



М.Г. Добровольская

**Сульфиды
щелочных металлов
в природе**

Москва 2018

Добровольская Майя Григорьевна.

Сульфиды щелочных металлов в природе. История изучения, география, ассоциации, изоморфизм, условия образования. – М., 2018. - 159 с.

На основе личных исследований и литературных данных описаны необычные сульфиды, содержащие K, Na, Rb, Cs, Li, – джерфишерит, расвумит, бартонит, мурунскит, хлорбартонит, пауовит и их аналоги, открытые за последние полвека в разных геологических обстановках и на разных континентах.

Обобщение знаний о новой группе сульфидов для специалистов, магистрантов и аспирантов разных ветвей геологической науки.

Обложка художника В.Ф. Киселёва

© М.Г. Добровольская

СОДЕРЖАНИЕ	стр.
Предисловие	4
История открытия в природе сульфидов щелочных металлов	7
Сульфиды щелочных металлов в высокощелочных породах	16
Хибинский массив	16
Ловозёрский массив	32
Мурунский массив	36
Калиевые сульфиды в щелочных основных и ультраосновных породах	42
Инаглинский массив	43
Гулинский щёлочно-ультраосновной комплекс	45
Сульфиды щелочных металлов в месторождениях	48
Норильские медно-никелевые месторождения	48
Кимберлитовые трубки Якутии	50
Калиевые сульфиды в контактовых породах	54
Скарны Тажеранского щелочного массива	54
Минеральные ассоциации сульфидов щелочных металлов	57
Изоморфизм в сульфидах щелочных металлов	73
Fe, Cu, Ni, S, Cl в джерфишерите	74
K, Cs, Rb, Tl, Mn, F в расвумите	89
K и Tl в мурунските	91
Условия образования сульфидов щелочных металлов	96
Заключение	123
Литература	128

Предисловие

В периодической таблице Д.И. Менделеева щелочные металлы Li, Na, K, Rb, Cs, Fr находятся в первой группе. Эти элементы, за исключением Fr, - активные компоненты природных процессов. Е.И. Семёнов в монографии (Семёнов, 2003) указывал, что общее число минералов Li превышает 88, Na - 752, K - 400, Rb - 1, Cs – 13. Na и K участвуют в образовании сульфатов, боратов и хлоридов, остальные щелочи - только силикатов и фторидов. В настоящее время число известных минералов значительно увеличилось. В рудной минералогии особое внимание привлекли щелочные элементы, входящие в состав сульфидов.

Щелочные металлы в рудных минералах до середины XX века не были известны. Во 2-ой половине XX века с открытием джерфшерита, K-содержащего сульфида в энстатит-хондритах (Fuchs, 1966), у минералогов возник большой интерес к сульфидам щелочных металлов. По роду своей профессии и любви к изучению месторождений, в рудах которых преобладают сульфиды разного состава, я часто консультировала коллег из институтов не только Москвы, но и городов советских республик. Исторически так сложилось, что впервые я увидела необычный сульфид в 1969 г. в карбонатитах из образцов В. А. Кононовой (ИГЕМ). Но ей нужно было только подтвердить, что это сульфид, не изучая его.

В конце 60-тых годов с просьбой изучить сульфидную минерализацию в породах и пегматитах Хибинского массива обратилась М.Н. Соколова. Изучение началось с образца из коллекции А.Н. Лабунцова, первооткрывателя хибинских месторождений апатитов. В 1971 г. удалось поработать в Хибинах в полевом отряде



Рис. 1. Хибины 1971 г. Слева: лагерь отряда М.Н. Соколовой; справа: описываем керн.

М.Н. Соколовой и самостоятельно отобрать образцы пород с сульфидами из скважин разных участков (Коашва, Расвумчорр и др.).

Примерно в это же время с просьбой исследовать рудные минералы в кимберлитах (трубки Мир, Удачная и др.) обратились коллеги И.П. Илупин и А.И. Пономаренко из ЦНИГРИ, изучавшие месторождения алмазов Якутии.

С середины 1970х годов начались активные исследования единственного в мире месторождения чароитов в Мурунском массиве. Коллеги из Иркутска В.П. Рогова и Н.В. Владыкин привезли коллекцию образцов чароита, содержащих сульфиды. Тогда же Н.В. Еремеев (ИГЕМ) попросил описать сульфиды в щелочных породах Инаглинского массива. Чуть позже известный минералог А.П. Хомяков, открывший 100 новых минералов, обратился с просьбой разобраться с неизвестным сульфидом из Ловозёрского массива.

Так возникла коллекция образцов, содержащих джерфишерит и другие калиевые и натриевые сульфиды, а также сопутствующие минералы, представляющие большой интерес для изучения. Накопленные данные по химическому составу сульфидов щелочных металлов (более 140 анализов только джерфишерита) позволили раскрыть его изоморфизм в связи с условиями образования, изучить минеральные ассоциации щелочных сульфидов и условия их кристаллизации в ультращелочных массивах и кимберлитах. В дальнейшем вопросы изоморфизма возникли и при изучении расвумита и мурунскита.

Начиная с 90-ых годов XX века и до настоящего времени интерес к этой группе минералов чрезвычайно высок. Об этом свидетельствуют всё новые и новые публикации о находках сульфидов щелочных металлов, их необычных свойствах и структурных особенностях. В связи с этим автор поставил перед собой задачу обобщить собственные и литературные данные, чтобы читатели могли детальнее познакомиться с новой группой специфических сульфидов - с новой страницей в минералогии.

Что это - действительно новая группа сульфидов, которую можно называть «сульфиды щелочных металлов», автор не сомневается и благодарит всех исследователей, которые дополнили список

литературы о новых минералах этой группы и новых находках открытых ранее сульфидов, содержащих щелочные металлы.

Автор не ставил перед собой цель описать все сульфиды щелочных металлов, известные в природе Земли, и ограничился лишь теми сульфидами, которые изучал лично вместе с коллегами, работавшими на природных объектах. Для решения вопросов изоморфизма, минеральных ассоциаций и условий кристаллизации этой группы минералов использовалась обширная доступная литература исследователей, в работах которых упоминались сульфиды щелочных металлов.

Автор благодарен за коллекции образцов, предоставленные коллегами - М.Н. Соколовой, В.П. Роговой, Н.В. Владыкиным, И.П. Илупиным, А.И. Пономаренко и др. Особая благодарность аналитикам А.И. Цепину, В.С. Малову, Г.Н. Муравицкой, Н.В. Троневой, М.Е. Казаковой и др., которые проанализировали огромное количество зёрен необычных и новых минералов. Благодарю сотрудницу института Екатерину Кайгородову за осуществление постоянной связи с библиотекой ИГЕМ РАН.

Неоценимую помощь в изучении щелочных сульфидов оказала переписка, обмен информацией и даже образцами с зарубежными коллегами: El Goresy A., Czamanske G.K., Clarke D.B.

Автор глубоко признателен чл.-корр. РАН И.В. Пекову за поддержку инициативы создать обобщение по природным сульфидам щелочных металлов. Благодарю Павла Карташова за хибинский образец для обложки книги.

Благодарна членам моей семьи: В.В. Анненкову - за корректуру книги, В.Ф. Киселёву – за оформление обложки, И.В. Киселёву - за помощь в издании.

История открытия в природе сульфидов щелочных металлов

В 50-тые годы прошлого столетия, изучая минеральный состав каменных метеоритов, Пауль Рамдор (Ramdohr, 1963) описал необычный сульфид, который по своим свойствам под микроскопом в отражённом свете отличался от известных сульфидов. Не имея возможности изучить химический состав минерала, П. Рамдор назвал этот минерал «минералом С» (лат.). Впервые калиевый сульфид – джерфишерит, названный в честь известного американского минералога Джерома Фишера, описан в энстатитовых хондритах (Fuchs, 1966). В метеоритах джерфишерит встречается в виде мелких зёрен (до 0,4 мм) в ассоциации с клиноэнстатитом, никелистым железом, тридимитом, кристобалитом, добреелитом.

В это же время, но до знакомства со статьёй Л. Фукса 1966 года, А.Д. Генкин, изучая сульфидные руды в Талнахском месторождении (Норильск), увидел необычный сульфид, качественный анализ которого дал присутствие калия. Количественный рентгеноспектральный анализ показал содержания всех элементов, и А.Д. Генкин предложил формулу К-сульфида - $K_3Cu_3(Fe,Ni)_{11}S_{14}$. Она отличается от формулы джерфишерита в метеорите $K_3Cu(Fe, Ni)_{12}S_{14}$ (Fuchs, 1966). Так, был открыт джерфишерит в земных условиях (Генкин и др., 1969).

В те же годы при изучении сульфидной минерализации в породах и пегматитах Хибинского массива был открыт джерфишерит, впервые - в образце А. Н. Лабунцова, который на этикетке написал «борнит?». Зёрна необычного сульфида были крупных размеров, и мы провели химический анализ (аналитик М.Е. Казакова). При этом в растворе был обнаружен хлор, присутствие которого подтвердилось анализами и на микрозонде. Химический состав минерала соответствовал описанным ранее анализам джерфишерита, но в его состав входил хлор, поэтому стали использовать формулу $(K,Na)_6Fe_{24}S_{26}Cl$ (Соколова, Добровольская, Васильева, 1971). Среди сульфидов в породах и пегматитах Хибинского массива джерфишерит оказался самым распространённым минералом.

Одновременно с джерфишеритом был открыт новый калиевый сульфид - расвумит, KFe_2S_3 (Соколова, Добровольская и др., 1970)

Тогда же изучала сульфидную минерализацию в кимберлитовых трубках Якутии. Известный уже джерфишерит, вместе с другими сульфидами, был обнаружен в трубках Удачная-Восточная и Мир (Добровольская и др., 1975). Позже канадский учёный Д.Б. Кларк с соавторами (Clarke, et al., 1977) обнаружил и описал калий-железо-никелевый сульфид в клинопироксен-ильменитовых нодулях из рудника Франк Смит. В нашей переписке выяснилось, что учёный пытался даже синтезировать калиевый сульфид, но эксперимент не состоялся, вероятно, из-за отсутствия хлора в растворе.

Интерес к джерфишериту возрастал с каждым годом. Появилось столько информации, что пришлось сжать её в таблице (Табл.1). Новые находки джерфишерита и других сульфидов щелочных металлов (калий, натрий, цезий, рубидий), а также таллий, свинец, барий в сочетании с калием были открыты в метеоритах, в щелочных массивах, в кимберлитах, в вулканах, в высокотемпературных контактовых породах, в медно-никелевых с ЭПГ месторождениях. Некоторые минералы получены в результате экспериментов. Обширная литература по необычным сульфидам появилась и в базах данных, в частности, в американской базе «Mineralogy Database».

В 70-80-тые годы описаны новые находки джерфишерита не только в Хибинском массиве (Тихоненкова, 1979), но и в породах Ловозёрского массива (Ифантопуло, 1978). Интересная находка джерфишерита описана в скарнах Тажеранского массива (Конев и др., 1972). Джерфишерит был обнаружен среди сульфидных включений в алмазах и ксенолитах из кимберлитовых трубок (Буланова и др., 1980; Специус и др., 1987; Буланова и др., 1990). Калий-железо-никель-содержащий сульфид (джерфишерит) описан из нодуля в кимберлите (D.B. Clarke et al., 1977), среди рудных минералов в интрузии Илимаусак (S.Karup-Moller, 1978). Новые данные о расвумите и джерфишерите были представлены Г. Заманским (Шаманским) с соавторами (Czamanske et al., 1979). Продолжено изучение сульфидов в высокощелочных породах Инаглинского массива, среди которых обнаружен джерфишерит (Еремеев и др., 1982).

В этот же период были открыты новые калиевые и натриевые сульфиды и повторные их находки: **бартонит** (Czamanske et al., 1981), **мурунскит**, $K_2Cu_3FeS_4$ (Добровольская и др., 1981), **эрдит**

(Czamanske et al., 1980; Хомяков и др., 1982). Интересная история была с изучением эрдита. Г. Заманский прислал нам маленький кусочек образца под названием эрдит. Когда мы сравнили оптику и состав с нашим минералом, оказалось, что они идентичны. Сульфид натрия и хрома, касвелсильверит, был обнаружен в энстатитовом ахондрите Norton County (Akihiko Okada and Klaus Keil, 1982). Новый натриевый сульфид, койотит, открыт в массиве Койот Пик в Калифорнии (Erd, Czamanske, 1983).

Описаны находки аналогов джерфишерита, содержащие Tl – талфенисит, $Tl_6(Fe, Ni, Cu)_{25}S_{26}Cl$ (Рудашевский и др., 1979; Barkov et al., 1997; Pekov, 1998), Li-содержащий джерфишерит, $K_6LiFe_{24}S_{26}Cl$ (Tani, 1977), K-Ва-сульфид, зохарит (Galuskina et al., 2017, промежуточная фаза между джерфишеритом $K_6(Fe, Cu, Ni)_{25}S_{26}Cl$ и овенситом $(Ba, Pb)_6(Cu, Fe, Ni)_{25}S_{27}$ (Laflamme et al., 1995; Szymanski, 1995; Служеникин, Мохов, 2007; Шарыгин, 2012). Изучена структура и электронные свойства медистого аналога расвумита, KCu_2S_3 (Brown et al., 1980).

В 2000-2017-ые годы произошёл всплеск изучения сульфидов, содержащих щелочные металлы. В этот период были открыты новые минералы: хлорбартонит, $K_6Fe_{24}S_{26}(Cl, S)$ в образцах из гидротермальной жилы в Хибинском массиве (Yakovenchuk et al., 2003), паутовит ($CsFe_2S_3$, аналог расвумита) - в образцах из Ловозёрского щелочного комплекса (Pekov et al, 2005). Обнаружен никель-содержащий джерфишерит в скарнах Куширо, Япония (Takechi et al, 2000). Представлены новые данные о K, Na-содержащих сульфидах меди и железа из Ловозёрского массива (Хомяков и др., 2003), а также в высокощелочных пегматитах горы Коашва, Хибинский массив (Лисицин и др., 2002). Продолжилось изучение джерфишерита в кимберлитах (Шарыгин и др., 2003, 2007, 2011). Впервые описан расвумит в трубке Удачная-Восточная (Шарыгин и др., 2007). Джерфишерит обнаружен в дунитовом комплексе Полярной Сибири (Zaccarini et al, 2007), в деформированных перидотитах трубки Удачная-Восточная (Шарыгин и др., 2012). Открыты аналоги джерфишерита - овенсит и зохарит (Laflamme et al., 1995; Служеникин, Мохов, 2007; Galuskina et al., 2017), а также аналоги расвумита –

пикотпаулит (Balic-Zunic et al., 2008) и мурунсита – талкусит (Коваленкер и др., 1976).

Обзор данных о джерфишерите свидетельствует о его широком распространении среди сульфидов щелочных металлов. На карте мира в MinDate (Рис.2), показаны места находок джерфишерита в различных странах, а в некоторых из них (Россия, США, Южная Африка, Израиль) минерал встречен в разных геологических обстановках.



Рис. 2. Распространённость джерфишерита.

В большинстве случаев джерфишерит найден в метеоритах (Йемен, США, Антарктида, Азербайджан, Гренландия и др.). В земных условиях сульфидная минерализация с джерфишеритом характерна для высокощелочных массивов и карбонатитов (Россия, США, Канада, Италия и др.). Сульфиды щелочных металлов обнаружены в кимберлитах (Россия, Финляндия, Южная Африка), в рудах медно-никелевых месторождений (Россия, Канада, Китай), в скарнах (Россия, Япония, Румыния и др.), вулканах (Германия, Италия).

О джерфишерите имеется обширная литература, начиная с 1963 года и вплоть до 2017 года. К сожалению, не все источники доступны, а в тех, что доступны, содержатся лишь упоминания о его находке без детальных данных, но химический состав обычно приводится. По другим сульфидам щелочных металлов информация не так богата.

С момента открытия **расвумита** (Соколова и др., 1970), новые данные о расвумите и джерфишерите были описаны в коллективной

статье (Czamanske et al, 1979). Позже минерал был обнаружен в породах Ловозёрского массива (Ифантопуло и др., 1983). Впервые расвумит был найден в кимберлитовой трубке Удачная-Восточная в Якутии (Шарыгин и др., 2007). В это же время расвумит упоминается в щёлочном ультрамафическом комплексе (Гулинский массив на севере Красноярского края - Kogarko, & Zartman, 2007; Sorokhtina et al, 2010)). Расвумит был описан в высокотемпературных метаморфических породах Oslo Rift в Норвегии (Jamtveit et al, 1997), во многих местах Хибинского и Ловозёрского массивов (Пеков, 1998). Интересна находка Mn- и F- содержащего расвумита в натриевых карбонатитах на вулкане Олдонио Ленгаи в Танзании (Jago & Gittins, 1999). Расвумит, содержащий Cs и Rb, обнаружен в щелочных интрузиях Mont Saint-Hilaire в провинции Квебек, Канада (Chakhmouradian et al, 2007).

В 2005 году описана первая находка цезий-содержащего сульфида - **паутовита** CsFe₂S₃ в Ловозёрском массиве (Пеков et al, 2005, Пеков 2005). Паутовит - структурный аналог расвумита и пикотпаулита TlFe₂S₃. Новый минерал был найден в гиперпаутовом Палитра пегматите в северной части горы Кедыкверпакк.

В 1981 году был открыт новый калиевый сульфид, **мурунскит**-K₂Cu₃FeS₄ в чароититах Мурунского щелочного массива в Восточной Сибири (Добровольская и др., 1981; Dobrovolskaya et al, 1982). В 2007 году описан мурунскит в интрузиях в провинции Квебек, Канада (Chakhmouradian et al, 2007) и в Хибинском массиве (Пеков и др., 2007), Tl-содержащий мурунскит найден в Ловозёрском массиве (Пеков & Agakhanov, 2008).

Появились данные о новом минерале - **бартоните** K₆Fe₂₀S₂₆S (Czamanske et al, 1981) в массиве Койот Пик, Калифорния (США), в щелочном массиве Илимаусак, Гренландия описаны бартонит, хлорбартонит, сфалерит в ассоциации с мурманитом, нефелином и натролитом. Находки бартонита отмечались в камафугит-карбонатитовой ассоциации Pian di Celle, Италия (Stoppa et al, 1997), в пегматитах Хибинского и Ловозёрского массивов (Пеков, 2003, 2005, Азарова и др., 2006). В 2003 году среди калиевых сульфидов в Хибинском массиве, гора Коашва, был найден бартонит с содержанием хлора и представлен как новый минерал **хлорбартонит** K₆Fe₂₄S₂₆(Cl,S) (Yakovenchuk et al, 2003). Хлорбартонит был описан в

Pian di Celle, Италия (Stoppa et al, 1997), в вулканах Африки, в Заире – Демократической Республике Конго (Haapala, 2011, Andersen et al, 2014), а также в Гулинском щелочном массиве (Kogarko & Zartman, 2007, Sorokhtina et al, 2010), в Ловозёрском массиве - Палитра пегматит (Pekov, 2005).

В 1980 году открыт в щелочном массиве Койот Пик, Калифорния, США новый минерал **эрдит**- $\text{NaFeS}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Czamanske et al, 1980). Назван в честь Ричарда Эрда, минералога Геологической Службы США. Вместе с эрдитом были найдены два новых сульфида **койотит** - $\text{NaFe}_3\text{S}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и **орикит** – $\text{Na}_x \text{K}_y \text{Cu}_{0,95} \text{Fe}_{1,06} \text{S}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ (Erd & Czamanske, 1981). Орикит был обнаружен на горе Коашва Хибинского массива (Пеков и др., 2010). Вторая находка эрдита описана в Ловозёрском массиве (Хомяков и др., 1982, Хомяков и др., 2003). В это же время была изучена кристаллическая структура эрдита (Konnert, & Evans, 1980). Позже эрдит был найден в крупном щелочном плутоне Mont Saint-Hilaire, Квебек, Канада (Horvath & Gault, 1990; Chakmouradian et al, 2007; Yakovleva et al, 2010).

Кроме находок эрдита, койотита и орикита в 80-тые годы были открыты ещё два новых Na-содержащих сульфида – **касвелсильверит** – NaCrS_2 (Akihiko Okada and Klaus Keil, 1982) и **чвилеваит** (Качаловская и др., 1988). Касвелсильверит - щелочной сульфид, распространённый в метеоритах. Он описан в хондритовом метеорите Yamato 691 в Антарктике (Brearley & Jones, 1998; Ikeda, 1988; El Goresy et al, 1988); в энстатитовом метеорите Парза, Индия (Nehru et al, 1984), в Китае (Lin & El Goresy, 2002; Quirico et al, 2011). Касвелсильверит известен в метеоритах Norton County, Канзас, США (Mittlefehldt et al, 1998; Keil, 2010; Семенов и др., 2010) и Pena Blanca Spring, Техас (Fahey et al, 1995).

В 1985 году открыт ещё один сульфид натрия и хрома шолхорнит - $\text{Na}_{0,3} \text{CrS}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Okada & et al, 1985). Позже минерал описан в Кайдун метеорите, Йемен (Zolensky et al, 1996; Ivanov et al, 2003). Кроме того, обнаружен в метеорите Yamato 691 в Антарктике (Brearley & Jones, 1998), метеоритах США Norton County, Канзас (Mittlefehldt et al, 1998; Keil, 2010) и Pena Blanca Spring, Техас (Fahey et al, 1995). Существует мнение, что натриевый сульфид шолхорнит возникает в результате выветривания касвелсильверита.

Чвилеваит – $\text{Na}(\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zn})_2 \text{S}_4$ (Качаловская и др., 1988) обнаружен в сульфидной руде Pb-Zn Акатуевского месторождения в Восточном Забайкалье. Пока – это единственная находка сульфида с

натрием в рудном месторождении. Ещё один редкий калиевый сульфид ванадия **колимаит** – K_3VS_4 , встречен на вулкане Колима, Мексика (Ostrooumov et al, 2008; Ostrooumov, 2011). Интересно, что на этом же вулкане впервые открыт самородный ванадий (Ostrooumov & Taran, 2016).

Подводя итоги историческому обзору открытий сульфидов щелочных металлов, новых находок известных ранее минералов этой группы и их аналогов, можно сделать следующие выводы. В числе открытых новых минералов появились Cs, Rb, Fe-содержащий сульфид - паутовит, K,V-содержащий сульфид - колимаит. Расширился список Na-содержащих сульфидов, в том числе с хромом – касвелсильверит и шолхорнит. K-, Na- сульфиды распространены относительно широко, особенно в метеоритах. Самый распространённый калиевый сульфид - джерфишерит разного химического состава является типоморфным минералом в метеоритах, в высокощелочных породах, кимберлитах, в высокотемпературных метаморфических обстановках, в рудах медно-никелевых месторождений.

В историческом обзоре использовалась американская база по минералогии <http://www.mindat.org/>, Эта база позволила составить обобщённую таблицу источников по этой группе минералов (табл. 1). К сожалению, база не приводит химический состав минералов, даёт только их формулы. Химический состав сульфидов часто меняется в зависимости от геологических и физико-химических условий образования. Этот пробел восполним в следующих разделах по результатам личных исследований и по литературным данным.

Таблица 1. История изучения K, Na - сульфидов и их аналогов

МИНЕРАЛ	1963 - 1980	1981- 1990	1991- 2000	2001- 2017
Джерфишерит - $K_6(Fe,Cu,Ni)_{24}S_{26}Cl$	Рамдор, 1963; Fuchs, 1966; Генкин, 1969;	Evans, 1981; Еремеев, 1982; Dobrovolskaya, 1982;	Lin, 1991; Kogarko, 1991;	Pascal, 2001; Лисицин, 2001; Пангина, 2001;
Li-джерфишерит- $K_6LiFe_{24}S_{26}Cl$	El Goresy, 1971; Соколова, 1971; Конев, 1972; Добровольская, 1975; Добровольская, 1975;	Dobrovolskaya, 1982; Dobrovolskaya, 1986; Специус, 1987; ElGoresy, 1988;	Добровольская, 1992; Dobrovolskaya, 1994; Кислов, 1994; Clarke, 1994; Dawson, 1995; Dobrovolskaya, 1996;	Лисицин, 2002; Lin, 2002; Хомяков, 2002; Шарыгин,, 2003; Хомяков, 2003; Zolensky, 2003; Keshav, 2005; Rosenshein, 2006;

	Дмитриева, 1975; Дмитриева, 1977; Тани, 1977; Riley, 1978; Ифантопуло, 1978; Гаранин, 1978; Karup-Moller, 1978; Добровольская, 1979; Хомяков, Добровольская, 1979; Czamanske, 1979; Тихоненкова, 1979; Kracher, 1979; Буланова, 1980; Добровольская, 1980; Балабонин, 1980;		Соловова, 1996; Barkov, 1997; Daltry, 1997; Jamtveit В., 1997; Stoppa, 1997; Lin, 1998; Korobeinikov, 1998; Stalder, 1998; Kracher, 1998; Takechi, 1999; Takechi, 2000;	Zaccarini, 2007; Sharygin V. 2007; Служеникии, 2007; Sharygin V. 2008; Шарыгин, 2011; Шарыгин И., 2012; Шарыгин В., 2012; Пеков, 2013; Когарко, 2013; Гаранин, 2014; Шарыгин В., 2016; Abersteiner, 2018; Abersteiner, 2019
Овенсит - (Ba,Pb) ₆ (Cu,Fe,Ni) ₂₅ S ₂₇			Laflamme, 1995; Szymanski, 1995;	Служеникин, 2007; Шарыгин, 2012 Galuskina, 2017
Зохарит - (Ba,K) ₆ (Fe,Cu,Ni) ₂₅ S ₂₇				
Талфенисит - Pb ₆ (Fe,Ni,Cu) ₂₅ S ₂₆ Cl	Рудашевский, 1979;		Barkov, 1997; Pekov, 1998;	
Расвумит KFe ₂ S ₃ ; KCu ₂ S ₃	Соколова, 1970; Czamanske, 1979; Clark, 1980; BROWN, 1980;	Ифантопуло 1983	Jamtveit, 1997; Jago, 1999;	Лисицын, 2002; Mitchell, 2004; Пеков, 2005; Шарыгин В., 2007; Шарыгин, 2007; Chakhmouradian, 2007; Kogarko, 2007;. Sogokhtina, 2010, Пеков, 2013; Roth, 2015; Osadchii, 2018
TlFe ₂ S ₃ - пикотпаулит - аналог расвумиту и паутовиту				
Mn, F- расвумит				
Rb, Cs - расвумит				

Паутовит- CsFe_2S_3				Рекор, 2005;
Мурунскит- $\text{K}_2(\text{Cu,Fe})_4\text{S}_4$ Тl- мурунскит- Талкусит- $\text{Tl}_2(\text{Cu,Fe})_4\text{S}_4$ К- талкусит $\text{Na}_2\text{Cu}_3\text{VS}_4$ – синтез		Добровольская, 1981	Хомяков, 1990; Мујиса, 1996;	Yakovenchuk, 2005; Chakhmouradian, 2007; Пеков, 2007; Пеков, 2008; Пеков, 2009;
Бартонит $\text{K}_6\text{Fe}_{20}\text{S}_{26}$			Stoppa, 1997;	Пеков, 2003; Yakovenchuk, 2003; Азарова, 2006; Friis, 2016;
Хлорбартонит $\text{K}_6\text{Fe}_{24}\text{S}_{26}(\text{Cl,S})$		Czamanske, 1981;	Stoppa, 1997	Yakovenchuk, 2003; Рекор, 2005; Азарова, 2006; Kogarko, 2007; Sorokhtina 2010; Haapala, 2011; Пеков, 2013; Andersen, 2014; Friis, 2016;
Эрдит $\text{NaFeS}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Czamanske, 1979; Хомяков, 1979; Czamanske, 1980; Konnert, Evans, 1980	Хомяков, 1982;	Horvath, 1990; Horvath, 1998;	Хомяков, 2003; Chakhmouradian, 2007; Yakovleva, 2010;
Койотит $\text{NaFe}_3\text{S}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		Erd, Czamanske 1981; Erd, Czamanske 1983;		Пеков, 2007
Ориkit - $2\text{CuFeS}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$		Erd, Czamanske, 1981; Erd, Czamanske, 1983;		Пеков, 2010 Пеков, 2013;
Касвелсильверит NaCrS_2		Akihiko, 1982; Nehru, 1984; Ikeda, 1988;	Fahey, 1995; Brearley, 1998; Mittlefehldt,	Lin, 2002; Keshav, 2005; Keil, 2010;

thioferrite $KFeS_2$	El Gorse, 1998; 1988;	Семененко, 2010; Quirico, 2011; Rubin, 2015;
Шолхорнит- $Na_{0.3}CrS_2 \cdot H_2O$	Okada, 1985; Zolensky, 1996	Ivanov, 2000; Ivanov, 2003; Zolensky, 2008; Семененко, 2010;
Чвилевалит- $Na(Cu,Fe,Zn)_2S_4$	Качаловская 1988;	Рекон, 1998
Колимаит- K_3VS_4		Ostrooumov, 2008, 2009, 2011

Примечание: в таблице даны ссылки на первых авторов статей. Полностью авторы указаны в списке литературы

Сульфиды щелочных металлов в высокощелочных породах

Массивы щелочных пород представляют большой интерес, так как именно в этих породах, независимо от их географического расположения, были найдены разнообразные по составу сульфиды, содержащие щелочные металлы. В этих породах и их пегматитах К, Na сульфиды наиболее распространены, среди сульфидов щелочных металлов открыты новые минералы. Рассмотрим особенности сульфидной минерализации на примере двух известных щелочных массивов на Кольском полуострове и в Сибири, а также используя некоторые литературные данные.

Хибинский массив

Хибинский щелочной массив на Кольском полуострове (Россия), является самым крупным в мире массивом нефелиновых сиенитов фойяитового ряда. В строении этого уникального массива кроме нефелиновых сиенитов участвуют пойкилитовые сиениты, породы мельтейгит-уртитовой серии, с которыми пространственно связаны апатитовые месторождения и многочисленные жильные образования. Хибинский массив – кладезь минералов самых разных групп и классов.

В щелочных породах, пегматитах, гидротермальных образованиях известны разные сульфиды, но распространение их невелико и встречаются они в виде небольших скоплений или отдельных выделений (Минералы Хибинского массива, Т.2, 1978). Среди рудных минералов установлены сульфиды железа – пирит, пирротин, троилит, макинавит, сульфиды меди - халькопирит, кубанит, халькозин, в виде включений встречались сфалерит, галенит, кобальт-пентландит, марказит, редко молибденит. При изучении сульфидов наибольший интерес вызвали необычные минералы, как оказалось, содержащие калий. К ним относятся сульфиды щелочных металлов: джерфшерит, расвумит, K, Na пластинчатый сульфид, сульфиды А и Б, содержащие K, Na, Cu, Fe в разных количественных соотношениях. Краткое описание нахождения сульфидов щелочных металлов приводится на основании личных данных. В конце раздела указаны новые данные разных лет других исследователей.

Джерфшерит $K_6(Fe,Cu)_{24}S_{26}Cl$. Изучение необычных сульфидов началось, как отмечалось выше, с уникального образца А.Н. Лабунцова (коллекция сбора 1930 г.), сохранённого М.Н. Соколовой. На этикетке автора было написано «условно борнит». Однако в полированном шлифе сульфид по оптическим свойствам не отвечал борниту. Пришлось обратиться к замечательному труду о рудных минералах П. Рамдора (Ramdohr, 1963) и сравнить неизвестный минерал с минералом, описанным П. Рамдором и названным им «минералом С» (лат.). Получив результаты традиционного химического анализа, поняли, что образец А.Н. Лабунцова соответствует по оптическим свойствам и химическому составу рудному минералу в метеоритах и представлен необычным калийсодержащим сульфидом. Различия заключались в содержании меди и хлора. Позже мы подтвердили химический состав джерфшерита с помощью микросзонда. Но калий в сульфидах вызывал некоторое сомнение. К сожалению, мы не знали, что параллельно с нами с этой проблемой столкнулся и А.Д. Генкин, который изучал необычный калиевый сульфид в талнахских рудах. Однако при знакомстве с работами известного учёного - В.М. Гольдшмидта (Goldschmidt et al, 1933), который, изучая геохимию щелочных металлов в магматических породах, в морской воде и осадках, определил щелочные металлы и в

сульфидах, мы были уверены, что найден калиевый сульфид. Изучение было продолжено.

К этому времени появились статьи (Fuchs, 1966; Генкин и др., 1969). Мы не сомневались, что у нас вторая находка джерфшерита (Соколова и др., 1971).

В Хибинском массиве минерал широко распространён в районе апатитовых месторождений, но в небольших количествах. Особенно типичен он для массивных уртитов и их пегматитов, встречается в пегматитах из ричесорритов, апатит-нефелиновых пород и мельтейгитов. В пегматитах джерфшерит наблюдался в виде включений в породообразующих минералах: в калиевом полевоом шпате, нефелине, пироксене.

В пегматите массивных уртитов горы Юкспор (обр. А.Н.Лабунцова) джерфшерит образует округлые и неправильной формы выделения (до 5 мм) в тонковолокнистом астрофиллите, заместившем энигматит. Реже встречается джерфшерит в апатит-нефелиновых породах. На месторождении Апатитовый цирк наблюдались джерфшерит-пирротиновые агрегаты, выполнявшие мелкие трещинки и межзерновые пространства в апатитовых агрегатах (рис. 3).

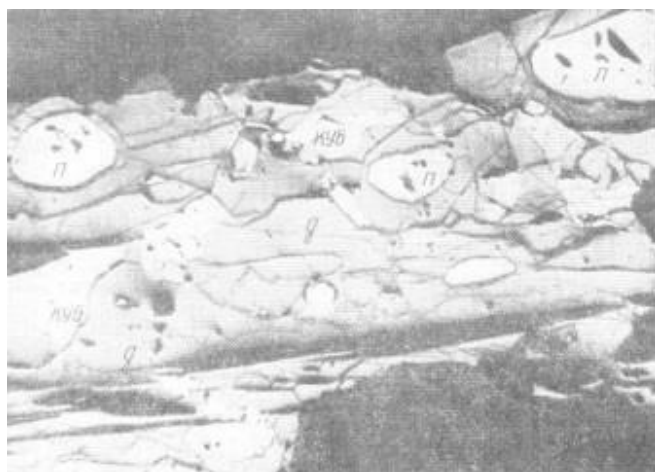


Рис. 3. Реликты пирротина округлой и овальной формы (светлое) и кубанита в джерфшерите (серое). Тёмное – пироксен. Полированный шлиф. Увел. 90. Часто джерфшерит образует каймы вокруг пирротина

В высокощелочных пегматитах горы Коашва джерфшерит обнаружен в ассоциации с кристаллами натрофосфата и галенита в небольшой пустотке в виллиомит-содалитовом ядре (Лисицин и др., 2002). Ранее калиевый сульфид был описан в пегматитах В.Н. Яковенчуком с соавторами (Яковенчук и др., 1999).

При изучении других хибинских образцов оказалось, что джерфишерит встречается довольно часто. О находках и распространённости джерфишерита в щелочных породах и пегматитах Хибинского массива отмечалось в ряде публикаций (Соколова и др., 1971; Добровольская, Соколова, 1978). Позже в разные годы это подтвердили и другие исследователи, изучавшие минералогию Хибинского массива (Ифантопуло, 1978; Тихоненкова, 1979; Хомяков и др., 2003; Yakovenchuk et al, 2003; Пеков, 2005; 2006; Азарова и др., 2006;).

Расвумит KFe_2S_3 . В ассоциации с джерфишеритом часто встречается расвумит, изучение этих минералов проводилось одновременно. Расвумит принят комиссией по новым минералам и опубликован (Соколова и др., 1970). Калиевый сульфид железа (Рис. 4) обнаружен в полированных шлифах месторождений Расвумчорр и Кукисвумчорр. Минерал назван по месту находок наиболее крупных кристаллов.

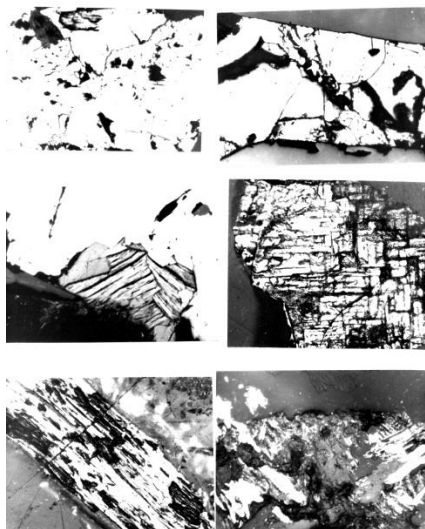


Рис. 4. Расвумит в сростаниях с джерфишеритом и пластинчатый К-сульфид

Расвумит совместно с джерфишеритом распространён в пегматитах различных комплексов пород апатитовых месторождений. Встречается обычно в виде мелких игольчатых кристаллов и зерен размером до 1 мм среди калиевого полевого шпата, пироксена и нефелина. Наиболее крупные выделения (8 x 15 мм) встретились в пегматитах массивных уртитов и рисчорритов на месторождении Расвумчорр. Большое количество игольчатых кристаллов и их сростков обнаружено в высокощелочных пегматитах горы Коашва, в которых расвумит встречается в гнёздах содалита (Лисицин и др., 2002).

Бартонит $K_6Fe_{20}S_{26}S$. Бартонит – сульфид калия и железа описан как новый минерал из меланократовых щелочных пород диатремы Койот Пик, Калифорния, США (Czamanske et al., 1981). Минерал был найден в ассоциации с пирротинном, пиритом, флогопитом, шорломитом, эгирином, нефелином, содалитом и натролитом. Иногда в ассоциации участвовали джерфишерит, расвумит, эрдит, сфалерит, лёллинит и магнетит. Бартонит в Хибинском массиве описан в статье (Азарова и др., 2006), в которой рассматривалось структурное и генетическое родство джерфишерита и бартонита. Среди калиевых сульфидов в Хибинском массиве, гора Коашва, был найден бартонит с содержанием хлора и представлен как новый минерал **хлорбартонит $K_6Fe_{24}S_{26}(Cl,S)$** (Yakovenchuk et al, 2003).

Изученные, но не названные сульфиды, содержащие калий и натрий.

Среди джерфишерит-расвумитовых сростаний из пегматитов ричесорритов горы Кукисвумчорр и массивных уртитов месторождения Расвумчорр был обнаружен необычный минерал пластинчатой формы с решётчатой текстурой (Рис. 5, 6). Предварительно сульфид был назван «минералом *a*» (Соколова и др., 1970). Этот сульфид был установлен также в ийолит-уртитовых пегматитах, вскрытых скважинами в районе гор Лявочорр, Партомчорр, Коашва. Результаты исследования показали, что пластинчатый К-содержащий сульфид меди и железа отличается от известных минералов (Добровольская и др., 1977). Пластинчатый сульфид образует мелкие зёрна, приуроченные к трещинкам в полево шпате и эгирин-диопсиде, к границам выделений расвумита и джерфишерита, что указывает на его более позднее образование. Цвет минерала – тёмно-серый до чёрного с бронзовым оттенком, блеск полуметаллический, типична побежалость, придающая некоторое сходство со слабо окисленным пирротинном. Пластинчатые выделения хрупкие и значительно мягче джерфишерита. В отражённом свете цвет минерала – синевато-желтовато-серый с оранжевым или зеленоватым оттенком. Двухотражение заметное, анизотропия сильная с цветным оттенком в синевато-желтовато-оранжевых тонах. Характерная штриховка отражает, по-видимому, хорошо развитую спайность. Некоторые выделения сульфида имеют сложное решетчатое строение типа пластинчатых структур распада халькопирита в борните.

Исследования пластинчатого сульфида с помощью микрозонда показали, что пластинки представляют сложные сростания минералов разного состава. Надёжные данные о составе были получены только для главной фазы, имеющей халькопиритоподобную структуру. Установлено, что отношения главных компонентов этой фазы $Fe : Cu : S = 1 : 2 : 3$. Содержание К в ней не превышает 0,6 %.

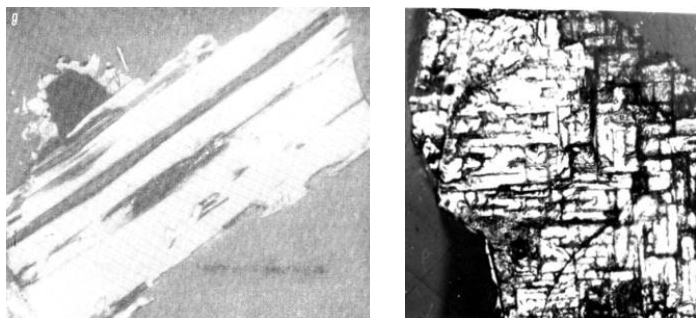
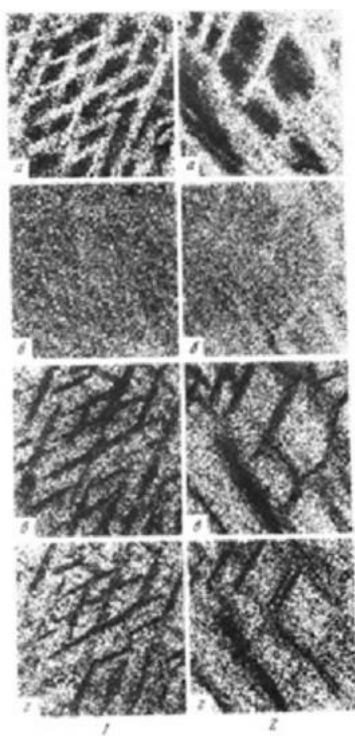


Рис.5. Расвумит (а) и пластинчатый сульфид (б) в ийолит-уртитовых пегматитах. Полированные шлифы. увел. 90

На основании рентгенометрических анализов главной фазе приписана формула Cu_2FeS_3 . Возможно, данная фаза представляет новый минеральный вид, поскольку среди сульфидов меди и железа такое соединение пока неизвестно. В пластинчатой фазе содержатся второстепенные калий-содержащие фазы размером десятые доли микрона. Соотношения в них основных элементов $K : Fe : Cu : S$, близкое к $1 : 4 : 4 : 4$ и $1 : 3 : 5 : 7$. По-видимому, в этих фазах присутствует кислород или гидроксильная группа.



Изучение площадного распределения главных элементов в участках сульфида с чётким решётчатым строением (Рис. 6) выявило, что калий приурочен к фазе, образующей решётку, медь содержится в главной фазе и распределение её равномерное, распределение железа также равномерное

Рис. 6. Растровые картины распределения К, Fe, Cu, S (а – г) в двух участках (1 и 2: 60 x 60 мкм) с решётчатыми сростаниями сульфида меди и железа с К-содержащими фазами.

К.С. М.Г. Дибровская, М.Н. Сиволов, А.И. Цинка, Н.И. Орловский

Различие содержания железа в основной и решётчатой фазах незначительно. Сера равномерно распределена в основной фазе, в решётках узкие центральные зонки не содержат серы. Н.И. Органова (Органова и др., 1983) расшифровала сочетания халькопиритоподобной и сфалеритоподобной фаз в сложной структуре пластинчатого калийсодержащего сульфида.

Сходными с пластинчатым сульфидом явились находки в Хибинском массиве двух необычных по составу и свойствам минералов с формулами $K(Cu,Fe)_8S_8OH \cdot nH_2O$ и $Na(Cu,Fe)_8S_8OH \cdot nH_2O$ (Хомяков и др., 2003). Эти минералы в данной работе условно обозначены как “сульфид К” (обр. 3465) и “сульфид Na” (обр.3529). Оба сульфида обнаружены в юго-восточной части массива (район горы Коашва) в крупном пегматитовом теле ультраагпаитового типа, вскрытом глубоким карьером в ийолит-уртитях на контакте последних с апатит-нефелиновыми рудами. Описываемые сульфиды калия и натрия обнаружены в отвале свежевскрытых пород карьера существенно виллиомитового состава. Последние образуют солевое ядро верхней половины пегматитового тела на протяжении нескольких десятков метров по падению. Сульфиды макроскопически и под биноклем практически неразличимы. Они представлены плохо ограненными выделениями таблитчатой формы, размером до 0,3-0,5 и 3-5 мм, легко расщепляющимися по пластинчатости на тонкие чешуйки. Цвет обоих минералов желтовато-коричневато-бронзовый.

В полированных шлифах оба сульфида сходны с ранее описанной фазой под названием “пластинчатый сульфид с халькопиритоподобной структурой” (Добровольская и др., 1977, Органова и др., 1983). В отраженном свете сульфиды сиреневато-желтого и серого цвета в зависимости от сечения зерен. Отражение у сульфидов К и Na ниже, чем у халькопирита, но выше, чем у сфалерита. В обр.3465 пластинчатый калиевый сульфид меди и железа ассоциирует с джерфишеритом, относящимся к железистой разновидности. Химический состав его (табл.2) весьма сходен с составом джерфишерита из пород и пегматитов Хибинского массива (Добровольская и др., 1987, Dobrovolskaya et al., 1986).

Химический состав был изучен на 11 зернах сульфида К (табл. 3) и 7 зернах сульфида Na (табл. 4). Аналитические данные показали, что

состав минералов непостоянен. В обр. 3465 содержание Cu и Fe в сульфиде K варьирует соответственно от 44,35 до 47,70 мас.% и от 17,22 до 19,39 мас.%. Во всех анализах присутствует калий, содержания которого близки: от 0,61 до 0,77 масс.%. Неполную сумму анализа в отдельных зернах можно объяснить либо очень небольшими их размерами, либо частичным их окислением. Именно в этих анализах отмечается пониженное содержание серы (табл. 3). Рассчитанная формула сульфида K (табл. 3, ан. 8) может быть представлена как $KCu_{3,4}Fe_{1,19}S_{2,25}$.

В обр.3465 пластинчатый калиевый сульфид меди и железа ассоциирует с джерфишеритом, относящимся к железистой разновидности. Химический состав его (табл.3) весьма сходен с составом джерфишерита из пород и пегматитов Хибинского массива (Добровольская и др., 1987, Dobrovolskaya et al., 1986).

В обр.3529 сульфид Na еще более неоднороден по составу (табл.4), чем сульфид K. Наряду с Na, содержание в меньших количествах, чем в сульфиде K (от 0,27 до 0,45 мас.%). Содержание Cu меняется от 29,76 до 38,68 мас.%, существенно варьирует и содержание S (от 23,52 до 30,32 мас.%) при практически постоянном содержании Fe (17 – 18 мас.%). Особенность сульфида Na заключается в том, что в его составе присутствует As (от 0,17 до 0,38 мас.%). Небольшие количества мышьяка обнаружены в сульфиде K и джерфишерите. Следует заметить, что в тех анализах, в которых содержания Na + K не превышают 1,5-2 мас.%, значения сумм более высокие. Вероятно, эти минеральные фазы более стабильны, сульфиды меди и железа с большим содержанием щелочных металлов подвержены разрушению и окислению, замещаются вторичными минералами и, очевидно, представляют собой серо-кислородно-водородные соединения. Непостоянство соотношений между содержаниями меди и железа в обоих минералах указывает на широкий изоморфизм этих элементов в рассматриваемой структуре. При этом в сульфиде K меди в два с лишним раза больше, чем железа, а в сульфиде Na - соотношения Cu: Fe примерно 1,8:1, т.е. при почти одном и том же количестве железа существенно меняется содержание меди в сульфидах (табл. 3, 4).

Таблица 2. Рентгеноспектральные анализы джерфишерита (обр. 3465), в мас.%

№ п/п	K	Cu	Fe	As	S	Cl	Сумма
1	9,55	5,67	47,69	Н.о.	34,25	1,42	98,60
2	9,58	5,96	47,38	0,07	33,85	1,47	98,34
3	9,41	6,34	47,17	0,04	34,02	1,53	98,56
4	9,31	9,31	44,74	0,25	33,20	1,41	98,22
5	9,54	7,37	45,99	0,14	33,84	1,44	98,42
6	9,35	5,11	48,88	0,08	33,88	1,50	98,80
7	9,24	6,92	47,29	0,18	33,62	1,52	98,80
8	9,35	10,32	43,72	Н.о.	33,36	1,49	98,24
9	9,19	9,73	44,40	0,15	33,29	1,44	98,22

Таблица 3. Рентгеноспектральные анализы пластинчатого “сульфида К” (обр.3465), в мас.%

№ п/п	K	Na	Cu	Fe	S	Сумма
1	0,76	Н.о.	44,59	18,33	31,05	94,92
2	0,75	“	44,58	17,47	32,56	95,38
3	0,75	“	44,54	17,22	28,85	91,40
4	0,69	0,13	44,82	19,39	33,65	98,74
5	0,72	Н.о.	45,10	18,44	32,60	96,99
6	0,77	0,06	44,35	18,19	32,68	96,24
7	0,77	Н.о.	45,34	18,53	32,82	97,46
8	0,73	“	47,70	17,42	33,31	99,23
9	0,61	“	45,52	18,86	33,12	98,15
10	0,68	0,07	45,50	18,74	32,44	97,40
11	0,77	Н.о.	45,56	18,58	32,14	97,18

Примечание: As определен в ан. 1, 6, 8, 10, 11 соответственно: 0,11, 0,14, 0,05, 0,04, 0,09 масс.%, Se – в ан.1, 3, 4, 5 соответственно: 0,05, 0,04, 0,06, 0,09 масс.%. Н.о. – не обнаружен.

Таблица 4. Рентгеноспектральные микроанализы “сульфида Na” (обр.3529), в мас.%

№	Na	K	Cu	Fe	As	S	Сумма
1	2,31	0,36	31,87	18,03	0,03	25,93	78,58
2	2,15	0,38	31,70	18,06	0,17	25,62	78,08
3	1,65	0,29	37,26	18,07	0,28	8,87	86,48
4	2,06	0,29	30,06	16,93	0,38	5,46	75,27
5	1,37	0,27	38,68	17,85	0,19	30,32	88,69
6	3,91	0,45	29,76	18,10	0,26	23,52	76,02
7	1,64	0,32	34,02	17,22	0,26	28,01	81,70

Примечание: в ан. 7 обнаружен Se – 0,17 масс.%, в ан. 1 и 4 присутствует Cl соответственно: 0,05 и 0,07 мас.%.

Не исключено, что щелочные элементы участвуют в составе сульфидов K и Na как изоморфные примеси, роль которых сводится к стабилизации неупорядоченной халькопиритоподобной структуры. В таком случае изученные сульфиды могли бы рассматриваться как химические разновидности одного минерального вида, общая формула которого может быть представлена в виде $(Cu_xFe_y)S \cdot (n KOH, m NaOH, q H_2O)$, где n, m, q – малые дробные числа. Разновидностями данного вида, вероятно, являются многие другие “фазы” халькопиритоподобного типа, в том числе описанный ранее “пластинчатый калийсодержащий сульфид Cu и Fe (Добровольская и др., 1977, 1979, Органова и др., 1983).

Альтернативой высказанному предположению является вероятность существования среди рассматриваемых сульфидов нескольких разных по составу минеральных видов, в каждом из которых определенный щелочной катион или его заместитель (OH, H₂O, H₃O и т.п.) доминирует в конкретной структурной позиции. Структуры этих минералов, скорее всего, будут сверхструктурами, производными от халькопирита, которые имеют кратно увеличенные параметры халькопиритовой ячейки.

Почти через 30 лет вместе с Д.В. Лисициным мы продолжили изучение рудных минералов в дифференцированных пегматитах горы Коашва. Образование сульфидной минерализации было рассмотрено в связи с формированием пегматитового комплекса горы Коашва (Лисицин и др., 2002). В процессе изучения высокощелочных пегматитов наряду с распространенными сульфидами (пирит, пирротин, галенит, сфалерит, халькопирит, кобальтин), были обнаружены джерфишерит, расвумит, а также калий-натриевые и натрий-содержащие сульфидные фазы с различным содержанием меди и железа. Некоторые из них развиваются по раннему халькопириту, другие образуют самостоятельные выделения среди минералов, характерных для этого типа пегматитов, в составе которых участвуют содалит, микроклин, виллиомит, ломоносовит, пектолит. По своим химическим составам и рентгенометрическим данным калий-натриевые и натрий-содержащие сульфидные фазы не имеют аналогов среди известных природных и искусственных соединений. Эти сульфиды встречаются в виде небольших пластин, размером не более 2-х мм или изменённых агрегативных скоплений в 2-3 мм. Микроскопическое изучение этих сульфидов показало, что некоторые из них частично окислены. Минералы отличаются и по химическому составу. Одни из них содержат только калий, другие – в разных количествах калий и натрий, третьи – лишь натрий. Главными элементами являются медь и железо в разных соотношениях. В некоторых фазах определён кислород.

Сульфиды щелочных металлов отличаются от необычного пластинчатого минерала с характерным строением, описанным выше. Два сульфида, обнаруженные в натролит-пектолитовом ядре пегматита горы Коашва изучены более детально и названы минералом А и минералом Б. Оба минерала ассоциируют с халькопиритом. Минерал А образует сростания с халькопиритом, иногда частично замещает его, минерал Б цементирует растащенные зёрна халькопирита, сечёт и замещает их (Рис. 7).

Минерал А в полированных шлифах (в отражённом свете) жёлтого цвета, иногда с сиреневым оттенком. Чётко выражена спайность по удлинению кристаллов. Двуотражение и анизотропия слабые. Цветной эффект анизотропии меняется от серовато-жёлтого до

серовато-голубоватого. В отдельных зёрнах наблюдается двойниковое строение, о чём свидетельствует разное угасание и анизотропия. Минерал – мягкий и хрупкий за счёт слоистости. Формы сульфида пластинчатые, иногда пластины изогнутые. В крупных обособлениях по минералу А развиваются халькозин и ковеллин. Все основные свойства минерала: дисперсия коэффициентов отражения, микротвёрдость, пространственная группа и другие особенности приведены в статье Д.В. Лисицина с соавторами (2002).

Минерал Б в отраженном свете по оптическим свойствам отличается от минерала А. Цвет его меняется от бронзово-жёлтого до серого, двуотражение и анизотропия сильные.

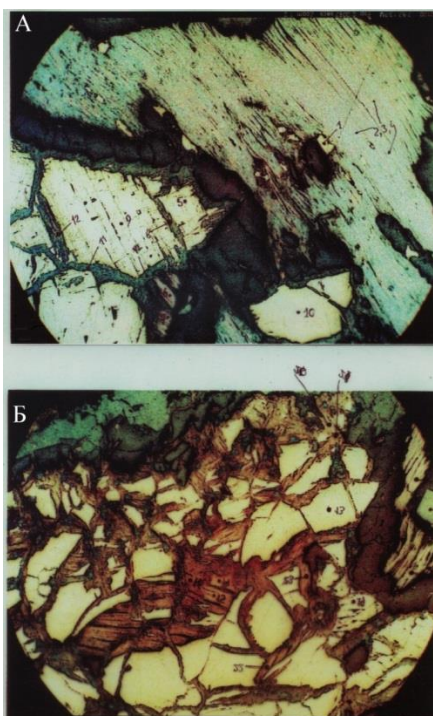


Рис. 7. Формы выделения сульфидов меди и железа (пегматит 0/1, гора Коашва. Увел. 16 (А), 160 (Б). А - поликристаллический агрегат калийсодержащего сульфида меди и железа; минерал А среди натролита и пектолита (темное); минерал Б замещает разномерные агрегаты халькопирита, выполняет трещины и развивается по границам его зерен.

Цветной эффект анизотропии проявлен в ярких тонах жёлто-оранжевого до голубого и синего в зависимости от сечения зёрен. Особенно чётко анизотропия видна в агрегатах, состоящих из разноориентированных пластин. Анализы сульфидов приведены в таблице 5.

Основные свойства минералов А и Б: дисперсия коэффициентов отражения, микротвёрдость, пространственная группа и другие, приведенные в статье Д.В. Лисицина с соавторами (2002), отличаются. Состав минеральных фаз А и Б непостоянен. В минерале А содержания Cu варьируют от 53.3 до 57.5 мас.%, Fe – от 11.7 до 14.5 мас.%. Содержание К меняется от 0.4 до 1.5 мас.%. Полученные данные говорят о том, что минерал А по химическому составу и оптическим свойствам не имеет сходства с другими К,Cu,Fe-содержащими сульфидами (Добровольская и др., 1980). Минерал Б - сульфид меди и железа с кислородом или группой ОН резко отличается по химическому составу от минерала А по содержанию меди 33.78 -

41.34 мас.% и железа 13.99 – 23.86 мас.%. Содержание К - меньше от 0.06 – до 0.39 мас.%, S – 25.50 – 33.74 мас.%. Наиболее существенны колебания рассчитанного кислорода – от 8.66 до 21.79 мас.%.

Таблица 5. Химический состав сульфидов меди и железа из пегматита 0/1 горы Коашва, мас. %

Элемент	Халькопирит						Калиевый сульфид меди и железа (А)						
	1	5	9	10	13	19	2	3	4	6	7	17	18
К	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	1.03	1.43	0.80	1.54	0.79	0.44	1.02
Fe	30.87	30.69	31.96	30.96	31.30	31.55	12.90	11.73	11.99	14.22	13.57	14.55	13.70
Cu	34.80	35.28	34.24	35.36	34.77	34.76	56.37	57.55	56.84	53.30	56.71	54.07	54.04
S	33.90	34.31	33.94	33.93	33.99	33.74	28.03	28.29	28.49	28.96	29.07	30.56	29.29
Сумма	99.57	100.28	100.14	100.25	100.06	100.05	98.33	99.00	98.12	98.20	100.14	99.62	98.05
Элемент	Сульфид меди и железа кислородсодержащий (Б)												
	8	11	12	14	15	20	21	22	23	24			
К	0.07	0.10	0.08	0.14	0.06	0.39	0.18	0.07	0.10	0.08			
Fe	21.02	15.76	15.72	23.86	22.42	20.80	23.71	20.62	21.77	13.99			
Cu	40.53	41.34	39.49	35.81	37.82	37.62	35.92	33.78	36.02	38.53			
S	27.11	28.22	27.50	31.46	30.48	33.74	30.44	28.10	28.74	25.50			
Сумма	88.73	85.42	82.79	91.27	90.78	92.55	90.25	82.57	86.63	78.10			

Сульфиды калия, натрия, меди и железа обнаружены и в других пегматитах в ассоциации с содалитом, пектолитом, ломоносовитом или в ассоциации с эгирином и микроклином, иногда в расвумит-джерфишеритовых сростках. Главные элементы в их составе – медь и железо в разных соотношениях. Содержание серы не превышает 19.15 мас.%. В одних образцах преобладает калий (до 5.17 мас.%), в других – натрий (до 2.5 мас.%). В некоторых анализах количества калия и натрия близки, соответственно 2.68 и 2.20, 2.9 и 2.78 мас.%. Для этих образцов характерны невысокие содержания серы – 4.23 – 14.50 мас.%. В ряде анализов присутствует таллий (до 0.70 мас. %). Эти данные отличаются от приведенных выше химических составов минералов А и Б.

Описанные фазы, вероятно, представляют собой минеральные смеси, возникшие в результате разложения или окисления первичных К-На сульфидов.

Чуть позже в щелочном пегматите горы Коашва был открыт и описан новый минерал хлорбартонит $K_6Fe_{24}S_{26}(Cl,S)$ (Yakovenchuk et al, 2003). Хлорбартонит обнаружен в ассоциации с джерфишеритом и расвумитом. Ранее, в статье о новом минерале бартоните (Czamanske et.al., 1981) описан хлорбартонит, как «Cl-бартонит». И.В. Пеков и А.П. Николаев (2013) в пегматитах и гидротермалитах месторождения

Коашва отмечают халькозин, галенит, сфалерит, пирротин, кобальтин, троилит, макинавит, ковеллин, молибденит, пирит, халькопирит, а также расвумит, джерфишерит, хлорбартонит, мурунскит, орикит, вильгельмрамзаит - $\text{Cu}_3\text{FeS}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Пеков и др., 2006).

Редкий минерал – мурунскит, открытый в чароитах Мурунского массива (Добровольская и др., 1980, 1981), обнаружен лишь в двух ультращелочных пегматитах на горах Кукисвумчорр (Хомяков, 1990) и Коашва (Yakovenchuk et al., 2005). И.В. Пеков и А.А. Агаханов (2007), описавшие мурунскит с высоким содержанием Тl в Ловозёрском массиве, провели (Пеков и др., 2009) изучение химического состава и структуры мурунсита на образце из месторождения Коашва, где мурунскит был обнаружен в обстановке, отличающейся от описанной в статье (YAKOVENCHUK et. al., 2005). Минерал был найден в крупном ультраагпаитовом пегматите в нижней части карьера Коашвинского месторождения, разрабатывающего апатит. Минерал в виде табличек и их сростков находился среди виллиомита, натролита, эгирина и сфалерита.

Химический состав приведен в таблице, которая отчётливо показывает отличия в содержаниях основных элементов новой находки мурунсита (Пеков и др., 2009).

Таблица 6. Химический состав мурунсита, мас. %.

Элемент	1	2	3	4	5	6	7	8
	Данные авторов	[3]	[2]	[1, 5]			[4]	
Na	0.41 (0.0-0.6)							–
K	12.57 (11.5–14.0)	11.53	17.15	14.57	16.14	15.64	16.03	8.35
Tl	0.27 (0.0–0.4)				3.07	3.15	3.44	24.31
Cu	39.13 (36.2–41.4)	31.19	42.68	44.38	40.75	44.12	43.52	29.01
Fe	16.06 (14.2–17.4)	18.32	12.31	12.07	12.28	12.40	11.62	14.58
As	–	0.12						–
S	29.21 (28.3–32.1)	29.20	28.09	28.14	28.46	27.02	27.30	23.26
Сумма	97.65	90.36	100.24*	99.16	100.70	102.37	101.91	99.51
Формульные коэффициенты, рассчитанные на $\Sigma(M + X) = 8$								
Na	0.08							
K	1.42	1.36	1.98	1.66	1.89	1.82	1.88	1.18
Tl	0.005				0.07	0.07	0.08	0.66
ΣA	1.505	1.36	1.98	1.66	1.96	1.89	1.96	1.84
Cu	2.715	2.27	3.04	3.12	2.93	3.15	3.14	2.53
Fe	1.27	1.51	1.00	0.96	1.01	1.01	0.95	1.45
ΣM	3.985	3.78	4.04	4.08	3.94	4.16	4.09	3.98
S	4.015	4.21	3.96	3.92	4.06	3.84	3.91	4.02
As	–	0.01						–
ΣX	4.015	4.22	3.96	3.92	4.06	3.84	3.91	4.02

Примечание. 1–3 – Хибинский массив; 1, 2 – гора Коашва; 3 – гора Кукисвумчорр; 4–7 – Мурунский массив; 8 – Ловозёрский массив. Прочерк – содержание компонента ниже предела обнаружения, пустая клетка – отсутствие данных, в скобках – пределы содержания по 6 анализам; * – в сумму анализа входит 0.01 мас. % Mn.

В Хибинском массиве (Азарова и др., 2006) описаны находки бартонита, образующего совместные сростания с джерфшеритом, которые в виде кайм нарастают на пирротин, халькопирит, иногда на борнит. Выделения этих сульфидов характерны для пород Центральной дуги: апатит-нефелиновых, мельтейгит-уртитов, ричесорритов и их пегматитов, а также и в лявочорритах. В лявочорритах горы Ричесорр бартонит найден в тесном сростании с Cu-джерфшеритом в каймах замещения вокруг пирротина и на контакте с титаномагнетитом. По данным авторов, сростания и соотношения сульфидов такие же, как описанные в Койот Пик (Czamanske et. al., 1981), что указывает на одновременное образование этих минералов. Авторы полагают, что бартонит и фазы, близкие к нему по составу, и ранее описывались в мельтейгит-уртитовых и их пегматитах, но как джерфшерит (Минералогия Хибинского массива, 1978; Добровольская и др., 1978, 1979). Изучая джерфшерит, бартонит и хлорбартонит в породах и пегматитах Хибинского массива, авторы рассматривают и аргументируют структурное и генетическое родство джерфшерита и бартонита, а также проблему изоморфизма в системе: джерфшерит – Cu-джерфшерит – бартонит. К этой проблеме вернёмся позже.

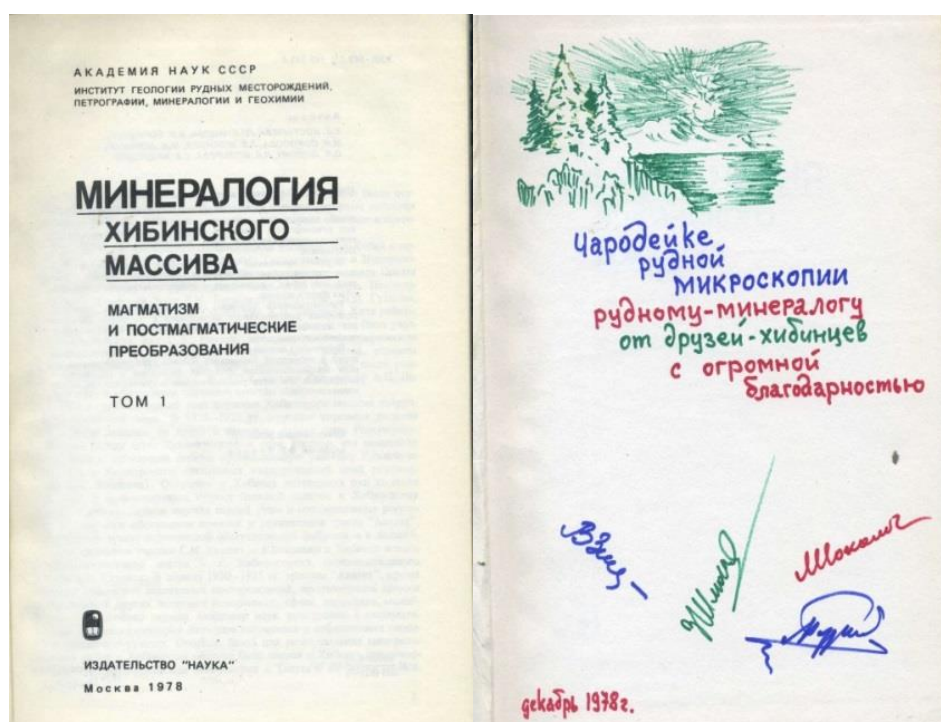
В Хибинском щелочном массиве был найден водный сульфид Fe и Cu – орикит, вторая находка в мире (Пеков и др., 2010). Орикит – водный сульфид железа и меди, открытый Р. Эрдом и Дж. Замански (Erd, Czamanske, 1983), известен в высокощелочных пегматоидах небольшой диатремы Койот Пик (Калифорния, США), сложенных в основном флогопитом, шорломитом, эгирином, содалитом, пектолитом и натролитом. Интересная особенность этих пород – уникальное разнообразие сульфидов, содержащих в качестве видообразующих компонентов щелочные металлы и/или молекулы воды: это джерфшерит, бартонит, хлорбартонит, расвумит, эрдит, койотит и орикит.

На основании электроннозондовых данных для орикита была выведена формула $\text{Na}_x\text{K}_y\text{Cu}_{0.95}\text{Fe}_{1.06}\text{S}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ($x, y < 0.03, z < 0.5$) (Erd, Czamanske, 1983), которую нередко записывают в упрощенном виде: $\text{CuFeS}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Водный сульфид Fe и Cu - орикит обнаружен на горе Коашва И.В. Пековым и А.С. Подлесным в 2007, в полостях гидротермально измененного ультращелочного пегматита, в составе которого присутствовали натролит, эгирин, астрофиллит, лоренценит,

фторапатит, флюорит, бербанкит, сфалерит, хлорбартонит, амичит, вишневит, эльпасолит и другие минералы. Орикит описан в полостях эгирин-натролитовых агрегатов, где образует пластинчатые гексагональные кристаллы (Пеков и др., 2010).

Калиевые породообразующие минералы значительно преобладают над сульфидами щелочных металлов в Хибинском и Койот Пик массивах. И.В. Пеков (Pekov, 2006) объясняет это тем, что «формально» безщелочные (согласно идеализированным формулам) орикит $\text{CuFeS}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и вильгельмрамзаит $\text{Cu}_3\text{FeS}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, обнаруженные в Койот Пик и Хибинах, содержат до 1 мас.% К и Na. На основании минералогических и кристаллохимических данных, автор показал, что водные природные сульфиды с большой долей вероятности являются продуктами изменения структурно родственных протофаз, содержащих щелочные металлы вместо молекулы воды (Pekov, 2006).

В благодарность за активное участие в изучении рудных минералов в породах и пегматитах Хибинского массива друзья подарили мне замечательный двухтомный труд «Минералогия Хибинского массива» (1978) с автографами и художественным оформлением Б.Е. Боруцкого. Для меня этот подарок – бесценный не только по содержанию, но и памятью о милых сердцу Хибинах, что описано в книге «Моя жизнь» (Добровольская, 2013).



Ловозёрский массив

Ловозёрский массив (Кольский полуостров) — один из наиболее детально изученных щелочных плутонов мира. Он находится восточнее Хибинского массива (Рис. 9 карта). Оба массива разделены Умбозером. В Ловозере работали ученые с мировыми именами: В. Рамзай, А.Е. Ферсман, А.Н. Лабунцов, Е.И. Семёнов, А.П. Хомяков, И.В. Пеков и многие другие. Лопаритовые месторождения массива относятся к супергигантским и не имеют аналогов.

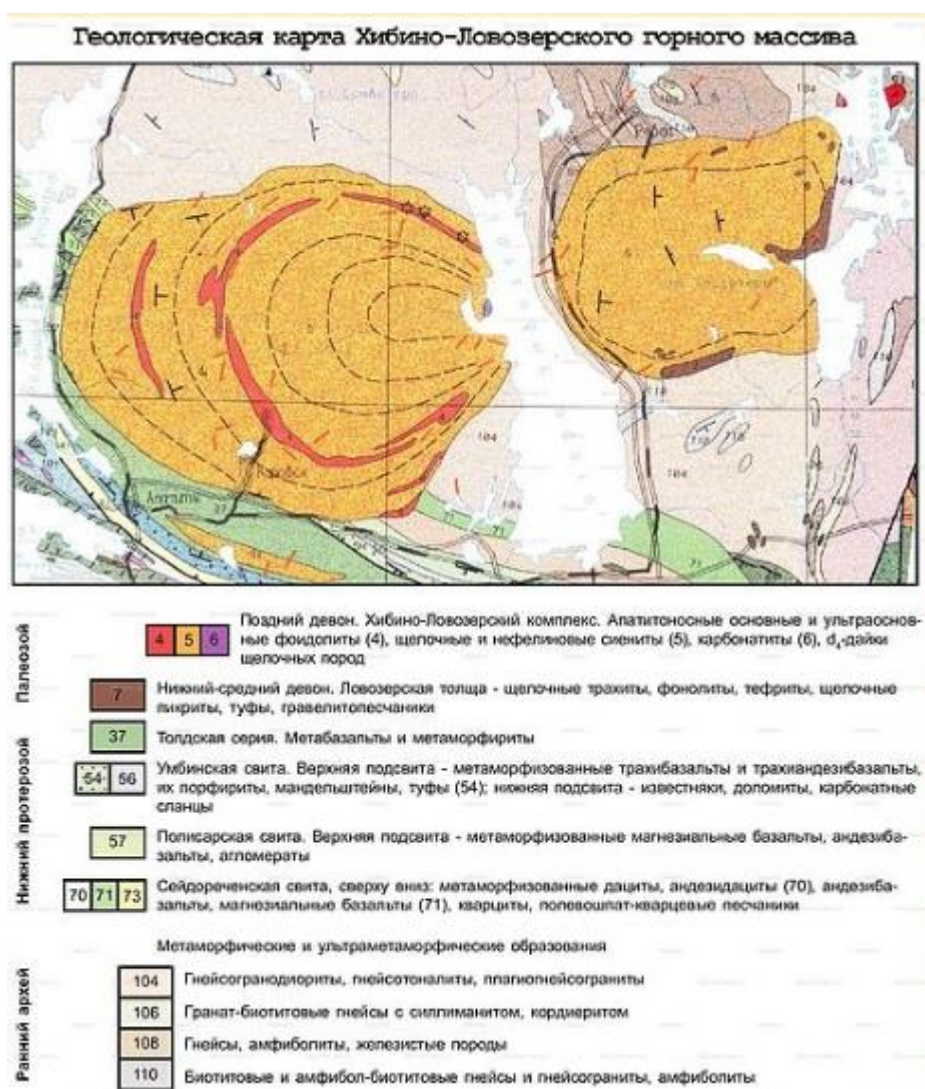


Рис. 9. Геологическая карта Источник: http://wiki.web.ru/wiki/Файл:Хибино-Ловозерский_массив.jpg

Ловозерский массив является замечательным примером щелочного магматизма и представляет собой многофазную сложную интрузию, состоящую из разнообразных щелочных пород, среди

которых преобладают агпаитовые нефелиновые сиениты. На Ловозерском массиве впервые описаны такие породы, как луавриты, уртиты, тавиты, пойкилитовые гидросодалитовые сиениты, порфириовидные ловозеритовые луавриты и др. В массиве открыто много новых минералов: мурманит, ловозерит, ломоносовит, карпинскит, келдышит, виноградовит, беловит, белянкинит, власовит и др. Изучению минералогии Ловозёрского массива посвящены крупные монографии Е.И. Семёнова (1972, 2007), А.П. Хомякова (1990, 1995), И.В. Пекова (1998, 2001) и др. В этих монографиях описаны многие новые минералы, в том числе и рудные. По данным И.В. Пекова, концентрации натрия и калия при формировании пород этого типа настолько велики, что лишь очень немногие из сотен известных здесь минералов не содержат этих элементов. Щелочные металлы входят даже в сульфиды (джерфишерит, бартонит, хлорбартонит, расвумит KFe_2S_3 , эрдит $NaFeS_2 \cdot 2H_2O$, мурунскит, паутовит и др.), что является большой редкостью для минерального царства.

Калийсодержащие сульфиды в щелочных породах Ловозёрского массива, в частности, джерфишерит описаны в статьях (Ифантопуло и др., 1978, Тихоненкова и др., 1979, Балабонин и др., 1980). Джерфишерит найден в сфен-амфиболитовых эвдиалитовых луавритах г. Кувчорр, в малиньитах г. Карнасурт и в фойяитах г. Аллуайв (Ифантопуло и др., 1978). Породобразующие минералы: нефелин, полевой шпат, эгирин, реже эвдиалит, лампрофиллит, апатит, сфен,

Расвумит в Ловозёрском массиве был найден и описан в статье (Ифантопуло и др., 1983). Минерал встречен в щелочных пегматитах в западном эндоконтакте Ловозёрской интрузии агпаитовых нефелиновых сиенитов, в горизонтах нефелиновых пород фойяитов, ювитов, луавритов. Акцессорные минералы представлены эвдиалитом, лопаритом, виллиомитом, лампрофиллитом и сульфидами.

В пегматитах горы Кедыкверпахк - рудник Карнасурт, и Палитра пегматит - был обнаружен бартонит (вторая находка в мире) (Пеков и др., 2003). По данным И.В. Пекова, бартонит встречается в ассоциации с расвумитом, джерфишеритом, эрдитом, пирротинном.

Бартонит - $K_6Fe_{20}S_{26}S$, другая формула $(K_6Fe_{24}S_{26}(Cl,S))$, весьма похожий по оптическим свойствам на джерфишерит, был

описан как новый минерал из меланократовых щелочных пород диатремы Койот Пик в округе Гумбольдт, Калифорния, США, где встречался в ассоциации с пирротинном, пиритом, флогопитом, шорломитом, эгирином, нефелином, содалитом и натролитом, а иногда также с джерфишеритом, расвумитом, эрдитом, сфалеритом, лёллинитом и магнетитом (Czamanske et al., 1981).

По структурным особенностям тетрагональный бартонит оказался родственным кубическим пентландиту $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$ и джерфишериту $\text{K}_6\text{NaFe}_{24}\text{S}_{26}\text{Cl}$ (Evans, Clark, 1981). Реальные составы калифорнийского минерала ближе всего отвечают формуле $\text{K}_6\text{Fe}_{21}\text{S}_{26}(\text{S,Cl})$. Помимо этого «нормального» бартонита в породах Койот Пик зафиксированы его аналоги с повышенным содержанием хлора, который Дж. Замански с соавторами (Czamanske et al., 1981) назвал С1-бартонитом, предложив для него идеализированную формулу $\text{K}_6\text{Fe}_{20}\text{S}_{26}(\text{S}_0.25\text{Cl}_0.75)$, и промежуточные члены с варьирующим S/Cl отношением. Аналогичный хлорсодержащий минерал был найден в Хибинском щелочном массиве и предложена формула $\text{K}_6\text{Fe}_{24}\text{S}_{26}(\text{Cl,S})$ (Yakovenchuk et al., 2003).

В Ловозерском массиве в пегматитовой жиле «Кедыкверпахк-16», вскрытой подземной выработкой в северо-западной части горы Кедыкверпахк, И.В. Пеков нашёл бартонит, практически не содержащий хлора. Бартонит встречен в виде мономинерального обособления, сложенного плотным агрегатом мелких зерен неправильной формы, который врастает в натролит у контакта с фойяитом. Интересна находка высококалиевого, и при этом практически безнатриевого, бартонита в гипернатриевых дифференциатах агпаитовых пород Ловозера. Здесь же встречался и расвумит.

В сходных с описанной жилой в пегматитах этого массива известны безводные достаточно высокотемпературные калиевые минералы, практически не содержащие натрия — расвумит, микроклин почти идеальной состава, тайниолит и иолиитионит. В то же время натриевые минералы в этом парагенезисе в подавляющем большинстве практически лишены калия, а в тех минералах, где содержатся оба этих катиона, наблюдается строгое разделение их по разным позициям структуры (например, в минералах ряда нептунит—манганнептунит). В данных образованиях распространены и литиевые минералы — это

тайниолит, полилитионит и нептуниты, реже встречаются Li-Na фосфаты — олимпит и налипоит.

В Ловозёрском массиве был найден новый Rb-Cs минерал – паутовит, аналог расвумита (Pečov & Agakhanov, 2005) и пикотпаулитита (TlFe₂S₃) (Rieck, 1993; Balic-Zunic et al., 2008), Паутовит был найден в щелочном пегматите «Палитра», г. Кедыкверпакхк, в ассоциации с ультращелочными минералами, такими как содалит, уссенгит, беловит-(Ce), эгирин, нордит-(Ce) и др. Паутовит – редкий минерал в пегматите. Химический состав паутовита: K 0.21, Rb 1.31, Cs 36.12, Tl 0.50, Fe 33.80, S 28.85, сумма 100.79 wt.%. Эмпирическая формула, основанная на сумме 6 атомов (Cs_{0.91}Rb_{0.05}K_{0.02}Tl_{0.01}) Σ 0.99Fe_{2.02}S_{2.99}. Идеальная формула CsFe₂S₃, основанная на составе: Cs 39.00, Fe 32.78, S 28.22 вес.%. В ассоциации с паутовитом отмечаются галенит, вюртцит, лёллингит, молибденит, троилит, калиевые сульфиды представлены бартонитом и хлорбартонитом.

В отличие от Хибинского, в Ловозёрском массиве, я не работала. Но я признательна Александру Петровичу Хомякову, известному минералогу, открывшему 100 новых минералов, который обратился ко мне с просьбой помочь в изучении одного непонятого сульфида, содержащего натрий. А.П. Хомяков и М.Ф. Коробицын нашли этот минерал в 1977 году в керне на горе Аллуайв. Его ксеноморфные зерна размером до 1 мм в сростании с пиритом обнаружены в пегматите в интерстициях крупных кристаллов микролина и желтого мурманита. В 70-тые годы натриевые сульфиды не были известны. Нам помог замечательный случай. В это время у нас была переписка с Г. Заманским (США) по случаю открытия калиевых сульфидов – джерфишерита и расвумита (Czamanske et al., 1979). В 1980 году в массиве Койот Пик (Калифорния, США) был обнаружен и описан новый минерал эрдит – NaFeS₂ · 2H₂O (Czamanske et. al., 1980), названный в честь Ричарда Ерда, минералога Геологической Службы США. Г. Заманский любезно прислал нам полированный шлиф с эрдитом, и мы могли сравнить наш образец с присланным. Так впервые в СССР в пегматитах Ловозёрского массива гора Аллуайв, рудник Умбозёрский был открыт натриевый сульфид – эрдит (Хомяков и др., 1979, 1982, 2003). Эрдит был обнаружен в ассоциации с джерфишеритом, расвумитом и бартонитом. Минерал имеет

красновато-медный цвет с бронзовым отливом, металлический блеск; он очень мягок (твердость 2) и легко расщепляется на тонкие волокна, подобно расвумиту.

В настоящее время эрдит известен в щелочных породах карьеров Mont Saint-Hilaire (Horváth & Gault, 1990), Demix-Vareennes и Saint-Amable, Квебек, Канада (Horváth et al., 1998).

В Ловозёрском массиве обнаружен мурунскит с высоким содержанием таллия (Пеков, Агаханов, 2007). Сульфид меди, железа и калия был открыт в чароитовых породах Мурунского массива (Добровольская и др., 1981). Позже был описан А.П.Хомяковым (1990) в ультраакпаитовых породах Хибинского массива на горе Кукисвумчорр, а также на горе Коашва (Yakovenchuk et al., 2005). Высокоталлиевая разновидность мурунсита обнаружена в ультращелочном пегматите «Палитра» на горе Кедыкверпакк. И.В. Пеков с соавторами (Пеков и др., 2009) провели детальное изучение химического состава и структуры мурунсита, содержащего более 24 мас. % Tl, на образце, найденном в карьере Коашвы (см. раздел Хибинский массив).

Ловозёрский и Хибинский массивы уникальны минералогическим богатством, в том числе и распространением сульфидов щелочных металлов. Знакомясь с этими массивами, я заметила некоторые различия в их геохимической специализации. Для Хибин типична калиевая специализация, для Ловозера – натриевая и цериевая, что определяет образование редких и мало распространенных минералов (Семёнов, 2007).

Мурунский массив

Мурунский щелочной массив находится на северо-западном крае Алданского щита. Его возраст определяется как мезозойский. Вмещающие породы представлены образованиями двух структурных этажей: фундамент Алданского щита (гнейсы, гранитогнейсы и магнетитовые кварциты архейского возраста) и платформенные породы верхнего структурного этажа (аргиллиты, песчаники, доломиты и мергели рифейского возраста). Спецификой пород массива является их ультракалиевая специализация и очень широкое развитие разнообразных метасоматитов в зонах контактов. Мурунский массив

был открыт в 50-е годы прошлого века, а в 60-е годы здесь началась Сосновская экспедиция по оценке уран-ториевых рудопроявлений. Крупных скоплений радиоактивных металлов не было найдено, но зато сотрудниками этой экспедиции были открыты два новых минерала: тинаксит в 1965 и чароит в 1978 году.

Многие исследователи изучали геологию и минералогию Мурунского массива (Рогова и др., 1978; Лазебник, 1981; Владыкин и др., 1983; Конев и др., 1996; Владыкин, 2005). По данным (Владыкин и др., 1983), Мурунский щелочной массив находится в зоне контакта докембрийского складчатого фундамента (Чарской глыбы) с полого залегающими верхнепротерозойскими кембрийскими платформенными отложениями. Основная магматическая фаза пород массива представлена ультракалиевыми, псевдолейцитовыми, нефелиновыми пироксен-биотитовыми и эгирин-полевошпатовыми сиенитами, образующими сложно переслаивающиеся тела – продукты расслоения ультращелочной магмы. Вулканические аналоги сиенитов представлены потоками лав и жерловыми фациями вулканитов.

К чароит-содержащим породам исследователи относят: калишпатовые микросиениты, существенно эгириновые породы, карбонатиты, существенно чароитовые породы, кварц-кальцитовые, кварц-эгирин-полевошпат-кальцитовые и промежуточные по составу породы, образующие крупное секущее тело в кварцевых песчаниках. Завершают формирование массива эгириниты, кварц-барит-флюоритовые и кварцевые жилы. По данным Н.В. Владыкина, чароит-карбонатитовый комплекс К-щелочных пород является уникальным образованием природы. Его уникальность складывается из нескольких составляющих. Чароитовые породы известны уже более 40 лет, но нигде в мире чароит больше не найден, даже в аксессуарных количествах. Чароитовые породы образуются в ассоциации с не менее уникальными кальцитовыми карбонатитами с кварц-кальцитовой графикой и бенстонитовыми карбонатитами, содержащими 30% Ва, 10% Sr, и 1% Th в карбонатной форме. Подобные карбонатиты известны только в Индии в К-щелочном комплексе Салам-Патти, но без чароитовых пород. Не менее уникален и сам Мурунский массив – самый крупный в мире вулcano-плутонический массив агпайтовых К-лейцитовых щелочных пород (площадь 150 км²) с уникальной дифференциацией от К-ультраосновных пород, через щелочно-

основные и средние по составу породы до щелочных гранитов (с содержаниями SiO_2 до 89%), имеющий лампроитовый тренд кристаллизации и широко проявленные процессы силикатного и силикатно-карбонатного расслоения. Возможно, все это и приводит к образованию чароитовых пород. Несмотря на то, что имеется довольно много публикаций по чароиту, многие вопросы петрологии, геохимии, минералогии и генезиса пород Мурунского комплекса остаются дискуссионными (Владыкин, 2005).

Геологические взаимоотношения пород и их текстурно-структурные особенности позволяют предположить, что чароитовые породы – это продукты длительной дифференциации ультракалийевой щелочной магмы. Главный породообразующий минерал в них – чароит (Рогова и др., 1978), содержание которого варьирует от 20 до 90 %. В меньших количествах встречаются эгирин, кварц, полевой шпат, К-арфедсонит, К-рихтерит, пектолит, канасит, кальцит, федорит, тинаксит, вадеит, сфен, эканит, стронцианит, слагающие основную массу породы или образующие вкрапленники.

Главные рудные минералы в чароитовых породах – галенит и халькоптит, в подчинённом количестве встречаются сфалерит, борнит, халькозин, идаит, дигенит, ковеллин, в единичных образцах обнаружены пентландит, пирротин, макинавит, магнетит, мурунскит, калийсодержащий талкусит, джерфишерит, паркерит, самородное железо, медь, золото и серебро, а также минералы платины и палладия (Добровольская и др., 1980а, Добровольская и др., 1981, Добровольская и др., 1982). Следует заметить, что сперрилит, фрудит, соболевскит, фазы (Pt, Pd, Cu)(Bi, Sb) и др. встречаются главным образом в изменённых образцах чароита. Рудные минералы образуют спорадическую вкрапленность, метакристаллы, зернистые и пластинчатые агрегаты среди чароита, канасита, калиевого полевого шпата и темноцветных породообразующих минералов.

Мурунский щелочной массив, как Хибинский и Ловозёрский, богат новыми минералами, в том числе и сульфидами. Однажды заместитель директора геологического института Бурятского филиала АН СССР (Улан-Удэ) Г.В. Андреев подарил мне очень красивый небольшой образец чароита в виде молоточка. В этом образце я увидела включения сульфидов. Результат их изучения показал, что этот минерал может быть новым. Узнав об этом, известные геологи В.П. Рогова, первооткрывательница чароита, и Н.В. Владыкин, изучавшие много лет щелочной комплекс Мурунского массива, привезли мне

обширную коллекцию чароитовых образцов для изучения в них сульфидной минерализации. Результат исследований был совершенно неожиданным.

В изменённых чароитах, подвергшихся калиевому метасоматозу, был обнаружен новый минерал – мурунскит, $K_2Cu_3FeS_4$ (Добровольская и др., 1980; Добровольская и др., 1981). В этих породах присутствуют калиевый полевой шпат, чароит, калиевый рихтерит, тинаксит, канасит, вадеит... (Лазебник и др., 1977; Рогова и др., 1978).

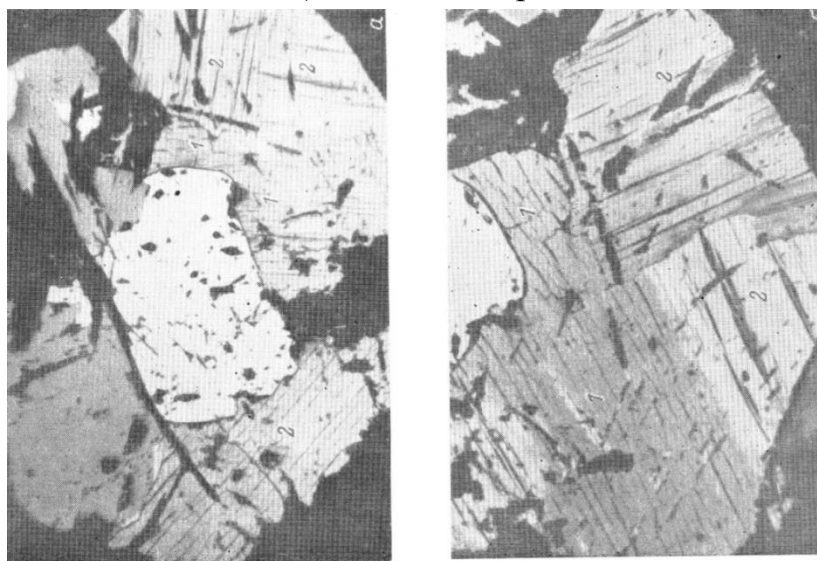


Рис. 10. Формы выделения мурунсита. Полир. шлиф.

а – тонкопластинчатые сростания мурунсита (1) с идаитом (2), в центре – зерно халькопирита. Вверху – сфалерит (серое) и галенит (белое), увел. 75. *б* – тот же участок, деталь, николи скрещены, увел. 100. Видна анизотропия идаита (2), мурунскит (1) – слабо анизотропен.

Мурунскит встречается в виде мелких зёрен, размером десятые и сотые доли микрона, иногда образует мелкозернистые агрегаты среди чароита, эгирина, полевого шпата. В отдельных образцах, кроме самостоятельных выделений, минерал образует тонкие пластинчатые сростания с другими сульфидами: идаитом, халькопиритом и калийсодержащими силикатами (Рис. 10). Он замещает породообразующие минералы, о чём свидетельствуют удлинённые формы его выделений, подчинённые морфологии зёрен чароита, реликты последнего в сульфидных агрегатах, выполнение межзерновых пространств породообразующих минералов. Важно отметить, что мурунскит встречается на границах сульфидов меди и силикатов с высоким содержанием калия.

В результате изучения сульфидов в породах Мурунского массива были обнаружены, кроме джерфишерита и мурунсита, другие минералы, содержащие калий (табл. 7). К ним относятся: Тl-мурунскит, талкусит, $K_{3+x}Cu_{3-x}FeS$, К-борнит, идаит и др. Относительно часто встречаются самородные элементы, в частности самородная медь, реже – самородное железо, серебро и золото (Добровольская, 1985).

Таблица 7. Химические анализы (мас.%) калийсодержащих сульфидов в чароитовых породах

Elements	Murunskite	Tl-murunskite	Thalcusite	$K_{3+x}Cu_{3-x}FeS$	K-bornite	Idaite
K	14,57	16,14	2,30	9,33	5,07	0,27
Na	-	-	-	-	-	-
Tl	-	3,07	42,34	-	0,10	-
Cu	44,38	40,75	26,55	48,43	54,92	52,01
Fe	12,07	12,28	7,43	12,72	12,51	15,22
Pb	-	-	0,24	-	-	-
Sb	-	-	0,23	-	-	-
As	-	-	0,53	-	-	-
Cr	-	-	0,16	0,04	0,02	0,13
Cl	-	-	-	-	0,03	-
S	28,14	28,46	18,17	28,80	29,81	31,45
Σ	99,16	100,70	97,95	99,32	102,46	99,08

Талкусит, как новый минерал, был обнаружен в медно-никелевых рудах Талнахского месторождения (Коваленкер и др., 1976). Позже был описан К-содержащий талкусит из щелочного массива Илимаусак (Коваленкер и др., 1978). В статье (Karup-Møller & Makovicky, 2001) приведены данные о находке К-талкусита в уссингит-эгириновой жиле в Nakkaalaaq, комплекс Илимаусак, Гренландия. В этом случае К-талкусит находился в ассоциации со сфалеритом и купростибитом. Кроме К-талкусита описаны халькоталлит, рохалит, содержащие калий, но минералы с $K > Tl$ в массиве не были найдены.

Талкусит и его геохимические особенности описаны в статье (Mookherjee et al., 1984). Минерал был обнаружен в рудах докембрийского полиметаллического месторождения Rajpura-Dariba. Авторы полагают, что его генезис происходил в позднюю стадию

минералообразования в связи с влиянием метаморфогенных рудных флюидов.

При изучении сульфидной минерализации в породах, содержащих чароит, оказались неожиданными находки минералов висмут-платино-палладиевой группы: сперрилит, фрудит, соболевскит, фазы, содержащие (Pt, Pd) (Bi, Sb) и др. (Рис. 9) (Добровольская и др., 1985). Составы минералов приведены в таблице 8. Следует заметить, что эта группа минералов обычно ассоциирует с пентландитом и самородным железом.

Таблица 8. Химический состав минералов платины и палладия, мас. %

Элемент	1	2	3	4	5	6
Pt	55,67	0,97	0,08	0,00	0,75	0,18
Pd	0,06	20,33	20,68	31,59	32,73	35,37
Bi	0,22	78,64	77,45	67,26	42,44	34,74
Cu	0,12	0,42	1,13	1,15	3,08	2,45
Pb	0,67	0,10	He опр.	He опр.	0,21	
As	41,17	1,27	0,14	0,14	0,31	0,75
Sb	0,13	0,00	0,00	0,00	19,01	27,13
Fe	He опр.	He опр.	0,25	0,25	He опр.	0,04
Ni	"	"	0,06	0,06	"	0,64
S	0,89	0,03	0,07	0,07	0,04	0,05
Сумма	98,93	101,76	99,91	100,61	98,90	101,38

1. $Pt_{0,98}As_{1,02}$;
2. $(Pd_{0,95}Pt_{0,02}Cu_{0,03})_{1,00}(Bi_{1,87}As_{0,08})_{1,95}$;
3. $(Pd_{0,98}Cu_{0,02})_{1,00}(Bi_{1,87}As_{0,01})_{1,88}$;
4. $(Pd_{0,92}Cu_{0,08})_{0,97}Bi_{0,99}$;
5. $(Pd_{0,84}Pt_{0,01}Cu_{0,15})_{0,98}(Bi_{0,56}Sb_{0,43})_{0,99}$;
6. $(Pd_{0,85}Cu_{0,10})_{0,95}(Bi_{0,42}Sb_{0,57})_{0,99}$.

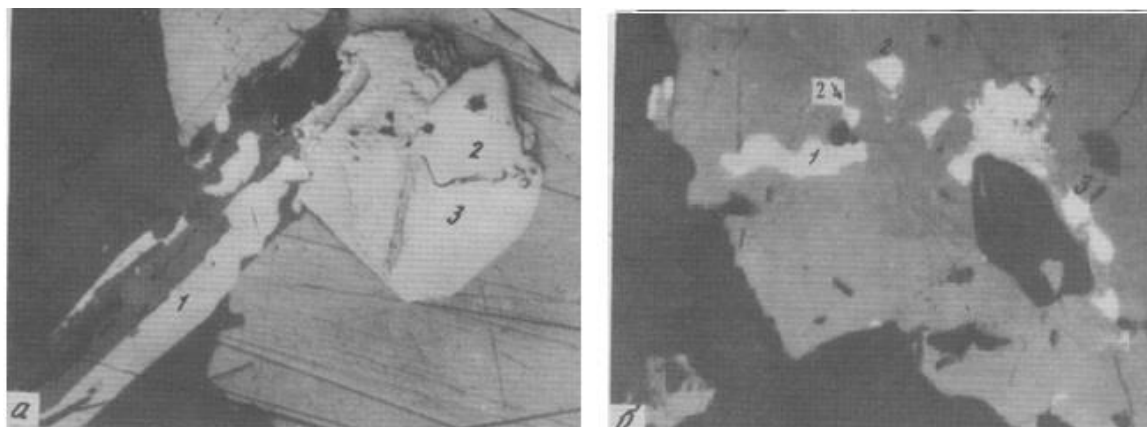


Рис.11. Формы кристаллических зерен и типы срастаний сульфидов меди и свинца и минералов Pt и Pd. Полированные шлифы, увел. 320;

a – сростание халькозина (серое) с борнитом (тёмно-серое); светло-серое – галенит с полиминеральным агрегатом, содержащим Pt, Pd, Bi, Ni, Sb, As; 1 – фрудит – зерно удлинённой формы сечёт борнит и галенит и образует сростания с халькозином; 2 – сперрилит – кристаллическое зерно кубических очертаний; 3 – светлая фаза в полиминеральном агрегате (Pd, Cu)(Bi,Sb) в сростаниях со сперрилитом, соболевскитом и фазой, содержащей Ni, Pt, As; чёрное – калиевые породообразующие минералы;
б – включения фрудита (1), сперрилита (2), паркерита (3) в борните, сростания соболевскита с фазой, содержащей Ni, Pd, Bi, Sb (4); чёрное – чароит, метакристалл в борните – канасит.

Мурунский массив и, в частности, чароититы уникальны не только удивительной минералогией, нахождением в них новых минералов, в том числе К и TL-сульфидов, но и как нетрадиционные носители металлов платиновой группы.

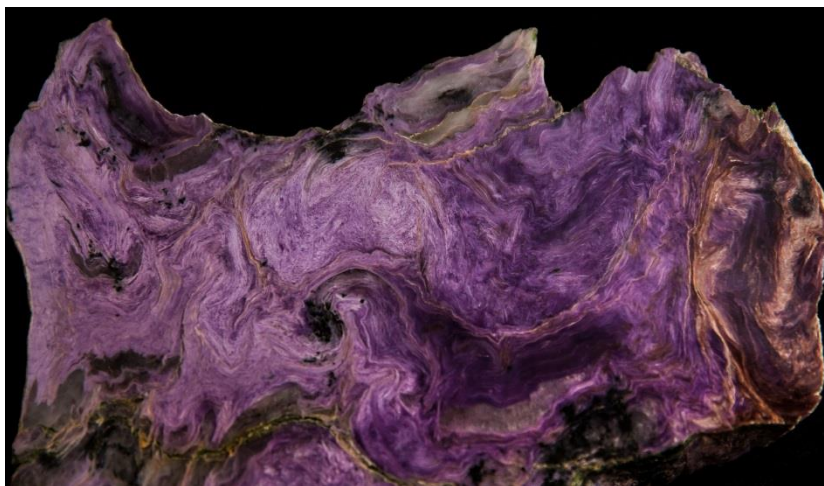


Рис. 12. Чароит – подарок от К. А. Лазебник

Калиевые сульфиды в щелочных основных и ультраосновных породах

Сульфидная минерализация в основных и ультраосновных породах проявлена незначительно. Сульфиды щелочных металлов относятся к аксессуарным минералам. Сведения о находках калиевых сульфидов встречаются редко, за исключением (Еремеев и др., 1982; Когарко, Турков, 2007; (Sorokhtina et al., 2010; Zaccarini et al., 2007), но представляют интерес, поскольку отражают масштабы проявления и особенности их образования в разных геологических условиях.

Инаглинский массив

Массив Инагли (Алданский шит, юго-восток Сибири) площадью 22 кв.км залегает в гнейсовой серии архея, местами перекрытой кембрийскими известняками. Массив имеет округлую форму и характеризуется концентрически-зональным строением. Основной объем занимает центральный шток дунитов. Периферическую зону шириной 400-100 метров слагают шонкиниты, малиньиты и пуласкиты. От вмещающих осадочных пород массив отделен кольцевой дайкой сиенит-порфиоров. В контактовых зонах массива по вмещающим архейским породам образуются фениты, а по известнякам - гранат-диопсидовые скарны. К породам Инаглинского массива приурочено знаменитое месторождение хром-диопсида.

Краткие петрографические и генетические исследования приведены из статей (Еремеев, 1977; Еремеев, Гришина, 1979; Рокосова и др., 2016). По сульфидной минерализации работы практически отсутствуют. По данным (Еремеев, 1977), Инаглинский полиформационный магматический комплекс развит в северо-западной части Центрально-Алданской провинции, на краю Олекмо-Алданского блока. Как отмечалось выше, комплекс имеет типичное кольцевое строение: в центральной части расположен шток дунитов, окружённый перидотитами, а также щелочными породами, представленными шонкинитами и щелочными сиенитами. Широко распространённые жилы пегматитов встречаются как среди щелочных пород, так и внутри штока дунитов. В состав последовательно образующейся серии щелочных пород, кроме ранних калиевых гипербазитов (флогопитовых перидотитов), входят калиевые породы основного и среднего состава. Эта серия пород включает комагматичные вулканические и плутонические ассоциации, широко распространённые на Алданском щите. Главными пороодообразующими минералами в данной серии являются калиевый полевой шпат, представленный во всех породах ортоклазом или ортоклаз-перлитом, лейцит (в интрузивных породах развиты псевдолейцитовые и эпилейцитовые агрегаты), нефелин, содержащий 15-28 % кальсилита. Часто присутствует калийсодержащий гранат – меланит (Еремеев, Гришина, 1979).

Джерфишерит был обнаружен в перидотитах внешней части штока, в северной части Инаглинского комплекса (Еремеев и др., 1982). Перидотиты, развитые во внутренней части дунитового штока, представляют собой плотные, мелкозернистые породы, состоящие из авгита и оливина, содержат флогопит, апатит и сульфиды. Среди сульфидов наиболее распространены пирит, пирротин, пентландит. Главным рудным минералом в изученных образцах является ильменит, образующий иногда кристаллы размером 0.5-1 мм. При

микроскопическом изучении полированных шлифов среди сульфидов были обнаружены мельчайшие каплевидные выделения самородных металлов - железа и меди. Вкрапленность рудных минералов, нередко в ассоциации с апатитом, приурочена, преимущественно, к пироксену. В большинстве случаев рудные минералы замещают его, иногда выполняют межзерновые пространства его и оливина. Джерфишерит встречается в виде мелких неправильной формы зерен размером в тысячные доли мм, редко до 0,04 мм. Он ассоциирует с пентландитом и ильменитом, развиваясь в краевых частях этих минералов (Рис. 13).



Рис. 13. Каймы джерфишерита (серое) по краям пентландита (белое). Среди зерна флогопита (тёмное) самостоятельные выделения джерфишерита в срастаниях с пентландитом. Крупное зерно – кристалл ильменита. Полир. шлиф. Увел. 100.

Соотношения джерфишерита с породообразующими и рудными минералами указывают на его более позднюю кристаллизацию.

Наиболее крупное зерно джерфишерита было проанализировано на рентгеновском микроанализаторе “Самеса” MS-46. Одновременно был определён химический состав пентландита, образующего срастания с джерфишеритом. Анализы джерфишерита были проведены в 7 точках. Результаты показали относительно постоянные содержания главных металлов, серы и хлора (табл. 9).

Таблица 9. Химический состав джерфишерита из Инагли и др. объектов, мас. %.

Элемент	1	2	3	4	5	6	7
Ni	14,70	15,63	21,00	0,80	3,40	–	30,50
Fe	39,60	40,16	31,80	50,70	47,24	42,05	34,30
S	33,40	32,32	35,60	30,80	33,53	33,66	32,90
Cl	1,60	1,28	1,53	1,00	0,93	1,40	–
K	8,30	8,89	9,50	8,70	9,00	8,55	–
Cu	0,38	0,44	1,70	4,20	3,88	11,80	–
Co	0,15	0,11	0,11	–	0,70	–	2,10
Na	–	–	–	0,30	0,10	0,55	–
Si	–	–	–	–	0,40	–	–
Сумма	98,13	98,85	101,24	99,50	99,38	99,61	99,80

Примечание. 1 – 6 – джерфишерит: 1 – калиевый перидотит Инаглинского комплекса (среднее из 7), 2 – кимберлитовая трубка Удачная-Восточная (Добровольская и др., 1975), 3 – брекчиевидные руды Норильска (Генкин и др., 1981), 4 – метеорит (Fuchs, 1966), 5 – скарны Тажерана (Конев и др., 1972), 6 – пегматиты уртитов, Хибинский массив (Соколова и др., 1971), 7 – пентландит - калиевый перидотит Инаглинского комплекса.

В таблице сравнивается средний химический состав джерфишерита из калиевых перидотитов с составами образцов из других объектов. Джерфишерит из пород Инаглинского комплекса относится к никель-содержащей разновидности и по химическому составу близок к минералу из кимберлитовых трубок (Добровольская и др., 1975), брекчиевидных руд Норильска (Генкин и др., 1981) и синтезированному (Горбачёв, Некрасов, 1980). В результате синтеза были получены 2 образца с содержанием Ni 13.75 и 16.47 мас.% и 1 образец с относительно высоким содержанием Cu – 11.37 мас.%. Эти данные соотносятся с составом джерфишерита в кимберлитах и отличаются от состава минерала в пегматитах уртитов.

Гулинский щёлконо-ультраосновной комплекс

Этот комплекс рассматривается по литературным данным. Массив находится в пределах Маймеча-Котуйской провинции между рек Маймеча и Котуй (Полярная Сибирь). Массив Маймеча-Котуйской провинции, площадью 1600 км², в северной краевой части Сибирского кратона является крупнейшим в мире щелочно-ультраосновным комплексом. Породы карбонатитовой серии образуют штокообразные тела в центральной части массива и занимают площадь 35 км². Установлено шесть последовательных фаз внедрения массива: 1 — дуниты, магнетитовые пироксениты (косъвиты), оливинные пироксениты и перидотиты; 2 — мелилитовые породы; 3 — мельтейгиты, малиниты и шонкиниты; нефелиниты и пикриты; якупирангиты и мельтейгиты; 4 — ийолиты и ийолит-пегматиты; 5 — нефелиновые и кварцевые сиениты; микрошонкиниты; 6 — биотит-полевошпатовые породы (Когарко и др., 2013).

Интрузивный комплекс центрального типа Кугда (Маймеча-Котуйская щелочная провинция) имеет в плане округлую форму. Среди разновозрастных групп пород преобладают форстеритовая брекчия, оливиниты, породы якупирангитовой группы и мелилитолиты. Менее

развиты ийолиты и щелочные сиениты с жилами кальцитовых пород (Егоров, 1989). Мелилитолиты образуют кольцевые дайки на контакте оливинитов и вмещающих доломитов и состоят, в качестве главных минералов, из мелилита, оливина, клинопироксена, титаномагнетита, монтичелита и перовскита. В мелилите был обнаружен джерфишерит в ассоциации с пирротинном, пентландитом и халькопиритом, представляющий (Когарко, Турков, 2007) большой интерес. В этой же ассоциации встречен джерфишерит в первичных расплавных включениях в кристаллах мелилита. В первичные расплавные включения входили: форстерит, диопсид, монтичеллит, волластонит, ларнит, титанит, флогопит, нефелин, содалит, титаномагнетит, апатит, перовскит, комбит ($\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$), сильвин, синджиарит ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), кальцит, Na-K-Ca карбонат (ньерерит), водосодержащие кальциевые карбонаты и сульфиды. В табл. 10 (Когарко, Турков, 2007) приведён

Таблица 10. Анализы джерфишерита из расплавных включений в мелилите Кугды

вс. %	1	2	3	4
Fe	34.00	42.85	41.84	36.68
Co				0.17
Ni	17.22	10.8	4.72	13.76
Cu	0.96	0.83	7.39	4.63
K	8.92	8.93	8.91	8.06
Na	0.11	0.03	0.21	0.42
Ca	0.56	0.02	0.41	0.3
S	33.9	32.69	32.7	33.82
Cl	1.37	1.35	1.37	0.09
Total	97.04	97.5	97.55	97.84

1 – 3 – отдельные зёрна джерфишерита, 4 – кайма джерфишерита на пентландите.

анализ каймы джерфишерита на пентландите, в котором также получено относительно высокое содержание Ni. Подобные количества Ni типичны для джерфишерита в ассоциациях его с пентландитом или пирротинном. Присутствие в анализах Na и Ca связано с примесями натрий-кальций-содержащих включений. Такая минеральная ассоциация включений, по данным авторов, свидетельствует о высокой щелочности и обогащённости летучими элементами исходного изолированного расплава.

В статьях (Kogarko et al. 1991; Kogarko & Zartman, 2007; Sorokhtina et al., 2010), посвящённых Маймеча-Котуйскому щелочно-ультрамафическому комплексу и карбонатитам, упоминается и расвумит в ассоциации с джерфишеритом.

Интересна находка джерфишерита в дунитах Гулинского массива (Рис. 14), подробно описанная в статье (Zaccarini et al., 2007). Авторы изучили ряд образцов из скважины, пробурившей клинопироксеновый шток в дунитах, состоящего преимущественно из флогопита и богатых магнетитом клинопироксенитов с обильными жилами и дайками карбонатита. В образце с обильным джерфишеритом присутствуют флогопит, магнетит, Ti-содержащий андрадит, пировскитовая группа минералов, апатит, кальцит, титанит, редко плагиоклаз, циркон, пирофанит и вкрапленность сульфидов.

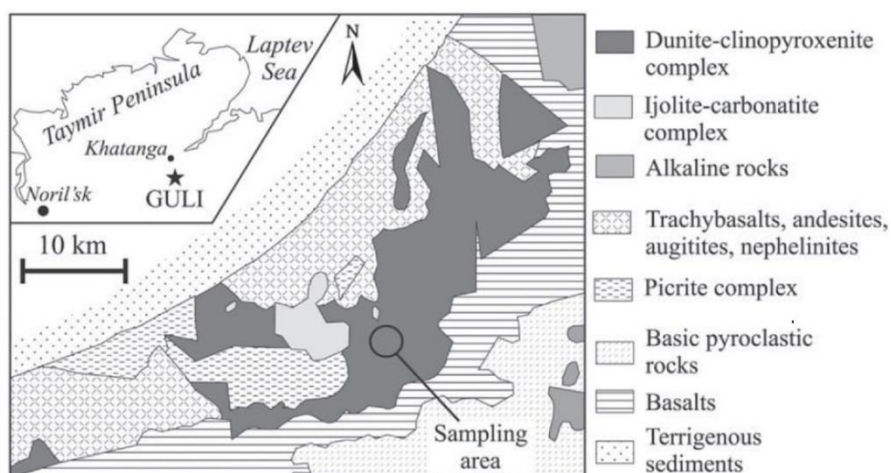


Рис. 14. Дунит-клинопироксеновый комплекс Гулинского массива (Zaccarini et al., 2007).

Джерфишерит образует сростания с пирротинном, реже с халькопиритом, иногда с галенитом, который встречается в виде включений в джерфишерите или пирротине. Текстурные соотношения сульфидов, по мнению авторов, указывают на одновременную кристаллизацию сульфидов. Авторы считают, что химический состав джерфишерита, в частности колебания в содержаниях Fe, Cu и Ni контролируются главным образом составом вмещающих пород.

Изучение химического состава 15 образцов джерфишерита показало относительно низкое содержание Ni - от 0.78 до 2.30 мас.% - или его отсутствие в пяти образцах и высокое содержание Cu в пределах 16.92 – 19.39 мас.%. Содержание Fe меняется незначительно, самое высокое - 37.88 мас.% (табл. 11).

Таблица 11 Результаты микронзондовых анализов джерфишерита из Гулинского комплекса, мас. %

	S	Fe	Cu	Ni	K	Cl	Total
d.l.	0.02	0.07	0.12	0.09	0.02	0.03	
DJ1 2 wt%	32.05	37.71	16.92	2.16	10.29	1.33	100.46
DJ1 3	31.70	37.88	17.21	1.92	9.65	1.30	99.65
DJ1 4	31.81	37.38	16.97	1.99	10.17	1.34	99.67
DJ1 5	31.46	37.47	17.03	2.18	10.02	1.39	99.56
DJ1 7	32.08	37.46	17.40	2.30	9.70	1.25	100.19
DJ2 9	31.66	37.43	17.98	0.88	9.99	1.36	99.29
DJ2 10	31.97	37.42	18.24	0.71	10.09	1.41	99.84
DJ2 11	31.73	37.57	18.32	0.78	9.92	1.30	99.62
DJ2 13	31.86	37.60	18.55	0.78	9.61	1.45	99.84
DJ3 15	31.49	37.78	18.73	b.d.l.	10.11	1.40	99.57
DJ3 16	31.74	37.51	19.05	b.d.l.	10.01	1.38	99.75
DJ3 17	31.51	37.38	18.78	b.d.l.	9.62	1.39	98.69
DJ3 18	31.34	37.57	19.07	0.16	10.00	1.39	99.54
DJ3 19	32.04	37.44	19.21	b.d.l.	9.71	1.33	99.79
DJ3 20	32.05	37.18	19.39	b.d.l.	10.03	1.35	100.04

Эти данные сопоставимы с Cu-джерфишеритом, описанным в щелочных породах Хибинского массива (Азарова и др., 2006). По мнению авторов (Zaccarini et al., 2007), особенности джерфишрита в Гули комплексе свидетельствуют о том, что минерал первичный, его кристаллизация происходила в позднюю стадию метасоматических процессов из высокощелочного расплава.

Сульфиды щелочных металлов в месторождениях

Открытие джерфишерита в рудах Талнахского месторождения (Генкин и др., 1969), а также в кимберлитах Якутии (Добровольская и др., 1975) вызвало интерес к более широкому изучению минерала в медно-никелевых рудах других месторождений и алмазных трубках. Появились обширная информация о находках джерфишерита и его аналогов в природе, а также новые экспериментальные данные.

Норильские медно-никелевые месторождения

Норильские медно-никелевые месторождения с элементами платиновой группы богаты минералами. Многие годы руды Норильского и Талнахского месторождений изучали А.Д. Генкин, В.В. Дистлер, А.А. Филимонова, В.А. Коваленкер, Т.Л. Евстигнеева. В

результате исследований были открыты новые и детально изучены редкие минералы.

Первая находка джерфишерита в СССР и в рудах медно-никелевого месторождения с ЭПГ описана в статье А.Д. Генкина с соавторами (Генкин и др., 1969). Джерфишерит встречен в ряде скважин и в горных выработках, расположенных вдоль границы талнахитовых и пирротиновых руд. Он распространён в талнахитовых рудах, между кубанитовыми и пирротиновыми разностями. В состав руд входят талнахит, халькопирит, пентландит, кубанит, иногда присутствуют валлериит, сфалерит, платиновые минералы, самородное серебро, магнетит (Генкин и др., 1969). Джерфишерит наблюдается среди всех рудных минералов. Часто он встречается по границам зёрен пентландита и кубанита, иногда наблюдаются реликты пентландита в джерфишерите, что указывает на его образование путём замещения пентландита.

Качественный анализ минерала показал содержания железа, меди, серы, небольшое количество никеля и относительно высокие содержания калия, что для сульфида было удивительным. А.Д. Генкин в статье подчёркивает, что изучение необычного минерала началось ещё до выхода статьи Л. Фукса 1966 года, в которой описан джефишерит в метеорите. Используя другие методы, А.Д. Генкин подтвердил присутствие калия в сульфиде. Количественный микрорентгеноспектральный анализ показал содержания всех элементов. Была предложена формула сульфида $K_3Cu_3(Fe,Ni)_{11}S_{14}$, которая отличалась от формулы джерфишерита в метеорите «Св. Марк» - $K_3Cu(Fe,Ni)_{12}S_{14}$ (Fuchs, 1966). Основное отличие состава джерфишерита в метеорите «Св. Марк» от талнахского заключалось в большем содержании железа и меньшем - меди. А.Д. Генкин и соавторы считали, что эти различия не столь велики, чтобы принять талнахский джерфишерит за новую разновидность, они свидетельствуют лишь о том, что джерфишерит является минералом переменного состава. Это было доказано и рентгеновскими методами и дальнейшими исследованиями.

Позже джерфишерит был описан в коллективной монографии (Генкин и др., 1981) и в статье (Дистлер и др., 1987). Изучению химического состава джерфишерита и его ассоциаций посвящена статья (Служеникин, Мохов, 2007). В этой статье описаны аналоги

джерфишерита – овенсит (Ba, Pb джерфишерит), талфенисит – Ti-содержащая разновидность, а также джерфишерит без хлора, обнаруженные в рудах Талнахского месторождения.

Овенсит – первый бариевый сульфид, найденный в природе. Кристаллизация этого необычного минерала в условиях экстремально высоких концентраций Ba (-5000 ppm) была определена также во всех минерализованных и неминерализованных литологических частях пород в пределах Quill Creek комплекса (Cabri et al. 1993), что не соответствует обычной концентрации Ba, содержащейся в породах толеитового состава (<350 ppm). Обогащение Ba, возможно, связано с присутствием барита и Ba-содержащим полевым шпатом в ультрамафических породах Quill Creek комплекса. Это может быть отнесено к существенной контаминации магмы, которая породила этот комплекс, что подтверждается изотопными значениями $\delta^{34}\text{S}$, $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ и $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$.

Кимберлитовые трубки Якутии

Алмазные месторождения Якутии привлекали постоянное внимание геологов, петрографов, минералогов. Здесь работали исследователи из многих научных лабораторий и институтов. Как отмечалось ранее, коллеги из ЦНИГРИ, изучавшие кимберлиты Якутии и алмазные трубки Мир, Удачная-Восточная, Обнажённая, Дружба, Муза и др., обратились с просьбой посмотреть образцы и описать сульфидную минерализацию. Уже в первых полированных шлифах среди сульфидов был обнаружен знакомый мне джерфишерит.

Сульфиды были изучены в ксенолитах из кимберлитовых трубок Мир (Мало-Ботуобинское поле), Удачная-Восточная (Далдынское поле), Дружба (Чомурдахское поле), Обнажённая, Муза и Второгодница (Куойское поле).

Рядом с городом Мирный, на левобережье среднего течения реки Ирель, расположен наибольший по масштабам алмазный карьер в мире, который носит название кимберлитовая трубка Мир. Трубка Удачная-Восточная - месторождение алмазов на севере Якутии - расположена в 20 километрах от полярного круга в Далдын-Алаkitском кимберлитовом поле. Примечательная особенность трубки Удачная-Восточная — присутствие в ней очень слабо изменённых

кимберлитов и глубинных ксенолитов, в том числе и алмазонасных. Трубка Обнажённая находится на правом берегу р. Куйока, в 3,5 км от места впадения ее в р. Оленек. Породы трубки прорывают доломиты туркутской свиты хорбусунской серии синия. Трубка сложена кимберлитовой брекчией с цементом двух типов: с массивной и с автолитовой текстурами. Количество ксенолитов в породе составляет 30-40%. Они представлены обломками осадочных (известняки и доломиты), метаморфических и ультраосновных пород. Характерной особенностью пород трубки является их малая степень метаморфизма. В связующей массе кимберлита оливин, ромбический и моноклинный пироксены сохранились почти в неизменном виде. Кроме этих минералов в кимберлите содержатся первичные минералы: флогопит, циркон, хромшпинелиды. Характерно, что эти минералы часто встречаются в виде сростков с оливином. Порфиновые выделения в кимберлите представлены главным образом кристаллами оливина и флогопита. Большое разнообразие глубинных включений в кимберлите трубки Обнажённая делают ее уникальным объектом для изучения строения верхней мантии. В трубке Обнажённая найдены и детально изучены ксенолиты гипербазитов - от дунитов до пироксенитов, что свидетельствует о сложном чередовании пород верхней мантии. Минеральный состав глубинных включений весьма разнообразен: оливин, моноклинный и ромбический пироксен, гранат, ильменит, флогопит, встречаются сульфиды и самородные элементы: железо, алюминий, медь, олово, свинец и др. Трубка Обнажённая - не алмазонасна.

В изученных трубках обнаружен пирротин, пентландит, халькопирит, сфалерит, кубанит, макинавит, точилинит, грейгит и валлериитоподобный минерал. В отдельных образцах встречаются самородные медь и железо. Наиболее широкое распространение из указанных минералов имеет джерфишерит, который установлен почти в каждом изученном образце (Цепин, Добровольская и др., 1972; Добровольская и др., 1975а; Добровольская и др., 1975б; Добровольская и др., 1975в; Добровольская и др., 1977а; Добровольская и др., 1977б).

Для сульфидов типичны каплевидные и неправильной формы выделения, обусловленные межзерновыми пространствами породообразующих минералов - граната и пироксена. В крупных желваках ильменита (Трубка Удачная-Восточная) сульфиды

встречаются в виде вкраплений и тонких прожилковидных скоплений. Часто вкрапления полиминеральны. В обособлениях, состоящих в основном из пирротина, халькопирита, кубанита, джерфишерит развивается по пирротину в виде кайм. Каймы джерфишерита наблюдаются и вокруг выделений пентландита (Рис. 15). Иногда джерфишерит встречается в виде самостоятельных обособлений (Рис.16).



Рис. 15. Замещение пентландита (белое) джерфишеритом (серое). Полированный шлиф Р-358, увел.165. Трубка «Удачная-Восточная». Тёмно-серое - гранат, чёрное – слюдистый минерал

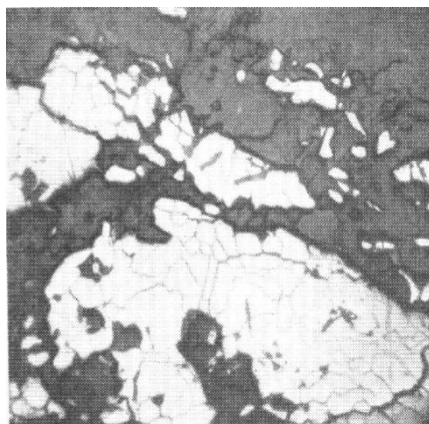


Рис. 16. Обособления джерфишерита в эклогите гранато-пироксенового состава. Полированный шлиф А-454, увел. 90. Трубка «Мир».

В единичных случаях джерфишерит образует тонкозернистые обособления, метасоматически развивающиеся по пироксенам. Относительно крупные агрегаты минерала, размером 1-2 мм, были обнаружены в глубинных ксенолитах эклогитов. Во всех случаях формы выделений джерфишерита и соотношения его с породообразующими минералами и сульфидами (пирротин и пентландитом) свидетельствуют о его более поздней кристаллизации. С

халькопиритом и валлериитоподобным сульфидом джерфишерит находится в тесных сростаниях и, по-видимому, близок к ним по времени образования.

Изучение сульфидов показало, что в кимберлитах Якутии можно выделить два типа сульфидной минерализации (Бобриевич и др., 1964). Один связан с заключительными стадиями постмагматических изменений в кимберлитах. Этот тип представлен следующими сульфидами: пирит, марказит, пирротин, миллерит, халькопирит, сфалерит, галенит в ассоциации с серпентином-серпофитом, карбонатами и другими вторичными минералами. Другой тип связан с включениями глубинных пород – гранатовых перидотитов, эклогитов (Вахрушев, Соболев, 1971) или с отдельными минералами – энстатитом, ильменитом. В породах и минералах глубинного происхождения встречаются пирротин, пентландит, халькопирит, сфалерит, макинавит, джерфишерит, точилинит (Добровольская и др., 1975). Сфалерит и халькопирит были обнаружены в ксенолите глубинного происхождения с ильменитом и флогопитом из кимберлита трубки Южная.

В различных кимберлитовых трубках был обнаружен макинавит – $(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$ или Me_{1+x}S ($\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Cr}$), с металлами в разных количествах (Добровольская и др., 1977). Ранее макинавит был описан (Вахрушев, Соболев, 1967, 1971) в глубинных и более поздних образованиях. Наиболее детально макинавит изучен нами в трубках Удачная-Западная и Чомур. В глубинных образованиях (образцы из трубки Чомур и др.) макинавит встречается в ассоциации с пирротинном, пентландитом, джерфишеритом, замещая эти сульфиды по спайности, трещинкам и образуя каймы. В отдельных образцах с ним наблюдаются валлериит и точилинит, образующие обособленные выделения в массе кимберлита.

Точилинит (сульфид-гидроксид Fe и Mg , $6\text{FeS} \cdot 5[\text{Mg}, \text{Fe}(\text{OH}_2)]$) – первая находка в кимберлитах Якутии - был обнаружен во многих образцах кимберлитов и в ксенолитах гранат-клинопироксеновых пород, а также в гранатовых и ильменитовых гипербазитах из трубок Мир», «Удачная» и «Обнажённая» (Добровольская и др., 1977). В эклогитах и ильменитовых гипербазитах трубки «Мир» точилинит представлен самостоятельными выделениями размерами 0.1 - 1.5 мм и встречается в ассоциации с пирротинном, пентландитом,

джерфишеритом, халькопиритом и валлериитоподобным минералом. Наиболее крупные его скопления (до 10 см) обнаружены в кимберлитах трубки «Удачная», где точилинит встречается в виде скоплений спутанно-волокнистых агрегатов.

Джерфишерит был описан в кимберлитовой трубке Дальней (Гаранин и др., 1978; Гаранин, 2006). Калиевые сульфиды - джерфишерит и расвумит - обнаружены в хлоридсодержащих нодулях из кимберлиов трубки Удачная-Восточная (Sharygin V.V. et al, 2007; Шарыгин В.В. и др., 2007). И.С. Шарыгин с соавторами (Шарыгин И.С. и др., 2011) описали джерфишерит в кимберлитах Куойкского поля, а также в ксенолитах деформированных перидотитов трубки Удачная-Восточная (Шарыгин И.С. и др., 2012) в связи с проблемами происхождения калиевых сульфидов в кимберлитах и их связи с кимберлитовым магматизмом.

Калиевые сульфиды в контактовых породах

Изучение джерфишерита в скарнах Тажеранского массива явилось началом исследований сульфидной минерализации в высокотемпературных контактовых породах в разных регионах: в Японии, Италии, Германии, Израиле. В результате исследований получены новые данные о минералах и аналогах джерфишерита.

Скарны Тажеранского щелочного массива

Тажеранский щелочной массив (Западное Прибайкалье) является одним из интересных минералогических объектов. Огромная роль в изучении Тажеранского массива принадлежит А.А. Коневу. Он открыл ряд новых и редких минералов, в том числе джерфишерит (Конев и др., 1972). А.А. Конев является автором монографии о контактовом метаморфизме и метасоматозе в ореоле Тажеранской щелочной интрузии (Конев, Самойлов, 1984). В этом направлении продолжила исследования А.Е. Старикова (2013): она выделила три метасоматических зоны, с которыми связана различная рудная минерализация. Каждый тип метасоматических пород характеризуется специфической акцессорной минерализацией: в магнезиальных скарнах и кальцифирах отмечается Ti-Zr минерализация (тажеранит, кальциртит, цирконолит, бадделеит); для диопсид-гроссуляровых

кальцифиров отмечается редкоземельная (алланит) и циркониевая (циркон); для щелочных метасоматитов характерна арсенидная (леллингит, вестервелдит, никелин и замещающий их арсениосидерит) и сульфидная (пирротин, троилит, пентландит, халькопирит и джерфишерит) специализация.

Сульфидная минерализация в гранат-мелилит-волластонитовых скарнах Тажеранского массива была описана (Sharygin V.V., Starikova, 2010). Использовались образцы Л.И. Паниной, собранные вместе с А.А. Коневым в 1970 году. Этот тип скарнов был хорошо задокументирован (Конев и Самойлов, 1974). Гранат-мелилит-волластонитовые скарны находятся вблизи нефелин-сиенитового тела в пределах Тажеранского щелочного массива. Сульфиды в высокотемпературных скарнах образуют округлые или неправильной формы выделения, или встречаются в виде включений в клинопироксене или Ti-андрадите. Эти включения обычно представлены троилитом или/и пирротинном. Взаимоотношения этих сульфидов указывают на более раннее образование троилита по отношению к пирротину. Кобальт-содержащий пентландит, халькопирит, джерфишерит разного состава наблюдаются в других включениях. В отдельных случаях среди сульфидов в небольших количествах присутствуют Fe, Mn-сфалерит, Fe-алабандит, NiAs- и NiSb-фазы, а также пирит.

Среди K-сульфидов в статье (Sharygin V.V., Starikova, 2010) описаны и подтверждены две разновидности джерфишерита: Cl-содержащая и без хлора. Они различаются по составу даже в одном образце горной породы. Авторы отмечают, что в джерфишерите, с хлором и без хлора, варьируют содержания Ni (2,2-16,0 мас.%), Co (0,1-1.13 мас.%) и Cu (1.1-13.8 мас.%).

В магнезиальных скарнах Йоко-Довыренского массива (Северное Прибайкалье) описан джерфишерит, содержащий Cl и F (Кислов и др., 1994). Минерал обнаружен в образце крупнозернистого шпинель-мونتichelлитового скарна, содержащего гнездообразные выделения троилита и кристаллы перовскита. В троилите отмечены зёрна джерфишерита в ассоциации с кобальтпентландитом и кобальтовым маккиनावитом.

Известны мелилит-содержащие высокотемпературные скарны в горах Апусени, Карпаты, Румыния (Pascal et al., 2001). На границе эндо-и-экзоскарнов, особенно в эндоскарнах, где происходит перекристаллизация пород с образованием грубозернистого волластонита и гроссуляра, найден джерфишерит.

Расвумит и джерфишерит (Jamtveit et al., 1997), замещающие клинопироксен, гранат, везувиан, монтичеллит, были обнаружены в карбонатных породах, претерпевших высокотемпературный контактовый метаморфизм (Oslo Rift, Южная Норвегия).

Калиевый сульфид, Mn, F-содержащий расвумит, описан в карбонатитах, претерпевших контактовый метаморфизм и метасоматизм (Jago and Gittins, 1999). В высокотемпературных контактовых геленит-спурритовых скарнах Куширо, Япония (Takechi et al., 2000) обнаружен никель-содержащий джерфишерит.

Завершая обзор географии находок сульфидов щелочных металлов, следует заметить, что эта группа минералов продолжает интересовать исследователей. Появились данные о джерфишерите в медно-никелевых месторождениях с ЭПГ (Служеникин и Мохов, 2007), скарнах Тажерана (Sharygin V.V., Starikova, 2010) и высококальциевых породах (В.В. Шарыгин, 2016). В этих объектах встречается не только джерфишерит, но и его аналоги – талфенисит (Рудашевский др., 1979), овенсит (Laflamme et al., 1995; В.В. Шарыгин, 2016а), К-Рb- и К-Ва-фазы группы джерфишерита (Шарыгин В.В., 2016б).

В 2016 году был найден новый минерал - зохарит, аналог овенсита, но с повышенным содержанием железа. Зохарит обнаружен в паралаве среди пирометаморфических пород комплекса Хатрурим, Израиль (Galuskina et al., 2017). Паралава обычно состоит из геленита, волластонита, андрадита, фторапатита, ранкинита, кирштейна. Зохарит часто образует сферические сульфидные агрегаты, в состав которых входят пентландит, пирротин, халькопирит, бартонит, рудашевскит, джерфишерит и макинавит. Кроме того, зохарит образует неправильной формы выделения по краям сульфидных агрегатов.

Минеральные ассоциации сульфидов щелочных металлов

Собственные и литературные данные по сульфидной минерализации в ультращелочных и щелочно-ультраосновных комплексах (Хибинский, Ловозёрский, Мурунский, Инаглинский, Гулинский массивы), Талнахском месторождении, в кимберлитах Якутии, в скарнах Тажерана и в других высокотемпературных контактовых породах позволили существенно расширить список не только сульфидов щелочных металлов, но и сопутствующих рудных минералов.

Хибинский и Ловозёрский массивы

Во всех случаях щелочные сульфиды - джерфишерит, бартонит, хлорбартонит, расвумит (Yakovenchuk & Rakhomovsky, 2003; Азарова и др., 2006) встречаются в составе одной и той же ассоциации, иногда в одном и том же образце и относятся к одному и тому же периоду минералообразования с признаками последовательного отложения. В Хибинском массиве перечисленные сульфиды встречаются либо в срастаниях, либо образуют самостоятельные выделения в породах разного состава и пегматитах этих пород. В ассоциациях с К, Na сульфидами участвуют троилит, пирротин, халькопирит, кубанит,

борнит, редко кобальтин. Часто джерфишерит образует каймы вокруг пирротина. В этих каймах в отдельных образцах присутствуют бартонит или хлорбартонит, иногда расвумит (Рис. 17).

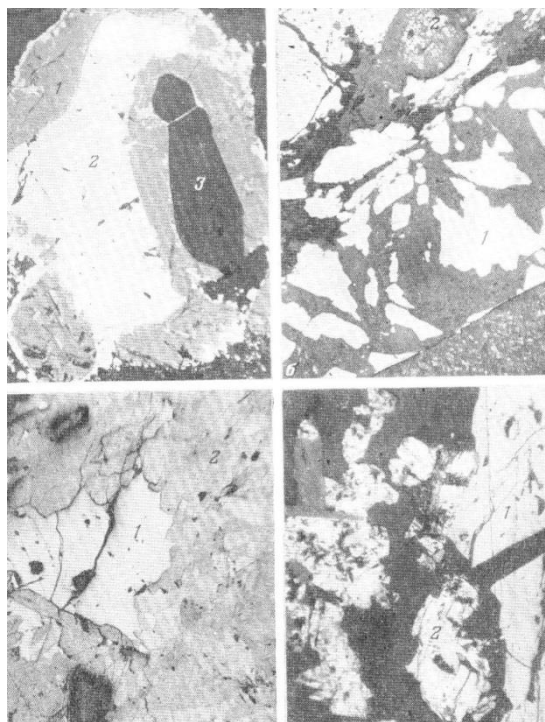


Рис. 17. Формы выделений и соотношения сульфидов расвумит-джерфишеритовой ассоциации. Полированные шлифы: а) каймы джерфишерита (1) и срастания его с халькопиритом (2) и калиевым полевым шпатом (3). Увел. 125. Месторождение Апатитовый цирк; б) срастание джерфишерита и пластинчатого сульфида меди и железа (2) с эгирин-диопсидом. Увел. 125. Месторождение Апатитовый

цирк; в) замещение джерфишерита (1) расвумитом (2). Увел. 90. Месторождение Коашва; г) скопления макинавита (1) в ассоциации с джерфишеритом (2), тёмное - нерудные минералы. Увел. 250. Месторождение Юкспор.

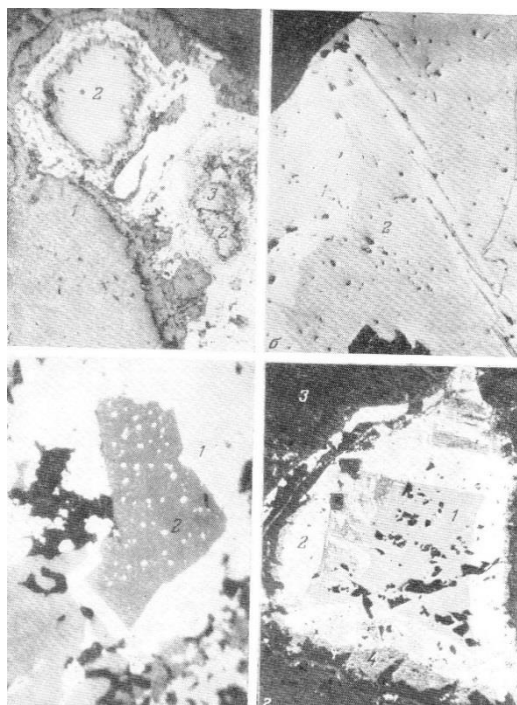


Рис. 18. Формы выделений и соотношения сульфидов халькопиритт-пирротиновой ассоциации в мельтейгит-уртитах и пегматитах. Полированные шлифы: а) кайма джерфишерита (1) вокруг пирротина (2), образующего срастания с халькопиритом (3). Месторождение Коашва; б) пластинчатые срастания халькопирита (1) и кубанита (2). Уваелю 90. Долина реки Лявойок; в) срастания халькопирита (1) и сфалерита (2) с эмульсиевидными включениями халькопирита. Серое – джерфишерит, тёмное – порообразующие минералы. Увел. 320. Долина реки Лявойок; г) выделение борнита (1) и халькопирита (2) среди нефелина (3). Кайма – джерфишерит (4). Увел. 80. Месторождение Апатитовый цирк.

В пегматитах и гидротермалитах горы Коашва, кроме выше перечисленных сульфидов, указаны халькопирит, халькозин, ковеллин, галенит, сфалерит, макинавит, молибденит, пирит, мурунскит, орикит, вильгельмрамзаит (Пеков и др., 2006а; Пеков и др., 2009б; Пеков и др., 2010в; Пеков, Николаев, 2013). Эти минералы, вероятно, следует отнести к поздней ассоциации, связанной с метасоматическими изменениями в гидротермалитовых телах.

Соотношения сульфидов в срастаниях указывают на более позднюю кристаллизацию сульфидов щелочных металлов по отношению к пирротину и халькопириту, о чём свидетельствуют развитие кайм и заполнение трещин в сульфидах железа и меди. Следует заметить, что каймы замещения джерфишеритом пирротина, халькопирита, реже борнита возникали на контактах с клинопироксеном, нефелином и эгирином. Бартонит встречается в виде разрозненных зерен среди силикатов, а также в срастаниях с джерфишеритом, образуя каймы вокруг пирротина. В ливочорритах горы Рисчорр бартонит установлен в тесном срастании с «Си-джерфишеритом» в каймах замещения вокруг пирротина и на контакте с титаномагнетитом. В мельтейгит-уртитах бартонит образует мелкие

зоны в составе псевдоморфозы джерфишерита по пирротину. Судя по соотношению этих сульфидов, они кристаллизуются, как и в породах Койот Пик, практически одновременно (Азарова и др., 2006).

В высокощелочных пегматитах горы Коашва джерфишерит обнаружен в ассоциации с кристаллами натрофосфата и галенита в небольшой пустотке в виллиомит-содалитовом ядре (Лисицин и др., 2002). Здесь же встречаются игольчатые кристаллы расвумита и их сростки, а также К-, Na-содержащие пластинчатые сульфиды, образующие мелкие зёрна, приуроченные к трещинкам в полевом шпате и эгирин-диопсиде, а также к границам выделений расвумита и джерфишерита, что указывает на их более позднее образование.

Пластинчатые минералы отличаются по химическому составу. Одни из них содержат только калий, другие – в разных количествах калий и натрия (табл. 12).

Таблица 12. Химический состав К-Na-минеральных фаз из пегматитов горы Коашва, мас. %

Элемент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Na	2.68	2.98	1.19	0.27	0.96	0.97	1.15	2.50	1.08	1.14	1.48	1.82
K	2.20	2.78	5.17	0.21	0.10	0.13	0.17	0.30	0.13	0.17	0.16	0.14
Tl	Не обн.	0.12	0.18	0.28	0.20	0.20	0.28	0.27	0.11	0.36	0.70	0.35
Fe	39.82	33.04	35.63	4.96	18.29	17.30	21.22	27.19	25.07	22.13	25.03	25.11
Cu	3.13	1.84	7.80	38.94	28.16	28.89	26.90	20.17	24.37	23.89	19.57	22.44
Mn	0.11	0.05	0.16	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.
Zn	0.05	0.12	Не обн.	»	0.11	0.04	0.01	0.10	0.04	0.00	0.05	0.11
Ni	0.06	0.06	»	0.05	0.07	Не обн.	0.05	Не обн.	0.04	0.04	0.04	Не обн.
S	4.95	6.39	19.15	9.35	4.23	4.58	14.50	4.42	4.44	9.64	9.27	6.55
Cl	0.13	Не обн.	0.64	0.04	0.09	0.14	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.
Сумма	53.24	47.42	69.91	54.24	55.23	52.34	64.30	55.00	55.43	57.36	56.42	57.60

Примечание: 1-3 – пегматит 3/3; вкрапленники в массе джерфишерита; 4-6 – пегматит 1/2: 4 – пластинчатый сульфид из полости, выполненной игольчатым эгирином и кристаллами микролина, 5, 6 – чёрный сульфид (там же); 7-12 пегматит - 2/1: чёрные зёрна из ассоциации с содалитом, пектолитом и ломоносовитом.

При описании минеральных ассоциаций встречаются трудности. Обычно приводится только перечисление минералов с участием калиевых сульфидов и их аналогов. В Ловозёрском массиве джерфишерит, с повышенным содержанием меди и никеля, обнаружен в ассоциации с магнетитом, ильменитом, халькопиритом, Mn-сфалеритом, гематитом, марказитом, редко с арсенопиритом,

кубанитом, макинавитом (Ифантопуло и др., 1978). Джерфишерит образует сростания с пирротином, редко с пиритом. В сростаниях с джерфишеритом встречен и расвумит, замещающий его (Ифантопуло и др., 1983). Авторы упоминают также присутствие валлериита и ковеллина. По всей вероятности, гематит, марказит, макинавит, валлериит, ковеллин представляют более позднюю ассоциацию, которая является продуктом изменения ранних минералов.

В ультращелочном пегматите «Палитра» (Ловозёрский массив), по данным И.В. Пекова с соавторами (Pekov et al., 2005), присутствуют широко распространённый сфалерит, галенит, вюртцит, лёллингит, молибденит, троилит, бартонит, хлорбартонит, паутовит и мурунскит. Перечисленные минералы рассматриваются как типичная гидротермальная ассоциация. Исключение, на мой взгляд, представляют троилит, бартонит и хлорбартонит, которые следует относить к более ранней ассоциации. Заметим, что в щелочном массиве Илимаусак, Гренландия, описаны бартонит, хлорбартонит, сфалерит в ассоциации с мурманитом, нефелином и натролитом (Karup-Møller S. 1978; Karup-Møller and Makovicky, 2001), их образование связано с метасоматическим процессом.

Мурунский массив

Особенности сульфидной минерализации здесь заключаются в широком развитии медных минералов, содержащих различное количество калия (Добровольская и др., 1980; Dobrovolskaya et al., 1982) и в изменении минерального состава ассоциаций. Изучение текстурно-структурных соотношений рудных минералов позволили выделить типоморфные ассоциации, отражающие в той или иной степени закономерности в развитии рудной минерализации в Мурунском щелочном массиве.

Халькопирит-пирротиновая с джерфишеритом ассоциация наблюдается в чароитах, обогащённых эгирином и другими темноцветными минералами. В ней преобладают халькопирит и пирротин, джерфишерит – в подчиненном количестве, присутствуют магнетит и макинавит как продукты изменения пирротина. Сульфиды приурочены к темноцветным минералам или отлагаются по контакту последних с чароитом.

Сфалерит-идаит-галенитовая ассоциация типична для малоизменённых чароитовых пород, содержащих метакристаллы тинаксита и эгирина. Обычно сульфиды находятся в межзерновых пространствах волокнистого чароита и замещают его. В этой же ассоциации обнаружен мурунскит (К-16%, Cu-45%) в сростании с чароитом и сульфидами меди (Добровольская и др., 1981). В одном образце наблюдалось сростание галенита с джерфишеритом.

Халькозин-борнит-дигенитовая ассоциация проявлена в чароититах, содержащих канасит. В её состав входят халькопирит, идаит, ковеллин, реже мурунскит, галенит и сфалерит. В ассоциации преобладают дигенит и борнит. Формы выделений сульфидных агрегатов мелкозернистые, сферолитовые, пластинчатые, часто в виде тонких сростаний с чароитом.

Пентландит-паркеритовая ассоциация с минералами платины и палладия: спериллит, фрудит, соболевскит, садбериит, минеральные фазы, содержащие (Pd,Cu)(Bi,Sb), соединения с Ni,Pt,As; Ni,Pd,Bi, др. Следует заметить, что минералы этой ассоциации связаны с предыдущей, о чем свидетельствуют вкрапления паркерита, спериллита, фрудита, пентландита в борните, редко – галените. Другие минералы встречаются в виде полиминеральных сростаний. Возможно, к этой ассоциации следует отнести и единичные кристаллы талкусита.

Ассоциация самородных элементов объединяет единичные вкрапления минералов в самородной форме: железо, медь, серебро, золото. Самородное железо и медь обнаружены в образцах чароититов, обогащенных темноцветными минералами, в которых развита халькопирит-пирротиновая ассоциация с джерфишеритом. Для самородного железа характерно высокое содержание марганца от 11.7 до 14.8 мас. %. Самородное золото встречается в виде единичных мелких вкраплений (тысячные доли мм) в силикатах. Размеры дендритоподобных и прожилковидных выделений самородного серебра и меди иногда достигают десятых долей миллиметра. Характерна их приуроченность к сульфидам меди, в частности к халькозину, контакту сульфидов с силикатами.

Магнетит-макинавитовая ассоциация встречена в одном из образцов с халькопирит-пирротиновыми скоплениями. Эта ассоциация наблюдается в краевых частях сульфидного обособления и, по-видимому, представляет продукты изменения пирротина. Магнетит и

макинавит образуют сростания, иногда макинавит обрастает кристаллы магнетита.

Уникальные чароитовые породы представляют интерес в связи с нахождением в них новых К- и ТЛ-сульфидов и сопутствующей ассоциации минералов, содержащих элементы платиновой группы.

Руды Норильских месторождений

В статье (Генкин и др., 1969) при описании джерфишерита в Талнахском месторождении (Норильский район) перечислен лишь минеральный состав руд, в который входят талнахит, халькопирит, пентландит, кубанит, местами присутствуют валлериит, сфалерит, платиновые минералы, самородное серебро, магнетит. Часто джерфишерит встречается по границам зёрен пентландита и кубанита, иногда наблюдаются реликты пентландита в джерфишерите, что указывает на возникновение его путём замещения пентландита.

В результате детального изучения химического состава и ассоциаций, в которых встречается джерфишерит, описаны его разновидности (Служеникин, Мохов, 2007). Среди разновидностей обнаружены джерфишерит, не содержащий хлора, таллиевый аналог – талфенисит, ранее открытый (Рудашевский и др., 1979), Ва, Pb аналог – овенсит – $(\text{Ba,Pb})_6(\text{Cu,Fe,Ni})_{25}\text{S}_{27}$, новый минерал, описанный (Laflamme et al., 1995; Szymanski, 1995) в Wellgreen Cu-Ni-Pt-Pd месторождении, Юкон, Канада.

С.Ф. Служеникин и А.В. Мохов (2007), изучая руды Норильских месторождений, показали различия в минеральном составе ассоциаций с джерфишеритом и влияние их на его химический состав.

В массивных рудах, богатых медью (кубанитовых, талнахитовых, моихукитовых), джерфишерит образует компактные, иногда кристаллические, неправильной формы зерна величиной до 1 мм. Часто встречается в сростках с минералами платиновой группы (МПГ). В пегматоидных галенит-талнахитовых и галенит-халькопиритовых рудах джерфишерит слагает мелкие (меньше 0,1 мм) выделения, в основном приуроченные к контакту зерен галенита и сульфидов железа и меди. В прожилково-вкрапленных экзоконтактовых рудах всех разновидностей содержание джерфишерита в отдельных участках может достигать значительных величин (до 50% объема сульфидов). В этих случаях он образует или

каймы вокруг вкрапленников сульфидов, отделяясь от пирротина каймами пентландита, или замещает сульфиды совместно с валлериитом, вальсовитом и пиритом. В ассоциациях без пентландита (Тальминский рудный узел) джерфишерит имеет реакционные соотношения с троилитом и гексагональным пирротинном.

Сходная ассоциация джерфишерита с минералами платиновой группы была описана (Cabri et al., 1993) в образцах из Cu-Ni-Pt-Pd месторождения Wellgreen, Юкон, Канада. В ассоциации во время изучения серии образцов из Wellgreen Cu-Ni-Pt-Pd месторождения был обнаружен овенсит. Месторождение находится в районе Клуан юго-западнее Юкона (Канада). Оно залегает в габбро-перидотитах, нижне-триасового возраста. Овенсит встречается в ассоциации с пирротинном, магнетитом, халькопиритом и пентландитом. В рудах присутствуют также пирит, кобальт-герсдорфит, арсенопирит, виоларит, хромит, ильменит, сфалерит, аргентопентландит, брейтгауптит, ковеллин, марказит, никелин, галенит, рутил, барит, гессит, Ag-Au сплавы. Перечисленные минералы, по всей вероятности, относятся к разным по времени образования ассоциациям, но авторы не раскрывают их последовательности образования.

Несмотря на то, что овенсит был отнесён к джерфишериту, он отличается от него отсутствием в его составе одновалентных металлов и хлора, столь существенных для джерфишерита (Clarke et al, 1994). В этом же месторождении был обнаружен Ва-К-сульфид, промежуточный между джерфишеритом и овенситом (Laflamme et al., 1995b).

Кимберлиты Якутии

В изученных кимберлитовых трубках Якутии джерфишерит обычно встречается в ассоциации с пирротинном, пентландитом и халькопиритом. При изучении первой находки расвумита в трубке Удачная-Восточная в уникально свежих кимберлитовых брекчиях (В.В. Шарыгин и др., 2007), авторы описывают его ассоциацию с джерфишеритом, реже расвумит встречается с другими сульфидами. В ассоциации с джерфишеритом расвумит образует каймы вокруг пирротина. В ассоциации с шортитом, который, как правило, сосредоточен в краевых частях ксенолитов, непосредственно на контакте с кимберлитом, расвумит наблюдается в виде удлинённых, иногда расщеплённых кристаллов на границе шортита и хлоридов. В

редких случаях он присутствует в виде ксеноморфных зерен в скоплениях чешуек флогопита между кристаллами шортита.

Относительно крупные агрегаты джерфишерита, размером 1-2 мм, были обнаружены в глубинных ксенолитах эклогитов. Во всех случаях формы выделений джерфишерита и соотношения его с порообразующими минералами и сульфидами (пирротин и пентландитом) свидетельствуют о его более поздней кристаллизации. С халькопиритом и валлериитоподобным сульфидом джерфишерит находится в тесных сростаниях и, по-видимому, близок к ним по времени образования.

Необычные ассоциации джерфишерита, расвумита со сфалеритами и галенитом описаны в статье В.В.Шарыгина с соавторами (Шарыгин и др., 2007) в хлорсодержащих нодулях кимберлитов в трубке Удачная-Восточная. Не останавливаясь на характеристике состава порообразующих нодулей, в них встречены, как отмечают (Kamenetsky et al., 2007), расвумит, джерфишерит, пирротин, сфалерит, галенит, Cu-сульфиды. Ранее джерфишерит из нодулей в кимберлитах был описан (Clarke D.V. et al., 1977; Clarke et al., 1994).

По данным И.С. Шарыгина с соавторами (Шарыгин и др., 2012), детальное изучение джерфишерита в наиболее глубинных мантийных ксенолитах — гранатовых деформированных перидотитах, отобранных из кимберлитов трубки Удачная-Восточная, выделены 4 типа джерфишерита, отличающиеся по морфологии выделений и другим особенностям. В каждом типе джерфишерита, за исключением самостоятельных его обособлений, наблюдается ассоциация с пирротин, пентландитом, халькопиритом. По отношению к этим сульфидам, особенностям их сростаний джерфишерит – более поздний минерал. Здесь же И.С. Шарыгин упоминал K-сульфид без Cl KFe_3S_4 (И.С. Шарыгин, 2012).

Скарны Тажеранского массива

В Тажеранском щелочном массиве (Западная Сибирь) джерфишерит был найден в волластонит-гранат-мелилитовых скарнах и кальцифирах щелочных сиенитов (Конев и др., 1972). Минерал обнаружен в ассоциации с пирротин, троилитом, графитом, железистым монтichelлитом, куспидином, иногда с перовскитом.

Дальнейшее изучение скарнов Тажерана (Sharygin, Starikova, 2010) показало, что сульфидные ассоциации разнообразны, в их составе участвуют: троилит, пирротин, Со-пентландит, халькопирит, джерфишерит, в небольшом количестве встречаются Zn и Mn-содержащие сульфиды, пирит, Ni-арсениды и антимониды.

В статье (Sharygin, Starikova, 2010) описаны сульфиды в богатых клинопироксеном скарнах, где они обычно образуют каймы вокруг главных породообразующих минералов или наблюдаются в виде неправильной формы выделений и включений в клинопироксене и Ti-андрадите. Ассоциация рудных минералов представлена троилитом и/или пирротинном, иногда присутствуют другие сульфиды: пентландит, халькопирит, K-сульфиды. Отношения между троилитом и пирротинном указывают на более раннюю кристаллизацию троилита. Отдельные зёрна пентландита, халькопирита и K-сульфидов встречаются редко. В некоторых случаях среди сульфидов присутствуют пирит, сфалерит, алабандин, NiAs- и NiSb-фазы. K-сульфиды существенно различаются по химическому составу. Cl-содержащие и без хлора K-сульфиды могут быть даже в одном образце.

Ассоциации калий-содержащих сульфидов описаны в высококальциевых породах вулкана Олдонио-Ленгаи, а также в метакарбонатном ксенолите в тефрите вулкана Беллерберг (карьер Каспар), В. Айфель, Германия (В.В.Шарыгин, 2016). В этих породах изучены K-Pb- и K-Ba-фазы, относящиеся к группе джерфишерита. Метакарбонатный ксенолит в тефрите вулкана Беллерберг характеризуется уникальной минералогией и не подвергся существенным ретроградным преобразованиям (В.В.Шарыгин, 2012). Он имеет ярко выраженную минеральную зональность, в особенности вблизи контакта с тефритом. В этом ксенолите (от контакта) по смене минеральных парагенезисов автор выделяет три главных зоны: геленит-бредигитовую, ларнит-иелимитовую и спуррит-тернеситовую. В геленит-бредигитовой зоне были выявлены ассоциации Cu-Fe-содержащих сульфидов (кубанит-изокубанит, K-Ba-сульфид). Помимо вышеупомянутых фаз, в этой зоне были обнаружены перовскит, Са-гидросиликаты, Mg-Fe-шпинели, барит, целестин и другие минералы. Два минерала из группы джерфишерита - овенсит и его K-Fe-аналог описаны в ассоциации с кубанитом $CuFe_2S_3$ и Na-Cu-Fe-сульфидом

Na₂Fe₁₀Cu₅S₁₆. Их составы существенно варьируют по основным компонентам; характерно присутствие Na (до 0.6), Mn (до 0.9) и Sr (до 2.1 мас.%). Большинство составов овенсита из Айфеля отличается от состава канадского минерала Ba_{5.5}Pb₂+0.5Cu₁+13Fe₃+5Fe₂+7S₂₇ (Laflamme et al., 1995; Barkov et al., 2015). В К-Ва-минерале из этой ассоциации получены в разных зёрнах варьирующие количества калия и бария. В качестве второстепенных и акцессорных фаз в основной массе мелилитолитов вулкана Пьян ди Челле (Умбрия) были выявлены вестервелдит (Fe,Ni,Co)As, пирротин, бартонит, Cl-содержащий бартонит - K₆Fe²⁺₁₆Fe³⁺₅S₂₆Cl, галенит и Cu-Fe-гидросульфиды (Stoppa et al., 1997; Sharygin et al., 2013). Бартонит и его Cl-содержащий аналог обычно образуют оторочки вокруг пирротина, реже встречаются в виде удлинённых кристаллов.

В целом, бартонит и Cl-бартонит содержат относительно низкие концентрации Cu (0.8-1.1 мас.%) и Na (до 0.4 мас.%), а идеализированная электронейтральная формула для Cl-аналога бартонита соответствует K₆Fe₂+16Fe₃+5S₂₆Cl.

Помимо вышеупомянутых сульфидов, в межзерновом пространстве между силикатами была обнаружена высокомедистая ассоциация, которая состоит из пирротина, халькопирита, K-Pb-Fe-Cu сульфида (группа джерфишерита) и неидентифицированного пластинчатого сульфида. Последний минерал частично гидратирован и имеет следующие вариации состава (в мас.%): Fe – 26.0-28.1; Cu – 26.4-31.1; Pb – до 1.1; K – 0.2-0.6; S – 25.2-31.8; O – 5.5-14.0, весьма сходный с составом пластинчатого сульфида в породах Хибинского массива (Добровольская и др., 1979, 1980; Лисицын и др., 2002).

В высокотемпературных контактных известковых метаморфических породах из Осло-Рифта, Южная Норвегия, включающих монтчеллит, везувиан, гранат, диопсид и редкие сульфиды, расвумит и джерфишерит встречаются в ассоциации с ранее образованным пирротинном (Jamtveit et al., 1997). Никель-содержащий джерфишерит в ассоциации с троилитом и пентландитом описан в высокотемпературных gehlenite-spurrite скарнах в Kushiro, Япония. Минерал встречается в виде включений в гелените и андрадите (Takechi et al., 2000).

(Примечание: геленит и спуррит – силикаты кальция, образующиеся при контактных высокотемпературных метаморфических и метасоматических процессах).

Подводя итоги рассмотрению минеральных ассоциаций сульфидов в разных системах, содержащих щелочные металлы (Добровольская, Некрасов, 1992), попытаемся на основании изучения фазовых отношений сульфидов лучше понять причину образования разных ассоциаций (парагенезисов).

В таблицах 13 и 14 даны результаты анализов джерфишерита и других калий-содержащих сульфидов из различных месторождений.

Таблица 13. Состав джерфишерита по данным рентгеноспектрального микроанализа, мас.%

Элемент	Хибинский массив				Мурунский массив		Инаглинский массив
	1	2	3	4	5	6	
K	9,49	8,62	10,37	8,55	8,54	10,11	8,30
Na	0,04	–	–	0,55	–	0,37	–
Cu	22,40	10,71	4,49	11,80	16,44	12,59	0,38
Fe	33,83	43,99	51,80	42,05	39,98	42,17	39,60
Ni	0,18	0,41	–	–	0,07	0,12	14,70
Co	–	–	–	–	–	–	0,15
S	33,04	35,50	32,87	33,66	34,40	34,51	33,40
Cl	1,42	0,54	1,41	1,40	1,52	1,51	1,60
Tl	–	–	–	–	0,06	–	–
Сумма	100,40	99,77	100,94	99,61	101,01	101,45	98,13

продолжение таблицы

Элемент	Кимберлиты Якутии		Норильский р-н		Тажеран	Метеориты
	1	2	3	4		
K	8,89	8,99	8,25	9,50	9,00	8,70
Na	–	–	–	–	0,10	0,30
Cu	0,44	0,24	15,50	1,70	3,88	4,20
Fe	40,16	37,44	43,50	31,80	47,24	50,70
Ni	15,63	19,80	1,50	21,00	8,40	0,80
Co	0,11	0,22	–	0,11	0,70	–
S	32,32	31,95	33,50	35,60	33,53	30,80
Cl	1,28	1,27	–	1,53	0,93	1,00
Сумма	98,85	99,86	102,25	101,24	99,61	99,50

Примечание. Анализы минералов в табл. 13 выполнены А.И. Цепиным и В.С. Маловым на микроанализаторе «Самес» MS-46 при рабочем напряжении 20 кВ, силе тока 20-30 нА и размере зонда 1-2 мкм. Эталонами служили джерфишерит известного состава (KК α , FeК α), халькопирит (CuК α , SK α), лорандит (TlL α), полевой шпат (NaK α) и чистые металлы (NiK α , CoK α).

Таблица 14. Состав расвумита, мурунскита и других фаз по данным рентгеноспектрального микроанализа, мас. %

Элемент	Расвумит		Мурунскит		Фаза 1	Фаза 2	Фаза 3	Фаза 4	Фаза 5
	а	б	а	б					
K	16,3	16,1	14,57	16,14	0,11	0,42	2,24	0,19	9,33
Na	—	—	—	—	0,69	0,10	—	0,36	—
Cu	—	—	44,38	40,75	34,62	44,40	45,63	22,66	48,43
Fe	45,2	44,8	12,07	12,28	29,68	18,36	13,95	37,65	12,72
S	38,0	37,3	28,14	28,46	32,82	33,92	32,44	33,89	28,80
Tl	—	—	—	3,07	—	—	—	—	—
Cl	—	—	—	—	0,83	—	—	—	—
С у м м а	99,5	98,2	99,16	100,70	98,75	97,20	94,26	94,75	99,28

Примечание: а, б – состав расвумита и мурунскита наиболее типовой из серии анализов; неполные суммы компонентов в анализах фаз 2 – 4 – за счёт возможного вхождения в минералы H₂O.

Несмотря на большое число работ, посвященных характеристике химического состава и физических свойств, а также расшифровке кристаллической структуры сульфидов щелочных металлов, их фазовые отношения в щелочно-сульфидных системах все еще не всегда ясны из-за отсутствия данных о физико-химических параметрах образования сульфидов щелочных металлов. Анализ геологических условий нахождения сульфидов щелочных металлов свидетельствует о том, что минеральные парагенезисы в системах (K, Na)—(Fe, Ni)—Cu—S в значительной мере зависят от состава вмещающих пород, но определяющим фактором являются все же физико-химические параметры минералообразующей среды. Главным параметром, регулирующим смену одних минеральных парагенезисов другими, следует считать активность (или химический потенциал) вполне подвижных компонентов системы, в рассматриваемом случае – щелочных металлов (μ_K и μ_{Na}) и сульфидной серы (μ_{S_2}). Их роль в формировании различных парагенезисов, содержащих наиболее распространенные в природе сульфиды калия, можно оценить с помощью изобаро-изотермических сечений диаграммы, построенной в координатах μ_K – μ_{S_2} (Рис. 19).

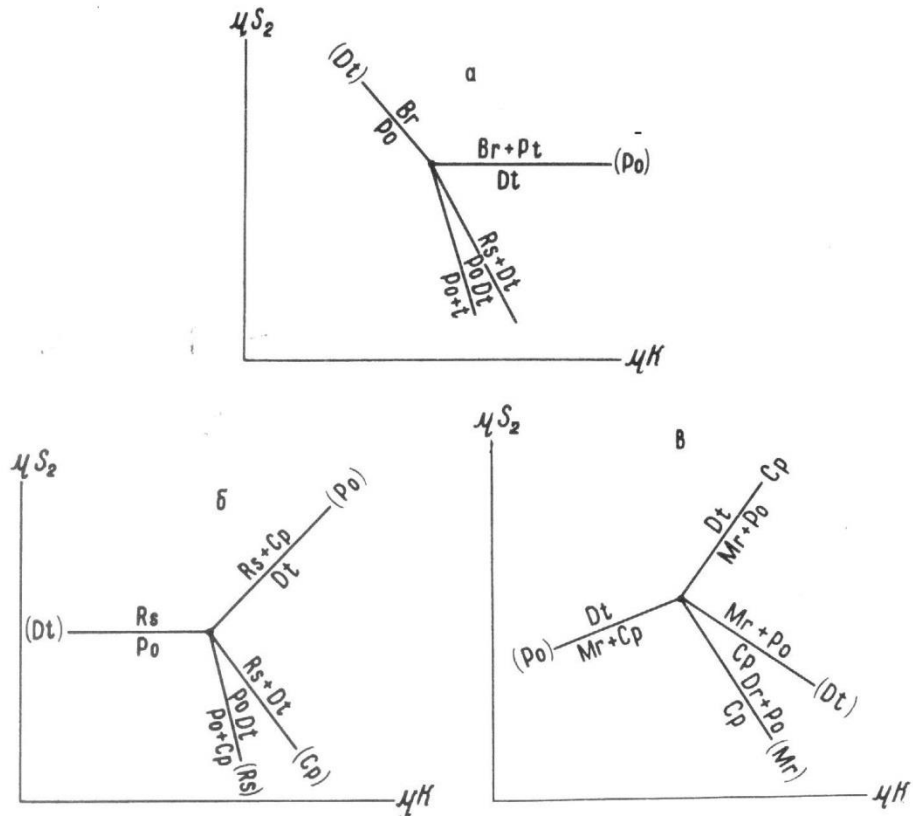


Рис. 19. Изотермо-изобарические сечения диаграммы фазовых отношений в системе К – Cu – Fe – S в зависимости от химического потенциала вполне подвижных компонентов (μK и μS_2) – а, б и в – варианты фазовых отношений в рудах и щелочных породах разного генезиса (объяснения в тексте). Br – бартонит, Cp – халькопирит, Dt – джерфишерит, Mr – мурунскит, Po – пирротин, Pt – пентландит, Rs – расвумит.

На рисунке 19а видны закономерности изменения состава парагенезисов с участием джерфишерита в зависимости от μS_2 и μK . Такие парагенезисы развиты в медно-никелевых рудах (Генкин и др., 1969), никеленосных нодулях лерцолитов из кимберлитов Якутии и Африки (Добровольская и др., 1975; Clarke et al, 1977), а также в перидотитах Инаглинского массива щелочно-основных пород (Еремеев и др., 1982). В них наиболее типоморфным оказался парагенезис джерфишерита с пирротином и пентландитом. Устойчивость этой минеральной ассоциации зависит от соотношения $\mu\text{S}_2 : \mu\text{K}$ в системе. Значительное увеличение μK приводит к полному замещению пирротина (Fe_{1-x}S) и пентландита $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$ джерфишеритом или к образованию сростков этих трех минералов. Полное замещение $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$ и Fe_{1-x}S джерфишеритом наблюдается в лерцолитах из кимберлитов трубки Удачная-Восточная в Якутии и в флогопитовых

перидотитах Инаглинского массива. В последнем случае имеет место образование как самостоятельных выделений джерфишерита в породе, так и узких его каемок вокруг зерен ильменита. Тесная ассоциация этого сульфида с флогопитом свидетельствует о привносе в породу калия гидротермальными щелочными растворами или высокотемпературными флюидами, вероятнее всего из вещества верхней мантии. В случае одновременного повышения μK и μS_2 в парагенезисе с джерфишеритом может отложиться и бартонит, что осуществлялось в щелочных массивах: Койот-Пик, Хибинский и Ловозёрский (Czamanske et al., 1981; Пеков и др., 2003; Азарова и др., 2006). Такой процесс минералообразования реализуется в природе в особых условиях на заключительном этапе становления щелочных массивов. Этим и объясняется чрезвычайно редкая встречаемость такой минеральной ассоциации в природных образованиях.

Более широко в природе развиты минеральные парагенезисы, формирующиеся по схеме, представленной на рисунке 19б. Они характерны для ультращелочных пород и щелочных пегматитов Хибинского и Ловозерского массивов (Ифантопуло и др., 1982; Добровольская и др., 1975), а также для магнезиальных скарнов Тажерана (Конев и др., 1972). Их образование осуществлялось на фоне повышения μS_2 во флюидной фазе. При умеренной величине μS_2 возникает парагенезис джерфишерита с расвумитом. Аномально высокий μS_2 приводит к замещению джерфишерита парагенезисом расвумит + халькопирит + К- и Cu-содержащие соединения. Специфические парагенезисы с участием калиевых сульфидов появляются в рудообразующих системах, характеризующихся высоким химическим потенциалом Cu. Наряду с джерфишеритом в них иногда отлагается и мурунскит, ассоциирующий с дигенитом, борнитом, халькозином и идаитом. Непременным условием кристаллизации такой высокомедистой минеральной ассоциации является поддержание в системе повышенного μK и μS_2 , что следует из диаграммы рисунке 19в. Однако при резком увеличении μS_2 мурунскит встречается с джерфишеритом, что наблюдается в сульфидизированном чароитите Мурунского массива (Добровольская и др., 1981).

Таким образом, в зависимости от величины μK и μS_2 , а также их отношения в минералообразующей системе, возможны широкие

вариации состава парагенезисов. Более того, существенными оказываются не только изменения парагенезисов, но и состава входящих в них сульфидов щелочных металлов. Это происходит в результате замещения калия натрием, сульфидной серы S1 и H₂O, а железа никелем и медью. В зависимости от соотношения Fe, Cu и Ni в природе образуются, как минимум, три разновидности джерфишерита (табл. 13), присущие определенному генетическому типу сульфидной минерализации. Так, Ni-содержащий джерфишерит типоморфен для руд медно-никелевых месторождений и отчасти для никеленосных перидотитов и лерцолитовых нодулей в кимберлитах, а также пород Гулинского массива в интрузивном комплексе центрального типа Кугда (Маймеча-Котуйская щелочная провинция). Такой джерфишерит обнаружен в ассоциации с пирротинитом, пентландитом, расвумитом и халькопиритом (Когарко, Турков, 2007).

Медьсодержащий джерфишерит - развит главным образом в ультращелочных породах Хибинского массива, в чароититах Мурунского массива, в дунитах Гулинского комплекса (Zaccarini et al., 2007), высокожелезистый характерен для метеоритов (El Goresy et al, 1976), щелочных пегматитов Хибинского и Ловозерского массивов, а также для перидотитов Илимаусакского массива (Karup-Moller, 1978). Исключительно редко в природе наблюдается совместное нахождение этих трех разновидностей джерфишерита. Это имеет место, в частности, в медно-никелевых рудах Талнахского месторождения, специфика которого состоит в зональном строении главного рудного тела, а именно в закономерной смене высокожелезистых и высоконикелистых руд в центре залежи высокомедистыми к ее периферийной части. Три упомянутых разновидности джерфишерита были найдены и в щелочных породах Хибинского массива, процесс формирования которого многоэтапен - от кристаллизационной дифференциации щелочной магмы до образования пегматитов, гидротермалитов и различных метасоматитов. Здесь наряду с джерфишеритом отлагались сульфиды щелочных металлов и более сложного состава. Они отличаются друг от друга и от известных сульфидов по отношению Cu:Fe и соответственно по оптическим свойствам (Добровольская и др., 1980). По соотношениям Cu:Fe, а также K:Na, среди них различаются пять индивидуальных фаз (табл.14).

В первой из них отношение Cu:Fe близко к единице, т.е. такое же, как и в халькопирите. Особенностью состава фазы является невысокое содержание Na и K, причем Na преобладает над K. В ней же обнаруживается небольшой дефицит серы и суммы компонентов. Последнее обстоятельство связано, по-видимому, с вхождением H₂O, что сближает фазу с эрдитом. Во второй фазе отношение Cu:Fe около 2:1, а отношение суммы металлов (Σ Me) к сере чуть больше 1. В ней невысоким оказалось содержание Na и K. С учетом этих особенностей состава обобщенную формулу соединения можно представить в виде $K_xCu_2FeS_3$, где $x \geq 0,01$. Для этой фазы характерна дефектная псевдокубическая халькопиритоподобная структура с параметром элементарной ячейки $a_0 = 0,526$ нм. В третьей фазе отношение Cu:Fe приближается к 3:1 при явном дефиците серы и отсутствии Na. В четвертой фазе отношение Cu:Fe составляет 1:2, а Na преобладает над K при низком содержании суммы щелочных компонентов. Очевидно, что в ее структуру входит H₂O. Исходя из этого, обобщенную формулу соединения можно представить в виде $Na_xK_yCuFe_2S_3 \cdot zH_2O$, где x и $y \leq 0,04$, а z близка к 1. По соотношению Cu:Fe = 1:3,5 и высокому содержанию K пятая фаза резко отличается от четырех предыдущих фаз и от джерфишерита. Не исключено, что после детального изучения она будет идентифицирована как новый сульфид калия.

Из краткого рассмотрения фазовых отношений в системе (K, Na) - (Fe, Cu, Ni) – S - H₂O можно сделать вывод, что некоторые сульфиды щелочных металлов кристаллизовались явно в неравновесных условиях, т.е. отлагались на кинетической стадии минералообразующего процесса. Вследствие этого наряду со стабильными соединениями формировались и метастабильные фазы. По этой причине они исключительно редко встречаются в природе. Типичной стабильной фазой уверенно можно считать лишь джерфишерит. Не исключено, что остальные соединения окажутся метастабильными фазами, что подтверждается экспериментами (Osadchii et al., 2018). Изучение фазовых отношений позволяет высказать предположение о возможном образовании новых и структурных аналогов известных минералов, отличающихся по химическому составу. Это хорошо демонстрируется увеличением числа минералов в группе джерфишерита, расвумита и мурунсита.

Обобщая личные и литературные данные об ассоциациях джерфишерита, можно выделить частные и общие закономерности, которые зависят прежде всего от среды, в которой происходило образование сульфидов щелочных металлов и от физико-химических параметров. К общей закономерности относится обязательное присутствие в системе щелочей K и Na, а также Fe-Ni-Cu сульфидов, которые определяют ассоциацию и влияют на химический состав сульфидов щелочных металлов.

К частным закономерностям можно отнести особенности развития рудной минерализации в щелочных массивах и в месторождениях. Так, в Мурунском массиве наряду с медной минерализацией встречаются самородные металлы и минералы платины и палладия. В медно-никелевых месторождениях (Норильск, Юкон, Канада) встречены аналоги джерфишерита, содержащие Pb и Ba. В Норильских месторождениях обнаружен Tl-содержащий аналог джерфишерита – талфенисит и овенсит. В Мурунском массиве найден K-содержащий талкусит, а в Ловозёрском – мурунскит с высоким содержанием Tl и аналог расвумита – паутовит (CsF₂S₃).

Сульфиды и самородные элементы образуют устойчивые минеральные ассоциации в зависимости от состава и условий формирования вмещающих пород. Джерфишерит, относящийся к минералам переменного состава, встречается в разных ассоциациях: с троилитом, пирротином, пентландитом, ильменитом, магнетитом (Инаглинский, Гулинский массивы, кимберлиты Якутии), с пирротином, халькопиритом, кубанитом, расвумитом, реже с пентландитом, кобальтином – в ультращелочных породах калиевого ряда (Хибинский, Мурунский массивы). В щелочных породах натриевого ряда (Ловозёрский массив) наряду с калийсодержащими сульфидами в ассоциации с пиритом встречается сульфид натрия и железа – эрдит, а также сфалерит, галенит и редкий минерал – паутовит.

Изоморфизм в сульфидах щелочных металлов

Проблема изоморфизма при изучении минералов, в том числе и сульфидов щелочных металлов переменного состава, имеет большое значение. В природе известны минералы переменного состава, отражающие условия их кристаллизации. Химический состав этих

минералов в ряде случаев используется как индикатор их образования и сопутствующих ассоциаций. На примере изоморфных особенностей некоторых сульфидов, содержащих калий, натрий, цезий, рубидий и другие металлы, такие, как таллий, барий, свинец, цинк, марганец, рассмотрим изменение химического состава сульфидов щелочных металлов в различных геологических обстановках. Явления изоморфизма по-разному протекают в различных геологических условиях и зависят от температуры, давления, среды и процессов минералообразования.

Изоморфизм K, Tl, Pb, Ba, Fe, Cu, Ni, S, Cl в джерфишерите

Химическая формула джерфишерита $KNa_6(Fe,Ni,Cu)_{24}S_{26}Cl$, предложенная (Дмитриева, Илюхин, 1975), позже пересматривалась и стала использоваться как $K_6(Fe,Ni,Cu)_{25}S_{26}Cl$. Из сульфидов щелочных металлов - джерфишерит – сульфид калия, железа, никеля и меди - широко распространённый минерал. Находкам и изучению минерала посвящены многочисленные публикации (см. табл. 1).

Переменный состав джерфишерита зависит от разных факторов: геологических условий его образования, ассоциирующих с ним породообразующих и рудных минералов, физико-химических параметров.

При рассмотрении изоморфизма в джерфишерите, автор использует личные (Добровольская и др., 1975) и новые литературные данные (Barkov et al., 1997; Азарова и др., 2006; Когарко и Турков, 2007; Barkov et al., 2015; Шарыгин В.В., 2016). В последнее десятилетие появились работы, в которых описаны аналоги джерфишерита с формулой минерала, отличающейся от первоначальной. Эти минералы составляют группу, в которую входят: джерфишерит - $K_6(Fe,Cu,Ni)_{25}S_{26}Cl$, талфенисит- $Tl_6(Fe,Ni,Cu)_{25}S_{26}Cl$, овенсит - $(Ba,Pb)_6(Cu,Fe,Ni)_{25}S_{27}$, зохарит - $(Ba,K)_6(Fe,Cu,Ni)_{25}S_{27}$ – сульфид с Ba и K, промежуточный между джерфишеритом и овенситом, бартонит $K_6Fe_{21}S_{27}$ и хлорбартонит $K_6Fe_{24}S_{26}(Cl,S)$.

В.В. Шарыгин, ссылаясь на ряд публикаций, отмечает, что эта группа может быть существенно расширена. Он приводит (2016) промежуточные составы между бартонитом и джерфишеритом, между $(K,Tl,Pb)_6(Fe,Ni,Cu)_{25}S_{27}$ и $(Tl,K,Pb)_6(Fe,Ni,Cu)_{25}S_{27}$: Cu-доминантный джерфишерит - $K_6(Cu,Fe)_{25}S_{26}Cl$, бесхлорный аналог джерфишерита -

$(K5Me_2^+)_6(Fe,Cu,Ni)_{25}S_{27}$, где Me_2^+ - Pb, Fe, Ni, и Cl-аналог бартонита (Czamanske et al., 1981; Stoppa et al., 1997; Азарова и др., 2006; Barkov et al., 1997; 2015). Обзор проблем по номенклатуре группы джерфшерита, замечает В.В. Шарыгин, обсуждается в работе (Barkov et al., 2015). Джерфшеритовые соединения с Ba и Sr, и даже с REE, успешно синтезируются (Snyder et al., 1992; Llanos, Mujica, 1997; Llanos et al., 1997a-b, 1998; Mujica et al., 1998; Roig et al., 1998). Предполагается, что медь в структуре природных и синтетических джерфшеритовых фаз моновалентна, а железо может иметь разную валентность (Roig et al., 1998; Barkov et al., 2015). Имея одну и ту же кристаллическую структуру, сульфиды в группе джерфшерита отличаются по химическому составу: меняются содержания металлов, соотношения серы и хлора, калий замещается таллием, свинцом и барием.

Обобщая литературные данные, заметим, что выделяются два типа джерфшерита по соотношению Ni и Cu в породах различного генезиса: 1) обогащенные Ni и обедненные Cu (в кимберлитах, Инаглинском массиве, в Кугде Маймеча-Котуйской щелочной провинции), 2) обедненные Ni и обогащенные Cu (Хибинский щелочной массив, медно-никелевые месторождения с Pt и Pd, дуниты Гулинского массива). Джерфшерит из метеоритов и скарнов Тажерана характеризуется высоким содержанием железа, но низкими содержаниями меди и никеля.

В джерфшерите из метеоритов сумма катионов всегда ниже, чем в образцах из разных земных обстановок, а основным металлом является железо (в среднем 50%). Содержание железа в хибинском, талнахском, якутском джерфшерите ниже (от 36 до 46 %, в среднем 40%). Недостаток железа компенсируют либо медь (Хибины, Талнах, 15-20%), либо никель (кимберлиты Якутии, Кугда, Гули - 11-20%). Как правило, высокие содержания указанных элементов взаимоисключают друг друга, вследствие чего для Хибинского массива типичен медьсодержащий джерфшерит, а для кимберлитов Якутии – никельсодержащий. Только в одном случае, в образце из трубки «Обнажённая» получено наряду с высоким содержанием никеля (до 12%) повышенное содержание меди (до 8%). 24 анализа джерфшерита из кимберлитов выявили значительные вариации в содержании никеля – от 10.8 до 19.8% при отношении Ni:Fe = 1:2, редко 1:4 (табл. 15, 16).

Таблица 15. Химический состав джерфишерита из каменных метеоритов и различных месторождений СССР, мас. %

Элемент	Метеориты						Месторождения				
	Сант-Маркс (Fuchs, 1966)	Бишоп-вилл	Пена-Бланка	Спрингс	Сант-Маркс	Толука	Талнах (Генкин и др., 1969)	Хибинский массив (Соколова и др., 1971)		Якутия (Петин и др., 1972)	Тажера, Сибирь (Конев и др., 1972)
	El Coresy et al., 1971							1	2		
K	8,7	9,0	10,6	10,9	10,1	9,9	8,25	8,55	9,27	8,93	9,0
Na	0,3	-	-	0,3	0,8	-	-	0,55	0,44	-	0,1
Fe	50,7	49,3	51,9	50,4	50,0	50,1	43,5	42,05	40,60	37,44	47,24
Ni	0,8	2,69	1,4	0,7	1,6	4,2	1,5	-	-	19,8	3,4
Cu	4,2	0,05	1,3	1,4	3,6	1,1	15,5	11,80	11,62	0,24	3,88
Co	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,22	0,7
Mg	-	-	-	-	-	-	-	1,56	1,76	-	-
Mn	-	-	-	-	-	-	-	0,09	-	-	-
S	33,8	35,2	32,6	32,7	32,2	33,6	33,5	33,66	33,7	31,95	33,53
Cl	1,0	1,12	1,8	1,5	1,4	1,7	-	1,4	-	1,28	0,93
Сумма	99,5	97,36	99,6	97,9	99,7	100,6	102,25	99,66	97,39	99,86	98,78
а, Å	10,34						10,46		10,41	10,26	10,35

Примечание: анализы, за исключением образцов из Хибинского массива, выполнены с помощью микрозонда.

Таблица 16 Химический состав джерфишерита из кимберлитов Якутии, мас. %

Элемент	Номер анализа									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ni	19,80	19,14	15,63	12,82	16,5	12,2	14,7	11,8	10,95	11,99
Fe	37,44	36,67	40,16	41,58	38,2	43,2	41,5	37,3	45,31	37,53
S	31,95	33,39	32,32	32,81	30,3	34,8	32,1	29,8	33,37	29,75
Cl	1,28	1,28	1,28	1,28	1,30	0,84	1,30	0,73	He опр.	0,97
K	8,93	9,19	8,89	9,07	8,20	8,9	8,9	8,3	7,66	6,86
Cu	0,24	0,21	0,44	0,43	3,6	2,0	1,7	7,8	0,08	7,03
Co	0,22	0,20	0,11	0,03	-	-	-	-	-	-
Сумма	99,86	100,08	98,83	98,02	98,1	101,94	100,2	95,73	97,51	94,27

Примечание: 1 – 4 – трубка «Удачная-Восточная»; 5, 6, 9 – ильменитовые желваки та же трубка; 7 – «трубка Мир»; 8, 10 – трубка «Обнажённая».

Условия анализа: микроанализатор MS-46 «Камека», рабочее напряжение $u_0=20$ кв, ток образца I -20 нА, размер зонда 1-2 мк. Аналитическими линиями служили:

КК α , NiK α , FeK α , SK α , CuK α , СоK α , CaK α , MgK α .

Эталоны: К – расвумит, анортоклаз, джерфишерит (хибинский, 1), Ni, Fe, Со, Cu – чистые металлы, S – пирит, расвумит, джерфишерит, Ca – CaF₂, Mg – MgO.

Наши исследования (Добровольская и др., 1975) показали, что изменение содержаний Fe, Cu, Ni в образцах влияет на оптические и физические свойства джерфишерита.

Микроскопические и рентгеноспектральные исследования джерфишерита показали в большинстве случаев равномерное распределение по площади зерен никеля, меди и хлора, содержание которых практически постоянное. В таких участках устанавливается корреляционная зависимость между содержаниями: железо – никель, железо – медь, сера – хлор. Это позволяет высказать предположение, что никель, медь, кобальт и хлор являются изоморфными примесями: металлы замещают железо, а сера замещается хлором.

Иногда на растровых изображениях видно неравномерное распределение никеля и меди по площади зерна джерфишерита. Анализ свидетельствует об увеличении количества меди в краевой части отдельных зёрен джерфишерита по сравнению с центральной, но в том и другом случаях присутствует калий. Наблюдаются также участки с высокими содержаниями меди и никеля, обусловленные мелкими включениями пентландита и халькопирита, образующими срастания с джерфишеритом. В этих участках калий отсутствует.

Изоморфизм железо – никель, железо – медь в джерфишерите подтверждается изменением оптических и физических свойств минерала. Прямым доказательством изоморфного замещения железа никелем или медью служит изменение параметра элементарной ячейки, отражения и микротвёрдости джерфишерита различного состава (Добровольская и др., 1975). Сопоставляя рентгенометрические данные разных образцов джерфишерита, выявлено, что никель уменьшает, а медь увеличивает размеры элементарной ячейки. Таким образом, величина параметра a является функцией не только содержания железа, но, главным образом, изоморфных примесей – никеля и меди.

Присутствие изоморфных примесей никеля и меди в джерфишерите и их количественные соотношения влияют на отражение зёрен джерфишерита (Рис. 20).

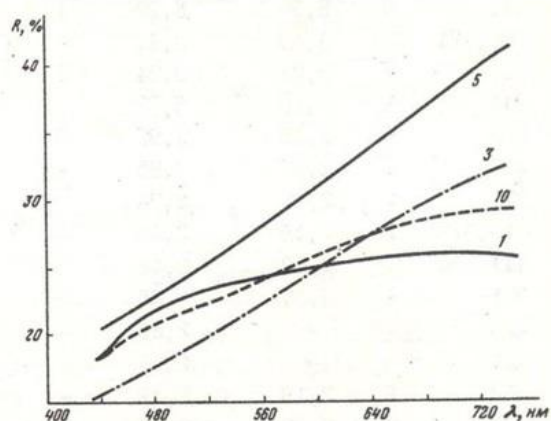


Рис. 20. Спектры отражения джерфишерита с различным содержанием никеля и меди; номера кривых даны в соответствии с номерами образцов в табл. 17

Измерения величин отражения джерфишерита из кимберлитов Якутии показали, что кривые дисперсии R однотипны с плавным подъёмом в сторону длинноволновой области спектра (Рис. 20).

Спектры отражения с различным содержанием никеля и меди (табл. 17, Рис. 20) и величиной R показывают, что оптические свойства минерала существенно меняются в зависимости от количества никеля и меди, при этом повышенное содержание никеля приводит к резкому возрастанию R, особенно в длинноволновой области спектра (Рис. 20).

Спектры отражения джерфшерита с различным содержанием никеля и меди и величины R показывают, что оптические свойства минерала существенно меняются в зависимости от содержания примесей никеля и меди, причём повышенное содержание никеля до 16.5% приводит к резкому повышению R в длинноволновой области спектра и составляет 41%. У медистых образцов в этой области R снижается до 26 %. Нарушение закономерностей в изменении величины отражения возникает в том случае, если в джерфшерите никель и медь присутствуют в значительных количествах, вероятно за счёт включений пентландита и халькопирита, которые не позволяют судить об истинной величине отражения.

Таблица 17. Дисперсия коэффициента отражения джерфшерита R*, %

Анализ**	Содержание, %		Длина волны, нм															
	Ni	Cu	440	460	480	500	520	540	560	580	600	620	640	660	680	700	720	740
8	11,8	7,8	15,0	16,0	16,8	18,0	19,0	20,1	21,2	22,0	23,0	23,8	24,5	25,5	26,0	26,8	27,2	27,5
3	15,63	0,44	15,5	16,5	17,5	18,8	19,9	21,5	22,5	23,8	25,0	26,0	27,5	28,9	29,8	30,8	31,7	32,5
6	12,2	2,0	15,8	17,0	16,2	19,8	20,8	22,1	23,5	24,5	25,7	26,5	27,5	28,7	29,3	30,0	30,2	30,5
7	14,7	1,7	17,0	18,2	18,9	19,4	21,1	21,8	22,7	23,8	24,2	26,1	26,1	27,0	27,6	28,0	29,0	29,1
10	11,99	7,03	18,5	20,0	20,8	21,7	22,5	23,6	24,2	25,2	26,0	26,8	27,5	28,0	28,5	29,0	29,2	29,3
5	16,5	3,6	20,5	21,5	23,0	24,0	25,5	27,0	28,0	29,5	31,0	32,5	34,0	35,8	37,0	38,3	40,0	41,0
Хибинский (1)	-	11,8	18,6	20,3	21,6	22,7	23,4	23,9	24,2	24,6	24,9	25,2	25,3	25,5	25,7	25,8	25,9	26,0
Талнахский	1,5	15,5	17,8	18,3	19,7	20,8	21,5	22,5	23,0	23,8	24,0	24,5	25,0	26,5	25,8	26,0	26,0	26,0

* Значения R получены на микроспектрофотометре «Пиор» с автоматической регистрацией; объектив 3в фирмы Лейтц (ФРГ); эффективная апертура 0,1; спектральная чистота излучения 30 Å; опорные эталоны – кремний и карборунд.

** Номера анализов даны в соответствии с табл. 16.

I_F – крутизна спектров отражения; $F = R_{480} - R_{680}$

Микротвёрдость джерфшерита изучалась только на проанализированных хибинских и частично якутских образцах (Рис. 21). Наименьшие значения микротвёрдости H (144,7 кгс /мм²) получены для хибинского джерфшерита с содержанием меди 11.8%. Якутский джерфшерит с содержанием никеля 16.5% и меди 3.6% имеет микротвёрдость 166,9 кгс /мм². Даже ограниченные измерения микротвёрдости минерала (табл.18) позволяют говорить, что величина микротвёрдости джерфшерита прямо пропорциональна содержанию

железа и никеля и обратно пропорциональна содержанию меди Эти результаты хорошо согласуются с размерами элементарной ячейки. Действительно, медьсодержащий джерфшерит имеет меньшую величину микротвёрдости и больший параметр a , никельсодержащая разность, наоборот, - большую величину микротвёрдости и меньший параметр элементарной ячейки.

Таблица 18. Микротвёрдость джерфшерита Н*, кгс/мм²

Образец **	Количество замеров	H _{min}	H _{max}	H _{средн}	Содержание, %			a, Å
					Fe	Ni	Cu	
Хибинский (1)	45	136,6	152,8	144,7	42,1	-	11,8	10,46
7	18	139,9	158,8	149,5	41,5	14,7	1,7	10,26
6	18	133,3	162,8	154,5	43,2	12,2	2,0	-
3	12	148,8	160,8	156,3	40,2	15,63	0,4	-
5	15	143,2	179,4	166,9	38,2	16,5	3,6	-
10	18	172,1	189,2	181,9	37,5	11,99	7,0	-
8	18	198,4	258,0	220,6	37,3	11,8	7,8	-

*Условия измерения: прибор ПМТ-3, татирован по NaCl, P=5 г, H_{NaCl} -21 кгс/мм², нагрузка 20 г, время опускания и вдавливания алмазной пирамидки 10 сек.

** Номера образцов соответствуют табл. 16.

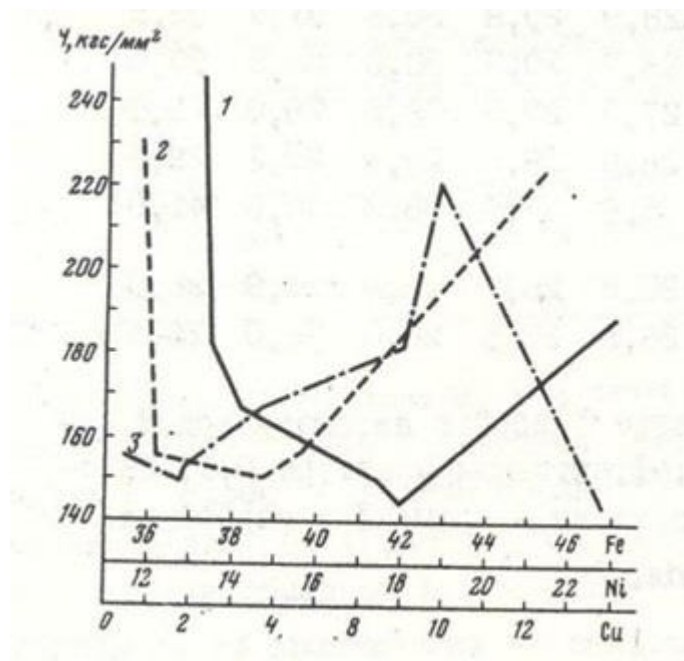


Рис. 21. Зависимость микротвёрдости джерфшерита из кимберлитов Якутии от содержания в нём железа (1), никеля (2) и меди (3).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при малом содержании меди, железо и никель коррелируют так же отчётливо, как отчётлива корреляция железа и меди при малых количествах никеля. Изоморфизм между железом, медью и никелем возможен и в тех

случаях, когда содержание никеля и меди варьирует в пределах 3-4%. Если никель и медь присутствуют в больших количествах, как в якутском джерфишерите (Ni – 12%, Cu – 8%), то изоморфизм между железом и этими элементами, по-видимому, ограничен. Высокое содержание меди и никеля, возможно, связано с мелкими включениями пентландита и халькопирита, образующими тонкие срастания с джерфишеритом. Это указывает на то, что в природе вряд ли существует непрерывный изоморфный ряд медь-никельсодержащего джерфишерита. Возможно, поэтому в природе встречены три его разновидности: джерфишерит в метеоритах с ограниченным изоморфизмом между железом, никелем и медью, медьсодержащий (до 3-4 % никеля) и никельсодержащий (не более 3% меди). Физические и оптические свойства минерала (параметр элементарной ячейки, коэффициент отражения и микротвёрдость) являются функцией содержания в нём меди и никеля.

Итак, для джерфишерита типичны попарные корреляционные связи (Fe-Cu, Fe-Ni), изоморфизм Fe-Cu-Ni ограничен, в изученных образцах изоморфизм между никелем и медью полностью отсутствует. Вероятно, это объясняет существование в природе трёх разновидностей джерфишерита: 1. в метеоритах и скарнах Тажерана, где главным металлом является железо, 2. медьсодержащей (Хибинский массив, Талнахское месторождение, Гулинские дуниты), 3. никельсодержащей (якутские кимберлиты).

Изучение джерфишерита в гранат-мелилит-волластонитовых скарнах Тажеранского щелочного массива (V.V. Sharygin; Starikova, 2010; Старикова, 2013) показало, что химический состав джерфишерита меняется в зависимости от ассоциации. Наиболее железистый джерфишерит (Fe – 44.5 – 47.3 вес. %) встречается в ассоциации с троилитом. Обогащён никелем (Ni - 9.12 – 16.01 вес. %) сульфид в ассоциации с пентландитом. Небольшие содержания кобальта, вероятно, связаны с составом троилита. Медь присутствует в джерфишерите независимо от минерального состава ассоциации. Содержания меди колеблются от 1.36 до 5.20 вес. %. Кроме того было обнаружено, что в клинопироксеновых скарнах Тажерана встречаются джерфишерит, в составе которого присутствует хлор и джерфишерит, не содержащий хлора, но по всем свойствам отвечающий джерфишериту. Обе разновидности сильно варьируют по содержанию

металлов: Ni (2.2-16.0 вес.%), Co (0.1-1.3 вес.%) и Cu (1.1-13.8 вес.%). Следует заметить, что Cl установлен только в 2-х анализах, из 5, в количестве 1.26, 1.31 вес.% (табл. 22). Вследствие этого возникает вопрос, к какому минералу относится фаза, не содержащая хлора: к бартониту или к джерфишериту без хлора. Говоря об изоморфизме калиевых сульфидов со структурой джерфишерита (Азарова и др., 2006), полагают, что джерфишерит и бартонит могут представлять конечные члены изоморфного ряда, поскольку являются структурными аналогами и находятся в одной ассоциации,

Табл. 19. Представительные составы (EMPA, wt.%) сульфидов из гранат-мелилит-волластонитовых скарнов Тажерана

Sample	Phase composition	Phase	K	Fe	Ni	Co	Cu	S	Cl	Total
T3088-1	Po+Pn+Ccp	Po	0.00	61.34	0.26	0.10	0.02	38.01	0.00	99.73
		Pn	0.00	30.49	29.77	7.01	0.04	33.01	0.00	100.32
		Ccp	0.00	31.17	0.17	0.08	34.08	34.36	0.00	99.86
T3088-2	Tro+Po+Pn+Cpn+Djr	Tro	0.00	63.73	0.04	0.08	0.04	36.02	0.00	99.91
		Cpn	0.00	36.92	17.42	11.59	0.18	33.69	0.00	99.80
		Djr	8.87	44.49	9.12	0.38	2.87	34.27	0.02	100.01
T3088-3	Po+Ccp+Djr+Pn+Sp	Po	0.00	61.17	0.33	0.18	0.06	38.32	0.00	100.06
		Ccp	0.00	30.93	0.02	0.02	34.61	34.49	0.00	100.07
		Djr	9.15	38.64	16.01	0.51	1.36	32.97	1.31	99.95
T3088-7	Tro+Pn	Tro	0.00	63.57	0.02	0.06	0.04	36.07	0.00	99.77
		Pn	0.00	35.03	25.47	6.06	0.45	33.03	0.00	100.04
T3088-9	Tro+Po+Djr	Po	0.00	63.62	0.01	0.08	0.06	35.90	0.00	99.67
		Djr	9.62	45.80	3.01	0.72	4.74	35.43	0.05	99.35
T3088-10	Tro+Djr	Tro	0.01	63.60	0.01	0.09	0.01	35.95	0.00	99.67
		Djr	9.36	44.36	5.13	0.66	5.20	35.29	0.00	100.00
	Tro+Djr	Tro	0.00	63.00	0.04	0.08	0.05	36.54	0.00	99.70
		Djr	9.57	47.30	3.27	0.65	4.14	33.40	1.26	99.58

Обозначения: Tro-троилит, Po-пирротин, Pn-пентландит, Cpn-Co-пентландит, Djr-джерфишерит, Ccp-халькопирит. Источник: (V.V. Sharygin; Starikova, 2010)

В Гулинском массиве джерфишерит проанализирован из расплавных включений в мелилите Кугды (Когарко, Турков, 2007). Три зерна джерфишерита показали близкие значения по K – 8.9 вес.% и Cl – 1.37 вес.% (табл. 20). Содержания металлов варьируют: Fe – 34.00 - 42.85, Ni – 4.72 - 17.22, Cu – 0.96 - 7.39 вес.%. Химический состав каймы калиевого сульфида вокруг пентландита отличается по содержанию хлора. Возможно, что в данном случае наряду с хлор-содержащим джерфишеритом в расплавных включениях присутствует джерфишерит без хлора. Присутствие Na и Ca в образцах можно объяснить включениями породообразующих минералов.

Таблица 20. Анализы сульфидов из расплавных включений в мелилите Кугды

вес.%	1	2	3	4	5	6
Fe	34.00	42.85	41.84	36.68	61.5	32.12
Co				0.17		1.38
Ni	17.22	10.8	4.72	13.76	1.53	32.94
Cu	0.96	0.83	7.39	4.63		0.03
K	8.92	8.93	8.91	8.06		
Na	0.11	0.03	0.21	0.42		
Ca	0.56	0.02	0.41	0.3		
S	33.9	32.69	32.7	33.82	35.8	33.09
Cl	1.37	1.35	1.37	0.09		
Total	97.04	97.5	97.55	97.84	98.83	99.56

Примечание: 1 – 3 – отдельные зёрна джерфшерита, 4 – кайма джерфшерита на пентландите (5) и питрротине (6). Источник: (Когарко, Турков, 2007)

В статье (Zaccarini et al., 2007) детально описан джерфшерит из клинопироксенового штока в дунитах (Гулинский массив). Образец с существенным количеством джерфшерита содержал флогопит, богатый магнетитом клинопироксен, Ti-содержащий гранат, апатит и рассеянную вкрапленность сульфидов. В статье приведены 15 электронно-микроскопических анализов джерфшерита, которые отличаются от анализов минерала в расплавных включениях. Различия заключаются в том, что при практически постоянном содержании Fe – 36.66 – 37.88 вес.%, содержание Cu – более высокое и варьирует от 15.84 до 19.54 вес.%. Количества Ni – низкие, 0.71- 2.30 вес.% (табл. 21). А К показал узкий предел изменений значений от 9.23 до 10.53 вес.%. Cl колеблется от 1.07 до 1.45 вес.%. Результаты используются для обсуждения химических замещений, происходящих в джерфшерите, а также для лучшего понимания его генезиса.

На основании данных по химическому составу джерфшерита в щелочных породах, кимберлитах и Гулинском дунитовом комплексе были построены графики взаимной связи между Fe, Cu и Ni (в мас.%) в минерале (Zaccarini et al., 2007). Полученные результаты отличаются от описанных ранее (Добровольская и др., 1975). Главное различие проявилось в образцах джерфшерита Гули, в которых полностью отсутствует корреляция между металлами.

Но подтвердилась обратная корреляция Fe – Cu в джерфшерите в щелочных породах, Fe – Ni и Ni – Cu в кимберлитах.

Таблица 21. Результаты электронно-микроскопических анализов джерфишерита из Гулинского комплекса

	S	Fe	Cu	Ni	K	Cl	Total
d.l.	0.02	0.07	0.12	0.09	0.02	0.03	
DJ1 2 wt%	32.05	37.71	16.92	2.16	10.29	1.33	100.46
DJ1 3	31.70	37.88	17.21	1.92	9.65	1.30	99.65
DJ1 4	31.81	37.38	16.97	1.99	10.17	1.34	99.67
DJ1 5	31.46	37.47	17.03	2.18	10.02	1.39	99.56
DJ1 7	32.08	37.46	17.40	2.30	9.70	1.25	100.19
DJ2 9	31.66	37.43	17.98	0.88	9.99	1.36	99.29
DJ2 10	31.97	37.42	18.24	0.71	10.09	1.41	99.84
DJ2 11	31.73	37.57	18.32	0.78	9.92	1.30	99.62
DJ2 13	31.86	37.60	18.55	0.78	9.61	1.45	99.84
DJ3 15	31.49	37.78	18.73	b.d.l.	10.11	1.40	99.57
DJ3 16	31.74	37.51	19.05	b.d.l.	10.01	1.38	99.75
DJ3 17	31.51	37.38	18.78	b.d.l.	9.62	1.39	98.69
DJ3 18	31.34	37.57	19.07	0.16	10.00	1.39	99.54
DJ3 19	32.04	37.44	19.21	b.d.l.	9.71	1.33	99.79
DJ3 20	32.05	37.18	19.39	b.d.l.	10.03	1.35	100.04

Источник: Federica ZACCARINI and Al. 2007

По данным (Zaccarini et al., 2007) джерфишерит Гулинского комплекса по химическому составу, соотношениям металлов и формуле минерала с дефицитом серы близок к джерфишериту в щелочных породах. С этим согласны авторы (Азарова и др., 2010), которые приводят новые данные о структуре джерфишерита и о его структурном родстве с бартонитом. Авторы высказывают 2 предположения: первое - джефишерит является тетрагональным минералом и хлорсодержащим структурным аналогом бартонита. В этом случае может быть выделена целая группа минералов с аналогичной структурой и непрерывно изменяющимся составом по схемам: джерфишерит-бартонит (изоморфизм $S \leftrightarrow Cl$), джерфишерит-«Cu-джерфишерит» ($Fe \leftrightarrow Cu$), возможно, медистый джерфишерит – медь-содержащий бартонит. Второе - фазы с избытком в сумме металлов и дефицитом серы, как в случае джерфишерита из Гулинского массива, являются самостоятельной группой минералов с общей формулой $K_6(Fe,Cu,Ni)_{25}S_{26}Cl$, формирующейся в кубической сингонии. Фазы с аналогичным составом отмечались и в Хибинском массиве. Авторы полагают, что предположительно их можно отнести к одной группе с талфениситом $Tl_6(Fe,Cu,Ni)S_{26}Cl$ и овенситом $(Ba,Pb)_6(Fe,Cu,Ni)S_{27}$.

Рис. 22 иллюстрирует различия по химическому составу у сульфидов, входящих в группу джерфишерита.

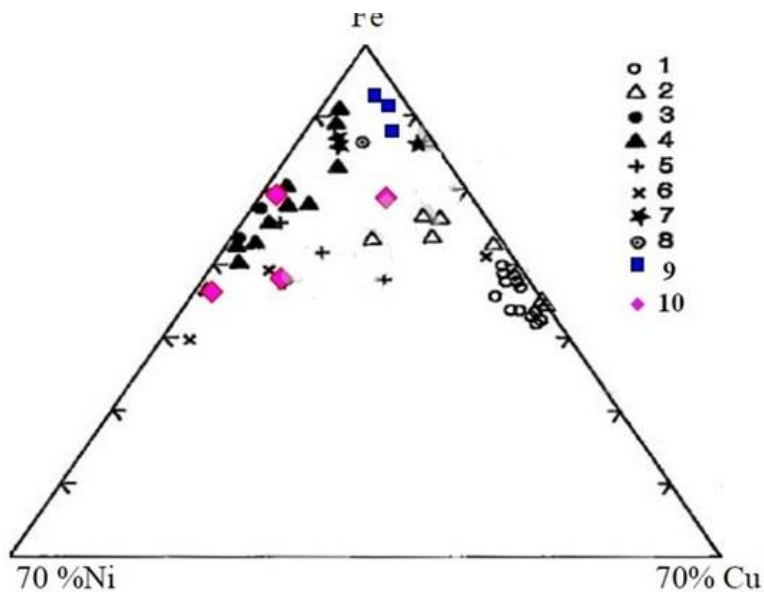


Рис. 22. Вариации состава джерфшерита (Когарко, Турков, 2007).

Условные обозначения:

- 1-Сальмагорский, Хибинь (Barkov *et al.*, 1997)
- 2-щелочные породы и карбонатиты, Хибинь, Ковдор, Ловозеро, Мурун (Ифантопуло с соавт., 1978, Балабонин с соавт., 1980, Добровольская с соавт., 1980)
- 3-серпентиниты и перидотиты, Ковдор и Инагли (Балабонин с соавт., 1980)
- 4-кимберлиты и ксенолиты из кимберлитов, Якутия (Добровольская с соавт., 1975), Elwin Bay, Northwest Territories (Clarke *et al.*, 1994)
- 5-эклогиты (в кимберлитах), Якутия (Говоров с соавт., 1984)
- 6-медно-никелевые сульфидные руды, Норильск (Генкин с соавт., 1981)
- 7-магнезиальные скарны, Прибайкалье (Кислов с соавт., 1994)
- 8-скарны, Тажеран, Сибирь (Конев с соавт., 1972)
- 9 – хондрит, Lin Gores
- 10- Кугда, Сибирь

К сожалению, не все известные анализы джерфшерита попали в поле треугольника, но те, которые есть, чётко характеризуют три основные группы: Fe-содержащие, обогащённые медью, обогащённые никелем. Не исключено, что в одной из групп может оказаться джерфшерит Гули с высоким содержанием меди.

В этом случае возвращаемся к статьям Ю.В. Азаровой с соавторами (Азарова и др., 2006; 2010). Рассматривая структурное и генетическое родство джерфшерита и бартонита и проблему изоморфизма в системе джерфшерит – Cu-джерфшерит – бартонит, авторы высказывают предположение, что джерфшерит и бартонит

являются полными структурными аналогами и могут быть конечными членами следующих изоморфных рядов: $K_6Fe_{24}S_{26}Cl$ - $K_6Fe_{24}S_{27}$, $K_6(Fe,Cu)_{24}S_{26}Cl$ - $K_6(Cu,Fe)_{24}S_{26}Cl$, $K_6(Fe,Cu)_{24}S_{27}$ - $K_6(Cu,Fe)_{24}S_{27}$.

Новые данные позволили (Азарова и др., 2006) утверждать, что джерфишерит и хлорбартонит, изученный в гидротермальной жиле Хибинского массива (Yakovenchuk et al., 2003), возможно являются одним и тем же минералом.

Ранее А.Ю. Барковым с соавторами (Barkov et al., 1997) впервые были установлены в Норильске и Сальмагорске (Кольский полуостров) аналоги джерфишерита-талфенисита (Pb-содержащие) без хлора и протяжённая серия твёрдого раствора между крайними членами этой серии: $(K,Tl,Pb)_6(Fe,Ni,Cu)_{25}S_{27}$ – $(Tl,K,Pb)_6(Fe,Ni,Cu)_{25}S_{27}$. Авторы обратили внимание не только на изоморфизм сера-хлор, но и на изоморфное замещение калия таллием, а также свинцом, причём иногда с преобладанием содержания таллия над калием. В литературе известен также Li-содержащий ($K_6LiFe_{24}S_{26}Cl$) - аналог джерфишерита (Tani, 1977).

В статье В.В. Шарыгина (2016) описан K-Ba-сульфид, промежуточный между джерфишеритом $K_6(Fe,Cu,Ni)_{25}S_{26}Cl$ и овенситом $(Ba,Pb)_6(Cu,Fe,Ni)_{25}S_{27}$. Эти данные показывают, что группа может быть существенно расширена. Ранее это обсуждалось при изучении фазовых отношений в системе K-Fe-Cu-S (Добровольская, Некрасов, 1992). Позже стали известны промежуточные составы между бартонитом и джерфишеритом, Cu-доминантный джерфишерит $K_6(Cu,Fe)_{25}S_{26}Cl$, бесхлорный аналог джерфишерита $(K_5Me_{2+})_6(Fe,Cu,Ni)_{25}S_{27}$, где $Me_{2+} = Pb, Fe, Ni$, и Cl-аналог бартонита (Czamanske et al., 1981; Stoppa et al., 1997; Азарова и др., 2006; Barkov et al., 1997; 2015).

В литературе известны три калиевых сульфида со структурой, основанной на Fe_8S_{14} кластерах: джерфишерит, бартонит, хлорбартонит. Джерфишерит – кубическая фаза, бартонит и хлорбартонит – тетрагональные аналоги джерфишерита. Кубический без хлора джерфишерит согласуется с природными находками бартонита с Cl и без Cl даже в пределах одного образца. Следовательно, изоморфные замещения между Cl и S возможны (Czamanske et al., 1981; Barkov et al., 1997; Stoppa et al., 1997; Азарова и др., 2006).

Изучая состав джерфишерита в зональной колонке прожилково-вкрапленных экзоконтактовых руд Талнахского месторождения (Служеникин, Лапутина, 1989), авторы показали изменение его состава в зависимости от минеральной ассоциации. В халькопирит-пирротиновых, пирротин-халькопиритовых и кубанит-халькопиритовых рудах концентрация никеля в джерфишерите варьирует в пределах 2-16 мас.%, достигая иногда 18 мас.%. Наиболее никелистые джерфишериты (Ni - 23 мас. %) встречаются в халькопиритовых и пирротиновых прожилково-вкрапленных рудах. В массивных талнахитовых, моихукитовых и кубанитовых рудах джерфишерит – медистый. Содержание меди в нем составляет 15-17 мас.%, никеля – 0,80-1,50 мас.%. Джерфишерит в ассоциации с троилитом наиболее железистый (Fe - 47,93 мас.%; Cu - 2,69 мас.%, Ni - 4,19 мас.%). Состав его близок к джерфишериту из метеоритов. В пегматоидных галенит-талнахитовых и галенит-халькопиритовых рудах обнаружена разновидность джерфишерита, в которой минералообразующими элементами являются таллий и свинец. Концентрация Pb в нём достигает 16 мас.%, а Tl – 18 мас.%. По мере увеличения концентрации Pb в этом джерфишерите уменьшается содержание хлора и в максимально свинцовом джерфишерите хлор отсутствует. Изменения соотношений концентрации свинца, таллия и калия свидетельствуют об изоморфизме этих элементов. Это подтверждает и наличие таллиевого аналога джерфишерита – талфенисита $Tl_6(Fe,Ni,Cu)_25S_{26}Cl$, открытого в галенит-халькопиритовых рудах Октябрьского месторождения (Рудашевский и др., 1979). Содержание меди в K-Tl-Pb-джерфишерите из галенит-талнахитовых руд составляет 16,0-18,5 мас.%, никеля – 0,99-5,11 мас.%, а из галенит-халькопиритовых руд – 0,66-16,00 мас.% и 1,06-13,79 мас.% соответственно. Одно выделение джерфишерита может состоять из участков с разными концентрациями калия, свинца и таллия. Эти участки имеют четкие фазовые границы. K-Tl-Pb-джерфишериты в некоторых зернах содержат также барий (до 2 мас.%). Известен свинцово-бариевый джерфишерит – овенсит (Szymanski, 1995).

В статье (Barkov et al., 2015), рассматривающей сульфиды с K, Tl и Pb из Норильска и Сальмагорского комплекса, авторы касаются причин изоморфизма. Одинаковые содержания Fe и Cu в сосуществующих фазах Cl-джерфишерита и бартонита (или

джерфишерита без Cl) в Сальмагорске свидетельствуют о том, что они достигли равновесия в отношении распределения этих элементов во время кристаллизации. Эти фазы, по мнению авторов, вероятно, сформировались в результате колебаний фугитивности S и Cl во флюиде в период постмагматической гидротермальной стадии после кристаллизации пирротина. Джерфишеритовая фаза, промежуточная между $(K, Tl, Pb)_6(Fe, Ni, Cu)_{25}S_{27}$ и $(Tl, K, Pb)_6(Fe, Ni, Cu)_{25}S_{27}$ была встречена в Октябрьском месторождении (Barkov et al., 1997). Предположительно, Tl-доминантный конечный член изоморфного ряда представляет собой неназванный аналог талфенисита или бартонита, не содержащего хлор.

В заключение в статье (Barkov et al., 2015) указывается, что фазы джерфишерит-талфенисит, (т.е бартонит и не названный твёрдый раствор или Tl-доминантный аналог бартонита) из Норильска, вероятно, образовались из микрообъемов поздних растворов, богатых K и Tl, в условиях относительно низкой фугитивности кислорода. Эти условия привели к халькофильному поведению K.

Изучение И.С. Шарыгиным (Шарыгин, 2012) химического состава 4-х типов джерфишерита в кимберлитах, различающихся морфологией, ассоциациями сопутствующих минералов показало, что в каждом типе содержания металлов были со значительными колебаниями. На этом основании И.С. Шарыгин заключает, что для всех типов джерфишерита наблюдаются широкие вариации концентраций Fe, Ni и Cu.

В высококальциевых породах (В.В.Шарыгин, 2016) описаны минералы-аналоги джерфишеритовых фаз: K-Ва-сульфид, названный «Ва-джерфишерит» - $(K, Ba, Pb)_6(Fe, Cu)_{25}S_{27}$, промежуточный между джерфишеритом $K_6(Fe, Cu, Ni)_{25}S_{26}Cl$ и овенситом $(Ba, Pb)_6(Cu, Fe, Ni)_{25}S_{27}$ (Laflamme et al., 1995). Новые джерфишеритовые фазы были обнаружены в мелилитолах Пьян ди Челле (Италия) и метакарбонатном ксенолите в тефрите, Беллерберг (Германия).

Джерфишеритовая Pb-фаза (до 12 мас.% Pb, (табл. 22) образует оторочку вокруг пирротина и халькопирита, и ее идеализированная формула может быть представлена в виде $K_4Pb_2+2Cu_1+11Fe_2+7Fe_3+7S_{27}$. Соотношение K/Pb=2 дает основание

идентифицировать ее только как Pb-разновидность джерфишерита без хлора.

В литературе известны синтетические джерфишеритовые соединения с Ba и Sr, REE (Snyder et al., 1992; Llanos, Mujica, 1997; Llanos et al., 1997a-b, 1998; Mujica et al., 1998; Roig et al., 1998). Предполагается, что Cu в структуре природных и синтетических джерфишеритовых фаз моновалентна, а Fe может иметь разную валентность (Roig et al., 1998; Barkov et al., 2015). Обнаружение новых джерфишеритовых фаз в высококальциевых породах, мелилитолиты Пьян ди Челле, Италия, метакарбонатный ксенолит в тефрите, Беллерберг, Германия (Шарыгин В.В., 2016), показало, по мнению автора, возможность изоморфных замещений K-Pb и K-Ba в джерфишеритовых структурах.

Таблица 22. Химический состав (мас.%) K-Pb и K-Ba – минералов группы джерфишерита (вулканы Пьян ди Челле, Италия и Беллерберг, Германия)

	Na	K	Ba	Sr	Pb	Fe	Ni	Co	Cu	Mn	S	Сумма	Формула
<i>Пьян ди Челле</i>													$K_{3,84}Pb_{1,66}$
Pb-джерфишерит	0.21	5.21	0.00	0.00	11.93	26.24	1.15	0.30	24.48		29.94	99.45	$Na_{0,26}Fe_{13,52}Cu_{11,10}(Ni,Co)_{0,71}$
<i>n=6</i>													$S_{26,90}$
<i>Беллерберг</i>													$K_{3,38}(Ba,Sr)_{2,10}Pb_{0,47}$
K-Fe-оуенсит	0.34	4.64	10.08	0.02	3.41	30.82	0.21	0.04	18.62	0.32	30.58	99.08	$Na_{0,48}(Fe,Mn)_{15,92}Cu_{8,36}(Ni,Co)_{0,12}$
<i>n=8</i>													$S_{27,22}$
<i>Беллерберг</i>													$(Ba,Sr)_{3,89}K_{1,51}Pb_{0,50}$
Оуенсит	0.02	1.92	16.36	0.66	3.38	17.58	0.71	0.05	30.69	0.01	28.27	99.65	$Na_{0,09}Cu_{14,83}(Fe,Mn)_{9,69}(Ni,Co)_{0,40}$
<i>n=5</i>													$S_{27,07}$

Cl, Tl – ниже предела обнаружения. Формулы рассчитаны на 58 атомов.

Итак, джерфишерит - минерал переменного состава. Содержания в нём металлов железа, меди, никеля меняются в зависимости от геологической обстановки и минеральной ассоциации (Добровольская и др., 1975). Химический состав джерфишерита и его аналогов служит индикатором среды его образования. Для метеоритов типичен джерфишерит с высоким содержанием железа. Минерал, обогащенный никелем, встречается в кимберлитах и в основных щелочных массивах. В породах и пегматитах Хибинского массива встречается джерфишерит 3-х разновидностей. На основании многочисленных анализов джерфишерита Хибинского массива (Добровольская и др., 1975а, 1978; Азарова, 2005, Азарова и др., 2006) были обнаружены высокомедистые джерфишерит и бартонит с содержанием Cu

соответственно до 31.59 и 25.06 мас.%. Высокомедистая разность представляет первую находку бартонита, обогащённую медью, и авторы (Азарова и др., 2006) высказывают предположение о возможно широком изоморфизме, установленном в джерфишерите. Кроме широких вариаций по составу основных металлов, для бартонита и джерфишерита известна целая серия соединений со значительными колебаниями содержания серы и хлора. В диатреме Койот Пик в одной ассоциации с бартонитом и джерфишеритом обнаружены фазы, представляющие все промежуточные составы в ряду бартонит – джерфишерит (Czamanske *et al.*, 1981).

В Октябрьском месторождении (Норильск) установлены аналоги джерфишерита с низким содержанием хлора, но обогащённые никелем, свинцом, таллием. Низкохлористые джерфишериты описаны в Салмагорском комплексе (Barkov *et al.*, 1997). Исходя из известных составов джерфишерита и бартонита, Ю.В. Азарова и др., (2006) полагает, что джерфишерит – бартонит, джерфишерит – «Cu-джерфишерит» и бартонит – медистый бартонит представляют три двойных системы. Описаны изоморфные замещения K-Pb и K-Ba в джерфишеритовых структурах. Изучение изоморфизма джерфишерита позволяет открывать не только его структурные аналоги, но и новые минеральные виды, например гулинский джерфишерит в дунитах.

Изоморфизм K, Cs, Rb, Tl, Mn, F в расвумите

Как отмечалось выше, в эндогенных процессах известно халькофильное поведение Tl. Некоторые калиевые сульфиды имеют в природе изоструктурные таллиевые аналоги, в которых Tl замещает щелочные металлы K, Na, а иногда место K занимают Cs и Rb. В группе расвумита встречаются его таллиевый аналог – пикотпаулит, TlFe₂S₃ (Zhang Zhong *et al.*, 1996), Rb-Cs расвумит (Chakhmouradian *et al.*, 2001, 2007), паутовит - CsFe₂S₃ (Pekov *et al.*, 2005) и Mn, F – содержащий расвумит (Jago, Gittins, 1999). Описаны структуры синтетических CsFe₂S₃ и RbFe₂S₃ образцов расвумита (Mitchell *et al.*, 2004). В статье (Brown *et al.*, 1980) рассматриваются структура и электронные свойства соединения KCu₂S₃ со смешанной валентностью металла. Возможно, эта фаза относится к Cu-расвумиту.

Основным фактором, определяющим состав расвумита, в ряде случаев являются особенности условий его кристаллизации. Mn и F - содержащий расвумит был обнаружен в натрокарбонатитах вулкана Олдонио Ленгаи, Танзания (Jago, Gittins, 1999). Авторы полагают, что он образовался в результате реакции с зёрнами Fe-алабандина в натрокарбонатитовой магме, поскольку встречается в виде тонких кайм на алабандине. Два анализа минерала показали его сложный состав, в который вошли элементы, не свойственные расвумиту: Na, Mn, Sr, Cl, F, при этом последний преобладает над Cl (табл. 23)

Таблица 23. Анализы Mn и F – содержащего расвумита

	1	2	3
K	14.91	15.20	16.3
Na	0.62	0.39	n.a.
Fe	43.26	43.90	45.2
Mn	2.91	2.97	n.a.
Mg	n.a.	n.a.	n.a.
Ti	n.a.	n.a.	n.a.
Ni	n.a.	n.a.	n.a.
Ca	0.15	n.a.	n.a.
Sr	0.27	0.14	n.a.
S	35.26	34.47	38.0
F	1.88	1.92	n.a.
Cl	0.68	0.67	n.a.
Sum	99.94	99.91	99.5

Примечание. 1 и 2. – Mn и F- содержащий K, Fe - сульфид типа расвумита из натрокарбонатитовой лавы (1988) Олдонио Ленгаи (Jago, Gittins, 1999). 3.- расвумит, Хибинский массив (Czamanske et al., 1979)

На основании полученной формулы- $(K_{0.94}Na_{0.06})(Fe_{1.91}Mn_{0.13}Ca_{0.01}Sr_{0.01})(S_{2.06}F_{0.24}Cl_{0.04})$ - авторы (Jago, Gittins, 1999) относят минерал к Mn, F-содержащей разновидности расвумита. Судя по формуле минерала, возможно, Mn является изоморфной примесью Fe, но Ca и Sr, вероятно, минеральная примесь. Cl и F – продукты лавы. К сожалению, авторы не дают объяснений сложного химического состава Mn и F, Cl-содержащего минерала из группы расвумита.

Состав расвумита из трубки «Удачная» близок к идеальному составу KFe_2S_3 . Расвумит из ультраагпаитовых пород Mont Saint-Hilaire (Québec, Canada) содержит Rb - до 7.4 и Cs - до 2.9 мас. % (Chakhmouradian et al., 2001) (табл. 24) Цезиевый аналог расвумита - паутовит $CsFe_2S_3$, обнаруженный в пегматитах Ловозерского массива

(Pekov et al., 2005), отличается по содержанию Rb и Cs от канадского расвумита. В статье приводятся средние значения 16 анализов (мас.%): K - 0.21 (0.15–0.25), Rb - 1.31 (1.0–1.8), Cs - 36.12 (35.3–36.8), Tl - 0.50 (0.4–0.9), Fe - 33.80 (33.1–34.1), S - 28.85 (28.6–29.2), сумма 100.79. Содержания Na, Ca, Sr, Ba, Pb, Ag, Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Te и Cl были ниже предела чувствительности метода. По сумме 6 атомов эмпирическая формула - $(Cs_{0.91}Rb_{0.05}K_{0.02}Tl_{0.01})_{0.99}Fe_{2.02}S_{2.99}$. Идеализированная формула паутовита: $CsFe_2S_3$ ($Z = 4$) Cs 39.00, Fe 32.78, S 28.22, сумма 100.00 мас.%.

Таблица 24. Состав расвумита из Mont Saint-Hilaire

	bladed		equant			bladed		equant	
	1	2	3	4		1	2	3	4
Elements, wt. %:					Formulae calculated to a total of 6 atoms:				
Na	0.10	0.17	0.13	0.14	Na	0.011	0.019	0.014	0.016
K	14.63	14.34	11.76	11.42	K	0.953	0.926	0.765	0.750
Rb	2.43	3.13	6.75	7.15	Rb	0.072	0.092	0.201	0.215
Cs	0.42	0.49	2.26	2.62	Cs	0.008	0.009	0.043	0.051
Fe	43.39	43.72	42.67	42.52	Fe	1.979	1.976	1.944	1.955
S	37.46	37.82	38.21	37.62	S	2.976	2.978	3.032	3.013
Total	98.43	99.67	101.78	101.47					

Источник: Chakhmouradian et al., 2001.

В ряде публикаций И.В. Пеков рассматривает изоморфизм Tl-K. На основании содержания Tl (0.2-0.3 вес.%) в расвумите из щелочных пегматитов Хибинского массива (Лисицин и др., 2002), в джерфишерите и бартоните (Pekov et al. 2003b), И.В. Пеков полагает, что существует Tl-K твёрдый раствор в калиевых сульфидах и что сульфиды, содержащие K и Cs являются лучшими концентраторами Tl в щелочных комплексах. Выше изложенные данные иллюстрируют очень сходное поведение K, Rb, Cs и Tl, если поздняя сульфидная минерализация образуется в щелочных комплексах. По данным (Pekov et al, 2005), существование непрерывного твёрдого раствора расвумит – гипотетический минерал $RbFe_2S_3$ – паутовит – пикотпаулит, возможно, подтвердится новыми находками минералов в группе расвумита.

Изоморфизм K и Tl в мурунските

В результате изучения сульфидов в породах Мурунского массива были обнаружены, кроме джерфишерита и мурунсита, другие минералы, содержащие калий (табл. 7). К ним относятся: Tl-мурунскит, K-талкусит, $K_{3+x}Cu_{3-x}FeS$, K-борнит, идаит и др. (Добровольская и

др.,1982). Позже мурунскит был описан в щелочных породах Хибинского массива на горе Кукисвумчорр (Хомяков, 1990) и на горе Коашва (Yakovenchuk et al, 2005). В Ловозёрском массиве в ультращелочном пегматите Палитра на горе Кедыкверпакхк был обнаружен мурунскит с высоким содержанием таллия (Пеков, Агаханов, 2007). Обобщение данных по химическому составу мурунсита позволило рассмотреть вопрос о распределении щелочных металлов и таллия в сульфидах, а также обсудить проблему изоморфизма между К, Тl и другими щелочными металлами в группе мурунскит – талкусит.

Мурунскит относится к структурному типу буковита и является изоструктурным калиевым аналогом талкусита. Ранее (Добровольская и др., 1982) было высказано мнение, что мурунскит и талкусит могут образовывать серию твёрдых растворов с переменной величиной К/Тl отношений. Это подтвердилось обнаружением его промежуточных членов (Пеков, Агаханов, 2007). Расшифровка структуры мурунсита позволила утверждать, что мурунскит - $K_2(Cu,Fe)_4S_4$ образует изоморфный ряд с талкуситом - $Tl_2(Cu,Fe)_4S_4$ (Пеков и др., 2009).

Таблица 25. Химический состав мурунсита, мас.%

Элемент	1	2	3	4	5	6	7	8
	Данные авторов	[3]	[2]	[1, 5]				[4]
Na	0.41 (0.0–0.6)							–
K	12.57 (11.5–14.0)	11.53	17.15	14.57	16.14	15.64	16.03	8.35
Tl	0.27 (0.0–0.4)				3.07	3.15	3.44	24.31
Cu	39.13 (36.2–41.4)	31.19	42.68	44.38	40.75	44.12	43.52	29.01
Fe	16.06 (14.2–17.4)	18.32	12.31	12.07	12.28	12.40	11.62	14.58
As	–	0.12						–
S	29.21 (28.3–32.1)	29.20	28.09	28.14	28.46	27.02	27.30	23.26
Сумма	97.65	90.36	100.24*	99.16	100.70	102.37	101.91	99.51

1-3 – Хибинский массив, 1,2 – гора Коашва, 3 – гора Кукисвумчорр, 4 – 7 – Мурунский массив, 8 – Ловозёрский массив.

1,2 – Пеков и др., 2009, 3 – Хомяков, 1990, 4 – 7 – Добровольская и др., 1982, 8 – Пеков, Агаханов, 2007

Химический состав приведен в таблице, которая отчётливо показывает отличия в содержаниях основных элементов новой находки мурунсита (Пеков и др., 2009).

Исходя из состава высокоталлиевого мурунсита (табл.25, ан.8) эмпирическая формула - $(K_{1.18}Tl_{0.66})_{1.84}(Cu_{2.53}Fe_{1.45})_{3.98}S_{4.02}$.

Согласно рентгеновским данным, минерал тетрагональной структуры с уточнёнными параметрами $a = 3.8460(10)$, $c = 13.308(3)$ Å, $V = 196.85(8)$ Å³ ($Z = 1$). По мнению И.В. Пекова с соавторами (Пеков и др., 2009), этот минерал, вероятно, относится к промежуточному члену между серией мурунскит-талкусит и данные авторов не противоречат мнению М.Г. Добровольской (Добровольская и др., 1982).

Таким образом, изучение химического состава мурунсита в Мурунском, Хибинском и Ловозёрском массивах позволило установить не только особенности ассоциаций калий - и таллий-содержащих сульфидов, но и изменение их составов в изученных массивах. Нахождение мурунсита и таллиевой его разновидности, а также калий-содержащего талкусита свидетельствует о наличии изоморфизма между калием и таллием и возможном существовании изоморфного ряда, конечными членами которого могут быть мурунскит $K_2Cu_3FeS_4$ и талкусит $Cu_{3-x}Tl_2Fe_{1-x}S_4$ в Мурунском массиве. В Ловозёрском массиве высокоталлиевая разновидность мурунсита является промежуточным членом в этой системе. Свидетельством этого является таблица в статье (Пеков, Агаханов, 2007), в которой приведены известные анализы мурунсита, талкусита и промежуточных членов (табл. 26)

Таблица 26. Химический состав минералов ряда мурунскит – талкусит

Компонент	Мас. %																	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
K	17.27	17.15	11.53	14.57	16.14	15.64	16.03	8.35	2.30	2.23	0.4	0.02	—	—	—	—	—	—
Tl	—	—	—	—	3.07	3.15	3.44	24.31	42.34	38.34	42.1	51.07	51.00	51.20	51.49	52.2	53.4	52.17
Ag	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.02	0.04	0.04	—	—	—	—
Cu	42.09	42.68	31.19	44.38	40.75	44.12	43.52	29.01	26.55	35.60	29.4	24.91	24.99	25.06	23.99	22.6	20.5	24.33
Fe	12.33	12.31	18.32	12.07	12.28	12.40	11.62	14.58	7.43	3.87	9.3	7.59	7.61	7.39	7.92	9.1	9.9	7.13
Zn	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.06	0.03	—	—	—	—
As	—	—	0.12	—	—	—	—	—	0.53	—	—	—	0.61	0.46	0.68	—	—	—
Sb	—	—	—	—	—	—	—	—	0.23	—	—	0.03	0.02	—	—	—	—	—
S	28.31	28.09	29.20	28.14	28.46	27.02	27.30	23.26	18.17	18.15	19.1	16.74	16.46	16.33	16.22	16.3	16.5	16.37
Сумма	100.00	100.24*	90.36	99.16	100.70	102.37	101.91	99.51	97.95*	98.19	100.3	100.38	100.81*	100.53*	100.38*	100.2	100.3	100.00

1 - теоретический состав для $K_2Cu_3FeS_4$, ан. 2,3 - Хибинский массив, 4-7 и 9,10 - Мурунский массив, 8 - пегматит "Палитра", Ловозёрский массив, 11, 12-щелочной массив Илимаусак, 13-15 - Раджпура-Дариба, Индия, 16,17 -Талнахское месторождение, 18- теоретический состав для $Tl_2Cu_3FeS_4$.

Источники: 1 - Пеков, Агаханов, 2007; 2 - Хомяков, 1990; 3 - Yakovenchuk e.a., 2005; 4-7, 9, 10 -Добровольская и др., 1982; 11- Коваленкер и др., 1978; 12- Makovicky e.a.,1980; 13-15- Mookherjee e.a., 1984; 16, 17- Коваленкер и др.1976.

Изучая кристаллохимию мурунсита авторы (Пеков и др., 2009), предлагают обобщённую формулу минерала – $(K,Tl)_{2-x}(Cu,Fe)_4S_4$, где $x < 0.7$. Формальным конечным членом для мурунсита – чисто

медистым и калиевым может рассматриваться тиокуприт $K_2Cu_4S_4$, пока в природе не найденный, но известный как синтетическое соединение.

В изоморфизме сульфидов щелочных металлов можно отметить следующие особенности. В случае джерфишерита и мурунсита существуют изоморфные по соотношению K/Tl ряды и конечные их члены, в частности, джерфишерит – талфенисит и мурунскит – талкусит. Следует заметить, что в литературе известен синтетический аналог мурунсита - $Na_2Cu_3VS_4$ (Mujica et al., 1996). Изучая орикит из Хибинского щелочного массива и его структурные особенности (Пеков и др., 2010), авторы подчёркивают, подобные чвилеваиту (Качаловская и др., 1988) синтетические сульфиды и селениды: $Na(CuFe)S_2$, $Li(CuFe)S_2$, $Li(CuFe)Se_2$ (Ramirez et al., 2001), $Na(Cu_{1.54}V_{0.46})S_2$ (Mujica et al., 1996) характеризуются очень близким строением, хотя и другими пространственными группами. Замена слоев атомов Na или Li на слои с более крупными K, Cs или Tl приводит к переходу от структурного типа тригонального чвилеваита к структурному типу тетрагонального буковита (Ramirez et al., 2001), к которому, в частности, относится мурунскит. На этом основании авторы (Пеков и др., 2010) предполагают новые находки подобных фаз в природе.

Рассматривая изоморфизм в сульфидах щелочных металлов, И.В. Пеков с соавторами (Пеков и др., 2003) обращает внимание на кристаллохимические особенности сульфидов. Поздний минеральный комплекс «Палитра» пегматит включает четыре сульфида, принадлежащих к трём различным структурным типам. Они могут быть также представителями трёх топологических типов, различающихся по размещению атомов щелочных металлов в их структурах: бартонит и хлорбартонит - 0-мерный топологический тип с атомами K в изолированных клетках; паутовит - одномерный тип с атомами K, формирующими слои. Наблюдается очень сильное фракционирование K (Cs + Rb) и Tl среди сульфидов щелочных металлов: бартонит и хлорбартонит содержат 9.5-.7 вес.% K и 0.2 % Tl (Пеков и др., 2003); паутовит – 36.1 % Cs, 1.3 % Rb, 0.5 % Tl и 0.2 % K (Pekov et al, 2005); мурунскит - 16.14 % K, 3.07 % Tl (Добровольская и др., 1981) и 8.35 % K, 24.31 % Tl (Пеков и др., 2009).

При изучении кристалло-химических и геохимических отношений Tl^+ и K^+ (Rekov et al., 2005) подчёркивается, что в природе расвумитоподобные фазы и другие минералы с K и Tl имеют структурную идентификацию: мурунскит - $K_2Cu_3FeS_4$, талкусит- $Tl_2Cu_3FeS_4$, буковит - $Tl_2(Cu,Fe)_4Se_4$ (Makovicky et al. 1980, Evstigneeva et al. 2003); джерфишерит - $K_6Na_{0-1}(Fe,Cu,Ni)_{24}S_{26}Cl$, талфенисит- $Tl_6(Fe,Ni,Cu)_{25}S_{26}Cl$ (Rudashevskiy et al. 1979).

Твёрдые растворы калиевых и таллиевых сульфидов - типичны в щелочных комплексах. Халькоталлит, $Tl_2(Cu,Fe)_6SbS_4$, из Илимаусака содержит 0.8 вес.% K (Makovicky et al. 1980), а талкусит - около 0.4 вес.% K (Коваленкер и др., 1978). В талкусите из Мурунского щелочного массива определено до 2.3 вес.% K , а в мурунските - 3.44 вес.% Tl . Это позволяет говорить о существовании серии твёрдого раствора в ряду мурунскит – талкусит (Добровольская и др., 1982; Конев и др., 1996).

Обобщение данных по изоморфизму сульфидов щелочных металлов свидетельствует о существовании в природе серии минеральных фаз в группе джерфишерита, расвумита и мурунскита. Наиболее широко проявлен изоморфизм среди минералов джерфишеритовой группы, отличающихся по химическому составу. В этой группе доказан изоморфизм металлов $Fe - Ni - Cu$, $K - Na - Tl - Pb - Ba$ и $S - Cl$ в джерфишерите. Следует заметить, что Tl – типичный изоморфный элемент для калиевых сульфидов, образование которых происходило в разных геологических условиях. Среди сульфидов щелочных металлов известны находки двух таллиевых сульфидов - талкусита ($Tl_2Cu_3FeS_4$), в структуру которого входит свыше 2 мас.% калия, и талфенисита - структурного аналога джерфишерита и Li -содержащего джерфишерита (Tani, 1977, Рудашевский и др., 1979). Изоморфные отношения K , Rb , Cs и Tl в расвумитовых фазах пока известны только в щелочных комплексах. Несколько необычен Mn и F - содержащий расвумит в натрокарбонатитовых лавах на вулкане Олдонио Ленгаи, Танзания (Jago, Gtins, 1999) с формулой $(K_{0.94}Na_{0.06})(Fe_{1.91}Mn_{0.13}Ca_{0.01}Sr_{0.00}(S_{2.06}F_{0.24}Cl_{0.04})$.

Доказанный изоморфизм металлов $Fe - Ni - Cu$ в джерфишерите наблюдается независимо от условий его образования: в метеоритах, щелочных комплексах, ультраосновных щелочных породах,

кимберлитах. Широкий изоморфизм K – Na – Tl – Pb - Ba и S – Cl в минералах, относящихся к группе джерфишерита, установлен в медно-никелевых с Pt и Pd месторождениях, карбонатитах и высококальциевых породах. В этих, иногда и в других условиях, обнаружены джерфишерит и бартонит, содержащие хлор и без хлора.

Особенности состава минеральных ассоциаций и изоморфизм в сульфидах джерфишеритовой, расвумитовой и мурунскитовой групп, образующихся в различных породах, могут быть использованы как индикаторы основных параметров минералообразования (щёлочности, глубины, температуры, давления, а также степени проявления щелочного метасоматоза).

Условия образования сульфидов щелочных металлов

Обзор литературных данных показал распространённость сульфидов щелочных металлов в разных геологических условиях. *Наиболее распространённый минерал - джерфишерит* описан в метеоритах, ультращелочных агпайтовых, основных и ультраосновных щелочных породах, в медно-никелевых месторождениях с платиной и палладием, кимберлитах, в высокотемпературных контактовых скарнах, натрокарбонатитах и вулканах. В метеоритах, кроме джерфишерита, встречаются касвелсильверит, шолхорнит, кроносит.

Рассмотрим условия кристаллизации щелочных сульфидов в земных условиях, в разных геологических обстановках. Важно выяснить, какие же факторы были ответственны за образование этих сульфидов, и везде ли они были одинаковы. Большое значение при изучении условий образования сульфидов щелочных металлов имеет фактор времени их кристаллизации, физико-химические процессы и параметры минералообразования.

Изоморфизм и кристаллохимические особенности сульфидов раскрывают и дополняют характерные черты условий нахождения и их образования. Особый интерес в данном вопросе представляют источники минералообразующих элементов, параметры температур и давления. Литературные и, частично, экспериментальные данные

свидетельствуют о разнообразии и неоднотипности условий образования калиевых и натриевых сульфидов.

Следует заметить, что при описании сульфидов щелочных металлов не всегда рассматриваются условия их образования. Более детально этот вопрос освещён при описании их в щелочных массивах Кольского полуострова и в кимберлитах Сибири. Немногочисленные экспериментальные и изотопные данные дополняют сведения об особенностях кристаллизации этой необычной группы сульфидов.

Массивы щелочных и ультращелочных пород

Джерфишерит известен во многих крупных щелочных массивах: Хибинском, Ловозёрском, Ковдорском (Кольский п-ов), Мурунском (Восточная Сибирь), Инаглинском (Южная Якутия), Гулинском щелочном ультрамафическом комплексе (Север Восточной Сибири), Илимаусакском щелочном массиве (Гренландия), в щелочных меланократовых породах диатремы Койот Пик (Калифорния, США) и др. В этих массивах ассоциации джерфишерита с другими щелочными сульфидами и с сульфидами железа, никеля и меди близки, но химический состав его меняется в зависимости от преобладания ранее образованных сульфидов и геохимической обстановки среды.

Хибинский массив. Не останавливаясь на дискуссиях о происхождении Хибинского ультращелочного массива, рассмотренных в статье Б.Е. Боруцкого (2015), отметим, что джерфишерит и другие сульфиды щелочных металлов встречены во всех породах, слагающих массив, и пегматитах (Добровольская и др., 1980, Лисицын и др., 2002, Азарова и др., 2006, Пеков и др., 2010). Он встречается в йолитуртитах, ричесорритах и их пегматитах, позднее джерфишерит был обнаружен в гидротермальных жилах (Пеков и Николаев, 2013). В апатит-нефелиновых породах джерфишерит, бартонит, хлорбартонит и расвумит встречаются среди калиевого полевого шпата, нефелина, пироксена, в ассоциации с титано-и-цирконосиликатами (астрофиллитом, эвдиалитом, вадеитом и др.). Из рудных минералов с ними образуют сростания пирротин, халькопирит, кубанит, сфалерит, макинавит и некоторые трудно диагностируемые калиевые и натриевые сульфиды (Лисицын и др., 2002).

На горе Коашва в районе апатит-нефелинового месторождения в микроклин-пектолит-содалит-эгириновой гидротермальной жиле в

гетерогенном фельдшпатитовом уртите встречен хлорбартонит (Yakovenchuk et al., 2003). Здесь же в ультраагпаитовых щелочных породах был обнаружен мурунскит (Yakovenchuk et al., 2005), который упоминается также на горе Кукисвумчорр (Хомяков, 1990).

Обобщая данные по калиево-сульфидной минерализации в щелочных породах Хибинского массива, следует заметить, что среда, в которой происходило образование К-Na сульфидов была достаточно щелочной, о чём свидетельствует состав породообразующих минералов. По данным Б.Е. Боруцкого с соавторами (1980), было показано, что на примере ричорритов, возникших в результате перекристаллизации нефелиновых сиенитов, сопровождавшейся калиевым метасоматозом, развит тот же высокоосновный («ультраагпаитовый») комплекс минералов, что и в мельтейгит-уртитах с более основными нефелином и калиевым полевым шпатом. Всё это указывает на высокую основность минералообразующих растворов в процессе образования ричорритов. Поскольку сульфидная ассоциация является более поздней по отношению к породообразующим минералам, то она также участвует в метасоматическом процессе. Источником калия и натрия в сульфидах щелочных металлов были обогащённые этими элементами породообразующие минералы. Источники металлов - те же минералообразующие растворы, участвующие в калиевом метасоматозе при сравнительно невысоких температурах в пределах 250-350°C. При этом образование щелочных сульфидов происходило позже пирротина и халькопирита, о чём свидетельствуют признаки их замещения.

Изучение сульфидной минерализации в породах и пегматитах Хибинского массива позволяет сделать вывод о том, что она связана с более поздними метасоматическими процессами, с частичным привнесением металлов и серы. При этом в ранние периоды происходила кристаллизация сульфидов без щелочей, содержащих железо, медь, свинец, цинк, а в последующие периоды – сульфидов щелочных металлов с постепенным снижением в них калия и натрия и образованием поздних минеральных фаз, содержащих медь, железо, воду или гидроксильную группу. Источниками калия и натрия являются силикаты, а металлов, в частности железа, меди - сульфиды и частично породообразующие минералы.

Ловозёрский массив, в котором были найдены джерфишерит, бартонит, хлорбартонит, расвумит, паутовит, мурунскит, эрдит, характеризуется высококалиевой и гипернатриевыми дифференциатами агпаитовых пород (Пеков и др., 2006).

По данным И.В. Пекова и А.А. Агаханова (2007), кристаллизация паутовита связана с гидротермальным процессом с высокой концентрацией цезия, о чём свидетельствует присутствие половины из 15 известных цезиевых минералов, включая поллуцит, который образует крупное месторождение, находящееся в обогащённых литием гранит-пегматитах. Цезиевая минерализация - необычна в щелочных комплексах. Исключением является щелочной массив в Дарай-Риоз, Алайский район в Таджикистане, в котором кварц-содержащие агпаитовые пегматиты необычно обогащены В, Li и Cs. А.Ф. Ефимов с соавторами (1971) в пегматитах открыли цезиевые минералы. Следует заметить, что в содалитовых сиенитах (щелочной комплекс Mont Saint-Hilaire, Quebec, Canada) был найден расвумит, обогащённый Cs (1.6–2.9 вес.%) и Rb (6.5–7.4 вес.%) (Chakmouradian et al. 2007).

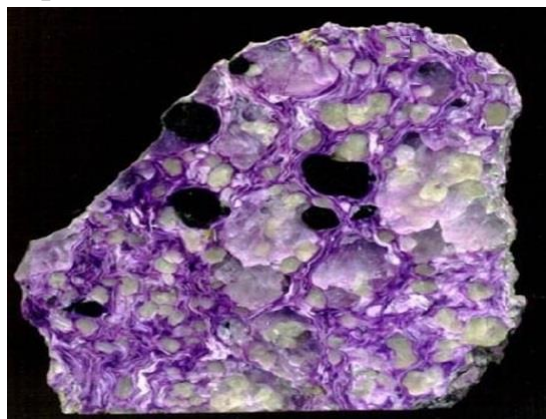
По мнению А.П. Хомякова (Хомяков, 1976; Хомяков и др., 1979), образование эрдита происходило в благоприятной среде. Совместно с эрдитом другие щелочные сульфиды не встречены, но его тесная ассоциация с мурманитом – $\text{Na}_4\text{Ti}_4\text{Si}_4\text{O}_{18} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ достаточно симптоматична, если считать, что последний рассматривается (Хомяков, 1976) как продукт изменения ломоносовита, $\text{Na}_4\text{Ti}_4\text{Si}_4\text{O}_{18} \cdot 2\text{Na}_3\text{PO}_4$ – одного из индикаторов аномально высокой щелочности минералообразующей среды. Вторым благоприятным фактором для происхождения эрдита является нахождение его в тесных сростаниях с пиритом.

Американские исследователи (Czamanske et al., 1980) связывают образование эрдита с аномальной химической обстановкой позднемагматического процесса, вызвавшего кристаллизацию наряду с эрдитом таких необычных минералов как расвумит, бартонит, джерфишерит. В районе Кайот Пик эрдит совместно с пирротином, магнетитом и калиевыми сульфидами образует поздние сегрегации в меланократовой щелочной породе, содержащей флогопит, шорломит, клинопироксен, нефелин, натролит, содалит, апатит. В пределах сегрегаций расвумит и бартонит развиваются по пирротину, тогда как

эрдит – самый поздний из щелочных сульфидов замещает джерфишерит. А.П. Хомяков позже нашёл в Ловозёрском массиве джерфишерит и расвумит и не исключал, что среди этих сульфидов мог быть и эрдит.

Мурунский массив является уникальной и весьма специфической провинцией щелочных пород в районе развития мезозойского магматизма, не имеющей аналогов в других регионах мира. Наличие калиевых минералов (калиевый полевой шпат, чароит, тинаксит, калиевый рихтерит и др.) в чароитовых и вмещающих их породах метасоматического генезиса рассматривается как результат воздействия на существенно карбонатные породы постмагматических растворов, обладающих аномально высокой щёлочностью. По данным (Владыкин и др., 1994; Владыкин, 2007; Владыкин, 2009; Докучиц, 2014), к субвулканическим, но раскристаллизованным образованиям относится и расслоенный силикатно-карбонатный комплекс Мурунского массива с месторождением чароита и Ba-Sr бенстонитовых карбонатитов (30% BaO и 7% SrO) - в природной карбонатной форме. Чароитовые породы образуются при расслоении силикатно-карбонатного расплав-флюида. Термобарогеохимические исследования расплавных и флюидных включений в чароитовых породах показали, что эти породы кристаллизуются из остаточного расплав-флюида при температурах от 750 до 400⁰С. Было подтверждено расслоение расплав-флюида на несколько жидкостей – силикатную, карбонатную и водную.

Для остаточного силикатно-карбонатного расплав-флюида очень характерны процессы расслоения, но если в карбонатитах идет полосчатое разделение на микроклиновые, пироксеновые и карбонатные полосы, то для чароитовых пород более характерно



капельное расслоение – отделение капель пироксена и тинаксита, которые при кристаллизации образуют сферолиты.

Рис. 21. Текстура обтекания чароитом вкрапленников кварца.

Чёрное – включения песчаников. (Владыкин и др., 1983)

Впервые в породах К-серии обнаружен полный ряд дифференциатов – от ультраосновных-щелочных составов, через основные и средние к кислым, щелочным гранитам (Владыкин, Царук, 2000). Ответственными за образование такого полного ряда пород являются процессы дифференциации и магматического расслоения, широко проявленные во всех породах комплекса. Такой интенсивной дифференциации способствовал значительный температурный интервал (1500–700°C) при кристаллизации от ранней фазы к поздней. Временной интервал образования всех пород комплекса оценивается в 10 млн лет. Изучение состава расплавных включений в ранних породах комплекса, проведенное Л.И. Паниной, показало, что первичные магмы, из которых кристаллизовались породы комплекса, отвечают щелочным базальтоидам и близки к лампроитовым. Геохимия изотопов Sr, Nd, O, C, Pb свидетельствует о глубинном мантийном источнике вещества для образования магмы, давшей начало Мурунскому щелочному комплексу (Владыкин, 2005, Владыкин, 2009).

Кристаллизация галенита, халькопирита и других медьсодержащих минералов происходила при высоком потенциале калия, вследствие чего калий в качестве халькофильного элемента вошёл в состав сульфидов меди и железа. Температурный режим соответствовал 250-350⁰С, обычным температурам гидротермального процесса. В локальных участках развития железосодержащих минералов (эгирина, пирротина) возник джерфишерит. В ассоциации с халькопиритом, идаитом, нукундамитом, борнитом, талкуситом, халькозином, относительно широко распространёнными в чароитовых породах, кристаллизовался мурунскит. В этой же ассоциации встречаются и другие сульфиды меди с различными содержаниями калия, в частности, талкусит (Добровольская и др., 1982), который отличается более высоким содержанием калия (2.30 мас.%, табл. 26) от К-содержащего талкусита из массива Илимаусак (Коваленкер и др., 1978). Новый сульфид таллия, талкусит - $Cu_{3-x}Tl_2Fe_{1+x}S_4$ был обнаружен в медно-никелевых рудах Талнахского месторождения (Коваленкер и др., 1976).

При более высоких температурах в локальных условиях происходила кристаллизация минералов платины и палладия: фрудит, сперрилит, соболевскит, паркерит и фазы, содержащие (Pd, Cu) (Bi, Sb),

(Ni, Pt, As) и др. в ассоциации с пентландитом, самородным железом (Добровольская, 1985а; Добровольская и др., 1985б). В этой ассоциации встречаются также самородные металлы: медь, серебро и золото, что отличает этот массив от выше описанных. Возможно образование этой ассоциации связано с ранней ультрабазитовой фазой Мурунского массива.

Хибинский, Ловозёрский и Мурунский щелочные массивы, имеют свойственные им особенности формирования, геохимические и минералогические различия. При обобщении данных по условиям образования сульфидов щелочных металлов в породах, ультращелочных пегматитах и гидротермальных жилах этих массивов, намечаются общие закономерности.

И.В. Пеков (2005) отмечает, что высокощелочные пегматиты в большинстве своем представляют собой продукты фракционной кристаллизации (на фоне снижения температуры) специфических раствор-расплавов в замкнутых системах. По минеральным парагенезисам можно выделить четыре стадии их формирования: раннепегматитовую ($500\pm 50^\circ\text{C}$), позднепегматитовую ($400\pm 50^\circ\text{C}$), раннегидротермальную ($300\pm 50^\circ\text{C}$) и позднегидротермальную (ниже $200-250^\circ\text{C}$). В процессе эволюции происходит смена режима щелочности: на гидротермальных стадиях даже в гипернатриевых массивах возникает калиевая минерализация, подчас довольно мощная. Высокощелочные стадии характеризуются восстановительными обстановками минералогенеза, а на позднегидротермальной низкощелочной стадии окислительный потенциал иногда сильно возрастает.

В статье (Лисицин и др., 2002) образование сульфидной минерализации рассмотрено в связи с формированием пегматитового комплекса горы Коашва. Условно выделено три этапа формирования пегматитового поля: первый этап - разделение калия и натрия на магматической стадии с кристаллизацией основной массы уртитов и образованием калиевых дифференциатов - ричоррит-пегматитов. Второй этап - отделение от расплава наиболее флюидонасыщенной фазы и накопление ее в наиболее проницаемой зоне - на контакте уртитов и апатитового тела. Третий этап - разделение калия и натрия на постмагматической стадии (Лисицин и др., 2002).

В.Н. Яковенчук с соавторами (Yakovenchuk et al., 2003), описывая хлорбартонит, говорит о нём как о низкотемпературном гидротермальном минерале, который кристаллизовался совместно с джерфшеритом, расвумитом, натролитом и содалитом в поздние стадии гидротермального процесса в условиях высокой калиевой активности, ссылаясь на М.Г. Добровольскую (Dobrovolskaya et al. 1980).

По данным И.В. Пекова (1998), содержания натрия и калия при формировании пород этого типа настолько велики, что лишь очень немногие из сотен известных здесь минералов не содержат этих элементов: щелочные металлы входят даже в сульфиды (джерфшерит, бартонит, хлорбартонит, расвумит KFe_2S_3 , эрдит $NaFeS_2 \cdot 2H_2O$, мурунскит и др.), что является большой редкостью для минерального царства. Рассматривая происхождение водных сульфидов, И.В.Пеков отмечает, что они характерны для поздних стадий минералообразования именно в высокощелочных системах (Пеков, 2006). В Хибинском массиве они представлены двумя слоистыми сульфидами Cu и Fe, найденными в гидротермально измененных ультраагпаитовых пегматитах Коашвы – это вильгельмрамзаит $Cu_3FeS_3 \cdot 2H_2O$ (Пеков и др., 2006) и орикит- $2CuFeS_2 \cdot H_2O$. Вероятно, такие минералы могут образовываться в природе двумя способами: как за счет безводных сульфидов со щелочными металлами – путем выноса последних, сопровождающегося гидратацией, так и в результате прямой кристаллизации из водного раствора (флюида). Первый механизм хорошо иллюстрируется на примере эволюционного ряда слоистых сульфидов: касвелсильверит - $NaCrS_2$, шолхорнит - $Na_{0.3}CrS_2 \cdot H_2O$, кроносит - $Ca_{0.2}CrS_2 \cdot 2H_2O$, в котором первая стадия представляет собой процесс выщелачивания 70% Na с заменой его молекулой H_2O , а вторая – обмен оставшегося Na на Ca и встраивания между Cr, S слоями (с их раздвиганием) еще одной молекулы H_2O (Бритвин и др., 2001). Для орикита вероятными представляются как непосредственная кристаллизация из гидротермального раствора, так и преобразование (выщелачивание Na с гидратацией) под влиянием этого раствора гипотетической фазы $Na_{1-x}(CuFe)S_2$. В последнем случае небольшое количество Na, зафиксированное в ориките из Койот Пик и Хибин, может быть реликтовым, а K, Ca, Tl – продуктами природного ионообмена. Большое значение при кристаллизации калий-натриевых

сульфидов имеют метасоматические процессы, указывающие на последовательное образование минералов.

Изучение калий-и-натрий-содержащих сульфидов показало, что особенности их химического состава могут служить индикаторами условий минералообразования. Содержание щелочных металлов указывает на повышенную активность щелочей при кристаллизации минералов.

Распространенность рассматриваемых сульфидов, формы и размеры их выделений зависят от условий их нахождения. В продуктах интенсивного калиевого метасоматоза в щелочных породах и пегматитах (Хибинский, Ловозёрский и Мурунский массивы) широко развита специфическая ультраагпаитовая ассоциация с джерфишеритом, бартонитом, хлорбартонитом, мурунскимитом, паутовитом, расвумитом и эрдитом. Химический состав джерфишерита находится в зависимости как от состава минералов, по которым он образовался (пирротин, халькопирит), так и от степени изменения пород при калиевом метасоматозе. Установлено, что в мельтейгит-уртитях, в которых наиболее обычны минералы меди, джерфишерит богат медью, а в щелочных пегматитах с широким развитием пирротина — железом. Джерфишерит с повышенным содержанием калия и натрия развит в пегматитовых телах, в которых щелочной метасоматоз проявился более интенсивно, чем в породах мельтейгит-уртитового комплекса. Различия в химическом составе джерфишерита с различной глубины показывают, что метасоматические процессы в мельтейгит-уртитях на глубине ниже 1000 м, а также в апатито-нефелиновых породах, проявились в меньшей степени, чем в пегматитах и мельтейгит-уртитях на высоких горизонтах (Добровольская и др., 1980б).

Таким образом, вариации в содержаниях калия, натрия и в ряде случаев хлора в джерфишерите Хибинского массива могут служить критерием степени проявления метасоматических процессов в породах и пегматитах в поздние стадии их преобразования. Более высокая активность натрия (Ловозерский массив) способствовала образованию натрийсодержащего сульфида — эрдита, наряду с расвумитом, паутовитом, мурунскимитом, бартонитом и джерфишеритом.

Ассоциация джерфишерита, расвумита, хлорбартонита и бартонита с эрдитом в щелочных породах Кайот Пик также указывает на высокую активность калия и натрия при минералообразовании.

Происхождение сульфидов щелочных металлов в кимберлитах

Современные представления о происхождении сульфидов щелочных металлов в кимберлитах рассматриваются, главным образом, в связи с алмазной тематикой. Нахождение сульфидов щелочных металлов в кимберлитах позволяет решать не только геологические, но и петролого-геохимические вопросы.

При первой находке джерфишерита в кимберлитах Якутии (Добровольская и др., 1975), было замечено, что сульфид широко распространён, хотя и в небольших количествах, в крупных монокристалльных выделениях оливина, в эклогитах, в ильменитовых желваках, в ксенолитах метаморфических пород в трубках «Мир», «Удачная-Восточная», «Обнажённая», «Дружба», «Муза» и др. Реже джерфишерит встречается в основной массе кимберлита (трубка «Муза»). Каплевидные формы выделений сульфидов, ассоциация сульфидов с самородным железом и медью свидетельствуют о том, что сульфиды образовались из расплава при высоких температурах и давлении. В то время была попытка объяснить образование джерфишерита на основании детальных петрологических исследований Н.В. Соболева (1971), которые подтверждали существование высоких давлений, характерных для верхней мантии под платформами в интервале глубин 70-200 км. По низкой степени окисления железа в шпинелидах и ильменитах (в алмазосодержащих парагенезисах) Н.В. Соболевым было доказано, что с глубиной понижается PO_2 , величина которого лежит в интервале между PO_2 земных базальтов и базальтов Луны для $T=1000-1200^{\circ}C$. Вследствие этого некоторые минералы по составу приближаются к минералам Луны, в частности хромсодержащие оливины. Нахождение джерфишерита указывает на близость минерального состава кимберлитов и метеоритов. Н.В.Соболевым (Соболев, 1971; Соболев и др. 2009) впервые установлена существенная изоморфная примесь K_2O (до 0.27 %) в клинопироксенах, образовавшихся предположительно при давлениях более 30 кбар. М.Г. Добровольской (1971) при изучении щелочных сульфидов в пегматитах Хибинского массива, в пироксенах были

обнаружены железо, медь, никель, кобальт. Вполне вероятно, что при образовании джерфишерита металлы заимствовались из породообразующих минералов. В условиях больших глубин калий, по-видимому, является халькофильным элементом и в самые поздние стадии магматического процесса (Годлевский, 1959), в связи с повышением активности щелочей, входит в сульфиды. Источником серы служила земная кора. Об участии коровой серы в высокотемпературном магматическом процессе свидетельствует общее обогащение серы тяжёлым изотопом (до +22.1 промилей) в пентландите и халькопирите, ассоциирующихся с джерфишеритом (Виноградов, Илупин, 1972). По ряду признаков – более поздней кристаллизации джерфишерита по отношению к породообразующим минералам и сульфидам, образованию его в виде кайм на границах их зёрен, джерфишерит можно отнести к реакционным образованиям.

В кимберлитах джерфишерит, наряду с флогопитом и калийсодержащим клинопироксеном, является одним из калийсодержащих минералов глубинных образований. Нахождение никельсодержащего джерфишерита в кимберлитах Якутии в ассоциации с самородными никелистым железом и медью, а также каплевидные формы полиминеральных сульфидных агрегатов (Якутия и Южная Африка) свидетельствуют о том, что сульфиды, в том числе и калиевые, образовались из расплава или кимберлитового флюида (Clarke et al, 1977; 1994) в восстановительных условиях, при достаточно высоких температурах и давлениях. Д.Б. Кларк (Clarke, 1979) изучал никель-содержащий джерфишерит в клинопироксен-ильменитовых нодулях кимберлитов на месторождении Франк Смит, Канада. Для выяснения условий его образования, был проведен синтез в области джерфишеритов с 100 Fe/Fe+Ni от 100 до 41 при температуре между 356° и 960°C при давлении в одну атмосферу. Экспериментальная работа показала, что никель-содержащий джерфишерит кристаллизовался в системе K—Fe—Ni—S—Cl при атмосферном давлении в интервале температур $350—650^{\circ}\text{C}$.

В 2000-2017-тые годы продолжились детальные исследования калиевых сульфидов в кимберлитах трубки Удачная-Восточная: в хлоридсодержащих нодулях из кимберлитов (В.В. Шарыгин и др., 2007), в ксенолитах деформированных перидотитов (И.С. Шарыгин и

др., 2012). В статьях широко обсуждался вопрос источников калия и хлора в кимберлитовой магме (Соболев, 1994; Golovin et al., 2003; Головин и др., 2007; Kamenetska et al., 2004; Maas et al., 2005; Каменецкий и др., 2006; Kamenetsky et al., 2009a). Эти исследования расширили и детализировали представления не только об особенностях кимберлитовой магмы, но и об источниках образования сульфидов щелочных металлов.

Наличие калия и хлора в кимберлитовой магме, аспекты эволюции кимберлитовых магм на поздних стадиях кристаллизации исследователи рассматривают с разных позиций, используя геологические и петрологические факторы, изучение расплавных включений во вкрапленниках оливина из неизмененных кимберлитов, изотопного остава Sr, Nd, and Pb для мантийного происхождения щелочей, хлоридов и карбонатов в кимберлитах трубки Удачная-Восточная и в других объектах. В статьях (Maas R. et al., 2005; Kitayama et al., 2017) рассматриваются комагматичные сульфиды и сульфаты в трубке Удачная-Восточная.

По данным (Maas R. et al., 2005), кимберлитовые породы трубки Удачная-Восточная являются уникально свежими, в них очень высокое содержание первичных летучих веществ (Cl, CO₂, S). Щелочные элементы и хлор многочисленны в реконструированных составах кимберлитовых расплавов, и это обогащение важно для понимания плавления глубокой мантии и переноса расплава. Новые изотопные данные Sr, Nd, and Pb подтверждают комагматическое происхождение хлоридов, карбонатов и силикатов.

В статье (Kitayama et al., 2017) приводятся результаты изучения изотопов серы в сульфидах и сульфатах во вмещающих породах и мантийных ксенолитах кимберлитов трубки Удачная-Восточная. Результаты показали, что сульфиды, в том числе джерфшерит и сульфаты в основной массе кимберлита - это позднемагматические фазы, которые кристаллизуются из эволюционирующей кимберлитовой магмы.

Кроме изотопных, известны данные по расплавным включениям в оливине кимберлитов. В статье В.В. Шарыгина с соавторами (2007) на основании изучения расплавных включений в оливине и минералогии основной массы кимберлитов высказывается мнение со ссылкой на (Головин и др., 2003; Kamenetsky et al., 2004), что самые поздние

порции кимберлитового расплава были очень близки по составу к обогащённым хлором карбонатитам. Рассматривая генезис шортит-галитовых пород, авторы трактуют их либо как продукты поздней эволюции кимберлитов, либо как фрагменты эвапоритов, захваченные кимберлитовым расплавом при подъеме и подвергшиеся перекристаллизации. Авторы относят их к высокотемпературным образованиям, близким по составу к натрокарбонатитам. Интересно, что в условиях высокой активности хлора, только расвумит, а не джерфишерит, является одним из акцессорных минералов таких карбонатитов. Возможно, джерфишерит ещё не найден, а поскольку расвумит относят к более поздним минералам по отношению к джерфишериту, то естественно, что его кристаллизация связана с самыми поздними порциями кимберлитового расплава.

Детальное изучение джерфишерита в ксенолитах деформированных перидотитов трубки Удачная-Восточная (И.С. Шарыгин и др., 2012), позволило авторам рассмотреть проблемы его происхождения и связь с кимберлитовым магматизмом, а также обсудить P-T параметры кристаллизации джерфишерита. Говоря о происхождении джерфишерита в мантийных ксенолитах, авторы подчёркивают широкое распространение джерфишерита в мантийных нодулях из кимберлитов Африки и Восточной Сибири (Field et al., 2008, И.С. Шарыгин и др., 2011). Это свидетельствует, по их данным, что метасоматические расплавы/флюиды, взаимодействовавшие с мантийными ксенолитами, вероятно, имели близкие составы и характеризовались довольно высокими концентрациями калия и хлора.

Изучая джерфишерит в основной массе неизмененных кимберлитов трубки Удачная-Восточная (V.V. Sharygin et al., 2007), авторы относят джерфишерит к позднемагматическому минералу, который кристаллизовался в близповерхностных условиях после микрофенокристов оливина ($T \approx 850-1000^\circ\text{C}$) и кальцита ($T < 750^\circ\text{C}$) (Мальков, 1997; Головин и др., 2007; V.V. Sharygin et al., 2007). Джерфишерит был диагностирован в качестве дочерней фазы в расплавных включениях во вкрапленниках и микрофенокристах оливина, температуры гомогенизации которых составляют $660-800^\circ\text{C}$. Эти данные согласуются с данными (И.С. Шарыгин и др., 2012) и свидетельствуют о том, что образование джерфишерита в приповерхностных условиях происходило при $T < 650^\circ\text{C}$.

Близкие температурные оценки кристаллизации джерфишерита в интерстиционных ассоциациях ($T=520-630^{\circ}\text{C}$) были получены для ксенолита шпинелевого лерцолита (V.V. Sharygin et al., 2007). На этом основании автор полагает, что, независимо от условий, в которых был найден джерфишерит, он мог быть продуктом реакции между кимберлитовым расплавом/флюидом и первичными сульфидами в приповерхностных условиях.

Известно, что джерфишерит был обнаружен в сульфидных включениях в алмазах (Буланова и др., 1990; Зедгенизов и др., 1998), но при этом, как указывается в статье И.С. Шарыгина и др. (2012), происхождение, время и P-T параметры кристаллизации этого сульфида в алмазах не определены. Если джерфишерит действительно устойчив в области кристаллизации алмаза, можно предположить, что при высоких давлениях температуры его кристаллизации могут быть существенно выше 650°C .

На основании обзора данных можно считать оценку температур образования джерфишерита в кимберлитах достаточно достоверной. Присутствие джерфишерита в основной массе кимберлитов и ксенолитах из разновозрастных трубок различных регионов мира (Россия, Финляндия, Канада, Южная Африка) указывает, как отмечают исследователи, на существенные концентрации хлора, а также калия. Последний, по экспериментальным данным (Ganguly, Kennedy, 1977), имеет чрезвычайно ограниченную абсолютную растворимость в жидкости Fe-S в диапазоне P-T 18-40 кбар, $1050-1150^{\circ}\text{C}$ и $f\text{O}_2$ в области металлического железа, что указывает на мантийное происхождение Cl и K в кимберлитах разных регионов.

Вопрос об источнике и концентрациях щелочей и хлора в кимберлитовых расплавах является принципиальным и весьма дискуссионным. И.С. Шарыгин с соавторами (2012), на основании собственных исследований и анализа литературных данных, пишет о связи образования джерфишерита в ксенолитах с кимберлитовыми расплавами. Поскольку появление джерфишерита в магматических породах отражает высокие концентрации хлора в расплаве в момент кристаллизации этого сульфида (V.V. Sharygin et al., 2007), его присутствие в мантийных ксенолитах может служить индикатором концентрации хлора в кимберлитовых расплавах, взаимодействовавших

с мантийными ксенолитами. Среди основных концентраторов хлора в неизменных кимберлитах трубки Удачная-Восточная являются хлориды и хлорсодержащие щелочные карбонаты. Находки джерфишерита как в ксенолитах, так и в основной массе кимберлитов из трубок Куойкского поля, для которых исключены ассимиляция соленосных отложений или взаимодействие с рассолами (И.С. Шарыгин и др., 2011), подтверждают мантийное происхождение хлора в кимберлитовых расплавах. Находки джерфишерита в разновозрастных кимберлитовых трубках из различных регионов мира (Россия, Финляндии, Канада, Южная Африка) указывают на то, что в значительной части кимберлитовых расплавов были существенные концентрации хлора. Недавно опубликованные результаты изучения расплавных включений в оливинах из кимберлитов Канады и Гренландии также свидетельствуют о первоначальном обогащении кимберлитовых расплавов щелочно-хлоридным компонентом (И.С. Шарыгин и др., 2011).

Изучая хлоридно-карбонатные нодули в кимберлитах трубки Удачная-Восточная, коллектив авторов (Каменецкий и др., 2006) предлагают альтернативный взгляд на эволюцию кимберлитовых магм, с которыми, генетически, как сказано выше, связано образование джерфишерита и расвумита. Авторы высказывают предположение, что первичная кимберлитовая магма была изначально обогащена щелочами, хлором и углеродом. Рост концентраций этих элементов в процессе кристаллизации оливина привёл к тому, что на заключительных этапах эволюции остаточный кимберлитовый расплав имел существенно хлоридно-карбонатный состав.

В статье (Kamenetsky et al., 2014) авторы рассматривают новую модель кимберлитового петрогенеза. Данные основаны на результатах изучения неизменных кимберлитов и мантийных минералов. Проведенные исследования показали, что минералогия отражает обогащение кимберлитового расплава карбонатом, хлором и натрием. Сочетание низкого содержания H_2O , высокого содержания щелочи и S_1 , отсутствие серпентина и наличие мантийных ксенолитов свидетельствуют о том, что кимберлит трубки Удачная-Восточная сохраняет первоначальный состав как в кимберлитах, так и в мантийных ксенолитах. Эти особенности обнаруживаются в

расплавных включениях из кимберлитов и в других кратонах (Южная Африка, Канада и Гренландия).

Индикаторами магматического Cl, по мнению авторов (Kamenetsky et al., 2014), являются такие минералы, как содалит и джерфишерит (Добровольская и др., 1975; Дистлер и др., 1987; Специус и др., 1987; Clarke et al., 1994; Chakhmouradian and Mitchell, 2001, Sharygin et al., 2003, Sharygin et al., 2007, Sharygin et al. , 2008 и Шарыгин и Головин, 2011). Изучение концентраций хлора в продуктах изменения оливина (Егоров и др., 1991, Каменецкий и др., 2009b; Спиридонов и др., 2010) играет важную роль в понимании состава дейтерических и постмагматических жидкостей в кимберлитовых породах. Авторы подчёркивают, что две предположительно «классические» характеристики кимберлитовых магм - низкое содержание натрия и высокое количество воды - относятся к постмагматическим изменениям. На метасоматические процессы в мантии и земной коре вследствие обогащения хлоридом и карбонатом кимберлитовой магмы указывалось ранее (M. Kamenetsky et al., 2004).

Происхождение джерфишерита в щелочных основных и ультраосновных массивах

Образование джерфишерита в щелочных основных и ультраосновных массивах рассматривается на примере Инаглинского и Гулинского массивов (Еремеев и др., 1982; Максимов и др., 2010; Rokosova, 2012; Рокосова, 2014; Когарко, 2002; Когарко, Турков, 2007; Когарко и др., 2013). Появление джерфишерита в породах этих массивов, по данным авторов, тесно связано с особенностями кристаллизации расплавов при формировании калиевых базитовых пород (Центральный Алдан) и ультраосновных щелочных расплавов (массив Кугда, Полярная Сибирь).

Инаглинский массив. Е.Ю. Рокосова (2014), изучавшая состав и особенности кристаллизации расплавов при формировании калиевых базитовых пород Центрального Алдана (на примере Ыллымахского, Рябинового и Инаглинского массивов), считает, что единый тренд эволюции законсервированных в клинопироксенах расплавов и составов магматических пород, присутствующих в массивах, дает основание предполагать, что широкий спектр последних мог

сформироваться из магм, близких к щелочно-базитовому составу в процессе проявления в них кристаллизационной дифференциации. Карбонатно-солевые расплавы Рябинового и Инаглинского массивов были обогащены щелочами, S и Cl.

На Инаглинском щелочно-ультраосновном массиве были изучены наиболее ранние и менее дифференцированные щелочные породы массива – оливиновые шонкиниты. Изучение силикатно-карбонатных включений в клинопироксенах шонкинитов (Rokosova, Vasilev, 2012, Рокосова, 2014), показало присутствие до 0.55 мас. % Cl и 0.15-0.18 мас.% H₂O в стеклах включений. Состав карбонатно-солевых глобул сопоставим с составами карбонатитовых лав Форт-Портала из Восточно-Африканских рифтов и с составами карбонатитового расплава из включений оливин-мелилитовых пород вулкана Пиан ди Челли (Италия) (Панина и др., 2003). Вероятнее всего, при температурах ниже 1180°C в магматической камере при наступлении неравновесных условий могло произойти разделение расплава на несмешиваемые силикатные и карбонатно-солевые фракции.

На основании проведенных исследований Е.Ю. Рокосова (2014) считает, что рассматриваемые породы Центрально-Алданского района кристаллизовались из исходных щелочно-базитовых расплавов, обогащенных Cl, S и редкими элементами. Расплавы для оливиновых шонкинитов Инаглинского массива были обогащены и CO₂ и кристаллизация их происходила при температуре 1180-1200°C из гомогенного расплава, который при понижении температуры, вероятно, распался на несмешиваемые силикатные и карбонатно-солевые фракции.

В диопсидах оливиновых шонкинитов (Инаглинский массив) были обнаружены раскристаллизованные первичные силикатно-солевые включения. Их изучение показало, что кристаллизация диопсида происходила при температуре 1170-1190°C из гомогенного карбонатно-солевого силикатного расплава, который при 1150-1160°C распался на силикатную и карбонатно-солевою фракции. Состав силикатной составляющей в процессе кристаллизации эволюционировал от щелочно-базитового до щелочно-трахитового. Карбонатно-солевая фракция имела щелочно-карбонатитовый состав и была обогащена SO₃ и Cl.

Находка никельсодержащего джерфишерита в щелочных породах Инаглинского комплекса показала, что его образование, как и в случае

кимберлитов, связано с глубинными процессами. Такие признаки, как высокая магнезиальность оливина, высокие отношения в породах щелочной серии никеля и кобальта (от 2,5 до 10 мас.%), температуры гомогенизации расплавных включений в минералах ранней стадии кристаллизации магмы – лейците, оливине, пироксене, равные 1200-1300⁰С, позволяют говорить о близости глубин зарождения исходных расплавов калиевых щелочных серий и кимберлитов.

По мнению Е.П. Максимова с соавторами (Максимов и др., 2010), рудные объекты ЦАР являются производными мантийных обогащенных К, Au и U магматических расплавов, из коровых и подкоровых очагов которых поступали разноглубинные серии щелочных и субщелочных магматитов. Такая ассоциация пород, в которых, кроме щелочных сиенитов, участвуют дифференциаты мантийной щелочно-пикритовой магмы – шонкиниты (Рокосова, 2014), характерна и для Инаглинского дунит-клинопироксенит-шонкинитового зонально-кольцевого массива.

Источниками калия, серы и хлора для образования джерфишерита с высоким содержанием никеля в перидотитах Инаглинского массива служили дифференцированные щелочные породы массива – оливиновые шонкиниты. Кристаллизация расплавов, обогащенных и CO₂, происходила при понижении температуры. В этих условиях первоначальный гомогенный расплав распался на несмешиваемые силикатные и карбонатно-солевые фракции.

Гулинский массив (Полярная Сибирь) относится к ультращелочным массивам. Изучению массива, в частности Кугды, посвящены статьи Л.Н. Когарко с соавторами (Когарко и др., 1997; Когарко, 2002; Когарко, Турков, 2007; Zaccarini et al., 2007; Sorokhtina et al., 2010; Когарко и др., 2013). В работах особое внимание уделяется геохимической эволюции карбонатитовых расплавов и роли сульфидно-карбонатно-силикатной и карбонатно-силикатной ликвации в генезисе Са-карбонатитов. Массив привлекает внимание исследователей не только в связи с эволюцией карбонатитовых расплавов, но и в связи с тем, что в них были обнаружены находки джерфишерита и расвумита (Kogarko & Zartman, 2007; Sorokhtina et al., 2010).

Интрузивный комплекс центрального типа Кугда (Маймеча-Котуйская щелочная провинция) имеет в плане округлую форму. Среди

разновозрастных групп пород преобладают форстеритовая брекчия, оливиниты, породы якупирангитовой группы и мелилитолиты. Менее развиты ийолиты и щелочные сиениты с жилами кальцитовых пород (Егоров, 1991). Мелилитолиты образуют кольцевые дайки на контакте оливинитов и вмещающих доломитов и состоят, в качестве главных минералов, из мелилита, оливина, клинопироксена, титаномагнетита, монтichelлита и перовскита.

В кристаллах мелилита обнаружены первичные расплавные включения, размером до 80 μm . Среди дочерних минералов в расплавных включениях с использованием микрозонда обнаружены: форстерит, диопсид, монтichelлит, волластонит, ларнит, титанит, флогопит, нефелин, содалит, титаномагнетит, апатит, перовскит, комбит ($\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$), сильвин, синджиарит ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), кальцит, Na-K-Ca карбонат (ньерерит), водосодержащие кальциевые карбонаты и сульфиды - джерфишерит - $\text{K}_6(\text{Cu},\text{Fe})_{25}\text{S}_{26}\text{Cl}$, расвумит – KFe_2S_3 , пирротин, петландит и халькопирит. Такая минеральная ассоциация включений свидетельствует о высокой щелочности и обогащенности летучими исходного изолированного расплава.

Термометрическими исследованиями микровключений (Когарко, Турков, 2007) установлено, что их гомогенизация происходит в расплаве в интервале 1200 – 950°C. Начало плавления фиксируется около 500°C. На основании сходства минеральных ассоциаций дочерних минералов расплавных включений в мелилите массива Кугда и натрокарбонатитах Oldoinyo Lengai (Dawson, 1998), авторы (Когарко, Турков, 2007) используют экспериментальную работу по натрокарбонатитам Oldoinyo Lengai (Petibon et al., 1988) и предлагают интервал ~1000 – 500° С в качестве температурного диапазона дифференциации высокощелочного карбонатитового расплава включений.

Исследование мантийных включений в областях развития щелочно-базальтового магматизма (Когарко, 2002) показало, что в мантии широко проявлен карбонатный метасоматоз (Kogarko et al., 1991; Yaxley et al., 1998; Jones et al., 2000). В оливине метасоматизированных ксенолитов множество включений, содержащих плотную углекислоту, карбонат и моносulfид Fe-Cu-Ni; наблюдаются структурные признаки силикат-карбонат-сульфидной несмесимости. Поскольку сульфиды щелочных металлов – более поздние по

отношению к породообразующим и рудным минералам, содержащим медь, железо, никель, можно предположить, что в высокощелочной среде в связи с метасоматической карбонатизацией при остывании температуры карбонатитовой магмы кристаллизовались сульфиды щелочных металлов – джерфишерит и расвумит.

Изучая включения в мелилите, Л.Н. Когарко и В.А. Турков (2007), раскрывают особенности кристаллизации ультраосновных щелочных расплавов в массиве Кугда и сопоставляют их с кимберлитовыми. Согласно новым экспериментальным данным (Гирнис и др., 2005), авторы считают, что в ходе частичного плавления карбонатизированного мантийного субстрата происходит постепенный переход карбонатитовых расплавов в кимберлитовые.

Находки джерфишерита в дунитах Гулинского комплекса (Zaccarini et al., 2007) дают новое представление о происхождении этого необычного минерала, связанного с мантийными породами. В дунитовом комплексе описан джерфишерит в клинопироксенитах с магнетитом и флогопитом. Авторы указывают на равновесные условия его кристаллизации, о чём свидетельствует отсутствие химической зональности в джерфишерите, которая отмечается в сульфиде из кимберлита Elwin Bay (Clarke et al., 1994). Джерфишерит Гули отличается высоким содержанием Cu, что определяет его сходство с минералом из щелочных пород Хибинского массива. Кроме того в Хибинах так же, как и в Гули, встречены фазы джерфишерита с избытком в сумме металлов и недостатком серы (Азарова и др., 2010). Авторы полагают, что, возможно, эти фазы являются самостоятельной группой минералов с общей формулой $K_6(Fe,Cu,Ni)_{25}S_{26}Cl$, формирующейся в кубической сингонии. На основании сходства химического состава джерфишерита в Хибинах и Гули исследователи (Zaccarini et al., 2007) делают вывод о том, что джерфишерит и ассоциирующие с ним сульфиды в дуните образовались в результате метасоматического процесса под действием щелочных растворов.

Образование джерфишерита в медно-никелевых месторождениях

В Норильском районе медно-никелевые месторождения пространственно и генетически тесно связаны с дифференцированными интрузивами габбро-долеритов. Талнахский интрузив представляет собой расслоение магматических тел с закономерным чередованием горизонтов (сверху вниз): эруптивные брекчии и контаминанты,

диориты, безоливиновые габбро и оливинсодержащие габбро-долериты; существенно оливиновые породы — пикритовые, такситовые и контактовые габбро-долериты. Горизонты оливиновых пород характеризуются наличием промышленного вкрапленного оруденения. В придонной части интрузива располагаются тела сплошных сульфидных руд. Контуры тел в плане повторяют контуры интрузивов и имеют пластообразную форму в разрезе.

К основным пороодообразующим минералам, слагающим интрузивный массив, относятся оливин, авгит, плагиоклазы; второстепенными минералами являются хромшпинелиды, магнетит, биотит, амфиболы; вторичные — пренит, хлорит, кальцит и др.

А.Д. Генкин и др. (1969) со ссылкой на М.Н. Годлевского (1959), который рассматривал образование сульфидных медно-никелевых руд из остаточного сульфидного расплава, полагают, что для кристаллизации джерфшерита необходима определённая концентрация калия в остаточных растворах. Достижению такой концентрации должно способствовать присутствие больших масс сульфидного вещества, в которых калий, рассеянный первоначально в небольших количествах, накапливается на заключительной стадии их кристаллизации. Рассмотренные условия нахождения джерфшерита, позволили авторам предположить, что он возникает после образования основных сульфидов из остаточных конденсированных растворов, содержащих сложные комплексные соединения калия и тяжёлых металлов (медь, железо, никель, свинец, цинк, олово, металлы платиновой группы) и серы. При распаде этих соединений возник джерфшерит.

В.В. Дистлер с соавторами (Дистлер и др., 1987) для решения ряда вопросов происхождения источников оруденения медно-никелевых месторождений провел специальные работы по изучению сульфидной минерализации верхней мантии и её магматических производных. Для этой цели были выбраны глубинные ксенолиты, присутствующие в кимберлитах. По данным авторов и других исследователей сульфиды в кимберлитах относятся к постмагматическим образованиям. Они представлены следующими минералами: пирит, марказит, иногда встречаются пирротин, халькопирит, галенит, сфалерит, вюртцит, маккинавит, миллерит, пентландит, троилит, джерфшерит. В образовании крупных

выделений сульфидных и сульфатных минералов кимберлитовых тел участвует ювенильная сера (Виноградов, Илупин, 1972).

Джерфишерит, как известно, встречается в хондритах, поэтому нет оснований отрицать возможность его устойчивости в породах мантии. Вместе с тем джерфишерит замещает сульфиды (пентландит, халькопирит), что указывает на повышенную щёлочность среды, в которой формируется кимберлитовая магма.

Изучение сульфидной минерализации глубинных ксенолитов позволило авторам заключить, что в условиях мантии устойчивы те же сульфидные минеральные ассоциации (минералы группы пирротина, халькопирита, пентландита), которые свойственны магматическим сульфидным рудам. Однако, фазовые соотношения и составы отдельных рудных минералов в кимберлитах и сульфидных рудах медно-никелевых месторождений не одинаковы, что отражает различия условий минералообразования в мантии и в верхних горизонтах земной коры.

При изучении сульфидной минерализации восьми кимберлитовых тел в разных геологических обстановках (Дистлер и др., 1979) исследователи заметили, что в кимберлитах наблюдается чёткая дифференциация сульфидных ассоциаций между глубинными включениями различного состава: богатые никелем сульфидные ассоциации свойственны ультраосновным породам мантии, а сульфиды бедные никелем - основным породам. Этот вывод может объяснить особенности медно-никелевых руд. Для последних установлена связь более богатых никелем руд с высокомагнезиальными магматическими комплексами, а бедных никелем руд - с типичными базитами.

Геолого-геохимические данные показывают (Дистлер и др., 1979; Дистлер и др., 1987), что источниками сульфидоносных магматических расплавов являются породы мантии, причём сульфидные компоненты как составная часть магматических расплавов возникают непосредственно в процессах мантийного магмообразования. С этой точки зрения различная никелистость магматических сульфидных руд может быть объяснена связью продуцирующих их магматических расплавов с различными уровнями расслоенной мантии. Авторы пришли к выводу, что условия образования медно-никелевых руд, в том числе сульфидов щелочных металлов, зависят от геолого-петрографической и геохимической среды и сопоставимы с

параметрами кристаллизации калиевых сульфидов в кимберлитах, где происхождение их связано с магматическим процессом.

Сопоставляя составы продуктов кристаллизации Cu-Fe-S расплавов, соответствующих составам руд норильских месторождений, с составами норильского пентландита, А.Ю. Барков (Барков, 2012) полагает, что происходила одновременная кристаллизация халькопирита, кубанита, пирротина и пентландита из Cu-Ni-Fe-S расплава и делает вывод о кристаллизации норильских Cu-Ni руд при повышенном давлении. Однако, позже (Barkov et al., 2015) в статье, посвящённой редким сульфидам, содержащим K, Tl и Pb, из Норильских и Сальмагорского комплексов, авторы пришли к выводу об образовании этих сульфидов в постмагматическую гидротермальную стадию после кристаллизации пирротина. Речь шла об образовании джерфишерита, содержащего хлор и без хлора, а также талфенисита, бартонита с Tl, протяжённой серии твёрдого раствора между крайними членами серии $(K,Tl,Pb)_6(Fe,Ni,Cu)_{25}S_{27}$ – $(Tl,K,Pb)_6(Fe,Ni,Cu)_{25}S_{27}$ в Октябрьском месторождении Норильского комплекса (Barkov et al., 1997; Barkov et al., 2015). Эти фазы могли кристаллизоваться в результате колебания и соотношения серы и хлора во флюиде в постмагматическую гидротермальную стадию в условиях низкой летучести кислорода. Кроме указанных фаз в Wellgreen Cu-Ni-Pt-Pd месторождении, Юкон (Laflamme et al., 1995; Szyman' ski, 1995) в джерфишеритовую группу был включён овенсит- $(Ba,Pb)_6(Cu,Fe,Ni)_{25}S_{27}$, не содержащий Cl.

По данным (Служеникин, Мохов, 2007), соотношения минералов группы джерфишерита с сульфидами свидетельствуют о поздних стадиях их образования на гидротермальном этапе, замещая первичные сульфидные ассоциации. Вероятные температуры кристаллизации – 400-300⁰С.

Заключая обзор публикаций относительно нахождения и образования сульфидов щелочных металлов в медно-никелевых месторождениях с ЭПГ, Au и Ag, следует заметить, что существуют противоречивые точки зрения. По всей вероятности, учитывая общие закономерности в магматических процессах формирования кимберлитов и Норильских медно-никелевых руд, представляется, что образование щелочных сульфидов связано с позднемагматическими процессами при высоких температурах.

Образование сульфидов щелочных металлов в высокотемпературных контактовых породах

С момента изучения скарнов Тажеранского массива, где был обнаружен джерфишерит (Конев и др., 1972), появились новые работы, в которых рассмотрены контактовый метаморфизм и метасоматоз в ореоле Тажеранской щелочной интрузии (Конев и Самойлов, 1974; Конев и др., 1996, Sharygin, Starikova, 2010, Старикова, 2013).

Высокотемпературные метасоматиты магнезиального типа локализованы в южной части массива, в поле распространения нефелиновых сиенитов и бруситовых мраморов. Скарны развиваются, главным образом на контакте тел нефелиновых сиенитов, в меньшей степени щелочных сиенитов и субщелочных микрогаббро. Жильные тела кальцифиров, как правило, приурочены к выходам бруситовых мраморов и картируются в непосредственной близости с телами сиенитов. Температура образования метасоматитов превышала 770°C (Старикова, 2013). Высокотемпературные щелочные метасоматиты развиты в центральной части массива. Они представлены, главным образом, пироксенитами (титанфассаитовыми и нефелин-титанфассаитовыми породами), слагающими полосу между высокотемпературными роговиками, с которыми имеют тектонический контакт, и доломит-содержащими кальцитовыми мраморами. Гранат-мелилит-волластонитовые породы, развитые на продолжении полосы пироксенитов и слагающие отдельные блоки в щелочных сиенитах, по мнению А.Е.Стариковой, генетически связаны с пироксенитами. Автор полагает, что развитие метасоматических процессов было одновременным, о чём свидетельствуют геологические условия и датировки их формирования. Щелочные метасоматиты развиты в центральной части массива. Их образование связано с взаимодействием долеритовых магм и карбонатного материала, которое происходило при высоких температурах 750-850°C. Щелочные метасоматиты представлены титанфассаитовыми, нефелин-титанфассаитовыми и гранат-мелилит-волластонитовыми породами.

Описывая мелилит-содержащие высокотемпературные скарны в горах Апусени, Карпаты, Румыния (Pascal et al., 2001), авторы указывают примерно те же локальные высокие температуры (около 710°C) на границе эндо-и экзоскарнов, особенно в эндоскарнах, где

происходит перекристаллизация пород с образованием грубозернистого волластонита и гроссуляра. В ассоциации с этими минералами обнаружен джерфишерит.

Высокотемпературный контактовый метаморфизм карбонатных пород в Oslo Rift (Южная Норвегия) описан в статье (Jamtveit et al., 1997). В этих породах были найдены калиевые сульфиды – расвумит и джерфишерит, замещающие клинопироксен, гранат, везувиан, монтичеллит, хиллебрандит, которые образуют высокотемпературную ассоциацию. Авторы относят эту ассоциацию ко второй стадии минералообразования.

Контактовый метаморфизм и метасоматизм проявлен в карбонатитах, которые обычно приурочены к интрузиям щелочных магматических пород, к кимберлитам и являются индикатором рифтового типа магматизма. Известен вулкан Олдонио Ленгаи (Танзания), в котором происходят извержения натрокарбонатитов с температурой 520-580⁰С. В статье (Jago and Gittins, 1999) в натрокарбонатитах этого вулкана описан необычный Mn-F-содержащий расвумит, образование которого, по мнению авторов, связано с реакцией алабандина (MnS) и натрокарбонатитовой магмой, что подтверждается присутствием всех необходимых элементов: Mn, Fe, S – магматический алабандин и K, Na, F, Cl - натрокарбонатитовая магма.

Первичные силикатно-расплавные и карбонатно-солевые включения встречаются во вкрапленниках (нефелин, фторапатит, волластонит, клинопироксен) в небелините извержения 1917 года в Олдонио Ленгаи (V.V. Sharygin et al., 2012). Силикатно-расплавные включения в нефелине ясно показывают явления явной несмесимости, выраженные в присутствии карбонатных глобул в силикатном стекле. Сосуществование включений с заметно отличающимися пропорциями силикатного стекла + парокрбонатной глобулы в сердцевине вкрапленников нефелина, наличие включений карбонатной соли во фторапатите и эксперименты по нагреву свидетельствуют о том, что их захват начался при температурах выше 1130⁰С. По данным (V.V. Sharygin et al., 2012), это подтверждает несмесимость силикатно-натрокарбонатитового расплава при высокой температуре.

При изучении метакарбонатных ксенолитов в вулканитах у В.В. Шарыгина (2012) возникает вопрос, может ли силикатный расплав

полностью ассимилировать их, или возможны только реакционные взаимоотношения и твердофазные превращения. В случае ксенолитов Айфеля исходный протолит был представлен известняком, фрагменты которого были захвачены щелочной магмой в приповерхностных условиях. Плавление этого высококальциевого протолита возможно лишь при температурах более 1350-1400°C. Учитывая безоливиновый парагенезис вмещающего базальта (близок к нефелиниту), температура ликвидуса щелочного расплава вряд ли превышала 1300°C. Из-за отсутствия надежных реперных минералов в ксенолите, температуру его преобразования можно лишь грубо оценить как 900-1200°C. Ранее авторы (В.В.Шарыгин и др., 2008) считали, что ассоциация перовскит + шуламитит или «Fe-шуламитит» не может быть использована для температурной оценки конкретных минеральных парагенезисов в изученном ксенолите, поскольку она не является равновесной.

Температура кристаллизации джерфшерита в этих условиях не установлена. Но, учитывая высокотемпературные преобразования в породах, а также факт замещения порообразующих минералов джерфшеритом или его аналогами, можно допустить, что их образование происходило в интервале температур 700-900°C, близких к температурам образования метасоматитов (Старикова, 2013) или при некотором снижении температуры.

В статье (Takechi et al., 2000) описан никель-содержащий джерфшерит в высокотемпературных контактных геленит-спурритовых скарнах Куширо, Япония. Особенность его нахождения указывает на то, что его образование связано с кульминационным периодом метаморфического и метасоматического процессов. Авторы полагают, что высокая температура, отвечающая образованию геленит-спурритового скарна, а также низкие условия fO_2 и fS_2 ответственны за появление джерфшерита в богатых калием химических средах.

В конце обсуждения различных условий образования сульфидов щелочных металлов хочется привести пример природного эксперимента – кристаллизации редкого калий-ванадиевого сульфида – колимаита (K_3VS_4).

Колимаит был открыт на вулкане Колима, штат того же названия, Мексика (Ostrooumov et al., 2009; Ostrooumov, 2011). Колимаит – единственный сульфид ванадия, обнаруженный в вулканических

фумаролах. Минерал осаждался из высокотемпературного (450-600° С) вулканического пара в кварцевой трубке. Колимаит выпадает в осадок из высокотемпературного пара вулкана Колима в форме «ежиковых» частиц с игольчатыми кристаллами длиной до 50 мкм и шириной 20 мкм в ассоциации с кристобалитом, арканитом - K_2SO_4 , тенардитом - Na_2SO_4 , баритом и самородным золотом.

В вулканической фумарольной зоне вулкана Колима кроме колимаита был открыт самородный ванадий (Ostrooumov & Taran, 2015; 2016). Осаждение ванадия происходит в температурном интервале 550-680° С. Здесь же встречаются колимаит и щербинит. В отличие от других вулканов, в которых вулканический газ уменьшен, сильно окисленные газы вулкана Колима не отлагают галит, сильвит, молибденит или гринокит, а осаждают V-минералы (колимаит - K_3VS_4 , щербинит - V_2O_5 и пауфлерит - $V^{4+}O$) SO_4 , V-обогащенные фазы (оксиды и сульфаты Na-K) и некоторые самородные элементы (ванадий и золото).

Результаты обобщения литературных и личных данных об условиях образования сульфидов щелочных металлов показали, что эта группа минералов кристаллизуется в условиях повышенной региональной или локальной щёлочности при существенной роли летучих компонентов, в восстановительных условиях при относительно широком диапазоне температур. Источниками щелочных металлов, серы и хлора в одних случаях является взаимодействие вмещающих пород и сульфидов с гидротермальными растворами (метасоматические процессы в щелочных массивах), в других – ультраосновные породы, карбонатитовая и кимберлитовая магма, обогащённая Cl, H_2O , K и Na (магматические и позднемагматические процессы, медно-никелевые месторождения, кимберлитовые трубки, карбонатитовые массивы) и, наконец, высокотемпературный контактовый метаморфизм (скарны и вулканические процессы). Типоморфные особенности сульфидов щелочных металлов и их ассоциации могут быть использованы как индикаторы условий минералообразования.

Заключение

В истории минералогии сульфиды щелочных металлов появились сравнительно недавно. К этой необычной группе сульфидов относятся минералы, в химический состав которых входят литофильные элементы: литий, калий, натрий, цезий, рубидий. В 1960-х годах в метеоритах был открыт первый К-содержащий сульфид - джерфишерит. В конце того же десятилетия он обнаружен в Норильских медно-никелевых месторождениях, в Хибинском щелочном массиве. За полвека были найдены и описаны, кроме джерфишерита, другие калиевые сульфиды: бартонит, хлорбартонит, расвумит, мурунскит, Na-содержащий сульфид – эрдит. Известны и аналоги этих сульфидов. В группу джерфишерита входят: талфенисит - $Tl_6(Fe,Ni,Cu)_{25}S_{26}Cl$, овенсит - $(Ba,Pb)_6(Cu,Fe,Ni)_{25}S_{27}$, зохарит - $(Ba,K)_6(Fe,Cu,Ni)_{25}S_{27}$, Li-содержащий джерфишерит и промежуточные фазы, в составе которых в разных количествах присутствуют Tl, Pb, Ba; аналоги расвумита - паутовит - $CsFe_2S_3$, пикотпаулит - TlK_2S_3 , Mn- и F-содержащий расвумит, а также получены синтетические фазы - $CsFe_2S_3$ и $RbFe_2S_3$.

Джерфишерит - самый распространённый минерал среди щелочных сульфидов. За 50 лет география находок его и других сульфидов щелочных металлов значительно расширилась. За последние десятилетия K и Na сульфиды найдены не только в метеоритах, но и в земных условиях - в щелочных массивах, медно-никелевых месторождениях, вулканитах, высокотемпературных контактовых породах, карбонатитах, кимберлитах, щелочных основных и ультраосновных породах. За описанием находок в разных геологических обстановках последовали детальные геохимические, оптические, физические, кристаллохимические, генетические и экспериментальные исследования джерфишерита, расвумита, бартонита, мурунсита.

Изучение сульфидов щелочных металлов в разных геологических обстановках выявило особенности состава их минеральных ассоциаций и сопутствующих минералов. Для образования этой группы минералов необходимо присутствие породообразующих минералов, богатых щелочами, а также ранее образованных сульфидов железа, меди,

никеля (пирротина, халькопирита, пентландита) или оксидов (ильменита, магнетита). Сопутствующие рудные минералы разнообразны, их состав зависит от геологической обстановки и генетических условий образования сульфидов. По отношению к породообразующим минералам и первичным сульфидам – пирротину, пентландиту и халькопириту – щелочные сульфиды кристаллизуются позже и в ряде случаев являются реакционными, замещая как породообразующие, так и рудные минералы. Иногда калиевые сульфиды заполняют интерстиции нерудных минералов и встречаются в виде мелких выделений в расплавных включениях в магматических минералах и алмазах. В расплавных включениях джерфшерит присутствует в ассоциации с пирротинном и халькопиритом. В ультращелочных массивах сопутствующие сульфидные ассоциации различаются по составу. В них участвуют различные минералы меди, таллия, цинка, свинца. Минералы платины, палладия типичны для медно-никелевых месторождений и Мурунского массива; самородные металлы железа, меди и серебра встречаются в кимберлитах и в щелочных основных массивах.

Химический состав калиевых сульфидов меняется в зависимости от геологической обстановки и минеральной ассоциации. Джерфшерит - минерал переменного состава. Содержания в нём металлов железа, меди, никеля варьируют. По химическому составу выделены три разновидности джерфшерита. Для метеоритов типичен джерфшерит с высоким содержанием железа. Минерал, обогащенный никелем, встречается в кимберлитах и в щелочных основных и ультраосновных массивах. В породах и пегматитах Хибинского массива встречается джерфшерит 3-х разновидностей. Впервые обнаружены высокомедистые джерфшерит и бартонит с содержанием Cu соответственно до 31.59 и 25.06 мас.%. Первая находка бартонита, обогащённого медью, позволяет предположить широкий изоморфизм, уже известный в джерфшерите. Кроме вариаций по составу основных металлов, для бартонита и джерфшерита известна целая серия соединений со значительными колебаниями содержаний серы и хлора. В диатреме Койот Пик в одной ассоциации с бартонитом и джерфшеритом обнаружены фазы, представляющие все промежуточные составы в ряду бартонит – джерфшерит.

В джерфишеритовых структурах существуют изоморфные замещения K-Pb и K-Ba, S-Cl. Изучение изоморфизма джерфишерита позволяет открывать не только его структурные аналоги, но и новые минеральные виды, например, гулинский Cu-джерфишерит в дунитах.

В расвумите доказан изоморфизм между K-Tl-Cs-Rb-Mn и F-Cl. На основании содержания Tl в расвумите из щелочных пегматитов Хибинского массива, а также в джерфишерите и бартоните исследователи полагают, что существует Tl-K твёрдый раствор в калиевых сульфидах, и что сульфиды, содержащие K и Cs являются лучшими концентраторами Tl в щелочных комплексах. Это иллюстрирует и очень сходное поведение K, Rb, Cs и Tl в поздней сульфидной минерализации, которая образуется в щелочных комплексах. По данным исследователей, существование непрерывного твёрдого раствора расвумит – гипотетический минерал $RbFe_2S_3$ – паутовит – пикотпаулит, возможно, подтвердится новыми находками минералов в группе расвумита.

Изучение химического состава мурунсита в Мурунском, Хибинском и Ловозёрском массивах позволило установить не только особенности ассоциаций калий - и таллий-содержащих сульфидов, но и изменение их составов. Нахождение мурунсита и таллиевой его разновидности, а также калий-содержащего талкусита свидетельствует о наличии изоморфизма между калием и таллием и о возможном существовании изоморфного ряда, конечными членами которого могут быть мурунскит $K_2Cu_3FeS_4$ и талкусит $Cu_{3-x}Tl_2Fe_{1-x}S_4$ в Мурунском массиве. В Ловозёрском массиве высокоталлиевая разновидность мурунсита является промежуточным членом в этой системе. Это позволяет говорить о существовании серии твёрдого раствора в ряду мурунскит – талкусит.

В изоморфизме сульфидов щелочных металлов можно отметить следующие особенности. В случае джерфишерита и мурунсита существуют изоморфные по соотношению K/Tl ряды и конечные их члены, в частности, джерфишерит – талфенисит и мурунскит – талкусит. Изоморфные отношения K, Rb, Cs и Tl в расвумитовых фазах пока известны только в щелочных комплексах. Твёрдые растворы калиевых и таллиевых сульфидов также типичны для щелочных

комплексов. Доказанный изоморфизм металлов Fe – Ni – Cu в джерфиширите наблюдается независимо от условий его образования: в метеоритах, щелочных комплексах, ультраосновных щелочных породах, кимберлитах. Широкий изоморфизм K – Na – Tl – Pb – Ba и S – Cl в минералах, относящихся к группе джерфишерита, установлен в медно-никелевых с Pt и Pd месторождениях, карбонатитах и высококальциевых породах. В этих, иногда и в других условиях, обнаружены джерфишерит и бартонит, содержащие хлор и без хлора.

Главными источниками для образования особой группы сульфидов являются повышенная щёлочность среды, присутствие Fe, Cu, Ni, S и Cl. Геологическая среда и физико-химические процессы определяют масштабы их распространения и генетические особенности. Образование щелочных сульфидов в акапитовых породах щелочных массивов исследователи связывают с поздними метасоматическими и гидротермальными процессами при температурах 250-350⁰С при низких давлениях. Источниками K и Na служили породообразующие минералы, обеспечивающие высокощелочную среду. Металлы частично привносились растворами, частично заимствовались из породообразующих минералов и ранних сульфидов (клинопироксен, ильменит, магнетит, пирротин, пентландит, халькопирит и др.). По ряду признаков более поздней кристаллизации сульфидов щелочных металлов по отношению к породообразующим минералам и ранним сульфидам меди, никеля и железа щелочные сульфиды являются реакционными образованиями.

В щелочных основных и ультраосновных породах, а также в кимберлитах сульфиды щелочных металлов относятся к аксессуарным минералам. Исследователи высказываются в пользу магматогенной гипотезы образования калиевых сульфидов. Присутствие щелочей и хлора, высокие температуры, присутствие щелочных сульфидов в расплавных включениях в магматических минералах и ювенильная сера в сульфидах – главные признаки магматического происхождения джерфишерита в этих условиях. В настоящее время исследователи предлагают два механизма генезиса джерфишерита: 1 - первичные Fe-Ni-Cu сульфиды, реагирующие с метасоматическими K-Cl богатыми расплав/флюидами в мантии; 2 - прямая кристаллизация джерфишерита из кимберлитового расплава, который ранее был по составу

карбонатным или карбонатно-силикатным, обогащённым щелочами и хлором. Некоторые исследователи высказывают предположение, что джерфишерит и расвумит могли кристаллизоваться в высокощелочной среде в связи с метасоматической карбонатизацией при остывании карбонатитовой магмы.

Относительно происхождения джерфишерита и его аналогов в медно-никелевых месторождениях (Норильский рудный район) существуют разные точки зрения. Одни исследователи считают, что сульфидные руды пространственно и генетически тесно связаны с дифференцированными интрузивами габбро-долеритов, т.е. руды, содержащие джерфишерит, - магматического генезиса. Другие полагают, что сульфиды щелочных металлов с таллием могли кристаллизоваться в результате колебаний содержания серы и хлора и их соотношений во флюиде в постмагматическую гидротермальную стадию в условиях низкой летучести кислорода.

Образование джерфишерита, реже расвумита, в высокотемпературных контактовых породах (скарны Тажеранской щелочной интрузии, скарны Апусени, Карпаты, Румыния), при высокотемпературном контактовом метаморфизме карбонатитов (в Oslo Rift, Южная Норвегия), в пирометаморфических породах комплекса Хатрурим, Израиль, в скарнах Куширо, Япония, происходило в результате воздействия щелочных интрузий на вмещающие осадочные породы в интервале температур 700-900⁰С.

Итак, современные литературные и экспериментальные данные приводят к общему выводу: щелочные сульфиды и их аналоги встречаются в разных геологических условиях, которые определяют их генетические особенности. Для образования сульфидов этой группы минералов необходима щелочная среда: чем выше содержание щелочей, тем чаще встречаются К, Na сульфиды и их аналоги.

При образовании сульфидов важными компонентами являются H₂O, CO₂, Cl, S. Температура и давление меняются от 350-500⁰С до 600-900⁰С и выше в зависимости от среды нахождения и физико-химических процессов. Генезис сульфидов щелочных металлов разнообразен и обусловлен сочетанием разных факторов: геологическая обстановка, состав вмещающих пород, роль магматических, метаморфических, метасоматических и гидротермальных процессов.

Обобщение личных результатов и опубликованных данных о необычной группе сульфидов, содержащих щелочные металлы, - шаг к дальнейшим исследованиям этой удивительной группы минералов. Изучение щелочных сульфидов продолжается, о чём свидетельствуют экспериментальные работы (Osadchii et al., 2018), коллективная статья о джерфишерите в кимберлитах и их ксенолитах, имеющем отношение к эволюции кимберлитового расплава (Abersteiner et al., 2019). Эти работы показывают большой интерес к сульфидам щелочных металлов. Изучение их должно быть комплексным с привлечением разных специалистов: геологов, петрографов, минералогов, кристаллографов, геохимиков, экспериментаторов.

Литература

Азарова Ю.В., Кринов Д.И., Соколова М.Н. Структурное и генетическое родство джерфишерита и бартонита и проблема изоμοфизма в системе джерфишерит - «Cu-джерфишерит – бартонит. Новые данные о минералах. 2006. № 41. С. 98-107.

Азарова Ю. В., Кринов Д.И., Кривовичев С.В. Новые данные о структуре джерфишерита и о его структурном родстве с бартонитом. RMS DPI 2010-1-142-0 <http://www.minsoc.ru/2010-1-142-0>

Барков А. Ю. Зональность, вариации состава, механизмы замещения элементов и ассоциации редких рудных минералов из мафит-ультрамафитовых комплексов. Докторская диссертация. Череповец – 2012 . 364 с.

Бобриевич А.П., Илупин И. П. Козлов И.Т., Лебедева Л.И., Панкратов А.А., Смирнов Г.И., Харьков А.Д. Петрография и минералогия кимберлитовых пород Якутии./Под ред. В.С. Соболева. М. Недра.1964.192 с.

Боруцкий Б.Е., Забавникова Н.И., Соколова М.Н. Типы минеральных ассоциаций как показатели основности среды минералообразования пород щелочного комплекса. Международный геологический конгресс. XXVI сессия. Докл. Советских геологов. Геохимия, Минералогия. Изд-во "Наука", М. 1980, с. 191-199.

Бритвин С.Н., Гуо Й.С., Коломенский В.Д., Болдырева М.М., Крецер Ю.Л., Яговкина М.А. Кроносит $\text{Ca}_{0.2}(\text{H}_2\text{O})_2\text{CrS}_2$ – новый минерал из энстатитового ахондрита Norton County // Зап. ВМО. 2001. № 3. С. 29–36.

Буланова Г.П., Шестакова О.Е., Лескова Н.В. Джерфишерит в сульфидных включениях из алмаза // ДАН, 1980. Т. 255. № 2. С. 430–433.

Буланова Г.П., Специус З.В., Лескова Н.В. Сульфиды в алмазах и ксенолитах из кимберлитовых трубок Якутии // Новосибирск. Наука. 1990. 120 с.

Вильямс Т., Когарко Л.Н. Новые данные о редкометальной минерализации карбонатитов Гулинского массива (Полярная Сибирь) // Геохимия. 1996. № 6. С. 483–491.

Виноградов В.И., Илупин И.П. Изотопный состав серы в кимберлитах Сибирской платформы // ДАН СССР, 1972, Т. 204, № 5, с. 221–223.

Владыкин Н.В., Матвеева Л.Н., Богачева Н.Г., Алексеев Ю.А. Новые данные о чароите и чароитовых породах // Минералогия и генезис цветных камней Восточной Сибири. Новосибирск: Наука. 1983. С. 41–56.

Владыкин Н.В., Симонов В.А., Соколов С.В. Флюидный режим и температуры кристаллизации минералов чароитовых пород. Термобарогеохимия минералообразующих процессов. Вып. 3. Летучие компоненты. Новосибирск, 1994. 143 с.

Владыкин Н.В., Царук И.И. Полезные ископаемые Мурунского ультрабазитового массива // Вестник ГеоИГУ. 2000. Вып.1. С. 21–40.

Владыкин Н.В. Уникальный Мурунский массив ультракалиевых агпайтовых щелочных пород и карбонатитов – магматизм и генезис // Прикладная геохимия. 2005. Вып. 7. С. 20.

Владыкин Н.В. Петрология К-щелочных лампроит-карбонатитовых комплексов, их генезис и рудоносность // Геология и геофизика. 2009. Т. 50. № 12. С. 1443–1455.

Гаранин В.К., Бочарова Г.И., Кудрявцева Г.П., Сошкина Л.Т. Новые данные о калийсодержащем сульфиде из кимберлитовой трубки Дальняя. Сб. Труды IV конференции аспирантов и молодых учёных геол.ф-та МГУ. 1978. Деп. в ВИНТИ. 1978. № 482-78 деп.

Гаранин В.К. Минералогия кимберлитов и родственных им пород алмазоносных провинций России в связи с их генезисом и поисками. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук. - Москва, 2006. 54 с. <http://static.freereferats.ru/avtoreferats/01003307714.pdf>

Генкин А.Д., Тронева Н.В., Журавлёв Н.Н. Первая находка в рудах сульфида калия, железа и меди – джерфишерита. //Геол. рудн. местор., 1969. № 5., с. 57-66.

Генкин А.Д., Дистлер В.В., Гладышев Г.Д., Филимонова А.А., Евстигнеева Т.И., Коваленкер В.А., Лапутина И.П., Смирнов А.П., Гроховская Т.Л. Сульфидные медно-никелевые руды Норильского месторождения. М., Наука, 1981, 234 с.

Гирнис, В. К. Булатов, Г. П. Брай. Переход кимберлитовых расплавов в карбонатитовые при мантийных параметрах: экспериментальное изучение // Петрология. 2005. Т. 13. С. 3–18.

Говоров Л.Н., Благодарева Н.С., Кирюхина Н.И., Харькив А.Д., Щеглов А.Д. Первичные калиевые минералы в глубинных эклогитах Якутии Int. Geol. Rev. 1984, 26, 1290-1294.

Годлевский М.Н. К вопросу о генезисе сульфидных медно-никелевых месторождений на Сибирской платформе // Геология рудных месторождений М, 1959, № 2, с. 17-30.

Головин А.В., Шарыгин В.В., Похиленко Н.П., Мальковец В.Г., Колесов Б.А., Соболев Н.В. Вторичные включения расплава в оливине неизменных кимберлитов трубки Удачная-Восточная // ДАН. 2003. Т. 388. № 3. С. 369–372.

Головин А.В., Шарыгин В.В., Похиленко Н.П. Расплавные включения во вкрапленниках оливина из неизменных кимберлитов трубки Удачная-Восточная (Якутия): некоторые аспекты эволюции

кимберлитовых магм на поздних стадиях кристаллизации // Петрология, 2007, т. 15, № 2, с. 178—195.

Гольдшмидт В. М., Берман Г., Гауптман Г., Петерс К. К геохимии щелочных металлов. Сб. статей по геохимии редких элементов. ГОНТИ НКТП СССР. Т. I. М.-Л. 1938. С. 185-192.

Гольдшмидт В. М., Бауэр Г., Витте Г. К геохимии щелочных металлов. Т. II. М.-Л. 1938. С. 192-206.

Горбачёв Н.С., Некрасов И.Я. Особенности состава и условий образования природных и синтетических калийсодержащих сульфидов. Генетическая информация в минералах. Сыктывкар. Минералогический сборник. 1980. В. 31. № 7. С. 72.

Дистлер В.В., Смирнов А.В., Гроховская Т.Л. и др. Стратификация, скрытая расслоенность и условия образования сульфидного оруденения дифференцированных трапповых интрузий // Условия образования магматических рудных месторождений. М. : Наука, 1979. С. 211-269.

Дистлер В.В., Илупин И.П., Лапутина И.П. Глубинные сульфиды кимберлитов и некоторые особенности медно-никелевого рудообразования // Изв. АН СССР, 1987, № 4, с. 78—87.

Дистлер В.В., Кулагов Э.А., Служеникин С.Ф., Лапутина И.П. Закаленные сульфидные твердые растворы в рудах Норильского месторождения // Геология рудн. месторождений, 1996. Т. 38. № 1. С. 41–53.

Дмитриева М.Т., Илюхин В.В. Кристаллическая структура джерфшерита // ДАН СССР. Сер. Физ. 1975. Т.223. № 2. С.343-346.

Дмитриева М.Т., Бокий Г.Б., Добровольская М.Г., Соколова М.Н. Кристаллохимическая интерпретация неоднородности джерфшерита из месторождений разного генезиса. Сб. Неоднородность минералов и тонкие минеральные смеси. Изд-во «Наука», М. 1977. С. 69-74.

Добровольская М.Г., Ровша В.С., Цепин А.И., Илупин И.П. Сфалерит и халькопирит из глубинного ксенолита в кимберлитах. ДАН СССР. Т. 220, № 6, 1975. С. 1402-1405.

Добровольская М.Г., Цепин А.И., Вяльсов Л.Н., Илупин И.П., Муравьева И.В., Басова Г.В., Беляевская Г.П. Об изоморфизме железа, никеля, меди в джерфишерите. Сб. Изоморфизм в минералах. М. Наука. 1975а. С. 162-168.

Добровольская М.Г., Цепин А.И., Илупин И.П., Пономаренко А.И. Джерфишерит из кимберлитов Якутии. Сб. Минералы и парагенезисы минералов эндогенных месторождений. Наука. Л., 1975б. С. 3-11.
<https://www.geo-fund.am/files/library/1/1517915550798.pdf>

Добровольская М.Г., Тронева Н.В., Илупин И.П., Басова Г.В. Макинавит из кимберлитов Якутии. Кн. Новые данные о минералах СССР. Изд-во «Наука», 1977, вып. 27, С. 33-39.

Добровольская М.Г., Пономаренко А.И., Арапова Г.А., Васильева Г.Л., Басова Г.В. Первая находка точилинита в кимберлитах Якутии. ДАН СССР, Т. 234, № 1, 1977. С. 172-175.

Добровольская М.Г., Соколова М.Н., Дмитриева М.Т., Цепин А.И. Химический состав и структурные особенности джерфишерита из различных месторождений СССР. Тезисы докл. XI съезда ММА (ИМА), Т.1, 1978, Новосибирск. С. 104-105.

Добровольская М.Г., Соколова М.Н. Сульфидная минерализация в щелочных породах и пегматитах Хибинского массива. Геология рудных месторождений. 1978. Т. 20. № 5. С. 25-33.

Добровольская М.Г., Соколова М.Н., Цепин А.И. Новые данные о составе калийсодержащих сульфидов из Хибинского массива. Изв. АН СССР, 1979, серия геологическая, № 6, с.152-156.

Добровольская М.Г., Рогова В.П., Цепин А.И., Малов В.С. О сульфидной минерализации в чароитовых породах (Мурунский массив) //Минералогический журнал, Киев, «Наукова думка», 1980а, Т. 2, № 6, С. 3-13.

Добровольская М.Г., Соколова М.Н., Хомяков А.П., Цепин А.И. Калий и натрийсодержащие сульфиды как индикаторы условий минералообразования в щелочных породах и кимберлитах. Международный геологический конгресс, XXVI сессия. Геохимия, минералогия. Докл. Советских геологов. М. Наука, 1980б. С. 199-205.

Добровольская М.Г., Соколова М.Н., Дмитриева М.Т., Цепин А.И. Химический состав и структурные особенности джерфишерита из различных месторождений СССР. Кн. Научные основы типоморфизма. М. Наука. Материалы XI съезда ММА. 1980в. Н-ск, 1978. С. 144-152.(104-105 тезисы)

<http://www.ipgg.sbras.ru/ru/science/publications/publ-11-yy-sezd-mezhdunarodnoy-mineralogicheskoy-assotsiatsii-1978-72177>

Добровольская М.Г., Цепин А.И., Евстигнеева Т.Л., Вяльсов Л.Н., Заозерина О.Н. Мурунскит ($K_2Cu_3FeS_4$) – новый сульфид калия, меди и железа. Зап.ВМО, 1981, вып. 4, часть 110, с. 468-473.

Добровольская М.Г., Соколова М.Н., Цепин А.И., Малов В.С., Рогова В.П. Минеральные парагенезисы калий и талий-содержащих сульфидов в различных горных породах (на англ. языке). Тезисы XIII конгресса ММА. Варна, 1982, с.66.

Добровольская М.Г., Малов В.С., Рогова В.П., Вяльсов Л.Н. Новая находка калий-содержащего талкусита в чароитовых породах (Мурунский щелочной массив). Докл. АН СССР, 1982, Т. 267, № 5. С. 1214-1217.

Добровольская М.Г. Сульфидные ассоциации и самородные металлы в чароититах. Самородные металлы в постмагматических образованиях. Тезисы докладов «Самородное элементообразование в эндогенных процессах». Якутск, 1985. Ч. II, с. 9-12.

Добровольская М.Г., Малов В.С., Владыкин Н.В. Минералы платины и палладия в чароитовых породах. ДАН СССР, 1985, Т. 284, № 2, с. 438-442.

Добровольская М.Г., Цепин А.И., Соколова М.Н., Органова Н.И. Новые данные о природных соединениях в системе K, Na, Cu – Fe – S. Основные проблемы теоретической и прикладной минералогии. Тезисы конференции. Звенигород. М., 1985. С. 100-101.

Добровольская М.Г., Некрасов И.Я. Фазовые отношения в системах, содержащих щелочные металлы. ДАН СССР, 1992, Т. 322, № 2, с 373-378.

Добровольская М.Г. Сульфиды щелочных металлов в высокощелочных и других породах. Тезисы докл. Год. Сессии МО ВМО. «120 лет со дня рождения академика А.Е.Ферсмана. М. 2003, с. 37-38.

Докучиц Э.Ю. Особенности химического и минерального состава чароитовых пород Мурунского массива. Вестник ИрГТУ, 2014, №1(84), с. 34-40.

Егоров Л.С. Форма, структура и эволюция Гулинского массива ультраосновных-щелочных пород и карбонатитов. Известия АН СССР, сер. геолог.1989, №11, с. 41-56.

Егоров Л.С. Йолит-карбонатитовый плутонизм, Л., Недра, 1991, 260 с. Материалы с сайта "Всё о Геологии" <http://geo.web.ru/>

Еремеев Н.В., Добровольская М.Г., Муравицкая Г.Н. Новая находка джерфишерита в породах калиевой щелочной серии Инаглинского комплекса (Алданский щит). ДАН СССР, 1982, Т. 263, № 5, с. 1210-1212.

Ефимов А.Ф., Дусматов В.Д., Ганзеев А.А., Катаева З.Т. Цезийкуплетскит новый минерал // Доклады АН СССР. 1971. Т. 197. № 6. С. 1394-1397

Ефимова Э.С., Соболев Н.В., Поспелова Л.Н. Включения сульфидов в алмазах и особенности их парагенезиса // ЗВМО. 1983. Ч. 112. Вып. 3. С. 300-310.

Зинчук Н.Н. Постмагматические минералы кимберлитов. М.: Недра, 2000. 538 с.

Ифантопуло Т.Н., Юшко-Захарова О.Е., Дубакина Л.С. Джерфишерит из Ловозёрского массива // Доклады АН СССР, 1978, Т. 243. № 1. С. 199-200.

Ифантопуло Т.Н., Юшко-Захарова О.Е., Дубакина Л.С., Щербачев Д.К. Расвумит Ловозёрского массива // ДАН. 1983. Т. 269. № 1. С. 195–197.

Каменецкий В.С., Шарыгин В.В., Каменецкая М.Б., Головин А.В. Хлоридно-карбонатные нодулы в кимберлитах трубки Удачная:

альтернативный взгляд на эволюцию кимберлитовых магм // Геохимия, 2006, № 9, с. 1006—1012.

Качаловская В.М., Осипов Б.С., Назаренко Н.Г., Кукоев В.А., Мазманян А.О., Егоров И.Н., Каплуник Л.Н. Чвилеваит - новый щелочной сульфид состава $\text{Na}(\text{Cu,Fe,Zn})_2\text{S}_2$ // Записки ВМО, 1988, 117, 2, 204-207.

Кислов Е.В., Орсоев Д.А., Пушкарёв Е.В. Галогены в джерфишерите из магнезиального скарна Йоко-Довыренского платиноносного массива (Северное Прибайкалье)// Геология и геофизика. 1994. Т.35. № 11. С. 54 - 57.

Коваленкер В.А., Лапутина И.П., Евстигнеева Т.Л., Изоитко В.М. Талкусит $\text{Cu}_3\text{-xTl}_2\text{Fe}_{1+\text{x}}\text{S}_4$ – новый сульфид таллия из медно-никелевых руд Талнахского месторождения. // Зап. ВМО. 1976. Ч.105. В. 2, с. 202-206.

Коваленкер В.А., Лапутина И.П., Семенов Е.И., Евстигнеева Т.Л. Калийсодержащий талкусит из массива Илимаусак и новые данные по халькоталлиту // Доклады АН СССР. 1978. Т. 239. № 5. С. 1203-1206.

Когарко Л.Н., Саддэби И П., Воткинс П. Геохимическая эволюция карбонатитовых расплавов Полярной Сибири. Геохимия, 1997, №2, стр.143-148.

Когарко Л.Н. Роль сульфидно-карбонатно-силикатной и карбонатно-силикатной ликвации в генезисе Са-карбонатитов. В кн.: Глубинный магматизм, мантийные источники и проблема плюмов (Труды II Международного семинара "Глубинный магматизм, мантийные источники и проблема плюмов". ГЕОХИ СО РАН-ДВГИ ДВО РАН-РФФИ. Иркутск-Владивосток, 2002, стр.43-53.

Когарко Л.Н. Щелочной магматизм и обогащённые мантийные резервуары. Механизмы возникновения, время появления и глубины формирования// Геохимия, 2006, №1. С.5-13.
<http://geo.web.ru/http://geo.web.ru/116>

Когарко Л.Н. Щелочной и кимберлитовый магматизм в истории Земли и проблемы их рудоносности. Донецк, 2007, с. 114-116.

Когарко Л.Н., Турков В.А. «Особенности кристаллизации ультраосновных щелочных расплавов по данным изучения включений (Массив Кугда, Полярная Сибирь)». Щелочной магматизм Земли и его рудоносность. Международное (стран СНГ) совещание 10-16 сентября 2007 года, г. Донецк, с. 116-118.

Когарко Л.Н., Асавин А.М.. Геохимия калиевого магматизма Атлантического Океана. Глубинный магматизм, его источники и плюмы. Труды 1X Международного семинара. Миасс, 2009, с. 24-39.

Конев А.А., Афонин В.И., Перфильева Л.А., Ущাপовская З.Ф. Джерфишерит из скарнов Тажерана. В кн. Вопросы минералогии горных пород и руд Восточной Сибири. Иркутск, 1972. с. 15-22.

Конев А.А., Воробьев Е.И., Лазебник К.А. Минералогия Мурунского щелочного массива. Новосибирск: изд-во НИЦ ОИГГМ, 1996. 221 с.

Конев А.А., Самойлов В.В. Контактный метаморфизм и метасоматоз в ореоле Тажеранской щелочной интрузии. М.: Наука, 1974. 246 с. (сокращенный вариант книги - см.

<http://klopotow.narod.ru/locathion/sibir/pribaik/tasheran/index.htm>

Костылёва-Лабунцова Е.Е., Боруцкий Б.Е., Соколова М.Н., Шлюкова З.В., Дорфман М.Д., Дудкин О.Б., Козырева Л.В. Минералогия Хибинского массива. Изд-во «Наука», 1978. Т. 1, 2, сульфиды – стр. 363-397.

Качаловская В.М., Осипов Б.С., Назаренко Н.Г. и др. Чвилеваит – новый щелочной сульфид $\text{Na}(\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zn})_2\text{S}_2$. Зап. ВМО. 1988. 117. 2. С. 204-207.

Лазебник К.А., Заякина Н.В., Лазебник Ю.Д. Новые данные о чароите из метасоматических пород Мурунского массива. Минералы эндогенных образований Якутии. Якутск, 1977, с. 123-135.

Лазебник К.А., Лазебник Ю.Д. Редкие силикаты – мизерит, канасит и федорит в чароитовых породах // Минералогия и геохимия ультраосновных и щелочных пород Якутии. Якутск, 1981. С. 32–50.

Лисицин Д.В., Добровольская М.Г., Цепин А.И., Левицкая Л.А. Состав и особенности сростаний сульфидов в высокощелочных

пегматитах горы Коашва. Хибинский массив. // Традиционные и новые направления в минералогических исследованиях. М. ИГЕМ РАН, ВИМС МПРРФ, 2001, с. 86-87.

Лисицин Д.В., Добровольская М.Г., Цепин А.И., Щербачев Д.К., Трубкин Н.В., Кононкова Н.Н. Сульфидная минерализация в высокощелочных пегматитах горы Коашва (Хибинский массив, Кольский полуостров) // ГРМ, 2002, Т. 44. № 5, с.437- 449.

Максимов Е.П., Уютов В.И., Никитин В.М. Центрально-Алданская золото-урановорудная магматогенная система (Алдано-Становой щит, Россия) // Тихоокеанская геология, 2010. № 2. С. 3–26.

Маршинцев В.К., Мигалкин К.Н., Николаев Н.С., Барашков Ю.П. Неизмененные кимберлиты трубки Удачная-Восточная // Доклады АН СССР. 1976. Т. 231. № 4. С. 961-964.

Округин А.В., Земнухов А.Л., Иванов П.О. Минералы редких и радиоактивных элементов в комплексных золото-платина-алмазонасных россыпях бассейна р. Анабар // Наука и образование. Якутск. 2014. №1, с. ? ?

Олейников О.Б., Корнилова В.П., Зайцев А.И. Слюдяной перидотит из кимберлитовой трубки Обнажённая - продукт кристаллизации щёлочно-ультраосновного предкимберлитового расплава. Отечественная геология. 1997. № 9, с. 10-11. <http://www.diamond.yasn.ru/content/03-97.pdf>

Органова Н.И., Соколова М.Н., Добровольская М.Г., Цепин А.И., Дмитрик А.Л. О халькопиритоподобной и сфалеритоподобной фазах пластинчатого калийсодержащего сульфида. Минералогия рудных месторождений. М. Наука, 1983. С. 109-115.

Павлов Д.И., Илупин И.П. Галит в кимберлитах Якутии, его соотношения с серпентином и вопрос об источнике отложивших его растворов // Доклады АН СССР. 1973. Т. 213. С. 1406-1409.

Панина Л.И., Сазонов А.М., Усольцева Л.М. Мелилитовые и монтichelлит-содержащие породы Крестовской интрузии (север Сибирской платформы) и их генезис // Геология и геофизика, 2001, т. 42 (9), с. 1314-1332.

Панина Л.И., Стоппа Ф., Усольцева Л.М. Генезис мелилититовых пород вулкана Пиан ди Челле по данным изучения расплавленных включений в минералах (камафугитовая провинция Умбрия, Центральная Италия). Журнал Петрология, 2003. Т. 11, № 4, с. 405-424

Пеков И. В., Щербачёв Д. К., Кононкова Н. Н. Бартонит из Ловозёрского массива (Кольский полуостров) // ЗВМ. 2003.Т. 132, № 3. С. 97-101.

Пеков И.В., Чуканов Н.В., Болдырева М.М., Дубинчук В.Т. Вильгельмрамзаит, $\text{Cu}_3\text{FeS}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – новый минерал из Хибинского массива, Кольский полуостров // Записки РМО, 2006, ч. 135, в. 1, с. 38-48.

Пеков И.В., Агаханов А.А. О высокоталлиевом мурунските из Ловозёрского массива (Кольский полуостров) и о характере распределения щелочных металлов и таллия между сульфидными минералами // ЗВМО. 2007. 4. С. 51-63.

Пеков И.В., Зубкова Н.В., Лисицин Д.В., Пушаровский Д.Ю. Кристаллохимия мурунскита. Доклады Академии наук. 2009. Т. 424, № 3, с. 385-387.

Пеков И.В., Япаскурт В.О., Брызгалов И.А., Зубкова Н.В. Орикит из Хибинского щелочного массива (Кольский полуостров, Россия) и его структурные особенности // Тр. Минер. музея РАН (Новые данные о минералах), 2010, 45, 113-120.

Пеков И.В., Середа Е.В., Полеховский Ю.С., Бритвин С.Н., Чуканов Н.В., Япаскурт В.О., Брызгалов И.А. Ферроточилинит $6\text{FeS} \cdot 5\text{Fe}(\text{OH})_2$ – новый минерал из Октябрьского месторождения (Норильский район, Сибирь, Россия) // ЗРМО, 2012, 141(4), 1-11.

Пеков И.В., Середа Е.В., Япаскурт В.О., Полеховский Ю.С., Бритвин С.Н., Чуканов Н.В. Ферроваллериит $2(\text{Fe,Cu})\text{S} \cdot 1.5\text{Fe}(\text{OH})_2$: установление статуса минерального вида и новые данные // ЗРМО, 2012, 141(6), 29-43.

Пеков И.В., Николаев А.П. Минералы щелочных пегматитов и гидротермалитов месторождения Коашва (Хибины, Кольский полуостров) // Минералогический Альманах, 2013, 18(2), 6-65.

Рогова В.П., Рогов Ю.Г., Дриц В.А. Чароит – новый минерал и новый ювелирно-поделочный камень. ЗВМО, 1978, 107, с. 94-100.

Рогова В.П., Завьялова Л.Л. Минеральный состав чароититовой породы – нового ювелирно-поделочного камня // Минералы и минеральные ассоциации Восточной Сибири. Иркутск, 1977. С. 135–141.

Рогов Ю.Г., Рогова В.П., Воронков А.А., Молева В.А. Тинаксит $\text{NaK}_2\text{Ca}_2\text{TiSiO}_{19}(\text{OH})$ – новый минерал // Доклады АН СССР. 1965. Т. 162. № 3. С. 658–661.

Рогожина М.В., Гаранин В.К. Акцессорные и редкие минералы алмазонасных эклогитов трубки Удачная Якутской кимберлитовой провинции. Традиционные и новые направления в минералогических исследованиях. Москва, 2001, с. 128 -129.

Рокосова Е.Ю. Физико-химические условия кристаллизации шонкинитов Инаглинского массива (Алданский щит, Россия) // Тезисы XV Всероссийской конференции по термобарогеохимии, Москва ИГЕМ РАН, 2012, с. 127-128.

Рокосова Е. Ю. Состав и особенности кристаллизации расплавов при формировании калиевых базитовых пород Центрального Алдана (на примере Ыллымахского, Рябинового и Инаглинского массивов). Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук. Новосибирск, 2014. С. 21.

Рокосова Е.Ю., Панина Л.И., Васильев Ю.Р., Леснов Ф.П. Условия кристаллизации оливиновых шонкинитов Инаглинского массива (Центральный Алдан). Геология и геофизика, 2016, т. 57, № 9, с. 1653—1670.

Рудашевский Н.С., Карпенков А.М., Шипова Г.С., Шишкин Н.Н., Рябикин В.А. Талфенисит – таллиевый аналог джерфишерита //ЗВМО. 1979. ч. 108. в. 6. С. 696-701.

Семенов Е.И. Оруденение и минерализация щелочных пород. - Москва: Геокарт, ГЕОС, 2007. - 196 с. ISBN 5-89118-192-4.

Служеникин С.Ф., Лапутина И.П. Состав минералов группы джерфишерита в медно-никелевых рудах Талнахского рудного узла. // Микрозонд и прогресс в геологии. // Суздаль, 1989, с.107-110.

Служеникин С.Ф. и Мохов А.В. Хлорсодержащие минералы в рудах Норильских месторождений – свидетельство хлоркомплексного транспорта благородных металлов. М., ИГЕМ РАН, 2007, с. 116-118.

Соболев Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск: Наука, 1974. 264 с.

Соболев Н.В., Логвинова А.М., Ефимова Э.С. Сингенетические включения флогопита в алмазах кимберлитов: свидетельство роли летучих в образовании алмазов // Геология и геофизика, 2009, т. 50, (12), с. 1588—1606.

Сокол А.Г., Пальянов Ю.Н. Кристаллизация алмаза во флюидных и карбонатно-флюидных системах при мантийных РТ- параметрах. Ч. 1. Состав флюида // Геохимия. 2004. № 9. С. 1-10. И Ч. 2.- при РТ- параметрах.

Сокол Э.В., Максимова Н.В., Нигматулина Е.Н., Шарыгин В.В., Калугин В.М. Пирогенный метаморфизм. Новосибирск: Изд-во СО РАН. 2005. 284 с.

Соколова М.Н., Добровольская М.Г., Органова Н.И., Казакова М.Е., Дмитрик А.Л. Сульфид железа и калия – новый минерал – расвумит. Зап. Всес. Мин. о-ва. 1970, ч. 99, в.6. с.712-720. http://rruff.info/uploads/ZVMO99N6_712.pdf

Соколова М.Н., Добровольская М.Г., Васильева Г.Л. О находке и распространении джерфишерита в пегматитах Хибинского массива. ГРМ, 1971, Т. 13, № 2, с. 62-71.

Соловова И.П., Гирнис А.В., Рябчиков И.Д. Включения карбонатных и силикатных расплавов в минералах щелочных базальтоидов Восточного Памира // Петрология, 1996, т. 4, № 4, с. 339—363.

Специус З.В., Буланова Г.П., Лескова Н.В. Джерфишерит и его генезис в кимберлитовых породах. // ДАН АН СССР, 1987. Т. 293. № 1. С.199-202.

Старикова А.Е. Ti-Zr акцессорная минерализация в кальцифирах Тажеранского массива (Западное Прибайкалье) // Щелочной магматизм, его источники и плюмы. Ирк.: ИГ СО РАН, 2007, с. 223-236.

Старикова А.Е. Минералогия метасоматических пород Тажеранского массива (Западное Прибайкалье). Диссертация на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук. Новосибирск, 2013. 207 с.

Тихоненкова Р.П., Александров В.Б., Шумкова Н.Г. Калиевый сульфид - джерфиш=жерит из щелочных пород // Микродиагностика редкометалльных минералов. 1979. С. 190-201.

Тэйлор Л.А., Ли Я. Включения сульфидов в алмазах не являются моносульфидным твердым раствором // Геология и геофизика, 2009, т. 50 (12), с. 1547—1559.

Хомяков А.П., Коробицын М.Ф., Добровольская М.Г., Цепин А.И. Эрдит, $\text{NaFeS}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - первая находка в СССР. - ДАН, 1979, Т. 249, 4. С.161-164.

Хомяков А. П. Минералогия ультраагпаитовых щелочных пород. М.: Наука, 1990. 196 с.

Хомяков А.П., Добровольская М.Г., Цепин А.И., Щербачёв Д.К. Новые данные о К-Na-содержащих сульфидах меди и железа из Хибинского массива. Докл. РАН, Геохимия 2003, Т.388, № 6, с. 795-798.

Шарыгин В.В., Головин А.В., Похиленко Н.П., Соболев Н.В. Джерфишерит в неизменённых кимберлитах трубки Удачная-Восточная, Якутия // Доклады Академии наук. 2003. Т. 390. № 2. С. 242-246.

Шарыгин В.В., Каменецкий В.С., Каменецкая М.Б., Серёткин Ю.В., Похиленко Н.П. Расвумит в кимберлитах трубки Удачная-

Восточная, Якутия: первая находка в кимберлитах. Доклады Академии наук. 2007. Т. 415. № 5. С. 667-672. <http://alkaline.web.ru/2005/60.html>

Шарыгин В.В., Каменецкий В.С., Каменецкая М.Б., Головин А.В. Минералогия и генезис хлоридсодержащих нодулей из кимберлитов трубки Удачная-Восточная, Якутия. Донецк, 2007. С. 269-271. <http://geo.web.ru/conf/alkaline/2007/80.pdf>

Шарыгин В.В., Сокол Э.В., Вапник Е. Минералы псевдобинарной серии перовскит-браунмиллерит в пирометаморфических ларнитовых породах формации Хатрурим, Израиль // Геология и геофизика. 2008. Т. 49. № 10. С. 943-964.

Шарыгин В.В. Минералогия метакarbonатного ксенолита из щелочного базальта, В.Айфель, Германия // Материалы XXIX Международной конференции «Рудный потенциал щелочного, кимберлитового и карбонатитового магматизма», Школа «Щелочной магматизм Земли». Судак-Москва: ОНТИ ГЕОХИ РАН. 2012. С. 156-158. http://alkaline.web.ru/2012/abstracts/SharyginV3_rus.htm

Шарыгин В.В. К-Pb- и К-Ва-фазы группы джерфишерита в высококальциевых породах. 2016. С. 153-156.

Conference: XXXIII International Conference "Alkaline Magmatism of the Earth and related strategic metal deposits" School "Alkaline Magmatism of the Earth", At Moscow, Russia, p. 153-156

Шарыгин И.С., Головин А.В., Похиленко Н.П. Джерфишерит в кимберлитах Куойкского поля как индикатор обогащения хлором кимберлитовых расплавов // Доклады Академии Наук. 2011. Т. 436. № 6. С. 820-826.

Шарыгин И.С., Головин А.В., Похиленко Н.П. Джерфишерит в ксенолитах деформированных перидотитов трубки Удачная-Восточная (Якутия): проблемы происхождения и связь с кимберлитовым магматизмом Геология и геофизика. 2012. Т. 53. № 3. С. 321-340.

Шарыгин И. С. Акцессорные минералы ксенолитов деформированных перидотитов из кимберлитов трубки Удачная-Восточная (Якутия): происхождение и петрогенетическое значение. Диссертация на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук. Новосибирск, 2014, 248 с. http://www.igm.nsc.ru/images/diss/sharygin/dis_sharygin.pdf

Шацкий В.С., Зедгенизов Д.А., Рагозин А.Л., Митюхин С.И., Соболев Н.В. Свидетельства метасоматического образования алмазов в ксенолите эклогита из кимберлитовой трубки Удачная (Якутия) // ДАН. 2005. Т. 402. №2. С. 239-242.

Яковлева О.С., д. чл. Пеков И.В., Хорват Л., д. чл. Брызгалов И.А., Япаскурт В.О., Гусева Е.В. Минералогия, геохимические и генетические особенности высокоглиноземистых фенитов щелочного массива Сент-Илер (Квебек, Канада). Записки РМО, 2010. Ч. 139, № 2. С. 15-31.

Abersteiner A, Kamenetsky VS, Golovin AV, Kamenetsky M, Goemann K (2018) Was crustal contamination involved in the formation of the serpentine-free Udachnaya-East kimberlite? New insights into parental melts, liquidus assemblage and effects of alteration. *J Petrol.* <https://doi.org/10.1093/petrology/egy068>

Abersteiner A, Kamenetsky VS, Goemann K., Golovin AV., Sharygin IS., Giuliani A., Rodemann Th., Spetsius ZV. Kamenetsky M. Djerfisherite in kimberlites and their xenoliths: implications for kimberlite melt evolution. *Contributions to Mineralogy and Petrology* (2019) 174:8 <https://doi.org/10.1007/s00410-018-1540-8>

Andersen, T., Elburg, M. A., & Erambert, M. (2014). Extreme peralkalinity in delhayelite- and andremeyerite-bearing nephelinite from Nyiragongo volcano, East African Rift. *Lithos*, 206, 164-178.

Akihiko Okada and Klaus Keil. Caswellsilverite NaCrS₂: a new mineral in the Norton County enstatite chondrite // *American Mineralogist*, 1982. V. 67, p. 132-136.

Balić Žunić, T, Stafilov, T & Tibljaš, D. (1993): Distribution of thallium and the ore genesis at the Crven Dol locality in Alšar. *Geologica Macedonica*, 7, 45-52.

Balic-Zunic T, Karanovic L, Poleti D (2008): Crystal structure of picotpaulite, TlFe₂S₃, from Allchar, FYR Macedonia. *Acta Chimica Slovenica* 55, 801-809.

Barkov A.Y., Laajoki K.V.O., Gehor S.A. et al. Chlorine-poor analogues of djerfisherite – thalfenisite from Noril'sk, Siberia and

Salmagorsky, Kola peninsula, Russia // *Canad. Min.* 1997. V. 35. P.1421-1430.

Barkov, A.Y., Laflamme, J.H.G., Cabri, L.J., and Martin, R.F. (2002) Platinum-group minerals from the Wellgreen Cu-Ni-PGE deposit, Yukon, Canada. *Canadian Mineralogist*: 40: 651-669.

Barkov A.Y., Martin R.F., Cabri L.J. Rare sulfides enriched in K, Tl and Pb from the Noril'sk and Salmagorsky complexes, Russia: new data and implications // *Mineralogical Magazine*. 2015. V. 79 (3). P. 799–808.

Boevl, B., Bermanec, V., Serafimovski, T., Lepitkoval, S., & Mikulcic, S. (2001). Allchar Mineral Assemblage. *Geologica Macedonica*, Vol. 15-16, p. 1-23.

Boullier A.M., Nicolas A. Classification of textures and fabrics of peridotite xenoliths from South African kimberlites // *Phys. Chem. Earth*, 1975, v. 9, p. 467—476.

Brearley, A. J. & Jones, R. H. (1998): Chondritic Meteorites. In: *Planetary Materials* (Papike, J. J., Editor): Chapter 3, 398 pages. Mineralogical Society of America: Washington, DC, USA. (1998)

Brown, D. B., Zubieta, J. A., Vella, P. A., Wroblewski, J. T., Watt, Timothy, Hatfield, W. E., and Day, Peter (1980) Solidstate structure and electronic properties of a mixed-valence two-dimensional metal, KCu_2S_3 . *Inorganic Chemistry*, 19, 15-1950.

Burschka, C. (1979a) $Na_3Cu_4S_4$ -ein Thiocuprate mit imverknüpften $[Cu_4S_4]$ -Ketten. *Zeitschrift für Naturforschung*, 34b, 396-397.

Burschka, C. (1979b) Zur Kristallstruktur der Thiocuprate $K_3Cu_8S_6$ und $Rb_3Cu_8S_6$. *Z. Eitschrift für Naturforschung*, 34b, 675-677.

Burschka, C. (1980) $CsCu_4S_3$ und $CsCu_3S_2$: Sulfide mit tetraedrische und linear koordinierten Kupfer. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 463, 65-71.

Cabri, L. J. (1973) New data on phase relations in the Cu-Fe-S system. *Economic Geology*, 68, 443-454.

Cabri, L.J., Hulbert, L.J., Laflamme, J.H.G., Lastra, R., Sie, S.H., Ryan, C.G., and Campbell, J.L. (1993): Process mineralogy of samples from the Wellgreen Cu-Ni-Pt-Pd deposit, Yukon. *Explor Mining Geol.* 2, 105-119.

Chakhmouradian, A.R. and Mitchell, R.H., (2001): Three compositional varieties of perovskite from kimberlites of the Lac de Gras field (Northwest Territories, Canada). *Mineral. Mag.*, v. 65, pp. 133-148.

Chakhmouradian A.R., Halden N.M., Mitchell R.H., Horvath L. Rb-Cs-rich rasvumite and sector-zoned loparite-(Ce) from Mont Saint-Hilaire Quebec, (Canada) and their petrologic significance. *European Journal of mineralogy.* 2007. T. 19. № 4. C. 533-546.

Clark J.R., Brown G.E. // Crystal structure of rasvumite, KFe_2S_3 // *Amer. Miner.* 1980. V. 65. N 5-6. P. 477-482.

Clarke D.B., Pe Y.Y., Maskay R.M., Gill R.R., O'Hara M.J., Gard J.A. A. New potassium-iron-nickel sulphide from a nodule in kimberlite. *Earth and Planetary Science Letter.* 1977. V. 35. N. 3. P. 421-429.

Clarke D.B. Synthesis of nickelian djerfisherites and the origin of potassic sulphides at the Frank Smith mine / Eds. F.R. Boyd, H.O.A. Meyer // *The mantle sample: inclusions in kimberlites and other volcanics. Proc. Second Int. Kimberlite Conf., AGU, Washington D.C. 1979, v. 2, p. 300-308.*

Clarke, D.B., R.H. Mitchell, C.A.T. Chapman, and R.M. MacKay. Occurrence and origin of djerfisherite from the Elwin Bay kimberlite, Somerset Island, Northwest Territories. *Canadian Mineralogist*, 1994, 32, 815-23.

Czamanske G.K., Lanphere M.A., Erd R.C., and Blake M.C. Age measurements of potassium-bearing sulfide minerals by the $^{40}Ar/^{39}Ar$ technique // *Earth and planetary science letters*, 1978. V. 40. N 1. P. 107-110.

Czamanske G.K., Erd R.C., Sokolova M.N., Dobrovolskaya M.G., Dmitrieva M.T. New data on rasvumite and djerfisherite // *Amer.min.* 1979. V. 64. P. 776-778.

Czamanske G.K., Leonard B.F., Clark J.R. Erdite, a new hydrated sodium iron sulfide mineral // *Amer.min.* 1980. V. 65. N 5-6. P. 506-515.

Czamanske G.K., Erd R.C., Leonard B.F., Clark J.R. Bartonite, a new potassium iron sulfide mineral // Amer.min. 1981. V. 66. N 3-4. P. 369-375.

Dawson J.B., Smith J.V., Steele I.M. Petrology and mineral chemistry of plutonic igneous xenoliths from the carbonatite volcano, Oldoinyo Lengai, Tanzania // J. Petrol., 1995, v. 36, p. 797—826.

Dawson J.B., Pyle D.M., Pinkerton H. Evolution of natrocarbonatite from a wollastonite nephelinite parent: evidence from the June 1993 eruption of Oldoinyo Lengai, Tanzania.// J. Geol. 1996. V. 104. P. 41–54.

Dawson, J.B Peralkaline nephelinite-natrocarbonatite relationships at Oldoinyo Lengai, Tanzania. J.Petrol., 1998. 39, 2077-2094.

DeMark R.S. Minerals of Point of Rocks, New Mexico: // Miner. Record. 1984. V. 15. P. 149–156.

Dobrovol'skaya M.G., Sokolova M.N., Khomyakov A.P., Tsepin A.I. Potassium-and sodium-containing sulfides as indicators of mineral formation conditions in alkali rocks and kimberlites. Геохимия. 1980. Т. 1. С. 199-205.

Dobrovolskaya M.G., Tsepin A.I., Yevstigneyeva T.L., Vyal'sov L.N. and Zaozerina O.N. Murunskite, $K_2Cu_3FeS_4$, a new sulfide of potassium, copper and iron. International geology review, 01719, v. 24, № 9, p. 1109-1114, 1982. <http://petrographica.ru/detail/article/82.html>

Dobrovol'skaya M.G. Potassium – Sodium – Thallium – bearing sulfides: Assemblages and Conditions of Formation. Fortschritte der Mineral. 1982, b. 60, Bh. 1, S. 63-64.

Dobrovol'skaya M.G., Sokolova M.N., Tsepin A.I., Malov V.S., Rogova V.P. Mineral paragenesis of potassium and thallium - bearing sulphides in different rocks. Crystal Chemistry of Minerals Proceed.of IMA, Варна, 1986, p.261-269. Варна 1982. Sofia 1986.

Dobrovol'skaya M.G., Malov V.S. Ore minerals in charoite rocks. The 15 th General Meeting of the IMA. Abstracts, vol. 1, Beijing, China, 1990. P. 246-247.

Dobrovol'skaya M.G., Vladykin N.V., Malov V.S., Nikolskaya N.N., Eshkova Z.A. Modes of platinum – group metals occurrences in charoite

rocks. Geologic-technological assessment of ore minerals samples and deposits. Leningrad, 1990. Collection of scientific papers. All-Union research and design institute of Mechanical mineral processing «Mekhanobr», p. 120-126.

Dobrovol'skaya M.G., Nekrasov I.Ya. The sulfides of alkali metals and their phase relations in K- Fe – Cu – S system. Abstracts of 16 th general meeting, IMA, 1994, Pisa, Italy, p. 99.

Dobrovol'skaya M.G. Geochemistry of Alkali Metals in Sulfides // Sixth V.M. Goldschmidt Conference, Heidelberg, March/April 1996. Conference Abstracts. Volume 1. Number 1. p.133.

El Goresy A., Grogler N., Otteman J. Djerfisherite Composition in Bishopvill, Pena Blanca Springs, St. Marks and Toluca Meteorites. *Chemie der Erde*, 1971. Bd. 30. H. 1-4.

Erd R.C., Czamanske G.K. "Orickite and coyoteite, two new sulfide minerals from Coyote Peak, Humboldt Country, California" (PDF). // *American Mineralogist*. 1983. V. 68. P. 245–254.

Evstigneeva, T.L., Kabalov, YU.K. & Rusakov, V.S. (2003): The crystal structure of thalcosite. *XV Int. Conf. X-Ray Crystallography and crystal Chemistry of Minerals* (St.Petersburg), 82-83.

Fahey, A., Gary R. Huss, Gerald J. Wasserburg & Katherina Lodders (1995). REE Abundances and CR Isotopic Composition of Oldhamite and Associate Minerals from the Pena Blanca Spring Aubrite. Abstracts of the Lunar and Planetary Science Conference, vol. 26, p. 385. CIIIA

Field M., Stiefenhofer J., Robey J., Kurszlaukis S. Kimberlite-hosted diamond deposits of southern Africa: a review // *Ore Geol. Rev.*, 2008, v. 34, p. 33—75.

Fleischer, M., , G. Y. Chao, A. Pabst. (1979) New Mineral Names. Bartonite. *American Mineralogist*: 1979. V. 64, p. 241-245.

Fuchs L. H. Djerfisherite, alkali copper-iron sulfide, a new mineral from enstatite chondrites. – *Science*, 1966, v.153, No 3732. P. 166-167.

Galuskina, I.O., Krüger, B., Galuskin, E.V., Krüger, H., Vapnik, Y., Murashko, M., Agakhanov, A.A., Pauluhn, A. and Olieric, V. (2017a).

Potentially new mineral, $(\text{Ba,K})_6(\text{Fe,Cu,Ni})_{25}\text{S}_{27}$, of the djerfisherite group, pyrometamorphic Hatrurim complex, Israel. c.32-33

<http://www.minsoc.ru/FilesBase/2017-1-31-1.pdf>

Galuskina, I.O., Krüger, B., Galuskin, E.V., Krüger, H., Vapnik, Y., Murashko, M., Agakhanov, A.A., Pauluhn, A. and Olieric, V. (2017) Zoharite, IMA 2017-049. CNMNC Newsletter No. 39, October 2017, page 1281; Mineralogical Magazine: 81: 1279–1286.

Ganguly J. and Kennedy G.C. Solubility of K in Fe-S liquid, silicate – K – (Fe-S)liq equilibria, and their planetary implications // Earth and planetary science letters, 1977. V. 35. N 3. P. 411-420.

Genge M.J., Balme M., Jones A.P. Salt-bearing fumarole deposits in the summit crater of Oldoinyo Lengai, Northern Tanzania: interactions between natrocarbonatite lava and meteoric water // Journal of Volcanology and Geothermal Research. 2001. V. 106. P. 111-122.

Gittins, J. and Jago, B.C. (1998) Differentiation of natrocarbonatite magma at Oldoinyo Lengai volcano, Tanzania. Mineral. Mag. 62, 759-68.

Golovin, A.V., Sharygin, V.V., Pokhilenko, L.N., Mal'kovets, V.G., Kolesov, B.A., and Sobolev, N.V., 2003, Secondary melt inclusions in olivine from unaltered kimberlites of the Udachnaya-East pipe, Yakutia: Doklady Earth Sciences, v. 388, p. 93-96.

Golovin A.V., Kamenetsky M.B., Kamenetsky V.S., Sharygin V.V., Pokhilenko N.P. Groundmass of unaltered kimberlites of the Udachnaya-East pipe (Yakutia, Russia): a sample of the kimberlite melt // 9th International Kimberlite Conference, Frankfurt, Germany, 2008, Extended Abstract № 9IKC-A-00062, CD-Volume.

Grishina S.N., Polozov A.G., Mazurov M.P., Titov A.T. Origin of chloride xenoliths of Udachnaya-East kimberlite pipe, Siberia. Evidence from fluid and saline melt inclusions // 9th International Kimberlite Conference, Frankfurt, Germany, 2008, Extended Abstract № 9IKC-A-00128, CD-volume.

Henderson, C.M.B., Kogarko, L.N., Plant, D.A. (1999) Extreme closed system fractionation of volatile-rich, ultrabasic peralkaline melt inclusions

and the occurrence of djerfisherite in the Kugda alkaline complex, Siberia. *Mineralogical Magazine*: 63: 433-438.

Hogarth D.D. (1997) Mineralogy of leucite-bearing dykes from Napoleon Bay, Baffin Island: multistage Proterozoic lamproites. *Canad. Mineral.*, 35, 53-78.

Horváth, L and Gault, R.A. (1990), The mineralogy of Mont Saint-Hilaire Quebec. *Mineralogical Record*: 21: 284-359.

Horváth L., Pfernninger-Horváth E., Gault, R.A., and Tarassoff, P. (1998) Mineralogy of the Saint Amable sill, Varennes and Saint Amable, Québec, Canada. *Mineralogical Record*, 29, 83, 118.

Horváth, L. & Pfernninger-Horváth E. (2000a): I minerali di Mont Saint-Hilaire (Québec, Canada). *Rivista Mineral. Ital.*, XXIV, 140-200, 202. (In Italian and English)

Horváth, L. & Pfernninger-Horváth E. (2000c): Die mineralien es Mont Saint-Hilaire. *Lapis*, 25, 23-61.

Ikeda, Y. (1988) Petrochemical study of the Yamato-691 enstatite chondrite (EH3) I: Major element chemical compositions of chondrules and inclusions, *Proceedings of the NIPR Symposium*, No. 1, 3-13. (March 1988).

Ivanov, A.V., M.E.Zolensky, and S.V. Yang (2000): The Kaidun meteorite: Evidence for aqueous alteration and precipitation. 63rd Annual Meteoritical Society Meeting, 5168.

Ivanov, A.V., N.N.Kononkova, S.V.Yang, M.E.Zolensky (2003): The Kaidun meteorite: Clasts of alkaline-rich fractionated materials: *Meteoritics & Planetary Science* 38, 725-737.

Izraeli E.S., Harris J.W., Navon O. Fluid and mineral inclusions in cloudy diamonds from Koffiefontein, South Africa // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2004, v. 68, p. 2561-2575.

Jago B.C., Gittins J. Mn- and F-bearing rasvumite in natrocarbonatite at Oldoinyo Lengai volcano, Tanzania // *Miner. Mag.* 1999. V. 63. P. 53–55.
http://www.minersoc.org/pages/Archive-MM/Volume_63/63-1-53.pdf

Jamtveit B., Dahlgren S., Austrheim H. High-grade contact metamorphism of calcareous rocks from the Oslo Rift, Southern Norway. // Amer. Miner. 1997. V. 82. P. 1241–1254.

Janković, S. & Jelenković, R. (1994): Thallium mineralization in the Allchar Sb-As-Tl-Au deposit. Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen, 167, 283-297.

Jibamitra Ganguly, George C. Kennedy. Solubility of K in Fe-S liquid, silicate –K – (Fe-S)^{liq} equilibria, and their planetary implications // Earth and planetary science letters, 1977. V. 35. N 3. P. 411-420.

Johan, Z., R. Pierrot, H.-J. Schubnel, and F. Permingeat (1970). La picotpaulite, TlFe₂S₃, une nouvelle espèce minérale. Bull. Soc. fr. Minéral., 93, 545–549 .

Haapala, I. (2011): Th.G. Sahama's (1910–1983) Volcanological and mineralogical studies in Africa: Part I. Expeditions to the Virunga Volcanic Field and petrological-mineralogical studies on the Nyiragongo volcano. Bulletin of the Geological Society of Finland 83, 41–55.

Kamenetsky Maya B., Sobolev Alexander V., Kamenetsky Vadim S., Maas Roland, Danyushevsky Leonid V., Thomas Rainer, Pokhilenko Nikolai P., Sobolev Nikolai V. Kimberlite melts rich in alkali chlorides and carbonates: A potent metasomatic agent in the mantle. Geology (2004) 32 (10): 845-848. DOI: <https://doi.org/10.1130/G20821.1>

Kamenetsky V.S., Kamenetsky M.B., Sharygin V.V., Faure K., Golovin A.V. Chloride and carbonate immiscible liquids at the closure of the kimberlite magma evolution (Udachnaya-East kimberlite, Siberia) // Chem. Geol., 2007a, v. 237, p. 384—400.

Kamenetsky V.S., Kamenetsky M.B., Sharygin V.V., Golovin A.V. Carbonate-chloride enrichment in fresh kimberlites of the Udachnaya-East pipe, Siberia: a clue to physical properties of kimberlite magmas? // Geophys. Res. Lett., 2007b, v. 34, p. 9316—9321.

Kamenetsky V.S., Maas R., Kamenetsky M.B., Paton C., Phillips D., Golovin A.V., Gornova M.A. Chlorine from the mantle: magmatic halides in the Udachnaya-East kimberlite, Siberia // Earth Planet. Sci. Lett., 2009a, v. 285, p. 96—104.

Kamenetsky V.S., Kamenetsky M.B., Sobolev A.V., Golovin A.V., Sharygin V.V., Pokhilenko N.P., Sobolev N.V. Can pyroxenes be liquidus minerals in the kimberlite magma? // *Lithos*, 2009b, v. 112S, p. 213—222.

Kamenetsky V.S., Kamenetsky M.B., Weiss Y., Navon O., Nielsen T.F.D., Mernagh T.P. How unique is the Udachnaya-East kimberlite? Comparison with kimberlites from the Slave Craton (Canada) and SW Greenland // *Lithos*, 2009c, v. 112S, p. 334—346.

Kamenetsky, V.S., Kamenetsky, M.B., Golovin, A.V., Sharygin, V.V., Maas, R., 2012. Ultrafresh salty kimberlite of the Udachnaya–East pipe (Yakutia, Russia): a petrological oddity or fortuitous discovery? *Lithos* 152:173–186. <http://dx.doi.org/10.1016/j.lithos.2012.04.032>.

[Kamenetsky V.S.](#), [Golovin A.V.](#), [Maas R.](#), [Giuliani A.](#), [Kamenetsky M.B.](#), [Weiss Y.](#) Towards a new model for kimberlite petrogenesis: Evidence from unalred kimberlites and mantle minerals. [Earth-Science Reviews](#). [Volume 139](#), December 2014, Pages 145–167. <http://dx.doi.org/10.1016/j.earscirev.2014.09.04>

Karamata, S., Pavićević, M.K., Korikovskij, S.K., Boronihin, V.A. & Amthauer, G. (1994): Petrology and mineralogy of Neogene volcanic rocks from the Allchar area, the FY Republic of Macedonia. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen*, 167, 317-328.

Karup- Møller S.. The ore minerals of Ilimaussaq intrusion: their mode of occurrence and their conditions of formation // *Gronlands geologiske undersogelse Bulletin*. 1978. N 127. C. 51.

Karup-Møller S. and Emil Makovicky. Thalcusite from Nakkaalaaq, the Ilimaussaq alkaline complex, South Greenland. *Geology of Greenland Survey Bulletin*, 2001, 190, 127-130 – GEUS. http://www.geus.dk/DK/publications/geol-gl-surv-bull/Documents/nr190_p127-130.pdf

Keil, K. Enstatite achondrite meteorites (aubrites) and the histories of their asteroidal parent bodies: *Chemie der Erde : Beiträge zur chemischen Mineralogie, Petrographie und Geologie*. 70, no. 4, 2010: 295-317. CIIIA

Keller J., Krafft M. Effusive natrocarbonatite activity of Oldoinyo Lengai, June 1988 // *Bulletin of Volcanology*. 1990. V.52. P. 629-645.

Keshav S., Corgne A., McDonough W. F., and Fei Y. Potassium-bearing iron-nickel sulfides in nature and high-pressure experiments: geochemical consequences of potassium in the Earth's core. *Lunar and Planetary Science XXXVI* (2005).

KISLOV Y.V., ORSOEV D.A., PUSHKAREV Y.U. (1994): Halogens in djerfisherite from a magnesian skarn in the Yoko-Dovyren platinum-bearing massif (northern Pribaikal'ye). *Geologiya i Geofisika* 11, 54-57

Kitayama Yumi, Thomassot Emilie, Galy Albert, Golovin Alexander, Korsakov Andrey, d'Eyrames Elisabeth, Assayag Nelly, Bouden Nordine, Ionov Dmitri. Co-magmatic sulfides and sulfates in the Udachnaya-East pipe (Siberia): A record of the redox state and isotopic composition of sulfur in kimberlites and their mantle sources. *Chemical Geology* 455 (2017) 315–330.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.10.037>.

https://www.researchgate.net/profile/Dmitri_Ionov/publication/309618

Khomyakov A.P., Dobrovolskaya M.G., Tsepin A.I., Shcherbachev D.K. New data on K, Na-bearing sulfides of copper and iron from the Khibiny massif. *Doklady Earth Sciences*. 2003. T. 389. № 2. C. 219-222.

Kogarko, L.N., Konokova, V.A., Orlova, M.P., Woolley, A.R. (1991). *Alcaline rocks and carbonatites of the world. Part 2: Former USSR*. Chapman & Hall, London, U.K. 226 pp.

Kogarko L.N., Plant D.A., Henderson C.M.B., Kjarsgaard B.A. Na-rich carbonate inclusions in perovskite and calzirtite from the Guli intrusive Ca-carbonatite, Polar Siberia // *Contr. Miner. Petrol.*, 1991, v. 109, p. 124—129

Kogarko L.N., Slutsky A.B. Carbonate-silicate-sulphide liquid immiscibility in the metasomatized upper mantle (2004), *LITHOS*, abstracts of the tenth International Symposium on Experimental Mineralogy, petrology and Geochemistry, Frankfurt /Main, Germany, 4-7 April, c. 60.

Kogarko, L. N., & Zartman, R. E. (2007). A Pb isotope investigation of the Guli massif, Maymecha-Kotuy alkaline-ultramafic complex, Siberian flood basalt province, Polar Siberia. *Mineralogy and Petrology*, 89 (1-2), 113-132.

Konnert, J. A. and Evans, H. T., Jr. (1980). The crystal structure of erdite, $\text{NaFeS}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *American Mineralogist*, 65, 516-521.

Korobeinikov A.N., Mitrofanov F.P., Gehor S., Laajoki K., Pavlov V.P., Mamontov V.P. Geology and copper sulphide mineralization of the Salmagorskii ring igneous complex, Kola Peninsula, NW Russia // *J. Petrol.*, 1998, v. 39, p. 2033—2041.

Laflamme J.H.G., Roberts A.C., Criddle A.J., Cabri L.J. Owensite, $(\text{Ba,Pb})_6(\text{Cu,Fe,Ni})_{25}\text{S}_{27}$, a new mineral species from the Wellgreen Cu-Ni-Pt deposit, Yukon // *Canadian Mineralogist*. 1995. V. 33. P. 665-670.

Llanos J., Mujica C. Electronic structure and transport properties of $\text{Ba}_6\text{Cu}_{12}\text{Fe}_{13}\text{S}_{27}$ // *Materials Research Bulletin*. 1997. V. 32 (9). P. 1313-1321.

Llanos J., Mujica C., Wittke O., Gomez-Romero P., Ramirez R. Synthesis and crystal structure of $\text{Ba}_6\text{Cu}_{12}\text{Fe}_{13}\text{S}_{27}$ // *Journal of Solid State Chemistry*. 1997a. V. 128. P. 62-65.

Llanos J., Rojas D., Mujica C., Peters K., Peters E.M., von Schnering H.G. Crystal structure of hexastrontium dodecacopper tridecairon heptacosasulfide, $\text{Sr}_6\text{Cu}_{12}\text{Fe}_{13}\text{S}_{27}$ // *Z. Kristallographie - New Crystal Structures*. 1997b. V. 212 (3). P. 296-296.

Llanos J., Rojas D., Mujica C. Physical properties of the cubic phase $\text{Sr}_6\text{Cu}_{12}\text{Fe}_{13}\text{S}_{27}$ // *Boletín de la Sociedad Chilena de Química*. 1998. V. 43 (2). P. 177-182.

Maas R., Kamenetsky M.B., Sobolev A.V., Kamenetsky V.S., Sobolev N.V. Sr, Nd, and Pb isotope evidence for a mantle origin of alkali chlorides and carbonates in the Udachnaya kimberlite, Siberia. *Geology*; 2005; v. 33; no. 7; p. 549-552. <http://geo.web.ru/conf/alkaline/2007/80.pdf>

Makovicky E., Johan Z., Karup-Moeller S. New data on bukovite, thalcosite, chalthallite and rohaite /N. *Jb. Miner. Abh.* 1980. Vol. 138. P. 122—146.

Mitchell, R.H. (1997) Carbonate-carbonate immiscibility, neighborite and potassium iron sulphide from Oldoinyo Lengai natrocarbonatite. *Mineral. Mag.* 61,779-789.

Mitchell R.H., Ross K.C., Potter E.G. Crystal structures of CSFe_2S_3 and RFe_2S_3 : synthetic analogs of rasvumite KFe_2S_3 // *Journal of Solid State chemistry*. 2004. T. 177. № 6. C. 1867-1872.

Mookherjee A., Mozgova N. N., Golovanova T. I., Mishra B. Rare minerals from Rajpura-Dariba, Rajasthan, India. VI. Thalcusite, its geochemical significance / *N. Jb. Miner. Mh.* 1984. P. 444-454.

Mrazek Franklin C., Battles James E. Electrochemical formation and chemical characterization of the djerfisherite-like compound. // *J. Electrochem. Soc.* 1977. 124. N 10. C. 1556-1558.

Mujica C., Llanos J., Carvajal G., Wittke O. Synthesis and crystal structure of $\text{Na}_2\text{Cu}_3\text{VS}_4$ // *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 1996. V. 33. P. 987–992.

Mujica C., Paez J., Llanos J. Synthesis and crystal structure of layered chalcogenides (KCuFeS_2 and KCuFeSe_2) / *Material Research Bulletin*. 1994. Vol. 29. P. 263—268.

Normand C., Tarassoff P. Mineralogy and geology of the Poudrette Quarry, Mont Saint-Hilaire, Quebec. 2006. Joint Annual Meeting Montreal, Quebec. C. 1-23.

O'Brien H., Tyni M. Eastern Finland Kimberlite Province // *Fifth International Dyke Conference, Preconference Field Trip a Guidebook*, 2005, p. 30—36.

Okada, A., K. Keil, B.F. Leonard, and I.D. Hutcheon (1985) Schöllhornite, $\text{Na}_{0.3}(\text{H}_2\text{O})_1[\text{CrS}_2]$, a new mineral in the Norton County enstatite achondrite. *Amer. Mineral.*, 70, 638—643.

Osadchii V.O., Voronin M.V., Baranov A.V. (2018). Phase equilibria in the KFeS_2 –Fe–S system at 300–600 °C and bartonite stability // *Contributions to Mineralogy and Petrology*, May 2018, 173:44 (<https://link.springer.com/article/10.1007/s00410-018-1464-3>)

Ostrooumov, M., Arellano-Jimenez, M., Ponce, A., Taran, Y., Reyes-Gasga, J. (2008): La colimaíta, K_3VS_4 , un nuevo mineral del volcán Colima (México). *Boletín de Mineralogía*, 18(1), 7-8.

Ostrooumov, M., Taran, Y., Arellano-Jiménez, M., Ponce, A., & Reyes-Gasga, J. (2009). Colimaite, K₃VS₄-a new potassium-vanadium sulfide mineral from the Colima volcano, State of Colima (Mexico). *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 26(3), 600-608.

Ostrooumov, M. (2011): Colimaite, a new mineral found in the Colima volcano. *Ciencia (Mexico City)* 62(2), 40-43.

Ostrooumov, M. and Taran, Y. (2015): Discovery of Native Vanadium, a New Mineral from the Colima Volcano, State of Colima (Mexico). *Revista de la Sociedad Española de Mineralogía*, 20, 109-110.

Ostrooumov, M. & Taran, Yu. (2016): Vanadium, V – a new native element mineral from the Colima volcano, State of Colima (Mexico), and implications for fumarole gas composition. *Mineralogical Magazine*, 80: 371-382.

Pascal M-L., Fonteilles M., Verkaeren J., Piret R., and Marincea A.S. The melilite-bearing high-temperature skarns of the Apuseni mountains, Carpathians, Romania // *The Canadian Mineralogist*. 2001. Vol. 39, pp. 1405-1434. http://rruff.info/doclib/cm/vol39/CM39_1405.pdf

Pekov, I.V. (2005) The Palitra Pegmatite. *Mineralogical Record*: 36(4): 397-416.

Pekov I.V., Agakhanov A.A., Boldyreva M.M., Grishin V.G. Pautovite, CsFe₂S₃, a new mineral species from the Lovozero alkaline complex, Kola Peninsula, Russia // *Canad. Miner.* 2005. Vol. 43. Pt. 3. P. 965-972.

Pekov I.V. Alkali and hydrous sulfide minerals: classification and genetic aspect of crystal chemistry. Abstract // 19th General Meeting of IMA, Kobe, 2006, p. 298.

Pekov I.V., Agakhanov A.A. Thallium-rich murunskite from the Lovozero pluton, Kola Peninsula, and partitioning of alkali metals and thallium between sulfide minerals. *Geology of Ore Deposits*. 2008. T. 50. № 7. C. 583-589.

Percival, T.J. & Radtke, A.S. (1994): Sedimentary-rock-hosted disseminated gold mineralization in the Alšar district, Macedonia. *Canadian Mineralogist*, 32, 649-655.

Petibon, C.M., Kjarsgaad, B.A., Jenner, G.A., Jackson, S.E. Phase relationships of a silicate-bearing natrocarbonatite from Oldoinyo Lengai at 20 and 100 MPa. *J. Petrol.* 1988, 39, 2137-2151,

Raghavan V. Fe-Ni-S (Iron-nickel-sulfur) // *J. Phase Equilibria and Diffusion*, 2004, v. 25, № 4, p. 373-381.

Ramdohr P. The opaque minerals in Stony Meteorites. – *J. of Geophys. Research*, 1963, v.68, No 7. p.p. 2011-2036.

Ramdohr, P. (1973) *The Opaque Minerals in Stony Meteorites*. Elsevier Publishing Co., New York. 245 p.

Rieck, B. (1993) - Famous mineral localities: Allchar, Macedonia, *Mineralogical Record*, 24 (6), 437-449.

Riley J.F. Slag occurrences of djerfisherite and iscorite. // *Neues Jahrbuch für Mineralogie*. 1978. H. 10. P. 433-439.

Rokosova E.Y., Vasilev Yu.R. Silicate-carbonate inclusions in clinopyroxenes of shonkinites, Inagli massif (Aldan Shield, Russia) // *The 6th International Siberian Early Career GeoScientists Conference: Proceedings of the Conference - Novosibirsk, 2012.* - P. 77-78.

Rokosova E.Yu., Vasilev Yu.R. Silicate-carbonate-salt immiscibility on crystallisation of peridotites from the Inagli massif (Aldan Shield, Russia) // *4th Biennial Conference on Asian Current Research on Fluid Inclusions. ACROFI IV (Brisbane, Australia, 10-12 August 2012): Abstracts.* - Brisbane, 2012. - P. 65-66

Safonov O.G., Chertkova N.V., Perchuk L.L., Litvin Yu.A. Experimental model for alkalic chloride-rich liquids in the upper mantle // *Lithos*. 2009. V. 112S. p. 260-273.

Sharygin I.S., Golovin A.V. Origin of djerfisherite in mantle xenoliths and its relation to kimberlite magmatism. In Geochemistry of magmatic rocks-2010. // Abstracts of XXVII International conference School «Geochemistry of Alkaline rocks». – Moscow-Koktebel'. pp. 166-168.

<http://alkaline.web.ru/2010/Abs/SharyginIS.htm>

Sharygin V. V., Golovin A. V., Pokhilenko N. P., and Academician of the RAS Sobolev N. V. Djerfisherite in Unaltered Kimberlites of the Udachnaya-East Pipe, Yakutia. Doklady Earth Sciences, Geochemistry. 2003. Vol. 390, No. 4, pp. 554–557.

Sharygin, V.V., Golovin A.V., Pokhilenko N.P., Kamenetsky V.S. Djerfisherite in the Udachnaya-East pipe kimberlite Sakha-Yakutia, Russia: paragenesis, composition and origin // Eur. J. Mineral. 2007. V. 19. P. 51–63.

Sharygin V.V., Kamenetsky V.S., Kamenetsky M.B. Potassium sulfides in kimberlite-hosted chloride "nyerereite" and chloride clasts of Udachnaya-East pipe, Yakutia, Russia // Can. Mineral. 2008. V. 46. No 4. P. 1079-1095.

Sharygin V.V., Starikova A. Ye. Sulfide associations in garnet-melilite-wollastonite skarns of the Tazheran alkaline massif, Baikal region, in Geochemistry of magmatic rocks-2010. // Abstracts of XXVII International conference school "Geochemistry of alkaline rocks". - Moscow-Koktebel'. pp. 164-166.

Sharygin, V. V. (2012). Mineralogy of metacarbonate xenolith from alkali basalt, E. Eifel, Germany. In Ore Potential of Alkaline, Kimberlite and Carbonatite Magmatism. Book of Abstracts, XXIX International Conference. Training Program: Alkaline Magmatism of the Earth, Sudak-Moscow, ONTI GEOCHI RAS (pp. 156-158).

<http://alkaline.web.ru/2012/abstracts.htm>

Sharygin, V. V. K-Pb- and K-Ba-phases of the djerfisherite group in high-Ca rocks. Conference: XXXIII International Conference “Alkaline Magmatism of the Earth and related strategic metal deposits” School “Alkaline Magmatism of the Earth”, At Moscow, Russia, 2016, p. 153-156.

Sobolev, N.V. Kimberlites of the Siberian platform: Their geological and mineralogical features, in Glover, J.E., and Harris, R.G., eds., Kimberlite occurrence and origin: A basis for conceptual models in exploration: Perth, University of Western Australia, 1984, p. 275-287.

Sorokhtina N.V., Asavin A.M., Senin V.G. K-bearing sulfides in carbonatites of the Guli massif of the Polar Siberia. Abstracts of XXVII International conference School «Geochemistry of Alkaline rocks». 2010. Moscow-Koktebel'. p. 183-186.

Spiridonov E.M., Pautov L.A., Sokolova E.L., Vorob'ev E.I., Agakhanov A.A. Chlorine-bearing lizardite from metakimberlite of the Udachnaya-East pipe, northern Yakutia. Dokl. Earth Sci., 2010, 431 (1), pp. 403–405.

Stoppa F., Sharygin V.V., Cundari A. New mineral data from the kamafugite-carbonatite association: the melilitolite of Pian di Celle, Italy // Mineralogy and Petrology. 1997. V. 61. P. 27-45.

Szymanski, J.T. (1995): The crystal structure of owensite, $(\text{Ba,Pb})_6(\text{Cu,Fe,Ni})_{25}\text{S}_{27}$, a new member of the djerfisherite group. Canadian Mineralogist, 1995. 33, 671-678.

Takechi Y., Kusachi I., Nakamuta Y., Kase K. Nickel-bearing djerfisherite in gehlenite-spurrite skarn at Kushiro, Hiroshima Prefecture, Japan // Resource Geology. 2000. T. 50. № 3. C. 179-184.

Tani B.S. X-ray study of $\text{K}_6\text{LiFe}_{24}\text{S}_{26}\text{Cl}$, a djerfisherite-like compound // Amer.min. 1977. V. 62. N. 7-8. P. 819-823.

Taylor LA, Liu Y. Sulfide inclusions in diamonds: not monosulfide solid solutions. Geol. i Geofiz. 2009; 50(12):1547-1559.

Yakovenchuk V.N., Pakhomovsky Y.A., Ivanyuk G.Yu., Men'shikov Y.P., Krivovichev S.V., Burns P.C. Chlorbartonite $\text{K}_6\text{Fe}_{24}\text{S}_{26}(\text{Cl,S})$, a new mineral species from a hydrothermal vein in the Khibina massif, Kola peninsula, Russia: description and crystal structure // The Canadian Mineralogist. 2003. T. 41. № 2. C. 503-511.

Yakovleva O.S., I.V. Pekov I.V., Horváth L, Bryzgalov I. A., Yapaskurt V. O., and Guseva E.V. Mineralogy, Geochemistry, and Genesis

of High-Alumina Fenites of the Mont Saint Hilaire Alkaline Pluton, Québec, Canada. *Geology of Ore Deposits*, 2010, Vol. 52, No. 8, pp. 725–735.

Yaxley, G.M., Green, D.H., Kamenetsky, V., 1998. Carbonatite metasomatism in the southeastern Australian lithosphere. *Journal of Petrology* 39 (11–12), 1917–1930.

Zaccarini F., Thalhammer O.A.R., Princivalle F., Lenaz D., Stanley C.J., Garuti G. Djerfisherite in the Guli dunite complex Polar Siberia: a primary or metasomatic phase? *The Canadian Mineralogist*. 2007. T. 45. № 5. C. 1201-1211.

Zhang Zhong et al. (1996): Thallium in Low Temperature Ore Deposits, China. *Chinese Journal of Geochemistry* 15(1), 87-96 (in Chinese with English abstract).