



Краткое сообщение • Short communication

УДК 549.324.2:549.612(234.83)

DOI: 10.19110/geov.2022.12.7

Включения турмалина в пирите рифейских терригенных отложений Среднего Тимана**Р. И. Шайбеков, С. И. Исаенко, Е. М. Тропников**Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
shaybekov@geo.komisc.ru

Приводятся первые сведения о включениях турмалина в пирите рифейских терригенных отложений Среднего Тимана. Включения преимущественно мелкие (до 100 мкм), относятся к щелочной группе и гидрокси-подгруппе надгруппы турмалина. По химическому составу и КР-спектрам соответствуют шерлу, дравиту, реже встречаются увит и ферувит. Характер взаимоотношений турмалина с пиритом, совершенная коротко- и длиннопризматическая форма кристаллов, низкая степень окатанности позволяет предполагать их образование в момент кристаллизации пиритов.

Ключевые слова: пирит, турмалин, Средний Тиман.

Tourmaline inclusions in pyrite from Riphean terrigenous deposits of the Middle Timan**R. I. Shaybekov, S. I. Isaenko, E. M. Tropnikov**

Institute of geology Komi SC UB RAS, Syktyvkar

The article presents novel information about tourmaline inclusions in pyrite from Riphean terrigenous deposits of the Middle Timan. The inclusions are predominantly small (up to 100 μm), belong to the alkaline group and the hydroxy-subgroup of the tourmaline supergroup. In chemical composition and Raman spectra they correspond to schorl, dravite; uvite and feruvite are less common. The nature of the relationship between tourmaline and pyrite, perfect short and long prismatic shape of the crystals, and the low degree of roundness suggest that they were formed at the time of pyrite crystallization.

Keywords: pyrite, tourmaline, Middle Timan.

Введение

Турмалин — минерал, который повсеместно встречается как в аллювиальных отложениях, так и рифейских терригенных отложениях Среднего Тимана. Первые сведения о турмалине на Тимане приведены в монографии О. С. Кочеткова [7]. Им были выделены пять разновидностей турмалина (шерл, эльбаит?, индиголит, «полихромный», ахроит) для базального палеозоя и п-ва Канин и три разновидности для древних пород (шерл, «полихромный», индиголит). Коренными источниками для них определялись сланцы, кварциты, роговики, граниты и пегматиты Тимана. Кроме того, присутствие турмалина в породах и россыпях Тимана в разное время отмечали многие исследователи этого региона [4, 6, 8–10 и др.]. Большинство диагностированных турмалинов были отнесены к шерлам и дравитам. В аллювиальных отложениях Среднего Тимана турмалин встречается повсеместно, но практически никогда не образует значимых концентраций.

Минералы надгруппы турмалина образуются в широком интервале температур и давлений (РТ) — от низкотемпературных гидротермальных до магмати-

ческих и высокобарных метаморфических — и характеризуются изменчивостью химического состава. Широкий изоморфизм турмалина, в надгруппе которого насчитывается несколько десятков минеральных видов, позволяет ему быть информативным индикатором условий минералообразования и изменений РТ-условий. Обобщенную кристаллохимическую формулу турмалина можно представить в виде: $[XY_3Z_6[T_6O_{18}][BO_3]_3V_3W]$, где X — Na⁺, Ca²⁺, K⁺, □ (вакансия); Y — Li⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Fe^{2+/3+}, Ni²⁺, Al³⁺, Cr³⁺, V³⁺, (Ti⁴⁺); Z — Mg²⁺, Al³⁺, Fe³⁺, V³⁺, Cr³⁺; T — Si⁴⁺, Al³⁺, (B³⁺); V — OH⁻, O²⁻; W — OH⁻, O²⁻, F⁻ [18–20].

В качестве объекта исследования выбраны турмалины из крупнокристаллического пирита (до 5.5 см), который был найден в 2018 году в хлорит-кварц-серицитовых сланцах среднего рифея (лунвожская свита) в районе верховьев руч. Димтемъяль и детально рассмотрен в более ранней работе [14]. Отложения, в которых обнаружен исследуемый пирит с включениями турмалина, представляют собой чередование мелкозернистых слабоизвестковистых металаевролитов с их более тонкими слюдистыми (апоглинистыми) разностями и филлитовидными сланцами.

Для цитирования: Шайбеков Р. И., Исаенко С. И., Тропников Е. М. Включения турмалина в пирите рифейских терригенных отложений Среднего Тимана // Вестник геонаук. 2022. 12(336). С. 49–56. DOI: 10.19110/geov.2022.12.7

For citation: Shaybekov R. I., Isaenko S. I., Tropnikov E. M. Tourmaline inclusions in pyrite from Riphean terrigenous deposits of the Middle Timan. Vestnik of Geosciences, 2022, 12(336), pp. 49–56, doi: 10.19110/geov.2022.12.7

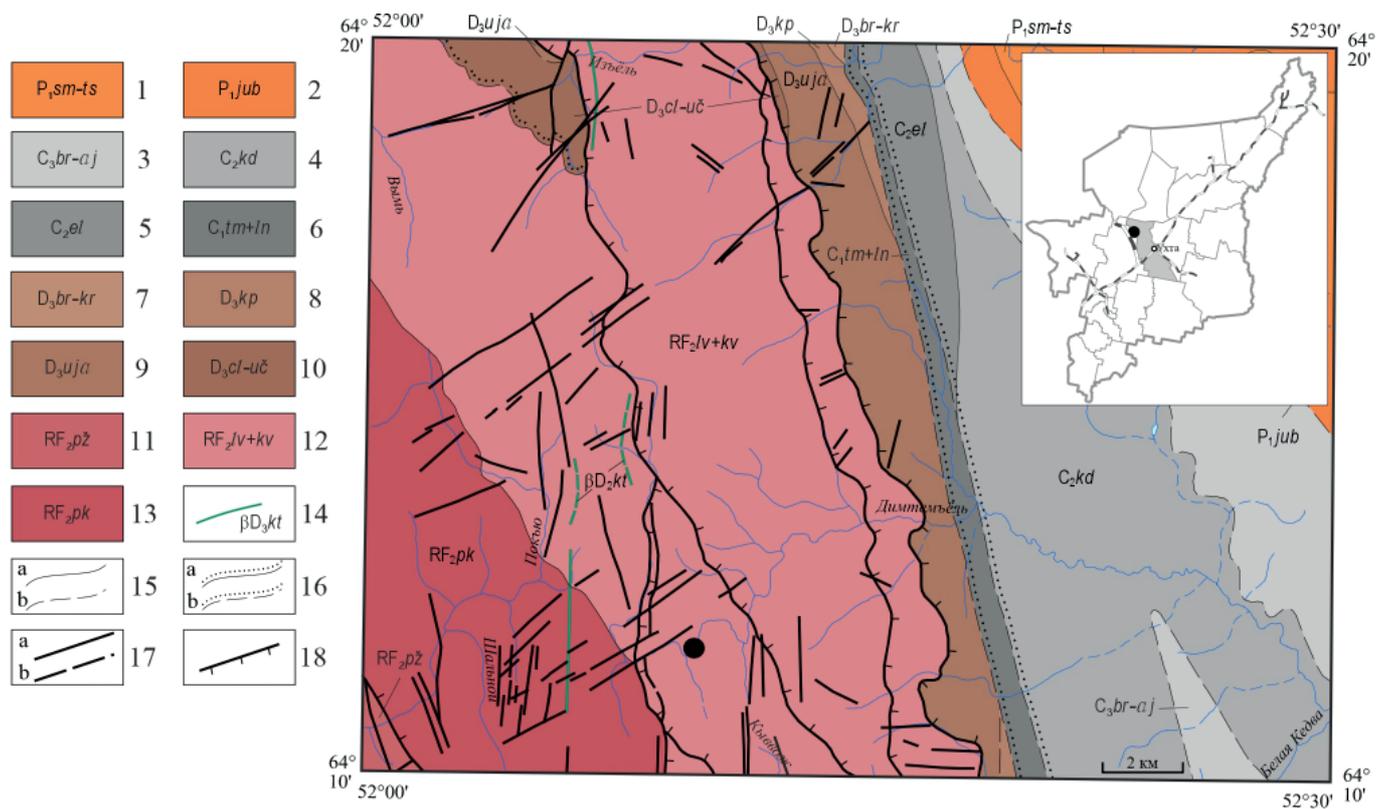


Рис. 1. Фрагмент геологической карты листа Q-39-XXXV (2020 г., данные ВСЕГЕИ) с местом пробоотбора: 1 — северомылвинская и тыбьюская свиты нерасчленённые: известняки, доломиты, линзы гипса, ангидрита и глин; 2 — южно-буркемская свита: доломиты, известняки; 3 — буркемская, одесская, айювинская свиты нерасчленённые: известняки, доломиты, глины; 4 — кодачская свита: в основании — глины, аргиллиты, мергели, выше — известняки, доломиты, доломитизированные известняки, прослои мергелей и глин; 5 — елмачская свита: в основании — брекчиевидные известняки, выше — известняки, доломиты, прослои глин; 6 — тимшерская и лунвильская свиты объединённые: в нижней части — глины, прослои алевролитов, песчаников, доломитов, известняков или доломиты с прослоями глин, в верхней — глины, прослои доломитов, известняков или известняки с прослоями известковистых глин; 7 — берёзовская и каменноручейская свиты нерасчленённые: глины, прослои алевролитов, песчаников, известняков, мергелей; 8 — крайпольская свита: переслаивание известняков и глин, прослои алевролитов, песчаников, мергелей; 9 — устьярегская свита: алевролиты, песчаники, глины, известняки; 10 — цилемская и устьчиркинская свиты нерасчленённые: аргиллиты, песчаники, прослои алевролитов, глин, известняков. В основании возможны конгломераты; 11 — пижемская свита: сланцы, прослои мергелей; 12 — лунвожская и кыввожская свиты объединённые: переслаивание алевролитов, сланцев, песчаников, линзы и прослои известняков, кварцитопесчаники, переслаивание кварцитопесчаников, алевролитов сланцев; самостоятельные толщи углистых сланцев; 13 — покьюская свита: кварцитопесчаники, прослои сланцев, алевролитов, переслаивание сланцев, алевролитов и кварцитопесчаников, мелкие линзы известняков; 14 — канино-тиманский долеритовый комплекс субвулканический: силлы и дайки долеритов; 15–16 — геологические границы (а — достоверные, б — предполагаемые): 15 — согласно залегания и интрузивные контакты, 16 — несогласного залегания; 17–18 — разрывные нарушения (а — достоверные, б — предполагаемые): 17 — разломы неустановленной кинематики, 18 — надвиги

Fig. 1. Fragment of the geological map sheet Q-39-XXXV (2020, VSEGEI data) with sampling site: 1 — Severnaya Mylva and Tybyu suites, undivided: limestones, dolomites, lenses of gypsum, anhydrite and clays; 2 — South Burkem suite: dolomites, limestones; 3 — Burkem, Odessa, Ayuva suites, undivided: limestones, dolomites, clays; 4 — Kodach suite: at the base — clays, mudstones, marls. Above — limestones, dolomites, dolomitic limestones, interlayers of marls and clays; 5 — Elmach suite: brecciated limestones at the base. Above limestones, dolomites, clay interlayers; 6 — Timsher and Lunvil suites combined: in the lower part — clays, interlayers of siltstones, sandstones, dolomites, limestones or dolomites with clay interlayers. In the upper part — clays, interlayers of dolomites, limestones, or limestones with interlayers of calcareous clays; 7 — Berezov and Kamennoruchey suites, undivided: clays, interlayers of siltstones, sandstones, limestones, marls; 8 — Kraipol suite: interbedding of limestones and clays, interlayers of siltstones, sandstones, marls; 9 — Ustyarega suite: siltstones, sandstones, clays, limestones; 10 — Tsilma and Ust Chirka suites, undivided: mudstones, sandstones, interlayers of siltstones, clays, limestones. Conglomerates are possible at the base; 11 — Pizhma suite: shales, interlayers of marls; 12 — Lunvozh and Kyvvozh suites combined: interbedding of siltstones, shales, sandstones, lenses and interlayers of limestones, quartzite sandstones, interbedding of quartzite sandstones, siltstones of shale; independent strata of carbonaceous shales; 13 — Pokyu suite: quartzite sandstones, interlayers of shale, siltstones, intercalation of shale, siltstones and quartzite sandstones, small lenses of limestones; 14 — Kanin-Timan subvolcanic dolerite complex: dolerite sills and dikes; 15–16 — geological boundaries (a — reliable, b — assumed): 15 — conformable occurrence and intrusive contacts, 16 — unconformable occurrence; 17–18 — discontinuous faults (a — reliable, b — assumed): 17 — faults of unidentified kinematics, 18 — overthrusts



В настоящей работе представлены предварительные результаты изучения турмалинов на основе минералого-спектроскопических исследований. Целью работы является выявление типоморфных особенностей включений турмалина в пирите и установление возможных источников и условий его образования. Несмотря на то, что турмалин широко распространён в различных геологических средах, информация о его присутствии в сульфидах до настоящего времени отсутствовала, в том числе и на Тимане, где сульфидная минерализация в терригенных породах проявлена достаточно широко.

Краткая геологическая характеристика района и объекта исследований

Район исследования располагается на восточном склоне Вольско-Вымской гряды Среднего Тимана. В структурном плане это центральная часть Вымского блока Тиманского сложного складчато-надвигового сооружения, сложенного терригенными породами покъюской, лунвожской (объединённой лунвожской и кыквожской) свит среднерифейского возраста. В геологическом строении рассматриваемого района участвуют отложения от среднего рифея до нижней перми, с резким угловым несогласием залегающие на породах неопротерозойского фундамента. Средний рифей состоит из трех свит — пижемской, покъюской и лунвожской. Палеозойские отложения представлены франским и фаменским ярусами девона, интервалом от нижнего до верхнего карбона (тимшерская, лунвильская, елмачская, кодачская, буркемская, одесская и айювинская свиты) и нижней пермью (южнобуркемская, северомылвинская и тыбьюская свиты). Магматические комплексы в районе сложены дайками канино-тиманского долеритового комплекса, которые прорывают отложения покъюской и лунвожской свит среднего рифея.

Методы исследования

Изображения в отраженных электронах получены на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega3 LMN (SEM-изображения) в Институте геологии Коми НЦ УрО РАН (ЦКП «Геонаука», Сыктывкар) с ускоряющим напряжением 20 кВ, током пучка 15 нА. Анализ химического состава минералов производился в режиме энергодисперсионного микроанализатора (EDS) с использованием INCA X-MAX 50 mm фирмы Oxford Instruments с напряжением 20 кВ, силой тока 15 нА, вакуумом 0.05 Па, временем экспозиции 500 000 импульсов, диаметром пучка 2 мкм.

Регистрация КР-спектров проводилась на высоко разрешающем микроспектрометре LabRam HR 800 (Horiba Jobin Yvon) в ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (Сыктывкар) на базе ЦКП «Геонаука» при комнатной температуре. Условия регистрации спектров: решетка монохроматора — 600 ш/мм, конфокальное отверстие 300 мкм, щель 100 мкм, время экспозиции — 1–10 сек, количество циклов накопления сигнала — 10, мощность возбуждающего излучения Ar⁺-лазера ($\lambda=514.5$ нм) составляла 12 и 1.2 мВт, для He-Ne-лазера ($\lambda=632.8$ нм) — 2 и 0.2 мВт. В полученных спектрах изученных образцов с помощью стандартной программы обработки спектров LabSpec 5.39 были определены положения

максимумов полос с помощью свертки функций Гаусса-Лоренца (функция псевдо-Фойгта).

Формулы турмалинов рассчитывались на 15 катионов, исключая Na, Ca и K, что предполагает отсутствие вакансий в тетраэдрических и октаэдрических позициях и незначительное содержание Li (Hawthorne, Henry, 1999). Содержания B_2O_3 и H_2O рассчитаны по стехиометрии; принято, что все железо двухвалентное; количество O^{2-} и OH^- рассчитано по балансу зарядов.

Результаты исследований и их обсуждение

Турмалин представляет собой множественные коротко- и длиннопризматические кристаллы, характеризующиеся неоднородным строением (рис. 2). Включения турмалина неокатанные, угловатые, что может свидетельствовать о том, что турмалин либо не претерпел значительного переотложения и был захвачен пиритом из древних рифейских отложений, либо образовался непосредственно при кристаллизации пирита. Внутренняя часть во многих изученных кристаллах турмалина соответствует дравиту, а внешняя шерлу (рис. 2, a, b), но встречаются и чистые зерна одной разновидности или сростки (рис. 2, i). Химический состав зёрен турмалина (табл. 1) нередко неоднородный и характеризуется близостью как к шерлу, так и к дравиту, что позволяет в некоторых случаях отнести его не к крайним членам, а лишь к промежуточному ряду «шерл – дравит» (рис. 2, c, f), значительно реже встречаются увит и ферувит (рис. 2, d). Железистость турмалинов ($FeO/(FeO+MgO)$) варьирует в пределах от 0.11 до 1 при среднем значении 0.62, магнезиальность X_{Mg} ($Mg/(Mg+Fe)$) находится в интервале от 0 до 0.94 при среднем значении 0.51. Таким образом наблюдается повышенная железистость турмалинов, тогда как магнезиальность заметно ниже. По химическому составу шерлы отличаются от дравитов повышенными содержаниями Ti и пониженными Fe^{2+} и Mg.

На треугольной диаграмме Fe–Al–Mg (рис. 3) большинство точек составов турмалинов располагаются в области шерл-дравитов, при этом часть анализов попадает в поля дравитов, оксидравитов и ферошерлов. Расположение точек анализов ниже линии «шерл – дравит» может косвенно говорить о наличии Fe^{3+} в минералах.

В ходе исследований турмалина методом рамановской спектроскопии было получено 8 КР-спектров, два из них, наиболее характерных, приводятся на рис. 4. На рамановских спектрах большинства проанализированных зёрен турмалина присутствуют моды в диапазоне $120–1400$ cm^{-1} , связанные с общими особенностями алюмосиликатов и отвечающие связи «металл – кислород». Так, пики в области $213–240$ cm^{-1} отвечают за растяжение связей Mg–O и Fe–O в позиции Y, моды в области $365–379$ cm^{-1} в обеих разновидностях, присутствующие в спектрах, связаны с валентными колебаниями Al–O в позиции Z [17]. Главным отличием дравита и шерла в рамановских спектрах является диапазон $400–600$ cm^{-1} , который отсутствует в шерле, но присутствует в дравите и может быть связан с колебаниями кислорода в кольцах Si–O [17]. Моды, наблюдаемые между 640 и 740 cm^{-1} как в дравите, так

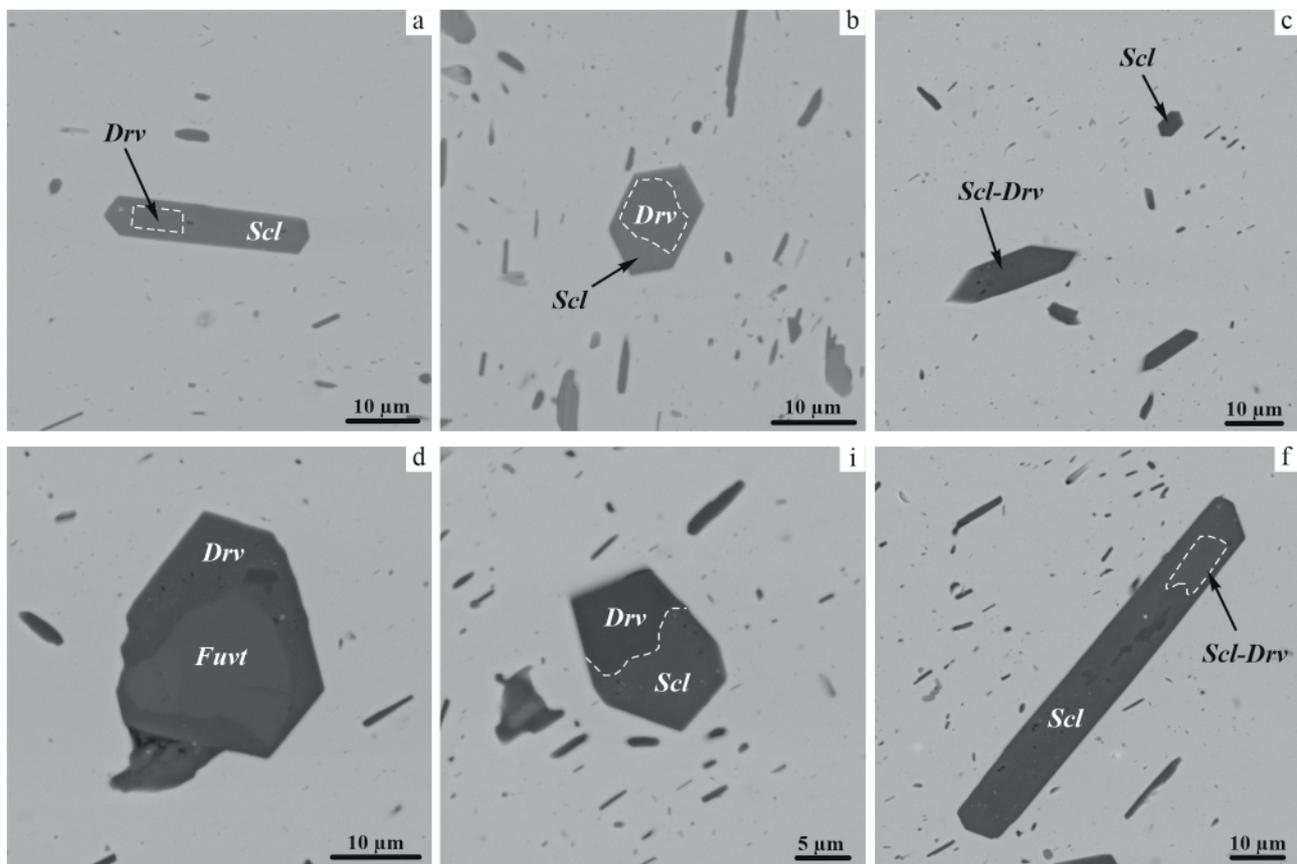


Рис. 2. Турмалин в пирите: форма и характер взаимоотношений. Drv — дравит, Scl — шерл, Scl-Drv — шерл-дравит, Fuvt — ферувит

Fig. 2. Tourmaline in pyrite: the form and nature of relationships. Drv — dravite, Scl — schorl, Scl-Drv — schorl-dravite, Fuvt — feruvite

и шерле, в основном связаны с симметричными позициями Si–O–Si в кольце Si_6O_{18} [21]. Моды в диапазоне 770–780 см^{-1} , наблюдаемые в обоих минералах, связаны с растяжением связей B–O. Область 960–1060 см^{-1} связана с растяжением связи Si–O [17].

Таким образом, в диапазоне до 1000 см^{-1} спектры турмалинов довольно схожи, но имеют и явные отличия. В последнее время в качестве дополнительной характеристики минеральной принадлежности турмалина стало возможно исследование диапазона КР-спектров выше 3500 см^{-1} [напр., 16]. Полученные нами моды в областях 3645–3633 и 3722–3742 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям внутренней гидроксильной группы OH_1 , которые в основном зависят от занятости Na^+ в позиции X, а также Mg^{2+} в позиции Y в шерле и дравите [16]. Область 3514–3567 см^{-1} связана с валентными колебаниями внешней гидроксильной группы OH_3 .

Обсуждение. Турмалин, как известно, встречается как в магматических, так и метаморфических породах и образуется при различных РТ-условиях [20 и др.]. Установленные нами турмалины из пирита терригенных отложений лунвожской свиты среднего рифея представлены преимущественно двумя разновидностями: шерлом ($X_{\text{Mg}} < 0.50$) и дравитом ($X_{\text{Mg}} > 0.50$). Характерной типоморфной особенностью химического состава изученных турмалинов из пиритов терригенных отложений лунвожской свиты является отличие шерлов от дравитов по содержанию Ti, Fe и Mg. В работе Брусницыной и др. [4] наиболее широко пред-

ставлены данные по турмалинам из рифейских отложений Среднего Тимана (паунская, новобобровская, визингская, лунвожская, пижемская свиты), большинство проанализированных зерен отвечают дравиту (53), 5 — шерлу и 5 — оксидравиту. Все эти турмалины имеют заметное отличие по содержаниям Ca (выше), Mg (выше) и Fe^{2+} (заметно ниже) от турмалинов из крупнокристаллических пиритов. При этом содержание остальных элементов в целом сопоставимо. То есть мы наблюдаем явное преобладание железа в турмалинах из пиритов по сравнению с турмалинами из терригенных пород. Этот факт косвенно может говорить об одновременной кристаллизации турмалинов и пиритов.

Для оценки температуры кристаллизации вмещающих турмалины пиритов были использованы данные экспериментальных исследований [3]. Формула расчета подразумевает исследование содержания примеси кобальта в пирите и пирротине, но из-за отсутствия пирротина в качестве парного сульфида нами было условно использовано наличие в крупных кристаллах пирита двух разновидностей — пирита и кобальт-пирита [14], кристаллизованных в равновесных термодинамических условиях. Применение метода распределения кобальта в сульфидах позволило оценить температуры образования пиритов в диапазоне 150–220 °C, при этом температура кристаллизации кобальт-пирита явно находится на нижней границе рассчитанного температурного интервала, что подтверждается взаимоотношениями пиритов и отсутствием каких-либо включений в них. Сопоставление расчет-

Таблица 1. Химический состав турмалина из крупнокристаллических пиритов лунвожской свиты Среднего Тимана

Table 1. Chemical composition from coarse-grained pyrites of the Lunvozh suite of the Middle Timan

№	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	B ₂ O ₃ *	H ₂ O*	Σ	Ca	Na	Mg	Al	Fe ²⁺	Ti	Si	O	OH
	мас. % / wt. %										Формульные коэффициенты, Y+Z+T=15 / Formula coefficients								
1	38.19	0.42	28.70	11.86	5.26	—	2.20	10.44	1.97	99.04	0.00	0.71	1.31	5.63	1.65	0.05	6.36	1.81	2.19
2	36.22	1.42	31.23	11.04	5.43	—	1.78	10.59	2.42	100.13	0.00	0.57	1.33	6.04	1.51	0.18	5.94	1.35	2.65
3	37.57	0.39	28.59	10.72	5.30	—	2.09	10.24	1.97	96.88	0.00	0.69	1.34	5.72	1.52	0.05	6.37	1.77	2.23
4	37.62	0.57	33.21	9.39	5.50	—	1.69	10.80	2.49	101.27	0.00	0.53	1.32	6.30	1.26	0.07	6.05	1.33	2.67
5	36.30	0.60	29.56	11.55	5.45	—	2.06	10.35	2.26	98.13	0.00	0.67	1.36	5.85	1.62	0.08	6.09	1.47	2.53
6	37.24	—	32.85	18.36	0.00	—	2.23	10.58	1.07	102.33	0.00	0.71	0.00	6.36	2.52	0.00	6.12	2.83	1.17
7	37.15	0.87	30.86	11.79	5.54	—	2.21	10.69	2.31	101.42	0.00	0.70	1.34	5.91	1.60	0.11	6.04	1.50	2.50
8	38.20	0.57	33.19	10.75	5.08	—	1.82	10.93	2.36	102.89	0.00	0.56	1.20	6.22	1.43	0.07	6.07	1.50	2.50
9	35.84	—	31.87	10.39	5.37	—	1.76	10.44	2.52	98.19	0.00	0.57	1.33	6.25	1.45	0.00	5.97	1.20	2.80
10	36.62	0.32	32.25	9.37	5.24	—	1.65	10.49	2.40	98.34	0.00	0.53	1.29	6.30	1.30	0.04	6.07	1.34	2.66
11	35.50	0.68	30.75	12.08	4.85	0.26	2.04	10.38	2.17	98.71	0.05	0.66	1.21	6.07	1.69	0.09	5.94	1.57	2.43
12	38.25	—	31.38	9.07	5.50	—	1.76	10.55	2.26	98.77	0.00	0.56	1.35	6.10	1.25	0.00	6.30	1.51	2.49
13	36.56	0.34	32.47	6.57	7.17	—	2.39	10.57	2.69	98.76	0.00	0.76	1.76	6.29	0.90	0.04	6.01	1.05	2.95
14	38.46	0.54	33.21	10.81	5.08	—	1.84	10.96	2.34	103.24	0.00	0.57	1.20	6.21	1.43	0.06	6.10	1.53	2.47
15	36.64	2.56	30.77	10.99	5.76	—	2.33	10.73	2.23	102.01	0.00	0.73	1.39	5.87	1.49	0.31	5.93	1.59	2.41
16	38.78	0.89	31.74	3.08	11.21	0.66	2.65	11.14	3.30	103.45	0.11	0.80	2.61	5.84	0.40	0.10	6.05	0.57	3.43
17	38.54	0.25	32.36	9.93	5.99	—	2.24	10.90	2.41	102.62	0.00	0.69	1.42	6.08	1.32	0.03	6.14	1.44	2.56
18	36.82	0.83	29.87	9.70	7.59	1.30	2.05	10.67	2.43	101.26	0.23	0.65	1.84	5.74	1.32	0.10	6.00	1.36	2.64
19	37.46	0.69	29.69	9.81	7.71	1.69	1.92	10.74	2.34	102.05	0.29	0.60	1.86	5.66	1.33	0.08	6.06	1.47	2.53
20	37.60	1.20	29.91	9.44	8.08	0.74	2.20	10.86	2.65	102.67	0.13	0.68	1.93	5.64	1.26	0.14	6.02	1.17	2.83
21	37.17	1.29	30.56	12.09	5.57	0.85	2.08	10.73	2.05	102.39	0.15	0.65	1.35	5.84	1.64	0.16	6.02	1.78	2.22
22	37.22	1.23	30.73	11.94	5.60	—	2.31	10.74	2.27	102.04	0.00	0.72	1.35	5.86	1.62	0.15	6.02	1.55	2.45
23	36.36	2.01	24.72	14.96	7.22	2.80	1.48	10.46	1.83	101.84	0.50	0.48	1.79	4.84	2.08	0.25	6.04	1.98	2.02
24	38.16	—	33.61	9.50	6.31	—	2.03	11.02	2.71	103.34	0.00	0.62	1.48	6.25	1.25	0.00	6.02	1.15	2.85
25	35.56	2.87	23.34	16.49	7.28	2.82	1.29	10.41	1.88	101.94	0.50	0.42	1.81	4.59	2.30	0.36	5.93	1.91	2.09

Примечание. * — расчетные значения ниже пределов обнаружения

Note. * — calculated values, — below detection limits

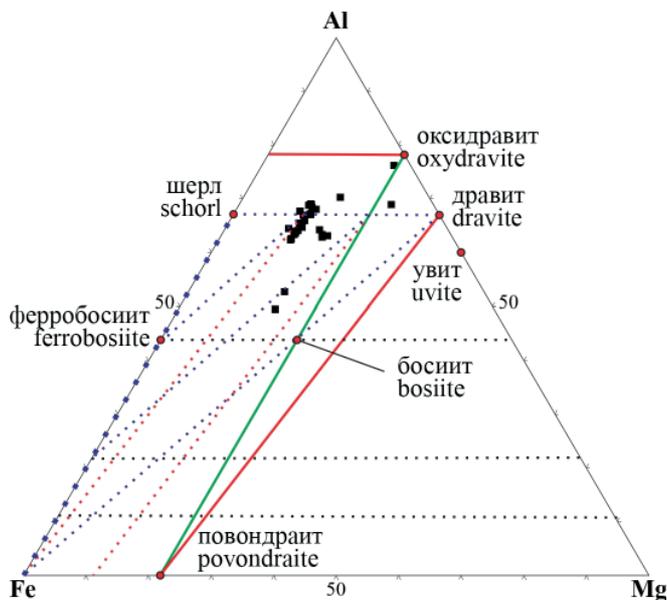


Рис. 3. Треугольная диаграмма составов изученных турмалинов на плоскости Fe–Al–Mg [22]. Зеленая линия — оксидравит-повондраитовый твердый раствор, красные линии — тренды замещения $\text{Fe}^{3+}_7\text{O}(\text{MgAl}_6)_1(\text{OH})_1$ между дравитом и повондраитом и другими минералами ряда «дравит–шерл», синие линии — тренды замещения $\text{Fe}^{3+}_9\text{O}_3(\text{Mg}_3\text{Al}_6)_1[(\text{OH})_3]_{-1}$

Fig. 3. Triangular diagram of the compositions of the studied tourmalines on the Fe–Al–Mg plane [22]. Green line — oxydravitepovondraite s.s., red lines — $\text{Fe}^{3+}_7\text{O}(\text{MgAl}_6)_1(\text{OH})_1$ replacement trends between dravite and povondraite and other members of the dravite–schorl series, blue lines — trends of $\text{Fe}^{3+}_9\text{O}_3(\text{Mg}_3\text{Al}_6)_1[(\text{OH})_3]_{-1}$ replacement

ных данных по пиритам с таковыми по сульфидам из пород рифейских отложений (паунская, покъюская и лунвожская свиты) Среднего Тимана показало их хорошую корреляцию. Так, в работе [5] по сероизотопным термометрам была оценена кристаллизация пирита, пирротина и халькопирита, которая происходила в интервале температур от 173 до 381 °С, в работе [11] нижний диапазон кристаллизации пирита и пирротина, по немногочисленным данным, оценивается в пределах 240–250 °С. Анализ эмпирических и экспериментальных работ [2, 13, 15 и др.] показал, что турмалины кристаллизуются в широком диапазоне температур (300–750 °С и даже 200–300 °С [1, 12]) и давлений (100–800 МПа), что не исключает низкотемпературное образование изученных турмалинов Среднего Тимана.

Заключение

Предварительные исследования включений турмалина в крупнокристаллических пиритах из алевросланцев лунвожской свиты среднего рифея показали, что они близки по своему составу к шерлу и дравиту, реже встречаются увит и ферувит. Кристаллы турмалина часто характеризуются неоднородным зональным строением, центр которых, как правило, представлен дравитом, а кайма — шерлом. Они характеризуются пониженными содержаниями Ca, Mg и повышенными Fe^{2+} , что отличает их от турмалинов из собственно терригенных отложений Среднего Тимана. Использование рамановской спектроскопии показало, что турмалины имеют характерные для них моды в интервале до 1500 cm^{-1} — для шерла (158, 236, 365,

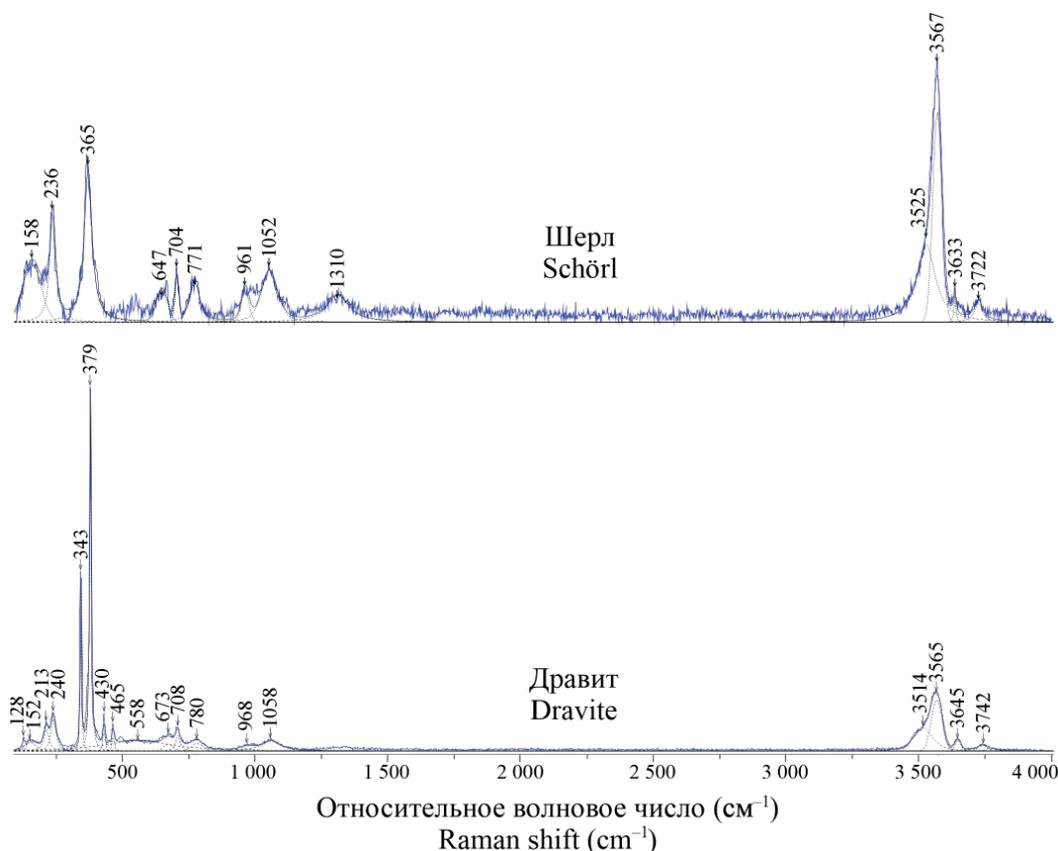


Рис. 4. КР-спектры наиболее часто встречающихся турмалинов — шерла и дравита

Fig. 4. Raman spectra of the most common tourmalines — schorl and dravite



704, 1052 cm^{-1}) и драгита (213, 240, 379, 708, 1058 cm^{-1}), тогда как в диапазоне от 3500 cm^{-1} моды схожи и отличаются лишь интенсивностью. Природа образования включений турмалинов в пирите, по нашему мнению, гидротермальная и относительно низкотемпературная; вероятно, их кристаллизация происходила одновременно с образованием пирита. Оценка температур образования пирита по коэффициентам распределения кобальта показала их кристаллизацию в диапазоне 150–220 °С.

Ввиду отсутствия каких-либо данных о наличии турмалина в пирите мы считаем необходимым дальнейшее изучение, а также выделение и сравнение турмалинов из вмещающих терригенных отложений с целью выяснения их генетической природы на основе комплекса методов (оптической, мессбауэровской и рамановской спектроскопии, рентгеновской дифракции и т. д.).

Авторы выражают благодарность к. г.-м. н. О. В. Граковой за помощь при подготовке материалов, а также рецензентам за замечания и рекомендации, позволившие улучшить качество статьи.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

Литература

1. Бакшеев И. А., Плотинская О. Ю., Япаскурт В. О., Япаскурт В. О., Вигасина М. Ф., Брызгалов И. А., Грознова Е. О., Марущенко Л. И. Турмалин месторождений Биргильдинско-Томинского рудного узла, Южный Урал // Геология рудных месторождений. 2012. Т. 54. № 6. С. 540–556.
2. Бакшеев И. А., Читалин А. Ф., Япаскурт В. О., Вигасина М. Ф., Брызгалов И. А., Устинов В. И. Турмалиновая минерализация молибден-медно-порфирирового рудопроявления Ветка (Чукотка) // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. 2010. № 1. С. 26–37.
3. Безмен Н. И., Тихомирова В. И., Косогова В. П. Пирит-пирроотиновый геотермометр: распределение никеля и кобальта // Геохимия. 1975. № 5. С. 700–714.
4. Брусницына Е. А., Верецагин О. С., Ершова В. Б. Обломочный турмалин из рифейских терригенных отложений Среднего Тимана: химический состав и генезис // Записки Российского минералогического общества. 2022. Т. 151. № 1. С. 29–43. DOI 10.31857/S086960522010038
5. Голубева И. И., Терентьева Е. И., Майорова Т. П., Исаенко С. И. Вещественный состав рифейских черных сланцев Среднего Тимана // Региональная геология и металлогения. 2018. № 75. С. 79–89.
6. Гракова О. В. Акцессорный турмалин алмазодержащих отложений пижемской (D_{2-3pg}) и асывожской (D_{2-3as}) свит // Геология в развивающемся мире: Материалы VIII научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием. Пермь, 2015. С. 72–74.
7. Кочетков О. С. Акцессорные минералы в древних толщах Тимана и Канина. Л.: Наука, 1967. 119 с.
8. Макеев А. Б. Типоморфные особенности минералов титановых руд Пижемского месторождения // Минералогия. 2016. № 1. С. 24–49.
9. Макеев Б. А. Сравнительный минералогический анализ тяжелой фракции современных отложений Четласского Камня и алмазоносного проявления Ичетью // Структура

и разнообразие минерального мира: Материалы международного семинара Института геологии Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар: Геопринт, 2008. С. 168–170.

10. Пархачева К. Г. Золото и минералы тяжелой фракции аллювиальных отложений р. Покъю (западный склон Вольско-Вымской гряды, Средний Тиман) // Вестник геонаук. 2022. № 1(325). С. 21–32. DOI: 10.19110/geov.2022.1.2

11. Пархачева К. Г. Сульфидная минерализация в рифейских сланцевых толщах Кывожского района (Средний Тиман) // Минерально-сырьевая база алмазов, благородных и цветных металлов — от прогноза к добыче: Сб. тез. докл. III молодеж. науч.-образ. конф. М.: ЦНИГРИ, 2022. С. 142–145.

12. Рассомахин М. А., Белогуб Е. В., Новоселов К. А., Хворов П. В. Турмалин из поздних кварцевых жил месторождения золота Муртыкты, Республика Башкортостан // Минералогия. 2020. Т. 6. № 1. С. 69–83. DOI 10.35597/2313-545X-2020-6-1-7

13. Сеткова Т. В., Шаповалов Ю. Б., Маракушев А. А., Балицкий В. С. Экспериментальное изучение устойчивости и особенностей кристаллизации турмалина в гидротермальных растворах // ДАН. 2009. № 425 (6) С. 800–804.

14. Шайбеков Р. И., Сокерин М. Ю., Котельников В. Г., Лысюк А. Ю., Игнатьев Г. В., Тропников Е. М. Крупнокристаллический пирит Среднего Тимана // Минералогия. 2021. Т. 7. № 2. С. 50–67. DOI: 10.35597/2313-545X-2021-7-2-2

15. Cavarretta G., Puxeddu M. Schorl-dravite-ferri-dravite tourmalines deposited by hydrothermal magmatic fluids during early evolution of the Larderello geothermal field, Italy // Economic Geology. 1990. № 85 (6). pp. 1236–1251. DOI: https://doi.org/10.2113/gsecongeo.85.6.1236

16. Fantini C., Tavares M. C., Krambrock K., Moreira R. L., Righi A. Raman and infrared study of hydroxyl sites in natural uvite, fluor-uvite, magnesio-foitite, dravite and elbaite tourmalines // Phys Chem Minerals. 2014. № 41. pp. 247–254

17. Gasharova B., Mihailova B., Konstantinov L. Raman spectra of various types of tourmaline // Eur. J. Mineral. 1997. № 9. pp. 935–940.

18. Hawthorne, F. C., Henry, D. J. Classification of the minerals of the tourmaline group. *European Journal of Mineralogy*, 1999, 11, pp. 201–215.

19. Henry D. J., Novák M., Hawthorne F., Ertl A., Dutrow B. L., Грук П., Pezzotta F. Nomenclature of the tourmaline-super-group minerals. *American Mineralogist*. 2011. V. 96. pp. 895–913.

20. Henry D. J., Dutrow B. L. Tourmaline studies through time: contributions to scientific advancements. *Journal of Geosciences*. 2018. V. 63. № 2. pp. 77–98.

21. Mihailova B., Gasharova B., Konstantinov L. Influence of non-tetrahedral cations on Si–O vibrations in complex silicates // J. Raman Spectrosc. 1996. № 27. pp. 829–833.

22. Pieczka A., Sek M. Bosiite or not bosiite? That is the question... // *Tourmaline*. 2017, Skalsky dvur, Czech Republic. pp 63–64.

References

1. Baksheev I. A., Yapaskurt V. O., Vigasina M. F., Bryzgalov I. A., Marushchenko L. I., Plotinskaya O. Y., Groznova E. O. *Tourmalin mestorozhdeniy Birgil'dinsko-Tominskogo rudnogo uzla, Yuzhnyy Ural* (Tourmaline from deposits of the Birgil'da-Tomino ore cluster, South Urals). *Geology of Ore Deposits*, 2012, V. 54, No. 6, pp. 458–473.

2. Baksheyev I. A., Chitalin A. F., Yapaskurt V. O., Viga-sina M. F., Bryzgalov I. A., Ustinov V. I. *Turmalinovaya mineralizatsiya molibden-medno-porfirovogo rudoproyavleniya vetka (Chukotka)* (Tourmaline mineralization of the molybdenum-copper-porphyrus ore occurrence Vetka (Chukotka)). Bulletin of the Moscow University. Series 4: Geology, 2010, No. 1, pp. 26–37.
3. Bezmen N. I., Tikhomirova V. I., Kosogova V. P. *Pirit-pirrotinovy geotermometr: raspredeleniye nikelya i kobal'ta* (Pyrite-pyrrotite geothermometer: distribution of nickel and cobalt). Geochemistry, 1975, No. 5, pp. 700–714.
4. Brusnitsyna Ye. A., Vereshchagin O. S., Yershova V. B. *Oblomochnyy turmalin iz rifeyskikh terrigennykh otlozheniy Srednego Timana: khimicheskii sostav i genesis* (Clastic tourmaline from the Riphean terrigenous deposits of the Middle Timan: chemical composition and genesis). Proceedings of the Russian Mineralogical Society, 2022, V. 151, No. 1, pp. 29–43. DOI 10.31857/S0869605522010038
5. Golubeva I. I., Terent'eva E. I., Mayorova T. P., Isaenko S. I. *Veshchestvennyy sostav rifeyskikh chernykh slantsev Srednego Timana* (Material composition of the Riphean black shales of the Middle Timan). Regional geology and metallogeny, 2018, No. 75, pp. 79–89.
6. Grakova O. V. *Aktessornyy turmalin almazsoderzhashchikh otlozheniy pizhmskoy (D_{2-3pg}) i asyvvozhskoy (D_{2-3as}) svit* (Accessory tourmaline of diamond-bearing deposits of the Pizhma (D_{2-3pg}) and Asyvvozh (D_{2-3as}) suites). Geology in the Developing World: Proceedings of the VIII Scientific and Practical Conference of Students, Postgraduates and Young Scientists with International Participation. Perm, 2015, pp. 72–74.
7. Kochetkov O. S. *Aktessornyye mineraly v drevnikh tolshchakh Timana i Kanina* (Accessory minerals in the ancient strata of Timan and Kanin). Leningrad: Nauka, 1967, 119 p.
8. Makeyev A. B. *Tipomorfnyye osobennosti mineralov titanovykh rud Pizhmskogo mestorozhdeniya* (Typomorphic features of minerals of titanium ores of the Pizhma deposit). *Mineralogy*, 2016, No.1, pp. 24–49.
9. Makeev B. A. *Sravnitel'nyy mineralogicheskii analiz tyazheloy fraktsii sovremennykh otlozheniy Chetlaskogo Kamnya i almazonosnogo proyavleniya Ichet'yu* (Comparative mineralogical analysis of the heavy fraction of modern deposits of the Chetla Kamen and the Ichetyu diamondiferous occurrence). Structure and diversity of the mineral world. Proceedings of the international seminar at the Institute of Geology, Komi SC UB RAS, Syktyvkar: Geoprint, 2008, pp. 168–170.
10. Parkhacheva K. G. *Zoloto i mineraly tyazheloy fraktsii allyuvial'nykh otlozheniy r. Pok'yu (Zapadnyy sklon Vol'ko-Vymskoy gryady, Sredniy Timan)* (Gold and minerals of the heavy fraction of alluvial deposits of the Pokyu river. (Western slope of the Volka-Vym ridge, Middle Timan)). *Vestnik of Geosciences*, 2022, No. 1 (325), pp. 21–32. DOI: 10.19110/geov.2022.1.2.
11. Parkhacheva K. G. *Sul'fidnaya mineralizatsiya v rifeyskikh slantsevnykh tolshchakh Kyvvozhskogo rayona (Sredniy Timan)* (Sulfide mineralization in the Riphean shale strata of the Kyvvozhsky region (Middle Timan)). Mineral resource base of diamonds, precious and non-ferrous metals — from forecast to production: Collection of abstracts of the III Youth Scientific and Educational Conference. Moscow: TsNIGRI, 2022, pp. 142–145.
12. Rassomakhin M. A., Belogub Ye. V., Novoselov K. A., Khvorov P. V. *Turmalin iz pozdnykh kvartsevykh zhil mestorozhdeniya zolota Murtykty, Respublika Bashkortostan* (Tourmaline from late quartz veins of the Murtykty gold deposit, Republic of Bashkortostan). *Mineralogy*, 2020, V. 6, No. 1, pp. 69–83. DOI 10.35597/2313-545X-2020-6-1-7.
13. Setkova T. V., Shapovalov Yu. B., Marakushev A. A., Balitskiy V. S. *Eksperimental'noye izucheniye ustoychivosti i osobennostey kristallizatsii turmalina v gidrotermal'nykh rastvorakh* (Experimental study of the stability and features of tourmaline crystallization in hydrothermal solutions). *Doklady Earth Sciences*, 2009, No. 425(6), pp. 800–804.
14. Shaybekov R. I., Sokerin M. Yu., Kotel'nikov V. G., Lysyuk A. Yu., Ignat'yev G. V., Tropnikov Ye. M. *Krupnokristallicheskiy pirit Srednego Timana* (Large-crystalline pyrite of the Middle Timan). *Mineralogy*, 2021, V.7, No. 2, pp. 50–67. DOI: 10.35597/2313-545X-2021-7-2-2.
15. Cavarretta G., Puxeddu M. Schorl-dravite-ferridravite tourmalines deposited by hydrothermal magmatic fluids during early evolution of the Larderello geothermal field, Italy. *Economic Geology*, 1990, No. 85(6), pp. 1236–1251. DOI: <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.85.6.1236>
16. Fantini C., Tavares M. C., Krambrock K., Moreira R. L., Righi A. Raman and infrared study of hydroxyl sites in natural uvite, fluor-uvite, magnesio-foitite, dravite and elbaite tourmalines. *Phys. Chem. Minerals*. 2014, No. 41, pp. 247–254
17. Gasharova B., Mihailova B., Konstantinov L. Raman spectra of various types of tourmaline. *Eur. J. Mineral.*, 1997, No. 9, pp. 935–940.
18. Hawthorne, F. C., Henry, D. J. Classification of the minerals of the tourmaline group. *European Journal of Mineralogy*, 1999, 11, pp. 201–215.
19. Henry D. J., Novák M., Hawthorne F., Ertl A., Dutrow B. L., Грык P., Pezzota F. Nomenclature of the tourmaline-super group minerals. *American Mineralogist*, 2011, V. 96, pp. 895–913.
20. Henry D. J., Dutrow B. L. Tourmaline studies through time: contributions to scientific advancements. *Journal of Geosciences*, 2018, V. 63, No. 2, pp. 77–98.
21. Mihailova B., Gasharova B., Konstantinov L. Influence of non-tetrahedral cations on Si–O vibrations in complex silicates. *J. raman Spectrosc.*, 1996, No. 27, pp. 829–833.
22. Pieczka A., Sek M. Bosiite or not bosiite? That is the question.... *Tourmaline*, 2017, Skalsky dvur, Czech Republic. pp 63–64.

Поступила в редакцию / Received 08.11.2022