

МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

УДК 549.642.2/4 + 548.736.632 (571.56)

© Д. чл. О. В. ЯКУБОВИЧ,* д. чл. Н. В. ЗАЯКИНА,**
О. Б. ОЛЕЙНИКОВ,** А. В. КОСТИН**

ЭССЕНЕИТ ИЗ КСЕНОЛИТОВ В ДАЦИТОВЫХ ЛАВАХ ЛЕНО-ВИЛЮЙСКОГО ВОДОРАЗДЕЛА, ЯКУТИЯ: КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ГЕНЕЗИС

* Московский университет, геологический факультет, 119991, Москва, Воробьевы горы, 1;
e-mail: yakubol@geol.msu.ru

** Институт геологии алмаза и благородных металлов Сибирского отделения РАН,
г. Якутск, 677980, пр. Ленина, 39

Изучен эссенеит из ксенолитов ультраосновных пород в дацитовых лавах палеовулкана Тень-01 в пределах Лено-Вилуйского водораздела (Восточная Якутия). Его эмпирическая формула, рассчитанная по электронно-зондовым данным: $\text{Ca}_{0.99}\text{Fe}^{3+}_{0.52}\text{Mg}_{0.32}\text{Fe}^{2+}_{0.06}\text{Ti}_{0.05}\text{Mn}^{2+}_{0.01}\cdot\text{Al}_{0.71}\text{Si}_{1.34}\text{O}_6$. Рентгенографическая на основе монокристаллического экспериментального материала исследована его кристаллическая структура ($R = 0.0152$), которой отвечает кристаллохимическая формула ${}^{\text{Ca}}\text{Ca}^M(\text{Fe}^{3+}_{0.48}\text{Mg}_{0.33}\text{Ti}_{0.05}\text{Al}_{0.14})^T(\text{Si}_{1.28}\text{Al}_{0.68}\text{Fe}^{3+}_{0.04})\text{O}_6$. Параметры моноклинной элементарной ячейки: $a = 9.7610(12)$, $b = 9.8223(8)$, $c = 5.3360(5)$ Å, $\beta = 105.92(1)^\circ$, $V = 441.89(8)$ Å³, $Z = 4$, пространственная группа $C2/c$. Проанализированы особенности распределения атомов по позициям в кристаллических постройках Ca-Fe-Al- clinопироксенов и характер искажения координационных полизидров, которые отражают условия образования минералов. Формирование якутского эссенеита происходит в сильно окислительной обстановке при давлении порядка 2 кбар в температурном интервале 1200—950 °C.

Ключевые слова: эссенеит, кристаллическая структура, вулкан Тень-01, Якутия.

O. V. YAKUBOVICH,* N. V. ZAYAKINA,** O. B. OLEINIKOV,** A. V. KOSTIN.** ESSENEITE FROM XENOLITHS IN DACITE LAVAS. CRYSTAL STRUCTURE AND GENESIS

* Moscow State University, Moscow, Russia

** Diamond and Precious Metal Geology Institute, Siberian Branch RAS, Yakutsk, Russia

Esseneite from xenoliths of ultrabasic rocks in dacite lavas of the Ten'-01 paleovolcano at the Lena-Vilyui watershed (East Yakutia) was studied. Empirical formula of the mineral has been obtained using electron microprobe analysis: $\text{Ca}_{0.99}\text{Fe}^{3+}_{0.52}\text{Mg}_{0.32}\text{Fe}^{2+}_{0.06}\text{Ti}_{0.05}\text{Mn}^{2+}_{0.01}\text{Al}_{0.71}\text{Si}_{1.34}\text{O}_6$. Its crystal structure was refined on the basis of the single-crystal X-ray diffraction data, $R = 0.0152$. The resulting crystal chemical formula is ${}^{\text{Ca}}\text{Ca}^M(\text{Fe}^{3+}_{0.48}\text{Mg}_{0.33}\text{Ti}_{0.05}\text{Al}_{0.14})^T(\text{Si}_{1.28}\text{Al}_{0.68}\text{Fe}^{3+}_{0.04})\text{O}_6$. The monoclinic unit-cell parameters are: $a = 9.7610(12)$, $b = 9.8223(8)$, $c = 5.3360(5)$ Å, $V = 441.89(8)$ Å³, $\beta = 105.92(1)^\circ$, $Z = 4$, space group $C2/c$. The distribution of atoms over positions in the crystal structures of Ca-Fe-Al-clinopyroxenes and coordination polyhedra distortion reflect the conditions for the mineral genesis. Formation of the Yakutian esseneite took place in a highly oxidizing environment under a pressure of about 2 kbar and a temperature range of 1200—950 °C.

Key words: esseneite, crystal structure, Ten'-01 paleovolcano, Yakutia.

ВВЕДЕНИЕ

Эссенеит — редкий минерал группы пироксенов, встречающийся как в природе, так и в техногенных образованиях. В качестве нового минерального вида с идеализированной формулой $\text{CaFe}^{3+}\text{AlSiO}_6$ он был описан в 1987 г. как продукт пирометаморфизма в паралаве, возникшей в процессе горения угольных пластов в Дархем Рэнч (Вайоминг, США) (Cosca, Peacor, 1987). В том же году были опубликованы данные о находке близкого по составу Са-клинопироксена с высоким содержанием железа и алюминия в сходных породах — бухитах в Баффало, а также Вайоминге (Foit et al., 1987). По мнению исследователей (Cosca, Peacor, 1987), пироксен из ксенолита фассаит-гранат-анортитовой породы, найденного в кимберлитовой трубке Удачная, Якутия (Шацкий, 1983), также следует считать эссенеитом. Са-пироксены с высокими содержаниями одновременно Fe^{3+} и Al зафиксированы в горелых породах отвалов угольных шахт в Челябинском и Кизеловском бассейнах на Урале (Чесноков, Щербакова, 1991). Подробное описание находок богатых Al и Fe^{3+} клинопироксенов из скарнов Чикловы и Магуреа Ватеши (Карпаты, Румыния) представлено в работе (Pascal et al., 2005).

При изучении пород, встреченных в пределах конусообразной палеовулканической структуры Тень-01, расположенной на Лено-Вилуйском водоразделе (Костин и др., 2015; Костин, 2017) в истоках рек Лунгха и Тюгене (правые притоки Лены), нами обнаружены крупнозернистые породы, сложенные преимущественно кристаллами Са-пироксена, характеризующегося необычно высокими содержаниями одновременно Fe и Al . Данная порода находится в виде ксенолитов в лаве дацитового состава. Предварительно по химическому составу и порошковым рентгенографическим данным, этот пироксен был отнесен к эссенеиту (Заякина и др., 2016). В настоящей работе приводятся результаты дополнительного исследования химического состава минерала и данные уточнения его кристаллической структуры, а также кристаллохимическое сопоставление эссенеита, его синтетического аналога и химически близких клинопироксенов.

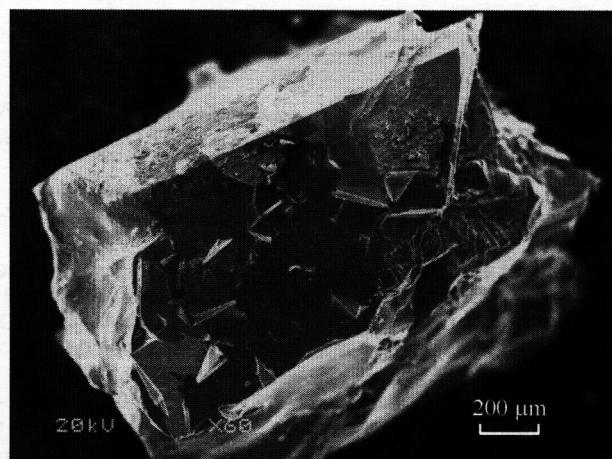


Рис. 1. Кристалл эссенеита. СЭМ-фото во вторичных электронах.

Fig. 1. Esseneite crystal. SEM image in secondary electrons.

Таблица 1

Химический состав Ca-Fe³⁺-Al клинопироксенов (мас. %)Chemical composition of Ca-Fe³⁺-Al clinopyroxenes (wt %)

Компонент	Интервал содержаний (n = 5)	Среднее содержание (n = 5)	2	3	4
	1				
SiO ₂	33.38—34.11	33.88	29.51	34.40	36.99
TiO ₂	1.47—1.61	1.54	0.99	2.19	0.59
Al ₂ O ₃	14.67—15.94	15.31	17.95	19.80	13.04
Cr ₂ O ₃	0.02—0.06	0.03	Нет данных	Нет данных	0.02
Fe ₂ O ₃	19.66—19.85	17.64	23.89	11.50	17.39
FeO		1.93	0.69	3.65	0.03
MnO	0.13—0.16	0.15	0.11	Нет данных	Нет данных
MgO	5.06—5.93	5.50	2.68	4.93	7.70
CaO	23.35—23.59	23.45	23.40	23.70	24.19
Na ₂ O	0.00—0.02	0.00	0.14	0.07	0.03
Сумма	99.54—99.85	99.43	99.36	100.24	99.98
Коэффициенты в формуле					
Si		1.34	1.19	1.32	1.43
Al		0.71	0.85	0.90	0.59
Fe ³⁺		0.52	0.72	0.33	0.51
Fe ²⁺		0.06	0.02	0.12	0.00
Ti		0.05	0.03	0.06	0.02
Mg		0.32	0.16	0.28	0.44
Mn		0.01	0.00		
Na		0.00	0.01	0.01	
Ca		0.99	1.01	0.98	1.00

Примечание. 1—4 — образцы из вулканической структуры Тень-01 (1), паралавы (Вайоминг, США: Cosca, Peacor, 1987) (2), ксенолита в кимберлитовой трубке Удачная, Якутия (Шацкий, 1983) (3), пирометаморфических пород горелого угольного отвала (Челябинский угольный бассейн, Южный Урал: Чесноков, Щербакова, 1991) (4). Содержания Fe₂O₃ и FeO вычислены исходя из баланса зарядов при расчете химического анализа на 4 катиона.

Условия нахождения и химический состав. Исследуемый минерал был обнаружен в пироксен (23 об. %) — аортитовой (75 об. %) породе в виде темно-зеленых, почти черных призматических кристаллов размером до 1 см (рис. 1). Второстепенные ассоциирующие фазы представлены шпинелидами (магнезиоферрит, герцинит), гранатами (пироп, гроссуляр, андрадит, альмандин), фаялитом, цирконом, бадделеитом.

Определение химического состава выполнено на микроанализаторе СА-MEBAX-micro. Для исследования была использована отполированная поверхность среза зерна минерала, предварительно покрытая углеродной пленкой. Количественный энергодисперсионный анализ проводился при ускоряющем напряжении 20 кВ и силе тока электронного зонда 40 нА, диаметр зонда 2 мкм. Оптимизация профилей спектральных линий анализируемых элементов производилась по стандартам: Fe, Mn — гранат (ИГЕМ), Si, Mg, Ca — голубой диопсид, Al — пироп (O-145), Na — альбит, Ti — ильменит (IL-GF-55).

(аналитик Н. В. Христофорова). Измерения сделаны в 5 точках. Результаты приведены в табл. 1. Расчет эмпирической формулы исследуемого пироксена был произведен для среднего состава на сумму всех положительно заряженных компонентов, равную 4 и 6 атомов кислорода; разделение железа на двух- и трехвалентное выполнено по балансу зарядов: $\text{Ca}_{0.99}\text{Fe}^{3+}_{0.52}\text{Mg}_{0.32}\text{Fe}^{2+}_{0.06}\cdot\text{Ti}_{0.05}\text{Mn}^{2+}_{0.01}\text{Al}_{0.71}\text{Si}_{1.34}\text{O}_6$.

Рентгеновский дифракционный эксперимент и уточнение кристаллической структуры. Для рентгеноструктурного исследования с помощью оптического микроскопа, оснащенного столиком Фёдорова, был выбран монокристальный обломок пироксена размером $0.04\times0.10\times0.14$ мм. Набор экспериментальных данных получен в полной сфере обратного пространства на монокристальном рентгеновском дифрактометре Xcalibur S, оснащенном CCD-детектором. Обработка массива интенсивностей, включая поправки на фактор Лоренца и поляризацию, а также уточнение параметров элементарной ячейки проводились с помощью программного пакета Crys Alis RED (Oxford Diffraction Ltd). Эмпирическая поправка на поглощение была введена при моделировании формы исследованного монокристалла. Все расчеты по расшифровке и уточнению структуры осуществлены в рамках программной среды winGX (Farrugia, 2012). Были использованы кривые атомного рассеяния и поправки на аномальную дисперсию из (International..., 2004). Структура решена прямыми методами в рамках обычной для моноклинных пироксенов пр. гр. $C2/c$ и уточнена в анизотропном приближении колебаний всех атомов с помощью комплекса программ SHELX (Sheldrick, 2015a, 2015b). Первоначально уточнение характера распределения катионов было проведено на базе данных химического состава минерала в следующем приближении: в позиции $M1$ — $\text{Fe}+\text{Mg}$ (как преобладающие в октаэдрах), полностью заселенной $M2$ позиций в восьмивершиннике атомами Ca и фиксированной заселенности тетраэдров атомами Si и Al в соотношении 1.3:0.7. В результате соотношение Fe и Mg оказалось равным 0.49:0.51. Явно завышенное содержание Mg обусловлено присутствием в составе минерала Al с близкой рассеивающей способностью. При дальнейшем уточнении структуры мы варьировали содержания атомов Fe , Mg , Al и Ti в октаэдрической позиции, максимально приближенные к результатам, полученным электронно-зондовым методом, и контролируемые величиной фактора расходимости и характером эллипсоидов тепловых колебаний. Соотношение Si и Al в тетраэдрах, которое не представлялось возможным уточнить по рентгеновским данным из-за близкой рассеивающей способности этих атомов, задавалось из соображений электронейтральности вещества. Использованное количество атомов Si и Al в тетраэдрической позиции коррелирует с размером полиэдра: среднее расстояние $T-\text{O} = 1.677$ Å. Последующее пошаговое добавление небольшого количества трехвалентного железа в тетраэдрическую позицию вместо алюминия соотносилось с величиной R -фактора при уточнении структуры. Минимальному значению фактора недостоверности ($R = 0.0152$) отвечает следующая кристаллохимическая формула минерала: $\text{Ca}(\text{Fe}^{3+}_{0.48}\text{Mg}_{0.33}\text{Ti}_{0.05}\text{Al}_{0.14})(\text{Si}_{1.28}\text{Al}_{0.68}\text{Fe}^{3+}_{0.04})\text{O}_6$, которая хорошо согласуется со средней формулой, рассчитанной по результатам определения состава методом электронно-зондового микроанализа: $\text{Ca}_{0.99}\text{Fe}^{3+}_{0.52}\text{Mg}_{0.32}\text{Fe}^{2+}_{0.06}\text{Ti}_{0.05}\text{Mn}^{2+}_{0.01}\text{Al}_{0.71}\text{Si}_{1.34}\text{O}_6$. Основное отличие между ними состоит в несколько меньших содержаниях в структурной формуле минерала железа (0.52 против 0.58) и кремния (1.28 против 1.34) и большем содержании алюминия (0.82 против 0.71). Эти различия, скорее всего, обусловлены отклонениями в определении содержания алюминия методом электронно-зондового микроанализа.

Таблица 2

Кристаллографические характеристики, данные рентгенодифракционного монокристального эксперимента и результаты уточнения структуры эсценита

Esseneite: crystallographic characteristics, X-ray diffraction data and parameters of its structure refinement

Структурная формула	$\text{Ca}(\text{Fe}_{0.48}^{3+}\text{Mg}_{0.33}\text{Ti}_{0.05}\text{Al}_{0.14})(\text{Si}_{1.28}\text{Al}_{0.68}\text{Fe}_{0.04}^{3+})\text{O}_6$
Сингония, пр. гр., Z	Моноклинная, C2/c, 4
a, Å	9.7610(12)
b, Å, β, град	8.8223(8), 105.918(13)
c, Å	5.3360(5)
V, Å ³	441.89(8)
D _x , г/см ³	3.512
Излучение, λ, Å	MoK _α ; 0.71073
Размеры кристалла, мм	0.04×0.10×0.15
μ, мм ⁻¹	3.650
T, К	293(2)
Дифрактометр	Xcalibur-S-CCD
Тип сканирования	ω
Учет поглощения	Эмпирический
T _{min} , T _{max}	0.611, 0.868
θ _{max} , град	29.982
Пределы h, k, l	-13 ≤ h ≤ 13, -12 ≤ k ≤ 12, -7 ≤ l ≤ 7
Число отражений: измеренных/независимых (N ₁)/ с I > 2σ(I) (N ₂)	3974/ 648/ 633
Метод уточнения	по F ²
Число уточняемых параметров	48
Коэффициент экстинкции	0.0057(8)
R _{вн} , R _σ	0.0257, 0.0154
R 1/ωR2 по N ₁	0.0160/0.0418
R 1/ωR2 по N ₂	0.0152/0.0414
S	1.265
Δρ _{max} , Δρ _{min} , ε/Å ³	0.267, -0.258

Таблица 3

Координаты и эквивалентные параметры тепловых смещений (U_{eq} , Å²) атомов в структуре эсценита

Esseneite: atomic coordinates and parameters of equivalent isotropic displacement (U_{eq} , Å²) in its structure

Атомная позиция*	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
M	0.5	0.90642(4)	0.75	0.00664(11)
Ca	0.0	0.80757(5)	0.75	0.01039(12)
T	0.28800(4)	0.59413(4)	0.72321(8)	0.00580(11)
O1	0.35359(12)	0.51998(14)	0.4877(2)	0.0120(2)
O2	0.36329(13)	0.75860(14)	0.8198(2)	0.0132(2)
O3	0.11090(13)	0.58665(13)	0.6336(2)	0.0117(2)

Примечание. * Состав позиций со смешанным заселением: M ($\text{Fe}_{0.48}^{3+}\text{Mg}_{0.33}\text{Ti}_{0.05}\text{Al}_{0.14}$), T ($\text{Si}_{1.28}\text{Al}_{0.68}\text{Fe}_{0.04}^{3+}$).

Межатомные расстояния (\AA) в структуре эссенита
Interatomic distances (\AA) in the esseneite crystal structure

M -октаэдр	Са-восьмивершинник	T -тетраэдр
$M - O_2 1.9726(12) \times 2$	Ca — O2 2.3895(11) $\times 2$	$T - O_2 1.6444(12)$
— O3 2.0371(12) $\times 2$	— O3' 2.3926(11) $\times 2$	— O3 1.6640(12)
— O3' 2.1103(12) $\times 2$	— O1 2.5326(12) $\times 2$	— O1 1.6906(12)
Среднее 2.040	Среднее 2.488	— O1' 2.6384(11) $\times 2$
		— O1' 1.7088(12)
		Среднее 1.677

нением реального состава изученного кристалла от среднего состава минерала и в целом лежат в пределах ошибки использованных методов.

Кристаллографические характеристики, условия рентгеновского эксперимента и данные уточнения структуры приведены в табл. 2, координаты атомов и межатомные расстояния — в табл. 3 и 4 соответственно. Основные фрагменты, формирующие кристаллическую структуру — октаэдры MO_6 , изоморфно заселенные атомами Fe, Mg, Al и Ti, тетраэдры TO_4 , содержащие помимо главных компонентов Si и Al еще и небольшое количество Fe^{3+} , а также атомы Ca в центре кислородных восьмивершинников, приведены на

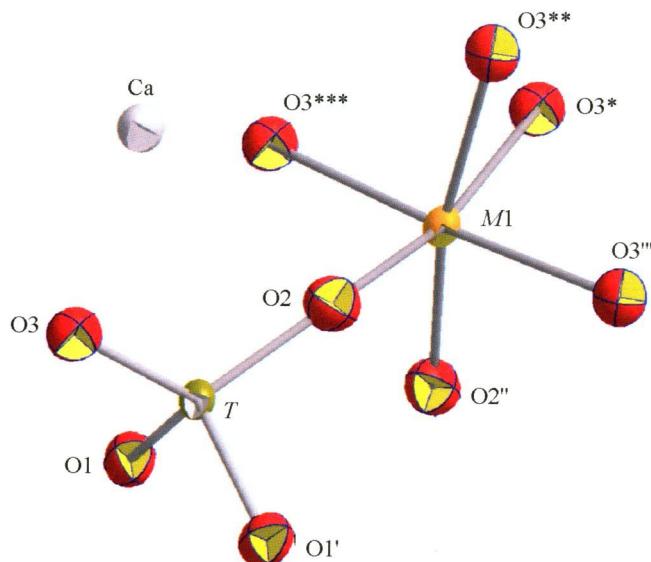


Рис. 2. Основные фрагменты кристаллической структуры эссенита:
октаэдр MO_6 ($M = Fe_{0.48}^{3+}Mg_{0.33}Ti_{0.05}Al_{0.14}$) и тетраэдр TO_4 ($T = Si_{1.28}Al_{0.68}Fe_{0.04}^{3+}$).

Атомы показаны в виде эллипсоидов их тепловых колебаний (с вероятностью 90 %). Обозначения атомов, размноженных элементами симметрии и трансляциями: 'x, 1-y, 1/2+z; "1-x, y, 1/2-z; ""1/2+x, 1/2-y, 1/2+z; *1/2+x, 1/2+y, z; **1/2-x, 1/2+y, 1/2-z; 1/2-x, 1/2-y, 1-z.

Fig. 2. Principal fragments of the esseneite crystal structure: octahedron MO_6 ($M = Fe_{0.48}^{3+}Mg_{0.33}Ti_{0.05}Al_{0.14}$) and tetrahedron TO_4 ($T = Si_{1.28}Al_{0.68}Fe_{0.04}^{3+}$). Atoms are shown in form of ellipsoids of the thermal vibration (with probability 90 %).

Таблица 5

Экспериментальная и рассчитанная порошковые дифрактограммы эссенеита

Esseneite: experimental and calculated X-ray powder diffraction patterns

$I_{\text{эксп.}}$	$d_{\text{эксп.}}$	$d_{\text{расч.}}$	$I_{\text{расч.}}$	hkl	$I_{\text{эксп.}}$	$d_{\text{эксп.}}$	$d_{\text{расч.}}$	$I_{\text{расч.}}$	hkl
5	4.691	4.693	9	200	2	1.858	1.857	2	331
		4.437	9	111	6	1.837	1.836	11	510
11	4.414	4.411	18	020	14	1.736	1.734	9	150
3	3.343	3.345	31	021	2	1.679	1.680	8	313
15	3.210	3.214	15	220	7	1.673	1.672	10	042
100	2.989	2.988	100	221	11	1.642	1.643	20	223
36	2.947	2.949	46	310	20	1.622	1.621	19	531
38	2.896	2.901	32	311	7	1.607	1.607	11	440
57	2.561	{ 2.567 2.565	14	202	11	1.537	{ 1.537 1.536	6	350
			39	002				7	602
29	2.554	2.552	23	131			1.535	9	402
46	2.518	2.519	46	221	5	1.517	1.517	20	133
3	2.385	2.381	11	131	4	1.471	1.470	7	060
2	2.346	2.347	2	400	12	1.423	1.422	26	531
15	2.311	2.312	16	311	10	1.405	1.405	7	223
15	2.241	2.242	17	112	7	1.401	1.404	13	352
5	2.218	2.218	8	022	3	1.335	1.335	12	712
13	2.143	2.143	9	330	4	1.329	1.329	5	621
26	2.124	2.124	14	331	2	1.304	{ 1.306 1.306	8	314
20	2.107	2.106	7	421				5	114
39	2.028	{ 2.031 2.029 2.026	9	402	2	1.277	{ 1.276 1.276	6	262
			5	202				9	062
			24	041					
7	1.975	1.976	8	132	2	1.247	1.247	9	352
					5	1.068	1.068	6	750
						1.058	1.057	5	571

Примечание. Приведены отражения расчетной дифрактограммы с интенсивностями ≥ 5 и, кроме того, два более слабых рефлекса, отвечающих экспериментальным.

рис. 2. Вид эллипсоидов тепловых колебаний атомов¹ (небольшие размеры и близость к форме шара), представленных с вероятностью 90 %, свидетельствует о высокой надежности полученной структурной информации.

Порошковая рентгенограмма эссенеита получена на дифрактометре D2 PHASER с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Она находится в хорошем соответствии с порошковой дифрактограммой, рассчитанной из структурных данных (табл. 5), что также подтверждает надежность последних.

¹ Эллипсоиды ограничивают пространство, в котором центр электронной плотности атома может быть локализован с определенной долей вероятности. Чем выше использованная величина вероятности при графическом изображении эллипсоидов, тем надежнее структурные данные.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В структуре изученного в настоящей работе эссенита межатомные расстояния $M\text{---O}$ в октаэдрах изменяются от 1.973(1) до 2.110(1) Å. Сопоставление разброса аналогичных расстояний катион-кислород в октаэдрах в структурах пироксенов с высокими содержаниями Fe^{3+} и Al (табл. 6) показывает, что характер искажения октаэдров в нашем случае ближе всего к таковому в эссените в составе оплавленных осадочных пород в районе города Джиллетт, Вайоминг, США. Сильно искаженные алюмокремнекислородные тетраэдры характеризуются средним значением длины связи $T\text{---O}$, равным 1.677 Å, которое достаточно хорошо подчиняется линейному тренду расстояний $T\text{---O}$ как функции отношения Al:(Al+Si) в тетраэдрической позиции алюмосиликатных пироксенов (Hazen, Finger, 1977). Пределы изменения длин связей катион-кислород в тетраэдре также лучше всего соответствуют аналогичным величинам в структуре эссенита из Вайоминга (табл. 6). Отмеченные корреляции вполне закономерны и обусловлены особенностями «химического наполнения» октаэдров и тетраэдров: среди рассмотренных минералов заселенности структурных позиций M и T в эссените из паралавы (Вайоминг, США) и нашем пироксене наиболее близки. Расстояния Ca---O лежат в интервале 2.390(1)–2.638(1) Å и типичны для восьмивершинников CaO_8 .

Таблица 6

Кристаллографические и некоторые кристаллохимические данные для Ca-клинопироксенов, обогащенных Fe^{3+} и Al (пр. гр. $C2/c$, $Z=4$)

Crystallographic and some crystal chemical data for Ca-clinopyroxenes enriched in Fe^{3+} and Al (space group $C2/c$, $Z=4$)

Кристаллохимическая формула, минерал	Параметры элементарной ячейки ($a, b, c, \text{\AA}, \beta, ^\circ, V, \text{\AA}^3$), $\rho, \text{г}/\text{см}^3$	Пределы расстояний $M\text{---O}$, Å в октаэдре	Пределы расстояний и среднее расстояние $T\text{---O}$, Å в тетраэдре	Ссылка
$\text{Ca}(\text{Fe}_{0.48}^{3+}\text{Mg}_{0.33}\text{Ti}_{0.05}\text{Al}_{0.14})\cdot(\text{Si}_{1.28}\text{Al}_{0.68}\text{Fe}_{0.04}^{3+})\text{O}_6$, эссенит	9.761(1) 8.822(1) 5.336(1) 105.92(1) 441.9, 3.51	1.973—2.110 $\langle 2.040 \rangle$	1.644—1.709 $\langle 1.677 \rangle$	Настоящая работа
$(\text{Ca}_{1.01}\text{Na}_{0.01})(\text{Fe}_{0.72}^{3+}\text{Fe}_{0.02}^{2+}\cdot\text{Mg}_{0.16}\text{Ti}_{0.03}\text{Al}_{0.04})(\text{Si}_{1.19}\text{Al}_{0.81})\text{O}_6$, эссенит	9.79(1) 8.822(9) 5.37(1) 105.81(9) 446.2, 3.51	1.971—2.125 $\langle 2.050 \rangle$	1.646—1.714 $\langle 1.676 \rangle$	Cosca & Peacor, 1987
$\text{Ca}(\text{Fe}_{0.82}\text{Al}_{0.18})\cdot(\text{Si}_{1.00}\text{Al}_{0.82}\text{Fe}_{0.18}^{3+})\text{O}_6$, синтетический аналог эссенита	9.780(2) 8.782(1) 5.369(1) 105.78(1) 443.7, 3.70	1.936—2.108 $\langle 2.024 \rangle$	1.671—1.722 $\langle 1.698 \rangle$	Ghose et al., 1986
$\text{Ca}(\text{Mg}_{0.45}\text{Fe}_{0.35}^{3+}\text{Ti}_{0.02}\text{Al}_{0.08})\cdot(\text{Si}_{1.42}\text{Al}_{0.42}\text{Fe}_{0.16}^{3+})\text{O}_6$, * Fe ³⁺ -Al-диопсид	9.786(2) 8.860(1) 5.338(1) 105.87(1) 445.2, 3.45	2.030—2.100 $\langle 2.07 \rangle$	1.652—1.742 $\langle 1.70 \rangle$	Kabalov et al., 1997
$(\text{Ca}_{0.98}\text{Na}_{0.01})(\text{Fe}_{0.33}^{3+}\text{Mg}_{0.28}\cdot\text{Fe}_{0.12}^2\text{Ti}_{0.06}\text{Al}_{0.22})(\text{Si}_{1.32}\text{Al}_{0.68})\text{O}_6$, ** эссенит	9.733(6) 8.818(7) 5.326(3) 105.88(5)	Нет данных	Нет данных	Шацкий, 1983

Примечание. * Структура уточнена методом Ритвельда по порошковым рентгеновским данным.
****** Рассчитана по результатам исследования состава электронно-зондовым методом.

Анализ исследованных кристаллических структур Ca-Fe³⁺-Al клинопироксенов показывает, что существуют вариации в распределении Fe³⁺ между M и T позициями. Для синтетического аналога эссенита, пироксена из горелых отвалов Челябинского угольного бассейна, а также нашего минерала из Якутии установлено вхождение катионов Fe³⁺ не только в октаэдр, но и в тетраэдрическую позицию. Согласно (Ghose et al., 1986; Cosca, Peacor, 1987), характер распределения катионов Fe³⁺ по M и T позициям отражает условия образования минерала и обусловлен скоростью охлаждения системы кристаллизации. Синтетический образец близкого к идеальному составу Ca-Fe³⁺-AlSiO₆ был получен быстрой кристаллизацией (48 ч) в аппарате высокого давления при 20 кбар и температуре 1375 °C из смеси предварительно синтезированных аортита, гелениита, волластонита и гематита (Ohashi, Hariya, 1975) в результате реакции CaAl₂Si₂O₈ + Ca₂Al₂SiO₇ + CaSiO₃ + 2Fe₂O₃ = 4CaFeAlSiO₆. По данным (Cosca, Peacor, 1987) его кристаллическая структура характеризуется максимальным содержанием Fe³⁺ в тетраэдрах (табл. 6). Высокие скорости охлаждения закономерно способствуют сохранению разупорядоченного состояния в аспекте распределения железа между тетраэдром и октаэдром. Меньшее количество железа в тетраэдрической позиции в природных образцах коррелирует, видимо, с более медленным остыванием в условиях геологической системы. Для челябинского высококремнистого диопсида с примесными Fe и Al в тетраэдрах (Kabalov et al., 1997) предложены следующие параметры образования: первоначально высокие температуры (≥ 1000 °C) и охлаждение до 300—500 °C в интервале от нескольких дней до нескольких недель в условиях высокой фугитивной кислорода. По-видимому, минерал, результатам исследования которого посвящена наша работа, также образовался в сходной близповерхностной обстановке. Ранее мы показали, что пироксеновый («фассаитовый») аортозит, в котором был обнаружен изученный эссенит, кристаллизовался при 2 кбар и 1200—950 °C (Костин и др., 2017); температура здесь коррелирует с температурой образования пироксена в горячем угольном отвале, а давление сильно отличается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комплексно изучен редкий Si-дефицитный клинопироксен эссенит из ксенолитов в дацитовой лаве конусообразной вулканической структуры Тень-01 на Лено-Вилюйском водоразделе в Восточной Якутии. Его усредненная эмпирическая формула, по электронно-зондовым данным: Ca_{0.99}Fe³⁺_{0.52}Mg_{0.32}Fe²⁺_{0.06}Ti_{0.05}Mn²⁺_{0.01}Al_{0.71}Si_{1.34}O₆, а кристаллохимическая формула образца, для которого осуществлено полное рентгеноструктурное исследование: ^{Ca}_cCa^M(Fe³⁺_{0.48}Mg_{0.33}Ti_{0.05}Al_{0.14})^T(Si_{1.28}Al_{0.68}Fe³⁺_{0.04})O₆. Изученный минерал формируется в окислительных условиях при высоких температурах (1200—950 °C) и давлении порядка 2 кбар. Вхождение катионов Fe³⁺ в тетраэдрическую позицию кристаллической структуры может свидетельствовать о значительной скорости охлаждения расплава при кристаллизации минерала.

Авторы благодарят С. К. Попову (ИГАБМ СО РАН) за исследование минерала на электронном микроскопе JEOL JSM-6480LV и Н. В. Зубкову (МГУ) за участие в получении экспериментального материала на монокристальном дифрактометре. Мы признательны И. В. Пекову за обсуждение результатов и ценные замечания при подготовке рукописи.

Список литературы

- Заякина Н. В., Олейников О. Б., Костин А. А. Нахodka редкого пироксена эссенита в Якутии // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Северо-Востока России. Материалы VI Всерос. научно-практич. конференции, 6—8 апреля 2016 г. Якутск, 2016. С. 219—221.
- Костин А. В. Новый геологический объект вулканического происхождения на Лено-Вilyском водоразделе (восток Сибирской Платформы) // Успехи современного естествознания. 2017. № 2. С. 100—105.
- Костин А. В., Гриненко В. С., Олейников О. Б., Желонкина М. С., Кривошапкин И. И., Васильева А. Е. Первые данные о проявлении верхнемелового вулканализма зоны перехода Сибирская платформа — Верхояно-Колымская складчатая область // Наука и образование. 2015. № 1. С. 30—36.
- Костин А. В., Трунишина В. А., Гриненко В. С. Геологическая модель Тюгенинского поля вулканических пород (восток Сибирской платформы) // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Северо-Востока России. Материалы VII Всерос. научно-практич. конференции, 5—7 апреля 2017 г. 2017. Т. II. Якутск: Издательский дом СВФУ. С. 154—160.
- Чесноков Б. В., Щербакова Е. П. Минералогия горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (опыт минералогии техногенеза). М.: Наука, 1991. 152 с.
- Шацкий В. С. Ксенолит фассаит-гранат-анортитовой породы из кимберлитовой трубки Удачная (Якутия) // Докл. АН СССР. 1983. Т. 272. № 1. С. 188—192.

References

- Chesnokov B. V., Shcherbakova E. P. Mineralogy of burnt dumps of the Chelyabinsk Coal Basin (experience of mineralogy of technogenesis). Moscow, Nauka, 1991. 152 p. (in Russian).
- Cosca M. A., Peacor D. R. Chemistry and structure of esseneite ($\text{CaFe}^{3+}\text{AlSiO}_6$), a new pyroxene produced by pyrometamorphism. *Amer. Miner.* 1987. Vol. 72. P. 148—156.
- Farrugia L. J. WinGX and ORTEP for Windows: an update. *J. Appl. Cryst.* 2012. Vol. 45. P. 849—854.
- Foit F. F. Jr., Hooper R. L., Rosenberg P. E. An unusual pyroxene, melilite, and iron oxide mineral assemblage in coal fire bauxite from Buffalo, Wyoming. *Amer. Miner.* 1987. Vol. 72. P. 137—142.
- Ghose S., Okamura F. P., Ohashi H. The crystal structure of $\text{CaFe}^{3+}\text{SiAlO}_6$ and the crystal chemistry of $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ substitution in calcium Tschermark's pyroxene. *Contrib. Mineral. Petrol.* 1986. Vol. 92. P. 530—535.
- Hazen R. M., Finger L. W. Compressibility and crystal structure of Angra dos Reis fassaite to 52 kbar. *Carnegie Inst. Wash. Year Book*. 1977. P. 512—515.
- International Tables for Crystallography. Ed. E. Prince, Kluwer, Dordrecht, 3rd ed., 2004. Tables 4.2.6.8 and 6.1.14.
- Kabalov Y. K., Oeckerl O., Sokolova E. V., Mironov A. B., Chesnokov B. V. Subsilicic ferrian aluminian diopside from the Chelyabinsk coal basin (Southern Urals) — an unusual clinopyroxene. *Eur. J. Miner.* 1997. Vol. 9. N 3. P. 617—621.
- Kostin A. V. A new geological object of volcanic origin on the Lena-Vilyui watershed (east of the Siberian Platform). *Advances in Modern Natural Science*. 2017. N 2. C. 100—105 (in Russian).
- Kostin A. V., Grinenko B. C., Oleinikov O. B., Zhelonkina M. S., Krivoshapkin I. I. The first data on the Upper Cretaceous volcanism of the transition zone Siberian Platform—Verkhoyansk-Kolyma Folded Region. *Science and Education*. 2015. N 1. C. 30—36. (in Russian).
- Kostin A. V., Trinulina B. A., Grinenko B. C. Geological model of the Tugeninsk field of volcanic rocks (east of the Siberian platform). In: *Geology and Mineral Resources of the Northeast of Russia: Proc. VII Russian Sci. Pract. Conference, April 5—7, Yakutsk: SBFU Publishing house. 2017. Vol. II. P. 219—221 (in Russian).*
- Ohashi H., Hariya Y. Phase relation of CaFeAlSiO_6 pyroxene at high pressures and temperatures. *J. Jap. Assoc. Mineral. Petro. Econ. Geol.* 1975. Vol. 70. P. 93—95.
- Pascal M.-L., Katona I., Fonteilles M., Verkaeren J. Relics of high-temperature clinopyroxene on the join Di—CaTs with up to 72 mol % $\text{Ca}(\text{Al},\text{Fe}^{3+})\text{AlSiO}_6$ in the skarns of Ciclova and Magureaua Vatei, Carpathians, Romania. *Canad. Miner.* 2005. Vol. 43. P. 857—881.
- Shatsky V. S. Xenolith of fassaite-garnet-anorthite rock from the kimberlite pipe Udachnaya (Yakutia). *Doklady USSR Academy Sci.* 1983. Vol. 272. N 1. P. 188—192 (in Russian).
- Sheldrick G. M. SHELXT — integrated space-group and crystal structure determination. *Acta Crystallogr.* 2015a. A71. P. 3—8.

Sheldrick G. M. Crystal structure refinement with SHELXL, *Acta Crystallogr.* **2015b**. C71. P. 3—8.

Zayakina N. V., Oleinikov O. B., Kostin A. V. The discovery of rare pyroxene esseneite in Yakutia. In: *Geology and mineral resources of the Northeast of Russia*. Proc. VI Russian Sci. Pract. Conference, April 6—8, Yakutsk, **2016**. P. 219—221 (*in Russian*).

Поступила в редакцию
16 июня 2017 г.

УДК 549.211:549.086

ЗРМО, № 5, 2017
Zapiski RMO, N 5, 2017

© В. М. СОНИН,* Е. И. ЖИМУЛЕВ,* Б. С. ПОМАЗАНСКИЙ,**
А. Л. ЗЕМНУХОВ,*** В. П. АФАНАСЬЕВ,* А. И. ЧЕПУРОВ*

ФОТОГОНИОМЕТРИЯ КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА, РАСТВОРЕННЫХ В ГЕТЕРОГЕННОЙ СРЕДЕ ПРИ 4 ГПа И 1400 °C

* Институт геологии и минералогии СО РАН им. В. С. Соболева,
630090, Новосибирск, пр. Коптюга, 3; e-mail: sonin@igm.nsc.ru

** Научно-исследовательское геологоразведочное предприятие АК «АЛРОСА» (ПАО,) 678170, Мирный, Чернышевское шоссе, 7

*** АО «Алмазы Анабара» 677000, Якутск, ул. Чернышевского, 6

В результате искусственного растворения алмазов при 4 ГПа и 1400 °C в гетерогенном растворителе (расплав Fe-S с добавлением природного кимберлита в количестве 5 мас. %) установлено, что в процессе растворения независимо от исходной формы кристаллы алмаза трансформируются в октаэдроиды. Роль силикатных добавок заключается в локальном экранировании поверхности алмазов с формированием бугорков травления, что придает кристаллам визуально сложную внешнюю морфологию.

Ключевые слова: алмаз, морфология, высокое давление, растворение.

V. M. SONIN,* E. I. ZHIMULEV,* B. S. POMAZANSKY,** A. L. ZEMNUKHOV,***
V. P. AFANASIEV,* A. I. CHEPUROV.* PHOTONONIOMETRY OF DIAMOND
CRYSTALS DISSOLVED IN HETEROGENEOUS MEDIA
UNDER 4 GPa PRESSURE AT 1400 °C

* Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of RAS, Novosibirsk, Russia

** Alrosa PJSC, Mirny, Russia

*** JSC Almazy Anabara, Yakutsk, Russia

In result of experimental dissolution of diamonds at 4 GPa and 1400 °C in a heterogeneous solvent (Fe-S melt with addition of natural kimberlite in amount of 5 wt %), it has been revealed that, while the dissolution process, regardless of their initial shape, diamond crystals are transformed into octahedroids. The role of silicate additives appears in local screening of the diamonds surface with formation of etching hillocks, which gives to crystals the visually complex external morphology. Thus, morphologically complex natural diamonds with irregular shapes might be formed by dissolution with heterogeneous solvents in the mantle. Metal-sulfide-silicate melts consisting of immiscible components with different carbon solubility are the most likely candidates for such solvents.

Key words: diamond, morphology, high pressure, dissolution.