



УДК 549.612 (571.55)

DOI: 10.35597/2313-545X-2024-10-2-1

**ВОСЕМЬ МИНЕРАЛЬНЫХ ВИДОВ В ОДНОМ КРИСТАЛЛЕ:
УНИКАЛЬНАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ ПОЛИХРОМНОГО ТУРМАЛИНА ИЗ
ЖИЛЫ КРУТАЯ (МАЛХАНСКОЕ ПЕГМАТИТОВОЕ ПОЛЕ, ЗАБАЙКАЛЬЕ)**

А.В. Касаткин¹, О.С. Верещагин², Л.А. Горелова², Д.И. Белаковский¹

¹Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Ленинский пр-т 18–2,
г. Москва, 119071 Россия; anatoly.kasatkin@gmail.com

²Институт наук о земле, Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7/9,
г. Санкт-Петербург, 199034 Россия

Статья поступила в редакцию 01.04.2024 г., после доработки 03.04.2024 г., принята к печати 18.04.2024 г.

Аннотация. Изучен уникальный необычно богатый марганцем концентрически-зональный полихромный кристалл из полости гранитного пегматита жилы Крутая Малханского пегматитового поля (Забайкалье), в котором присутствуют зоны, по составу отвечающие шести «действительным» и двум потенциально новым минеральным видам надгруппы турмалина. В статье приведены физические, химические и кристаллографические характеристики минералов. Темно-коричневое ядро кристалла максимально марганцовистое (до 9.6 мас. % MnO), сложено фторсилаизитом, принсиваллеитом и Mn²⁺-F-аналогом фойтита. Зеленовато-желтая промежуточная зона состоит из богатых марганцем фторэльбаита и дарреллгенриита. Ее сменяет обедненная марганцем розовая зона, сложенная фторроссманиитом, россманиитом и их O²⁻-аналогом. Желтовато-зеленая периферическая зона полностью состоит из Mn-содержащего фторэльбаита поздней генерации. Содержание Mn понижается, а Li + Al увеличивается от центра темно-коричневой зоны к краю кристалла приблизительно до середины розовой зоны, где происходит инверсия эволюции состава турмалина, и эта тенденция сменяется на противоположную. На монокристалле фторсилаизита из указанного образца решена его кристаллическая структура, $R_1 = 2.4\%$. Минерал тригональный, пространственная группа $R\bar{3}m$, $a = 15.9595(1)$, $c = 7.14164(7)$ Å, $V = 1575.31(3)$ Å³, $Z = 3$.

Ключевые слова: зональность кристалла, полихромный кристалл, турмалин, фторэльбаит, фторсилаизит, принсиваллеит, дарреллгенриит, фторроссманиит, кристаллическая структура, жила Крутая, Малханское пегматитовое поле.

Финансирование. Лабораторные исследования выполнены с использованием оборудования и аналитических возможностей ресурсного центра СПбГУ «Рентгендифракционные методы исследования».

Благодарности. Авторы выражают глубокую признательность И.В. Пекову, Е.В. Белогуб и И.Ю. Мелекесцевой за обсуждение материала статьи и критические замечания, М.Ю. Аносову – за любезно переданный для изучения полихромный кристалл турмалина, а руководству компании ООО «Технология» в лице директора К.А. Бухольцева и главного геолога П.Ф. Иванова – за подробную информацию о месте находки. В.О. Япаскурт и Ф. Нестола участвовали в лабораторном изучении минералов, а М.Д. Мильшина оказала неоценимую помощь в их фотосъемке и оформлении рисунков.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, связанных с рукописью.

Вклад авторов. А.В. Касаткин – разработка концепции, исследование; А.В. Касаткин, О.С. Верещагин, Л.А. Горелова, Д.И. Белаковский – аналитические/экспериментальные работы; А.В. Касаткин, О.С. Верещагин, Л.А. Горелова – написание черновика рукописи, визуализация, редактирование финального варианта рукописи. Все авторы одобрили финальную версию статьи перед публикацией.

Для цитирования: Касаткин А.В., Верещагин О.С., Горелова Л.А., Белаковский Д.И. Восемь минеральных видов в одном кристалле: уникальная зональность полихромного турмалина из жилы Крутая (Малханское пегматитовое поле, Забайкалье). Минералогия, **10**(2), 5–25. DOI: 10.35597/2313-545X-2024-10-2-1.

EIGHT MINERAL SPECIES IN ONE CRYSTAL: UNIQUE ZONATION OF POLYCHROME TOURMALINE FROM THE KRUTAYA VEIN (MALKHAN PEGMATITE FIELD, TRANSBAIKALIA, RUSSIA)

A.V. Kasatkin¹, O.S. Vereshchagin², L.A. Gorelova², D.I. Belakovskiy¹

¹Fersman Mineralogical Museum RAS, Leninskiy pt. 18–2, Moscow, 119071 Russia; anatoly.kasatkin@gmail.com

²Institute of Earth Sciences, St. Petersburg State University, Universitetskaya nab. 7/9,
St. Petersburg, 199034 Russia

Received 01.04.2024, revised 03.04.2024, accepted 18.04.2024

Abstract. A unique unusually Mn-rich concentrically zoned polychrome crystal from the cavity of granite pegmatite of the Krutaya vein within the Malkhan pegmatite field (Transbaikalia) is studied. It consists of six valid and two potentially new mineral species of the tourmaline supergroup. The paper provides the detailed physical, chemical and crystallographic characteristics of minerals. A Mn-richest (up to 9.6 wt. % MnO) dark brown core of the crystal is composed of fluor-tsilaite, pryncivalleite and a Mn²⁺-F-analog of foitite. A greenish yellow intermediate zone consists of Mn-rich fluor-elbaite and darrellhenryite and is followed by a Mn-poor pink zone composed of fluor-rossmanite, rossmanite and their O²⁻-analog. A yellowish green peripheral zone consists of late-generation Mn-bearing fluor-elbaite. The Mn content decreases, while the Li + Al content increases from the center of the dark brown zone to the margin of the crystal approximately to the middle of the pink zone, where the evolution of the tourmaline composition is inverted and this trend becomes opposite. The crystal structure of fluor-tsilaite is refined on a single crystal extracted from this specimen, $R_1 = 2.4\%$. The mineral is trigonal, space group $R\bar{3}m$, $a = 15.9595(1)$, $c = 7.14164(7)$ Å, $V = 1575.31(3)$ Å³, $Z = 3$.

Keywords: crystal zonation, polychrome crystal, tourmaline, fluor-elbaite, fluor-tsilaite, pryncivalleite, darrellhenryite, fluor-rossmanite, crystal structure, Krutaya vein, Malkhan pegmatite field.

Funding. The laboratory studies were carried out at the Research Park of St. Petersburg State University in the “X-ray Diffraction Centre”.

Acknowledgements. We are grateful to Igor V. Pekov, Elena V. Belogub and Irina Yu. Melekestseva for constructive and critical comments, which allowed us to improve the manuscript. Mikhail Yu. Anosov kindly provided the polychrome crystal. We thank Kontstantin A. Bukholtsev, director of the company “Technologiya” and its chief geologist Petr F. Ivanov for detailed information on the locality. Vasilii O. Yapaskurt and Fabrizio Nestola assisted in analytical works and Maria D. Milshina helped with the photography of the samples and the preparation of the figures.

Conflict of interest. The authors declare that they have no conflicts of interest.

Author contribution. A.V. Kasatkin – conceptualization, investigation; A.V. Kasatkin, O.S. Vereshchagin, L.A. Gorelova, D.I. Belakovskiy – analytical/experimental works; A.V. Kasatkin, O.S. Vereshchagin, L.A. Gorelova – writing – original draft, visualization, writing – review & editing. All the authors approved the final version of the manuscript prior to publication.

For citation: Kasatkin A.V., Vereshchagin O.S., Gorelova L.A., Belakovskiy D.I. Eight mineral species in one crystal: unique zonation of polychrome tourmaline from the Krutaya vein (Malkhan pegmatite field, Transbaikalia, Russia). Mineralogy, **10**(2), 5–25. DOI: 10.35597/2313-545X-2024-10-2-1

ВВЕДЕНИЕ

В соответствии с действующей номенклатурой общая кристаллохимическая формула минералов надгруппы турмалина может быть представлена как $^{[9]}X^{[6]}Y_3^{[6]}Z_6(^{[4]}T_6O_{18})(^{[3]}BO_3)_3V_3W$ (Henry et al., 2011). По состоянию на 01.01.2024 г. надгруппа объединяла 39 членов со следующими видо-

образующими компонентами (The New IMA List of Minerals, <http://cnmnc.units.it/>):

$X = \text{Na, K, Ca}$ и вакансия ($\square$);

$Y = \text{Li, Mg, Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al, V}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ti}$;

$Z = \text{Mg, Fe}^{2+}, \text{Al, V}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$;

$T = \text{Si, Al}$;

$V = \text{O, OH}$;

$Z = \text{O, OH, F}$.

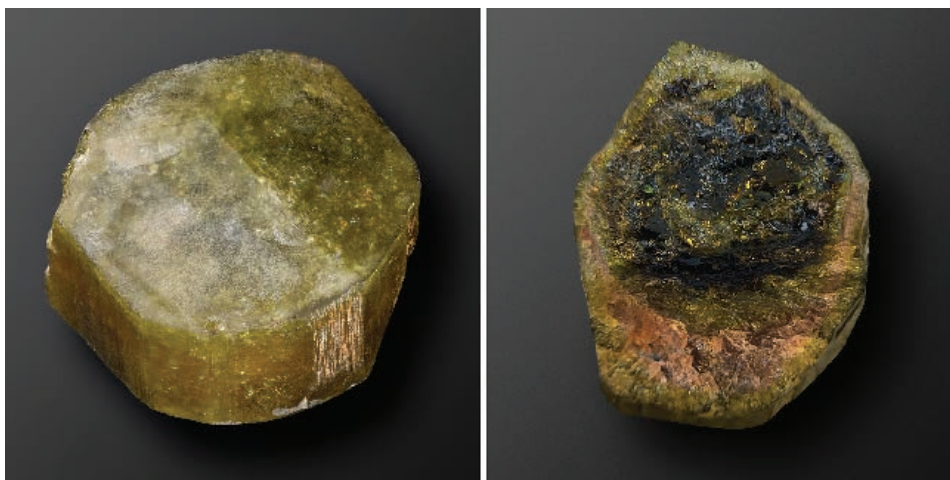


Рис. 1. Фрагмент кристалла зонально окрашенного турмалина, вид с противоположных сторон. $3.2 \times 3.2 \times 2$ см. Жила Крутая, Малханское пегматитовое поле. Фото М.Д. Мильшиной.

Fig. 1. A crystal fragment of zoned colored tourmaline, view from opposite sides. $3.2 \times 3.2 \times 2$ cm. Krutaya vein, Malkhan pegmatite field. Photo by M.D. Milshina.

В октябре 2022 г. М.Ю. Аносов передал авторам настоящей статьи несколько образцов турмалина из разных пегматитовых жил Малханского пегматитового поля в Забайкалье, отрабатываемых ООО «Технология». Среди них оказался небольшой фрагмент полихромного кристалла из малоизвестной жилы Крутая, добытый в 2020 г. Образец привлек внимание интересной концентрически-зональной окраской, включающей желто-зеленые, розовые, зеленовато-желтые и темно-коричневые зоны роста (рис. 1). По опыту авторов и имеющимся литературным данным, такая разнообразная цветовая гамма обычно свидетельствует о существенных вариациях химического состава, в т. ч. таких, которые не всегда могут быть описаны в рамках одного минерального вида.

Изученный кристалл оказался необычно богат марганцем, а подробное исследование его химического состава выявило в нем сочетание восьми минеральных видов надгруппы турмалина, как «действительных» (имеющих в рамках сегодняшней номенклатуры статус самостоятельных минеральных видов, утвержденных Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации Международной Минералогической Ассоциации, далее КНМНК ММА), так и потенциально новых. Одним из таких потенциально новых членов надгруппы турмалина оказался F-аналог россманиита (Selway et al., 1998). Его углубленное изучение проходило параллельно с настоящей работой, в результате чего в КНМНК ММА была подана заявка, и в феврале 2024 г. в качестве нового минерала ут-

вержден фторроссманиит (ИМА 2023–111; Kasatkin et al., 2024). Фторроссманиит стал сороковым членом надгруппы. Самая большая по объему центральная зона темно-коричневого цвета сложена, преимущественно, фторсиллазитом – наиболее богатым марганцем членом надгруппы турмалина. В настоящей статье подробно описан весь полихромный кристалл, а также приведены минералогическая и кристаллохимическая характеристики фторсиллазита и остальных представителей надгруппы турмалина, входящих в его состав.

КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О МЕСТЕ НАХОДКИ

Малханское пегматитовое поле расположено в Красночикойском районе Забайкальского края и занимает площадь около 60 км^2 на южных склонах Малханского хребта, в междуречье правых притоков реки Чикой – рек Могзон, Скакунья и Большая Речка. В геологическом отношении Малханское пегматитовое поле находится в юго-западной краевой части Малхано-Яблоновой структурно-формационной зоны, относящейся к каледонскому этапу складчатости (Загорский, Перетяжко, 2008). Эта территория представляет собой поднятие, ограниченное с северо-северо-запада и юго-юго-востока соответственно Хилокским и Чикойским глубинными разломами, вдоль которых в мезозойское время сформировались одноименные впадины. В геологическом строении Малханского поля участвуют параметаморфические образования малханской серии верхнего протерозоя, нижнепалеозойский

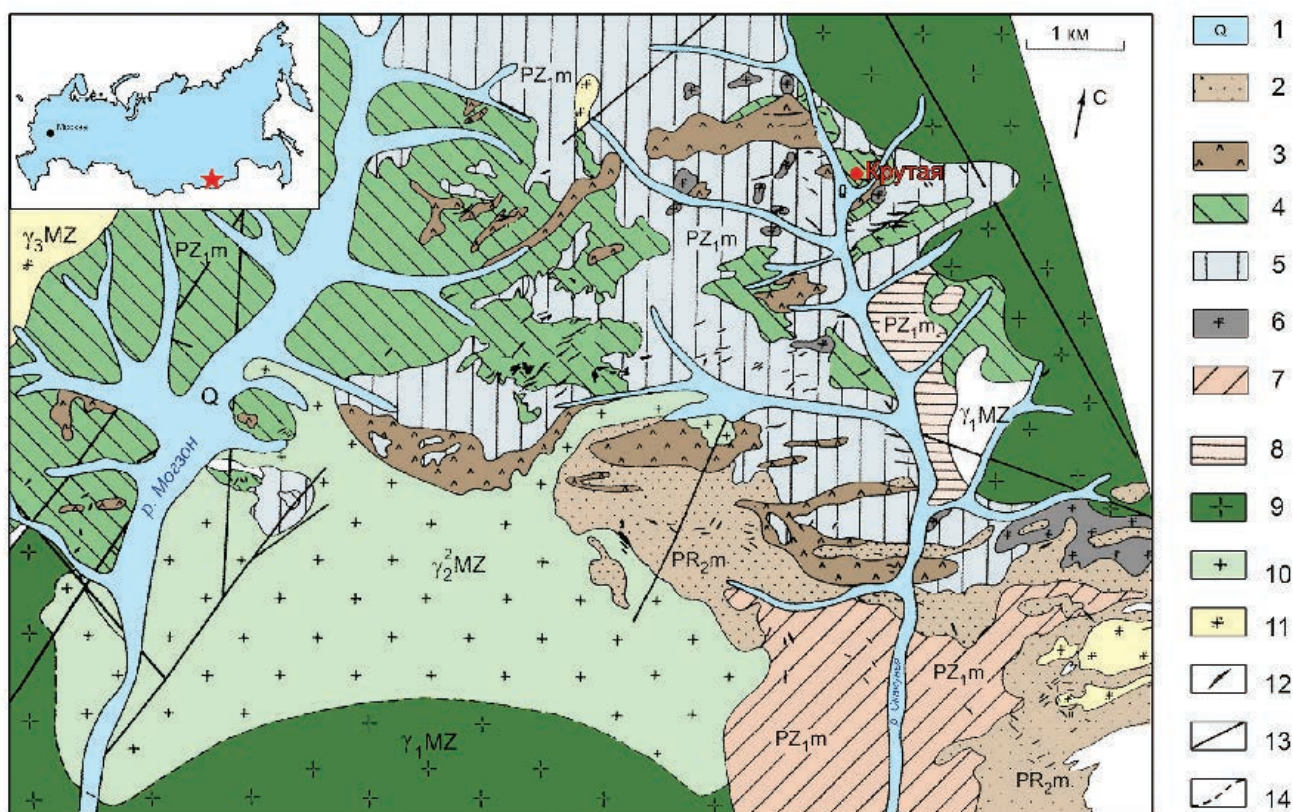


Рис. 2. Географическое расположение и схематическая геологическая карта Малханского пегматитового поля, по (Загорский, Перетяжко, 2008) с изменениями и упрощениями.

1 – четвертичные отложения (галечники, пески); 2 – нерасчлененная толща метародов малханской серии верхнего протерозоя (PR_{2m}, биотитовые и биотит-амфиболовые сланцы); 3–8 – метаортопороды нижнепалеозойского малханского комплекса (PZ_{1m}): 3 – более основные метагабброиды; 4 – менее основные метагабброиды, метадiorиты; 5 – кварцевые метадiorиты; 6 – ультраметаморфические биотитовые лейкограниты; 7 – амфибол-биотитовые граниты; 8 – биотитовые гнейсограниты, аплитовидные граниты; 9–11 – мезозойские граниты (MZ): 9 – биотитовые порфировидные граниты γ_1 ; 10 – двуслюдяные лейкограниты γ_2 ; 11 – жильные биотитовые двуслюдяные граниты, аплиты γ_3 ; 12 – пегматитовые жилы (жила Крутая обозначена красной точкой); 13 – тектонические нарушения; 14 – фациальные границы.

Fig. 2. Geographic location and schematic geological map of the Malkhan pegmatite field, modified and simplified after (Zagorskiy, Peretyazhko, 2008).

1 – Quaternary deposits (pebble, sand); 2 – undivided sequence of metarocks of the Upper Proterozoic Malkhan Group (PR_{2m}, biotite and biotite-amphibole schist); 3–8 – metaorthorocks of the Lower Paleozoic Malkhan complex (PZ_{1m}): 3 – more mafic metagabbroid; 4 – less mafic metagabbroid, metadiorite; 5 – quartz metadiorite; 6 – ultrametamorphic biotite leucogranite; 7 – amphibole-biotite granite; 8 – biotite gneiss-granite, aplite-like granite; 9–11 – Mesozoic granite (MZ): 9 – biotite porphyritic granite γ_1 ; 10 – two-mica leucogranite γ_2 ; 11 – vein biotite two-mica granite, aplite γ_3 ; 12 – pegmatite veins (the Krutaya vein is shown by a red dot); 13 – faults; 14 – facies boundaries.

малханский комплекс ортопород, мезозойские гранитоиды и пегматиты (рис. 2) (Алтухов и др., 1973; Загорский, Перетяжко, 2008).

Пегматиты с темноокрашенными турмалинами («шерлами») известны в этом районе с 1930-х гг., однако первая находка цветных турмалинов на вершине горы Орешная датируется только 1980 г. В 1983 г. экспедиция «Байкалкварцсамоцветы» начала детальные поисковые работы, которые вскоре

привели к открытию крупного поля миароловых пегматитов, получившего название Малханское. Его уникальность заключается в необычайной насыщенности пегматитовыми телами, содержащими самоцветы, в первую очередь, ювелирный и коллекционный турмалин (Загорский, Перетяжко, 2008). На сегодня здесь выявлено более 300 пегматитовых жил, в том числе более 40 турмалиноносных. Наиболее известные из них – Соседка, Моховая,

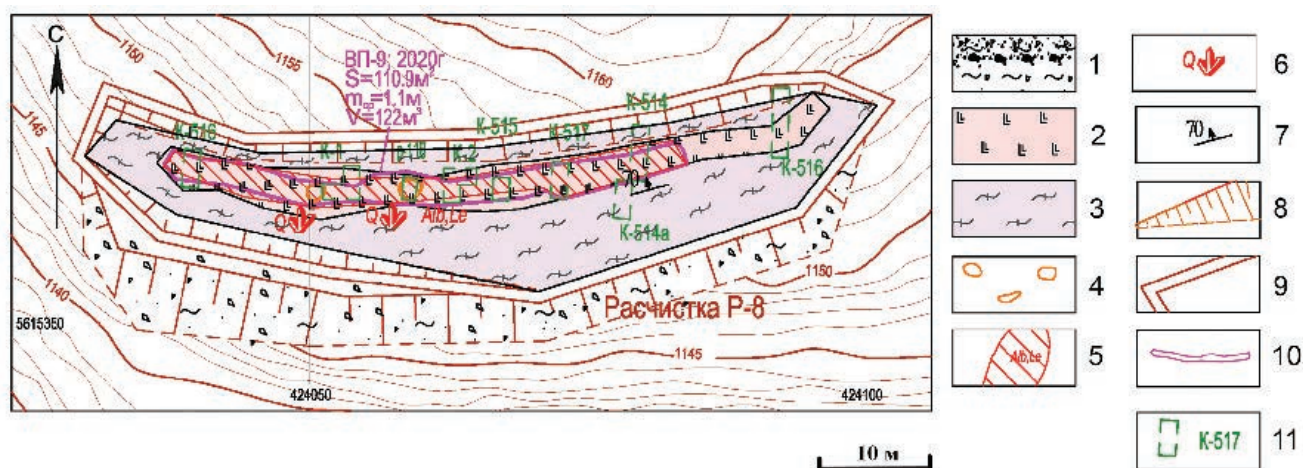


Рис. 3. Схематический геологический план пегматитовой жилы Крутая, по (Иванов, Чуев, 2021).

1 – техногенный грунт; 2 – микроклиновые пегматиты; 3 – биотит-амфиболовые и амфиболовые гнейсы, амфиболиты; 4 – миаролы; 5 – область распространения альбит-лепидолит-турмалинового замещающего минерального комплекса; 6 – места находок кристаллов и друз кварца; 7 – наклонное залегание контактов пегматитовой жилы; 8 – отвал расчистки; 9 – контуры расчистки; 10 – место отбора валовой пробы с изученным кристаллом турмалина (обозначены номер пробы, год отбора, площадь, средняя мощность и объем); 11 – каналы, пройденные в 1983–1987 гг. экспедицией «Байкалкварцсамоцветы».

Fig. 3. Schematic geological map of Krutaya pegmatite vein after (Ivanov, Chuev, 2021).

1 – technogenic ground; 2 – microcline pegmatite; 3 – biotite-amphibole and amphibole gneisse, amphibolite; 4 – miaroles; 5 – area of albite-lepidolite-tourmaline mineral complex; 6 – places of finding of quartz crystals and druses; 7 – inclined occurrence of pegmatite vein contacts; 8 – clearing dump; 9 – clearing contours; 10 – sampling place of the studied tourmaline crystal (the sample number, year of sampling, area, average thickness and volume are indicated); 11 – trenches of 1983–1987 by Geological Expedition Baikalkvarczzsamotsvety.

Новая, Октябрьская, Светлая, Скакунья, Таборная, Иркутянка – дали тысячи первоклассных штуфов и отдельных кристаллов, которые украшают многие музейные и частные минералогические собрания.

Геология и минералогия Малханского пегматитового поля детально изучены. Прежде всего, следует назвать многочисленные труды В.Е. Загорского и И.С. Перетяжко, в которых освещены геологическое строение и геохимические особенности этого объекта, охарактеризованы внутреннее строение, минеральный состав и типы пегматитов, а также дано подробное описание слагающих их минералов (Загорский, Перетяжко, 1992а, 1992б, 2006, 2008; Загорский и др., 1999; Загорский, 2010). Различные вопросы геохимии и минералогии пегматитов Малханского поля разработаны в диссертации Е.В. Баданиной (1999). Малханское пегматитовое поле является местом первой находки пяти новых минералов – висмутоколумбита (Перетяжко и др., 1992), борокукеита (Zagorsky et al., 2003), оксивисмутомикролита (Kasatkin et al., 2020), ниобоксидолита-(Mn²⁺) (Chukanov et al., 2023) и фторроссманиита (Kasatkin et al., 2024). Ряд работ посвящен особенностям химического состава тур-

малинов из разных жил (Перетяжко и др., 1989; Vereshchagin et al., 2022).

При всем обилии литературы о Малханском поле нам не удалось найти в открытых источниках сколько-нибудь подробной информации о пегматитовой жиле Крутая, где был найден изученный в настоящей статье кристалл. Между тем, это одна из самых первых по времени открытия жил: она была обнаружена экспедицией «Сосновгеология» в 1981 г., т. е. до открытия самого пегматитового поля. В середине 1980-х гг. экспедицией «Байкалкварцсамоцветы» было пройдено несколько каналов (рис. 3), выявивших в ней бедную турмалиновую минерализацию. Видимо, с этим связано отсутствие серьезного интереса к этому объекту: ювелирный и коллекционный материал, в отличие от вышеназванных высокопродуктивных жил, здесь не обнаружен. В связи с отсутствием опубликованных работ, посвященных жиле Крутая, ее описание дано по материалам геологического отчета, составленного специалистами компании ООО «Технология» (Иванов, Чуев, 2021).

Жила Крутая расположена в 250 м к северо-востоку от устья ручья Западный, залегает в мелкозернистых разгнейсованных метагабброи-



Рис. 4. Жила Крутая после расчистки.

Поле зрения $\sim 16 \times 8$ м. Фото Е.Е. Новосёловой, лето 2021 г.

Fig. 4. Krutaya pegmatite vein after clearing.

Photo size is $\sim 16 \times 8$ m. Photo by E.E. Novoselova, summer 2021.

дах, представленных биотит-амфиболовыми и амфиболовыми гнейсами и амфиболитами, и круто падает на северо-северо-восток под углом $60-70^\circ$, с чем связано ее название. Длина жилы составляет 120 м, мощность в раздуде – 5 м, на флангах – до 1 м. На восточном фланге жила выклинивается, а на западном – прослеживается в свалах на 70–80 м при мощности около 1 м. Жила имеет нечеткое зональное строение (рис. 3). Ее большая часть сложена графическим пегматитом, состоящим из калиевого полевого шпата и альбита. В центральной части жилы отмечены оранжевый гранат, мусковит, берилл и турмалин и отдельные мелкие миаролы (размерами до 0.3×0.2 м), стенки которых инкрустированы кристаллами кварца. В 2020 г. компания ООО «Технология» возобновила работы на жиле (рис. 4), ее предполагаемая продуктивная часть была вскрыта сплошной расчисткой, а сама жила искусственно обнажена на протяжении 65 м. К сожалению, эти работы также не принесли положительного результата. Выход турмалина-сырца по валовой пробе составил первые сотые доли процента; кроме того, выявлено невысокое качество камня, в частности, его повышенная трещиноватость. Попытки изготовить из него мелкие изделия и сувенирную продукцию не увенчались успехом:

турмалин крошился при обработке на всех стадиях от резки до полировки. В результате жила была признана неперспективной для промышленного освоения (Иванов, Чуев, 2021), однако совершенно неожиданно дала чрезвычайно интересный минералогический материал.

ОПИСАНИЕ ОБРАЗЦА

Изученный образец в поперечном сечении имеет размеры 3.2×3.2 см, а его высота составляет 2 см. Он представляет собой, по всей видимости, отколотую головку призматического кристалла (рис. 1). Пояс призмы образован гранями $\{11\bar{2}0\}$ и $\{10\bar{1}0\}$, а завершается кристалл гранями тупой тригональной пирамиды $\{10\bar{1}1\}$. Грани призм осложнены параллельной главной оси штриховкой, в то время как грани пирамиды гладкие.

Кристалл в поперечном сечении характеризуется концентрическим типом цветовой зональности. Последовательность смены различно окрашенных зон от края к центру кристалла следующая: 1) желтовато-зеленая периферическая зона I; 2) розовая промежуточная зона II; 3) зеленовато-желтая промежуточная зона III; 4) темно-коричневая центральная зона IV (рис. 1, 5а, б). Мощность

зон сильно отличается. Краевая зона I – самая узкая, не более 0.1 см. Ширина зоны II варьирует в разных частях кристалла от 0.05 до 0.5 см, а зоны III – от 0.1 до 0.4 см. Наконец, темно-коричневое ядро – наиболее мощное, его диаметр составляет 2.2 см.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Из нижней части кристалла был аккуратно сделан поперечный срез, из которого изготовлены два аншлифа – Крут-1 и Крут-2. Первичное определение химического состава минералов выполнено с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi FlexSEM 1000 с энерго-дисперсионным детектором Xplore Contact 30 и системой анализа Oxford AZtecLive STD при ускоряющем напряжении 15 кВ, диаметре зонда 2 мкм и поглощенном токе 10 нА на эталоне – металлическом кобальте (аналитик А.В. Касаткин).

Количественные анализы выполнены в Лаборатории локальных методов исследования вещества Геологического факультета Московского государственного университета (МГУ, г. Москва) на волновом электронно-зондовом микроанализаторе JEOL JXA-8230 при ускоряющем напряжении 15 кВ, диаметре зонда 2 мкм и токе 50 нА (аналитик В.О. Япаскерт). Определявшиеся элементы, аналитические рентгеновские линии, кристаллы-анализаторы и использовавшиеся стандарты включают $\text{FK}\alpha$ (TAP) – CaF_2 ; $\text{NaK}\alpha$ (TAP), $\text{AlK}\alpha$ (TAP) и $\text{SiK}\alpha$ (TAP) – жадеит; $\text{CaK}\alpha$ (PET) – волластонит; $\text{ScK}\alpha$ (PET) – ScPO_4 ; $\text{TiK}\alpha$ (PET) и $\text{MnK}\alpha$ (LiF) – MnTiO_3 ; $\text{CrK}\beta$ (LiF) – Cr_2O_3 ; $\text{FeK}\alpha$ (LiF) – Fe_2O_3 . Содержания остальных элементов с атомными номерами выше, чем у кислорода, оказались ниже пределов обнаружения электронно-зондовым методом. Отметим, что применение кристалла-анализатора TAP для измерения содержания F позволило избежать возможного наложения линии $\text{FK}\alpha$ на линии $\text{MnK}\alpha$ 9-го порядка, $\text{MnL}\alpha$ и $\text{MnL}\beta$. При изучении зональности кристалла шаг между точками анализа был выбран в диапазоне 0.2–0.5 мм, что, с одной стороны, позволило полностью проследить эволюцию состава кристалла, а, с другой – исключить «наложения» составов.

Средние содержания Li и B в каждой из четырех зон определены с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Для этого соответствующие навески массой не менее 0.02 г помещали в пробирку с добавлением 2 мл азотной, 3 мл соляной и 5 мл плавиковой кислот и растворяли при 200 °C в течение

4 ч в печи микроволновой пробоподготовки MARS 6i Wave. После добавления деионизированной воды и удаления твердых частиц полученный раствор исследовался на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Shimadzu ICPE-9820. Исползованный стандарт на оба элемента – Inorganic Ventures IV-STOCK-6. Измеренные содержания Li_2O оказались близки к расчетным в соответствии с уравнением из работы (Pesquera et al., 2016): $\text{Li}_2\text{O} (\text{мас.}\%) = 2.356 + 0.124\text{SiO}_2 - 0.121\text{Al}_2\text{O}_3 - 0.178\text{FeO}_{\text{общее}} - 0.162\text{MnO}$, а измеренные содержания B_2O_3 – к расчетным по стехиометрии, исходя из $\text{B} = 3$ атомов в формуле (а.ф.). Учитывая это обстоятельство, обе расчетные методики были использованы для определения содержания Li и B в каждой точке электронно-зондового анализа (табл. 1). Содержания H_2O вычислялись по стехиометрии, с учетом того, что $(\text{O} + \text{OH} + \text{F}) = 4$ а.ф. в структурных позициях ($V + W$). Все эмпирические формулы рассчитывались на сумму катионов в структурных позициях ($Y + Z + T$), равную 15, и 31 анион $(\text{O} + \text{OH} + \text{F})$. Отношение $\text{O} : (\text{F} + \text{OH})$ определялось по балансу зарядов.

Заполнение структурных позиций в химических формулах осуществлялось поэтапно в соответствии с процедурой, указанной в действующей номенклатуре турмалинов (Henry et al., 2011). Сначала Na и Ca помещались в позицию X. Доля вакансии ($\square$) в этой позиции рассчитывалась по стехиометрическому соотношению, исходя из уравнения $\text{Na} + \text{Ca} + \square = 1$ а.ф. Далее, весь Si помещался в позицию T, а поскольку во всех без исключения анализах его оказалось несколько меньше 6 а.ф., то дефицит восполнялся Al из расчета $\text{Si} + \text{Al} = 6$ а.ф. На следующем этапе заполнялись позиции V и W с соблюдением баланса зарядов. В позицию W сначала помещался весь F, а затем O^{2-} и OH^- в соотношении, соответствующем балансу зарядов в формуле, где позиция V полностью занята OH^- . Таким образом, в позиции W получается $\text{F}^- + \text{O}^{2-} + \text{OH}^- = 1$ а.ф. Если условие баланса зарядов требует $\text{F}^- + \text{O}^{2-} > 1$ а.ф. (т. е. в позиции W отсутствует OH^-), то избыток O^{2-} помещался в позицию V. В последнюю очередь заполнялись октаэдрические позиции Y и Z. Строго говоря, при отсутствии структурных данных корректное расселение катионов по этим позициям невозможно. Тем не менее, поскольку во всех наших анализах количество Al значительно превысило 6 а.ф., и при этом полностью отсутствовал Mg, который во многих членах надгруппы турмалина входит в позицию Z, можно с большой долей уверен-

Таблица 1
 Table 1

Химический состав минералов надгруппы турмалина из жилы Крутая
 Chemical composition of minerals of the tourmaline supergroup from the Krutaya vein

№ обр./зона	№ ан.	Мас. %											F	H ₂ O ^r	O = F	Сумма
		Li ₂ O ^a	Na ₂ O	CaO	MnO ^b	FeO ^b	Al ₂ O ₃	Sc ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	B ₂ O ₃ ^b				
Крут-1 / I	1	1.42	1.97	0.60	1.98	0.35	41.77	—	0.15	36.30	0.14	10.84	0.91	2.85	-0.38	98.90
	2	1.42	1.62	0.63	1.52	0.54	42.17	—	0.16	36.34	0.13	10.86	1.03	2.82	-0.43	98.81
	ср.	1.40	1.80	0.62	1.75	0.45	41.97	—	0.16	36.32	0.14	10.83	0.97	2.82	-0.41	98.82
Крут-1 / II	3	1.60	0.93	1.15	0.54	0.15	43.24	—	—	37.00	0.19	11.01	0.93	2.98	-0.39	99.33
	4	1.58	0.99	1.16	0.42	0.02	43.30	—	0.09	36.57	0.24	10.96	0.86	2.95	-0.36	98.78
	5	1.69	0.99	1.17	0.40	0.07	42.55	—	0.25	36.80	0.19	10.95	0.93	2.99	-0.39	98.59
	6	1.57	1.05	1.13	0.34	0.29	43.09	—	0.15	36.56	0.18	10.95	0.93	2.92	-0.39	98.77
	7	1.60	1.07	1.20	0.28	0.09	43.30	—	—	36.69	0.22	10.98	0.90	2.91	-0.38	98.86
	8	1.55	1.20	1.10	0.42	0.20	43.62	—	—	36.94	0.20	11.05	0.91	2.87	-0.38	99.68
	9	1.56	1.22	1.20	0.64	0.09	43.02	—	0.10	36.51	0.21	10.95	0.84	2.90	-0.35	98.89
Крут-2 / II	ср.	1.65	1.06	1.16	0.43	0.13	43.16	—	0.08	36.72	0.20	10.98	0.90	2.93	-0.38	99.02
	9a	1.57	0.90	0.81	0.45	0.23	43.83	0.03	—	37.31	0.10	11.12	0.66	3.20	-0.28	99.93
	9б	1.60	0.88	0.71	0.61	0.33	43.69	0.02	—	37.77	0.13	11.20	0.63	3.31	-0.27	100.61
	9г	1.63	0.96	0.71	1.21	0.45	42.63	0.02	0.04	37.97	0.11	11.14	0.75	3.32	-0.32	100.62
Крут-1 / III	10	1.63	1.12	0.72	1.48	0.30	41.99	0.02	0.06	37.47	0.12	11.04	0.75	3.25	-0.32	99.63
	11	0.98	1.32	0.92	4.54	0.04	41.04	0.05	—	34.93	0.36	10.60	0.94	2.69	-0.40	98.01
	12	0.93	1.50	0.87	5.49	0.04	40.55	0.05	0.11	35.33	0.39	10.67	1.13	2.60	-0.48	99.18
	13	0.87	1.63	0.84	6.17	—	40.02	0.07	0.23	35.13	0.41	10.61	1.01	2.62	-0.43	99.18
	14	0.79	1.65	0.78	6.75	0.05	39.65	0.06	—	34.93	0.45	10.55	0.93	2.62	-0.39	98.82
	ср.	0.84	1.54	0.84	6.01	0.03	40.14	0.06	0.07	35.01	0.46	10.57	1.06	2.59	-0.45	99.00
	15	0.73	1.67	0.75	7.32	0.05	39.30	0.05	—	34.84	0.51	10.50	1.04	2.58	-0.44	98.90
Крут-1 / IV	16	0.69	1.59	0.76	7.59	0.07	39.24	0.06	0.18	34.87	0.50	10.53	1.02	2.62	-0.43	99.29
	17	0.65	1.65	0.72	7.86	0.27	38.73	0.05	0.12	34.72	0.56	10.48	1.01	2.58	-0.43	98.97
	18	0.61	1.58	0.75	7.96	0.31	38.75	0.06	0.12	34.59	0.59	10.46	0.94	2.62	-0.40	98.94
	19	0.64	1.62	0.74	7.99	0.17	38.82	0.06	0.08	34.69	0.50	10.46	0.72	2.73	-0.30	98.92
	20	0.57	1.55	0.79	8.13	0.10	38.96	0.06	—	34.31	0.59	10.41	0.85	2.61	-0.36	98.57
	21	0.60	1.51	0.49	8.82	0.12	38.29	0.07	0.11	34.94	0.46	10.50	0.73	2.87	-0.31	99.20
	22	0.57	1.52	0.46	8.98	0.14	38.31	0.08	—	34.91	0.48	10.48	0.71	2.87	-0.30	99.21
	23	0.55	1.54	0.41	9.16	0.17	37.97	0.08	—	34.73	0.47	10.45	0.79	2.83	-0.33	98.82
	24	0.55	1.50	0.41	9.31	0.20	38.06	0.08	0.17	35.01	0.48	10.51	0.72	2.92	-0.30	99.60
	25	0.58	1.51	0.37	9.33	0.19	37.90	0.07	0.17	35.15	0.42	10.51	0.81	2.92	-0.34	99.59
	26	0.56	1.44	0.37	9.42	0.22	37.94	0.07	0.17	35.10	0.35	10.50	0.78	2.94	-0.33	99.53
	27	0.55	1.53	0.36	9.46	0.22	37.76	0.06	0.19	34.95	0.38	10.48	0.80	2.91	-0.34	99.31
	28	0.51	1.46	0.35	9.56	0.25	37.95	0.05	0.13	34.99	0.39	10.48	0.83	2.88	-0.35	99.48
	29	0.51	1.54	0.36	9.56	0.32	37.70	0.08	0.16	34.90	0.41	10.44	0.70	2.92	-0.29	99.18
	30	0.51	1.54	0.36	9.55	0.43	37.52	0.08	—	34.81	0.39	10.42	0.85	2.84	-0.36	98.94
	31	0.54	1.41	0.35	9.60	0.30	37.62	0.07	0.22	35.00	0.39	10.48	0.73	2.98	-0.31	99.38
	ср.	0.53	1.54	0.52	8.80	0.21	38.28	0.07	0.11	34.85	0.46	10.42	0.83	2.79	-0.35	99.06

№ обр./зона	№ ан.	$X(\Sigma = 1.00)$			$Y + Z(\Sigma = 9.00)$							$T(\Sigma = 6.00)$					$V(\Sigma = 3.00)$					$W(\Sigma = 1.00)$					Минеральный вид		
		Na	Ca	□	Li	Al	Mn	Fe	Sc	Cr	Ti	Si	Al	B	OH	O	F	OH	O	F	OH	O							
		Формульные коэффициенты, рассчитанные на 15 катионов в позициях (T + Y + Z) и 3 l анион																											
Крут-1 / I	1	0.61	0.10	0.29	0.92	7.72	0.27	0.05	—	0.02	0.02	5.82	0.18	3.00	3.00	—	0.46	0.05	0.49										Фторэльбаит
	2	0.50	0.11	0.39	0.91	7.77	0.21	0.07	—	0.02	0.02	5.82	0.18	3.00	3.00	—	0.53	0.01	0.46										
	ср.	0.56	0.11	0.33	0.90	7.75	0.24	0.06		0.02	0.02	5.82	0.18	3.00	3.00	—	0.49	0.02	0.49										Фторэльбаит
Крут-1 / II	3	0.28	0.19	0.53	1.01	7.88	0.07	0.02	—	—	0.02	5.84	0.16	3.00	3.00	—	0.46	0.13	0.41										
	4	0.30	0.20	0.50	1.01	7.89	0.06	—	—	0.01	0.03	5.80	0.20	3.00	3.00	—	0.43	0.12	0.45										
	5	0.30	0.20	0.50	1.09	7.80	0.05	0.01	—	0.03	0.02	5.84	0.16	3.00	3.00	—	0.47	0.17	0.36										
	6	0.32	0.19	0.49	1.00	7.87	0.05	0.04	—	0.02	0.02	5.81	0.19	3.00	3.00	—	0.47	0.09	0.44										
	7	0.33	0.20	0.47	1.02	7.90	0.04	0.01	—	—	0.03	5.81	0.19	3.00	3.00	—	0.45	0.07	0.48										
	8	0.37	0.19	0.44	0.98	7.91	0.06	0.03	—	—	0.02	5.82	0.18	3.00	3.00	—	0.45	0.01	0.54										
	9	0.38	0.20	0.42	1.00	7.86	0.09	0.01	—	0.01	0.03	5.80	0.20	3.00	3.00	—	0.42	0.07	0.51										
Крут-2 / II	ср.	0.33	0.20	0.47	1.05	7.86	0.06	0.02	—	0.01	0.02	5.81	0.19	3.00	3.00	—	0.45	0.09	0.46										
	9a	0.27	0.14	0.59	0.99	7.91	0.06	0.03	—	—	0.01	5.83	0.17	3.00	3.00	—	0.33	0.34	0.33										
	9б	0.26	0.12	0.62	1.00	7.86	0.08	0.04	—	—	0.02	5.86	0.14	3.00	3.00	—	0.31	0.43	0.26										
	9в	0.29	0.12	0.59	1.02	7.74	0.16	0.06	—	0.01	0.01	5.91	0.09	3.00	3.00	—	0.37	0.45	0.18										
	9г	0.34	0.12	0.54	1.03	7.71	0.20	0.04	—	0.01	0.01	5.91	0.09	3.00	3.00	—	0.37	0.42	0.21										
	10	0.42	0.16	0.42	0.65	7.66	0.63	0.01	0.01	—	0.04	5.73	0.27	3.00	2.94	0.06	0.49	—	0.51										
Крут-1 / III	11	0.47	0.15	0.38	0.61	7.55	0.76	0.01	0.01	0.01	0.05	5.76	0.24	3.00	2.83	0.17	0.58	—	0.42										
	12	0.52	0.15	0.33	0.57	7.48	0.86	—	0.01	0.03	0.05	5.75	0.25	3.00	2.86	0.14	0.52	—	0.48										
	13	0.53	0.14	0.33	0.52	7.46	0.94	0.01	0.01	—	0.06	5.76	0.24	3.00	2.88	0.12	0.48	—	0.52										
	14	0.51	0.14	0.35	0.51	7.42	0.99	0.01	0.01	—	0.06	5.77	0.23	3.00	2.85	0.15	0.55	—	0.45										
	ср.	0.49	0.15	0.36	0.55	7.53	0.84	0.01	0.01	0.01	0.05	5.76	0.24	2.99	2.86	0.14	0.52	—	0.48										
	15	0.53	0.13	0.34	0.48	7.42	1.02	0.01	0.01	—	0.06	5.76	0.24	3.00	2.84	0.16	0.54	—	0.46										
Крут-1 / IV	16	0.51	0.13	0.36	0.46	7.38	1.06	0.01	0.01	0.02	0.06	5.75	0.25	3.00	2.88	0.12	0.53	—	0.47										
	17	0.53	0.13	0.34	0.43	7.33	1.10	0.04	0.01	0.02	0.07	5.76	0.24	3.00	2.85	0.15	0.53	—	0.47										
	18	0.51	0.13	0.36	0.41	7.33	1.12	0.04	0.01	0.02	0.07	5.75	0.25	3.00	2.90	0.10	0.49	—	0.51										
	19	0.52	0.13	0.35	0.43	7.35	1.12	0.02	0.01	0.01	0.06	5.76	0.24	3.00	3.00	—	0.38	0.02	0.60										
	20	0.50	0.14	0.36	0.38	7.38	1.15	0.01	0.01	—	0.07	5.72	0.28	3.00	2.90	0.10	0.45	—	0.55										
	21	0.48	0.09	0.43	0.40	7.26	1.24	0.02	0.01	0.01	0.06	5.79	0.21	3.00	3.00	—	0.38	0.17	0.45										
	22	0.49	0.08	0.43	0.38	7.27	1.26	0.02	0.01	—	0.06	5.79	0.21	3.00	3.00	—	0.37	0.17	0.46										
	23	0.50	0.07	0.43	0.37	7.25	1.29	0.02	0.01	—	0.06	5.79	0.21	3.00	3.00	—	0.42	0.14	0.44										
	24	0.48	0.07	0.45	0.37	7.21	1.30	0.03	0.01	0.02	0.06	5.79	0.21	3.00	3.00	—	0.38	0.22	0.40										
	25	0.48	0.07	0.45	0.39	7.19	1.31	0.03	0.01	0.02	0.05	5.81	0.19	3.00	3.00	—	0.42	0.22	0.36										
	26	0.47	0.06	0.47	0.37	7.21	1.32	0.03	0.01	0.02	0.04	5.81	0.19	3.00	3.00	—	0.41	0.24	0.35										
	27	0.49	0.06	0.45	0.37	7.19	1.33	0.03	0.01	0.02	0.05	5.80	0.20	3.00	3.00	—	0.42	0.22	0.36										
	28	0.47	0.06	0.47	0.34	7.21	1.34	0.03	0.01	0.02	0.05	5.80	0.20	3.00	3.00	—	0.43	0.18	0.39										
	29	0.50	0.06	0.44	0.34	7.19	1.35	0.04	0.01	0.02	0.05	5.79	0.21	3.00	3.00	—	0.37	0.24	0.39										
30	0.50	0.06	0.44	0.34	7.19	1.35	0.06	0.01	—	0.05	5.81	0.19	3.00	3.00	—	0.45	0.16	0.39											
31	0.45	0.06	0.49	0.36	7.16	1.35	0.04	0.01	0.03	0.05	5.81	0.19	3.00	3.00	—	0.38	0.30	0.32											Mn ²⁺ -F-аналог фойтита
ср.	0.50	0.09	0.41	0.35	7.28	1.24	0.03	0.01	0.01	0.06	5.79	0.21	2.99	3.00	—	0.44	0.09	0.47											Фторсилаизит

Примечание к табл. 1. № обр. – номер образца; № ан. – номер анализа; **ср.** – средние химические составы для каждой зоны; ^a – рассчитано по (Pesquera et al., 2016), для средних химических составов – данные атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой; ^b – весь марганец и железо приняты как MnO и FeO, соответственно; ^b – рассчитано по стехиометрии, для средних химических составов – данные атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой; ^r – рассчитано по стехиометрии. Прочерк – содержание соответствующего элемента ниже предела обнаружения электронно-зондовым методом.

Note. № обр. – sample number; № ан. – analysis number; **ср.** – mean chemical composition for each zone; ^a – calculated based on (Pesquera et al., 2016), for mean chemical compositions – data from AES-ICP; ^b – all Mn and all Fe are accepted as MnO and FeO, respectively; ^b – calculated by stoichiometry, for mean chemical compositions – data from AES-ICP; ^r – calculated by stoichiometry. Dash – the content of element is below detection limit of microprobe analysis.

ности предположить, что позиция целиком заполнена Al. Структурные данные для фторсилаизита (см. ниже) подтвердили это предположение. Оставшийся Al, а также Li, Mn, Fe, Cr, Sc и Ti были помещены, таким образом, в позицию Y.

Отнесение того или иного состава к конкретному минеральному виду осуществлялось в соответствии с действующей номенклатурой турмалинов (Henry et al., 2011) и утвержденными КНМНК ММА правилами о доминирующей валентности (Bosi et al., 2019). Сначала по преобладающему в позиции X компоненту определялась принадлежность минерала к группе щелочных турмалинов ($\text{Na} > \text{Ca}$ и $\text{Na} > \square$) или турмалинов с доминирующей вакансией ($\square > \text{Na}$ и $\square > \text{Ca}$). Затем принимался в расчет доминирующий анион в позиции W – F^- , OH^- или O^{2-} . На последнем этапе по результатам заселенности позиции Y рассчитывался доминирующий минерал, определяющий формулу конечного члена соответствующего минерального вида в надгруппе турмалина.

В итоге, как будет показано ниже, нами установлены составы, попадающие в поля следующих восьми минеральных видов:

- 1) Фторэльбаит $\text{Na}(\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{1.5})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{F}$;
- 2) Фторроссманит $\square(\text{LiAl}_2)\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{F}$;
- 3) Россманит $\square(\text{LiAl}_2)\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{OH})$;
- 4) Дарреллгенриит $\text{Na}(\text{LiAl}_2)\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{O}$;
- 5) Фторсилаизит $\text{NaMn}^{2+}_3\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{F}$;
- 6) Принсиваллеит $\text{Na}(\text{Mn}_2\text{Al})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{O}$;
- 7) Оксо-аналог россманита/фторроссманита $\square(\text{Li}_{0.5}\text{Al}_{2.5})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{O}$;
- 8) Mn^{2+} -F-аналог фойтита $\square(\text{Mn}_2\text{Al})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{F}$.

Для изучения физических и оптических свойств, а также получения рентгеновских данных из аншлифов, предварительно изученных электронно-зондовым методом, извлекались фрагменты минералов каждой зоны.

Монокристалльные рентгеновские данные для фторэльбаита зон I и III и фторроссманита получены в лаборатории Департамента наук о Земле Университета Падуи (Италия) с помощью многофункционального рентгеновского дифрактометра Rigaku Oxford Diffraction SuperNova с детектором Pilatus 200K Dectris, на $\text{MoK}\alpha$ излучении при ускоряющем напряжении 50 кВ, силе тока 0.12 мА и размере фокуса рентгеновского пучка 0.12 мм (аналитик Ф. Нестола). Стандартное расстояние образец–детектор составляло 68 мм.

Монокристалльные рентгеновские данные для фторсилаизита получены в ресурсном центре «Рентгенодифракционные методы исследования» Санкт-Петербургского государственного университета (СПбГУ, г. Санкт-Петербург). Съемка выполнена на монокристалльном дифрактометре XtaLAB Synergy-S diffractometer (Rigaku Oxford Diffraction, Japan), оборудованном HyPix-6000HE детектором на $\text{MoK}\alpha$ излучении ($\lambda[\text{MoK}\alpha] = 0.71073 \text{ \AA}$), при ускоряющем напряжении 50 кВ и силе тока 40 мА (аналитик Л.А. Горелова). Стандартное расстояние образец–детектор составляло 34 мм. Интегрирование полученного массива данных производилось в программном пакете CrysAlis Pro. Расшифровка и уточнение кристаллической структуры выполнены с использованием программного комплекса SHELX-2018 (Sheldrick, 2015).

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ДИАГНОСТИКА МИНЕРАЛОВ

Для получения максимально подробных данных о химическом составе образца в аншлифе Крут-1 были последовательно выполнены измерения в 45

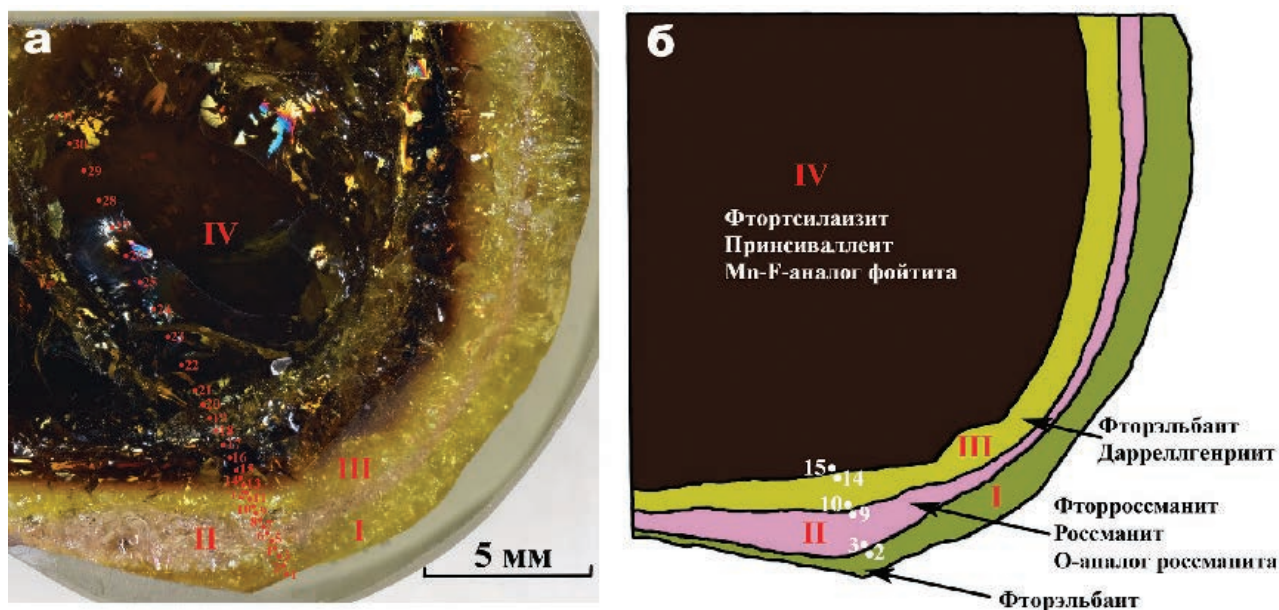


Рис. 5. Зональность кристалла турмалина из жилы Крутая, образец Крут-1: а – фото М.Д. Мильшиной; б – рисунок, показывающий резкие границы между зонами и их видовой состав.

Зоны: I – желтовато-зеленая, сложенная фторэльбаитом; II – розовая, сложенная фторроссманитом, россманитом и их O^{2-} – аналогом; III – зеленовато-желтая, сложенная фторэльбаитом и дарреллгенриитом; IV – центральная темно-коричневая, сложенная фтортсилаизитом, принсиваллеитом и Mn^{2+} -F-аналогом фойтита. Цифры на обоих рисунках соответствуют номерам анализов в табл. 1.

Fig. 5. Zonation of tourmaline crystal from Krutaya vein, sample Krut-1: а – photo by M.D. Milshina; б – sketch showing sharp boundaries between the zones and their mineral composition.

Zones: I – yellowish green composed of fluor-elbaite; II – pink composed of fluor-rossmanite, rossmanite and their O^{2-} – analog; III – greenish yellow composed of fluor-elbaite and darrellhenryite; IV – main dark brown composed of fluor-tsilaizite, prinstivalleite and Mn^{2+} -F-analog of foitite. Numbers in both figures correspond to numbers of analyses in Table 1.

точках от края к центру кристалла. Дополнительно 17 анализов были выполнены в аншлифе Крут-2. Наиболее представительные анализы приведены в табл. 1, а соответствующие им точки отмечены на рис. 5а. Средние химические составы для каждой зоны и усредненные эмпирические формулы для главных минералов каждой из зон даны в табл. 1 и 2.

Установлено, что разные цветовые зоны имеют разный химический состав и сложены разными членами надгруппы турмалина. Признаков секториальности в окраске кристалла не установлено, в связи с чем химический состав в секторах детально не изучался.

Желтовато-зеленая зона I (ан. 1–2, табл. 1) полностью состоит из Mn -содержащего фторэльбаита. Розовая зона II, преимущественно, сложена фторроссманитом (ан. 3–7). Небольшая часть анализов соответствует оксо-аналогу россманита/фторроссманита (ан. 8, 9). Кроме того, в аншлифе Крут-2 в розовой зоне найдены участки, по составу

отвечающие собственно россманиту (ан. 9а–г). Зеленовато-желтая зона III (ан. 10–14), в зависимости от преобладания F или O^{2-} в позиции W, сложена, соответственно, богатыми марганцем фторэльбаитом или дарреллгенриитом. Большая часть анализов здесь соответствует фторэльбаиту. Темно-коричневая зона IV составляет самую большую часть изученного кристалла. Главный минерал зоны – фтортсилаизит: на него приходится подавляющая часть объема кристалла (ан. 15–17, 21–30). Помимо этого, в зоне IV установлены принсиваллеит (ан. 18–20) и Mn^{2+} -F-аналог фойтита (ан. 31).

Таким образом, концентрически-зональный полихромный турмалин из жилы Крутая сложен восемью членами надгруппы турмалина, включая фторэльбаит, фторроссманит, россманит, дарреллгенриит, фтортсилаизит и принсиваллеит и два потенциально новых (O^{2-} -аналог россманита/фторроссманита и Mn^{2+} -F-аналог фойтита). По имеющейся у нас информации, это рекорд для одного кристалла турмалина.

Говоря о химическом составе изученного кристалла, нельзя не отметить отсутствие в нем Mg и очень низкое содержание Fe. Из относительно экзотических для турмалина примесных элементов отметим Sc. Он присутствует в небольшом, но устойчивом количестве (до 0.08 мас. % Sc_2O_3) практически во всех выполненных нами анализах.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Главные минералы всех четырех зон прозрачные, их физические свойства не отличаются от таковых у обычных светлоокрашенных турмалинов. Значения вычисленной плотности даны в табл. 2.

Под микроскопом в проходящем свете все изученные минералы бесцветные. У них отсутствует плеохроизм, но наблюдается небольшой эффект псевдоабсорбции. Оптически все они одноосные отрицательные. Их показатели преломления, измеренные в иммерсионных жидкостях ($\lambda = 589$ нм), указаны в табл. 2. Разница между показателями преломления в разных зонах незначительная; некоторый разброс значений может быть связан как с различиями в химическом составе минералов, так и (в случае с показателем n) с небольшими отклонениями ориентированного сечения от идеального положения. На показатель ω ориентировка влияния не оказывает.

Величины индекса сходимости состава и свойств, рассчитанного по уравнению Гладстона-Дейла, приведены в табл. 2. Низкие значения этого индекса для главных минералов всех четырех зон (superior и excellent) подтверждают корректность наших электронно-зондовых данных, выбора расчетной методики для H_2O и степени окисления +2 для Mn и Fe.

РЕНТГЕНОВСКИЕ ДАННЫЕ ИЗУЧЕННЫХ ТУРМАЛИНОВ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ФТОРТСИЛАИЗИТА

Монокристалльное рентгеновское исследование главных минералов каждой из четырех зон показало, что все они тригональные. Параметры элементарных ячеек (табл. 2) близки между собой.

Нами уточнена кристаллическая структура фтортсилаизита, слагающего наибольшую по объему зону (ядро) изученного кристалла. Кристаллографические данные, условия съемки и параметры

уточнения кристаллической структуры фтортсилаизита приведены в табл. 3. Длины межатомных связей в его структуре приведены в табл. 4. Файл со структурной информацией доступен в качестве электронного приложения к статье, а также в базе данных ICSD (#CSD 2345011).

Параметры элементарной ячейки изученного фтортсилаизита $a = 15.9595(1)$, $c = 7.1416(1)$ Å, близки к полученным ранее для этого минерала из места его первой находки (Bosi et al., 2015) и значительно превышают значения для принсиваллеита (Bosi et al., 2022; табл. 3).

Результаты уточнения кристаллической структуры малханского фтортсилаизита хорошо согласуются с его химическим составом (табл. 1, 2). Так, X-позиция наполовину заселена Na (~0.50 а.ф.), в то время как доля вакансии – чуть менее половины (~0.40 а.ф.), а содержание Ca незначительно (~0.10 а.ф.). Размер XO_6 полиэдра в изученной структуре (2.587 Å) близок, но несколько меньше, чем в структуре фтортсилаизита (Bosi et al., 2015) и принсиваллеита (Bosi et al., 2022; табл. 4). Такое уменьшение, скорее всего, связано с меньшими долями вакансии и кальция в структурах ранее изученных турмалинов ($\text{Na}_{0.69}\square_{0.29}\text{Ca}_{0.02}$ и $\text{Na}_{0.54}\square_{0.35}\text{Ca}_{0.11}$, соответственно).

Состав Y-позиции рассчитан с учетом ее рассеивающей способности (20.00) и размеров YO_6 октаэдра и указывает на доминирующую роль двухвалентного Mn (~1.33 а.ф.) и Al (~1.27 а.ф.) и подчиненное значение Li (~0.35 а.ф.), в то время как суммарное содержание остальных элементов (Fe + Sc + Cr) мало (~0.05 а.ф.). Размер YO_6 октаэдра в изученной структуре (2.047 Å) в пределах ошибки идентичен размеру YO_6 октаэдра в структуре фтортсилаизита (2.044 Å; Bosi et al., 2015), что вместе с данными о химическом составе рассматриваемых турмалинов указывает на сходную заселенность их YO_6 октаэдров ($\text{Mn}_{1.29}\text{Al}_{1.21}\text{Li}_{0.56}\text{Ti}_{0.03}$, Bosi et al., 2015).

Состав Z-позиции также рассчитан с учетом ее рассеивающей способности (13.00) и размеров ZO_6 октаэдра (1.913 Å). Полученные данные указывает на полную заселенность ZO_6 октаэдра Al (~6 а.ф.). Интересно отметить, что размер ZO_6 октаэдра в изученной структуре в пределах ошибки также идентичен размеру ZO_6 октаэдра в структуре фтортсилаизита (1.914 Å; Bosi et al., 2015), что вместе с данными о химическом составе рассматриваемых турмалинов указывает на сходную заселенность их YO_6 октаэдров (Al_6 ; Bosi et al., 2015).

Таблица 2
Table 2
Данные о главных минералах полихромного кристалла турмалина из жилы Крутая
Data on main minerals of polychrome tourmaline crystal from Krutaya vein

Зона		I	II	III	IV
Главный минерал	X	Фторэльзабит ($\text{Na}_{0.56}\text{Ca}_{0.11}\text{□}_{0.33}\text{Σ}_{11}$)	Фторросманит ($\text{□}_{0.47}\text{Na}_{0.33}\text{Ca}_{0.20}\text{Σ}_{11}$)	Фторэльзабит ($\text{Na}_{0.49}\text{Ca}_{0.15}\text{□}_{0.36}\text{Σ}_{11}$)	Фтортсилаизит ($\text{Na}_{0.50}\text{Ca}_{0.09}\text{□}_{0.41}\text{Σ}_{11}$)
	Y	($\text{Al}_{1.75}\text{Li}_{0.90}\text{Mn}_{0.24}\text{Fe}_{0.08}\text{Cr}_{0.02}\text{Ti}_{0.02}\text{Σ}_{22.99}$)	($\text{Al}_{1.86}\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{0.06}\text{Fe}_{0.02}\text{Ti}_{0.02}\text{Cr}_{0.01}\text{Σ}_{3.02}$)	($\text{Al}_{1.53}\text{Mn}_{0.84}\text{Li}_{0.55}\text{Ti}_{0.05}\text{Fe}_{0.01}\text{Cr}_{0.01}\text{Sc}_{0.01}\text{Σ}_{33}$)	($\text{Al}_{1.28}\text{Mn}_{1.24}\text{Li}_{0.35}\text{Ti}_{0.04}\text{Fe}_{0.03}\text{Sc}_{0.01}\text{Cr}_{0.01}\text{Σ}_{22.98}$)
	Z	Al_6	Al_6	Al_6	Al_6
	формула	$[(\text{Si}_{5.82}\text{Al}_{0.18}\text{Σ}_6\text{O}_{18})(\text{B}_3\text{O}_6)(\text{OH})_3[\text{F}_{0.49}(\text{OH})_{0.02}\text{O}_{0.49}]\text{Σ}_{11}]$	$[(\text{Si}_{5.81}\text{Al}_{0.19}\text{Σ}_6\text{O}_{18})(\text{B}_3\text{O}_6)(\text{OH})_3[\text{F}_{0.45}(\text{OH})_{0.09}\text{O}_{0.45}]\text{Σ}_{11}]$	$[(\text{Si}_{5.76}\text{Al}_{0.24}\text{Σ}_6\text{O}_{18})(\text{B}_{2.99}\text{O}_9)(\text{OH})_{2.86}\text{O}_{0.14}]\text{Σ}_{33}[\text{F}_{0.52}\text{O}_{0.48}]\text{Σ}_{11}]$	$[(\text{Si}_{5.79}\text{Al}_{0.21}\text{Σ}_6\text{O}_{18})(\text{B}_{2.99}\text{O}_9)(\text{OH})_3[\text{F}_{0.44}(\text{OH})_{0.09}\text{O}_{0.47}]\text{Σ}_{11}]$
	I_3W				
Параметры ячейки	a, Å	15.829(4)	15.800(3)	15.898(7)	15.9595(1)
	c, Å	7.100(3)	7.0943(15)	7.109(3)	7.14164(7)
	V, Å ³	1540.6(8)	1533.8(6)	1556(1)	1575.31(3)
Плотность вычисл.		3.078	3.059	3.120	3.126
Показатели преломления:	ω	1.648(2)	1.647(2)	1.648(2)	1.651(2)
	ε	1.627(2)	1.628(2)	1.628(2)	1.629(2)
Индекс схожести		0.016 (superior)	0.015 (superior)	0.026 (excellent)	0.024 (excellent)

Примечание: Эмпирические формулы рассчитаны в соответствии со средним химическим составом каждого минерала (Табл. 1).
Note: Empirical formulae are calculated resulting from the mean chemical composition of each mineral (Table 1).

Размеры TO_4 тетраэдра (1.622 Å) и его рассеивающая способность (13.96) незначительно отличаются от тетраэдра, заселенного исключительно Si (Vereshchagin et al., 2018), что вместе с данными о химическом составе указывает на незначительную примесь Al.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изученный кристалл турмалина из жилы Крутая уникально богат марганцем – до 9.6 мас. % MnO. В литературе найден всего один опубликованный анализ, где содержание MnO в турмалине больше – 11.63 мас. % в тсилаизите из пегматитов острова Эльба, Италия (Bosi et al., 2015).

Исходя из окраски (желтые и коричневые цвета, рис. 1) и показателей преломления исследованных турмалинов (табл. 2), а также из данных рентгеноструктурного анализа о размерах октаэдров (табл. 4), мы полагаем, что весь Mn в кристалле находится в двухвалентной форме. Ранее было показано, что индикатором появления трехвалентного Mn в турмалинах является красный цвет (Ertl et al., 2012; Kurtz et al., 2020), отсутствующий в нашем образце, в то время как обогащенные двухвалентным Mn турмалины обычно окрашены в различные оттенки желтого, светло-зеленого и коричневого (Загорский, Перетяжко, 1992а; Ertl et al., 2012). Кроме того, присутствие трехвалентного Mn в существенном количестве свидетельствует о резко окислительной среде, в которой образовались турмалины, или об их длительном прогреве (см., напр., Ertl et al., 2012), что не согласуется с условиями минералообразования в пегматитах Малханского поля (Загорский, Перетяжко, 2006).

Локальность электронно-зондового метода позволила выявить особенности эволюции химического состава разных цветовых зон полихромного кристалла. Наиболее ранней и одновременно наиболее мощной зоной является темно-коричневое ядро кристалла (зона IV), сложенное фтортсилаизитом с отдельными составами, отвечающими принсиваллеиту и Mn^{2+} -F-аналогу фойтита. Все эти минеральные виды – максимально марганцовистые среди турмалинов. Отметим, что сонахождение в одном кристалле сразу трех турмалинов с видообразующим Mn – еще один аспект уникальности изученного нами образца. Наибольшая концентрация Mn (9.6 мас. % MnO, или 1.35 а.ф.) зафиксирована в самом центре зоны IV. При движении от центра к краю этой зоны содержание Mn

Таблица 3

Кристаллографические данные, условия съемки и параметры уточнения кристаллической структуры фтортсилаизита из жилы Крутая в сравнении с опубликованными данными для турмалинов с видообразующим Mn

Table 3

Crystal parameters, data collection and structure refinement details of fluor-tsilaizite from the Krutaya vein in comparison with published data on tourmalines with species-defining Mn

Кристаллографические данные			
Ссылка	Настоящая работа	Bosi et al., 2015	Bosi et al., 2022
Сингония, пространственная группа	Тригональная, $R\bar{3}m$		
a (Å)	15.9595(1)	15.9619(4)	15.9155(2)
c (Å)	7.1416(1)	7.1426(2)	7.1166(1)
V (Å ³)	1575.31(3)	1576.71(9)	1561.15(4)
Z	3		
Условия съемки и параметры уточнения кристаллической структуры			
Дифрактометр	Rigaku XtaLAB Synergy-S	Bruker Kappa Apex-II	
Излучение	MoK α		
Количество измеренных, независимых и наблюдаемых [$I > 2\sigma(I)$] рефлексов	15794, 1626, 1622	13288, 1746, –	11559, 1758, 1744
R_{int}	0.0151	–	0.0172
$2\Theta_{\text{max}}$ (°)	70	95	75
R_1, wR_2, S	0.0237, 0.0654, 1.138	0.0166, 0.0393, –	0.0136
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	0.97, –1.20	–	–0.34, 0.76

Таблица 4

Избранные межатомные длины связей (Å) в кристаллической структуре фтортсилаизита из жилы Крутая в сравнении с опубликованными данными по турмалинам с видообразующим Mn

Table 4

Selected interatomic bond lengths (Å) in crystal structure of fluor-tsilaizite from the Krutaya vein in comparison with published data on tourmalines with species-defining Mn

	Настоящая работа	Bosi et al., 2015	Bosi et al., 2022
X - O2 [3]	2.488(4)	2.503(3)	2.533(2)
- O4 [3]	2.758(3)	2.820(2)	2.792(2)
- O5 [3]	2.514(3)	2.759(2)	2.728(2)
Среднее	2.587	2.694	2.684
Y - O1(W) [1]	2.051(3)	2.051(1)	1.984(2)
- O2 [2]	1.987(2)	1.982(1)	1.978(1)
- O3v [1]	2.161(3)	2.150(2)	2.139(2)
- O6 [2]	2.047(2)	2.045(2)	2.0040(9)
Среднее	2.047	2.044	2.014
Z - O3(V) [1]	1.976(1)	1.9773(9)	1.9784(7)
- O6 [1]	1.859(2)	1.861(1)	1.8651(9)
- O7 [1]	1.880(2)	1.882(1)	1.8754(9)
- O7 [1]	1.958(2)	1.959(1)	1.9428(9)
- O8 [1]	1.885(2)	1.884(1)	1.8858(9)
- O8 [1]	1.919(2)	1.920(1)	1.9155(9)
Среднее	1.913	1.914	1.911
T - O4 [1]	1.638(1)	1.6244(7)	1.6252(5)
- O5 [1]	1.6266(9)	1.6373(8)	1.6393(6)
- O6 [1]	1.607(2)	1.609(1)	1.617(1)
- O7 [1]	1.616(2)	1.614(1)	1.6167(8)
Среднее	1.622	1.621	1.624
B - O2 [1]	1.364(4)	1.358(3)	1.362(2)
- O8 [2]	1.382(2)	1.384(2)	1.379(1)
Среднее	1.376	1.375	1.373

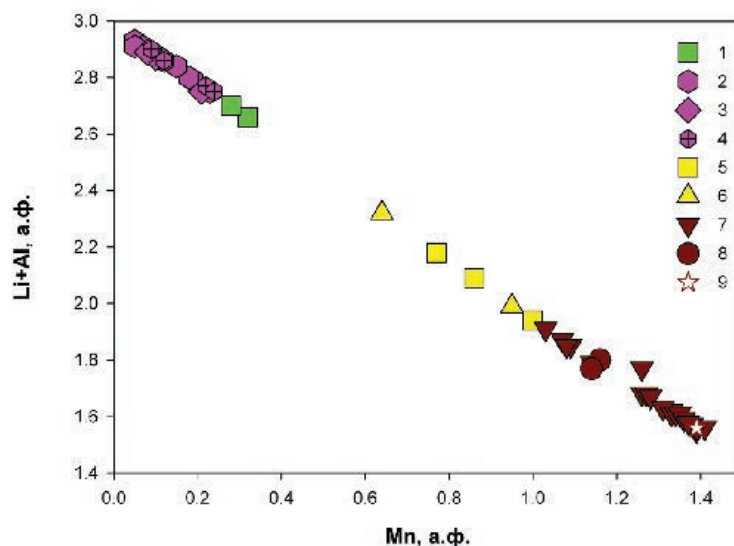


Рис. 6. Соотношение между Mn и Li + Al в позиции Y минералов надгруппы турмалина из жилы Крутая.

Символы минералов в легенде окрашены по цветам зон, к которым они относятся. Здесь и на рис. 7 и 8: 1 – фторэльбаит, зона I; 2 – фторроссманит, зона II; 3 – O^{2-} -аналог россманита/фторроссманита, зона II; 4 – россманит, зона II; 5 – фторэльбаит, зона III; 6 – дарреллгенриит, зона III; 7 – фтортсилаизит, зона IV; 8 – принсиваллеит, зона IV; 9 – Mn^{2+} -F-аналог фойтита, зона IV.

Fig. 6. Correlation between Mn and Li + Al in the Y site in minerals of the tourmaline supergroup from the Krutaya vein.

Mineral symbols in legend are colored according to the colors of the zones they belong to. Here and on Figs. 7 and 8: 1 – fluor-elbaite, zone I; 2 – fluor-rossmanite, zone II; 3 – O^{2-} -analog of rossmanite/fluor-rossmanite, zone II; 4 – rossmanite, zone II; 5 – fluor-elbaite, zone III; 6 – darrellhenryite, zone III; 7 – fluor-tsilaizite, zone IV; 8 – princivallite, zone IV; 9 – Mn^{2+} -F-analog of foitite, zone IV.

постепенно снижается с одновременным ростом содержания двух других октаэдрически координированных катионов – Li и Al, что обусловлено хорошо известным гетеровалентным изоморфным замещением по схеме $2Y Mn^{2+} \rightarrow Y Li^{+} + Y Al^{3+}$ (Bosi et al., 2015, 2022; Vereshchagin et al., 2018; рис. 6). Дальнейшая эволюция состава кристалла происходит путем прогрессирующего замещения фтортсилазитового/принсиваллеитового компонента на фторэльбаитовый/дарреллгенриитовый на протяжении всей зоны III. Граница зон II и III характеризуется резким уменьшением содержания Mn (от 0.63 до 0.09 а.ф.). Одновременно существенно вырастает содержание Li (от 0.65 до 1.00 а.ф.) и Al (от 1.66 до 1.86 а.ф.) (рис. 6). Переход от богатых марганцем фторэльбаита/дарреллгенриита к минимально марганцевистой «россманитовой» зоне и сопутствующая смена окраски кристалла с зеленовато-желтой на розовую обусловлены схемами изоморфного замещения $X Na^{+} + Y Mn^{2+} \rightarrow X \square + Y Al^{3+}$ и $2X Na^{+} + Y Li^{+} \rightarrow 2X \square + Y Al^{3+}$. Далее, при движении к краю кристалла содержание Mn вновь начинает расти.

Переход от розовой к желтовато-зеленой, самой поздней по времени кристаллизации, зоне I сопровождается так называемой инверсией эволюции химического состава турмалина (Загорский, Перетяжко, 1992а). Все три указанные выше схемы изоморфизма начинают работать в обратном направлении: $2X \square + Y Al^{3+} \rightarrow X Na^{+} + Y Li^{+}$, $X \square + Y Al^{3+} \rightarrow X Na^{+} + Y Mn^{2+}$ и $Y Li^{+} + Y Al^{3+} \rightarrow 2Y Mn^{2+}$, в результате чего со сменой окраски в очередной раз меняется видовой состав зоны: розовые «россманиты» (россманит, фторроссманит и их O^{2-} -аналог) уступают место желтовато-зеленому Mn-содержащему фторэльбаиту. Инверсия эволюции состава наглядно видна на бинарной диаграмме (рис. 6).

Отмеченные выше вариации химического состава подтверждаются монокристалльными рентгеновскими данными (табл. 2): максимальному содержанию Mn^{2+} (зона IV) соответствует наибольший объем элементарной ячейки ($V = 1575.31(3) \text{ \AA}^3$), а минимальному (зона II) – наименьший ($V = 1533.8(6) \text{ \AA}^3$). Такие изменения объема закономерно коррелируют с изменением ионного радиуса катионов, заселяющих позицию Y: замещение Mn^{2+}

($R_{\text{ион}} = 0.83$) на более мелкие ионы Li ($R_{\text{ион}} = 0.76$) и Al ($R_{\text{ион}} = 0.535$; Shannon, 1976) приводит к уменьшению элементарной ячейки, и наоборот.

В отличие от позиции Y, закономерные изменения состава компонентов в анионной позиции W по мере движения от ядра кристалла к краю не выявлены. Содержание F, измеренное по срезу всего кристалла, варьирует в пределах 0.70–1.13 мас. % (0.37–0.58 а.ф.) (рис. 7). Следствием этого является наличие в нем не только F⁻, но также гидроксил- и окси-доминантных членов надгруппы турмалина, которые присутствуют попарно или все вместе во всех зонах, кроме зоны I. Изоморфные замещения в паре фторсилаизит–принсиваллеит (зона IV) осуществляются по схеме ${}^Y\text{Mn}^{2+} + {}^W\text{F}^- \leftrightarrow {}^Y\text{Al}^{3+} + {}^W\text{O}^{2-}$, а в паре фторэльбаит–дарреллгенриит (зона III) – по схеме ${}^Y\text{Li}^+ + {}^W2\text{F}^- \leftrightarrow {}^Y\text{Al}^{3+} + {}^W2\text{O}^{2-}$. В розовой зоне II переходы между фторроссманитом и россманитом обусловлены простым изовалентным замещением F $\leftrightarrow$ OH, а их переход к O²⁻-аналогу носит более сложный, гетеровалентный характер: ${}^Y\text{Li}^+ + 2{}^W\text{F}(\text{OH}) \leftrightarrow {}^Y\text{Al}^{3+} + 2{}^W\text{O}^{2-}$. Интересно наличие в розовой зоне составов с практически равным содержанием F⁻, гидроксил- и окси-компонента в этой позиции (ан. 32).

Выявленная заселенность позиции X (рис. 8) уникальна для малханских турмалинов. Если зоны I и III сложены Na-доминантными минералами, то в розовой зоне II, несмотря на некоторое увеличение содержания Ca, фиксируется резкий дефицит Na при одновременном отсутствии K. В результате, в этой зоне можно выделить сразу три минеральных вида с доминирующей в позиции X вакансией – фторроссманит, россманит и их O²⁻-аналог. Центральная часть зоны IV также обеднена Na и Ca. В центре кристалла в позиции X преобладает вакансия (при содержании 1.4 мас. % Na₂O и 0.35 мас. % CaO), а турмалин может быть отнесен к Mn²⁺-F-аналогу фойтита. При движении к границе зоны содержания обоих компонентов (Na₂O и CaO) начинают неуклонно расти, достигая соответственно 1.7 и 0.75 мас. % у границы зоны. Переход от Mn²⁺-F-аналога фойтита к фторсилаизиту происходит по схеме ${}^X\Box + {}^Y\text{Al}^{3+} \rightarrow {}^X\text{Na}^+ + {}^Y\text{Mn}^{2+}$.

Отметим для сравнения, что ни в одном из тридцати восьми химически изученных В.Е. Загорским и И.С. Перетяжко (1992а) образцов турмалина из разных жил Малханского пегматитового поля доля вакансии не превышает 0.28 а.ф. Таким образом, представители надгруппы турмалина с преобладанием вакансии в позиции X установлены здесь впервые.

Как известно, цветовая зональность с резкими границами между зонами типична для турмалинов из гранитных пегматитов. Однако анализ литературных данных и собственный опыт изучения полихромных турмалинов (Малхан, Липовка на Урале, пегматиты Бразилии, Мозамбика, США и т. д.) показывают, что в химическом отношении зоны, как правило, отличаются между собой гораздо меньше, чем по цвету, а вариации содержаний главных компонентов по зонам не всегда приводят к появлению в пределах одного кристалла различных минеральных видов. В изученном кристалле резкие границы маркируют не только смену цвета между зонами, но и изменение видового состава турмалина в соответствии с правилами действующей номенклатуры (рис. 5б). Так, граница между темно-коричневой зоной IV и зеленовато-желтой зоной III протекает четко между точками анализов 15 и 14 (рис. 5б, табл. 1). Первая из них отвечает фторсилаизиту, а вторая имеет состав фторэльбаита. Ситуация повторяется и на границах других зон. Точка анализа 10, лежащая в зоне III, отвечает дарреллгенрииту, тогда как находящаяся в розовой зоне II точка анализа 9 – «оксо-россманиту». Это касается и соседних точек анализов 3 и 2, которые лежат не только в разных по цвету зонах II и I, но и в полях разных минеральных видов – фторроссманита и фторэльбаита, соответственно. При этом ни один из минеральных видов, слагающих предыдущую зону, не повторяется в зоне, следующей за ней в поперечном срезе кристалла.

За исключением фторэльбаита, все диагностированные минеральные виды являются либо очень редкими, либо потенциально новыми.

Фторроссманит утвержден в качестве нового минерального вида и является эндемиком Малхана.

Фторсилаизит был ранее описан только в одном из пегматитовых тел редкометального (Li-Cs-Ta) типа в карьере Гротта д'Оджи (Grotta d' Oggi), расположенном к северу от города Сан-Пьеро-ин-Кампо (San Piero in Campo) на острове Эльба. Минерал был найден в единственном полихромном кристалле размерами ~9 × 6 см, состоящем также из тсилаизита и фторэльбаита (Bosi et al., 2015). На территории Российской Федерации фторсилаизит под этим названием не отмечался, однако мы не исключаем, что при пересчете анализов российских турмалинов из более ранних публикаций какие-то составы также могут попасть в его поле. Например, ряд анализов малханских турмалинов в монографии В.Е. Загорского и И.С. Перетяжко (1992а)

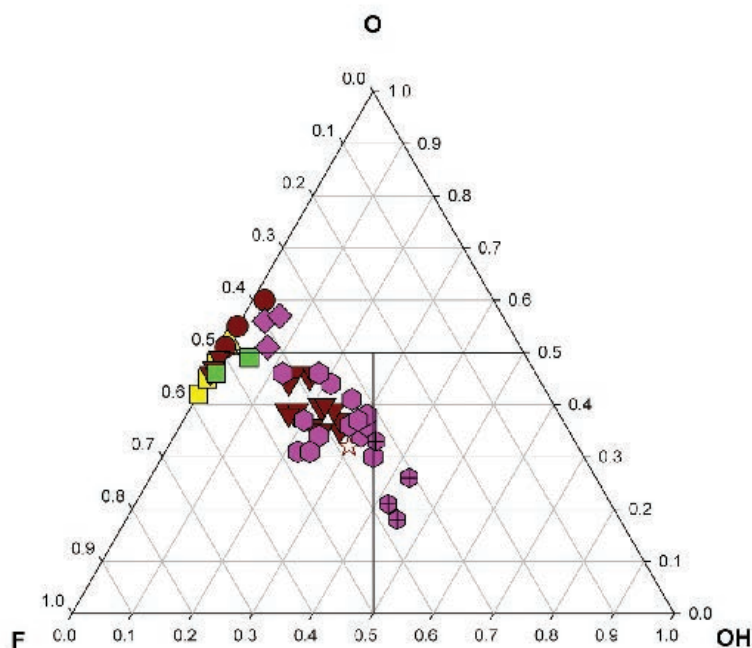


Рис. 7. Соотношение анионов, занимающих позицию W в минералах надгруппы турмалина из жилы Крутая.
 Fig. 7. Correlation between anions of W site in minerals of the tourmaline supergroup from the Krutaya vein.

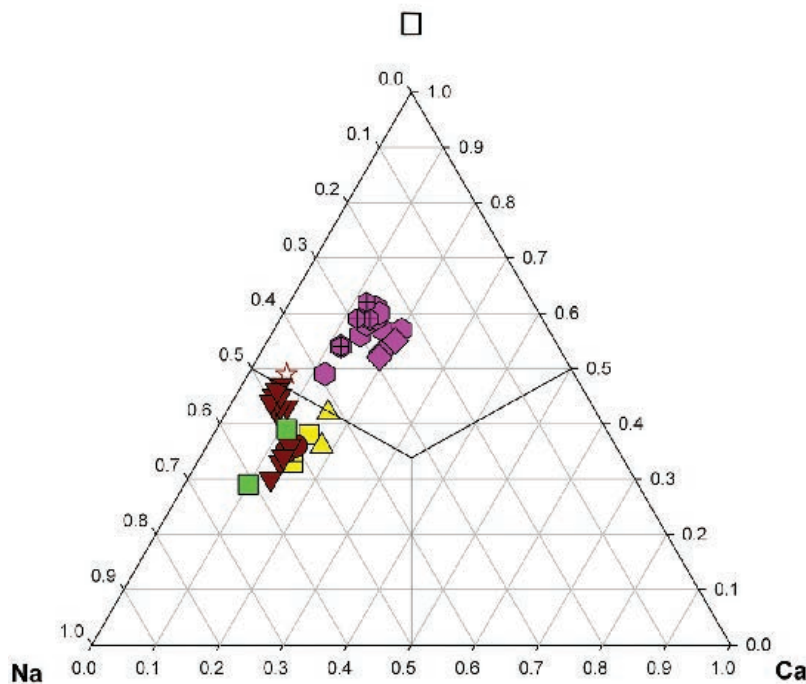


Рис. 8. Соотношение катионов и вакансии (□) в позиции X в минералах надгруппы турмалина из жилы Крутая.
 Fig. 8. Correlation between cations and vacancy (□) in the X site in minerals of the tourmaline supergroup from the Krutaya vein.

содержит много Mn: кристалл «салатного» цвета из жилы Светлая (7.50 мас. % MnO, или 1.02 а.ф. Mn) и три кристалла из жилы Левобережная: буровато-зеленый (7.50 мас. % MnO, или 1.03 а.ф. Mn), светло-коричневый (7.20 мас. % MnO, или 1.00 а.ф. Mn) и

темно-коричневый (6.30 мас. % MnO, или 0.88 а.ф. Mn). Только в последнем из них из-за пониженного содержания Li (0.46 мас. % Li₂O, или 0.31 а.ф. Li) преобладает фторсиллазитовый минерал. К сожалению, перерасчет химического состава этого

кристалла показывает существенный дефицит катионов в позициях $(Y + Z + T) = 14.84$ а.ф. вместо 15, а попытка пересчитать состав на 15 а.ф. за счет уменьшения количества H_2O приводит к избытку В, который не компенсируется дефицитом Si в позиции Т. Интересно, тем не менее, что этот единственный кристалл имеет такую же темно-коричневую окраску, как и фторсилаизит из жилы Крутая.

Принсиваллеит также был впервые найден в Италии – в небольших безымянных пегматитовых жилах у деревни Курилья (Curiglia) в долине Веддаска (Veddasca) в Ломбардии (Bosi et al., 2022). Кроме того, отвечающие принсиваллеиту составы установлены в турмалинах из Увильдинского пегматитового поля на Южном Урале (мы полагаем, что речь, скорее всего, идет о Дюмортьеритовой копи) и гранитного пегматита Пикарец (Pikárec) в Чехии (Bosi et al., 2022).

Дарреллгенриит в Российской Федерации отмечался Т.А. Гвозденко с соавторами (2022) в образце из пегматитовой копи Министерская у деревни Сарапулка на Среднем Урале. Наш пересчет единственного анализа, отнесенного в процитированной работе к этому турмалину, показывает, что формально он находится на границе фторэльбаита и принсиваллеита, хотя исключать нахождение в его кристаллах дарреллгенриитовых участков нельзя. Достоверный дарреллгенриит был ранее инструментально определен А.В. Касаткиным в серо-голубых кристаллах из Александровского танталового месторождения в Иркутской области, однако сведения о находке не опубликованы.

Россманит достоверно установлен на Липовском пегматитовом поле на Среднем Урале (Пеков, Меметова, 2008; Захаров, Хиллер, 2020) и Тургеневском литиевом месторождении в Приморье (Н.В. Чуканов, перс. сообщ.).

Таким образом, нами изучен уникальный кристалл турмалина из жилы Крутая Малханского пегматитового поля (Забайкалье), который обогащен Mn и содержит рекордное количество минеральных видов, выделенных согласно формальным критериям.

ЛИТЕРАТУРА

- Алтухов Е.Н., Смирнов А.Д., Леонтьев Л.Н. (1973) Тектоника Забайкалья. М., Недра, 172 с.
- Баданина Е.В. (1999) Минералого-геохимическая характеристика пегматитов Малханского месторождения камнесамоцветного сырья, Центральное Забайкалье (как пример пегматитов зон тектоно-магматической активизации фанерозоя). Дисс. на соиск. степ. канд. геол.-мин. наук. СПб, СПбГУ, 202 с.
- Загорский В.Е. (2010) Малханское месторождение турмалина: типы и природа миарол. *Доклады РАН*, 431 (1), 81–84.
- Загорский В.Е., Перетяжко И.С. (1992а) Пегматиты с самоцветами Центрального Забайкалья. Новосибирск, Наука, 224 с.
- Загорский В.Е., Перетяжко И.С. (1992б) Типы и средний состав миароловых пегматитов Малханского хребта. *Геология и геофизика*, 1, 87–98.
- Загорский В.Е., Перетяжко И.С. (2006) Малханская гранитно-пегматитовая система. *Доклады РАН*, 406(4), 511–515.
- Загорский В.Е., Перетяжко И.С. (2008) Малханское месторождение турмалина в Забайкалье. *Минералогический альманах*, 13b, 4–39.
- Загорский В.Е., Перетяжко И.С., Шмакин Б.М. (1999) Гранитные пегматиты. Т. 3. Миароловые пегматиты. Новосибирск, Наука, 485 с.
- Захаров А.В., Хиллер В.В. (2020) О полихромных турмалинах с «чернильными шапочками» из Липовского жильного поля (Средний Урал). *Вестник Уральского отделения РМО*, 17, 44–50.
- Иванов П.Ф., Чуев С.А. (2021) Отчет по поисково-оценочным работам на турмалины по участку недр Малханское пегматитовое поле, участки Правобережный, Левобережный и Верхнемогзонский в Красночикойском районе Забайкальского края в 2018–2020 гг. с подсчетом запасов по состоянию на 01.01.2021. Улан-Удэ, 221 с.
- Пеков И.В., Меметова Л.Р. (2008) Минералы гранитных пегматитов Липовки, Средний Урал. *Минералогический альманах*, 13, 7–44.
- Перетяжко И.С., Загорский В.Е., Бобров Ю.Д. (1989) Первая находка богатых висмутом и свинцом турмалинов. *Доклады АН СССР*, 307(6), 1461–1465.
- Перетяжко И.С., Загорский В.Е., Сапожников А.Н., Бобров Ю.Д., Ракчеев А.Д. (1992) Висмутоколумбит $Bi(Nb,Ta)O_4$ – новый минерал из миароловых пегматитов. *Записки ВМО*, 121(3), 130–134.
- Bosi F., Andreozzi G.B., Agrosi G., Scandale E. (2015) Fluor-tsilaite, $NaMn_3Al_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3(OH)_3F$, a new tourmaline from San Piero in Campo (Elba, Italy) and new data on tsilaite tourmaline from the holotype specimen locality. *Mineralogical Magazine*, 79, 89–101.
- Bosi F., Hatert F., Hålenius U., Pasero M., Miyawaki R., Mills S.J. (2019) On the application of the IMA-CNMNC dominant-valency rule to complex mineral compositions. *Mineralogical Magazine*, 83, 627–632.
- Bosi F., Pezzotta F., Skogby H., Altieri A., Hålenius U., Tempesta G., Cempírek J. (2022) Princivallite, $Na(Mn_2Al)Al_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3(OH)_3O$, a new mineral species of the tourmaline supergroup from Veddasca Valley, Varese, Italy. *Mineralogical Magazine*, 86, 78–86.
- Chukanov N.V., Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Shelukhina Yu.S., Britvin S.N., Pushcharovsky D.Yu. (2023)

Nioboixiolite-(Mn²⁺), (Nb_{2/3}Mn²⁺_{1/3})O₂, a new ixiolite-group mineral from the Malkhan Pegmatite Field, Transbaikalian Region, Russia. *Zapiski Rossiyskogo Mineralogicheskogo Obshchestva (Proceedings of the Russian Mineralogical Society)*, 152(1), 8–17.

Ertl A., Kolitsch U., Dyar M.D., Hughes J.M., Rossman G.R., Pieczka A., Henry D.J., Pezzotta F., Prowatke S., Lengauer C.L., Körner W., Brandstatter F., Francis C.A., Prem M., Tillmans E. (2012) Limitations of Fe²⁺ and Mn²⁺ site occupancy in tourmaline: evidence from Fe²⁺- and Mn²⁺-rich tourmaline. *American Mineralogist*, 97, 1402–1416.

Gvozdenko T.A., Baksheev I.A., Khanin D.A., Voronin M.V., Chervyakovskaya M.V., Smolensky V.V. (2022) Iron-bearing to iron-rich tourmalines from granitic pegmatites of the Murzinka pluton, Central Urals, Russia. *Mineralogical Magazine*, 86, 948–965.

Henry D.J., Novák M., Hawthorne F.C., Ertl A., Dutrow B.L., Uher P., Pezzotta F. (2011) Nomenclature of the tourmaline-supergroup minerals. *American Mineralogist*, 96, 895–913.

Kasatkin A.V., Britvin S.N., Peretyazhko I.S., Chukanov N. V., Škoda R., Agakhanov A.A. (2020) Oxybismutomicrolite, a new pyrochlore-supergroup mineral from the Malkhan pegmatite field, Central Transbaikalia, Russia. *Mineralogical Magazine*, 84, 444–454.

Kasatkin A.V., Nestola F., Day M.C., Gorelova L.A., Škoda R., Vereshchagin O.S., Agakhanov A.A., Belakovskiy, D.I. (2024) Fluor-rossmanite, IMA 2023–111. CNMNC Newsletter 78, *European Journal of Mineralogy*, 36. <https://doi.org/10.5194/ejm-36-361-2024>, 2024.

Kurtz D.A., Rossman G.R., Hunter B.M. (2020) The nature of the Mn(III) color centers in elbaite tourmalines. *Inorganic Chemistry*, 59, 9618–9626.

Pesquera A., Gil-Crespo P.P., Torres-Ruiz F., Torres-Ruiz J., Roda-Robles E. (2016) A multiple regression method for estimating Li in tourmaline from electron microprobe analyses. *Mineralogical Magazine*, 80, 1129–1133.

Selway J.B., Novák M., Hawthorne F.C., Černý P., Ottolini L., Kyser T.K. (1998) Rossmanite, □(LiAl₂)Al₆(Si₆O₁₈)(BO₃)₃(OH)₄, a new alkali-deficient tourmaline: description and crystal structure. *American Mineralogist*, 83, 896–900.

Shannon R.D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica*, 32, 751–767.

Sheldrick G. M. (2015) Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica*, C71, 3–8.

Vereshchagin O.S., Frank-Kamenetskaya O.V., Rozhdestvenskaya I.V., Zolotarev A.A. (2018) Incorporation of 3d elements in tourmalines: structural adjustments and stability. *European Journal of Mineralogy*, 30, 917–928.

Vereshchagin O.S., Kasatkin A.V., Škoda R. (2022) New data on Bi-, Pb-bearing and Mn-rich gem tourmaline from the Malkhan pegmatite district (Transbaikalia). *Zapiski Rossiyskogo Mineralogicheskogo Obshchestva (Proceedings of the Russian Mineralogical Society)*, 6, 46–57.

Zagorsky V.Y., Peretyazhko I.S., Sapozhnikov A.N., Zhukhlistov A.P., Zvyagin B.B. (2003) Borocookeite, a new member of the chlorite group from the Malkhan deposit, Central Transbaikalia, Russia. *American Mineralogist*, 88, 830–836.

REFERENCES

Altukhov E.N., Smirnov A.D., Leontiev L.N. (1973a) Tectonics of Transbaikalia. Moscow, Nedra, 172 p. (in Russian).

Badanina E.V. (1999) *Tectonics of Transbaikalia. Mineralogical and geochemical features of pegmatites of the Malkhan gemstone deposit, Central Transbaikalia (as an example of pegmatites of the Phanerozoic tectono-magmatic activation zones)*. Candidate dissertation. Saint Petersburg, SPbSU, 202 p. (in Russian).

Bosi F., Andreozzi G.B., Agrosi G., Scandale E. (2015) Fluor-tsilaite, NaMn₃Al₆(Si₆O₁₈)(BO₃)₃(OH)₃F, a new tourmaline from San Piero in Campo (Elba, Italy) and new data on tsilaite tourmaline from the holotype specimen locality. *Mineralogical Magazine*, 79, 89–101.

Bosi F., Hatert F., Hålenius U., Pasero M., Miyawaki R., Mills S.J. (2019) On the application of the IMA-CNMNC dominant-valency rule to complex mineral compositions. *Mineralogical Magazine*, 83, 627–632.

Bosi F., Pezzotta F., Skogby H., Altieri A., Hålenius U., Tempesta G., Cempírek J. (2022) Princivalleite, Na(Mn₂Al)Al₆(Si₆O₁₈)(BO₃)₃(OH)₃O, a new mineral species of the tourmaline supergroup from Veddascia Valley, Varese, Italy. *Mineralogical Magazine*, 86, 78–86.

Chukanov N.V., Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Shelukhina Yu.S., Britvin S.N., Pushcharovsky D.Yu. (2023) Nioboixiolite-(Mn²⁺), (Nb_{2/3}Mn²⁺_{1/3})O₂, a new ixiolite-group mineral from the Malkhan Pegmatite Field, Transbaikalian Region, Russia. *Zapiski Rossiyskogo Mineralogicheskogo Obshchestva (Proceedings of the Russian Mineralogical Society)*, 152(1), 8–17.

Ertl A., Kolitsch U., Dyar M.D., Hughes J.M., Rossman G.R., Pieczka A., Henry D.J., Pezzotta F., Prowatke S., Lengauer C.L., Körner W., Brandstatter F., Francis C.A., Prem M., Tillmans E. (2012) Limitations of Fe²⁺ and Mn²⁺ site occupancy in tourmaline: evidence from Fe²⁺- and Mn²⁺-rich tourmaline. *American Mineralogist*, 97, 1402–1416.

Gvozdenko T.A., Baksheev I.A., Khanin D.A., Voronin M.V., Chervyakovskaya M.V., Smolensky V.V. (2022) Iron-bearing to iron-rich tourmalines from granitic pegmatites of the Murzinka pluton, Central Urals, Russia. *Mineralogical Magazine*, 86, 948–965.

Henry D.J., Novák M., Hawthorne F.C., Ertl A., Dutrow B.L., Uher P., Pezzotta F. (2011) Nomenclature of the tourmaline-supergroup minerals. *American Mineralogist*, 96, 895–913.

Ivanov P.F., Chuev S.A. (2021) *Report on prospecting works for tourmaline in the Malkhan pegmatite field, Pravoberezhniy, Levoberezhniy and Verkhnemogzonskiy areas in the Krasnochikoyksk district of the Transbaikalian Region*. Saint Petersburg, SPbSU, 100 p. (in Russian).

Krai in 2018–2020 with the calculation of reserves as of 01.01.2021. Ulan-Ude, 221 p. (in Russian).

Kasatkin A.V., Britvin S.N., Peretyazhko I.S., Chukanov N. V., Škoda R., Agakhanov A.A. (2020) Oxybismutomicrolite, a new pyrochlore-supergroup mineral from the Malkhan pegmatite field, Central Transbaikalia, Russia, *Mineralogical Magazine*, 84, 444–454.

Kasatkin A.V., Nestola F., Day M.C., Gorelova L.A., Škoda R., Vereshchagin O.S., Agakhanov A.A., Belakovskiy, D.I. (2024) Fluor-rossmanite, IMA 2023–111. CNMNC Newsletter 78, *European Journal of Mineralogy*, 36, <https://doi.org/10.5194/ejm-36-361-2024>, 2024.

Kurtz D.A., Rossman G.R., Hunter B.M. (2020) The nature of the Mn(III) color centers in elbaite tourmalines. *Inorganic Chemistry*, 59, 9618–9626.

Peretyazhko I.S., Zagorskiy V.E., Bobrov Y.D. (1989) First find of Bi- and Pb-rich tourmalines. *Doklady AN SSSR (Doklady Academy of Sciences)*, 307(6), 1461–1465. (in Russian).

Peretyazhko I.S., Zagorskiy V.E., Sapozhnikov A.N., Bobrov Y.D., Rakcheev A.D. (1992) Bismutocolumbite $\text{Bi}(\text{Nb,Ta})\text{O}_4$ – a new mineral from miarolitic pegmatites. *Zapiski VMO (Proceedings of the Russian Mineralogical Society)*, 121(3), 130–134. (in Russian).

Pesquera A., Gil-Crespo P.P., Torres-Ruiz F., Torres-Ruiz J., Roda-Robles E. (2016) A multiple regression method for estimating Li in tourmaline from electron microprobe analyses. *Mineralogical Magazine*, 80, 1129–1133.

Selway J.B., Novák M., Hawthorne F.C., Černý P., Ottolini L., Kyser T.K. (1998) Rossmanite, $\square(\text{LiAl}_2)\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$, a new alkali-deficient tourmaline: description and crystal structure. *American Mineralogist*, 83, 896–900.

Shannon R.D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica*, 32, 751–767.

Sheldrick G. M. (2015) Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica*, C71, 3–8.

Vereshchagin O.S., Frank-Kamenetskaya O.V., Rozhdestvenskaya I.V., Zolotarev A.A. (2018) Incorporation of 3d elements in tourmalines: structural adjustments and stability. *European Journal of Mineralogy*, 30, 917–928.

Vereshchagin O.S., Kasatkin A.V., Škoda R. (2022) New data on Bi-, Pb-bearing and Mn-rich gem tourmaline from the Malkhan pegmatite district (Transbaikalia). *Zapiski Rossiyskogo Mineralogicheskogo Obshchestva (Proceedings of the Russian Mineralogical Society)*, 6, 46–57.

Zagorskiy V.E. (2010) Malkhan deposit of tourmalines: types and origin of miaroles. *Doklady RAN (Doklady Earth Sciences)*, 431(1), 81–84. (in Russian).

Zagorskiy V.E., Peretyazhko I.S. (1992a) Gem pegmatites of Central Transbaikalia. Novosibirsk: Nauka, 224 p. (in Russian).

Zagorskiy V.E., Peretyazhko I.S. (1992b) Types and mean composition of miarolitic pegmatites of Malkhan ridge. *Geology and Geophysics*, 1, 87–98. (in Russian).

Zagorskiy V.E., Peretyazhko I.S. (2006) Malkhan granite-pegmatite system. *Doklady RAN (Doklady Earth Sciences)*, 406(4), 511–515. (in Russian).

Zagorskiy V.E., Peretyazhko I.S. (2008) The Malkhan gem tourmaline deposit in Transbaikalia, Russia. *Mineralogical Almanac*, 13b, 4–41.

Zagorskiy V.E., Peretyazhko I.S., Shmakina B.M. (1999) Granite pegmatites. Vol. 3. Miarolitic pegmatites. Novosibirsk: Nauka, 485 p. (in Russian).

Zagorskiy V.Y., Peretyazhko I.S., Sapozhnikov A.N., Zhukhlistov A.P., Zvyagin B.B. (2003) Borocookeite, a new member of the chlorite group from the Malkhan deposit, Central Transbaikalia, Russia. *American Mineralogist*, 88, 830–836.

Zakharov A.V., Khiller V.V. (2020) On polychrome tourmalines with “ink caps” from the Lipovskiy vein field (Middle Urals). *Vestnik Uralskogo otdeleniya RMO (Bulletin of the Ural branch of RMO)*, 17, 44–50. (in Russian).

Информация об авторах

Анатолий Витальевич Касаткин – ведущий специалист, Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Москва, Россия, anatoly.kasatkin@gmail.com.

Олег Сергеевич Верещагин – кандидат геолого-минералогических наук, доцент кафедры минералогии, Институт наук о Земле, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербургский, Россия, o.vereshchagin@spbu.ru.

Людмила Александровна Горелова – кандидат геолого-минералогических наук, доцент кафедры кристаллографии, Институт наук о Земле, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербургский, Россия, l.gorelova@spbu.ru.

Дмитрий Ильич Белаковский – старший научный сотрудник, Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Москва, Россия, dmz@fmm.ru.

Information about the authors

Anatoly V. Kasatkin – Leading Researcher, Fersman Mineralogical Museum RAS, Moscow, Russia,
anatoly.kasatkin@gmail.com.

Oleg S. Vereshchagin – PhD (Mineralogy and Crystallography), Associate Professor, Department of Mineralogy, Institute of Earth Sciences, Saint Petersburg State University, Institute of Earth Sciences, Saint-Petersburg, Russia,
o.vershchagin@spbu.ru.

Liudmila A. Gorelova – PhD (Mineralogy and Crystallography), Associate Professor, Department of Crystallography, Institute of Earth Sciences, Saint Petersburg State University, Institute of Earth Sciences, Saint-Petersburg, Russia,
l.gorelova@spbu.ru.

Dmitriy I. Belakovskiy – Senior Researcher, Fersman Mineralogical Museum RAS, Moscow, Russia, dmz@fmm.ru.