.445	1.446	4.101

Параметры элементарной ячейки:

$$a = 9.91(1) \text{ \AA}; b = 18.00(1) \text{ \AA}; c = 5.300(4) \text{ \AA}; \beta = 105.68(7)^\circ; \\ V = 910(1.5) \text{ \AA}^3.$$

Примечание. Сильные линии выделены жирным шрифтом.

Таблица 2

Рассчитанные порошковые рентгенодифракционные данные ванадиопаргасита
Calculated data on the X-ray powder diffraction pattern of vanadio-pargasite

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> ₀ , %	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> ₀ , %
0	2	0	8.9985	45	1	3	$\bar{3}$	1.6875	10
1	1	0	8.4295	41	2	8	$\bar{2}$	1.6871	8
1	1	$\bar{1}$	4.9076	24	0	2	3	1.6727	8
0	4	0	4.4992	20	4	6	1	1.6466	29
2	2	0	4.2147	5	1	11	0	1.6126	13
1	1	1	3.9744	5	6	0	0	1.5901	6
1	3	$\bar{1}$	3.886	8	1	5	$\bar{3}$	1.58	26
1	3	1	3.3708	79	4	0	2	1.5499	9
2	4	0	3.2731	44	6	0	$\bar{2}$	1.5465	15
3	1	0	3.1317	65	2	6	$\bar{3}$	1.5166	30
1	5	$\bar{1}$	2.9409	7	1	9	2	1.5141	6
2	2	1	2.9308	50	0	12	0	1.4998	13
3	3	0	2.8098	19	5	5	1	1.4997	6
3	3	$\bar{1}$	2.7491	41	3	11	0	1.4549	6
1	5	1	2.6977	100	6	6	$\bar{1}$	1.4439	38
0	6	1	2.5864	58	5	5	$\bar{3}$	1.3691	7
0	0	2	2.5535	8	5	1	2	1.3608	13
2	0	$\bar{2}$	2.5505	72	1	11	2	1.3366	9
2	6	$\bar{1}$	2.4137	5	3	11	$\bar{2}$	1.3358	5
3	5	0	2.3833	9	2	6	3	1.3298	7
3	5	$\bar{1}$	2.3458	46	7	5	$\bar{1}$	1.3158	10
4	2	$\bar{1}$	2.3383	20	1	1	$\bar{4}$	1.3086	6
1	7	$\bar{1}$	2.2959	20	0	12	2	1.2932	5
3	1	$\bar{2}$	2.2944	16	2	12	$\bar{2}$	1.2928	13
2	4	$\bar{2}$	2.2188	8	4	0	$\bar{4}$	1.2752	5
3	3	$\bar{2}$	2.1584	6	5	11	$\bar{2}$	1.2016	10
2	6	1	2.1555	37	2	0	4	1.1589	6
1	5	$\bar{2}$	2.1332	5	4	14	1	1.0766	5
2	0	2	2.0375	23	5	11	2	1.048	8
4	0	$\bar{2}$	2.0328	16	7	11	0	1.0472	8
3	5	1	2.0118	17	1	17	1	1.0246	7
3	7	0	1.9994	7	1	11	$\bar{4}$	1.0236	5
1	9	0	1.9571	6	8	0	$\bar{4}$	1.0164	5
5	1	0	1.8975	9	4	6	$\bar{5}$	0.9865	8

ячейки: $a = 9.89560(1)$ Å, $b = 17.9970(2)$ Å, $c = 5.19700(10)$ Å, $\beta = 105.391(1)^\circ$, $V = 909.52(2)$ Å³, $Z = 2$.

Заселенность позиций: позиция $M(4)$ полностью оккупирована Са, октаэдрически координированные позиции $M(1)$ и $M(3)$ полностью заняты Mg; $M(2)$ — Mg 0.58 (включая часть Al) и V, Cr 0.342; Si полностью занимает позицию $T(2)$; $T(1)$ — Si 0.5 и Al 0.5; Na (+K) — $A(2)$ 0.201, Am 0.301.

Рентгенометрические исследования порошка минерала произведены на дифрактометре D8 Advance в Институте геохимии СО РАН З. Ф. Ущуповской. Условия съемки: CuK_α -излучение, Ni-фильтр, $V = 40$ кВ, $I = 40$ мА, диапазон углов $2\theta = 8\text{--}65^\circ$.

Результаты приведены в табл. 1. В пределах погрешностей они достаточно близки параметрам, полученным по монокристаллу, но значения относительных интенсивностей сильно отличаются от рассчитанных по монокристаллу.

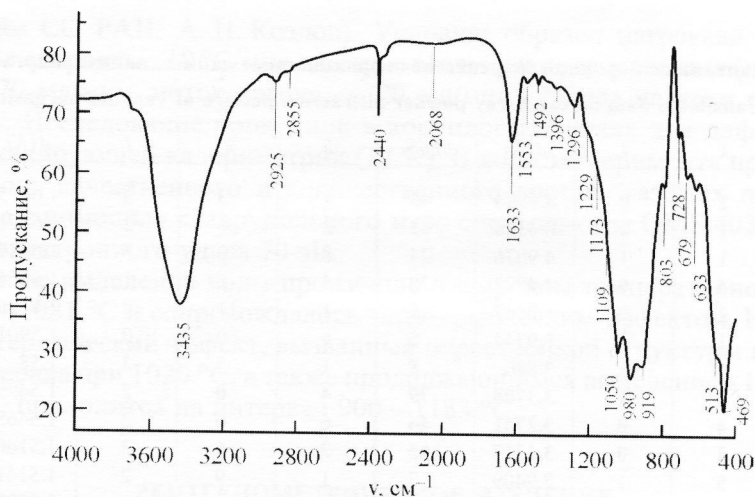


Рис. 3. ИК-спектр ванадиопаргасита.

Спектрометр Variant 3100 FT-IR, порошок, спрессованный с KBr. Снято в режиме пропускания, число сканов 16. (Иркутский институт химии СО РАН, аналитик А. М. Шумукова).

Fig. 3. IR-spectrum of vanadio-pargasite.

тальным данным. Вероятнее всего, вследствие совершенной спайности минерала порошок текстурирован, т. е. большинство частиц ориентировано однотипно. В результате одна из линий на дифрактограмме резко выделяется по интенсивности, соответственно относительные интенсивности других — сильно занижены. Для сопоставления наряду с измеренными данными (табл. 1) приводятся рассчитанные по монокристалльной дифрактометрии (табл. 2).

Результаты инфракрасной спектроскопии приведены на рис. 3. Наиболее сильные полосы поглощения (ν , см^{-1}): 3435 — валентные колебания связей О—Н и связей гидроксильной группы с близкими катионами, 1633 — деформационные колебания H_2O , сближенные полосы 1050—980 (максимум) — 919 — валентные колебания Si—O—Si, 469 — Me—O и деформационные колебания связей Si—O в кремнекислородных тетраэдрах. Интерпретация полос поглощения по: Минералы (справочник), 1981; Skogby, Rossman, 1991; Kasir et al., 2006, Theodosoglou et al., 2007, и др.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

Состав ванадиопаргасита исследовался как в чистых зернах, так и в зернах с включениями шпинели, но взятых из одной, указанной выше, узкой весовой фракции. Зерна помещались в пашки из эпоксидной смолы и исследовались на микроанализаторе JXA-8200, Jeol в ЦКП «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН, аналитик Л. Ф. Суворова.

Изучение кристаллов в обратнорассеянных электронах показало, что состав в пределах каждого кристалла однороден. Спектрометры с волновой дисперсией применялись для регистрации спектров. В качестве аналитических сигналов использовались интенсивности K_α -линий элементов F, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe и K_β -линия Cr. Измерения проводились при следую-

Химический состав (мас. %) ванадиопаргасита

Chemical composition (wt %) of vanadio-pargasite

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO ₂	43.76	43.14	43.13	43.36	42.99	43.07	43.47	43.08	42.39
TiO ₂	0.05	0.08	0.11	0.09	0.11	0.14	0.09	0.18	0.16
Al ₂ O ₃	11.65	12.54	12.93	12.36	12.81	12.75	12.67	12.91	12.91
Cr ₂ O ₃	0.81	0.69	0.55	0.63	0.49	0.51	0.55	0.51	0.38
V ₂ O ₃	5.12	5.30	5.52	5.65	5.77	5.83	5.91	6.01	6.10
FeO	0.03	0.04	0.04	0.02	0.03	0.01	0.04	0.05	0.01
MnO	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01
MgO	20.10	19.42	19.28	19.12	19.23	19.17	19.34	19.32	18.88
CaO	12.90	12.47	12.42	12.56	12.36	12.31	12.42	12.23	12.63
Na ₂ O	3.31	3.42	3.33	3.51	3.48	3.38	3.36	3.33	3.47
K ₂ O	0.59	0.37	0.39	0.38	0.42	0.40	0.43	0.41	0.40
F	0.61	0.43	0.56	0.44	0.64	0.80	0.62	0.55	0.83
H ₂ O	1.83	1.90	1.85	1.90	1.81	1.73	1.83	1.86	1.70
Сумма	100.77	99.80	100.11	100.02	100.14	100.11	100.74	100.44	99.87
F*									
H ₂ O*									
Сумма									

Количество атомов в формуле (O=23)

Si	6.186	6.138	6.118	6.161	6.108	6.122	6.136	6.097	6.058
Ti	0.005	0.009	0.012	0.010	0.012	0.015	0.010	0.019	0.017
Al ^{IV}	1.814	1.862	1.882	1.839	1.892	1.878	1.864	1.903	1.942
Al ^{VI}	0.127	0.241	0.280	0.231	0.253	0.258	0.244	0.250	0.232
Cr	0.091	0.078	0.062	0.071	0.055	0.057	0.061	0.057	0.043
V	0.580	0.605	0.628	0.644	0.657	0.664	0.669	0.682	0.699
Fe	0.004	0.005	0.005	0.002	0.004	0.001	0.005	0.006	0.001
Mn	0.001	—	—	—	—	0.001	0.001	—	0.001
Mg	4.236	4.119	4.077	4.050	4.073	4.062	4.070	4.076	4.022
Ca	1.954	1.901	1.888	1.912	1.881	1.875	1.878	1.854	1.934
Na	0.907	0.943	0.916	0.967	0.959	0.931	0.920	0.914	0.961
K	0.106	0.067	0.071	0.069	0.076	0.073	0.077	0.074	0.073
F	0.273	0.193	0.251	0.198	0.288	0.360	0.277	0.246	0.375
(OH)	1.727	1.809	1.749	1.802	1.712	1.640	1.723	1.754	1.625
F*									
(OH)*									

ших условиях: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток пучка электронов 15 нА, диаметр пучка электронов 10 мкм, время счета импульсов на пике линии 10 с, фон измерялся с двух сторон от пика линии — по 5 с. Коррекция аналитического сигнала на матричные эффекты осуществлялась ZAF-методом. В качестве стандартов использовались природные минералы и искусственные соединения, аттестованные как лабораторные образцы сравнения: Cr₂O₃, V₂O₅, TiO₂, MnFe₂O₄ — Fe, Mn, диопсид — Si, Mg, Ca, альбит — Na, Al, ортоклаз — K, F-флогопит — F.

Таблица 3 (продолжение)

Компонент	10	11	12	13	14	15	16	17
SiO ₂	43.09	42.45	41.64	41.36	41.54	42.75	41.3—44.32	0.51
TiO ₂	0.06	0.20	0.03	0.12	0.09	0.14	0.00—0.25	0.05
Al ₂ O ₃	12.98	13.31	13.00	13.34	13.76	12.75	11.43—13.76	0.26
Cr ₂ O ₃	0.41	0.28	0.15	0.23	0.18	0.44	0.00—0.82	0.19
V ₂ O ₃	6.17	6.49	6.62	6.69	6.75	5.92	5.07—6.75	0.25
FeO	0.00	0.03	0.02	0.02	0.01	0.03	0.00—0.07	0.01
MnO	0.01	0.03	0.03	0.00	0.00	0.01	0.00—0.05	0.01
MgO	19.22	18.92	18.99	18.60	18.47	19.15	18.42—20.47	0.25
CaO	12.33	12.30	12.64	12.66	12.83	12.52	11.82—13.42	0.19
Na ₂ O	3.45	3.32	3.55	3.54	3.47	3.45	3.08—3.81	0.10
K ₂ O	0.44	0.45	0.49	0.51	0.53	0.41	0.27—0.6	0.04
F	0.60	0.57	0.48	0.48	0.38	0.61	0.14—1.31	0.22
H ₂ O	1.83	1.84	1.86	1.86	1.92	1.81		
Сумма	100.59	100.19	99.50	99.41	99.93	99.98		
F*						0.74		
H ₂ O*						1.75		
Сумма						99.91		

Количество атомов в формуле (O=23)

Si	6.094	6.034	5.982	5.950	5.939	6.089
Ti	0.006	0.021	0.003	0.013	0.010	0.015
Al ^{IV}	1.906	1.966	2.018	2.050	2.061	1.911
Al ^{VI}	0.258	0.264	0.183	0.212	0.258	0.229
Cr	0.046	0.031	0.017	0.026	0.020	0.050
V	0.700	0.740	0.763	0.772	0.774	0.676
Fe	—	0.004	0.002	0.002	0.001	0.003
Mn	0.001	0.004	0.004	—	—	—
Mg	4.052	4.009	4.067	3.989	3.937	4.066
Ca	1.868	1.873	1.946	1.951	1.965	1.911
Na	0.946	0.915	0.989	0.987	0.962	0.952
K	0.079	0.082	0.090	0.094	0.097	0.074
F	0.268	0.256	0.218	0.218	0.172	0.275
(OH)	1.732	1.744	1.782	1.782	1.828	1.725
F*						0.333
(OH)*						1.667

Примечание. 1—14 — примеры частных анализов и состав отдельных зерен; 15 — средний состав и 16 — общий диапазон по 528 анализам в 166 зернах; 17 — стандартное отклонение; F* — по химическому анализу; (H₂O)* — расчет по F*. Поправка суммы на фтор не вносится, так как замена части кислорода фтором (O=F₂) автоматически учитывается при расчете количества H₂O (ОН к. ф. = 2—F к. ф.).

Учитывая значительный диапазон содержаний F вследствие невысокой точности его определения, был дополнительно проведен химический анализ фтора (потенциометрический метод со фтор-селективными электродами, аналитик Г. В. Бондарева, ЦКП ИЗК СО РАН «Геодинамика и геохронология»). По двум параллельным навескам (20 мг) получен идентичный результат 0.74 ± 0.05 . В пределах погрешностей он перекрывается со средним содержанием F по микрозондовым анализам. Примеры составов отдельных зерен, общий диапазон и средний состав приведены в табл. 3. Как видно на рис. 4, фигуративные точки составов образуют компактный плотный кластер в поле ванадиопаргасита.



Рис. 4. Диаграмма V—Al^{IV}—Cr для ванадиопаргасита.

Fig. 4. Ternary V—Al^{IV}—Cr diagram of vanadio-pargasite.

Эмпирическая формула: $(K_{0.07}Na_{0.90})(Na_{0.05}Ca_{1.91}Mg_{0.04})_{\Sigma 2.00}(Mg_{4.02}Cr_{0.05} \cdot V_{0.68}Al_{0.23}Ti_{0.02})_{\Sigma 5.00}(Si_{6.09}Al_{1.91})_{\Sigma 8.00}O_{22}(OH_{1.67}F_{0.33})_{\Sigma 2.00}$. Упрощенная формула: $K_{0.1}Na_{0.9}Ca_{2.0}Mg_{4.0}V_{0.7}Al_{0.3}(Si_{6.1}Al_{1.9})_{\Sigma 8.0}O_{22}(OH_{1.7}F_{0.3})_{\Sigma 2.0}$. Идеальная формула: $NaCa_2(Mg_4V)[Si_6Al_2]O_{22}(OH)_2$. Идеальной формуле соответствует следующий химический состав (мас. %): Na_2O 3.60, CaO 13.05, MgO 18.75, V_2O_5 8.72, SiO_2 41.93, Al_2O_3 11.86, H_2O 2.09.

ВОПРОСЫ ГЕНЕЗИСА

В Слюдянском кристаллическом комплексе хром-ванадиевая минерализация связана со специфичным литопетрографическим типом пород, выделяемых под местным общим названием кварц-диопсидовые породы. Они интерпретируются как метаморфизованные в условиях гранулитовой фации кремнисто-доломитовые с кальцитом, пересыщенные кремнеземом осадки. В составе группы преобладают характерные слоисто-полосчатые разновидности, сложенные чередующимися в разных соотношениях слоями (0.05—2 до 4—6 см) существенно диопсидового и кварцевого составов, но есть и диопсидовые кварциты с содержанием SiO_2 до 70—80 мас. %. Кроме того, в пачках кварц-диопсидовых пород встречаются прослои бескварцевых диопсидитов (насыщенные SiO_2 осадки) и доломит-кальцитовых с диопсидом и форстеритом мраморов (недосыщенные SiO_2). Среди кварц-диопсидовых пород нередко разновидности с породообразующим апатитом, которые можно назвать метафосфоритами. Значительно реже встречаются типы с повышенными концентрациями Cr и V и широким спектром Cr-V-содержащих и хром-ванадиевых минералов. Cr-V минерализация в таких случаях присутствует и в диопсидитах и мраморах, залегающих среди кварц-диопсидовых пород. В кварц-диопсидовых породах, за исключением Cr-V-содержащего породообразующего диопсида, Cr-V минералы присутствуют (большей частью) в аксессуарных количествах и преимущественно в кварцевых полосках-слоях. При этом для Cr-V минералов характерна неоднородность составов как в масштабах штуфа, петрографического шлифа, так и отдельных зерен, даже микронных (10—50 мкм) размеров; в ряде минералов (наталиит-космохлор,

Cr-V шпинелиды, турмалины, Nb-Cr+V рутил) встречается концентрическая ростовая зональность. В диопсидитах и мраморах ситуация иная, на чем мы остановимся ниже.

Вопросы генезиса кварц-диопсидовых пород с фосфатной и Cr-V минерализацией неоднократно рассматривались ранее (Васильев и др., 1981; Резницкий и др., 2001; Конев и др., 2001; Резницкий и др., 2011, и др.). Здесь изложим выводы.

Такие петрохимические особенности большинства типов кварц-диопсидовых пород, как практическое отсутствие K, Na, Fe, Ti, Mn и низкие содержания Al_2O_3 (от 0.1 до 1—1.5 мас. %), позволяют считать протолит хемогенными осадками с минимальной долей пелитоморфных и кластогенных примесей. Приуроченность Cr, V и фосфатной минерализации к определенным литотипам свидетельствует, что Cr и V, как и фосфор, присутствовали в дометаморфическом субстрате (протолите), а не привносились в ходе метаморфических преобразований. Классические механизмы накопления Cr в виде кластогенной тяжелой фракции или Cr и V путем сорбции глинистыми минералами или органикой (типично для графитсодержащих глиноземистых гнейсов и сланцев) в данном случае не подходят. Предполагается, что Cr и V накапливались в осадке в высоковалентном состоянии в виде гидроксидов совместно с карбонатами и кремнеземом, а источником их, как и фосфора, были подводные газогидротермы, поступавшие в бассейн при криптовулканизме, преимущественно между вспышками активного вулканизма. Продукты последнего в разрезе слюдянской толщи представлены основными кристаллосланцами (метабазальтами). Во всяком случае для ванадия такой источник весьма вероятен, поскольку в эгсгалитах вулканов открыта большая серия ванадиевых минералов. Особенности состава (отсутствие Na_2O) и низкая подвижность Cr и V препятствовали их рассеянию в виде изоморфной примеси в породообразующем диопсиде по эгирин-жадеитовой схеме $Na(Cr, V)^{3+} \rightarrow CaMg$. Низкой подвижностью (амобильностью) объясняется и неоднородность состава Cr-V минералов, типичная вообще для метаморфогенной Cr-V минерализации. Низкая подвижность Cr и V при метаморфизме обусловила локально высокие потенциалы и кристаллизацию собственных минералов Cr и V преимущественно *in situ* — на месте первичных «точечных» концентраций этих элементов.

В Cr-V-содержащих мраморах и кальцифирах ситуация иная. В отличие от кварц-диопсидовых пород, где шпинелиды — аксессуарные минералы, диопсидиты и мраморы нередко содержат шпинелиды в породообразующих количествах. Шпинелиды образуют анхимономинеральные полосы-слойки (от 0.5—1 до 3—4 см шириной) на контактах диопсидитов с мраморами и в мраморах, а также неправильной формы скопления (от 3—5 мм до 3—5 см) в обеих породах. Шпинель обычно представлена низкоглиноземистым ванадиевым магнезиохромитом или магнезиокулсонитом-магнезиохромитом, редко до Cr-магнезиокулсонита (в зависимости от соотношений Cr:V в валовом составе пород). Вокруг скоплений шпинели концентрируется диопсид с повышенными (до 2—5 мас. %) содержаниями $Cr_2O_3 + V_2O_5$. Но в трех пробах (2 — мраморов, 1 — диопсидит) из более чем 100 изученных, силикат вокруг скоплений шпинели оказался ярко-зеленым амфиболом, при последующем исследовании отнесенном к ванадиопаргаситу. (Подчеркнем, что материал, представленный в качестве голотипа, выделен по описанной выше методике из одного штуфа № ПР112.) Во всех трех пробах относительно повышены со-

держания Al_2O_3 (до 2.5—4 мас. %), Na_2O и K_2O , и в сростании со шпинелью помимо амфибола присутствует розовый Cr-V-содержащий хлорит и флогопит (практически без Cr и V), а диопсида очень немного. Кроме того, в этих трех пробах концентрации V в 1.5—3 раза превышают содержания Cr, но соотношения V с Cr в главных концентраторах — шпинели и ванадиопаргасите совершенно разные: в шпинели V:Cr от 1.5:1 до 1:1.5, а в амфиболе — обычно более 10:1. Как уже отмечалось, составы минералов в пределах штуфа изменчивы, в индивидуальных кристаллах амфибол однороден. Состав шпинели значительно более непостоянен. В анхимономинеральных скоплениях шпинель (глиноземистый магнезиокулсонит-магнезиохромит) часто зональна. На удалении от скоплений темно-коричневой Al-V-Cr-шпинели в мраморах встречается ярко-красная Cr-V-содержащая Al-шпинель.

Подчеркнем, что амфибол (обычно это Cr-V-содержащий тремолит) присутствует во всех типах кварц-диопсидовых пород, но как вторичный минерал, образованный на регрессивной стадии метаморфизма. Содержания $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$ в таких амфиболах значительно ниже, чем в диопсидах в той же ассоциации. В штуфах Cr-V-содержащие тремолиты всегда зеленые, иногда ярко-зеленые («смарagdиты»), но в шлифах совершенно бесцветны, даже при образовании в участках, сложенных низкомагнезиальным клинопироксеном наталит-космохлорового ряда. Ванадиопаргасит по наблюдаемым в шлифах соотношениям сингенетичен со шпинелидами и, следовательно, должен был быть образован в прогрессивный этап метаморфизма. Значит, в отличие от тремолита и амфиболов тремолит-актинолитового ряда ванадиопаргасит устойчив в условиях гранулитовой фации. Возможно, на вхождение V (и Cr) в структуру амфибола значительное влияние оказывает температура. Предпосылками образования амфибола вместо обычного в такой ассоциации клинопироксена были сравнительно повышенные содержания глинозема и оксидов щелочей в протолите, преобладание в нем же ванадия над хромом и явная «ванадиефильность» амфибола по сравнению с ассоциирующими шпинелидами. И, видимо, ведущим механизмом накопления Cr и V в осадке в данном случае был традиционно рассматриваемый способ — сорбция глинистыми минералами типа иллит-сметитов. Не исключено, что при встрече в слюдянской толще аналогичных пород с сильным преобладанием Cr над V будет обнаружен и хромиопаргасит.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 16-17-10180).

Список литературы

Арнаудов В., Петрусенко С., Станчева Е., Таджер Л. Ванадиев паргасит и други ванадий-съдържащи амфиболи от метаморфния комплекс в Централните Родопи // Геохимия, минералогия и петрология. 1998. Т. 35. С. 69—78.

Васильев Е. П., Резницкий Л. З., Вишняков В. Н., Некрасова Е. А. Слюдянский кристаллический комплекс. Новосибирск: Наука, 1981. 198 с.

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

Минералы. Справочник / Ред. Ф. В. Чухров. М.: Наука, 1981. Т. 3. Вып. 4. 399 с.

Резницкий Л. З., Скляр Е. В., Уцаповская З. Ф. Минералы хрома и ванадия в Слюдянском кристаллическом комплексе (Южное Прибайкалье) / Метаморфические образования докембрия Восточной Сибири. Новосибирск: Наука, 1988. С. 64—74.

Резницкий Л. З., Скляр Е. В., Уцаповская З. Ф., Нартова Н. В., Кашаев А. А., Карманов Н. С., Канакин С. В., Смолин А. С., Некрасова Е. А. Ванадиодравит $\text{NaMg}_3\text{V}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}][\text{BO}_3]_3 \cdot (\text{OH})_4$ — новый минерал из группы турмалина // ЗРМО. 2001. № 2. С. 59—72.

Резницкий Л. З., Скляр Е. В., Галускин Е. В. Непрерывный изоморфный ряд диопсид-космохлор $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ — $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ в метаморфических породах слюдянского комплекса // Геол. Геофиз. 2011. Т. 52. № 1. С. 51—65.

References

Arnaudov V., Petrussenko S., Stancheva E., Tadjer L. Vanadian pargasite and other vanadium-bearing amphiboles from the Central Rhodope metamorphic complex. *Geochem. Miner. Petrol.* 1998. Vol. 35. P. 69—78 (in Bulgarian).

Canet C., Alfonso P., Melgarejo J.-C., Jorge S. V-rich minerals in contact-metamorphosed Silurian sedex deposits in the Poblet area, southwestern Catalonia, Spain. *Canad. Miner.* 2003. Vol. 41. N 3. P. 561—579.

Hawthorne F. C., Oberti R., Harlow G. E., Maresch W. V., Martin R. F., Schumacher J. C., Welch M. D. Nomenclature of the amphibole supergroup. *Amer. Miner.* 2012. Vol. 97. P. 2031—2048.

Kasir F. A., Al-Tai M. Z., Al-Jawady Y. A. Infra-red absorption spectra study of some amphibole minerals. *Raf. J. Sci.* 2006. Vol. 17. Physics Special Issue. P. 70—77.

Konev A. A., Reznitsky L. S., Feoktistov G. D., Sapozhnikov A. N., Koneva A. A., Sklyarov E. V., Vorobyev E. I., Ivanov V. G., Ushchapovskaya Z. F. Mineralogy in the East Siberia: State of the art on the threshold of XXI Century. New and rare-occurring minerals. Moscow: Internet Engineering, 2001. 240 p. (in Russian).

Minerals. Handbook / Ed. F. V. Chukhrov. M.: Nauka, 1981. Vol. 3. Is. 4. 399 p. (in Russian).

Nishio-Hamane D., Ohnishi M., Minakawa T., Yamaura J., Saito S., Kadota R. Ehimeite, $\text{NaCa}_2\text{Mg}_4\text{CrSi}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}(\text{OH})_2$: The first Cr-dominant amphibole from the Akaishi Mine, Higashi-Akashi Mountain, Ehime Prefecture, Japan. *J. Miner. Petrol. Sci.* 2012. Vol. 107. P. 1—7.

Reznitsky L. Z., Sklyarov E. V., Ushchapovskaya Z. F. Minerals of chromium and vanadium in the Sludyanka crystalline complex (Southern Pribaikalye). In: *Metamorphic formations of the Precambrian of Eastern Siberia*. Novosibirsk: Nauka, 1988. P. 64—74 (in Russian).

Reznitsky L. Z., Sklyarov E. V., Ushchapovskaya Z. V., Nartova N. V., Kashaev A. A., Karmanov N. S., Kanakin S. V., Smolin A. S., Nekrasova E. A. Vanadiumdravite, $\text{NaMg}_3\text{V}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}][\text{BO}_3]_3 \cdot (\text{OH})_4$, a new mineral of the tourmaline group. *Zapiski RMO (Proc. Russian. Miner. Soc.)*. 2001. No 2. P. 59—72 (in Russian).

Reznitsky L. Z., Sklyarov E. V., Galuskin E. V. Complete isomorphic join diopside-kosmochlor $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ — $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ in metamorphic rocks of the Sludyanka complex (Southern Baikal region). *Russian Geol. Geophys.* 2011. Vol. 52. P. 40—51.

Skogby H., Rossman G. R. The intensity of amphibole OH bands in the infrared absorption spectrum. *Phys. Chem. Miner.* 1991. Vol. 18. P. 64—68.

Treloar P. J. The Cr-minerals of Outokumpu — their chemistry and significance. *J. Petrol.* 1987. Vol. 28. P. 867—556.

Uher P., Kováčik M., Kubiš M., Shtukenberg A., Ozdin D. Metamorphic vanadian-chromian silicate mineralization in carbon-rich amphibole schists from the Male Karpaty Mountains, Western Carpathians, Slovakia. *Amer. Miner.* 2008. Vol. 93. P. 63—73.

Vasil'ev E. P., Reznitsky L. Z., Vishnyakov V. N., Nekrasova E. A. Sludyanka crystalline complex. Novosibirsk: Nauka, 1981. 198 p. (in Russian).

Поступила в редакцию
5 июля 2017 г.