



Арктический вектор геологических исследований Arctic vector of geological research

УДК: 552.321.6: 552.16 (234.851)

DOI: 10.19110/geov.2024.7.3

Серпентиниты зоны меланжа на севере массива Рай-Из, вмещающие ювелирный гранат (андрадит-демантоид)

В. П. Лютоев¹, А. Б. Макеев², Ю. С. Симакова¹, Е. Н. Терехов³

¹Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, vlutoev@mail.ru

²Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, abmakeev@mail.ru

³Геологический институт РАН, Москва, terekhoff.zhenya@yandex.ru

Изучен химический состав, проведены спектроскопический (Фурье ИК, ЭПР) и рентгенодифракционный анализы серпентинитов из вмещающих пород проявлений ювелирного граната андрадита-демантоида из зоны меланжа северной части массива Рай-Из. Методом синхронного термического анализа определен количественный видовой состав пород серпентинитов. Установлено, что серпентиниты представлены тремя разновидностями: лизардитом-1Т и хризотилом-2M_{Cl} в пробе РТМ-1 и хризотилом-Or_{Cl} в пробе РТМ-2. Комплекс проведенных исследований позволил установить минеральный состав изученных образцов серпентинитов и зеленосланцевую (хризотилую) фацию прогрессивного контактового метаморфизма.

Ключевые слова: серпентиниты, лизардит, хризотил, гранат андрадит-демантоид, зона меланжа массива Рай-Из

Serpentinities of the melange zone in the north of the Ray-Iz massif, hosting gem garnet (andradite-demantoid)

V. P. Lyutoev¹, A. B. Makeyev², Yu. S. Simakova¹, E. N. Terekhov³

¹Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar

²Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry RAS, Moscow

³Geological Institute RAS, Moscow

The chemical composition was studied; spectroscopic (FTIR, EPR) and X-ray diffraction analyses of serpentinites from the host rocks of gem garnet andradite-demantoid occurrences of their melange zone in the northern part of the Ray-Iz massif were carried out. The quantitative species composition of the serpentinites was determined by the method of synchronous thermal analysis. We found that serpentinites were represented by three varieties of lizardite-1T and chrysotile-2M_{Cl} in sample PTM-1 and chrysotile-Or_{Cl} in sample PTM-2. The complex of conducted studies allowed specifying the mineral composition of the studied serpentinite samples and greenschist (chrysotile) facies of progressive contact metamorphism.

Keywords: serpentinites, lizardite, chrysotile, andradite-demantoid garnet, melange zone of the Ray-Iz massif

Введение

В Уральской петрологической мегапровинции известно два пояса ультрабазитовых массивов. Один — протяженный пояс хромитоносных альпинотипных ультрабазитовых массивов общей площадью более 10 тыс. км² (Макеев, Брянчанинова, 1999), второй, располагающийся западнее первого, — платиноносный пояс дунит-клинопироксенитовых массивов с меньшей площадью распространения. Для них характерно несколько этапов регрессивного и прогрессивного метаморфизма. Определение возраста и P-T условий протекания этапов метаморфизма ультрабазитов является весьма актуальной задачей. В пределах Среднего и Полярного Урала известно несколько проявлений ювелирного граната демантоида зеленого, желтого и ко-

ричневого цветов, приуроченных к зонам меланжа и к внешним тектоническим контактам ультрабазитовых массивов (Иванов, 1998; Карасева, Кисин, Мурзин, 2021; Макеев, Терехов, 2024). Размер изометричных зерен, их обломков и ромбододекаэдрических кристаллов демантоида варьируется от 1 до 12 мм. В пределах Среднего Урала и др. в платиноносных дунит-клинопироксенитовых массивах (Каркодинском, Уфалейском) демантоид добывают несколько артелей на протяжении уже более 150 лет, облагораживают, нагревая до температуры более 1000 °С, при этом гранат становится ярко-изумрудно-зеленым. Далее зерна и кристаллы граната кабошонируют и вставляют в украшения. Стоимость уральского демантоида сравнима с изумрудом. Последние несколько лет подобные проявления

Для цитирования: Лютоев В. П., Макеев А. Б., Симакова Ю. С., Терехов Е. Н. Серпентиниты зоны меланжа на севере массива Рай-Из, вмещающие ювелирный гранат (андрадит-демантоид) // Вестник геонаук. 2024. 7(355). С. 24–31. DOI: 10.19110/geov.2024.7.3

For citation: Lyutoev V. P., Makeyev A. B., Simakova Yu. S., Terekhov E. N. Serpentinities of the melange zone in the north of the Ray-Iz massif, hosting gem garnet (andradite-demantoid). Vestnik of Geosciences, 2024, 7(355), pp. 24–31, doi: 10.19110/geov.2024.7.3



обнаружены и на Полярном Урале в альпинотипных ультрабазитовых массивах в зонах меланжа на северном контакте массива Рай-Из и западном контакте массива Сьгум-Кей (Макеев, Брянчанинова, 1999), в этих же зонах встречаются также жилы родингитов (рис. 1).

Минеральные составы множества проявлений ювелирного граната подобны и характеризуются неравномерным распределением демантоида по трещинам в серпентинитах (Иванов, 1998; Карасева, Кисин, Мурзин, 2021). Вмещающими породами проявлений граната являются антигорит-бруситовые, хризотил-лизардитовые серпентиниты — породы, характерные для контактового прогрессивного метаморфизма. Мощность жил — от нескольких мм до первых метров, при протяженности в десятки метров. Материалом для настоящего исследования послужили вмещающие серпентиниты (образцы РТМ-1 и РТМ-2) из зоны меланжа в северной части массива Рай-Из (рис. 2). Цель исследований — определение минерального состава серпентинитов и фации метаморфизма.

Методы исследования

Для изучения фазового и химического составов пород фрагменты образцов вмещающих пород были измельчены, очищены под бинокляром от зерен граната, затем дезинтегрированы ультразвуком в дистиллированной воде и высушены при комнатной температуре. Полученные образцы изучены методами рент-

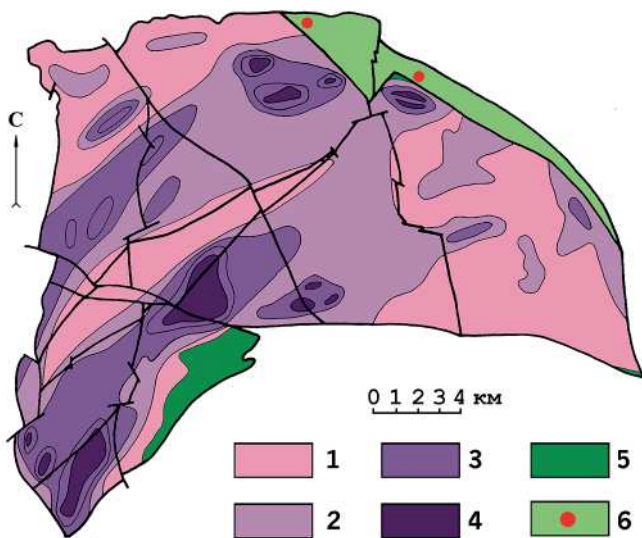


Рис. 1. Карта дунитовой составляющей массива Рай-Из (Макеев, Брянчанинова, 1999).

1 — 0–10 % дунитов (гарцбургит-лерцолитовый комплекс); 2 — 10–30 % дунитов (дунит-гарцбургитовый комплекс); 3 — 30–70 % дунитов (дунит-гарцбургитовый комплекс); 4 — > 70 % дунитов (дунитовый комплекс); 5 — полосчатый дунит-верлит-клинопироксенитовый комплекс; 6 — зона меланжа с проявлениями демантоида

Fig. 1. Map of the dunite component of the Ray-Iz massif (Makeyev, Bryanchaninova, 1999).

1 — 0–10 % dunites (harzburgite-lherzolite complex); 2 — 10–30 % dunites (dunite-harzburgite complex); 3 — 30–70 % dunites (dunite-harzburgite complex); 4 — > 70 % dunites (dunite complex); 5 — banded dunite-wehrlite-clinopyroxenite complex; 6 — melange zone with occurrences of demantoid



Рис. 2. Образцы (фото) РТМ-1 (а) и РТМ-2 (б) серпентинитов, вмещающих проявления зеленого граната в северной части массива Рай-Из. Зеленоватые вкрапления и участки — зерна граната

Fig. 2. Samples (photo) РТМ-1 (a) and РТМ-2 (b) serpentinites, hosting occurrences of green garnet in the northern part of the Ray-Iz massif. Greenish inclusions and areas — garnet grains

генофлуоресцентного химического анализа, Фурье ИК- и ЭПР- спектроскопии, рентгеновской дифракции на аппаратуре ЦКП «Геонаука» при ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН. Состав вмещающих пород определен с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра XRF-1800, Shimadzu (оператор С. Т. Неверов). Выполнен приближённо-количественный экспресс-анализ. Содержание компонентов приведено к 100 % без учёта ППП. Инфракрасные спектры (ИК) были записаны на Фурье-спектрометре Люмекс ФТ-02 в диапазоне 400–4000 см⁻¹ с инструментальным разрешением 2 см⁻¹ по 256 сканам (оператор М. Ф. Самотолкова). Препараты готовились в виде прессованных таблеток 0.8 г KBr с 1.7 мг образцов. Порошковые дифрактограммы образцов пород были получены на дифрактометре DX-2700BH (Dandong Haoyuan Instrument Co., Ltd., China) для излучения Cu_{Kα} (40 кВ, 30 мА) с шагом 2θ 0.05°. К навеске образца подмешивалось небольшое количество кристаллического кремния (a = 0.54256±0.00012 нм) в целях корректировки углов 2θ. ЭПР спектры проб получены на радиоспектрометре SE/X-2547 («RadioPAN», Польша) в X-частотном диапазоне с ВЧ модуляцией 100 кГц амплитудой 0.1 мТ при комнатной температуре. Мощность СВЧ составляла около 7 мВт, навеска около 7 мг. Дополнительно в ИГЕМ РАН выполнен синхронный термический анализ (СТА) серпентинитов с помощью прибора NETZSCH STA 449F1 Jupiter в воздушной атмосфере из навески измельченной породы 40 мг.

Результаты и их обсуждения

Химический состав

Полученные химические составы серпентинитов приведены в табл. 1. Основными компонентами пород являются оксиды кремния и магния в пропорции ~1:1, их содержания близки к значениям, характерным для магнезиальных разновидностей серпентинитов Mg₃Si₂O₅(OH)₄ (MgO — 43.63, SiO₂ — 43.36, H₂O — 13.00 %). Небольшое содержание оксидов алюминия и калия, возможно, относится к включениям слюды или хлори-

Таблица 1. Химический состав (мас. %) вмещающих пород

Table 1. Chemical composition (wt. %) of the host rocks

Проба / Sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	Cr ₂ O ₃	NiO
PTM-1	46.62	2.27	4.58	0.12	41.28	4.71	0.21	0.11	0.10
PTM-2	49.93	2.22	3.78	0.09	42.02	1.56	0.25	0.03	0.12

та, а более высокие содержания оксидов кальция и железа — к примеси граната (Ca₃Fe₂[SiO₄]₃). Оценка весового содержания андрадита приводит к значениям 10 и 4 % в пробах PTM-1 и PTM-2, соответственно. В образце PTM-1, почти весь оксид железа (97 мас. %) связан в андрадите, а в образце PTM-2 к гранату может быть отнесено только 40 мас. % Fe₂O₃, а остальная часть, видимо, распределяется в структурах серпентина, примесей слюда и хлорита.

Фурье ИК-спектроскопия

Полученные спектры приведены на рис. 3. Для определения положения пиков использовался сам спектр поглощения и его производные первого и второго порядков. Очевидно, что метод подготовки препаратов ИК в виде таблеток KBr привел к наличию в спектрах ИК-поглощения полос адсорбированной воды. В нашем случае это широкие полосы валентных и деформационных колебаний OH-групп воды в области 3400–3200 и 1630 см⁻¹, соответственно. Малоинтенсивная полоса в области 1430 см⁻¹ свидетельствует о наличии в пробе следов карбоната. Относительно

узкие линии 888, 832, 813 и плечо 507–510 см⁻¹ относятся к остаткам андрадита во вмещающей породе. В спектре пробы PTM-2 присутствует дублет низкой интенсивности 780 и 798 см⁻¹, относящийся к кварцу, в спектре PTM-1 он не заметен.

Остальные полосы в спектре можно проинтерпретировать как полосы валентных и деформационных колебаний основных структурных единиц OH и Si–O в решетке глинистых минералов. В спектрах глинистых минералов хорошо проявлена полоса деформационных колебаний OH-групп октаэдрического слоя. В диоктаэдрических глинистых минералах положение полос деформационных колебаний OH-групп попадает в область 950–800 см⁻¹, (Al₂OH-колебания, каолинит), в то время как поглощение OH триоктаэдрическими минералами (Mg₃OH) смещено в область более низких частот в диапазоне 700–600 см⁻¹ (Madejova, 2003). В ИК-спектрах вмещающих пород (рис. 3) присутствует интенсивная широкая полоса в области 600 см⁻¹, указывающая на триоктаэдрический мотив структуры, к которому относятся минералы группы серпентина.

В соответствии с классификацией мод колебаний решетки минералов группы серпентина по (Balan et al., 2002), интенсивный пик с максимумом около 3691 см⁻¹ (рис. 3, табл. 2) относится к валентным синфазным колебаниям межслоевых OH-групп октаэдрического слоя, а малоинтенсивный пик 3645 см⁻¹ — к валентным колебаниям внутренней OH-группы октаэдрической сетки (рис. 4).

Интенсивные полосы в диапазоне 960–1100 см⁻¹ принадлежат валентным колебаниям Si–O в плоскости слоев (960 см⁻¹) и перпендикулярно к ним (1082 см⁻¹ и плечо 1006–1013 см⁻¹). Полоса сложной формы с главным максимумом 608 см⁻¹ и рядом ее осложнений (688,

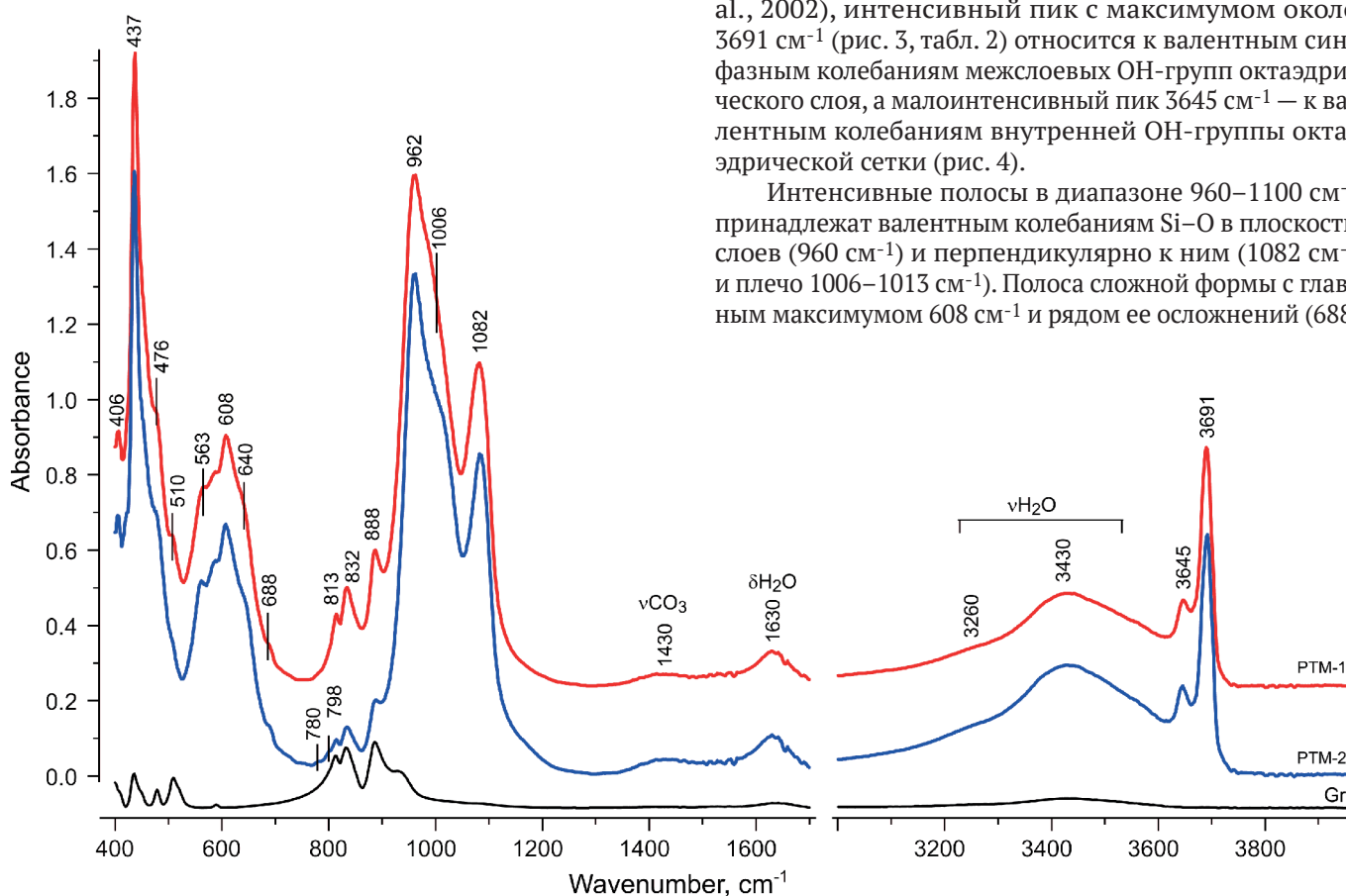


Рис. 3. Спектры ИК-поглощения образцов серпентинитов PTM-1 и PTM-2. Для сравнения в уменьшенном масштабе по оси оптической плотности (absorbance) приведен спектр граната (Grt)

Fig. 3. IR absorption spectra of serpentinite samples PTM-1 and PTM-2. For comparison, the spectrum of garnet (Grt) is shown on a reduced scale along the absorbance axis



Таблица 2. Положения полос ИК-поглощения изученных проб серпентинитов в сравнении с литературными данными по минералам группы серпентина

Table 2. Positions of the IR absorption bands of the studied serpentinite samples in comparison with literature data on serpentine group minerals

PTM-1	PTM-2	Chukanov, 2013			Madejová et al., 2017	
		Ant, Sil18	Liz, Sil116	Hrl, Sil129	Liz	Hrz
3691s	3692s	3682s	3693s	3697s	3687s	3693s
3645w	3644w	3660sh, 3570sh	3655sh, 3590w	3654w	3644w	3647w
1082vs	1084vs	1081vs	1077vs	1075vs	1082vs	1081vs
1006sh	1013sh	–	1015sh	1024s	–	1023
962vs	960vs	981vs	958vs	952svs	959vs	960vs
688sh	688sh	–	–	–	–	–
640sh	640sh	640sh	–	645sh	–	660sh
608s	608s	624s	619s	608s	615s	603s
588w	588w	–	584sh	–	560sh	557sh
563w	564w	571sh	570sh	560sh	–	–
476sh	476sh	–	–	485sh	–	481
437vs	436vs	438s	440s	437s	444s	435s
406w	406w	405w	392w	402w	–	–

Примечание. Градации интенсивности полос: vs — очень интенсивная; s — интенсивная; w — слабая; sh — плечо. Liz — лизардит, Ant — антигорит, Hrz — хризотил

Note. Band intensity gradations: vs — very strong; s — strong; w — weak; sh — shoulder. Liz — lizardite, Ant — antigorite, Hrz — chrysotile

640, 588, 583 cm^{-1}) сформирована несколькими модами деформационных колебаний Mg_3OH . И, наконец, интенсивная сложная полоса с главным максимумом 436–437 cm^{-1} , плечом 476 cm^{-1} и низкоинтенсивным максимумом 406 cm^{-1} сформирована перекрывающимися полосами плоскостных Mg-OH и деформационных Si-O-Si колебаний.

В таблице 2 приведены максимумы полос ИК-поглощения проб РТМ-1 и РТМ-2 в сравнении с литературными данными по хризотилу, лизардиту и антигориту. ИК-спектры изучаемых образцов по характеристикам полос наиболее близки к хризотилу. Некоторое смещение максимумов полос можно приписать наличию лизардита в составе пород. Различие между спек-

трами образцов РТМ-1 и РТМ-2 состоит только в немного большей степени разрешения полосы OH 3645 cm^{-1} и низкочастотного плеча полосы 962 cm^{-1} , что, видимо, связано с различным содержанием лизардита. В образце РТМ-1 более высокая интенсивность полос 888, 832, 813 cm^{-1} , указывающая на большее содержание в пробах примеси граната.

Рентгеновская дифракция

На дифрактограммах (рис. 5) присутствует серия интенсивных базальных рефлексов серпентина, рефлексы примеси граната, а также следы рефлексов хлорита, слюды, кварца и, возможно, полевого шпата. Интенсивный базальный рефлекс серпентина в области $2\Theta = 25^\circ$ у пробы РТМ-1 расщеплен, что связано с наличием в пробе двух разновидностей серпентина. У пробы РТМ-2 явного расщепления рефлекса не наблюдается. Рефлексы серпентина в этой пробе наилучшим образом описываются политипом ортохризотила (хризотил- Or_{C_1}) с орторомбической элементарной ячейкой. Параметры элементарной ячейки (ПЭЯ), наблюдаемые и расчетные межплоскостные расстояния серии рефлексов хризотил- Or_{C_1} пробы РТМ-2 даны в таблице 3. Дифрактограмма пробы РТМ-1 решена как суперпозиция рефлексов лизардита и хризотила. В отличие от пробы РТМ-1 лучший результат расчетов получился в предположении наличия политипа клинохризотила (хризотил- 2M_{C_1}). Элементарная ячейка лизардита — тригональная, политип — лизардит-1Т (табл. 3). Представленные значения ПЭЯ, названных разновидностей серпентина в пределах погрешностей определений соответствуют приводимым в работах (Варлаков, 1986; Wicks & O’Hanley, 1988; Burzo, 2009).

ЭПР спектроскопия

Полученные спектры ЭПР в сравнении со спектром граната-андрадита из этих же пород показаны на рис. 6. В низкополевого части спектров проб РТМ-1 и РТМ-2 заметен низкоинтенсивный широкий фон, на

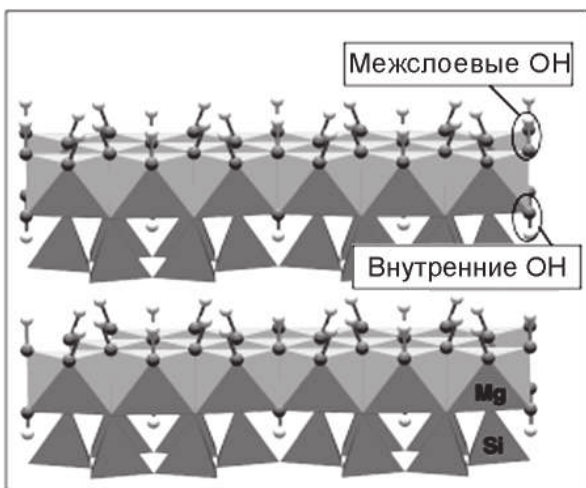


Рис. 4. Структура лизардита-1Т. Межслоевые OH-группы образуют водородную связь с атомами кислорода тетраэдрической сетки следующего слоя (по Balan et al., 2002 с изменениями)

Fig. 4. Structure of lizardite-1T. Inner-surface OH groups form hydrogen bonds with the oxygen atoms of the tetrahedral network of the next layer. The figure is adapted from (Balan et al., 2002)

который наложены следы относительно узких линий. Широкий фон, вероятно, относится к примесям оксидных фаз железа, а узкие линии, возможно, являются сигналами от следовых количеств ионов Fe^{3+} в минералах серпентина и примесей слюды и хлори-

та (Hall, 1980; Burzo, 2009). В спектре ЭПР пробы РТМ-2 интенсивность структурных примесей Fe^{3+} заметно выше.

В спектрах обеих проб присутствует узкая интенсивная линия лоренцевой формы с g-фактором около

Таблица 3. Параметры элементарной ячейки разновидностей серпентина проб РТМ-1 и РТМ-2 и рефлексы, использованные при расчете

Table 3. Unit cell parameters of the serpentine varieties in the PTM-1 and PTM-2 samples and diffraction reflections used in calculation

Параметры Parameters	РТМ-1			РТМ-2		
	Лизардит-1Т / Lizardite-1Т	Хризотил-2М _{cl} / Chrysotile-2М _{cl}		Хризотил-Or _{cl} / Chrysotile- Or _{cl}		
a, Å	5.30 ± 0.02	5.31 ± 0.02		5.24 ± 0.02		
b, Å	–	9.20 ± 0.03		9.13 ± 0.03		
c, Å	7.29 ± 0.01	14.63 ± 0.02		14.56 ± 0.03		
β, °	–	93.4 ± 0.4		–		
V, Å ³	1771 ± 1	714 ± 4		697 ± 4		

№	РТМ-1						РТМ-2		
	Лизардит-1Т / Lizardite-1Т			Хризотил-2М _{cl} / Chrysotile-2М _{cl}			Хризотил-Or _{cl} / Chrysotile- Or _{cl}		
	hkl	d _{obs} , Å	d _{calc} , Å	hkl	d _{obs} , Å	d _{calc} , Å	hkl	d _{obs} , Å	d _{calc} , Å
1	001	7.296	7.285	002	7.296	7.302	002	7.277	7.279
2	101	3.886	3.884	022	3.886	3.891	020	4.550	4.564
3	002	3.635	3.642	004	3.662	3.651	022	3.884	3.866
4	102	2.832	2.853	201	2.569	2.582	004	3.650	3.639
5	003	2.423	2.428	202	2.461	2.446	201	2.600	2.580
6	202	1.949	1.942	20-4	2.212	2.209	202	2.462	2.466
7	004	1.819	1.821	204	2.084	2.087	204	2.116	2.127
8	113	1.785	1.790	008	1.827	1.825	008	1.820	1.820
9	300	1.538	1.530	060	1.542	1.533	060	1.530	1.521
10	–	–	–	–	–	–	0010	1.450	1.456

Примечание. d_{obs} и d_{calc} — наблюдаемые и расчетные межплоскостные расстояния
 Note. d_{obs} and d_{calc} — observed and calculated interplanar spacings

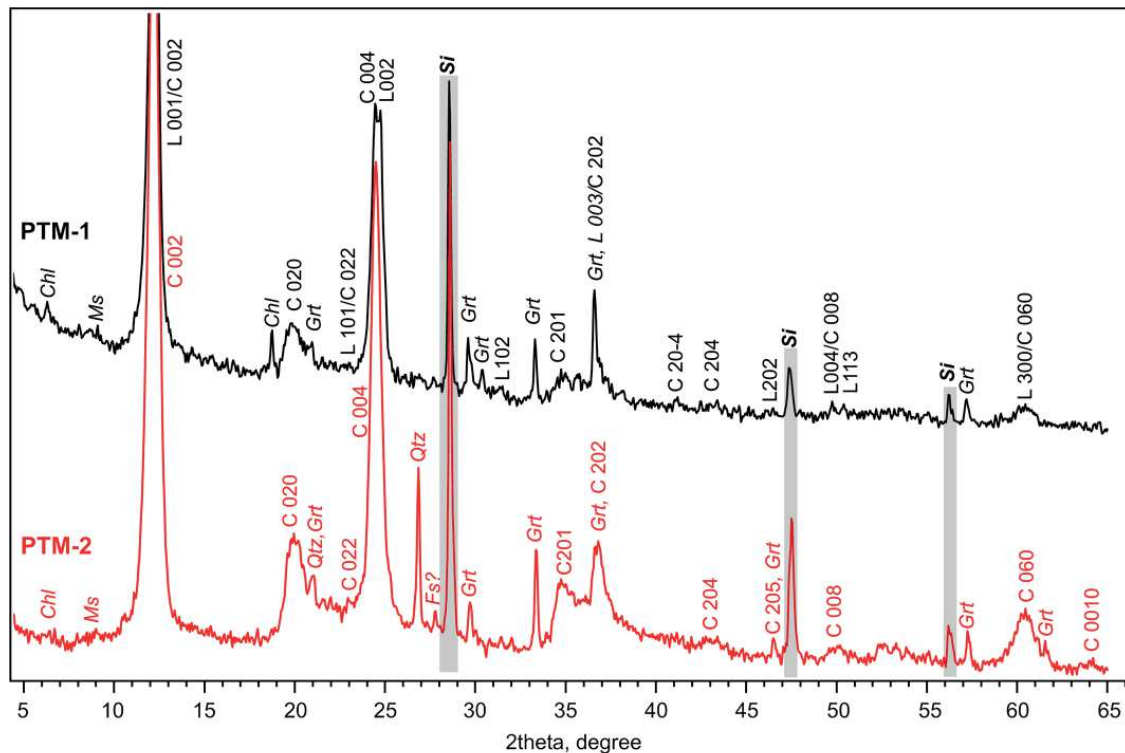


Рис. 5. Дифрактограммы образцов вмещающих пород РТМ-1 и РТМ-2. «C hkl» и «L hkl» — рефлексы хризотила и лизардита; Grt, Chl, Ms, Qtz — граната, хлорита, иллита и кварца; Si — эталонного кристаллического кремния

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of host rock samples PTM-1 and PTM-2. «C hkl» and «L hkl» are reflections of chrysotile and lizardite; Grt, Chl, Ms and Qtz are reflections of garnet, chlorite, illite and quartz; Si — reflections of reference crystalline silicon



2.00 и шириной 11 мТ, измеренной между точками экстремумов. Точно такой сигнал, но на порядок большей интенсивности при той же навеске, регистрируется у извлеченных из пород кристаллов граната андрадита. Линия относится к обменно-суженному сигналу от ионов Fe³⁺ решетки минерала. Таким образом, интегральная интенсивность данной линии в спектрах проб РТМ-1 и РТМ-2 определяется весовым содержанием в пробах примеси граната. Предположим, что весовое содержание других минеральных фаз (хлорит, слюда) гораздо меньше, чем граната. В таблице 4 показана интегральная интенсивность линий с g = 2.00, определенная как произведение амплитуды линии на квадрат ее ширины, и оценка содержания граната в пробах. Как видно на рис. 6 и табл. 4, навеска пробы РТМ-1 содержит около 10 вес. % граната, а пробы РТМ-2 около 4 %. Качественно эти величины хорошо согласуются с оцен-

кой по данным химического анализа. Если гранат представлен андрадитом (Ca₃Fe₂[SiO₄]₃), а серпентин — чисто магниевым миналом Mg₃Si₂O₅(OH)₄, то в мольных % содержание граната в двух пробах составляет 5.7 и 2.1.

Синхронный термический анализ

Большая чувствительность прибора синхронного термического анализа (СТА) позволила с хорошей точностью рассчитать содержание гидроксил- и водосодержащих минералов по потере веса (рис. 7) в определенных температурных интервалах по методике, предложенной в статье (Макеев, Брянчанинова, Модянова, 1985). Методика позволяет разделить петрографические типы лизардита-1Г α и β (Брянчанинова, Макеев, 1995; Макеев, Брянчанинова, 1999), качественно не различающиеся по порошковым дифрактограммам (Варлаков, 1999). Основная потеря массы на кривых СТА (рис. 7) приходится на температурный диапазон 500–900 °С. Она связана с дегидратацией серпентина, которая завершается кристаллизацией форстерита, сопровождающейся интенсивным узким пиком экзоэффекта в районе 810 °С.

Расчет компонентов проб, согласно (Макеев, Брянчанинова, Модянова, 1985), выполнен следующим образом. Потеря веса до температуры 200 °С отнесена к свободной или адсорбированной воде. Потеря веса в интервале 200–500 °С приписывается дегидратации брусита, а в диапазоне 500–900 °С, как уже было отмечено, — дегидратации серпентина. Кривая дифференциальной потери массы (ДТГ) в диапазоне 500–900 °С у пробы РТМ-1 расщеплена на две полосы с экстремумами 630–645 и 670 °С, аналогичное расщепление наблюдается и на полосе эндоэффекта (ДСК). Низкотемпературный эффект относят к дегидратации β-лизардита, а высокотемпературный — α-лизардита. У пробы РТМ-2 наблюдается только эффект дегидратации β-лизардита. Эндоэффект с экстремумом ДСК и ДТГ при 730–740 °С связан с дегидратацией хризотила. На него приходится основная потеря массы пробы РТМ-2, а у пробы РТМ-1 основная потеря массы связана с дегидратацией фаз лизардита.

Потеря массы в интервале 900–1000 °С связывается с распадом тремолита; у пробы РТМ-1 заметен эндоэффект ДСК тремолита при 900 °С. Рассчитанные весовые содержания названных гидроксил-содержащих минеральных фаз даны в табл. 5. Полученные количественные данные о распределении фаз серпентина соответствуют качественной диагностике по данным рентгеновской дифракции и ИКС. Несколько меньшие содержания фазы серпентина по данным СТА, в сравнении с расчетными по химическому анализу, связаны с различной методикой подготовки препаратов. При анализе СТА использовалась валовая проба вмещающих пород, в то время как для химических и спектроскопических исследований использованы обогащенные на серпентин препараты. Возможно, поэтому присутствие в пробах брусита и тремолита методами ИКС и рентгеновской дифракции также не установлено.

По установленной минеральной ассоциации β-лизардит + хризотил серпентиниты зоны меланжа Райизского массива, вмещающие минерализацию ювелирного граната андрадита-демантоида, относятся к хризотиловой фации прогрессивного контактового метаморфизма (Макеев, Брянчанинова, 1999). Следует

Таблица 4. Оценка содержания примеси граната в пробах серпентинитов по сигналу ЭПР g = 2.00 Fe³⁺

Table 4. Estimation of the garnet content impurities in serpentinite samples according to the EPR signal g = 2.00 Fe³⁺

Проба Sample	Интегральная интенсивность, у. е. Integral intensity, c. u.	Содержание андрадита Andradite content	
		Весовые % Weight %	Мольные % Mole %
Гранат Garnet	167	100	100
РТМ-1	16.6	9.9	5.7
РТМ-2	6.35	3.8	2.1

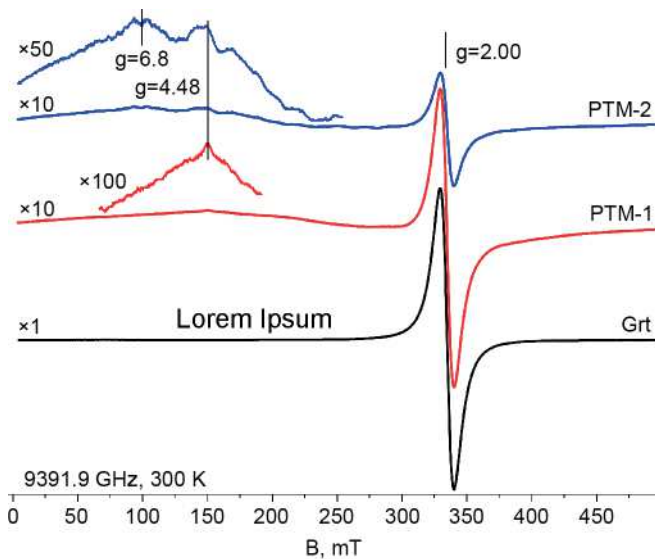


Рис. 6. Спектры ЭПР проб РТМ-1 и РТМ-2 в сравнении со спектром ЭПР граната. Условия записи спектров идентичны, навеска — 7 мг. Слева приведены относительные коэффициенты усиления. Низкополевая часть спектров РТМ-1 и РТМ-2 показана с дополнительным усилением ×10 и ×5 соответственно

Fig. 6. EPR spectra of samples PTM-1 and PTM-2 in comparison with the EPR spectrum of garnet. The conditions for recording the spectra are identical, the sample is 7 mg. On the left are the relative gains. The low-field part of PTM-1 and PTM-2 spectra is shown with additional gain ×10 and ×5 respectively

отметить, что эта хризотилитовая фация развивается по более ранней лизардитовой (Brs+ α -Liz) регрессивной (зеленосланцевой) фации метаморфизма, она использует воду, выделившуюся при нагреве ранних водных минералов лизардитовой фации (Брянчанинова, Дубинина, Макеев, 2004) при прогрессивном метаморфизме этой ранней минеральной ассоциации. Реликты минералов ранней лизардитовой фации — брусит и α -лизардит — фиксируются на термограмме (рис. 7, а) образца серпентинита РТМ-1.

Заключение

Согласно данным рентгеновской дифракции, термограммам, ИКС, ЭПР, пробы представлены серпентинитом с примесью граната и следовыми количествами слюд и хлорита. Весовое содержание граната в пробах РТМ-1 и РТМ-2 составляет ~10 и ~4 %. Серпентинит относится к высокомагнезиальным разновидностям — лизардиту и хризотилу. Повышенное содержание в составе серпентинита пробы РТМ-2 железа согласуется с относительно высокими интенсивностями линий

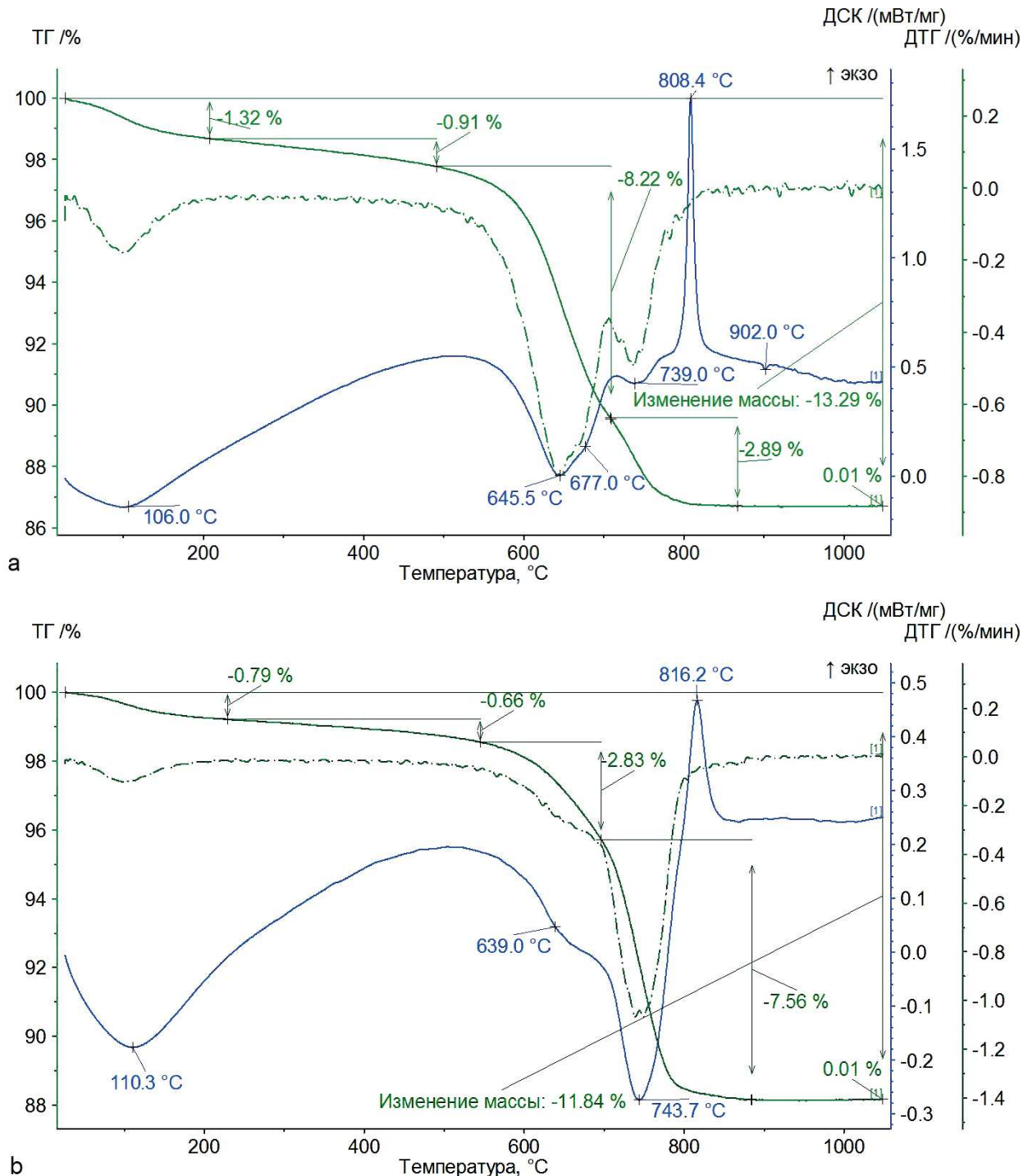


Рис. 7. Термограммы серпентинитов — вмещающих пород проявлений андрадита-демантоида: а — проба РТМ-1, б — проба РТМ-2. Сплошная зеленая линия — потеря массы (ТГ); штрих-пунктирная зеленая линия — дифференциальная потеря массы (ДТГ); синяя линия — дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК)

Fig. 7. Thermograms of serpentinites — host rocks of andradite-demantoid occurrences: а — sample РТМ-1, б — sample РТМ-2. Solid green line — mass loss (ТГ); dash-dotted green line — differential mass loss (ДТГ); blue line — differential scanning calorimetry (ДСК)



Таблица 5. Состав гидроксил содержащих минералов вмещающих пород проявлений демантоида массива Рай-Из по данным термического анализа

Table 5. Composition of hydroxyl-containing minerals in the host rocks of the demantoid occurrences of the Ray-Iz massif according to thermal analysis data

Проба Sample	Brs	β -Liz	α -Liz	Hrz	Trm	Σ Spn
PTM-1	2.94	49.37	15.35	22.76	0.25	90.67
PTM-2	2.13	22.28	–	59.53	0.25	84.19

Примечание. Минералы: Brs – брусит, Liz – лизардит, Hrз – хризотил, Trm – тремолит

Note. Minerals: Brs – brucite, Liz – lizardite, Hrз – chrysotile, Trm – tremolite

ЭПР Fe³⁺ в области низких полей, относящимися к замещающим ионам в структуре минерала. Термический анализ подтверждает результаты диагностики серпентинов и, кроме того, позволяет количественно рассчитать содержание его разновидностей. Установлена хризотиловая фация метаморфизма вмещающих серпентинитов.

Авторы благодарят сотрудников ЦКП «Геонаука», а также Н. М. Боеву (ИГЕМ РАН) за помощь в проведении аналитических исследований.

Исследования выполнены в рамках тем НИР госзаданий ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (122040600009-2; FUUU-2022-0058), ИГЕМ РАН (FMMN-2024-0015_Металлогения-ПТНИ 2025-2027) и ГИН РАН.

Литература / References

- Брянчанинова Н. И., Дубинина Е. О., Makeyev A. B. Геохимия изотопов водорода хромитоносных ультрабазитов Урала // Докл. РАН, 2004. Т. 395. № 3. С. 392–396.
- Brianchaninova N. I., Dubinina E. O., Makeyev A. B. Geochemistry of hydrogen isotopes of chromite-bearing ultrabasites of the Urals. Doklady Earth Sciences, 2004, V. 395, No. 3, pp. 392–396. (in Russian)
- Брянчанинова Н. И., Makeyev A. B. Методика исследования серпентинизации ультрабазитов // Минеральные индивиды, агрегаты, парагенезисы. Сыктывкар, 1995. С. 4–11. (Тр. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН, вып. 88).
- Brianchaninova N. I., Makeyev A. B. Methodology for studying the serpentinization of ultrabasites. Mineral individuals, aggregates, parageneses. Syktyvkar, 1995, pp. 4–11. (Proceedings of the Institute of Geology Komi SC UB RAS, issue 88). (in Russian)
- Варлаков А. С. Петрология процессов серпентинизации гипербазитов складчатых областей. Свердловск, 1986. 224 с.
- Varlakov A. S. Petrology of serpentinization processes of hyperbasites of folded areas. Sverdlovsk, 1986, 224 p. (in Russian)
- Варлаков А. С. Серпентины ультраосновных пород Урала // Уральский минералогический сборник. 1999. № 9. С. 78–109.
- Varlakov A. S. Serpentine of ultrabasic rocks of the Urals. Ural Mineralogical Collection, 1999, No. 9, pp. 78–109. (in Russian)
- Иванов О. К. Генезис демантоидных месторождений Урала // Уральский геологический журнал. 1998. № 1, С. 19–21.
- Ivanov O. K. Genesis of demantoid deposits in the Urals. Ural Geological Journal, 1998. No. 1. pp. 19–21. (in Russian)
- Карасева Е. С., Кисин А. Ю., Мурзин В. В. Полдневское месторождение демантоидов (Средний Урал): геология и минералогия // Литосфера. 2021. Т. 21. С. 683–698
- Karaseva E. S., Kisin A. Yu., Murzin V. V. Poldnevskoe demantoid deposit (Middle Urals): geology and mineralogy. Lithosphere, 2021, V. 21, pp. 683–698. (in Russian)
- Makeyev A. B., Brianchaninova N. I. Топоминералогия ультрабазитов Полярного Урала. СПб.: Наука. 1999. 252 с.
- Makeyev A. B., Brianchaninova N. I. Topominerology of ultramafic rocks of the Polar Urals. St. Petersburg: Nauka, 1999, 252 p. (in Russian)
- Makeyev A. B., Брянчанинова Н. И., Модянова Г. Н. Особенности серпентинизации ультраосновных пород массива Рай-Из // Минералы и минералообразование. Сыктывкар, 1985. С. 80–86. (Тр. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН, вып. 50).
- Makeyev A. B., Brianchaninova N. I., Modyanova G. N. Features of serpentinization of ultramafic rocks of the Rai-Iz massif. Minerals and Mineral Formation. Syktyvkar, 1985, pp. 80–86. (Proceedings of the Institute of Geology Komi SC UB RAS, issue 50). (in Russian)
- Makeyev A. B., Терехов Е. Н. Ювелирный демантоид (андрадит) из внешних зон метаморфизма ультрабазитовых массивов Среднего и Полярного Урала // Материалы XI Международной научной конференции молодых ученых «Молодые – Научкам о Земле». МГРИ. М. 2024. С. 319–323.
- Makeyev A. B., Terekhov E. N. Jewelry demantoid (andradite) from the outer zones of metamorphism of ultramafic massifs of the Middle and Polar Urals. Proc. of the 11th International Scientific Conference of Young Scientists «Youth for Earth Sciences». MIGE, Moscow, 2024, pp. 319–323 (in Russian)
- Balan E., Saitta A. M., Mauri F., Lemaire C., Guyot F. First principles calculation of the infrared spectrum of lizardite // American mineralogist, 2002. V. 87. P. 1286–1290.
- Burzo E. Serpentine and related silicates / In H.P.J. Wijn (ed.) Magnetic Properties of Non-Metallic Inorganic Compounds Based on Transition Elements. V. 2715 β . Landolt-Börnstein Group III: Condensed Matter. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009. DOI: 10.1007/978-3-540-71211-4_4.
- Chukanov N. V. Infrared spectra of mineral species. Extended library / Springer Geochemistry/Mineralogy. Springer Dordrecht, 2013. 1726 p. DOI: 10.1007/978-94-007-7128-4.
- Hall P. L. The application of electron spin resonance spectroscopy to studies of clay minerals: I. Isomorphous substitutions and external surface properties // Clay Minerals, 1980. V. 15. P. 321–335.
- Madejová J. FTIR techniques in clay mineral studies // Vibrational Spectroscopy, 2003. V. 31. P. 1–10.
- Madejová J., Gates W.P., Petit S. IR Spectra of Clay Minerals / In: W.P. Gates, J.T. Kloprogge, J. Madejová, F. Bergaya (Ed.) Developments in Clay Science, 2017. V. 8. P.107–149. DOI: 10.1016/B978-0-08-100355-8.00005-9.
- Wicks F. J., O’Hanley D. S. Serpentine minerals: structures and petrology / In S. W. Bailey (Ed.) Hydrous Phyllosilicates: (Exclusive of Micas). Berlin, Boston: De Gruyter, 1988. P. 91–168. DOI: 10.1515/9781501508998-010.

Поступила в редакцию / Received 24.06.2024