

Санкт-Петербургский государственный университет

**КАЗАНЦЕВА Мария Ивановна**

**Выпускная квалификационная работа**

**ЦОИЗИТ ТАНЗАНИИ**

Основная образовательная программа магистратуры

«Геология»

Профиль «Геммология и экспертиза камня»

Научный руководитель: к.г.-м. н.,

доцент ПОНОМАРЕВА Наталья Игоревна

Рецензент: к.г.-м. н., старший научный

сотрудник ИГГД РАН ТОЛМАЧЕВА Елена

Васильевна

Санкт-Петербург

2018

## Оглавление

<b>Введение</b> .....	3
<b>Глава 1.</b> Литературный обзор по теме исследования_____	6
1.1. Общие сведения о цоизите_____	6
1.2. <i>Описание месторождения Мерелани-Хиллс:</i>	8
1.2.1. Географо-экономическая характеристика_____	8
1.2.2. Геологическая характеристика месторождения_____	11
1.2.3. Гипотезы формирования танзанитовой минерализации_____	15
1.2.4. Минералогическая характеристика месторождения Мерелани-Хиллс_____	16
<b>Глава 2.</b> Описание исследуемых образцов _____	19
<b>Глава 3.</b> Методы исследования цоизита и их результаты_____	22
3.1. Сканирующая электронная микроскопия (SEM)_____	22
3.2. Рамановская спектроскопия. Изучение включений_____	34
<b>Глава 4.</b> Оценка физико-химических условий образования цоизита_	47
<b>Глава 5.</b> Обсуждение полученных данных_____	50
<b>Заключение</b> .....	52
Список литературы.....	54
Приложение 1.....	58
Приложение 2.....	59
Приложение 3.....	60
Приложение 4.....	62

## Введение

Настоящая работа посвящена изучению минерала цоизита и сопутствующих ему минералов из месторождения Мерелани-Хиллс (ориг. Merelani Hills) в Танзании (Восточная Африка).

Как известно (Zancanella, 2004; Olivier, 2006), Мерелани-Хиллс – это единственное в мире месторождение драгоценного камня – танзанита – ванадийсодержащего цоизита (до 0,4 вес.%  $V_2O_3$ ) синего цвета.

Месторождение было открыто в 1967 году, но уже в 1968 камень впервые представила миру ювелирная компания «Tiffany & Co», сделав его необычайно популярным на геммологическом рынке. Красота танзанита, наряду с его редкостью и большим спросом в ювелирном деле определили высокую стоимость, достигающую 500-800 долларов за карат огранённого камня.

На месторождении цоизит ювелирного качества представлен разноокрашенными разновидностями, а также встречается вместе с ещё одним известным ювелирным камнем – цаворитом – гроссуляром ( $V_2O_3$  0,2-0,5 вес%) (Oliver, 2006; Harris et al, 2014) и другими минералами, содержащими в качестве элемента-примеси или в качестве минералообразующего компонента ванадий.

Данные по изучению танзанитовой минерализации приведены в работах многих авторов (Malisa et al, 1986; Zancanella, 2004; Olivier, 2006; Giuliani et al 2014; Harris et al, 2014; Feneyrol et al, 2017 и др.), но до сих пор вопрос о формировании танзанита и сопутствующих ему ванадийсодержащих минералов остаётся открытым и требует дополнительных исследований. При этом необходимо отметить, что в опубликованных ранее работах отсутствуют сведения о количественной оценке химических параметров условий формирования танзанитовой минерализации (таких как окислительно-восстановительный потенциал, кислотность-щелочность растворов). Таким образом, реконструкция условий образования танзанита является актуальной задачей. К тому же, автором не были встречены опубликованные материалы по изучению танзанита на русском языке.

Целью настоящего исследования является детальное изучение флюидных включений в цоизите и оценка физико-химических условий формирования танзанитовой минерализации на месторождении Мерелани-Хиллс. Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи: анализ и систематизация литературных данных; детальное изучение состава включений в разноокрашенных цоизитах;

изучение минеральной ассоциации цоизита; оценка физико-химических условий образования цоизита (Т, Р, рН, Eh) на месторождении Мерелани-Хиллс.

Используемый в работе каменный материал предоставлен президентом ООО «Соколов» П.Б. Соколовым.

В данной работе были использованы следующие методы и подходы исследования:

– Визуально-оптические методы исследования (стереомикроскоп МБС-10; поляризационный оптический микроскоп ПОЛАМ Р-211; поляризационный микроскоп Leica DM4500 Р, снабженный цифровой камерой Leica DFC 495, РЦ «Геомодель»);

– Сканирующая электронная микроскопия (электронный микроскоп Hitachi S-3400N, РЦ «Геомодель», СПбГУ; электронный микроскоп CamScan MX2500, ФГБУ ВСЕГЕИ им А.П. Карпинского);

– Рамановская спектроскопия (спектрометр Horiba LabRam HR800, РЦ «Геомодель», СПбГУ);

– Гомогенизация флюидных включений (термокамера Linkam THMS600, РЦ «Геомодель», СПбГУ);

– Рентгеноструктурный анализ (монокристалльный дифрактометр Bruker Apex II, РЦ «Рентгендифракционные методы исследования», СПбГУ)

– Методы моделирования условий среды минералообразования и расчетов минеральных равновесий.

Исследования проводились в Научном парке СПбГУ, ресурсных центрах «Геомодель», «Рентгендифракционные методы исследования», в центре изотопных исследований ФГБУ ВСЕГЕИ им А.П. Карпинского. Расчёт фазовых равновесий проводился на кафедре минералогии Института наук о Земле под руководством Н.И. Пономарёвой. Пробоподготовка проводилась в лаборатории пробоподготовки и пробообработки центра сопровождения образовательных программ СПбГУ М.В.Никитиной.

*Результаты, полученные в настоящем исследовании, представлены в виде тезисов на пяти научных конференциях: IV Всероссийской молодёжной научно-практической школе-конференции «Науки о Земле. Современное состояние» (Шира,*

август 2017), XXVIII Молодежной научной конференции памяти К.О. Кратца (Санкт-Петербург, октябрь 2017), Юбилейном съезде Российского минералогического общества, в честь 200-летия РМО (Санкт-Петербург, октябрь 2017), VII Российской молодежной научно-практической Школе с международным участием «Новое в познании процессов рудообразования» (Москва, ноябрь 2017), VII Всероссийской научной конференции с международным участием «Геммология» (Томск, ноябрь 2017). Полученные *результаты доложены* на VII Российской молодежной научно-практической Школе с международным участием «Новое в познании процессов рудообразования», проходившей в г. Москва (ноябрь 2017), а также *представлены в виде статьи* «Флюидные включения в цоизите из месторождения Мерелани Хиллс, Танзания», которая выйдет в №3 журнала «Записки Российского минералогического общества», 2018 года.

*Автор выражает искреннюю благодарность П.Б. Соколову президенту ООО «Соколов» за предоставленные образцы цоизита из месторождения Мерелани-Хиллс, В.Н. Бочарову за проведение рамановской спектроскопии и эксперимента по гомогенизации флюидных включений, Н.С. Власенко, С.Ю. Янсон, В.В. Шиловских, А.В. Антонову за проведение микронзондовых исследований, А.А. Золотарёву млад. за проведение рентгеноструктурного анализа, М.В. Никитиной за проведение пробоподготовки.*

*Отдельную благодарность хотелось бы выразить моему научному руководителю Н.И Пономарёвой за помощь в создании этой работы.*

## Глава 1. Литературный обзор по теме исследования

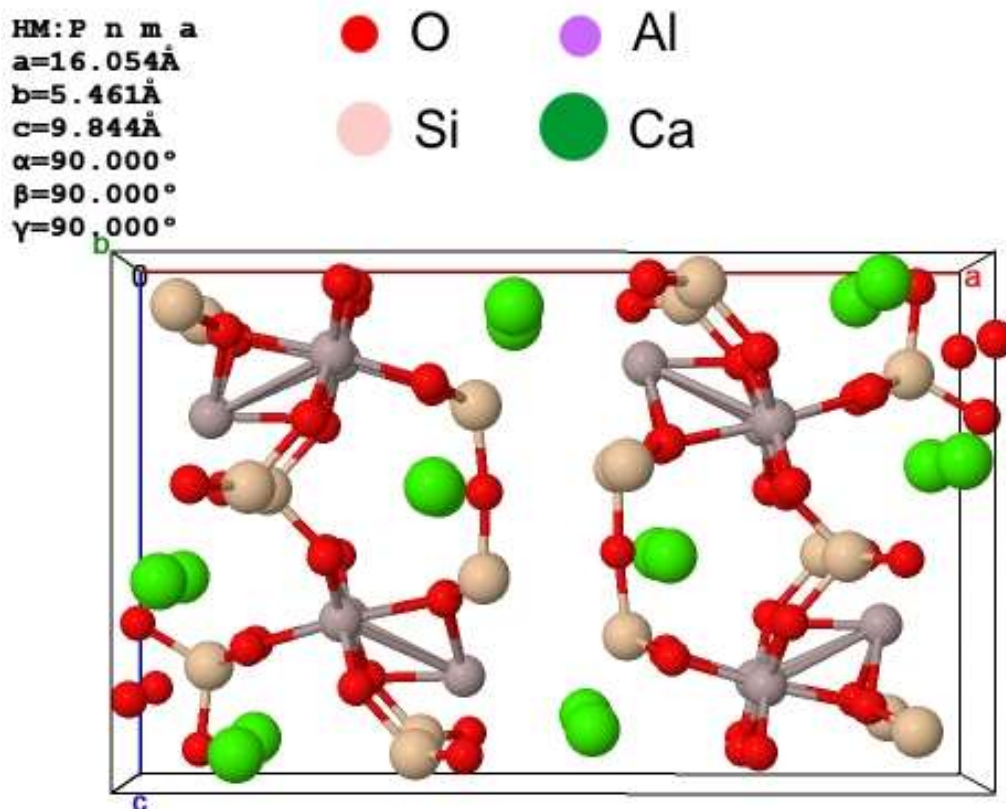
### 1.1. Общие сведения о цоизите

**Номенклатура и кристаллохимия.** Согласно новой номенклатуре цоизит относится к Супергруппе-эпидота (Armbruster et al., 2006), подгруппе клиноцоизита, и является его ромбической полиморфной модификацией (пространственная группа  $R\bar{3}m$ ). Детальная формула Супер-группы эпидота с учетом структуры имеет следующий вид  $\{A_1A_2\}\{M_1M_2M_3\}(Si_2O_7)(SiO_4)O(OH)$ , где А ( $A_1, A_2$ ) – позиция в высокой координации для крупных катионов, таких как  $Ca^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Sr$ , легких редкоземельных элементов ( $REE^{3+}$ ); М ( $M_1, M_2, M_3$ ) – октаэдрическая позиция, куда могут входить катионы  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ . Номенклатура основана на заселенности пяти А и М позиций (<http://www.mindat.org>).

Формула подгруппы клиноцоизита имеет следующий вид:  $Ca_2Al_3(Si_2O_7)(SiO_4)O(OH)$ , где для цоизита возможны несколько типов замещения: 1) Замещение Са в позиции А на  $Sr^{2+}$  и  $Pb^{2+}$ . 2) Замещение Al в позиции М на  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ , and  $V^{3+}$ . 3) Одновременное замещение Са в позиции А на РЗЭ (Y), Al в позиции М на  $Mg^{2+}$  или  $Fe^{2+}$  (Franz et al, 2004). Члены подгруппы выводятся из минерала клиноцоизита исключительно за счет одновалентных замещений (<http://www.mindat.org>). Ванадий-содержащая (до 0,4 вес.%  $V_2O_3$ ) (Oliver, 2006; Harris et al, 2014) разновидность цоизита называется танзанит и имеет синюю окраску. Марганец( $Mn^{3+}$ )-содержащая разновидность цоизита – тулит, имеет розовую окраску (Franz et al, 2004), примеси  $Fe^{3+}$  и  $Sr^{2+}$  могут быть причиной жёлтой или буро-оранжевой окраски цоизита,  $Cr^{3+}$  - зелёной (Zancanella, 2004; Olivier; 2006).

Наличие  $Fe^{3+}$  в цоизите обычно не превышает 0,15 формульных единиц. Высокие содержания  $Fe^{3+}$  зафиксированы в цоизите из амфиболитовой и эклогитовой фаций метаморфизма с 0,17 ф.ед. В цоизите из высоко барической ассоциации мольная доля железа  $X_{Fe}=0,18-0,23$ . Примесь  $Mn^{3+}$  в цоизите обычно не превышает 1 вес%  $Mn_2O_3$ , что соответствует 0,02  $Mn^{3+}$  в формуле цоизита. Высокие содержания  $Mn^{3+}$  зафиксированы в высокоокисленных низких фаций метаморфизма, где  $Mn_2O_3$  1,6-3,7 вес% (0,09-0,22 формульных единиц). Повышенные содержания хрома в цоизитах зафиксированы в интервале 0,23-2,46 вес%  $Cr_2O_3$  (0,15  $Cr^{3+}$  формульных единиц). (Franz et al, 2004).

**Кристаллическая структура.** Цоизит по структурной классификации является ортосиликатом. Кристаллическая структура цоизита состоит из бесконечных однотипных цепей октаэдров параллельных оси b, «сшитых» изолированными тетрадрами SiO<sub>4</sub> и группировками Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, формируя большие нерегулярные неэквивалентные полости A1 и A2, как правило, занятые Ca (Franz et al, 2004) (рис.1).



**Рисунок 1.** Структура и параметры кристаллической решетки высокобарического цоизита: Мерелани-Хиллс, Танзания (Alvaro et al, 2012)

**Физико-оптические свойства.** Твёрдость цоизита по шкале Мооса 6,5 – 7. Удельный вес 3,10 – 3,38. Хрупкий. Спайность совершенная по {001}. Излом неровный. Прозрачный. Окраска различная: бесцветный, жёлтый, голубой, зелёный, синий, розовый. Габитус тонко-призматический, столбчатый с параллельной штриховкой вдоль удлинения (<http://www.mindat.org>).

Показатель преломления танзанита от 1,685 до 1,707. Характер оптических осей: двухосный положительный; двулучепреломление от 0.006 до 0.013. Танзанит имеет яркий синий цвет, сильно проявлен трихроизм: синий - фиолетовый – зеленовато-желтый (до коричневого) (<http://www.mindat.org>). Основным элементом-

хромофором в танзаните является ванадий  $V^{3+}$  (Zancanella, 2004; Olivier, 2006). Считается, что на окраску танзанита могут влиять и примеси других элементов – Ti, Sr, Fe (Zancanella, 2004; Olivier, 2006), а также, что важную роль на цвет цоизита оказывает именно V/Ti-отношение (Vocchio et al, 2012). Изменение окраски цоизита с буро-жёлтой на синию связывают с изменением степени окисления  $V^{4+} + Ti^{3+} = V^{3+} + Ti^{4+}$  (Olivier, 2006; Gessner, 2017). Танзанит, представленный на рынке, в основном является облагороженным путем нагревания при температуре, около  $500^{\circ}C$  (www.primagem.com).

В качестве имитаций танзанита используют синтетический форстерит, синтетическую шпинель, Corandite<sup>TM</sup> синтетический сапфир, различные синтетические стёкла, фианит (кубическая разновидность оксида циркония) (www.primagem.com).

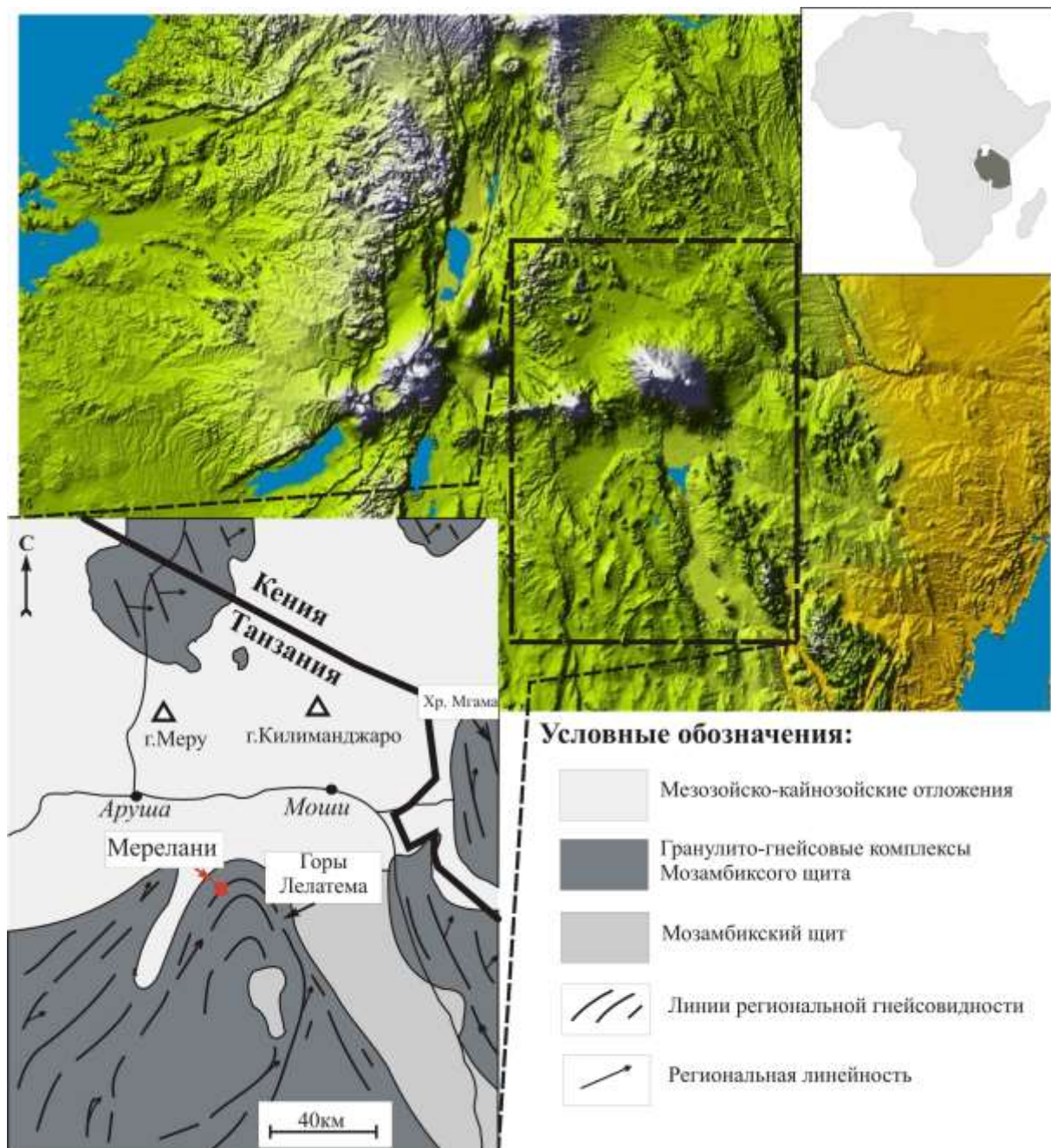
**Распространение.** Танзанит встречается в известковых породах, включая метаморфизованные доломиты и известковые сланцы, подвергнутые региональному метаморфизму (<http://www.mindat.org>). О проявлениях танзанита сообщается в Танзании области Мерелани (горы Лелатема) и Морогоро, а так же в Южной Кении (хребет Мгама) (Naeser and Saul, 1974; Malisa, 2003a). Но экономически значимым является только месторождение танзанита в области Мерелани.

## **1.2. Описание месторождения Мерелани-Хиллс**

### **1.2.1. Географо-экономическая характеристика**

Месторождение Мералани-Хиллс официально было открыто в 1967 году, хотя, впервые о находках синих камней (принятых за сапфиры) на плато Мерелани сообщается в марте 1966 года (Zancanella, 2004). Оно является единственным в мире месторождением танзанита и расположено в северо-восточной части Танзании (восточная Африка), примерно в 70 км к юго-западу от горы Килиманджаро, между городами Аруша и Моши, в западной части хребта Лелатема. Координаты:  $3^{\circ}33''$  и  $3^{\circ}33''5'$  ю.ш,  $36^{\circ}57'$  и  $37^{\circ}04'$  в.д. (Olivier, 2006) (рис.2).





**Рисунок 2.** Расположение области Мерелани на географо-тектонической схеме (по Olivier, 2006; www.nasa.gov)

Территория месторождения простирается с северо-востока на юго-запад, и имеет небольшие размеры – 8 км. в длину и 2 км. в ширину. Месторождение принадлежит правительству Танзании и поделено на блоки, из них 4 крупных – А, В, С, D, для разработки отдельными группам (www.tanzaniteone.com; www.ide.go.jp) (рис. 3.).



**Рисунок 3.** Схема месторождения Мерелани-Хиллс ([www.tanzaniteone.com](http://www.tanzaniteone.com))

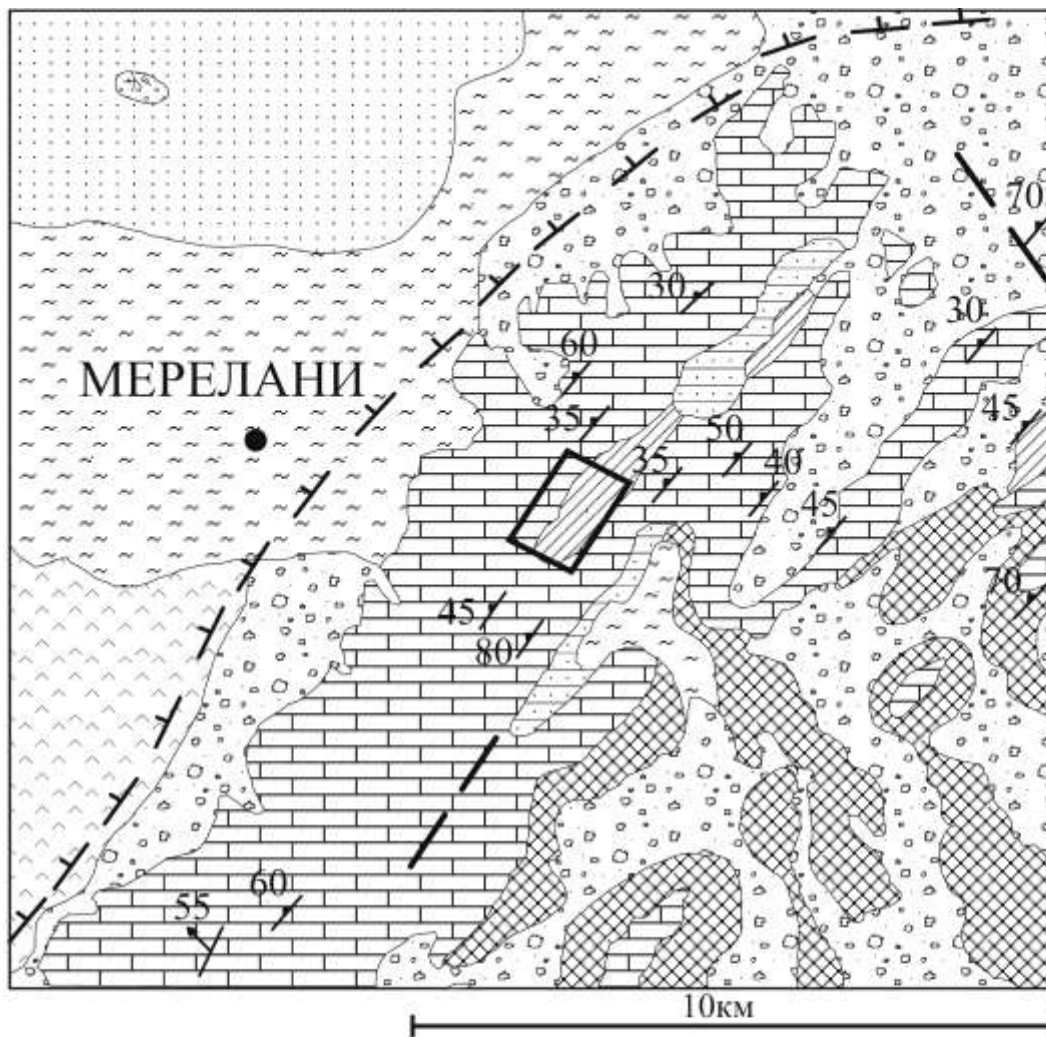
Основным коммерческим блоком является блок С, где расположена главная танзанитоносная зона «Джаула Вагу» (JW-zone). Добыча танзанита составляет более 1млн. карат в год (более 200 кг.). Разработкой блока занимается компания «Tanzanite One Ltd.» (дочерняя от компании «Richland Resources») (официальный сайт компании [www.tanzaniteone.com](http://www.tanzaniteone.com)). Остальные блоки разрабатываются небольшими группами старателей.

Глубина шахт достигает 800 м, слои танзанита прослежены до 2000 метров. Подсчитанных запасов (по данным на 2008г.) должно хватить на 20 – 30 лет разработки. Обогащенность руд составляет около 52 карат танзанита (10, 4 г) на тонну. Оценочная стоимость танзанитовой руды на сегодняшний день равняется примерно 59 долларов за карат (стоимость цаворита в 3 раза дороже), при этом, цена огранённого камня резко возрастает до 500-800 долларов за карат. Наиболее распространённый каратный вес танзанита (по данным сайта [www.mindat.org](http://www.mindat.org) на февраль 2018) 0,2-4,5 карат, но может достигать 15 карат. Доход компании «Tanzanite One Ltd.» на сегодняшний день составляет около 27 млн. долларов. Добыча танзанитовой руды является одним из основных источников дохода для государства.

Регион, в котором расположено месторождение, называют по-разному: «Пояс драгоценных камней Восточной Африки» (ориг.«Gemstone belt of East Africa»), «Пан-Африканский пояс драгоценных камней» (ориг.«Pan-African Gems and Graphite Belt») или «Графитовый пояс» (Malisa and Muhongo, 1990). Это область распространения неопротерозойского метаморфического Мозамбикского щита (Neoproterozoic Metamorphic Mozambique Belt, сокр. NMMB), где в породах высоких и средних фаций метаморфизма расположено большое количество месторождений камнесамоцветного сырья: рубин, сапфир, изумруд, гранат (спессартин, цаворит, гессонит, родолит), турмалин, шпинель, танзанит и александрит (Feneurol et al, 2017).

### **1.2.2. Геологическая характеристика месторождения**

В структурно-тектоническом отношении месторождение входит в состав Неопротерозойского Метаморфического Мозамбикского складчатого пояса, где расположено в западной части крупной лежачей антиформной складки Лелатема, вдоль сдвиговой зоны (Zancanella, 2004). В северной части область Мерелани перекрывается вулканическими породами третичного возраста Восточно-Африканской рифтовой системы (Oliver, 2006) (рис.4).

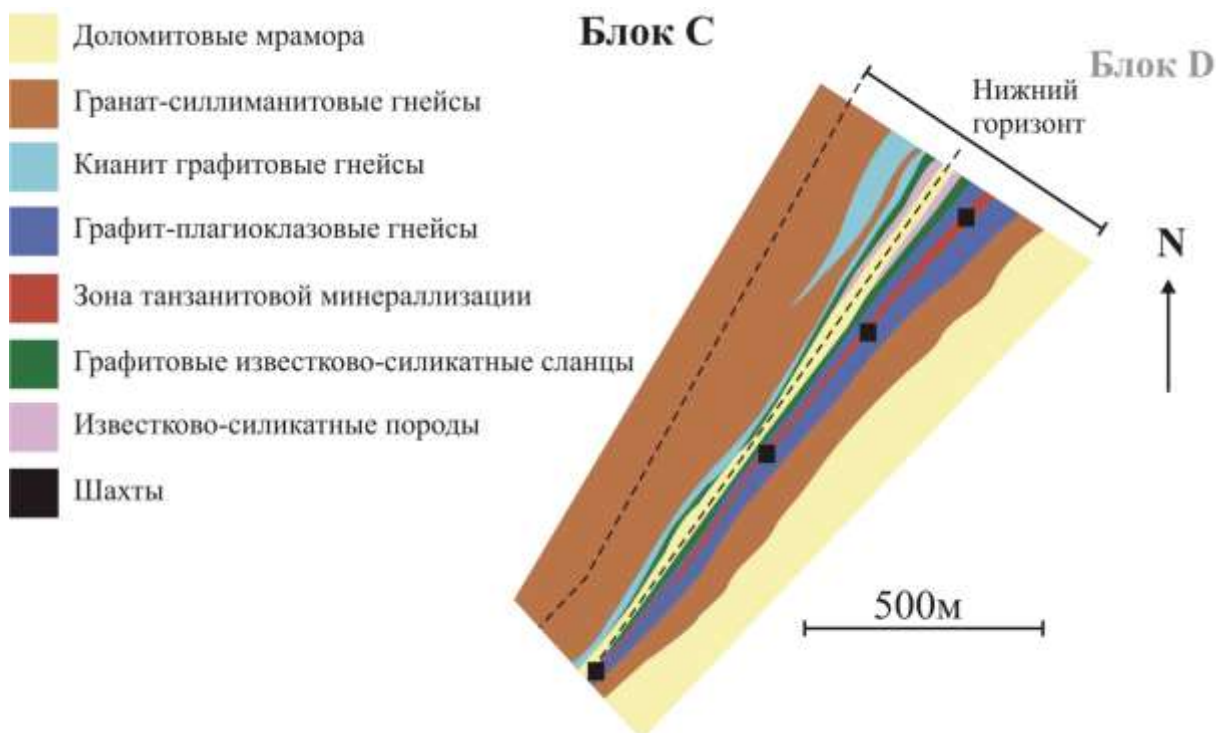


**Условные обозначения:**

	Аллювальные отложения		Анкарамит-базальтовые лавы и шлаки		Разломы (наблюдаемые и предполагаемые)
	Известковые коры выветривания		Паразитические вулканические конусы		Сланцеватость
	Известковые остаточные почвы и вымывания		Кристаллические известняки (в основном доломитовые)		Линейность в плане сланцеватости
	Почвы и вымывания из лахаров и других вулканических пород		Известково-силикатные гнейсы		Область месторождения Мерелани-Хиллс
	Известковые туфы и почвы г.Меру и молодых вулканов		Графитовые гнейсы (с кианитом, силлиманитом, гранатом и/или биотитом)		

**Рисунок 4.** Геологическая карта участка Мерелани с упрощениями (по Е. Malisa, 1986)

Область Мерелани представлена позднепротерозойскими метаосадочными толщами (азимут простирания 35–55° с юго-запада на северо-восток, азимут падения 30–60° на северо-запад) и сложена различными графитовыми гнейсами (гранат-силлиманит-биотитовыми, кианит-графитовыми, плагиоклаз-графитовыми гнейсами), графитовыми известково-силикатными сланцами, окаймляемыми известково-силикатными породами, доломитовыми мраморами, и мета-пегматитами (Malisa, 1987; Muhongo et al., 1999; Olivier, 2006) (рис.5).



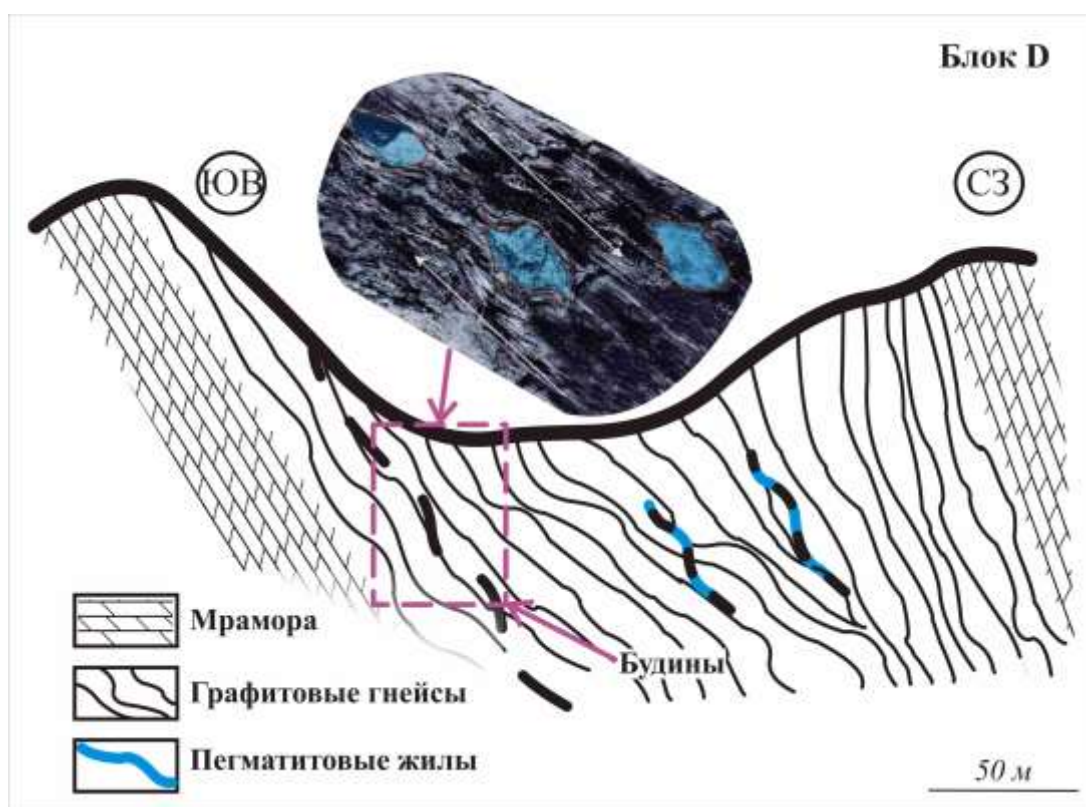
**Рисунок 5.** Схематическое геологическое строение участка блока-С (по Olivier, 2006)

Метаосадочные толщи характеризуются присутствием линз и прослоев метаэвапоритовых минералов, таких как гипс, ангидрит и скаполит (Feneyrol et al; 2013). На восточном фланге месторождения обнаруживаются коренные выходы метаморфических пород базитового состава средней мощностью 5-6 метров (Oliver, 2006).

Температурно-барические условия метаморфизма оценены в  $P=7.7-9.1$  кбар и  $T=600-740$  °C (Malisa, 1987), и  $P=6-6.5$  кбар и  $T=610-670$  °C (Muhongo et al., 1999), что соответствует гранулитовой и амфиболитовой фациям метаморфизма. Область была изоклинально смята и подвержена как минимум четырем фазам деформаций (по Olivier, 2006): D1 – пластические деформации, которые почти стёрты вторым событием; D2 –

формирование антиформы Лелатема в процессе изоклиальной складчатости; D3 – пересекающая складчатость, внедрение пегматитовых тел; D4 – хрупкие сбросо-сдвиговые деформации ретроградной стадии метаморфизма и изобарного остывания.

Танзанитовая минерализация контролируется структурными элементами (межбугинное пространство, шарниры складок, сдвиговые зоны) и распространением известково-силикатных пород (Giuliani et al, 2014). Она располагается в скарнированных графит-содержащих диопсидовых гнейсах, плагиоклаз-графитовых гнейсах (слагают «JW-зону»). Кристаллы танзанита встречаются в виде линз, в будинированных известково-силикатных породах, а также в будинированных пегматитовых жилах, и гидротермальных трещинах (так называемые «карманы») (Malisa et al, 2003b) (рис.6).



**Рисунок 6.** Схематический разрез участка блока-D и положение танзанитовых линз в толще графитовых гнейсов (по Zancanella, 2004)

Цоизит различной окраски ассоциирует с гроссуляром, цаворитом, кварцем, диопсидом, графитом, плагиоклазом (битовнит), скаполитом, кальцитом, глинистыми минералами, а так же с пиритом, гематитом и титанитом (Malisa, 2003; Oliver, 2006).

Возраст танзанитовой минерализации оценен примерно в 600 млн. лет (Naeser and Saul, 1974; Zancanella, 2004; Olivier, 2006; Feneurol et al, 2017). Оценённые значения давления и температуры образования танзанита приведены различные: P= 5-6 кбар и T=650±50 °C (Zancanella, 2004; Olivier, 2006), P = 5-6 кбар и T = 385-450°C (Malisa, et a 1986; Malisa, 1998; Feneurol 2012; Taylor et al., 2013), P = 2-4 кбар и T=420°C (Feneurol et al, 2017).

### **1.2.3. Гипотезы формирования танзанитовой минерализации**

Формирование танзанитовой минерализации относят к этапу ретроградного метаморфизма за счет изобарного охлаждения в условиях амфиболитовой фации метаморфизма, связанного с Восточно-Африканской орогией (600-450 млн. лет) и циркуляцией метасоматических гидротермальных флюидов вдоль разрывных структур, образовавшихся в результате хрупких деформаций, обогащенных V и Cr, которые были извлечены из пород-хозяев, а также цаворита (считается, он сформировался ранее, на этапе прогрессивного метаморфизма). (Malisa, 1998; Muhongo et al. 1999; Malisa, 2003; Olivier, 2006; Giuliani et al., 2008; Feneurol et al, 2017)

Источником ванадия считаются графитовые гнейсы (содержание V в пелитовых гнейсах достигает 3600 ppm), где он концентрируется в графите. Предполагается, что гнейсы образовались из первично осадочных пород (углистых сланцев) богатых органическим материалом, а также ванадием, хромом, ураном и алюминием (Malisa, 2003; Olivier, 2006; Giuliani et al., 2008). Формирование осадочных толщ происходило в неопротерозойское время (900 – 740 млн.лет назад) (Blasband et al., 2000) в прибрежно-морской обстановке, расположенной на краю кратонов Конго и Калахари в Мозамбикском океане, сформированном в результате рифтогенеза суперконтинента Родиния. Закрытие океана в результате субдукции сопровождалось развитием островодужного магматизма (около 850 – 700 млн.лет назад) (Abdelsalam and Stern, 1996; Blasband et al., 2000; Emmel et al., 2008), с последующей аккрецией и обдукцией вулканических дуг. В результате Восточно-Африканской орогении (700 – 500 млн. лет назад) породы подверглись интенсивным деформациям и метаморфическим изменениям (Olivier, 2006). Становление складчатой структуры Мозамбид сопровождалось внедрением гранитов, которым предшествовало образование крупных массивов анортозитов и более мелких — более основных пород — норитов, пироксенитов; подобные интрузии известны как в Кении, так и в Танзании

(«Региональная геотектоника», 1971). Тектоническую активность с внедрением более поздних магматических интрузий около 500-450 млн.лет назад, связывают с этапом посторогенного растяжения. (Oliver, 2006).

C.W. Naeser и J. M. Saul (1974), V. Zancanella предположили, что формирование танзанитовых жил связано с внедрением пегматитов третьего этапа деформации (около 600 млн. лет назад), и может быть отнесено к последней фазе деформаций, возникшей в сильно восстановительной среде, обогащенной V, Cr, Zn, Ti, Fe и P3Э (Zancanella, 2004). Танзанитовую минерализацию связывают с процессами гидротермального изменения и скарнирования между известково-силикатными будинами и окружающими их графитовыми гнейсами. (Malisa, 2003; Oliver, 2006; Feneyrol et al, 2017).

Согласно последним исследованиям J. Feneyrol et al (2013, 2017), в формировании танзанита и цаворита отводят ведущую роль реакции сульфатредукции (термическому восстановлению морского сульфата до сульфида), благодаря наличию ангидрита, карбоната и графита (образующегося из органического вещества), а именно прослоев мета-эвапоритов. На это, в том числе, указывает изотопный состав серы из пирита. Следует отметить, что термохимическое восстановление сульфата является основой для мобилизации хрома и ванадия (Giuliani et al, 2011).

#### **1.2.4. Минералогическая характеристика месторождения Мерелани-Хиллс**

Танзанитовая минерализация на месторождении Мерелани-Хиллс проявлена как в расположенных в графит-плагиоклазовых гнейсах будинах, подвергшихся скарнированию, представленных известково-силикатными породами, так и между ними, в так называемых «карманах» - зонах пониженного давления (Olivier, 2006). Поскольку формирование танзанита происходило в сложных тектонических условиях, кристаллы его довольно трещиноваты.

В известково-силикатных будинах танзанит ассоциирует с диопсидом, кварцем, анортитом, гроссуляром (цаворитом). Считается, что будинированный слой известково-силикатной породы изначально являлся кальцитовым мрамором, подвергшийся дегидратации, декарбонатизации и скарнированию (Olivier, 2006).

«Карманы» в основном сложены крупнозернистым кварцем, гроссуляром, цоизитом (преимущественно танзанитом), графитом, а также пиритом, кальцитом, альбитом и иногда присутствует диопсид. Именно с «карманами» связана



промышленная танзанитовая минерализация (Olivier, 2006). В этом же комплексе встречается турмалин (зелёный и желтый), кианит (синий), зеленый апатит, пренит, гётит, галлуазит, иллит, редко небольшие кристаллы берилла, сфалерита и актинолита (Zancanella, 2004; Oliver, 2006). Кварц – главный минерал в этих карманах достигает размера 50 см. в поперечнике, обычно бесцветный и прозрачный. Гроссуляр встречается в виде зёрен до 10 см. в диаметре, обладает о светло-до темно-зелёным цветом. Ванадий-содержащий зелёный гроссуляр - цаворит часто наблюдается в виде агрегатов с танзанитом, кварцем, кальцитом. Многочисленные трещины в гроссуляре заполнены кварцем и альбитом. Встречаются кристаллы цаворита, в центральных частях замещенные танзанитом (Olivier, 2006). Кристаллы танзанита могут достигать нескольких сантиметров в диаметре. Обычно он окружен кварцем и кальцитом. Пирит встречается в виде октаэдрических кристаллов (до 30 см в диаметре), часто окисленных до гётита и гематита. Танзанит в полостях, богатых графитом, очень часто высокого качества (Olivier, 2006).

Ниже приведена характеристика минералов, наиболее часто встречающихся совместно с цоизитом:

*Кварц* является одним из наиболее распространенных ассоциирующих с танзанитом минералов. Он слагает кварц–полевошпатовый пегматит неяснографической структуры, а также прожилки и будинированные жилы. В тонких выделениях кварц обычно содержит включения рутила, графита и сульфиды. Кроме того, кварц ассоциирует с альбитизированными минеральными агрегатами цаворита, танзанита и графита (Olivier, 2006). По данным (Olivier, 2006) кварц содержит флюидные включения, в которых отмечаются относительно высокие содержания ионов  $\text{Cl}^-$  (до 19,5 ppb),  $\text{Na}^+$  (до 13,0 ppb),  $\text{NH}_4^+$  (до 19,7 ppb)  $\text{K}^+$  (до 13,0 ppb)  $\text{Mg}^{2+}$  (до 3,7 ppb), а также  $\text{Li}$  (до 0,9 ppb) и значительно меньше  $\text{Ca}^{2+}$  (до 1 ppb) (Приложение 1).

*Плагиоклаз* широко распространен в ассоциации с цоизитом. Он образует зернистые, таблитчатые, а также сахаровидные агрегаты. В основном он представлен двумя крайними членами ряда плагиоклазов – альбитом и анортитом. Местами альбит сильно преобразован под воздействием гидротермальных изменений, при этом измененные участки имеют молочно-белый, желтоватый цвет, а иногда покрыты вторичной зеленоватой коркой (Миронов, 2010)

*Гроссуляр* представлен в виде зернистой массы, реже образует желто-зеленые иногда довольно крупные кристаллы (приблизительно 2 см в диаметре), которые обычно содержат мелкие включения графита. Гроссуляр светло-зеленого цвета, как

правило, ассоциирует с кварцем и графитом, а интенсивно-зеленый – с танзанитом. В таком гроссуляре (цаворите) отмечено присутствие  $\text{TiO}_2$  до 0,5 вес%, и  $\text{V}_2\text{O}_3$  до 1,77 вес% -  $\text{Ca}_{2,92}(\text{Al}_{1,89}\text{Ti}_{0,02}\text{V}_{0,11})_{2,02}(\text{SiO}_4)_3$  (Миронов, 2010).

По данным (Olivier, 2006) (Приложение 1) в цаворите и танзаните во флюидных включениях отмечены высокие содержания  $\text{HCO}_3^-$  (до 39 ppb, и до 20 ppb соответственно),  $\text{Cl}^-$  (до 11 ppb, и до 42 ppb соответственно),  $\text{Ca}^{2+}$  (до 158 ppb, и до 108 ppb соответственно). Для танзанита также зафиксированы высокие содержание  $\text{F}^-$  (до 51 ppb),  $\text{NH}_4^+$  (до 20 ppb),  $\text{Na}^+$  (до 35 ppb),  $\text{Li}^+$  (до 1,4 ppb).

*Графит* присутствует в гнейсе в виде листоватых и чешуйчатых агрегатов, а также часто образует сплошные массы. Пластинки графита имеют неправильные формы, размер их варьирует в пределах от 0,3 – 6,0 мм в диаметре. Он часто встречается в виде включений во всех минералах ассоциации.

*Титанит* образует мелкие кристаллы оранжево-коричневого цвета. Ассоциирует с гроссуляром, кварцем и графитом.

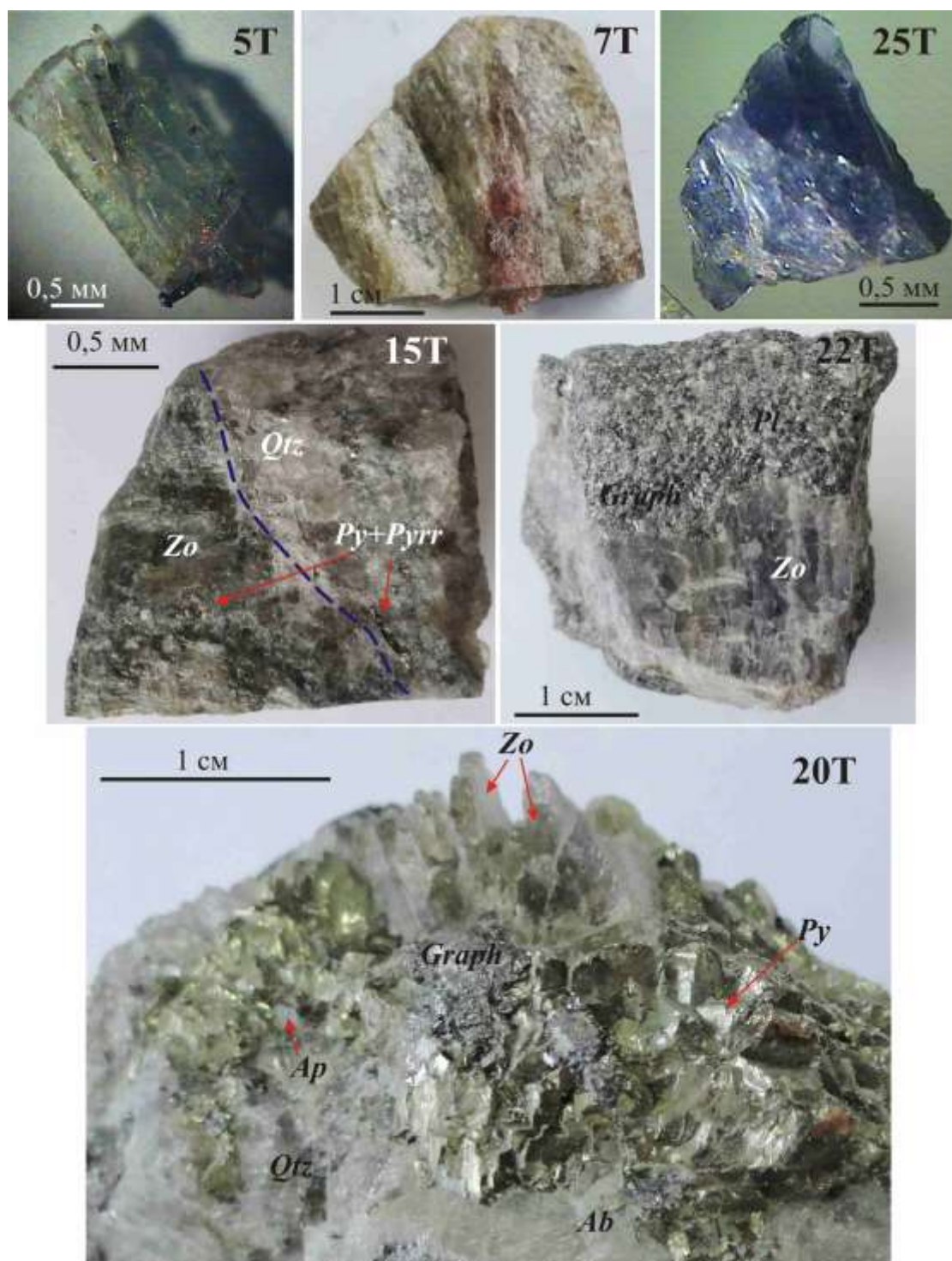
*Диопсид* образует зернистые агрегаты, в которых он наблюдается в виде короткопризматических кристаллов размером до 4 мм зеленого цвета.

*Пирит* встречается в сплошных плотных массах и зернистых скоплениях в ассоциации с гроссуляром, кварцем, танзанитом, графитом, титанитом.

*Кальцит* обычно наблюдается в виде сплошных зернистых масс, прожилков, и гнезд. В «карманах» кальцит часто встречается в виде крупных полупрозрачных кристаллов (Olivier, 2006).

## Глава 2. Описание исследуемых образцов

Исследуемые образцы цоизита (рис.7) представлены разноокрашенными разновидностями – голубой, зелёной, жёлтой, розовой, серой, бесцветной.



**Рисунок 7.** Фотографии исследуемых образцов разноокрашенного цоизита и ассоциирующих с ним минералов (фото автора). Условные обозначения: Ab – альбит, Ap – апатит, Graph - графит, Pl - плагиоклаз, Py - пирит, Pyrr - пирротин, Qtz - кварц, Zo – цоизит.

В изученных образцах цоизит из месторождения Мерелани-Хиллс представлен кристаллами, размер которых не превышает 2-5 см, и образующим совместно с бесцветным кварцем, пиритом, титанитом и графитом средне- и мелкокристаллический агрегат.

*Образец 5T:* представлен цоизитом зелёного и голубого цвета.

*Образец 7T:* зональный цоизит, от периферии к центру окраска сменяется с жёлтой на розовую.

*Образец 25T:* цоизит голубого, пурпурно-голубого цвета.

*Образец 15T:* цоизит неоднородно окрашенный – внутренняя часть серо-желтая, внешняя голубовато-серая, в ассоциации с кварцем, графитом с тонкими секущими прожилками сульфидов (пирит, пирротин).

*Образец 22T:* цоизит неоднородно окрашенный – от серовато-жёлтого до серо-голубого цвета в ассоциации с мелкозернистой массой графита, плагиоклаза и кварца.

*Образец 20T:* цоизит неоднородно окрашенный – от бесцветного до пурпурно-голубого, светло-жёлтого цвета ассоциирует с кварцем, альбитом, зеленовато-голубым апатитом, пиритом в виде массивных сливных выделений, а также графитом и титанитом.

Образцы цоизита: 5T (зелёный, голубой), 7T (жёлтый, розовый), 25T (голубой), были исследованы методом рентгеноструктурного анализа на монокристалльном дифрактометре Bruker Apex II оснащенного плоским детектором отраженных рентгеновских лучей типа CCD ( $\text{MoK}\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) в ресурсном центре «Рентгендифракционные методы исследования» СПбГУ, аналитик А.А. Золотарёв млад.. Параметры элементарной ячейки  $a = 16,119\text{-}16,224 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,530\text{-}5,5614 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,031\text{-}10,0533 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $V = 894,2\text{-}907,1 \text{ \AA}^3$  определены и уточнены методом наименьших квадратов. Структура была решена прямыми методами, и установлено, что исследуемые образцы действительно являются цоизитами (имеют ромбическую сингонию), а не клиноцоизитами. Элементарная ячейка P (примитивная). Так же было установлено, что в розовом цоизите (7T) на позиции Ca, присутствуют элементы тяжелее Ca (по результатам микронзондовых исследований La и Ce, см. пункт 3.1,

таблица 2). Основные кристаллографические данные и параметры уточнения представлены в таблице (Приложение 2).

Образцы при раскалывании характеризуются резким запахом сероводорода («тухлых яиц»). Эта характерная особенность неоднократно была замечена другими исследователями (Malisa 1986; Malisa 2003b; Olivier, 2006; Taylor et al, 2013).

## Глава 3. Методы исследования и результаты

### 3.1. Сканирующая электронная микроскопия (SEM)

**Методика исследования.** Для изучения состава исследуемых цоизитов и ассоциирующих с ним минералов были изготовлены плоско-полированные пластинки (8) и шайбы (5). Исследование состава образцов проводилось в Научном Парке СПбГУ, РЦ «Геомодель», аналитики Н.С. Власенко, В.В. Шиловских, на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S3400N с энергодисперсионным спектрометром Oxford X Max-20. Условия анализа: ускоряющее напряжение 20кВ, ток 1,5 нА, экспозиция на точку 30 сек. В качестве стандартов использовались аттестованные природные и синтетические материалы. И в центре изотопных исследований ФГБУ ВСЕГЕИ им А.П. Карпинского, аналитик А.В. Антонов, на сканирующем электронном микроскопе CamScan MX2500, оборудованным энерго-дисперсионным спектрометром Link Pentafet (Oxford Instruments, Si(Li) детектор с площадью 10мм<sup>2</sup> и разрешительной способностью 138 eV (на MnKa)). Перед проведением исследования поверхность полированных образцов напылялась углеродом. Условия проведения микроанализа: ускоряющее напряжение - 20 kV, рабочее расстояние - 35 мм, величина тока зонда (на цилиндре Фарадея) - 0.5 нА, механизм коррекции матричных эффектов - ХРР (программный пакет INCA Energy), время накопления спектров - 70 сек (без учета мертвого времени). В качестве стандартов использовались аттестованные природные и синтетические материалы (коллекция микрозондовой лаборатории музея естественной истории, г. Лондон).

**Результаты микрозондовых исследований.** Результаты исследования состава разноокрашенных цоизитов представлены в таблицах 1, 2, 3.

**Таблица 1.** Химический состав разноокрашенных (бесцветный, зелёный, голубой) цоизитов из месторождения Мерелани-Хиллс, вес. %.

Образец	Бесцветный цоизит	Зелёный цоизит			Голубой цоизит			
	20Т	5Т			22Т			
Точка анализа	156	138	139	140	143	395	396	397
Компоненты (вес.%)								
MgO	-	-	-	-	-	-	-	0,18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33,65	33,79	33,09	33,15	33,57	33,54	33,20	33,56
SiO <sub>2</sub>	39,82	39,89	40,67	39,51	39,04	39,75	39,86	39,49
CaO	24,66	24,79	25,44	25,02	25,02	24,89	24,84	24,59
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	0,43	-	-	0,35	0,41
H <sub>2</sub> O*	1,88	1,99	2,03	1,97	1,95	1,99	1,99	1,97
Сумма	100,01	100,47	101,23	100,08	99,58	100,16	100,23	100,02
<i>Формула рассчитана на 3 атома Si</i>								
Ca	1,991	1,997	2,010	2,035	2,060	2,012	2,003	2,001
ΣА	1,991	1,997	2,010	2,035	2,060	2,012	2,003	2,001
Mg	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,020
Al	2,988	2,995	2,877	2,966	3,040	2,983	2,945	3,004
V	0,000	0,000	0,000	0,026	0,000	0,000	0,021	0,025
ΣМ	2,988	2,995	2,877	2,993	3,040	2,983	2,966	3,049
Si	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000
ОН	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Сумма	8,978	8,992	8,887	9,028	9,100	8,995	8,969	9,050

*Примечание к таблице 1:* \* H<sub>2</sub>O, рассчитанная при условии ОН=1; ΣА - сумма катионов в позиции А; ΣМ - сумма катионов в позиции М. Значения компонентов приведено в весовых процентах. "-" - значение ниже предела обнаружения.

**Таблица 2.** Средний химический состав различных зон розового и жёлтого цоизита (обр.7Т) из месторождения Мерелани-Хиллс, вес.%.

Образец	7Т								
	Розовый цоизит						Желтый цоизит		
	Центральная часть		Периферия	"Обогащенные" участки			1	2	
Участок	C1	C2	P1	"E-zones"					
	X(1)	X(3)	±BX	X(1)	X(2)	±BX	X(2)	±BX	X(1)
Компоненты (вес.%)									
MgO	0,35	0,54	0,09	0,65	1,17	0,24	-	-	0,16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33,67	32,60	0,28	32,40	29,59	0,92	34,09	0,13	33,47
SiO <sub>2</sub>	40,31	39,17	0,48	38,73	37,83	1,88	39,55	0,45	39,71
CaO	24,46	23,52	0,40	22,90	22,00	1,06	24,71	0,44	24,76
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	1,26	0,16	-	-	-
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	1,08	0,40	1,68	2,56	0,25	-	-	-
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	1,28	0,44	2,19	3,04	0,05	-	-	-
H <sub>2</sub> O*	2,01	1,96		1,94	1,89		1,98		1,98
Сумма	100,81	100,14		100,50	99,34		100,31		100,08
Формула рассчитана на 3 атома Si									
Ca	1,950	1,930		1,901	1,869		2,008		2,005
La	0,000	0,031		0,048	0,075		0,000		0,000
Ce	0,000	0,036		0,062	0,088		0,000		0,000
ΣA	1,950	1,996		2,011	2,032		2,008		2,005
Mg	0,039	0,062		0,074	0,139		0,000		0,018
Al	2,953	2,942		2,958	2,765		3,047		2,980
V	0,000	0,000		0,000	0,080		0,000		0,000
ΣM	2,992	3,004		3,033	2,984		3,047		2,998
Si	3,000	3,000		3,000	3,000		3,000		3,000
ОН	1	1		1	1		1		1,000
Сумма	8,942	9,000		9,044	9,016		9,055		9,003

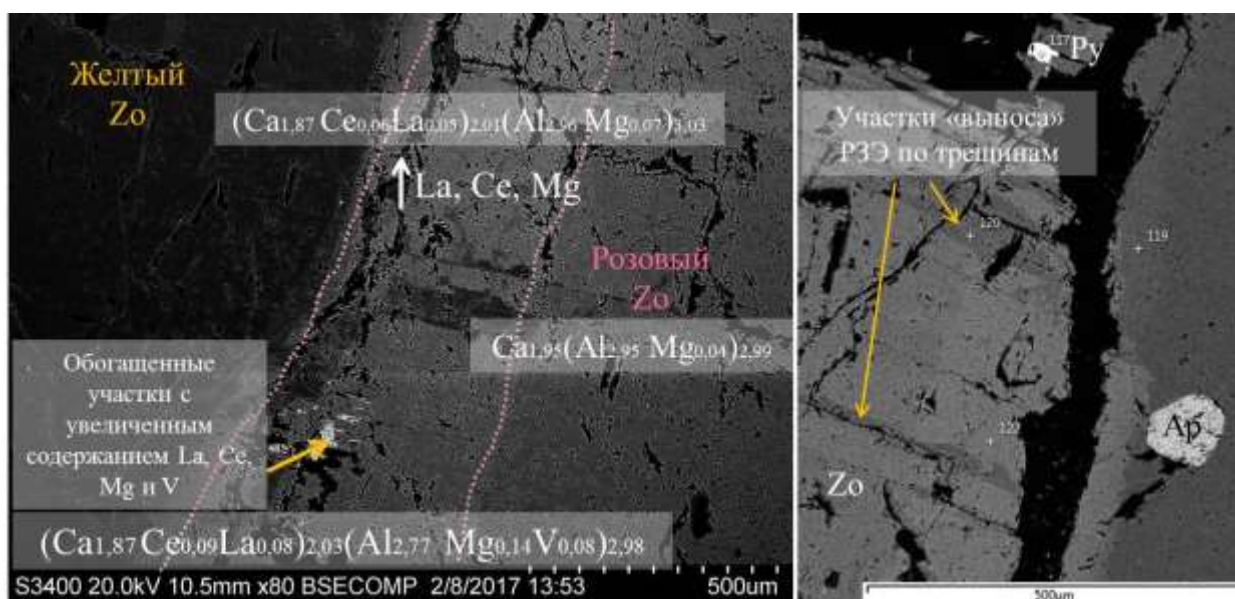
*Примечание к таблице 2:* \* H<sub>2</sub>O, рассчитанная при условии ОН=1; ΣA - сумма катионов в позиции А; ΣM - сумма катионов в позиции М. Значения компонентов приведено в весовых процентах. X(n) - количество анализов, BX- среднеквадратичное отклонение, "-" - значение ниже предела обнаружения.

Образцы анализируемых разноокрашенных цоизитов (зелёной, голубой, розовой, жёлтой, бесцветной), в целом, характеризуются постоянством состава главных компонентов. В голубом и зелёном цоизите (обр. 5Т, 22Т) отмечается небольшая примесь ванадия (V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 0,4 вес.%). В розовом и жёлтом цоизите характерна примесь Mg (средние содержания MgO 0,4 вес.%) (обр.7Т).

Для образца зонального цоизита 7Т (розовая центральная часть и жёлтая периферия) в обратно-отражённых электронах проявляются различия



разноокрашенных зон по составу и общая пространственная неоднородность образца (рис.8). Розовый цоизит, по сравнению с жёлтым, содержит большее количество Mg (средние значения MgO 0,3-0,5 вес%), а также легкие редкоземельные элементы ( $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  средн. 1,1-1,2 вес%), при этом, на границе с желтым цоизитом наблюдается зона увеличения содержания этих элементов (MgO до 0,65 вес.%,  $\text{La}_2\text{O}_3$  до 1,7 и  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  до 2,2 вес.%). В целом, наблюдается пространственная неоднородность розового цоизита, проявленная локальными участками или вдоль трещин. Локальные участки либо более обогащены MgO до 1,2 вес.%,  $\text{La}_2\text{O}_3$  до 2,5 вес.%,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  до 3,0 вес.%, а также  $\text{V}_2\text{O}_5$  до 1,3 вес.%, либо представлены цоизитом, не содержащим примеси РЗЭ и V. Такие участки «выноса» можно наблюдать вдоль трещин.



**Рисунок 8.** Зональность розового и жёлтого цоизита (обр.7Т) по изменению содержания La, Ce, Mg, V (BSE). Условные обозначения: Ap – апатит, Py – пирит; Zo – цоизит.

Особого внимания заслуживают данные, полученные при изучении образца 15Т (табл.3).

По формам выделения можно выделить две генерации цоизита (рис.9):

1 – цоизит с зоной увеличения содержания V по периферии. В самых крайних частях растёт содержание Mg и РЗЭ (La, Ce).

Выявлена зональность цоизита, представленная зоной резкого обогащения блоков цоизита по периферии ванадием ( $\text{V}_2\text{O}_5$  до 4,11 вес%), лёгкими РЗЭ ( $\text{La}_2\text{O}_3$  до 2,19 вес%,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  до 2,06 вес%), а также магнием (MgO до 1,37 вес%). При этом

необходимо отметить, что, приведенные в опубликованных источниках содержания  $V_2O_3$  в танзанитах не превышают 0,40 вес% (Vocchio et al, 2012; Harris et al, 2014).

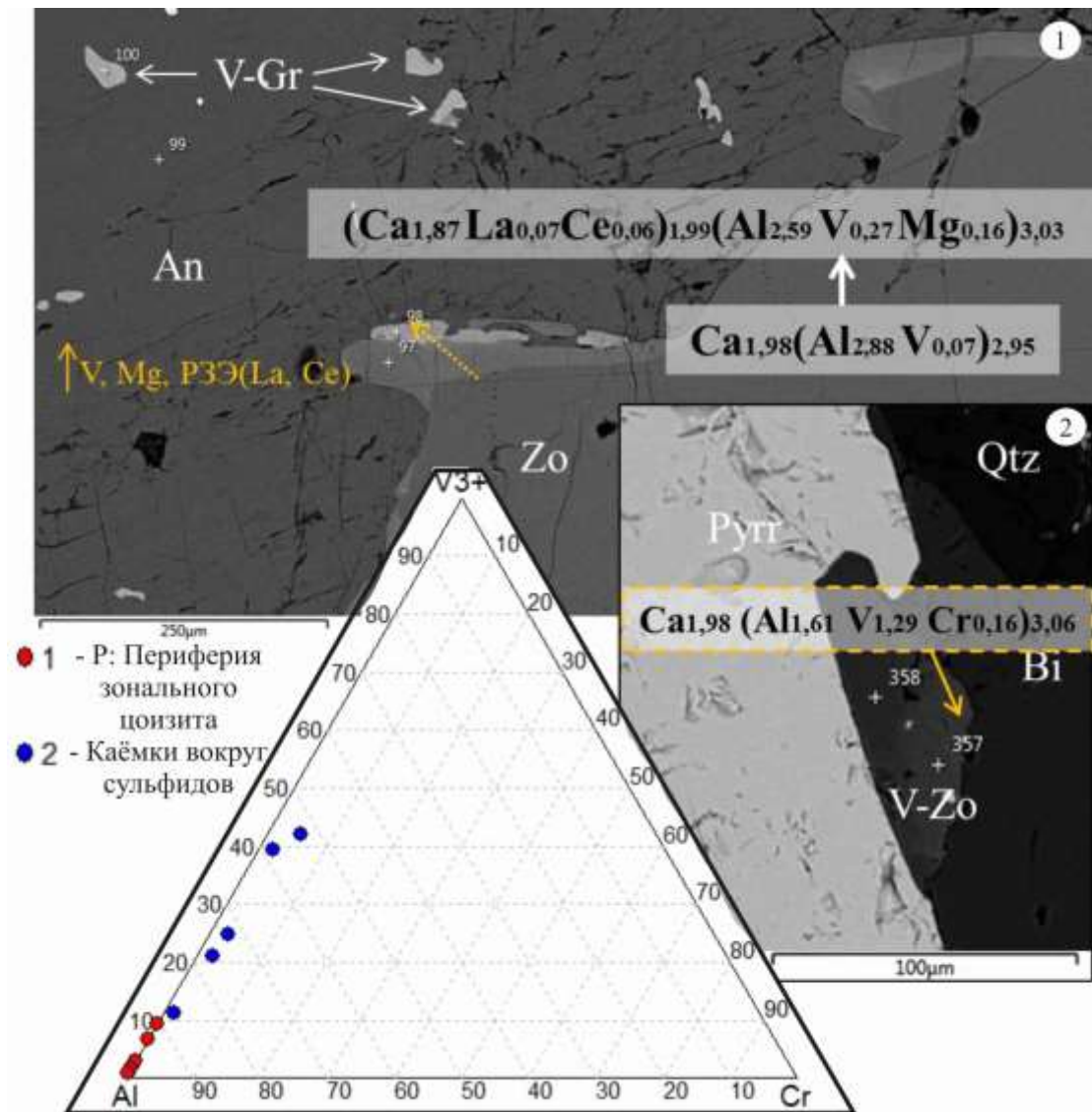
2 – каёмки (ширина до 30-40 мкм) вокруг сульфидов с повышенным содержанием V(!), Cr, Fe. Содержания  $V_2O_3$  в нём достигают 19,7 вес.%,  $Cr_2O_3$  до 2,4 вес.%, FeO до 0,7 вес.%. Предположительно, каёмки представлены ванадиевым аналогом клиноцоизита – мухинитом (результаты рамановской спектроскопии, представлены в Приложении 3).

Мухинит – редкий минерал, который впервые найден в 1968 г. на Ташелгинском Fe(-Co) месторождении близ устья р.Ташелга (Горная Шория, Кемеровская обл., Западная Сибирь) в мраморах. Также обнаружен как минерал поздней стадии в гранат-содержащих метаморфических породах (Кузнецк, Казахстан) ([www.mindat.org](http://www.mindat.org)). Ассоциирует с голдманитом, мусковитом, пиритом, пирротинном, сфалеритом, галенитом. Зарегистрирован IMA в 1968 г. (IMA1968-035); описан Шепель А.Б., Карпенко М.В. (1969).

**Таблица 3.** Средний химический состав различных зон цоизита (обр.15Т), ассоциирующего с плагиоклазом (анортит, битовнит) и составы каёмки с высоким содержанием ванадия вокруг сульфидов из месторождения Мерелани-Хиллс, вес. %.

Образец	15Т										
	Цоизит		Цоизит				Каёмки вокруг сульфидов				
	Центральная часть		Периферия		Периферия		Точка анализа				
Участок	C1		P1		P2		341	358	373	Spec2	357
Компоненты (вес.%)	X(4)	±BX	X(5)	±BX	X(3)	±BX					
MgO	-		-		0,98	0,45	-	-	-	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33,59	0,27	32,78	0,68	29,61	2,70	28,26	28,99	24,86	19,16	16,85
SiO <sub>2</sub>	39,63	0,75	39,06	0,43	38,83	1,41	38,13	38,87	38,24	37,29	36,92
CaO	24,99	0,40	24,73	0,43	22,74	1,59	23,32	23,98	23,47	22,54	22,70
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-		1,90	0,54	3,26	2,06	6,64	5,56	10,06	16,96	19,74
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-		-		-		-	0,82	1,23	2,09	2,41
MnO	-		-		-		-	-	-	0,24	-
FeO	-		-		-		-	0,76	0,73	0,21	-
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-		-		2,14	0,07	-	-	-	-	-
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-		-		2,33	0,39	-	-	-	-	-
H <sub>2</sub> O*	2,07		2,22		1,85		2,00	2,25	2,03	2,29	2,06
Сумма	100,28		99,68		99,69		98,35	101,22	100,62	100,78	100,68
<i>Формула рассчитана на 3 атома Si</i>											
Ca	2,027		2,035		2,047		1,965	1,983	1,973	1,977	1,976
Mn	0,000		0,000		0,000		0,000	0,000	0,000	0,021	0,000
Fe	0,000		0,000		0,000		0,000	0,049	0,048	0,015	0,000
La	0,000		0,000		0,061		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ce	0,000		0,000		0,066		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
ΣA	2,027		2,035		2,174		1,965	2,032	2,021	2,013	1,976
Mg	0,000		0,000		0,113		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Al	2,997		2,967		2,696		2,620	2,637	2,298	2,209	1,614
V	0,000		0,055		0,055		0,419	0,344	0,633	0,759	1,286
Cr	0,000		0,000		0,000		0,000	0,050	0,076	0,091	0,155
ΣM	2,997		3,022		2,864		3,039	3,031	3,007	3,059	3,055
Si	3,000		3,000		3,000		3,000	3,000	3,000	3,000	3,000
OH	1,045		1,136		0,955		1,048	1,157	1,064	1,106	1,117
Сумма	9,069		9,193		8,994		9,052	9,220	9,093	9,178	9,148

*Примечание к таблице 3:* \* H<sub>2</sub>O, рассчитанная с учётом зарядов; ΣA - сумма катионов в позиции А; ΣM - сумма катионов в позиции М. Значения компонентов приведено в весовых процентах. X(n) - количество анализов, BX- среднеквадратичное отклонение, "-" - значение ниже предела обнаружения.



**Рисунок 9.** Характеристика зонального цоизита и каёмок с высоким содержанием ванадия вокруг сульфидов из месторождения Мерелани-Хиллс: BSE изображения зонального цоизита (1) и каёмок (2) (обр.15Т) (электронный микроскоп Hitachi S-3400N, РЦ «Геомодель»). Условные обозначения: An – анортит, Bi -битовнит, Pyn – пирротин, Pyn – пирротин, Qtz - кварц, Zo – цоизит, V-Gr - гроссуляр с высоким содержанием ванадия, V-Zo – клиноцоизит с высоким содержанием ванадия (каёмки). Тройная диаграмма в координатах  $Al^{3+}-V^{3+}-Cr^{3+}$  состава периферии зонального цоизита и каёмок вокруг сульфидов в позиции М.

Кроме того, условно выделено несколько *генераций гроссуляра*, с содержаниями ванадия, превышающими ранее опубликованные для данного месторождения (табл.4).

**Таблица 4.** Средние химические составы гранатов ассоциирующих с цоизитом (вес%), месторождение Мерелани-Хиллс, обр.15Т.

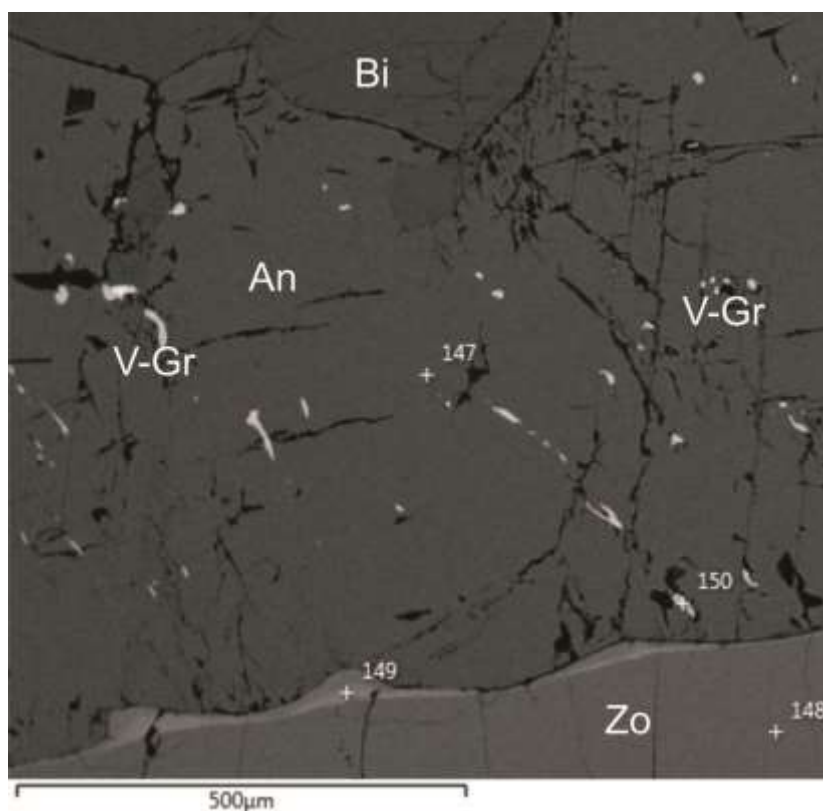
Компоненты (вес.%)	Зерна в краевой части V- содержащего цоизита		Мелкие зерна анортите		Гранат вокруг сульфидов	
	1		2		3	
	X(3)	±бX	X(4)	±бX	X(8)	±бX
MgO	0,44	0,13	0,42	0,04	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,35	5,09	10,22	1,45	6,10	1,46
SiO <sub>2</sub>	38,59	1,81	37,70	0,28	37,12	0,53
CaO	35,47	1,63	34,23	0,36	33,08	0,80
TiO <sub>2</sub>	0,41	0,37	-	-	0,14	0,16
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,71	5,71	15,21	2,30	19,87	1,90
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,17	0,30	1,29	0,20	1,86	0,48
MnO	0,25	0,44	0,67	0,17	1,69	0,82
FeO	-	-	-	-	0,25	0,18
Сумма	99,39	3,23	99,75	1,09	100,07	0,39
<i>Формула рассчитана на 12 атомов O</i>						
Mg <sup>2+</sup>	0,051	0,012	0,050	0,005	0,000	0,000
Ca	2,931	0,064	2,911	0,005	2,867	0,060
Mn	0,017	0,027	0,045	0,011	0,116	0,056
Fe <sup>2+</sup>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,017	0,012
ΣX	2,998	0,104	3,007	0,021	2,999	0,129
VI Al <sup>3+</sup>	1,577	0,398	0,956	0,136	0,580	0,136
V <sup>3+</sup>	0,415	0,377	0,968	0,147	1,289	0,136
Cr <sup>3+</sup>	0,011	0,018	0,081	0,013	0,119	0,032
ΣY	2,002	0,793	2,005	0,296	1,989	0,304
Si	2,976	0,022	2,993	0,006	3,002	0,015
Ti <sup>4+</sup>	0,024	0,044	0,000	0,000	0,006	0,009
IV AL	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
ΣZ	3,000	0,066	2,993	0,006	3,009	0,024
Сумма	7,999	0,023	8,005	0,006	7,997	0,008
<i>Миналы (мол%)</i>						
<b>Pyr</b>	Mg <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub>	1,7	1,7	0,0		
<b>Alm</b>	Fe <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub>	0,0	0,0	0,6		
<b>Spess</b>	Mn <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub>	0,6	1,5	3,9		
<b>And</b>	Ca <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> Si <sub>3</sub>	0,0	0,0	0,0		
<b>Uvt</b>	Ca <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> Si <sub>3</sub>	0,6	4,1	6,0		
<b>Gold</b>	Ca <sub>3</sub> V <sub>2</sub> Si <sub>3</sub>	20,8	48,3	64,8		
<b>Gross</b>	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub>	75,6	44,5	24,5		
	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub>	0,8	0,0	0,2		
	Сумма	100,0	100,0	100,0		

*Примечание к таблице 4:* ΣX - сумма катионов в позиции X; ΣY - сумма катионов в позиции Y; ΣZ - сумма катионов в позиции Z. Значения компонентов приведено в весовых процентах. X(n) -

количество анализов, БХ- среднеквадратичное отклонение, "-" - значение ниже предела обнаружения. Prg – пироп, Alm- альмандин, Spess – спессартин, And – андрадит, Uvt – уваровит, Gold – голдманит, Gross – гроссуляр.

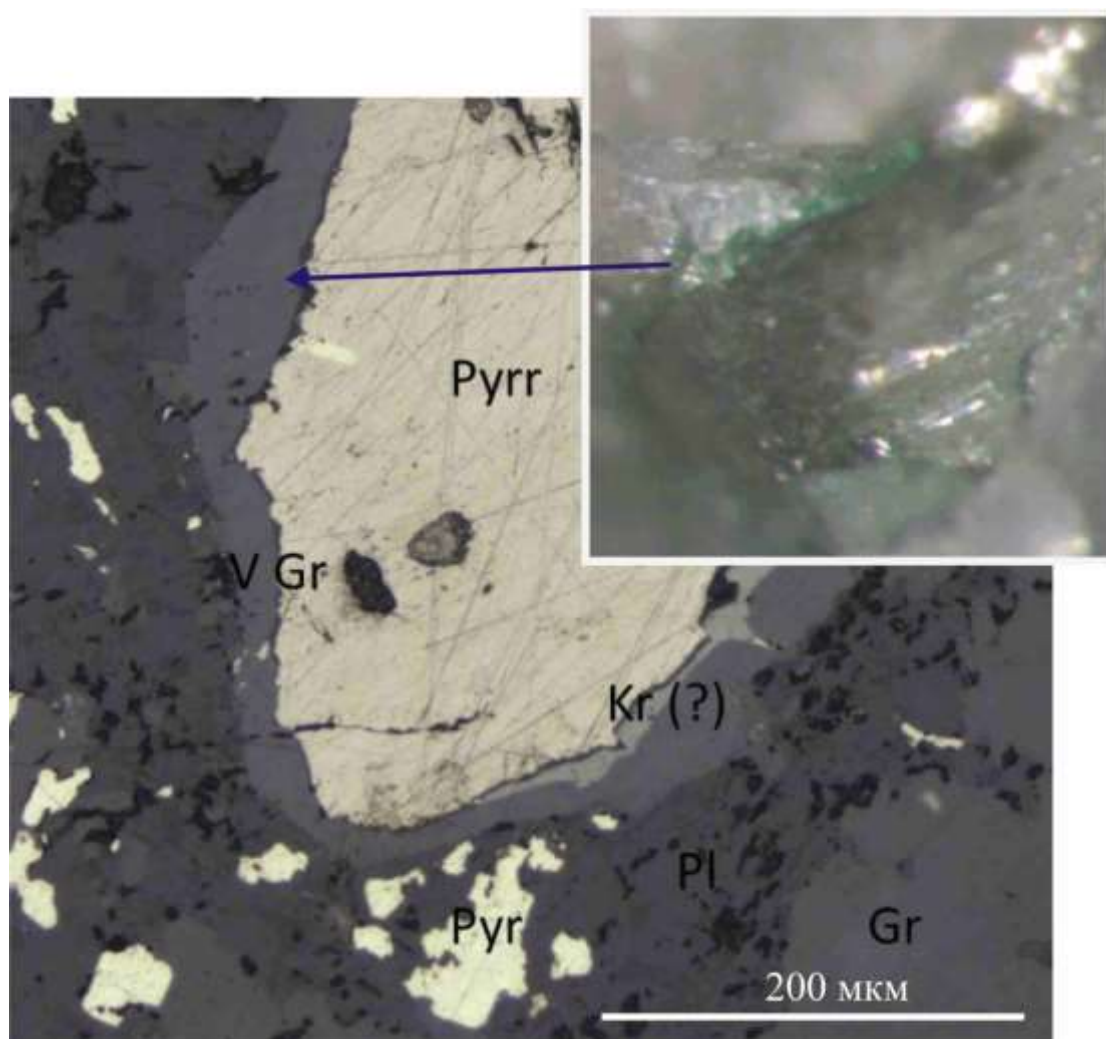
1) В периферийной зоне блоков цоизита идентифицированы включения зерен гроссуляра (размером до 100 мкм), содержание  $V_2O_3$  в которых варьирует от 2,8 до 13,3 вес%. - усреднённая формула:  $(Ca_{2,931}Mg_{0,051}Mn_{0,017})_{2,998}(V_{0,415}Al_{1,577}Cr_{0,011})_{2,002}(Si_{2,976}Ti_{0,024})_{3,000}O_{12}$ .

2) В анортите, окружающем цоизит, (№Пл94-96) установлена мельчайшая вкрапленность (размер зерен около 5-15 мкм) ванадийсодержащего гроссуляра, с содержанием  $V_2O_3$  от 12,8 до 18,2 вес% и незначительной примесью Cr ( $Cr_2O_3$  до 1,6 вес%) и Mn (MnO до 0,9 вес%) (рис.10) - усреднённая формула:  $(Ca_{2,911}Mg_{0,050}Mn_{0,045})_{3,007}(V_{0,968}Al_{0,956}Cr_{0,081})_{2,005}Si_{2,993}O_{12}$ .



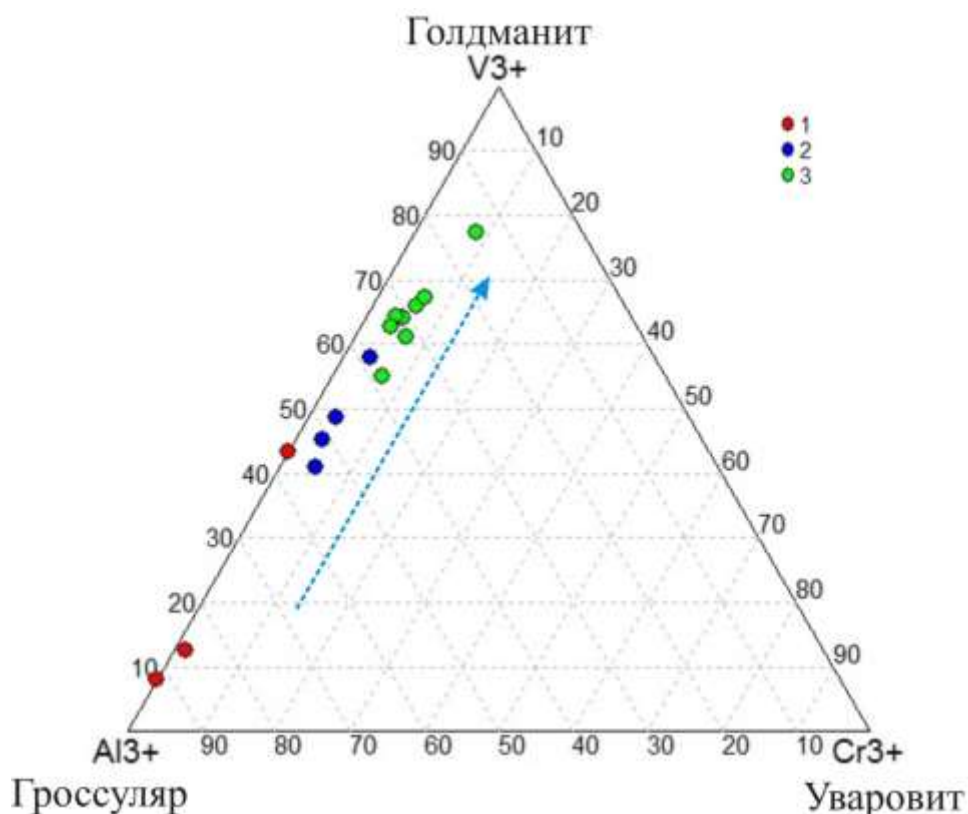
**Рисунок 10.** Мельчайшая вкрапленность (единицы мкм) ванадийсодержащего гроссуляра в анортите, окружающем цоизит (обр.15Т). (BSE). Условные обозначения: An – анортит, Bi – битовнит, Zo – цоизит, V-Gr - гроссуляр с высоким содержанием ванадия.

3) Вокруг сульфидов обнаружены каемки ванадиевого граната (результаты рамановской спектроскопии представлены в Приложении 3) и, предположительно, карелианита –  $(V_{1,7}Cr_{0,3})_2O_3$ . (рис.11). В гранате установлены содержания  $V_2O_3$  от 15,3 до 23,8 вес%, также Cr (до 2,5 вес%  $Cr_2O_3$ ), Mn (до 1,6 вес%  $MnO$ ), примеси Ti (до 0,4 вес%  $TiO_2$ ) и Fe (до 0,3 вес%  $FeO$ ), увеличение содержания которых наблюдается в направлении от сульфидов к краевым частям –  $(Ca_{2,867}Mn_{0,116}Fe_{0,017})_{2,999}(V_{1,289}Al_{0,580}Cr_{0,119}Ti_{0,006})_{1,989}Si_{3,002}O_{12}$ .



**Рисунок 11.** Выделения зелёного гроссуляра с высоким содержанием ванадия и карелианита (?) вокруг пирротина. Фото в отраженном свете. Условные обозначения: Gr – гроссуляр; V Gr – гроссуляр с высоким содержанием ванадия; Kr– карелианит (?); Pl – плагиоклаз; Pyr – пирит; Pyrr – пирротин.

На рисунке 12 хорошо видна тенденция в увеличении содержания ванадия и хрома в гроссуляре от первой генерации к третьей.



**Рисунок 12.** Тройная диаграмма состава гранатов, ассоциирующих с цоизитом из графитовых гнейсов (обр.15Т) месторождения Мерелани-Хиллс. Условные обозначения: 1 - зёрна граната в краевой части V-содержащего цоизита; 2 - мелкие зёрна граната в анортите; 3 – каёмки граната вокруг сульфидов.

По опубликованным данным для ювелирных цаворитов Мерелани-Хиллс (Olivier, 2006; Harris et al, 2014) среднее содержание  $V_2O_3$  составляет 0,2-0,5 вес%, а для цаворитов из области Лелатема не превышают 1,5 вес% (Feneurol et al, 2013). При этом, гроссуляр-голдманитовый ряд прослежен до значений 71,8 мол.% голдманита. Наряду с увеличением содержания ванадия отмечаются более высокие концентрации таких элементов как хром ( $Cr_2O_3$  до 1,93 вес%), марганец (MnO до 1,81 мас.%) и железо ( $Fe_2O_3$  1,25-3,25 вес%) (Giuliani et al, 2014).

*Другие идентифицированные минералы.*

В образце 15Т вокруг анортита идентифицирован битовнит (№Пл71-84), в котором содержатся зёрна гроссуляра с небольшой примесью ванадия (как для периферийной зоны «блочного» цоизита), обломки самого цоизита, а также зёрна гроссуляра с небольшой примесью Mn (1,2-3,7 вес% MnO) - усреднённая формула:



$(\text{Ca}_{2,831}\text{Mn}_{0,154})_{2,985}\text{Al}_{2,022}(\text{Si}_{2,963}\text{Al}_{0,037})_{3,000}\text{O}_{12}$ . Сульфиды представлены в основном пирротином и пиритом. Также в небольших количествах идентифицированы халькопирит, пентландит, сфалерит, галенит, алабандит ( $\text{MnS}$ ). В качестве примесей в сульфидах присутствуют Mn, Fe, Ni, V, Cd, в галените Se (до 10 вес%). Цоизит (обр. 15Т, 22Т) ассоциирует с графитом, диоксидом, титанитом, в котором может содержаться до 2% примеси  $\text{V}_2\text{O}_3 - \text{Ca}_{1,012}\text{Ti}_{0,805}\text{Al}_{0,158}\text{V}_{0,052}\text{Si}_{1,032}\text{O}_5$ , а также цирконом, скаполитом (мейонит) –  $(\text{Ca}_{3,284}\text{Na}_{0,735})\text{Al}_{5,218}\text{Si}_{6,782}\text{O}_{24}\text{CO}_3$ . В образце 22Т в титаните присутствует примесь фтора 1,2-1,8 вес% –  $\text{Ca}_{0,961}(\text{Ti}_{0,814}\text{Al}_{0,188})_{1,002}\text{Si}_1(\text{O}_{4,797}\text{F}_{0,147})_{4,944}$ . Цоизит (15Т, 22Т, 20Т, 7Т) ассоциирует с F-апатитом (содержание фтора от 3 до 4 вес%) –  $\text{Ca}_{4,989}(\text{PO}_4)_3(\text{F}_{0,965}\text{OH}_{0,037})_{1,002}$ ,

Кальцит обычно наблюдается в виде сплошных зернистых масс, прожилков, и гнезд. В кальците наблюдается примесь Mg (MgO до 0,4 вес%), Fe (FeO до 0,9 вес%) и Mn (MnO до 10,7 вес%). В трещинах наблюдаются выделения родохрозита, содержащего незначительные примеси Fe (FeO до 1,7 вес%) и Ca (CaO до 0,7 вес%) (Обр. 15Т, 5Т, 7Т).

В образце 20Т в ассоциации с цоизитом идентифицирован альбит –  $(\text{Na}_{0,941}\text{Ca}_{0,026})_{0,967}(\text{Al}_{1,043}\text{Si}_{2,991})_{4,034}\text{O}_8$ .

**Обсуждение результатов.** Полученные результаты изучения состава цоизита позволяют предположить, что формирование минерализации происходило в несколько этапов с наибольшим обогащением V, а также Cr, Fe, Ti, Mn, Mg, La, Ce на поздних стадиях кристаллизации. При этом железо, хром, титан, марганец и магний являются сопутствующими ванадию элементами, а с железом он имеет тесную геохимическую связь («Ванадий»; 1973). С одной стороны, присутствие в системе фтора (F-апатит; титанит, с содержанием F до 1,2-1,8 вес%), а также La и Ce может свидетельствовать о влиянии кислых постмагматических растворов обогащенных F, а также лёгкими РЗЭ. При этом склонность к образованию галогенидов способствует миграции V, Fe, Ti, в скарновом процессе («Ванадий»; 1973). С другой стороны, источником лёгких редкоземельных элементов, а также ванадия могли являться первично осадочные глинистые породы, резко обогащенные органикой («Геохимия...»; 1964). Одним из условий способствующих накоплению ванадия может являться выщелачивание из вмещающих пород, при этом вторичные минералы получают более обогащенными V, Ti, Mn («Ванадий»; 1973).

### 3.2. Рамановская спектроскопия. Изучение включений

*Изученность флюидных включений в цоизите из месторождения Мерелани-Хиллс.* Результаты изучения флюидных включений в цоизите из месторождения Мерелани-Хиллс приведены в работах Е. Малиса (Malisa et al, 1986), Б. Оливера (Oliver, 2006), Д. Тейлора (Taylor et al, 2013). Однако полученные ранее данные требуют некоторого уточнения и дополнения. В работе Е. Малиса (1986) в цоизите отмечено высокое содержание сероводорода, но не установлен точный состав газовой, жидкой и твердых фаз во включениях. Б. Оливер (2006) даёт более полное описание состава включений, приводит их ионный состав. На основе метода рамановской спектроскопии установлены включения, заполненные только жидким сероводородом (линия в спектре –  $2580\text{ cm}^{-1}$ ), или сероводородом, содержащим небольшую примесь азота ( $2330\text{ cm}^{-1}$ ) и метана ( $2910\text{ cm}^{-1}$ ). В некоторых включениях отмечено присутствие иона  $\text{HS}^-$  ( $2574\text{ cm}^{-1}$ ). В более поздней работе (Taylor et al, 2013) также сообщается о преимущественно сероводородном составе включений с небольшой примесью азота и метана и отсутствии пиков жидких или газообразных  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . В составе газовой фазы этими исследователями указан доминирующий пик  $2610\text{ cm}^{-1}$ , соответствующий  $\text{H}_2\text{S}$ . Кроме того, во включениях определены сера ( $\text{S}_8$ ), графит (C), кальцит богатый Mg ( $\text{CaCO}_3$  с 7% Mg), но при этом, некоторые твердые фазы остались не идентифицированными.

В упомянутых работах не приведены качественные изображения флюидных включений, и данные о составе твердых фаз в них не достаточно полные. Представленные ниже результаты изучения флюидных включений в разноокрашенных цоизитах из месторождения Мерелани-Хиллс дополняют и обобщают полученную ранее их характеристику.

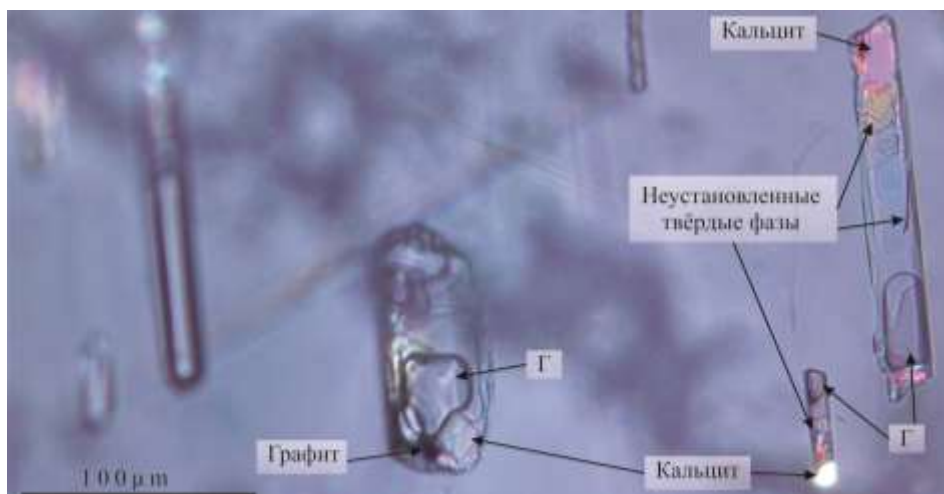
*Методика исследования.* Для изучения флюидных включений были изготовлены плоско полированные пластинки толщиной до 2 мм из разноокрашенных цоизитов: зелёный, голубой (обр. 5Т, 25Т), розовый, жёлтый (7Т), бесцветный (20Т). Изучение включений проведено с помощью поляризационного микроскопа Leica DM4500 P, снабженного цифровой камерой Leica DFC 495 при 10- и 20- кратном увеличении объектива.

Исследования состава включений проводились на рамановском спектрометре Horiba LabRam HR800 в РЦ «Геомодель», НП СПбГУ, аналитик В.Н. Бочаров, при 50-

кратном увеличении объектива. Регистрация спектров комбинационного рассеяния выполнена в спектральном диапазоне 4000-100 см<sup>-1</sup>. Источником возбуждения служил аргоновый лазер 514,5 нм с мощностью 1-50мВт. Калибровка прибора осуществлялась по Si-эталоны (520,7 см<sup>-1</sup>). Использовалась дифракционная решетка 1800 ш/мм, диаметр конфокального отверстия 300 мкм. Время накопления данных от 2 до 10 сек. с количеством повторов от 2 до 15.

Гомогенизация флюидных включений проводилась с помощью микроскопа Olympus BX53f, снабженного термокамерой Linkam THMS600. Измерения проводились при 50-кратном увеличении объектива в интервале температур 22,7 - 350°C. Скорость нагрева 10°C/мин. Погрешность измерений ± 7 °C

**Результаты исследования включений в цоизите.** Микроскопические исследования цоизита выявили в нём большое количество неравномерно распределённых, часто параллельно-ориентированных флюидных включений (рис.1). Размер их варьирует от 30 до 180 мкм. Для исследований были выбраны крупные включения (70-100 мкм), предположительно, первичные, уплощенные, часто в виде отрицательных кристаллов, и неизменные с момента захвата их минералом-хозяином.

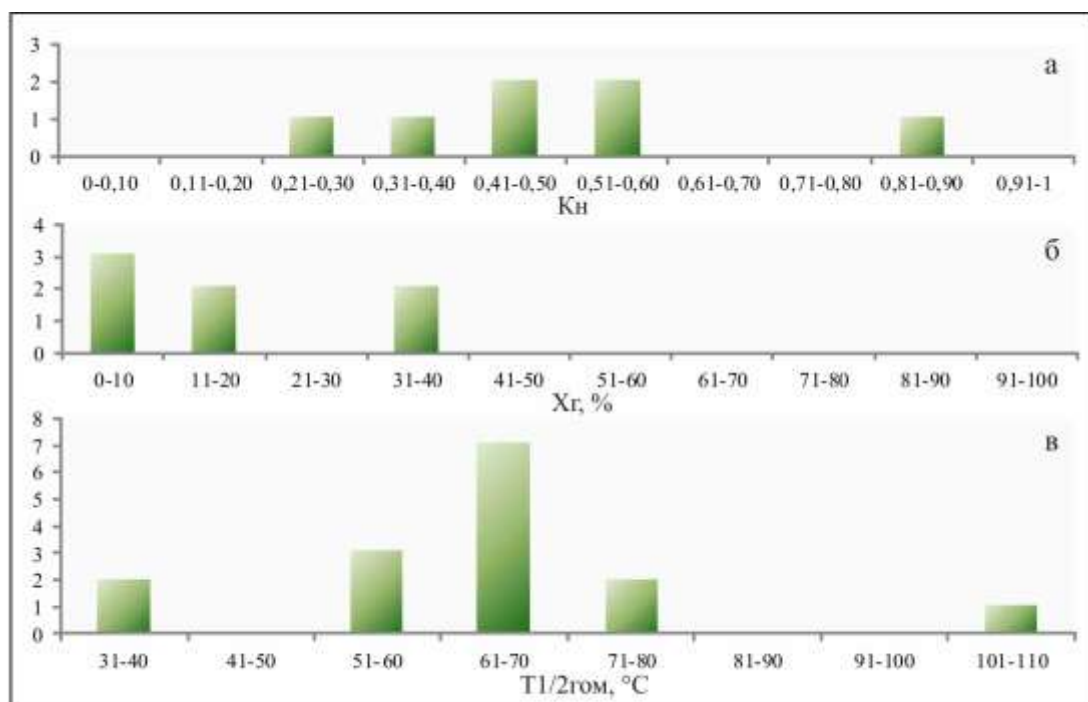


**Рисунок 12.** Параллельно-ориентированные многофазовые флюидные включения в цоизите. (Николи скрещены). Обр. 5Т. Твердые фазы в них представлены графитом, кальцитом, некоторые фазы остались не идентифицированными. Г – газовая фаза.

По агрегатному состоянию включения многофазовые, содержащие, как правило, газовую фазу, жидкость и твердые фазы. Включения характеризуются различным коэффициентом наполнения ( $K_n$ ) от 0,2 до 0,8 (рис. 13, а), который был

рассчитан при условии, что они имеют уплощенную форму, по формуле:  $K_n = S_{ж}/S_v$ , где  $S_{ж}$  – площадь жидкой фазы,  $S_v$  – площадь вакуоли. Доля газовой фазы во включениях ( $X_g$  %) рассчитана по формуле:  $X_g = (S_r/S_v) \cdot 100\%$ , где  $S_r$  – площадь газовой фазы. Она так же варьирует (от 1 до 33%) (рис. 13, б).

Средняя температура частичной гомогенизации ( $T_{1/2}$ , исчезновение жидкой  $H_2S$ ) газовой-жидких флюидных включений  $T_{1/2}$  составила 60-70°C, минимальная температура гомогенизации соответствует 38°C, максимальная – не превышает 110°C (рис. 13, в) (количество измерений  $n=16$ ). Полная температура гомогенизации газовой-жидких включений по единичному наблюдению ( $T_{гом}$ ) равна 330°C, при этом температура частичной гомогенизации соответствует  $T_{1/2} = 57°C$ . Достичь полной гомогенизации флюидных включений - растворения твёрдых фаз - проблематично. Это отмечалось и в более ранних исследованиях (Malisa et al., 1986).

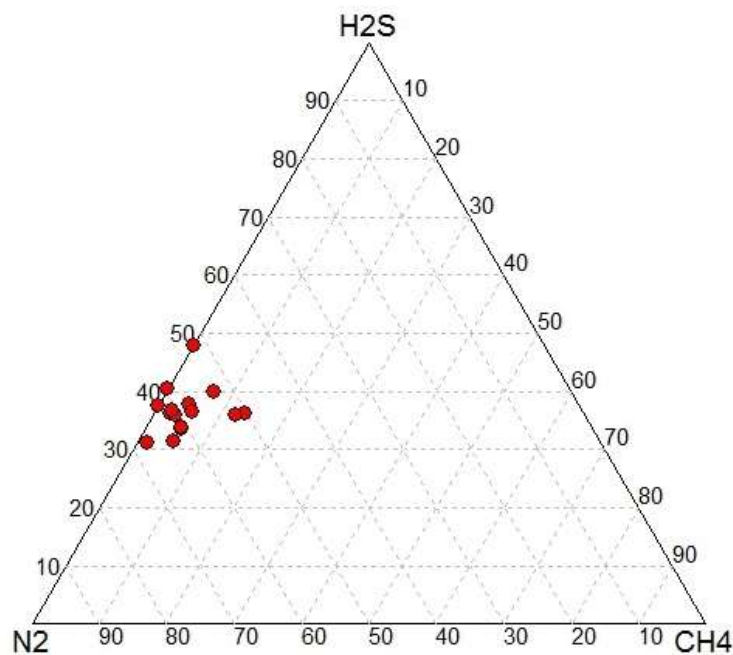


**Рисунок 13.** Гистограммы, характеризующие флюидные включения: а – гистограмма для коэффициента наполнения ( $K_n$ ); б – доли газовой фазы во включениях ( $X_g$  %); в – температуры гомогенизации флюидных газовой-жидких включений ( $T_{гом}, °C$ ) (количество измерений  $n=16$ ).

**Состав включений.** Состав газовой фазы во включениях определен по рамановским спектрам (Frezzotti et al, 2012) и представлен азотом –  $2327\text{cm}^{-1}$  (50-67%) и сероводородом –  $2605\text{cm}^{-1}$  (около 31-48%) с небольшой примесью метана –  $2914\text{cm}^{-1}$  (до 13%) (рис.14)  $H_2S-N_2 \pm (CH_4)$ . Доля газов во включении рассчитана по формуле:

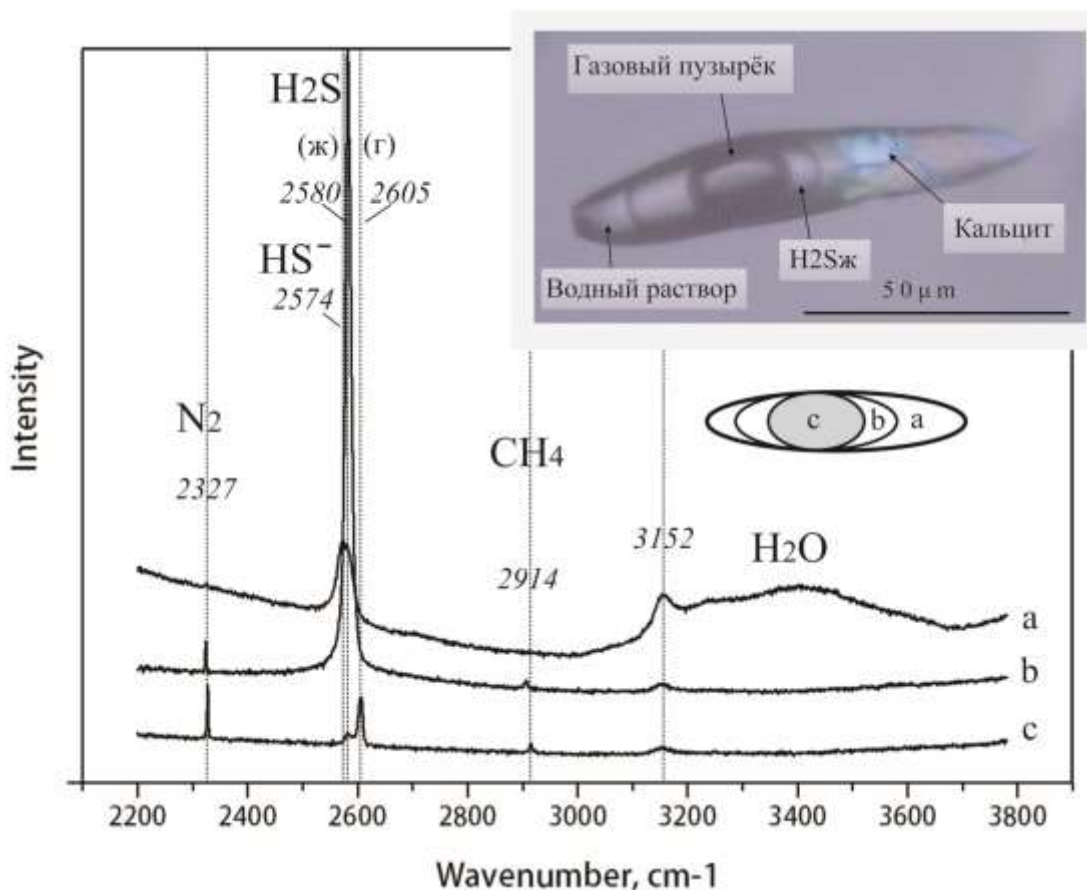
$$X_a = [(A_a / \delta_a \cdot \xi_a)] / [(A_i / \delta_i \cdot \xi_i)],$$

где  $X_a$  - мольная доля компонента а, %;  $A_a$  – площадь пика компонента а;  $\delta_a$ - Рамановское сечение компонента а,  $\xi_a$  – инструментальная эффективность компонента а. В знаменателе приводится сумма вычислений для каждого компонента  $i$ . Значения рамановского сечения  $\delta$  для  $N_2$ ,  $H_2S$  и  $CH_4$  равны соответственно 1; 6,4 и 7,5 (Burke, 2001). Инструментальная эффективность принята равной 1.



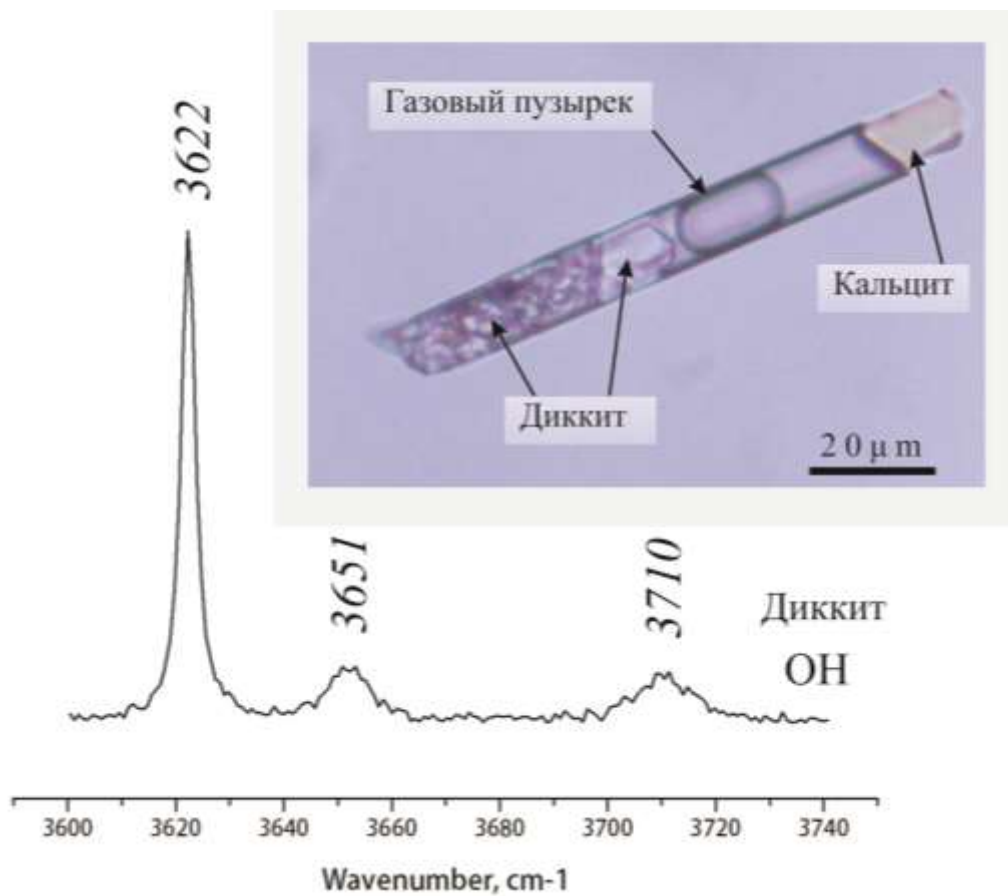
**Рисунок 14.** Состав газовой фазы во флюидных включениях в цоизите.

Жидкая фаза во включениях представлена преимущественно жидкой  $H_2S$  ( $2580\text{cm}^{-1}$ ), содержащей небольшие примеси  $N_2$  ( $2324\text{cm}^{-1}$ ), и  $CH_4$  ( $2906\text{cm}^{-1}$ ), или чистой жидкой  $H_2S$ . Включения практически безводные. Редко наблюдается наличие двух жидких фаз:  $H_2S$  и водного раствора, где жидкая сероводородная кислота окаймляет газовый пузырек. В водном растворе отмечено присутствие гидросульфид иона  $HS^-$  -  $2574\text{cm}^{-1}$  (рис.15).

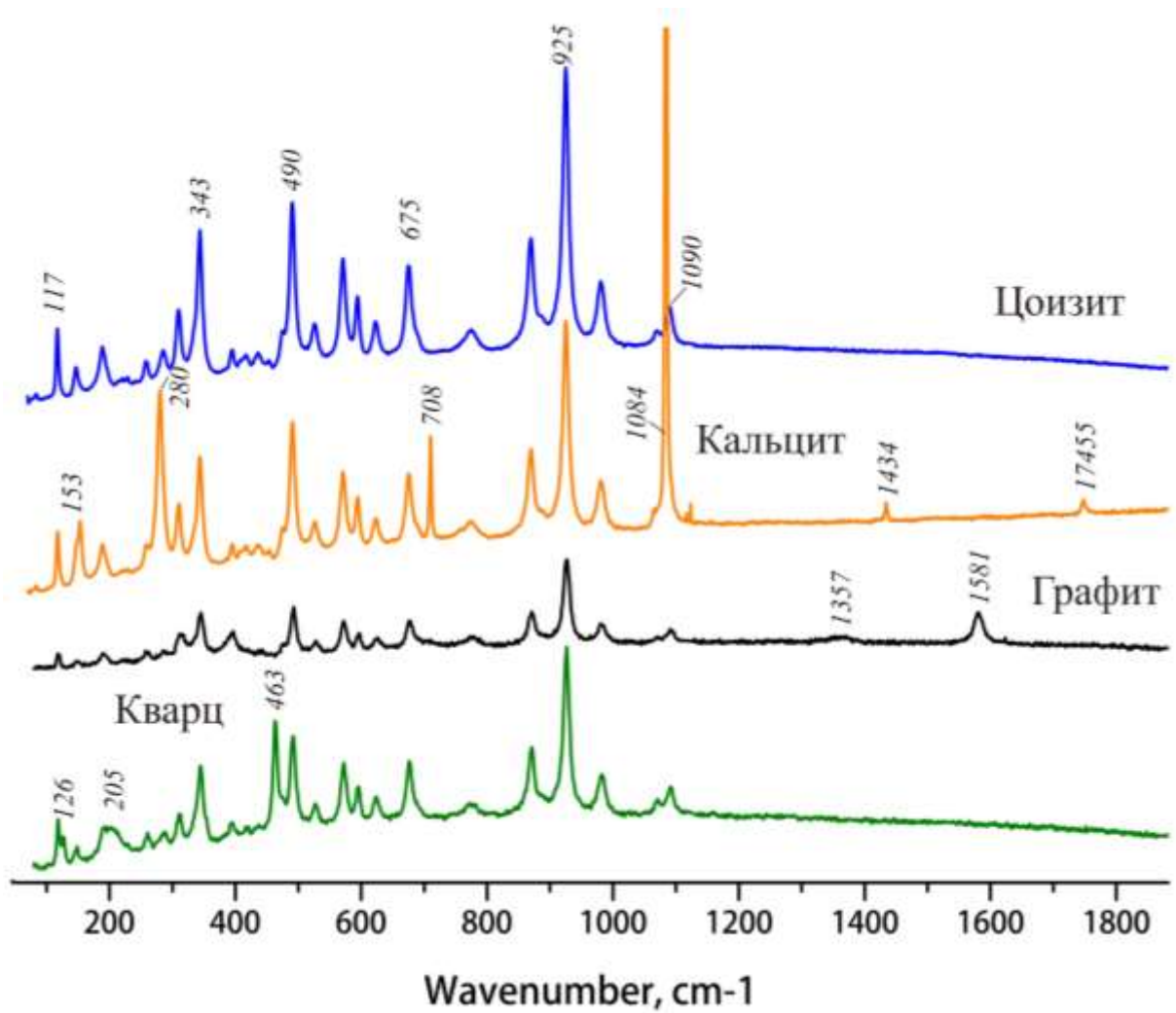


**Рисунок 15.** Рамановские спектры состава жидкой (a, b) и газовой (c) фаз флюидных включений в цоизите. a, b - две не смешивающиеся жидкости: a-водный раствор (широкий пик  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $3670\text{-}3050\text{cm}^{-1}$ ), b- жидкая сероводородная кислота ( $2580\text{cm}^{-1}$ ); c - газовый пузырек.  $3152\text{cm}^{-1}$  – пик гидроксогруппы-ОН цоизита.

Количество твердых фаз во флюидных включениях не постоянно. В одной вакуоли может присутствовать несколько кристаллов (зерен) одного минерала. Иногда вакуоли с одного конца наполненные пелитоподобным материалом (рис.16). С использованием базы данных рамановских спектров RRUFF (<http://rruff.info>), а также литературных источников (Frost, 1997; Tlili et al, 1989; Wang et al, 2005), в качестве твердых фаз в цоизитах идентифицированы: графит (C), кальцит ( $\text{CaCO}_3$ ), кварц ( $\text{SiO}_2$ ), минералы группы каолинита, предположительно, диккит ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) (рис.16), а также маргарит ( $\text{CaAl}_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}][\text{OH}]_2$ ), мусковит ( $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ ) или парагонит ( $\text{NaAl}_2(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) (рис.16-20). Некоторые фазы остались не полностью идентифицированными, и предположительно, представлены минералами слоистых силикатов. Линии рамановских спектров, полученные при идентификации твёрдых фаз представлены в таблице (Приложение 4).

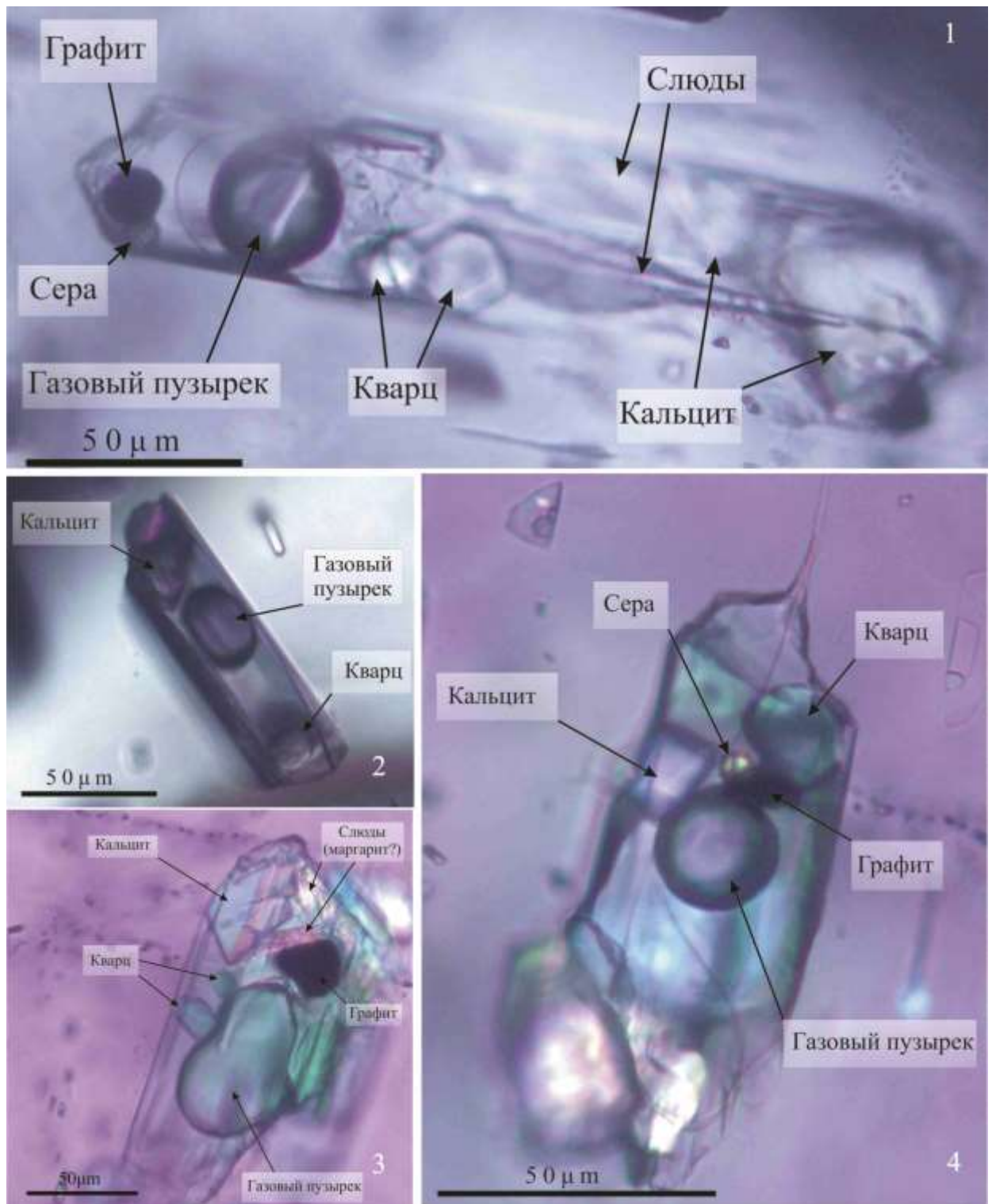


**Рисунок 16.** Положение пиков гидроксогрупп-ОН в спектре диккита. На фотографии представлено удлиненное уплощенное многофазовое флюидное включение, с одной стороны наполненное пелитоподобным материалом, в котором идентифицирован минерал диккит. В другой части включения идентифицирован кальцит. Обр. 5Т.



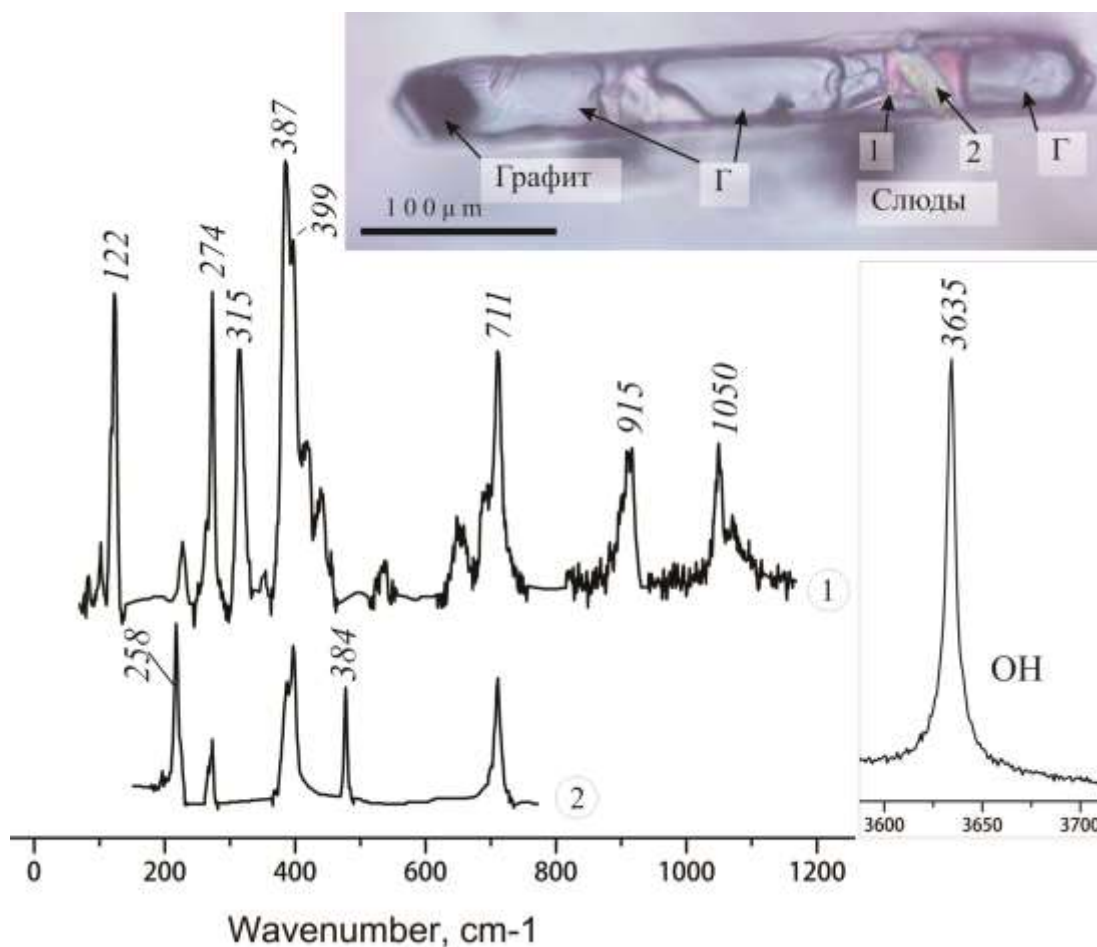
**Рисунок 17.** Спектр цоизита и спектры комбинационного рассеяния наиболее часто встречающихся твердых фаз во флюидных включениях.





**Рисунок 18.** Состав твёрдых фаз в газово-жидких включениях в цоизите зелёного, голубого цвета из месторождения Мерелани-Хиллс: 1 – Многофазовое флюидное включение удлинённой формы, содержащее жидкую фазу, представленную  $H_2S$ , газовый пузырек и многочисленные твёрдые фазы. Во включениях идентифицированы: кальцит, кварц, графит, сера, минералы группы слюд. (Николи параллельны). 2 – многофазовое флюидное включение удлинённой формы, содержащее жидкую фазу, представленную  $H_2S$ , газовый пузырек, кальцит и кварц. (Николи параллельны). 3 – Многофазовое флюидное включение, содержащее жидкую фазу, представленную  $H_2S$ , газовый пузырек и

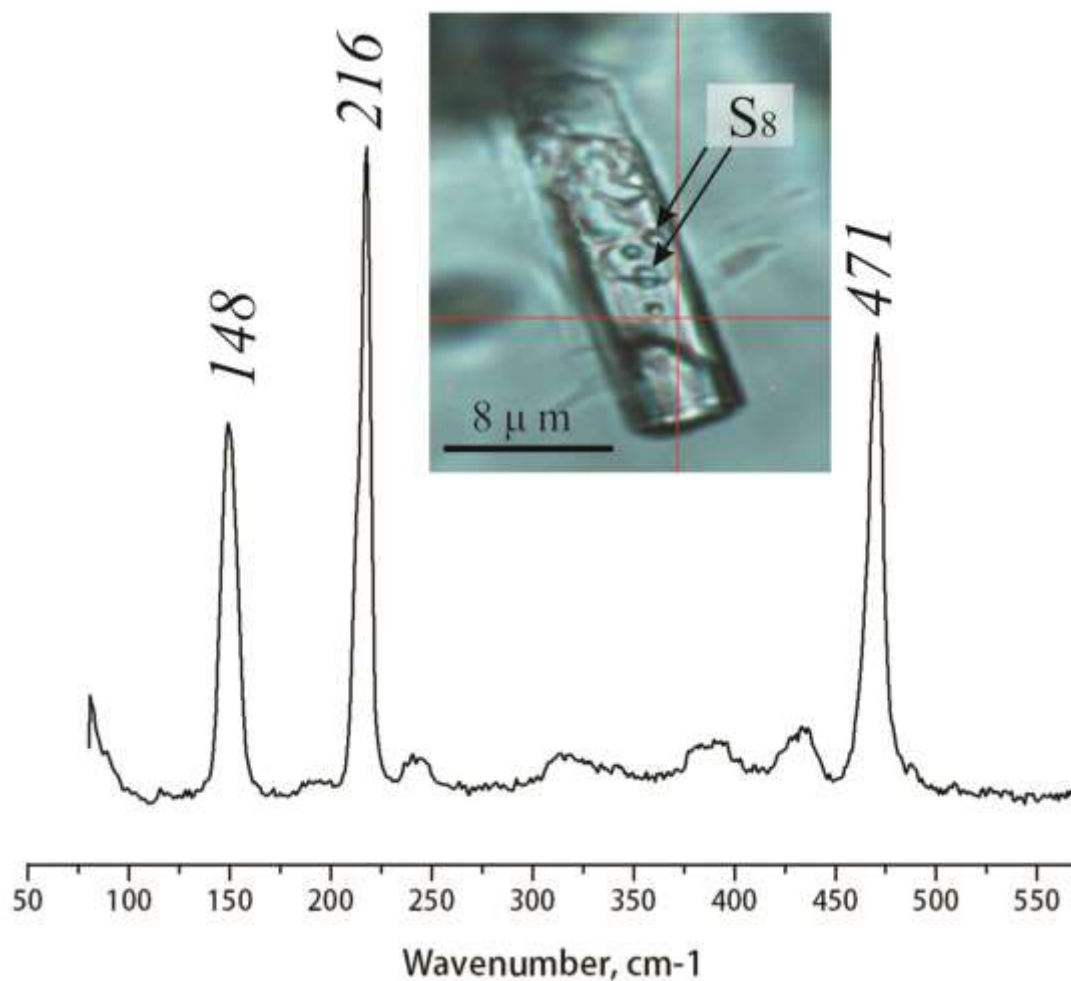
многочисленные твердые фазы. Во включениях идентифицированы: кальцит, кварц, графит, минералы группы слюд (маргарит?). (Николи скрещены). 4 – Многофазовое флюидное включение, содержащее жидкую фазу, представленную  $H_2S$ , газовый пузырек. В качестве твердых фаз во включениях идентифицированы: кальцит, кварц, графит, сера. (Николи скрещены).



**Рисунок 19.** Спектры комбинационного рассеяния минералов группы слюд (1 и 2), полученные вычитанием из анализируемой фазы спектра минерала-хозяина – цоизита. На фотографии представлено включение, удлинённой формы, содержащее графит, слюды и несколько газовых пузырьков (Г). (Николи скрещены).

При длительном спектроскопическом исследовании газовая фаза во включении становится подвижной. Кроме того, внутри вакуоли наблюдаются перемещения каплеобразных фаз, идентифицированных как фазы серы ( $S_8$ ) (рис.20).

В качестве твёрдых минеральных включений в цоизите (обр.20Г) идентифицированы гематит и ангидрит.



**Рисунок 20.** Спектр комбинационного рассеяния серы (S<sub>8</sub>), полученный вычитанием из анализируемой фазы спектра минерала-хозяина – цоизита. На фотографии представлены перемещающиеся каплеобразные выделения серы внутри вакуоли. Обр. 5Т.

**Обсуждение результатов.** Полученные данные хорошо согласуются с результатами предшественников. Ранее, в работе Д. Тейлора и соавторов (Taylor et al., 2013), подчеркивалось, что включения в цоизите месторождения Мерелани Хиллс не содержат жидкой или газообразной CO<sub>2</sub> и содержат небольшое количество воды. Присутствие иона HS<sup>-</sup> в составе включений в танзаните отмечалось Б. Оливером (Olivier, 2006).

Нагревание пластинок цоизита, содержащих многофазные флюидные включения показало, что полное исчезновение газовой фазы происходит при 330 °С, растворение твёрдых фаз, как показано в более ранних исследованиях (Malisa et al., 1986), начинается при температуре 350 °С, но даже длительное выдерживание препарата при 440°С не приводит к полному их растворению. Такое поведение

флюидных включений при нагревании характерно для тех случаев, когда минерал, захвативший каплю минералообразующей среды, кристаллизовался при высоких давлении и температуре из концентрированных растворов (Ермаков, Долгов, 1969; Пизнюр, 1983).

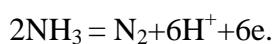
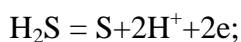
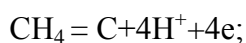
Состав жидкой фазы из включений в цоизите сходен с составом жидкой фазы из включений в зеленом гроссуляре (цаворите) того же месторождения (Giuliani, 2010), в этих включениях также установлено присутствие самородной серы, это может свидетельствовать об одном источнике минералообразующего флюида при формировании цаворита и цоизита. Подобный флюид с высоким содержанием азота, а также метана, как было показано ранее (Malisa, 1986; Huff, Nabelek, 2007), мог формироваться в результате осадочных пород, обогащенных органическим веществом. Источником большого количества серы и серо-содержащих компонентов могли послужить первичные осадочные глинисто-углистые породы, резко обогащенные органическим веществом («Геохимия...», 1964), впоследствии метаморфизованные до графитовых гнейсов, вмещающие танзанитовую минерализацию. Графитовые гнейсы широко проявлены в регионе (Olivier, 2006).

Флюидные включения в цоизите имеют разнообразный состав твердых фаз. Во включениях идентифицированы: графит; минералы силикатного состава – кварц, диксит, слюды; карбонатного состава – кальцит. При этом их нахождение во включениях не регулярно, а также может встречаться несколько зерен одного минерала в вакуоли. Вероятно, не все минералы во включениях являются дочерними, а были захвачены в процессе роста цоизита. Отсутствие во флюидных включениях углекислого газа, может быть объяснено тем, что он был израсходован на кристаллизацию кальцита. E. Malisa (1998) установил, что образование графита происходило ранее цоизита на стадии прогрессивного метаморфизма при более высоких температурах.

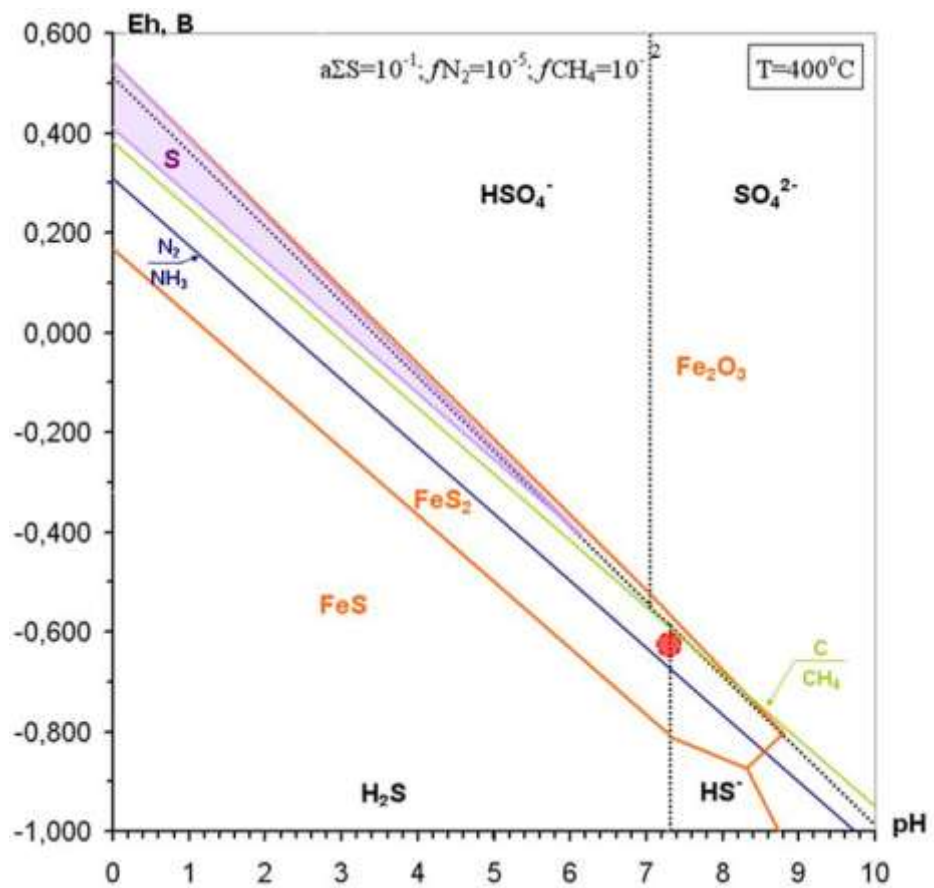
Различный коэффициент наполнения включений и разная доля газовой фазы в них так же могут свидетельствовать о гетерогенности флюида, обогащенного газовыми компонентами, вероятно, выделившимися в результате вскипания растворов («Термобарогеохимия...», 2008) на стадии прогрессивного метаморфизма.

***Определение физико-химических параметров минералообразования по результатам исследования.*** На основе детального изучения флюидных включений в

цитоците произведена оценка параметров минералообразования. Расчёт равновесных соотношений компонентов выполнен на основе известных методов химической термодинамики (Гаррелс, Крайст, 1968; Говоров, 1977) для 400°C при активности серосодержащих компонентов в интервале  $a_{\Sigma S} = 10^{-1} - 10^{-5}$  и различных фугитивностях метана и азота ( $f_{CH_4} = 10^{-8-(-2)}$ ,  $f_{N_2} = 10^{-6-(-4)}$ ) позволили дать оценку кислотности-щелочности и окислительно-восстановительного потенциала среды минералообразования. Термодинамические константы веществ, участвующих в реакциях, взяты из справочников (Наумов и др., 1965; Robie, Hemingway, 1995). В рассматриваемых реакциях участвуют простые и сложные ионы, при этом учитываются возможные их формы нахождения в водной среде. Принятые при составлении уравнений химических реакций допущения, обоснованы в опубликованных работах (Гаррелс, Крайст, 1968; Говоров, 1977). Ниже приведены реакции, для которых произведены расчёты равновесий:



Анализ многочисленных вариантов расчёта (более 50) равновесий для перечисленных реакций с помощью программы, написанной в Visual Basic Application, позволил выявить оптимальные условия совместного сосуществования перечисленных компонентов. Выявлены оптимальные активности компонентов для равновесного сосуществования жидкой  $H_2S$ , серы, иона  $HS^-$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$  и графита: активности серосодержащих компонентов соответствуют  $a_{\Sigma S} = 10^{-1}$ , фугитивности азота  $f_{N_2} = 10^{-5}$  и метана  $f_{CH_4} = 10^{-2}$ . Условия сосуществования указанных компонентов соответствуют слабо восстановительной минералообразующей среде,  $Eh \approx -0,6$ . Совместное присутствие в растворе  $H_2S$  и  $HS^-$  возможно при  $pH \approx 7,3$  (рис. 21).

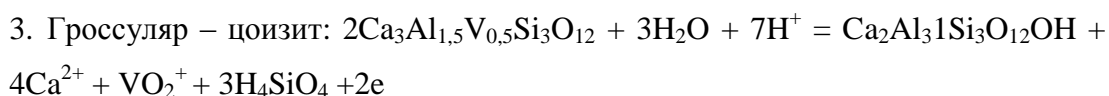
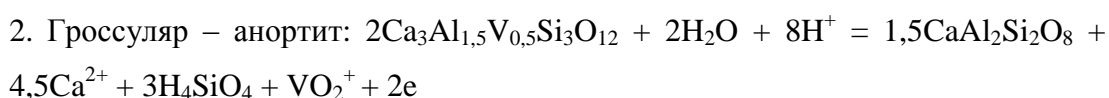


**Рисунок 21.** Соотношение полей устойчивости серы и серосодержащих компонентов, азота, метана и графита при температуре 400°C, и давлении 2 кбар.:  $f_{CH_4}=10^{-2}$ ;  $f_{N_2}=10^{-5}$  суммарная активность серы соответствует  $10^{-1}$ . Погрешность измерений  $Eh \approx \pm 0,05$  В,  $pH \approx \pm 0,2$ .

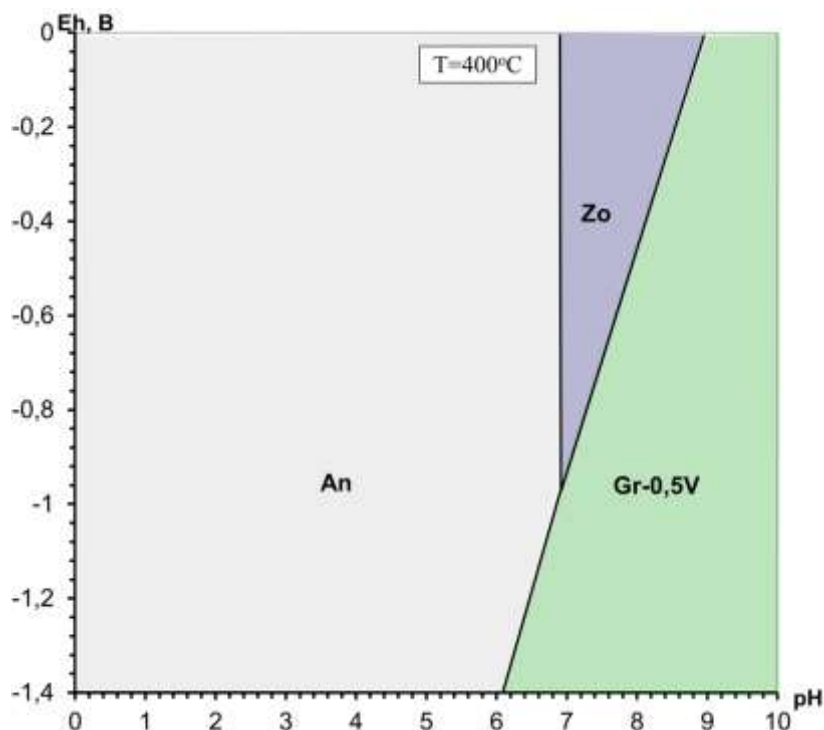
Плотный сероводород в газовых включениях встречается редко и характерен только для обстановок высокой активности сульфидной серы («Термобарогеохимия...», 2008). При этом, существование самородной серы определяет высокую активность её компонентов в растворе:  $a_{\Sigma S} = 10^{-1}$ . Совместное присутствие в растворе графита и метана возможно при высокой фугитивности метана  $f_{CH_4} = 10^{-2}$ .

#### Глава 4. Оценка физико-химических условий образования цоизита

На основе анализа минеральных равновесий проведена оценка окислительно-восстановительного потенциала и кислотности-щёлочности среды образования цоизита на месторождении Мерелани-Хиллс. Для наблюдаемой ассоциации: цоизит – анортит – гроссуляр (содержащий 0,5 форм.ед V), выполнены расчёты реакций минеральных равновесий для температуры 400°C и построена диаграмма полей устойчивости (рис.22). В качестве наиболее устойчивой в растворе формы нахождения ванадия взят ион  $\text{VO}_2^+$ . Ниже приведены расчеты равновесия следующих реакций:



Активности компонентов приняты равными:  $a\text{Ca}^{2+} = 10^{-5,5}$ ;  $a\text{AlOH}^{2+} = 10^{-4}$ ;  $a\text{H}_4\text{SiO}_4 = 10^{-2}$ ;  $a\text{VO}_2^+ = 10^{-5}$ .

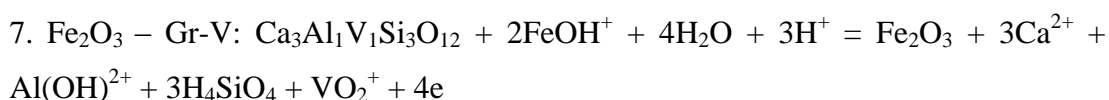
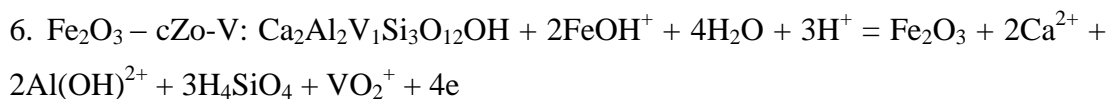
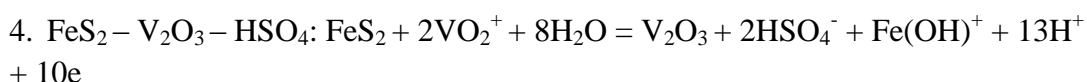
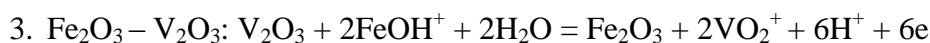
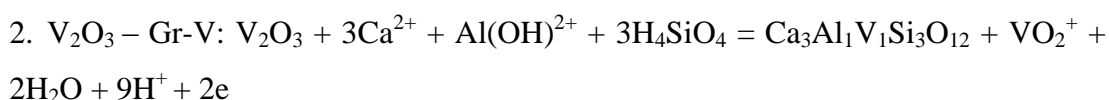
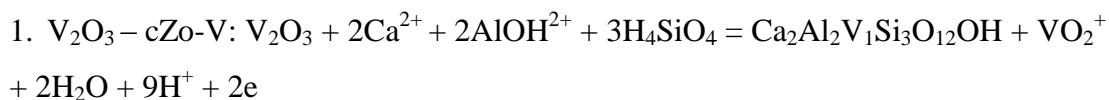


**Рисунок 22.** Соотношение полей устойчивости цоизита, анортита и гроссуляра при температуре 400°C и давлении 2 кбар:  $a\text{Ca}^{2+} = 10^{-5,5}$ ;  $a\text{AlOH}^{2+} = 10^{-4}$ ;  $a\text{H}_4\text{SiO}_4 = 10^{-2}$ ;  $a\text{VO}_2^+ = 10^{-5}$ .

Условные обозначения: An – анортит; Gr-0,5 – гроссуляр (Al<sub>1,5</sub>V<sub>0,5</sub>); Zo – цоизит. Погрешность измерений Eh ≈ ±0,05 В, pH ≈ ± 0,2.

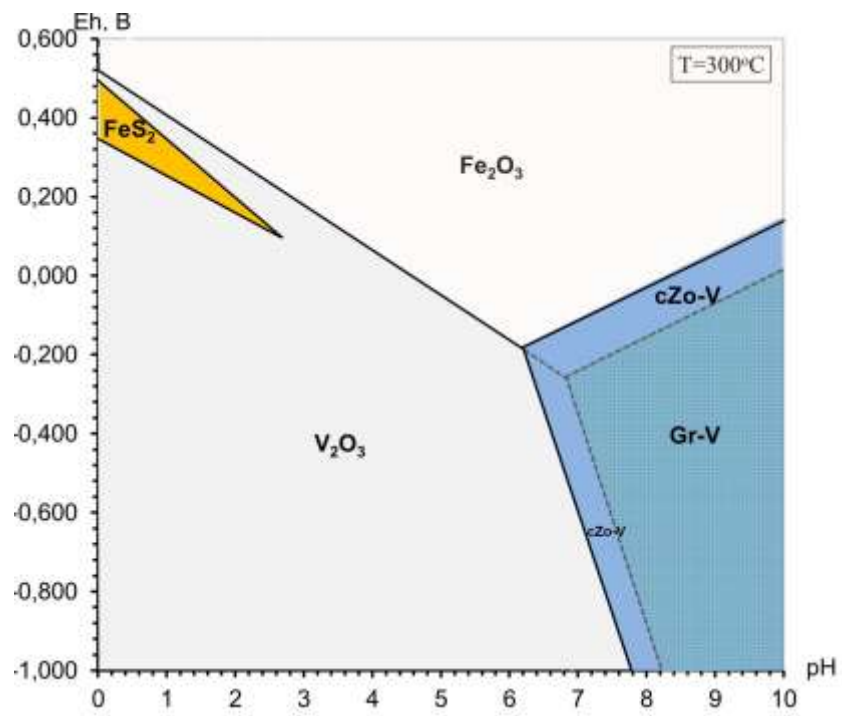
Из диаграммы (рис.22) следует, что совместное существование перечисленных минералов возможно при Eh ≈ -0,9 В и pH ≈ 6,9.

Расчёты реакций минеральных равновесий, выполненные для ассоциации каёмок минералов с высоким содержанием ванадия вокруг сульфидов – карелиантита, граната и клиноцоизита для температуры 300°C приведены ниже:



Из диаграммы (рис.23) следует, что ассоциация с карелианитом устойчива при Eh < -0,2 В, а совместное существование его с клиноцоизитом, содержащим 1 форм.ед V, возможно при значениях pH ≈ 6,2 – 7,8.





**Рисунок 22.** Соотношение полей устойчивости карелианита, клиноцоизита, граната, пирита и гематита при температуре 300°C и давлении 2 кбар:  $a_{Ca^{2+}} = 10^{-5.5}$ ;  $a_{AlOH^{2+}} = 10^{-4}$ ;  $a_{H_4SiO_4} = 10^{-2}$ ;  $a_{VO_2^+} = 10^{-5}$ . Условные обозначения: Gr-0,5 – гроссуляр ( $Al_1V_1$ ); cZo-V – клиноцоизит (мухинит) ( $Al_2V_1$ ). Погрешность измерений  $Eh \approx \pm 0,05$  В,  $pH \approx \pm 0,2$ .

## Глава 5. Обсуждение полученных данных

На основе детального изучения флюидных включений в разноокрашенных цоизитах, а также применения других макро- и микроскопических исследований, можно сделать следующие предположения о формировании цоизитовой, в частности танзанитовой, минерализации на месторождении Мерелани-Хиллс:

Вероятно, исходный родоначальный флюид, единый для цоизита и цаворита имеет метаморфическое происхождение и образовался в результате метаморфизма осадочных пород, обогащенных органическим веществом. Об этом свидетельствует состав жидкой и газовой фазы флюидных включений, представленный сероводородом, азотом и метаном. Присутствие в регионе различных по составу пород – карбонатного, силикатного состава, в том числе эвапоритов (Feneurol et al 2013 и 2017) и пегматитов (Oliver, 2006), могло послужить источником повышенного содержания в растворе (по данным состава флюидных включений, Oliver, 2006) таких компонентов как  $\text{HCO}_3^-$  (до 39 ppb),  $\text{Cl}^-$  (до 42 ppb),  $\text{Ca}^{2+}$  (до 158 ppb),  $\text{F}^-$  (до 51 ppb),  $\text{NH}_4^+$  (до 20 ppb),  $\text{Na}^+$  (до 35 ppb),  $\text{Li}^+$  (до 1,4 ppb) (см. Приложение 1).

Флюид, воздействие которого на известково-силикатные и силикатные (графитовые гнейсы) породы привело к процессам скарнирования и метасоматических преобразований (Malisa, 2003; Oliver, 2006; Feneurol et al, 2017), усилившихся в фазу хрупких деформаций, когда декомпрессия привела к увеличению подвижности флюида (Malisa, 2003; Olivier, 2006).

Формирование таких широко известных ювелирных разновидностей цоизита и граната, как танзанит и цаворит соответственно, стало возможным главным образом за счёт присутствия во вмещающих минерализацию породах большого количества ванадия - основного элемента-хромофора в танзаните и цаворите (Zancanella, 2004; Olivier, 2006), который был мобилизован в ходе метаморфизма. Установлено, что графитовые гнейсы, вмещающие танзанитовую минерализацию породы – первоначально были представлены осадочными породами (углистыми сланцами) богатыми органическим материалом, а также ванадием, хромом, ураном и алюминием (Malisa, 2003; Olivier, 2006; Giuliani et al., 2008), кроме того, могли послужить источником серы и лёгких редкоземельных элементов (La и Ce) («Геохимия...»; 1964).

Результаты гомогенизации флюидных включений в цоизите указывают на то, что кристаллизация цоизита происходила при температуре выше 330°C, по

опубликованным данным около 400°C (Malisa, et a 1986; Malisa, 1998; Feneyrol 2012; Taylor et al., 2013; Feneyrol et al, 2017).

Проведённый анализ фазовых и минеральных равновесий, по данным изучения флюидных включений в цоизите, а также его минеральной ассоциации указывает на восстановительный характер среды минералообразования  $Eh \approx -0,6 - -0,9$  В. Полученные результаты с учётом погрешности согласуются с данными, приведёнными К. Мироновым (2010) на основе анализа минеральных равновесий для ассоциации цаворит-танзанит-графит при  $T=400^\circ\text{C}$ , который показал её устойчивость в слабо-восстановительной среде ( $Eh \approx -0,5$  В). Вероятно, что высокое содержание углерода в виде графита в гнейсах могло препятствовать окислению компонентов флюида (Olivier, 2006). Кислотность – щелочность минералообразующего флюида оценена в интервале  $pH \approx 6,8 - 7,3$ .

Вероятно, формирование минеральной ассоциации происходило в несколько этапов с наибольшим обогащением V, а также Cr, Fe, Ti, Mn, Mg, La, Ce на поздних стадиях кристаллизации с формированием минералов, содержащих большое количество ванадия – граната  $(\text{Ca}_{2,9}\text{Mn}_{0,1})(\text{V}_{1,3}\text{Al}_{0,6}\text{Cr}_{0,1})\text{Si}_3\text{O}_{12}$ , клиноцоизита  $\text{Ca}_{2,0}(\text{Al}_{1,8}\text{V}_{1,2})\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{OH}$ , вплоть до образования собственных минералов ванадия (карелианит  $\text{V}_{1,7}\text{Cr}_{0,3}\text{O}_3$ ). Накопление ванадия и сопутствующих ему элементов, а также La, Ce, наличие локальных участков привноса и выноса этих элементов по трещинам в жёлтом и розовом цоизитах (см.рис.8), кристаллизация фтор-содержащих минералов (F-апатит; титанит, с содержанием F до 1,2-1,8 вес%), может свидетельствовать о влиянии более поздних кислых постмагматических растворов и выщелачивании V из вмещающих пород («Ванадий»; 1973) и более ранних минералов, содержащих ванадий (Malisa, 2003; Olivier, 2006; Giuliani et al., 2008; Feneyrol et al, 2017). Кислотность-щелочность ассоциации может быть оценена  $pH \approx 6,2$ , при  $Eh < -0,2$ .

## Заключение

1. В ходе настоящего исследования получены новые данные о составе цоизита и гроссуляра из месторождения Мерелани-Хиллс, при этом выделены их несколько генераций. В цоизите и гранате впервые зафиксированы содержания ванадия, превышающие ранее опубликованные для этого месторождения и в целом для области Лелатема (Olivier, 2006; Vocchio et al, 2012; Feneurol et al, 2013; Giuliani et al, 2014; Harris et al, 2014; Feneurol et al, 2017):

*Для цоизита.*

– выявлен зональный цоизит, для которого характерно существенное увеличение содержания V от центральной к периферической части кристалла до 4,11 вес.%  $V_2O_3$ ;

– вокруг зерен сульфидов установлены каёмки клиноцоизита (мухинит) с повышенным содержанием ванадия до 19,7 вес.%  $V_2O_3$  %.

*Для гроссуляра.*

– выявлены зёрна гроссуляра, расположенные по периферии кристаллов цоизита и содержащие от 2,8 до 13,3 вес.%  $V_2O_3$ ;

– в анортите, тесно ассоциирующим с кристаллами цоизита, установлены мельчайшие зёрна цоизита, в которых концентрации  $V_2O_3$  варьируют от 12,8 до 18,2 вес%;

– вокруг сульфидов выявлены и изучены каёмки гроссуляра, содержащего  $V_2O_3$  от 15,3 до 23,8 вес.%.

2. Детально изучены флюидные включения в цоизите из месторождения Мерелани-Хиллс:

– установлен их состав:  $H_2S-S_8 \pm (N_2) \pm (CH_4) \pm (H_2O-HS^-)$ ;

– идентифицирован ряд твердых минеральных фаз во флюидных включениях в цоизите: сера, графит, кальцит, кварц, слоистые силикаты группы слюд и группы каолинита. Для не идентифицированных фаз получены спектры комбинационного рассеяния;

– получены температуры частичной гомогенизации флюидных включений ( $T_{1/2}$  средн. = 60-70°C), температура полной гомогенизации соответствует:  $T_{гом} = 330^\circ C$ ; рассчитаны коэффициент наполнения флюидных включений ( $K_n = 0,2 - 0,8$ ), доля газовой фазы во включениях ( $X_g = 1-33\%$ ).

3. На основе изучения флюидных включений в цоизите проведена оценка параметров минералообразования: для 400°C  $Eh \approx -0,6$ ,  $pH \approx 7,3$ ; оценены активности серосодержащих компонентов ( $a_{\Sigma S} = 10^{-1}$ ), фугитивность метана ( $f_{CH_4} = 10^{-2}$ ) и азота ( $f_{N_2} = 10^{-5}$ ).

4. Оценка физико-химических параметров минералообразования проведена на основе анализа минеральных равновесий цоизитовой ассоциации. Совместное существование цоизита, анортита и гроссуляра, содержащего повышенные количества ванадия, для температуры 400 °C возможно при  $Eh \approx -0,9$  и  $pH \approx 6,9$ .

Ассоциация клиноцоизита, обогащенного ванадием, и граната с карелианитом при температуре 300°C устойчива при  $Eh < -0,2$ , а совместное существование карелиантита с клиноцоизитом возможно при значениях  $pH \approx 6,2 - 7,8$ .

Таким образом, физико-химические параметры кристаллизации цоизита (окислительно-восстановительный потенциал и кислотность-щелочность растворов) на месторождении Мерелани-Хиллс оценены  $Eh \approx -0,6 - -0,9$  В и  $pH \approx 6,8 - 7,3$ , соответственно. Необходимо отметить, что наличие во вмещающих породах – первично-осадочных богатых органическим веществом (Malisa, 2003; Olivier, 2006; Giuliani et al., 2008), большого количества ванадия – основного элемента-хромофора в танзаните (Zancanella, 2004; Olivier, 2006), сыграло важную роль в формировании уникальной ювелирной разновидности цоизита синего цвета – танзанита. Благодаря своей красоте он получил широкую известность и популярность на современном рынке ювелирного сырья.

## Список литературы

1. Борисенко Л. Ф. Ванадий (минералогия, геохимия и типы эндогенных месторождений). М., «Недра», 1973, с. 192.
2. Булах А.Г. , Кривовичев В.Г. Расчет минеральных равновесий. СПб: Издательство С.-Петербургского университета, 1985. 183 с.
3. Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия/пер. с англ. И.В.. Витовской; под ред. И.Д.Рябчикова и В.В. Щербины.. М.: изд-во Мир, 1968. 368 с.
4. Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. Том 1: Геохимия редких элементов. Под ред. К.А. Власова. М.: Наука, 1964, 688 с.
5. Говоров И.Н. Термодинамика ионно-минеральных равновесий и минералогия гидротермальных месторождений. М.: Наука, 1977. 239 с.
6. Ермаков Н.П., Долгов Ю. А. Термобарогеохимия. М.:Недра. 1979. 271с.
7. Мельников Ф.П. Термобарогеохимия: Учебник для вузов / Ф.П. Мельников, В.Ю. Прокофьев, Н.Н. Шатагин. – М.: Академический проект, 2008. – 222с.
8. Миронов К. Д. Танзанит месторождения Мерелани-Хиллз и его физико-химические условия образования. Магистерская диссертация. СПб., СПбГУ, Геологический факультет, кафедра минералогии, 2010, 80 с.
9. Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л.. Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 1971. 210 с.
10. Пизнюр А.В. Основы термобарогеохимии. Львов: изд-во при Львовском государственном университете. 1986. 199с.
11. Хаин В.Е. «Региональная геотектоника» , М. «Недра»1971 г. 548 стр.
12. Шепель А. Б., Карпенко М.В. Мухинит – новая ванадиевая разновидность эпидота // ДАН СССР, 1969. 185. №6. С. 1342-1345.
13. Adamo, I. Diella V., Pezzotta F. Tsavorite and other grossulars from Itrafo, Madagascar // GEMS & GEMOLOGY, Notes & New techniques. - 2012. Pp 178-187.
14. Alvaro M., Angel R. J., Camara F. Structure of the high-pressure behavior of zoisite Locality: Merelani Hills, Tanzania // American Mineralogist, 97. (2012), 1165-1176. Данные с сайта <http://rruff.info>, обработка viewJmol.
15. Barot N. R., Boehm E.W. Gem-Quality Green Zoisite // GEMS & GEMOLOGY. – Spring, 1992. – Vol. 28 (1). Pp 4-15.

16. Bocchio R., Adamo I., Bordoni V., Caucia F., Diella V. Gem-quality zoisite from Merelani (Northeastern Tanzania): review and new data // *Periodico di Mineralogia*. – 2012. – Vol. 81 (3). Pp 379-391.
17. Burke E.A.J. Raman microspectrometry of fluid inclusions // *Lithos*.–2001. –Vol.55.– Pp 139-158.
18. Downs R. T., RRUFF Project database (University of Arizona, Tucson, 2006): <http://rruff.info>.
19. Dubessy J., Boiron M.-C., Mossette A., Monnin C., Sretenskaya N. Determination of water, hydrates and pH in fluid inclusions by micro-Raman spectrometry // *Eur. J. Mineral.* – 1992. – Vol. 4. Pp 885-894.
20. Feneyrol J., Giuliani G., Demaiffe D., Ohnenstetter D., Fallick A. E., Dubessy J., Martelat J.-E., Racotondrazafy A. F. M., Omito E., Ichang'I D., Nyamai C., Wamunyu A. W. Age and origin of the Tsavorite and Tanzanite Mineralising Fluids in the Neoproterozoic Mozambique Metamorphic Belt // *The Canadian Mineralogist*. – 2017. – Vol. 55. Pp 763-786.
21. Feneyrol J., Giuliani G., Ohnenstetter D., Fallick A.E., Martelat J.E., Monié P. , Dubessy J., Rollion-Bard C., Goff E., Malisa E., Rakotondrazafy A.F.M. , Pardieu V., Kahn T., Ichang'i D., Venance E., Voarintsoa N.R., Ranatsenho M.M., Simonet C., Omito E., Nyamai C., Saul M. New aspects and perspectives on tsavorite deposits // *Ore Geology Reviews*. – 2013.–Vol. 53.–Pp 1–25.
22. Franz G., Liebscher A. Physical and Chemical Properties of the Epidote Minerals – An Introduction // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. – 2004. – Vol. 56. – Pp. 1-82.
23. Frezzotti M. L., Tecce F., Casagli A. Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis // *Journal of Geochemical Exploration*. – 2012. – Vol.112. – Pp 1–20.
24. Frost R. L. The structure of the kaolinite minerals – a FT-Raman study // *Clay Minerals*. – 1997. – Vol. 32. – Pp 65-77.
25. Geologically map of the Lelatema area, NE Tanzania. Compiled by the E. Malisa 1986, drawn by K.Blomster 1986 (Wilkinson, Downie, and Cattermole 1963, Grainger 1964, MacFarlane 1964-1965).
26. Gessner R. The rarity of tanzanite // *Gemguide*. – 2017. – Vol 36, № 6. – Pp 4-6.
27. Giarola M., Mariotto G. and Ajò D. Micro-Raman investigations on inclusions of unusual habit in a commercial tanzanite gemstone // *Journal of Raman Spectroscopy*. – 2012. Vol. 43. Pp 556–558.

28. Giuliani G., Fallick A. E., Fenevrol J., Ohnenstetter D., Pardieu V., Saul M. 18O/16O and V/Cr ratios in gem tsavorite from the Neoproterozoic Mozambique metamorphic belt: a clue towards their origins? // *Miner Deposita*. – 2011. – Vol. 46. Pp 671–676.
29. Giuliani G., Fenevrol J., Ohnenstetter D., Marshall D., Walton L., Martelat J.-E., Fallick A. E. Tsavorite and tanzanite deposits // *Mineralogical Association of Canada, Short Course 44, Tucson AZ, February 2014*, p. 217-246
30. Giuliani G., Ohnenstetter D., Palhol F., Fenevrol J., Boutroy E., Boissezon H., Lhomme T. Karelianite and vanadian phlogopite from the Merelani Hills gem zoisite deposits, Tanzania // *The Canadian Mineralogist*. – 2008. – Vol. 46. Pp. 1183-1194.
31. Harris C., Hlongwane W., Gule N., Scheepers R.. Origin of tanzanite and associated gemstone mineralization at Merelani, Tanzania // *South African journal of geology*. – 2014. – Vol. 117 (1). Pp 15-30.
32. Harrison S., Jaszczak J.A., Keim M., Rumsey M., Wise M. A. Spectacular Sulfides from the Merelani Tanzanite Deposit, Manyara Region, Tanzania // *The Mineralogical Record*. – September–October, 2014. – Vol. 45. 18 p.
33. Huff T. A., Nabelek P. I. Production of carbonic fluids during metamorphism of graphitic pelites in a collisional orogen—An assessment from fluid inclusions // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2007. – Vol.71. – Pp 4997–5015.
34. Huff T. A., Nabelek P. I. Production of carbonic fluids during metamorphism of graphitic pelites in a collisional orogen—An assessment from fluid inclusions // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2007. – Vol. 71. Pp 4997–5015.
35. Malisa E. Petrology and litho geochemistry of the mineralized tanzanite-grossular bearing rocks in the Merelani-Lelatema area, Northern Tanzania // *Tanz.J.Sci*. – Vol. 29 (2). – 2003a. Pp. 55-69.
36. Malisa E. Trace element characterization of the hydrothermally deposited tanzanite and green grossular in the Merelani-Lelatema shear zone, Northeastern Tanzania // *Tanz.J.Sci*. – Vol. 29 (1). – 2003b. Pp 45-60.
37. Malisa E., Kinnunen K., Koljonen T. Notes on fluid inclusions of vanadiferous zoisite (tanzanite) and green grossular in Merelani area, Northern Tanzania // *Bulletin of the Geological Society of Finland*. – 1986. – Vol. 58. Pp. 53-58.
38. Malisa E.P. Application of graphite as a geothermometer in hydrothermally altered metamorphic rocks of the Merelani-Lelatema area, Mozambique Belt, northeastern Tanzania // *Pergamon Journal of African Earth Sciences*. – 1998. – Vol. 26 (2). Pp. 313-316.



39. Muhongo, S., Tuisku, P., Mtoni, Y. Pan-African pressure–temperature evolution of the Merelani area in the Mozambique Belt in northeast Tanzania // *J. Afr. Earth Sci.* – 1999. – Vol. 29. Pp 353–365.
40. Naeser, C.W., Saul, J. M. Fission track dating of tanzanite // *Am. Mineral.* – 1974. – Vol. 59. Pp 613-614.
41. Olivier B. The geology and petrology of the Merelani tanzanite deposit, NE Tanzania: Phd Thesis / B.Oliver – Stellenbosch University, South Africa, 2006. – 434 pg.
42. Pardieu V., Hughes R. W. Tsavorite - the untamed beauty // *InColor.* – 2008. Pp. 36–45.
43. Taylor D., Rankin A.H., Treloar P. J. Liquid hydrogen sulphide (H<sub>2</sub>S) fluid inclusions in unheated tanzanites (zoisite) from Merelani, Tanzania: Part 1. Recognition, characterization and gemmological importance // *The Journal of Gemmology.* – 2013. – Vol. 33, No. 5–6. Pp 149-159.
44. Tlili A., Smith D. C., Beny J.-M., Boyer H. A Raman microprobe study of natural micas // *Mineralogical Magazine.* – April 1989. – Vol. 53. Pp. 165-79.
45. Touray J.-C., Guilhaumou N. Characterization of H<sub>2</sub>S-bearing fluid inclusions // *Bull. Mineral.* – 1984. Vol. 107. Pp 181-188.
46. Wang A., Freeman J. J., Jolliff B. L. Understanding the Raman spectral features of phyllosilicates // *J. Raman Spectrosc.* – 2015. – Vol. 46. Pp 829–845.
47. [www.ide.go.jp](http://www.ide.go.jp). Сайт Institute of Developing Economies Japan External Trade Organization (JETRO). Историко-экономические сведения о компании Tanzanite One, 10 ноября 2017.
48. [www.mindat.org](http://www.mindat.org). Электронный ресурс. Публичная база данных по минеральным ресурсам (2017).
49. [www.nasa.gov](http://www.nasa.gov). Map of the Africa // Shuttle Radar Topography Mission (2017)
50. [www.primagem.com](http://www.primagem.com). Заметки о танзаните “Gemstone Gathering Presents “Tanzanite: Facts, Fairytales and Fakes”, автор Jeffery Bergman, директор компании «Primagem», октябрь, 2017.
51. [www.tanzaniteone.com](http://www.tanzaniteone.com). Официальный сайт танзанит-добывающей компании Tanzanite One, 10 ноября 2017.
52. Zancanella V. Tanzanite. All about of the most fascinating gemstones. The true story // Cavalese, Italy: *Natvralis Historia*, 2004, 120 pp.

**Приложение 1.** Средние концентрации ионов (ppb) во флюидных включениях в цаворите, кварце и танзаните (по данным Olivier, 2006)

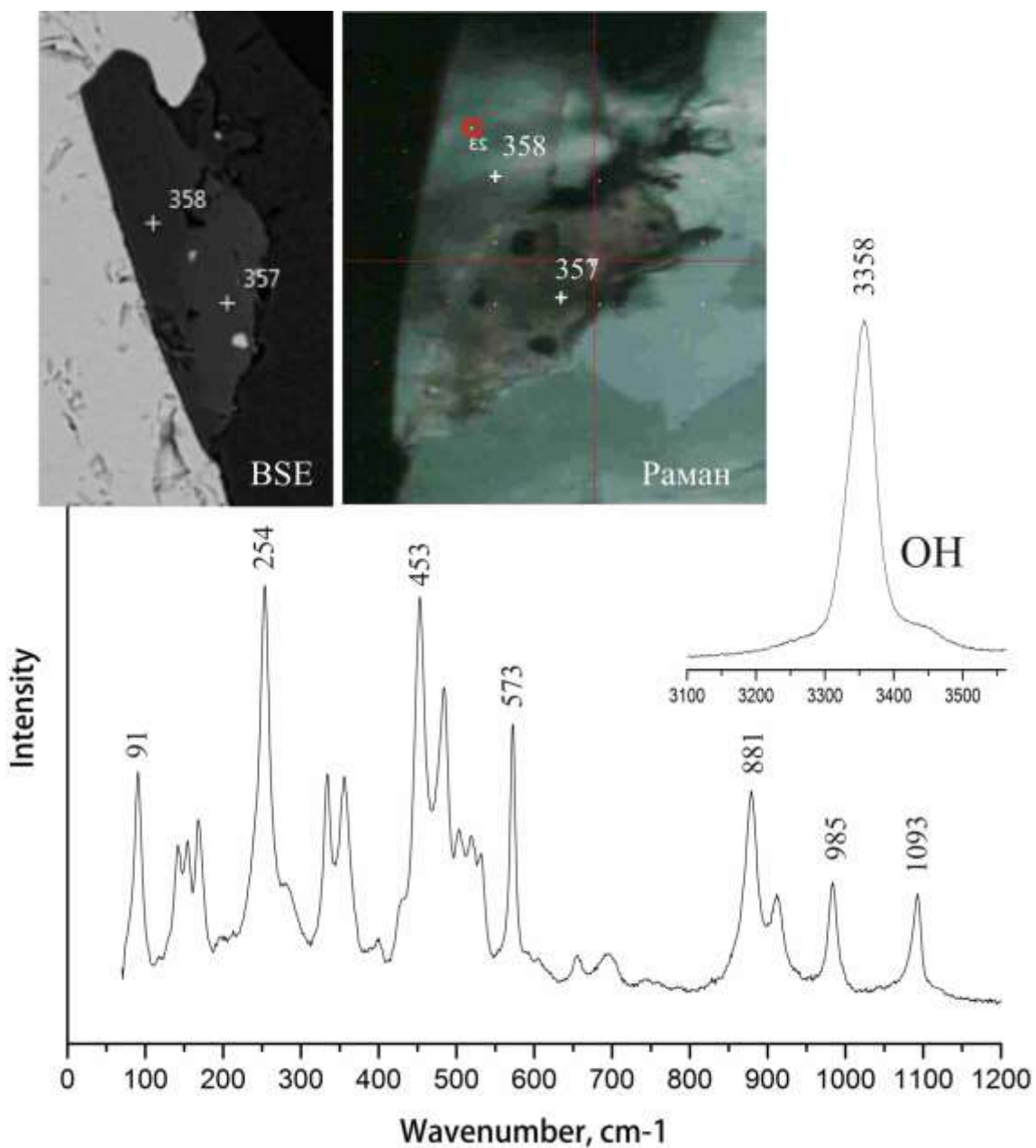
	Tsavorite Sample 2	Tsavorite 991968 A	Tsavorite 991968 B	Quartz 991868 A	Quartz 99187 A	Quartz 99187 B	Tanzanite Sample 1	Tanzanite 99187
<b>Anions</b>								
HS <sup>-</sup>	5.64			2.24				
Cl <sup>-</sup>	10.88	4.59	2.54	3.94	12.41	19.46	41.97	33.31
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	7.26	3.19	0.05	0.55	0.48	0.75	0.31	5.87
NO <sup>2-</sup>				0.02	0.08	0.12	0.19	3.07
Ox <sup>-</sup>		0.1	0.05	0.04	0.08	0.13	0.33	0.14
F <sup>-</sup>					0.15	0.24		50.73
Form. <sup>-</sup>				0.14	0.08	1.25	0.59	
HCO <sup>3-</sup>	38.51	26.02	10.35	1.61	0.3	0.47	20.11	13.74
Ac. <sup>-</sup>		0.18		0.26	0.46	0.73		
Prop. <sup>-</sup>	9.05	7.57	0.26	2.03	12.54	19.00	53.8	14.65
<b>Cations</b>								
NH <sup>4+</sup>	2.85	2.1	0.48	0.54	12.59	19.73	10.76	15.56
K <sup>+</sup>	3.48	2.39	1.06	1.34	8.26	12.95	10.71	6.51
Na <sup>+</sup>	2.4	2.64	1.13	2.39	15.38	24.11	35.41	9.76
Ca <sup>2+</sup>	156.05	95.14	45	0.8	1.06	1.66	41.4	108.15
Sr <sup>2+</sup>							0.3	0.14
Mg <sup>2+</sup>	2.2	0.89	0.35	0.09	2.38	3.73	3.47	4.92
Mn <sup>2+</sup>				0.03				
Li <sup>+</sup>				0.06	0.6	0.94	1.37	0.15
Zn <sup>2+</sup>			0.03		1.13	1.77		13.07

**Приложение 2.** Результаты рентгеноструктурного анализа разноокрашенных цоизитов (монокристалльный дифрактометр Bruker Apex II, РЦ «Рентгендифракционные методы исследования» СПбГУ)

Образец	Параметры элементарной ячейки	Al_M1	Al_M2	Al_M3	Ca_A1	Ca_A2	R-фактор
5Т зелёный	a = 16.1957(3) b = 5.5530(1) c = 10.0447(2) V = 903.37(3)	1	1	1	1	1	2.00%
7Т жёлтый	a = 16.224(3) b = 5.5614(8) c = 10.0533(14) V = 907.1(2)	1	1	1	1	1	2.37%
7Т розовый	a = 16.119(5) b = 5.530(2) c = 10.031(4) V = 894.2(6)	1	1	1	1	1.16*	2.53%
25Т голубой	a = 16.215(11) b = 5.548(4) c = 10.033(7) V = 902.7(11)	1	1	1	1	1	3.16%

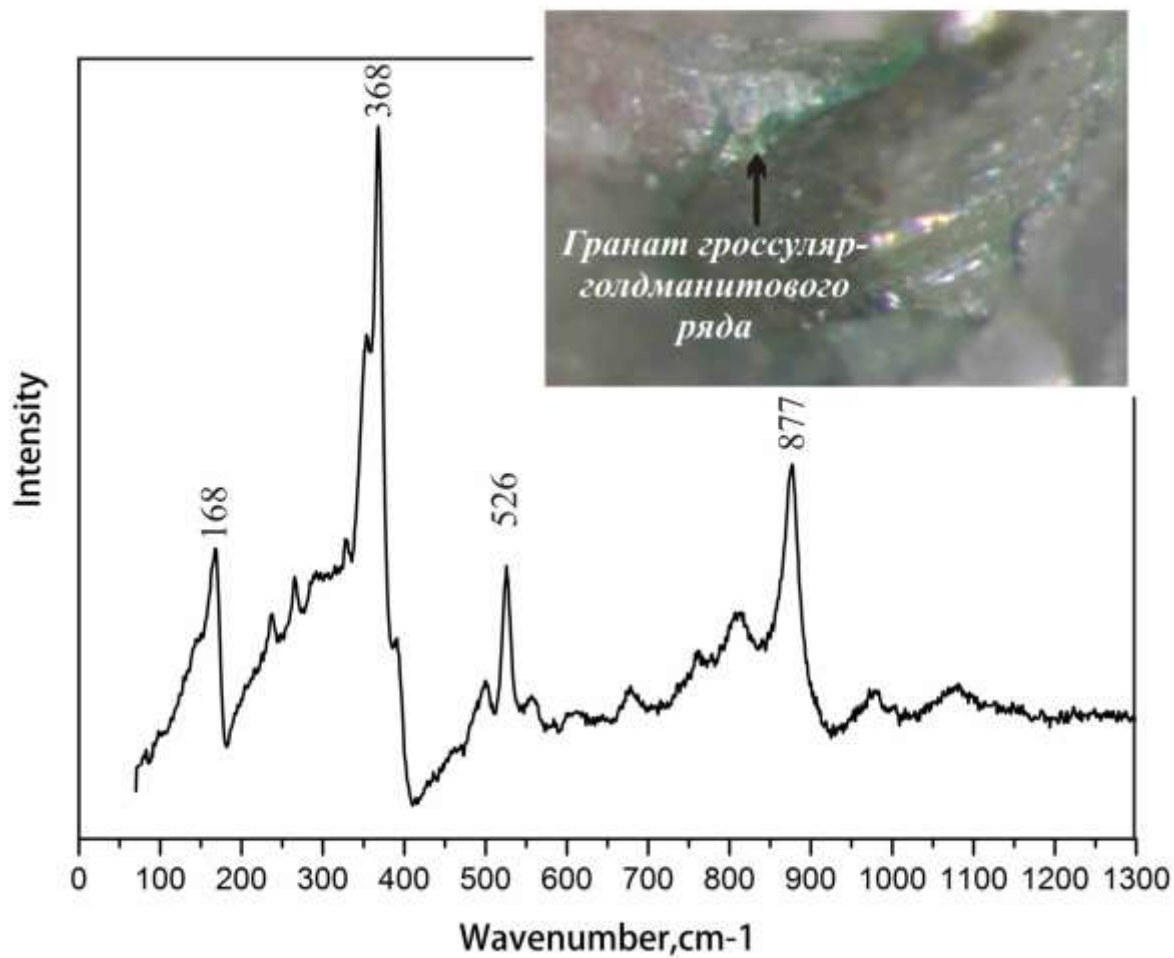
*Примечание к таблице:* Параметры элементарной ячейки для позиций А и М приведены в ангстремах, Å. 1.16\*- заселённость данной позиции; R-фактор – параметр уточнения. Менее 5% - уточнение очень хорошее; a, b, c – параметры элементарной ячейки; V – объём элементарной ячейки, Å<sup>3</sup>. В скобках указано количество измерений.

**Приложение 3.** Спектры комбинационного рассеяния минералов с высоким содержанием ванадия в каёмках вокруг сульфидов.



Спектр комбинационного рассеяния минерала с повышенным содержанием V, Cr (мухинит) в каёмках вокруг сульфидов. 1 - изображение BSE с точками анализа зонда, 2 – изображение с оптического микроскопа в проходящем свете, красным отмечена точка анализа рамановского спектрометра. По базе данных RRUFF (<http://rruff.info>) совпадение с клиноцоизитом 90%.

Приложение 3. Продолжение



*Спектр комбинационного рассеяния граната гроссуляр-голдманитового ряда в каёмках вокруг сульфидов . По базе данных RRUFF (<http://rruff.info>) совпадение с голдманитом 89%.*

**Приложение 4.** Линии в спектрах комбинационного рассеяния идентифицируемых твёрдых минеральных фаз.

Твёрдые фазы во флюидных включениях	Образец
<b>Графит</b>	
<u>1357w</u> <b>1581</b> (1619) <u>2726w</u> (3249w)	
<b>Кальцит</b>	
<u>153</u> <u>280</u> 495 <u>708</u> <b>1084</b> 1433 1747	образец 5Т
<u>148</u> <u>221</u> <u>280</u> <u>469</u> 673 <u>713</u> 869 <u>927</u> <b>1084</b> 1434 1745	обр. 20Т
<u>155</u> <u>283</u> 496 <u>711</u> 929 <b>1085</b>	обр. 20Т
<b>Кварц</b>	
125 (146) <u>205</u> (264) (351) (401) <b>460</b> (806) (1080) (1159)	обр. 20Т
128 (147) <u>206</u> 264 355 <b>465</b> (508) (808) 1082 (1158)	обр. 20Т
<u>126</u> 148 <u>205</u> 263 (312) 354 392 <b>463</b> (486) (709) (808) (1088) (1159) (1231)	обр. 20Т
<b>Сера S8</b>	
<u>148</u> <u>217</u> (241) (314) (383) (434) <u>469</u>	обр. 5Т
<b>Дикит</b>	
118 (239) (269) 333 (417) 431 (463) 476 (710) 751 796 913 <u>3622</u> 3651 3710	обр. 5Т
(118) <u>239</u> <u>276</u> <b>321</b> (433) 3623 3647 3698	обр. 5Т
<b>Неустановленные фазы:</b>	
<u>98</u> <u>121</u> <u>147</u> <u>192</u> <b>260</b> <u>313</u> 347 384 <u>493</u> (529) (597) <u>703</u> (872) (930) (1081) 3640 3656 <u>3671</u>	обр. 5Т
<u>98</u> 119 149 172 <u>194</u> 216 <b>260</b> 310 384 <u>490</u> (527) (596) <u>703</u> (868) (917) (1083) 3640 3652 <u>3671</u>	обр. 5Т
<b>Дахиардит Na (79%)</b>	
(100) 128 156 <u>206</u> 268 <u>282</u> (348) (356) (386) <b>465</b> (496) (600) 711 (875) 930 <u>1087</u> 3648	обр. 20Т
<b>Маргарит или парагонит</b>	
<u>122</u> (128) <u>274</u> <u>315</u> (353) <b>387</b> <u>399</u> 495 (540) 656 <u>711</u> 915 1050 <u>3635</u>	обр. 5Т
<u>116</u> 124 <b>271</b> <u>317</u> <u>395</u> <u>711</u> <u>920</u> <u>1050</u> 3635	обр. 20Т
<b>218</b> (267) 273 <u>387</u> <b>397</b> <u>477</u> <u>711</u> <u>3634</u>	обр. 20Т

**Приложение 4. Продолжение**

<b><u>Мусковит или парагонит</u></b>	
102 <b>123</b> 217 263 <u>272</u> <u>392</u> (639) <u>711</u> (759) 913 1046 1073 <u>3635</u>	обр. 5Т
<u>98</u> <u>258</u> <b>384</b> <u>705</u> 1071 3643	обр. 5Т
<b>Слюда</b>	
98 117 (144) (209) 261 <b>272 322</b> <u>387</u> 465 486 525 <u>706</u> <u>920</u>	обр. 5Т
<b>Минеральные включения в цоизите</b>	
<b>Гематит (71%)</b>	
222 <u>292</u> 307 <u>406</u> 491 <u>659w</u> <u>1318w</u>	обр. 20Т
<b>Ангидрит</b>	
119 145 309 (415) 490 498 608 626 (675) <b>1016</b> (1160)	обр. 20Т

*Примечание к таблице:* интенсивность линий комбинационного рассеяния: **345** = очень сильная; \_\_\_ = от сильной до средней, 128 = слабая, ( ) = очень слабая. w – широкий пик. В процентах указано соответствие идентифицированного минерала с базой данных RRUFF (<http://rruff.info>).