

НОВЫЕ НАХОДКИ ПЕРЦЕВИТА

В. Шрайер

Институт геологии и минералогии, Рурский университет Бохума, Бохум, Германия

Х.-Ю. Бернхардт, О. Меденбах

Институт геологии и минералогии, Рурский университет Бохума, Бохум, Германия

В.В. Руднев

Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья (ВИМС), Москва

Н.Н. Перцев

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ) РАН, Москва, pertsev@igem.ru

Ревизия коллекций образцов и прозрачных шлифов котоитсодержащих пород с использованием оптических методов и микрозондового анализа позволила установить два новых местонахождения перцевита $Mg_2(B,Si)(O,F,OH)_4$. В сравнении с голотипом, имеющим довольно широкий интервал состава по B/Si отношению (с X_{Si} 0.10–0.26) оба новых образца минерала проявляют бóльшую однородность (с X_{Si} 0.12–0.20 в образце из Титовского месторождения, Восточное Верхоянье и 0.24–0.32 в образце из месторождения Гоночан, хребет Джугджур, Дальний Восток). В образце из Гоночана, кроме того, установлено преобладание гидроксила над фтором. Изучены и представлены также составы сосуществующих минералов — котоита, людвигита и минералов серии клиногумит-гидроксилклиногумит. Образование перцевита происходило регрессивно с замещением более ранних котоита и клиногумита (как соединения, близкого промежуточному составу) вдоль их взаимных границ. В статье 2 таблицы, 1 рисунок, список литературы из 7 названий.

После утверждения перцевита как нового минерального вида (Schreyer *et al.*, 2003) его первооткрыватель, выдающийся минералог и петролог Вернер Шрайер (1930–2006), решил продолжить его изучение. Мы предприняли попытки найти минерал в других месторождениях и регионах. Проверялись прозрачные шлифы образцов с котоитовой минерализацией, собранных Н.Н. Перцевым и В.В. Рудневым в 1950–1990-е годы в различных регионах России. Ревизия прозрачных шлифов оптическими методами позволила выделить несколько образцов с возможным присутствием в них перцевита. Два образца были изучены на электронном микрозонде САМЕСА SX 50 в Рурском университете Бохума, где ранее было проведено исследование голотипного образца перцевита, с использованием той же методики и аппаратуры (эталоны: синтетические пироп, андрадит, спескартин, TiO_2 , Cr_2O_3 , V_2O_5 , боросиликатное стекло и природный топаз; ускоряющее напряжение 15 кВ и ток луча 15 нА). Результаты анализа подтвердили наличие в них перцевита. Работа была закончена после болезни и кончины В. Шрайера.

Образец из Титовского месторождения (Восточное Верхоянье, хребет Тас-Хаяхта)

Образец из коллекции В.В. Руднева (BP-10) был найден в том же регионе, что и голотип,

но на другом, Титовском, месторождении, расположенном примерно в 30 км восточнее от места находки голотипа. Регион Восточное Верхоянье характеризуется развитием магнезиально-скарновых борно-оловорудных месторождений в контактах палеозойских доломитов с мезозойскими массивами гранитоидов (Дорофеев, 1979; Лисицин и др., 1995). Линзовидные тела котоитовых пород располагаются между зонами шпинель-форстеритового скарна и периклазового мрамора, в котором периклаз замещен характерным псевдоморфным бруситом.

Изученная часть образца BP-10 представляет собой небольшой (3 x 3 x 1 см) сколок плотной, массивной, светло-серой породы, содержащей немного черных пятнышек, около 5 мм в диаметре. В лупу видно, что они состоят из многочисленных призм и иголок непрозрачных минералов людвигит-вонсенитовой серии. В целом порода, которую лучше называть котоититом, незакономерно рассечена многочисленными жилками и трещинками, толщиной до половины миллиметра, которые содержат крайне тонкозернистые продукты изменения, занимающие около 40% объема. За их исключением порода прозрачна в шлифе и состоит из однообразного, неориентированного взаимопрорастания зерен минералов со средним светопреломлением и двупреломлением. Средний размер зерен около 1–2 мм. В очень редких случаях благоприятной ориентировки можно наблю-

Таблица 1. Представительные микрозондовые анализы минералов котоитита (обр. ВР-10) из Титовского месторождения

минерал	перцевит				котоит	людвигит
	1	6	5	3	идеальный	7
№ анализа						
SiO ₂	5.41	7.81	8.82	0.31		0.04
B ₂ O ₃	22.36	21.88	20.93	36.79	36.79	15.31
Al ₂ O ₃	0.01	0.00	0.00	0.00		1.01
MgO	59.98	59.66	58.94	58.32	63.21	28.93
FeO	2.18	2.38	2.05	4.22		47.93
MnO	0.27	0.25	0.28	0.34		0.18
CaO	0.03	0.02	0.08	0.01		0.04
F	7.65	6.93	6.10	0.02		0.189
P ₂ O ₅						
Итого	98.89	98.93	97.20	100.01	100.00	93.62
-O=F ₂	3.22	2.92	2.57	0.01		0.08
H ₂ O	2.43	2.38	2.53			
Сумма						
(мас.%)	98.10	98.39	97.16	100.00	100.00	93.54
Пересчет на формульные единицы (см. текст)						
Si	0.118	0.171	0.196	0.010		0.001
Al	0.000	0.000	0.000	0.000		0.042
B	0.881	0.828	0.804	2.041	2.000	1.000
Сумма 1	0.999	0.999	1.000		2.000	
Mg	1.954	1.951	1.955	2.795	3.000	1.528
Fe ²⁺	0.040	0.044	0.038	0.113		0.464
Fe ³⁺						0.957
Mn	0.005	0.005	0.005	0.009		0.005
Ca	0.001	0.001	0.002	0.000		0.001
Сумма 2	2.000	2.001	2.000	2.918	3.000	
F	0.529	0.481	0.429			0.020
O	3.117	3.170	3.195		6.000	
ОН	0.354	0.349	0.375			
Сумма 3	4.000	4.000	3.999			

Примечание: здесь и в табл. 2 приведены порядковые лабораторные номера выполненных анализов. B₂O₃·H₂O, ОН и О – расчет (см. текст) как для идеальной формулы; Fe²⁺ и Fe³⁺ – расчет по формуле с распределением

дать и повышенное двупреломление, обусловленное присутствием перцевита, который в действительности составляет только ничтожную часть породы. Из-за малого размера выделений перцевита (менее 100 мкм в поперечнике), сходства светопреломления, двупреломления и ориентировки, его трудно отличить от главной составляющей породы – котоита. Это позволяют сделать только изображения в обратно-рассеянных электронах (BSE), в которых перцевит немного ярче, чем котоит.

Микрозондовый анализ образца из Титовского месторождения показал довольно ограниченный интервал состава перцевита с SiO₂ от 5.4 до 8.8 мас. %, FeO от 1.92 до 2.38 мас. % и F от 6.10 до 8.20 мас. %. Этот состав лежит внутри интервала состава голотипа, но отчетливо в нижней его части относительно SiO₂ и FeO.

В таблице 1 приведены результаты анализов некоторых кристаллов перцевита, людвигита и котоита. Расчет формулы перцевита выполнен тем же способом, что и для голотипа этого минерала (Schreyer *et al.*, 2003), исходя из его идеальной формулы (Mg + Fe + Mn + Ca)_{Σ2} (B + Si + Al)_{Σ1} (O + F + OH)_{Σ4}. При этом замещение В на Si для безкремниевой перцевитовой фазы Mg₂BO₃(F,OH) осуществляется как Si + O вместо B + (F,OH). Таким образом, избыток кислорода сверх 3.0 должен быть равным Si, а ОН = 1 – Si – F, или ОН = В – F. Формула перцевита анализа № 1 в таблице 1 становится (Mg_{1.95}Fe_{0.04}Mn_{0.01})_{Σ2.00} (B_{0.88}Si_{0.12})_{Σ1.00} (O_{3.12}F_{0.53}OH_{0.35})_{Σ4.00}. Это вычисление необходимо из-за невозможности прямого определения H₂O.

Анализ котоита в таблице 1 пересчитан на основе 12 анионных валентностей (6 кислородов). Минерал близок к идеальной формуле Mg₃(BO₃)₂, но содержит больше Fe, чем перцевит. Количество B₂O₃ вычислено по разности 100% и суммы. Оно практически совпадает с количеством в идеальном составе.

Пересчет анализа людвигита проводился с учетом значительного содержания Fe³⁺ по обычной схеме: Σ Fe + Al + Sn + Ti + Mg = 3; B = 1; O = 5 (Pertsev *et al.*, 2004).

Мы не проводили пересчета анализов вторичного материала из жилков, поскольку ни B₂O₃, ни H₂O не могли быть надежно определены. Однако сравнение с составом идеального ссайбелиита MgBO₂(OH), как и оптические свойства, свидетельствуют, что, несомненно, ссайбелиит является главным минералом внутри жилков, возможно с небольшой примесью брусита Mg(OH)₂.

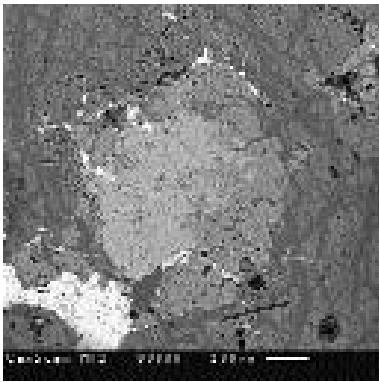


Рис. 1. BSE изображение участка образца № 90018 из месторождения Гоночан: перцевит образует кайму (серое) вокруг включения клиногумита (светло-серое в центре снимка) в котоите (темно-серое по периферии снимка, испещренное прожилками ссайбелиита – более темное); реликты замещаемых перцевитом котоита и клиногумита отчетливо видны; белое – людовигит. Масштабная линейка 100 мкм

Образец из месторождения Гоночан, хребет Джугджур, Приморье

Известно несколько мест проявления магнезиальных скарнов с борной минерализацией в центральной области хребта Джугджур, в 60–70 км от Охотского моря, приблизительно на $56^{\circ}30'$ с.ш. и $136^{\circ}20'$ в.д. Здесь платформенные осадки верхнего докембрия подверглись сильной мезозойской тектоно-магматической активизации. Магнезиальные скарны развиты в контактах верхнерифейских доломитов с меловыми гипабиссальными телами субщелочных гранитоидов (Граменицкий, 1969; Степанов, 1973). Образец № 90018 (Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН) был отобран Н.Н. Перцевым в 1963 г. в месторождении Гоночан, представляющим собой разрозненные выходы бороносных магнезиальных скарнов в русле одноименной небольшой речки. Порода была диагностирована в поле как крупнозернистый котоитит по аналогии ее позиции в скарновой зональности и особенностям корочки выветривания с котоититами из месторождений Восточного Верхоянья (Перцев, 1971, с. 131–132). Магматическая порода в полосе (до нескольких метров мощностью) у контакта со скарном представлена мелкозернистым субщелочным (диопсидовым) гранитом. Мощность котоитовых пород в линзовидных телах достигает 1 м.

Изученная часть штуфного образца № 90018 представлена небольшим спилом (2 x 3 x 1 см). Это – плотная порода с небольшим количеством черных маленьких призм, прослеживаемых в виде параллельных цепочек.

Она сложена в основном среднезернистым кальцитом, являющимся матрицей для округлых, прозрачных зерен силикатов и боратов, которые показывают в зависимости от ориентировки низкое, среднее или высокое дву-преломление и среднее светопреломление. Клиногумит может быть надежно диагностирован оптически в шлифе по характерному полисинтетическому двойникованию. Котоит в благоприятной ориентировке зерен легко определяется по малому положительному углу ($15–20^{\circ}$) оптических осей, а также по развитию в микротрещинках его зерен характерных продуктов изменения. Перцевит, образующий значительно более мелкие выделения, труден для оптической диагностики и практически неотличим от гумита. Лишь электронный микрозонд надежно определяет все эти прозрачные минералы как клиногумит, перцевит и котоит. Людовигит в тонких краях просвечивает с темно-зеленым (Nr поперек удлинения) и темно-бурым (Ng, Nm вдоль удлинения) плеохроизмом и по этим признакам относится к маложелезистым членам людовигитовой серии.

С помощью изображений BSE можно наблюдать взаимные внутренние соотношения между перцевитом, котоитом и клиногумитом (рис. 1). Клиногумит занимает центральные части сложных агрегатов этих трех минералов и показывает ясные признаки коррозии. Например, он встречается во множестве маленьких включений внутри перцевита, который, в свою очередь, часто захвачен большими по размеру кристаллами котоита, разбитыми жилками с ретроградными продуктами изменения (ссайбелиит ± брусит). Промежуточная позиция перцевита (между клиногумитом и котоитом) выражена даже и когда перцевит образует только мелкие кристаллики или каемки вокруг клиногумита. Таким образом, перцевит должен был образоваться в породе в относительно позднюю стадию, вероятно благодаря химической реакции котоита с клиногумитом. Такой же механизм образования можно предположить и для голотипного образца перцевита. В целом, образец из месторождения Гоночан является котоитовым мрамором, очень сходным петрографическими чертами с породой голотипного образца перцевита, изученного ранее (Schreyer *et al.*, 2003).

Микрозондовый анализ образца из месторождения Гоночан выявил, однако, и новые особенности состава перцевита (табл. 2). SiO_2 составляет от 10.86 до 13.55 мас.%, FeO – от 0.36 до 0.66 мас.%, а F – от 4.34 до 5.10 мас.%. Кремнезема значительно

Таблица 2. Представительные микрозондовые анализы минералов котоитового мрамора (обр. 90018) из месторождения Гоночан

Минерал	перцевит					клиногумит	гидроксил-клиногумит	котоит
	30	45	52	53	41	28	46	16
№ анализа	30	45	52	53	41	28	46	16
SiO ₂	13.55	13.14	12.49	11.39	10.86	35.69	36.92	0.31
B ₂ O ₃	16.91	18.71	18.97	19.70	20.13	1.45	0.76	37.133
Al ₂ O ₃	0.03	0.02	0.01	0.1	0.3	0.1	0.00	0.1
MgO	56.95	60.51	60.22	60.39	60.76	57.27	57.39	61.59
FeO	0.58	0.55	0.64	0.66	0.57	0.45	0.30	0.70
MnO	0.13	0.20	0.15	0.17	0.16	0.15	0.23	0.23
CaO	0.07	0.09	0.08	0.08	0.12	0.05	0.05	0.03
F	4.34	5.10	4.85	4.86	4.98	4.15	2.66	0.00
Total	92.56	98.32	97.41	97.26	97.61	99.22	98.31	100.00
-O=F ₂	1.83.	2.15	2.04	2.05	2.10	1.75	1.12	
H ₂ O	2.33	2.44	2.62	2.80	2.86	1.27	1.80	
Сумма (мас.%)	93.06	98.61	97.99	98.01	98.37	98.74	98.99	100.00
Пересчет на формульные единицы								
Si	0.317	0.289	0.276	0.251	0.238	3.738	3.862	0.010
Al	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000
B	0.682	0.710	0.724	0.749	0.761	0.262	0.138	2.030
Сумма 1	1.000	0.999	1.000	1.000	1.000	4.001	4.000	
Mg	1.984	1.984	1.983	1.983	1.984	8.940	8.948	2.909
Fe	0.011	0.010	0.012	0.012	0.010	0.040	0.026	0.018
Mn	0.003	0.004	0.003	0.003	0.003	0.013	0.021	0.006
Ca	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003	0.005	0.005	0.001
Сумма 2	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	8.998	9.000	2.934
F	0.321	0.354	0.339	0.339	0.345	1.373	0.879	
O	3.316	3.288	3.275	3.250	3.237	15.739	15.862	
ОН	0.364	0.357	0.386	0.412	0.418	0.887	1.258	
Сумма 3	4.001	3.999	4.000	4.001	4.000	17.999	17.999	

больше, чем в перцевите из Титовского месторождения, и самые высокие значения (ан. 30, 45, 52) перекрывают интервал его содержания (4.37 – 11.66 мас.%) в голотипном образце перцевита (Schreyer *et al.*, 2003). Содержание FeO в гоночанском образце много ниже, чем в перцевите из двух других месторождений, так что этот перцевит (ан. 30) может рассматриваться пока как наиболее магниальный член серии. Кроме того, содержание фтора в нем несколько ниже, чем в других изученных образцах, так что этот перцевит, похоже, является и наиболее гидроксильным из них.

Для пересчета анализов выбрана та же процедура, что и для образца из Титовского месторождения. Анализы (табл. 2) указывают, что перцевит с Гоночана с 0.32 формульных единиц Si (ан. 30) является наиболее кремнистым из всех анализируемых. Причина низкой аналитической суммы это-

го анализа не ясна. Нижняя граница содержания кремния гоночанского перцевита достигает 0.24 формульных единиц, что близко верхнему значению для голотипа. Итак, рассматривая все три проявления перцевита, сравним полученные пределы колебаний количества элементов в формулах образцов перцевита: голотипный образец – $Ca_{0.00-0.01}Mg_{1.72-1.90}Mn_{0.01}Fe_{0.04-0.16}B_{0.73-0.96}Al_{0.00-0.04}Si_{0.10-0.26}[O_{3.12-3.26}F_{0.42-0.59}(OH)_{0.24-0.35}]$; образец Титовского месторождения (ВР-10) – $Mg_{1.95-1.96}Mn_{0.01}Fe_{0.04}B_{0.80-0.88}Si_{0.12-0.20}[O_{3.12-3.20}F_{0.43-0.53}(OH)_{0.35-0.38}]$; образец месторождения Гоночан (№-90018) – $Mg_{1.98}Fe_{0.01}B_{0.68-0.76}Si_{0.24-0.32}[O_{3.12-3.20}F_{0.32-0.35}(OH)_{0.36-0.42}]$;

В результате мы имеем ряд твердых растворов от 0.10 до 0.32 формульных единиц Si. В отличие от ситуации в голотипном образце, в образцах с Гоночана и Титовского месторождения очень малы (или отсутствуют) изменения содержания Si внутри выделений перцевита, и нет возможности выяс-

нить, есть ли градиент содержания Si в перцевите в интервале от контакта с котоитом к контакту с минералом группы гуммита. Перцевиты здесь более гомогенны, чем в голотипе. Несмотря на значительные вариации Si в Гоночанском образце, в нем очень малы или отсутствуют изменения в отношении Fe/Mg. Количество фтора также остается довольно постоянным, а все вычисленные значения количества гидроксила в формулах минерала превышают содержания в них первого. Таким образом, Гоночанские перцевиты являются впервые описанными с $OH/F > 1$ и могли бы заслуживать статуса нового минерала («гидроксилперцевит»). Мы, однако, воздерживаемся от этой процедуры, потому что значения OH только расчетные. Характерно, что и сосуществующие с этим перцевитом клиногумиты по соотношению F – OH находятся у границы между клиногумитом и гидроксилклиногумитом. При рассмотрении анализов клиногумитов в образце главная проблема связана с неизвестным содержанием бора. Если исходить из аналогии с клиногумитом котоитового мрамора голотипного образца, изученного В. Шрайером и соавторами (Schreyer *et al.*, 2003), кажется ясным, что клиногумит, сосуществующий с перцевитом, должен содержать бор. Клиногумит голотипного образца перцевита содержит около 1.5 мас. % V_2O_5 , и бор там внедрен в тетраэдры, частично замещая кремний. Поэтому мы использовали в таблице 2 сходную с перцевитом схему пересчета: $B = 4.0 - Si$. Результаты расчета двух анализов (табл. 2) дают очень правдоподобную структурную формулу, сравнимую с полученной в предыдущем исследовании (Schreyer *et al.*, 2003). Как и в перцевите, содержание Fe (и Mn) очень мало, так что зерна клиногумита в образце с Гоночана являются практически чисто магнезиальными конечными членами ряда. Количество фтора довольно изменчиво: два анализа – № 28 и № 36 представляют верхний и нижний пределы его содержания для всех анализированных зерен с преобладанием клиногумитового или гидроксилклиногумитового конечных членов ряда. Анализ котоита (табл.2) очень близок к идеальному составу (см. также табл. 1), хотя V_2O_5 лишь вычислен по разности 100% и суммы остальных составляющих. Примечательно очень высокое Mg/Fe отношение, что характерно и для других минералов образца из Гоночана. Людвигит из этого образца не анализировался, но просвечивание его в краях призм в прозрачном шлифе с харак-

терным плеохроизмом свидетельствует о том, что его магнезиальность также высока и составляет приблизительно 80 – 85% (Перцев, 1971).

В заключение отметим, что перцевит, вероятно, распространен довольно широко в котоитовых породах, где обычным является его парагенезис с минералами гумитовой группы. Диагностика его достаточно проста при использовании BSE изображений. Вероятно, будут найдены и более крупные его выделения, которые могут быть использованы для уточнения вариации оптических свойств и состава минерала.

Мы весьма признательны руководству Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана, а также его сотрудникам Д.И. Белаковскому, Е.А. Борисовой и Е.И. Семенову за предоставление материала для исследования, критические замечания и советы.

Литература

- Граменицкий Е.Н. Образование бороносных магнезиальных скарнов Азиатской части Тихоокеанского рудного пояса // Петрология изверженных и метаморфических пород. Владивосток: ДВФАН, 1969. С. 161 – 176.
- Дорофеев А.В. Бор. Верхояно-Индибирская провинция // Геология СССР. Т. 18. Якутская АССР. Минеральное сырье. М.: Недра, 1979. С. 335 – 342.
- Лисицин А.Е., Дорофеев А.В., Руднев В.В., Боровков А.А. Борная минерализация Верхояно-Индибирской провинции // Руды и металлы. 1995. № 6. С. 16 – 29.
- Перцев Н.Н. Парагенезисы борных минералов в магнезиальных скарнах. М.: Наука. 1971. 207 с.
- Степанов О.А. Некоторые особенности боратных и магнетитовых руд в месторождениях Дальнего Востока // Геология и геофизика. 1973. № 10. С. 77 – 85.
- Pertsev N.N., Schreyer W., Armbruster Th., Bernhardt H.-J., Medenbach O. Alumino-magnesioborite, a new member of the hulsite group, in kotoite marble from east of Verkhoyansk, Sakha-Yakutia, Russia // Eur.J. Mineral. 2004. V.16. P. 151 – 161.
- Schreyer W., Armbruster Th., Bernhardt H.-J., Medenbach O. Pertsevite, a new silicatian magnesioborate mineral with the end-member composition Mg_2BO_3F in kotoite marble from east of Verkhoyansk, Sakha-Yakutia, Russia // Eur.J. Mineral.