

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования

Санкт-Петербургский государственный университет

Институт наук о Земле

Егоров Глеб Сергеевич

НЕОТОКИТ ИЗ МАРГАНЦЕВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ УШКАТЫН Ш,
ЦЕНТРАЛЬНЫЙ КАЗАХСТАН

Выпускная квалификационная работа по направлению 05.03.01 «Геология»

Уровень образования: бакалавриат

Научный руководитель:

профессор кафедры минералогии,

доктор геолого-минералогических наук,

Брусницын Алексей Ильич

Санкт-Петербург

2020 г.

Содержание

Введение.....	3
1. Общие сведения о неотоките.....	6
1.1 Внешний вид и физические свойства.....	7
1.2 Оптические свойства.....	7
1.3 Химический состав	7
1.4 Структура.....	8
1.5 Генезис, месторождения и минеральные ассоциации	8
2. Геология месторождения Ушкатын-III	11
2.1 Геологическая позиция месторождения	11
2.2 Геологическая структура Ушкатына-III.....	12
2.3 Марганцевые руды Ушкатына-III.....	12
3. Минеральная ассоциация изучаемых горных пород.....	13
4. Морфология и минеральная ассоциация неотокита.....	27
5. Физические свойства неотокита	29
5.1 Оптические свойства.....	29
5.2 ИК спектроскопия	29
5.3 Термические свойства.....	32
5.4 Терморентгенография.....	33
5.5 Рентгенография	34
6. Химический состав неотокита	36
7. Генезис неотокита из месторождения Ушкатын-III.....	39
Заключение.....	42
Список литературы.....	44
Приложения	45

Введение

Неонокит является минералом, который часто присутствует в марганцевых породах. Несмотря на это, по нему собрано не так много данных, а большинство исследований, известных на данный момент, сделаны несколько десятков лет назад. С помощью современной техники, обладающей более широкими возможностями и большей разрешающей способностью, а также с помощью новых методов анализа, есть возможность получить более точные результаты и, возможно, заполнить пробелы в текущих сведениях о минерале.

Целью данной работы является дополнить или подтвердить имеющиеся данные о неоноките с использованием современных методов исследования.

Для этого были поставлены следующие **задачи**:

1. Изучить литературные источники, в которых есть сведения о неоноките, месторождениях, в которых он образуется; геологии месторождения, из которых были отобраны изучаемы образцы.
2. Описать минеральную ассоциацию неонокита и его генетическое положение в изучаемых образцах.
3. Определить его химический состав.
4. Исследовать его физические свойства.

Исследуемым материалом были образцы, отобранные Алексеем Ильичом Брусницыным в 2018 в 2019 году на месторождении Ушкатын-III в Центральном Казахстане. Из образцов породы Уш318-113 и Уш318-116 было сделано по одному прозрачно-полированному шлифу, для образца Уш319-506 было сделано три шлифа. С использованием алмазного бура из образцов были сделаны порошковые пробы образцов: 2 пробы для Уш318-113, 1 проба для Уш318-116, 4 пробы для Уш319-506. Образец Уш318-113 также выступал источником мономинеральных проб для неонокита, используемых в порошковой рентгеновской дифракции, определении оптических констант, термического анализа, терморентгенографии и ИК спектроскопии.

В работе были использованы следующие **методы**:

1. Петрографический анализ. Проводился с помощью оптического микроскопа Leica D2500 для определения минерального состава и структурных особенностей породы и изучения неонокита в шлифах.
2. Иммерсионный метод. Использовался для определения показателей преломления неонокита с помощью оптического микроскопа и иммерсионных жидкостей разной плотности.

3. Рентгенофазовый анализ. Являлся вспомогательным методом для определения минерального состава пород, также использовался для уточнения структурных особенностей неотокита. Используемый прибор – дифрактометр Rigaku «MiniFlex» II с медным анодом, вращающимся гониометром и высокоскоростным энергодисперсионным детектором DTEX/ULTRA. Условия съёмки: режим работы источника 30 кВ/15 мА, диапазон углов сканирования 2Θ от 5° до 60° - 80° , скорость сканирования $2^\circ/\text{мин}$, проба смачивалась спиртом. ПО для фазового анализа – пакет программ PDXL.
4. Синхронный термический анализ (дифференциальная сканирующая калориметрия + термогравиметрия). Использовался для изучения поведения образца при нагревании и определении содержания в нём летучих элементов. Проводился с помощью прибора Netzsch "STA 449 F3" в платиновом тигле. Условия съёмки: диапазон съёмки 30 - 1200°C , среда – атмосфера, скорость нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.
5. Терморентенография. Использовалась для идентификации фаз, в которые переходит неотокит при высоких температурах. Проводилась с помощью высокотемпературной камеры Rigaku «SHT-1500» с резистивным нагревателем. Нагревание проходило до температуры 900°C с шагом 100°C до температуры 500°C , далее - с шагом 20°C . Регистрация фаз проходила с помощью встроенного дифрактометра с Co -анодом.
6. ИК спектроскопия. Проводилась для уточнения структуры неотокита. Используемый прибор – ИК спектрофотометр Bruker "Vertex 70". Пробоподготовка состояла в создании таблеток – смеси порошка KBr (200 мг) и неотокита (2 мг). Условия съёмки: спектры пропускания, 64 скан/сек, разрешение 2 см^{-1} . Обработка данных проводилась в программе Opus.
7. Рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ (микронзондовый анализ). Проводился на двух приборах. Первый – настольный растровый электронный микроскоп Hitachi TM 3000 с приставкой энергодисперсионного микроанализа OXFORD использовался для получения электронных изображений минеральных фаз и их диагностики фаз: с помощью прибора были получены нормированные на 100% содержания компонентов минералов. Второй прибор – сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) Hitachi S3400N, оснащённый энергодисперсионным спектрометром OXFORD X-MAX 20, использовался для качественного анализа минеральных фаз, а также определения их химического состава. Используемые препараты – прозрачно-полированные шлифы с углеродным напылением. Условия съёмки: 20 кВ ускоряющее напряжение, 1 нА ток зонда, 25 сек. время экспозиции на точку. Все спектры обработаны

в автономном режиме. ПО – AZtec с применением методики True Q. Стандартизация проводилась по природным и синтетическим материалам.

Выражается благодарность Сотман С. С. и Авдонцевой Е. Ю. за помощь в работе с иммерсионными жидкостями, Платоновой Н. В. за помощь с расшифровкой и обработкой рентгенограмм, Бубновой О. Г. за проведение и обработку термического анализа, Кржижановской М. Г. за проведение и обработку терморентгена, Власенко Н. С. и Шишловских В. В. за помощь в работе с электронным микроскопом и обработке рентгеновских спектров, Брусницыну А. И. за предоставление материалов и неоценимую помощь в написании дипломной работы.

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Геомодель», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Центр микроскопии и микроанализа».

1. Общие сведения о неотоките

В данной главе изложены сведения о неотоките, взятые из работ А. М. Кларка и др. (1978, М. М. Каюповой (1974), И. В. Пекова (2001), В. Г. Кривовичева (2008), Р. А. Эгглетона и др. (1983) и справочника «Минералы» (1992).

Неотокит – это стеклоподобный водный силикат марганца, близкий по составу к $Mn_2(Si_2O_5)(OH)_2 \cdot nH_2O$ (Кривовичев, 2008). Ранее указывалась формула $Mn(SiO_3) \cdot nH_2O$ (Каюпова, 1974; Clark et al, 1978, Eggleton et al, 1983), однако она не отражает известные на сегодня структурные особенности неотокита. Он был открыт финским геологом А. Э. Норденшельдом на руднике Эрик-Эрс (Швеция) в 1848 году, название происходит от греческого слова «неотокос», что значит «недавно рождённый». Помимо «неотокита», существуют и другие названия для соединений, очень схожих с ним, но имеющих определённые особенности химического состава: клипштейнит, опсимоз, пенвитит, стратопеит, виттингит, чингласуит (Минералы, 1992) – на данный момент все эти названия признаны излишними Международной Минералогической Ассоциацией (ИМА).

Изначально Норденшельд выделил неотокит и виттингит в качестве двух отдельных минеральных видов из-за разного содержания железа: неотокит являлся более железистым. В 1851 году Л. Дж. Ингельстром опубликовал анализ стратопеита из Пайсберга (Флиппстад, Швеция), как он считал, нового минерала, отличавшегося от неотокита высоким содержанием магния.

Пенвитит был выделен Дж. Х. Коллинсом в 1878 году на руднике Уил Оулс (Пенвис, Корнуолл, Англия) как минерал, наиболее близкий по составу к виттингиту. Коллинс обосновал это тем, что марганец в виттингите присутствует в виде полуторной окиси Mn_2O_3 , в то время как в пенвитите – это закись MnO .

В 1807 году М. Н. Клэпротом был сделан анализ аморфного марганцевого силиката из Клаперруда (Далекарлиа, Швеция) на результаты которого в 1832 году обратил внимание Бьюдант и на их основании назвал минерал опсимозом: он содержал больше Mn, чем Si. Название клипштейнит было использовано Ф. Кобеллом в 1866 для минерала из Хеборна (Германия) который по своему составу был близок к опсимозу (Clark et al, 1978).

В месторождении Казо (Япония) в 1939 году Т. Ёсимурой была выделена разновидность неотокита, отличающаяся высоким содержанием кремнезёма (83.06 масс. %), названную опаловым пенвититом. Есть предположение, что существуют разности, соответствующие промежуточному значению кремнезёма между опаловым пенветитом и неотокитом (Каюпова, 1974).

Ещё одна разновидность неотокита – чингласуит – была выделена в Ловозёрском массиве как самостоятельный минерал из долины р. Чингласуай В. И. Герасимовым в 1938

г. Впервые он был обнаружен в 1935 г. в осыпи содалитовых сиенитов в ассоциации с эвдиалитом, лампрофиллитом, лоренценитом, мурманитом, уссингитом, сфалеритом и др. Его особенностью являлось большое количество примесей Ti, Zr, Na, Ca (Пеков, 2001).

1.1 Внешний вид и физические свойства

Неонокит встречается в виде плотных стекловатых масс, натёчных образований или пластинчатых выделениях. Может иметь чёрный, красно-коричневый, бурый, буровато-чёрный, коричнево-жёлтый, реже тёмно-янтарный, иногда бесцветный в свежем сколе, но быстро приобретает цвет на воздухе. Цвет черты коричневый. Блеск смолистый, жирный или стеклянный. Прозрачный в тонких сколах и пластинках. Излом раковистый. Очень хрупок. Плотность меняется в пределах 1.7-2.98 г/см³ (возрастает с увеличением содержания Fe). Твёрдость 3-4 по шкале Мооса (Clark et al, 1978; Минералы, 1992).

1.2 Оптические свойства

В шлифе бесцветный, может быть коричневым, светло-жёлтым, бурым с красным оттенком или буровато-чёрным. В зависимости от степени кристалличности в шлифе может быть изотропным или анизотропным с низким двупреломлением (0,007-0,008). На оптические свойства влияет механическая обработка, показатель преломления обычно находится в пределах 1.45-1.65 (чем выше содержание Fe, тем больше n) (Clark et al, 1978; Минералы, 1992). По данным М. М. Каюповой (1974), у анизотропного неонокита из Ушкатына-III ориентировочно определены следующие оптические константы: Ng=1.407, Nm=1.406, Np=1.397-1.398.

1.3 Химический состав

Неонокит считается крайним членом гизингерит-неонокитовой серии, где неонокитом считается минерал, в котором Mn>Fe, а гизингерит – минерал, в котором Fe>Mn (Eggleton et al, 1983).

Содержание основных компонентов может значительно меняться. Отмечается содержание (масс. %) SiO₂ в пределах 30-44; Mn₂O₃ – 19.1-46.2; Fe₂O₃ - <0.1-29.3; H₂O – 9.0-28.16; MgO 1-9.5; CaO 0.5-4.6; Al₂O₃ до 4; Na₂O до 0.9 и K₂O до 0.8. До сих пор неясно, какие из компонентов второстепенные и какие из них связаны с механическими примесями. Наиболее непонятным является присутствие в неоноките CO₂ до 13.4 масс. %. Спектральным анализом установлено, что неонокит может содержать As, Ba, Be, Bi, Co, Cr, Cu, Ni, P, Pb, Sn, Ti, V, Y, Zn, Zr (Минералы, 1992).

1.4 Структура

Неонокит не имеет строгой кристаллической структуры, так как он состоит из разориентированных пакетов слоистых силикатов.

Ещё в 1961 учёными Дж. А. Уиланом и С. С. Гольдичем было отмечено сходство широких диффузных пиков на рентгеновских дифрактограммах неонокита и гизингерита с нонтронитом и железистым сапонитом. Б. Линдквистом и С. Дженсоном в 1962 было высказано предположение о принадлежности гизингерит-неонокитовой группы к филлосиликатам (Clark et al, 1978).

Инфракрасная спектроскопия неонокита подтверждает его сходство со слоистыми силикатами: наиболее интенсивной полосой поглощения для него является полоса с волновым числом 1017-1020 см^{-1} (валентные колебания Si-O), что соответствует анионному радикалу слоистых силикатов Si_2O_5 . Кроме того, ИК спектроскопия указывает на существование слабосвязанной воды (полосы 3450 и 1640 см^{-1}) и OH-групп (полосы 3650 и 3250 см^{-1}) в структуре неонокита. Близкие ИК спектры имеют стильпномелан, минералы группы смектитов, хлоритов и серпентина (Чуканов, 1995; Брусницын, 2000).

С помощью просвечивающей электронной микроскопии неонокита из месторождения Брокен-Хилл (Австралия) были получены изображения его структуры (Eggleton et al, 1983). Она представляет собой сферы 50-100 Å в диаметре. Внешняя их часть толщиной 10-20 Å сложена чередующимися слоями кремнекислородных тетраэдров и Mn-Fe октаэдров, которые являются незакономерно расположенными структурными элементами слоистых силикатов. Внутренняя часть сфер сложена аморфным веществом либо является полый. Сферы образуют изотропное вещество, 10 об. % которого занимают поры.

Предполагается, что аморфизация неонокита связана с несоответствием слоёв, образованных октаэдрами MnO_6 и тетраэдрами SiO_4 (Eggleton et al, 1983).

1.5 Генезис, месторождения и минеральные ассоциации

Неонокит формируется в марганцесодержащих породах, марганцевых рудах, в исключительных случаях - в щелочных породах. В различных месторождениях он образует жили, стяжения, прожилки, линзы и может слагать цемент. Существует несколько генетических типов неонокита: 1) низкотемпературный гидротермальный; 2) гипергенный; 3) первично осадочный (диагенетический). Ниже представлены примеры месторождений, в которых известны находки неонокита.

Неонокит формируется в родонитовых и родонит-родохрозитовых породах как продукт глубинного или приповерхностного изменения силикатов Mn. Встречается в

пустотах и прожилках в виде натёчных агрегатов с кварцем, баритом и другими минералами при гидротермальном образовании. Может встречаться в осадочных марганцевых месторождениях в ассоциации с манганитом. Наличие Fe в неотоките из вулканогенно-осадочных месторождений Mn связывают с быстрым окислением и повышением щёлочности среды, способствующее одновременному отложению Fe и Mn.

В месторождении родонита Малое Сидельниково (Средний Урал), неотокит приурочен к родонит-карбонатным породам и представлен в виде мелкой вкрапленности, выделений с поперечником в несколько сантиметров и прожилками в кварцевых жилах, секущих вмещающие породы. В Мазульском месторождении (Западная Сибирь) образует прожилки и стяжения неправильной формы в карбонатно-марганцевой породе.

На месторождениях Ушкатын-III и Ушкатын-I (Западное Атасу, Казахстан) находится в рудах, относящихся к кремнисто-карбонатной цинково-марганцево-железородной гидротермально осадочной формации. На Ушкатыне-I проявлен слабо, образует прожилки мощностью 0,5 см в гематитовой, якобит-гематитовой руде или в карбонатной породе. На Ушкатыне-III является составной частью гаусманнит-браунитовых руд и карбонатно-кремнистых пород (Минералы, 1992). Каюповой (1974) выделено две разновидности: изотропный буровато-чёрный и анизотропный желтовато-бурый, содержащий больше кремнезёма.

В песчано-алевролитовых марганцесодержащих толщах Болгарии (в севере от г. Варна и в окрестностях д. Шабла) образует пизолиты диаметром до 1 см, выделения неправильной формы и слагает цемент вместе с глинистыми частицами. Ассоциирует с манганитом, карбонатами марганца, пиритом, баритом, глауконитом, опалом и другими аутигенными минералами. Также ассоциирует с такими терригенными минералами как кварц, полевой шпат, биотит, апатит, титанит и циркон. Образование неотокита связывают с подводной вулканической деятельностью, вызвавшую поступление пирокластического материала.

Вблизи Якобени (Румыния) неотокит обнаружен в родонит-родохрозитовых породах в виде плотных чёрных корок, образованных при выветривании.

В Валь-Гравелья (Северные Аппенины, Италия), неотокит обнаружен в марганцевых породах офиолитового комплекса, а на руднике Гивор (Корнуолл, Англия) – среди гранитов в железистых яшмах, местами обогащёнными марганцевыми минералами и самородной медью.

В марганцевом рудном районе шт. Оклахома (США) неотокит обнаружен в рудных телах силурийских известняков. Тела в основном состоят из окислов и карбонатов

марганца. Неотокит заполняет прожилки и пустоты вместе со спутанно-волокнистым бементитом (Минералы, 1992).

В Ловозёрском массиве на Кольском п-ве является достаточно распространённым минералом. Имеет позднегидротермальное происхождение или, возможно, гипергенное. Образует смолистые выделения тёмно-бурого и чёрные с красным стекловатые выделения с синей побежалостью. В полостях уссингитового ядра пегматита «Шкатулка» образуются крупные обособленные выделения размером 3-4 см (Пеков, 2001).

Другие месторождения: Чиатура (Имеретия, Грузия), Никополь (Днепропетровская обл., Украина), Полуночное (Северный Урал, Россия) – осадочные марганцевые руды; рудник Гамбазета в Лигурии (Италия); Казо, Козука, Нагашима, Нода-Томагава, Тойгучи, юг о-ва Хонсю (Япония); рудник Эрик-Эрс (Швеция); Клаперруда (Далекарлиа, Швеция); Пайсберг (Флипстад, Швеция); Хеборн (Германия); Уил Оулс (Пенвис, Корнуолл, Англия); шт. Вашингтон, США (Минералы, 1992).

2. Геология месторождения Ушкатын-III

В этой главе изложены работы А. И. Брусницына и др. (2018) и М. М. Каюповой (1974).

2.1 Геологическая позиция месторождения

Ушкатын III является частью серии месторождений Жайремского рудного узла, расположенного у одноимённого посёлка в Центральном Казахстане примерно в 300 км на юго-западе от города Караганда.

Рудный узел заключён в крупной рифтогенной структуре, названной Жаильменской грабен-синклиналью (мульдой), которая возникла в позднем девоне в результате распада эпикаледносского Центрально-Казахстанского блока. Протяжённость структуры 140 км, ширина – от 10 до 30 км. Фундамент синклинали сложен вулканогенно-терригенными отложениями раннего палеозоя и вулканическими породами раннего-среднего девона. Основной объём синклинали занимает вулканогенно-осадочный комплекс пород верхнего девона и верхнего карбона общей мощностью до 2 км. Основание комплекса слагают красноцветные алевриты, песчаники и конгломераты дарьинской свиты (D_3fr), по мощности достигающих 700 м, с прослоями и куполовидными образованиями трахидацитов и трахириолитов. Отложения формировались в субаэральных условиях прибрежной зоны. Выше залегают породы морского палеобассейна с выраженными локальными поднятиями и впадинами. В впадинах отлагались углеродистые кремнисто-терригенно-карбонатные породы, а к поднятиям приурочены рифовые известняки, которые при разрушении формировали поля детритовых известняков, сменяющихся по направлению к глубоководным впадинам кремнистыми известняками. На отдельных участках осадконакопление сопровождалось вулканизмом с образованием эффузивных и гипабиссальных пород кислого и основного состава. Породы носят следы низкой степени регионального метаморфизма. Возраст отложений D_3fm-C_1t .

В месторождениях локализуются полиметаллические, баритовые, свинец-баритовые и железо-марганцевые руды. Совместное нахождение железо-марганцевых и цинково-свинцово-баритовых руд является уникальной особенностью месторождений, благодаря которой их комплекс выделяют в отдельный Атасуйский тип. Для рудных залежей характерно сочетание стратиформных гидротермально-осадочных и гидротермально-метасоматических руд, наложенных на сингенетические. Все типы руд залегают в отложениях позднефаменского возраста на определённых стратиграфических уровнях: Fe-Mn руды залегают всегда стратиграфически выше полиметаллических.

Есть две теории образования рудоносных отложений Жайремского рудного узла: классическая и современная. Классическая теория подразумевает образование в вулканических породах рудоносных растворов, выносивших рудообразующие элементы на поверхность расчленённого морского дна, где во впадинах в застойных восстановительных условиях образовывалась Pb-Zn (\pm Ba) минерализация, а на поднятиях в окислительных условиях – Pb-Ba и Fe-Mn (\pm Ba) минерализация. Современная теория относит месторождения к SEDEX (sedimentary exhalative) типу, что подразумевает циркуляцию водных растворов в осадочных толщах и вынос их на поверхность морского дна, в то время как участие магматических пород сводится к поставке тепла и активации гидротермальных процессов.

2.2 Геологическая структура Ушкатына-III

Месторождение Ушкатын III приурочено к щелевидной синклинали второго порядка с субмеридиональным простиранием и крутым падением крыльев. Синклиналь разделена субвертикальными разломами.

В западном крыле залегают железо-марганцевые руды, в восточном крыле – барит-свинцовые, заключённые в пачке красноцветных отложений верхнего фамена. В западном крыле вмещающими межрудными породами являются узловато-слоистые известняки. Их мощность на востоке значительно уменьшается, появляются прослои терригенных осадков, в который возрастает количество рифогенных известняков, сменяющихся на крыльях известняковой седиментационной брекчией. Барит-свинцовые руды локализованы главным образом в рифогенных известняках, но встречаются также и в седиментационных брекчиях. Железо-марганцевые руды приурочены к кремнисто-терригенно-карбонатным породам.

2.3 Марганцевые руды Ушкатына-III

Марганцевые руды слагают микрозернистые слоистые породы, в которых насчитывается более 75 минералов. Большинство из этих минералов являются аксессуарными (<1 об. %) или второстепенными (1-5 об. %), и только 9 из минералов (>5 об. %) являются породообразующими, среди них: кварц, браунит, гаусманнит, тефроит, сонолит, аллеганит, фриделит. Выделяется два типа руд по набору главных минералов. Первый тип – браунитовые руды, содержащие браунит, кальцит, кварц \pm альбит. Второй тип – гаусманнитовые руды, содержащие из гаусманнит, кальцит, родохрозит \pm тефроит, сонолит, аллеганит, фриделит и кариопилит. Данные типы руд могут формировать как самостоятельные пласты, так и слагать единый пласт.

Неонокит наиболее характерен для пород гаусманнитовых руд.

3. Минеральная ассоциация изучаемых горных пород

Изучаемые породы принадлежат разновидностям гаусманнитовых руд и представляют собой тонко-скрытозернистые (средний размер минеральных зёрен 10-50 мкм) слабометаморфизованные манганолиты розово-красно-бурого цвета с множеством секущих прожилков размером до 1.5 мм в поперечнике, в основном представленные неотокиком. Качественно минеральный состав образцов отличается незначительно (табл. 1). Однако обр. Уш318-113 (рис. 1а) и Уш318-116 (рис. 1б) имеют некоторые структурно-текстурные различия с обр. Уш319-506, поэтому эти образцы описаны по-отдельности. Результаты рентгеновской порошковой дифракции образцов можно найти в приложениях 1-10.

Таблица 1

Минералы, диагностированные в образцах

№	Минерал	Формула	Образцы		
			Уш318-113	Уш318-116	Уш319-506
Оксиды					
1	Кварц	SiO ₂			+
2	Гематит	Fe ₂ O ₃			+
3	Церианит	CeO ₂		+	
4	Пирофанит	MnTiO ₃			+
5	Гаусманнит	MnMn ₂ O ₄	+	+	+
6	Якобсит	MnFe ₂ O ₄	+		+
7	Браунит	Mn ₇ SiO ₁₂	+	+	+
Силикаты и их аналоги					
8	Тефроит	Mn ₂ (SiO ₄)	+	+	
9	Кариопилит	Mn ₅ (Si ₄ O ₁₀)(OH) ₆	+	+	+
10	Фриделит	Mn ₈ (Si ₆ O ₁₅)(OH,Cl) ₁₀	+		+
11	Клинохлор	Mg ₅ Al ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₈	+	+	+
12	Пеннантит	Mn ₅ Al ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₈		+	+
13	Неотокик	Mn ₂ (Si ₂ O ₅)(OH) ₂ · nH ₂ O	+	+	+
14	Сапонит	(Ca,Na) _{0.3} (Mg,Fe ²⁺) ₃ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ · 4H ₂ O	+	+	+
Карбонаты					
15	Кальцит	Ca(CO ₃)	+	+	+
16	Родохрозит	Mn(CO ₃)	+	+	+
Сульфаты					
17	Барит	Ba(SO ₄)		+	+
Фосфаты					
18	Апатит	Ca ₅ (PO ₄) ₃			+
Арсенаты					
19	Саркинит	Mn ₂ (AsO ₄)(OH)		+	

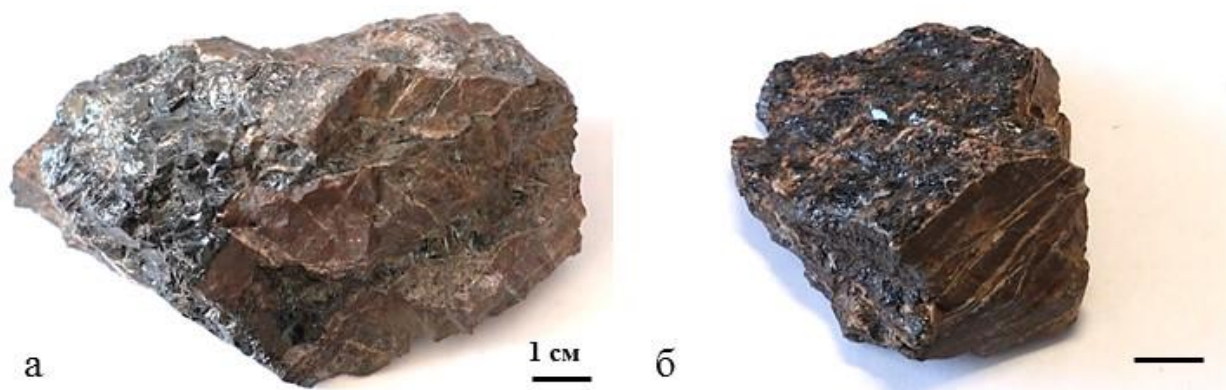


Рисунок 1. а – образец Уш318-113, б – образец Уш318-116; тёмная корка на образцах - неотокит

1. обр. Уш318-113 и Уш318-116. Породообразующими минералами для этих образцов являются гаусманнит, тефроит, кариопилит, неотокит и родохрозит. Они имеют микрозернистую структуру и неясную пятнистую или линзовидно-полосчатую текстуру, образованную за счёт чередования чёрных участков с преобладанием гаусманнита и тёмно-красно-коричневых участков с преобладанием силикатов марганца (кариопилита и тефроита). В этих породах можно выделить два структурных компонента: основная масса (90 об. %) и прожилки (10 об. %). Под основной массой подразумеваются различные в оптическом микроскопе зернистые агрегаты (рис. 2), представленные преимущественно гаусманнитом и карбонатами, реже кариопилитом, тефроитом, яacobситом, браунитом и церианитом. Кроме того, основная масса содержит комковатые пятнистые агрегаты коричневого цвета, практически изотропные в оптическом микроскопе (рис. 2д, 2е). Они сложены микросростками кариопилита (реже фриделита), неотокита, тефроита, клинохлора (реже пеннантита), сапонита и карбонатов (рис. 3). Прожилки имеют размер до 1.5 мм в поперечнике и сложены преимущественно неотокитом с подчинённым количеством карбонатов, барита и саркинита (рис. 4). Редко встречаются мелкие, 50 мкм в поперечнике, прожилки, полностью выполненные кариопилитом (рис. 4в).

2. обр. Уш319-506. Породообразующими минералами для него является кальцит, родохрозит, браунит, фриделит и гематит. Структура породы микрозернистая, текстура пятнистая за счёт тёмных чёрных и коричневых агрегатов оксидов и силикатов в розово-коричневой, преимущественно карбонатной породе. Для этой породы характерны следующие структурные компоненты: основная масса (94 об. %), органические остатки (1 об. %) и прожилки (5 об. %). Основная масса породы здесь сложена сплошным карбонатным матриксом, зернистыми агрегатами таких минералов, как браунит гаусманнит, яacobсит, пирофанит, гематит, кальцит, родохрозит, барит и фриделит, а также комковатыми агрегатами (рис. 5). Комковатые агрегаты внешне схожи с такими же

агрегатами в вышеописанных образцах, но имеют другой минеральный состав. Иногда они формируют колломорфные образования, которые имеют полосчатую текстуру за счёт зонального распределения рудных зёрен. Комковатые агрегаты представлены следующими минералами (рис. 6): кальцит, родохрозит, фриделит (реже кариопилит), пеннантит (реже клинохлор), сапонит, неонокит (?), редкими включениями кварца и апатита. Органические остатки, судя по морфологии, представлены обызвествлёнными остатками харовых водорослей (Атлас породообразующих организмов, 1973) размером от 0.1 до 0.8 мм, состоящих из кальцита. Прожилки (рис. 7, 8) в этом образце более мелкие - они превышают 1 мм в поперечнике, сложены преимущественно неонокитом, карбонатами и баритом с подчинённым количеством гематита.

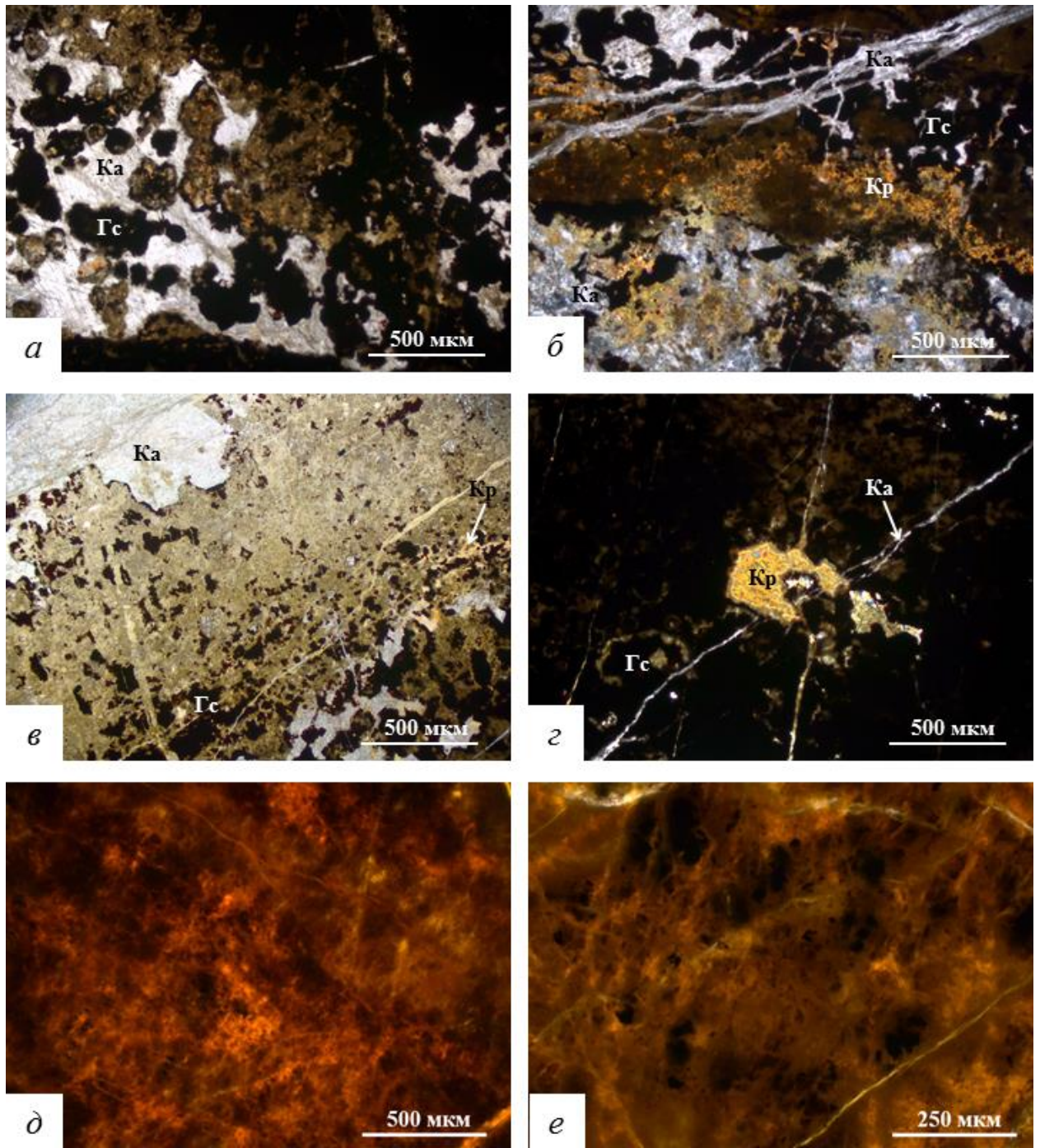


Рисунок 2. Фотографии шлифов Уш318-113 и Уш318-116 в проходящем свете: а, в – агрегаты гаусманнита, кариопилита, кальцита и коричневая комковатая масса, параллельные николи; б – то же самое в скрещенных николях; г – агрегат кариопилита в скрещенных николях; д, е – комковатые агрегаты с чёрными зёрнами гаусманнита в параллельных николях. Гс – гаусманнит, Ca – кальцит, Кр – кариопилит.

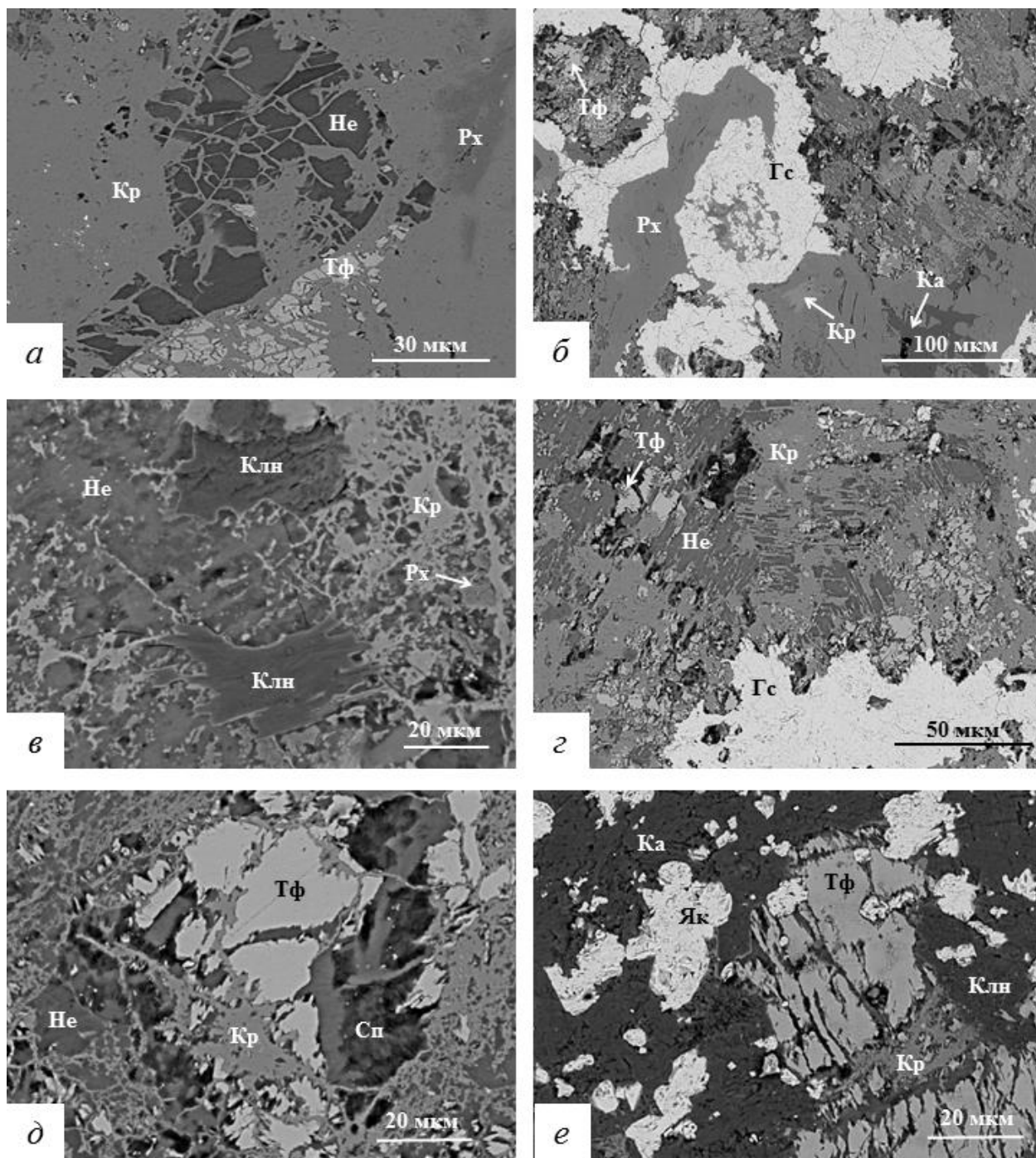


Рисунок 3. Изображения анилифов Уш318-113 и УШ 318-116 в обратно-отражённых электронах: а - реликтоподобное образование неотокита в кариопититовой основной массе с тефроитом и родохрозитом; б – агрегаты гаусманнита, замещаемые родохрозитовой основной массой с кариопилитом, кальцитом и тефроитом; в – чешуи клинохлора и паутинообразные агрегаты кариопилита в неотокитовой массе; г – реликтоподобные агрегаты неотокита и агрегаты гаусманнита в тефроит-кариопилитовой основной массе; д – паутинообразные агрегаты кариопилита, секущие зёрна тефроита, агрегаты неотокита и сапонита; е – зёрна яacobсита и секущиеся кариопилитом зёрна тефроита в кальцитовой основной массе Гс – гаусманнит, Ка – кальцит, Клн – клинохлор, Кр – кариопилит, He – неотокит, Px – родохрозит, Сп – сапонит, Тф – тефроит, Як – яacobсит.

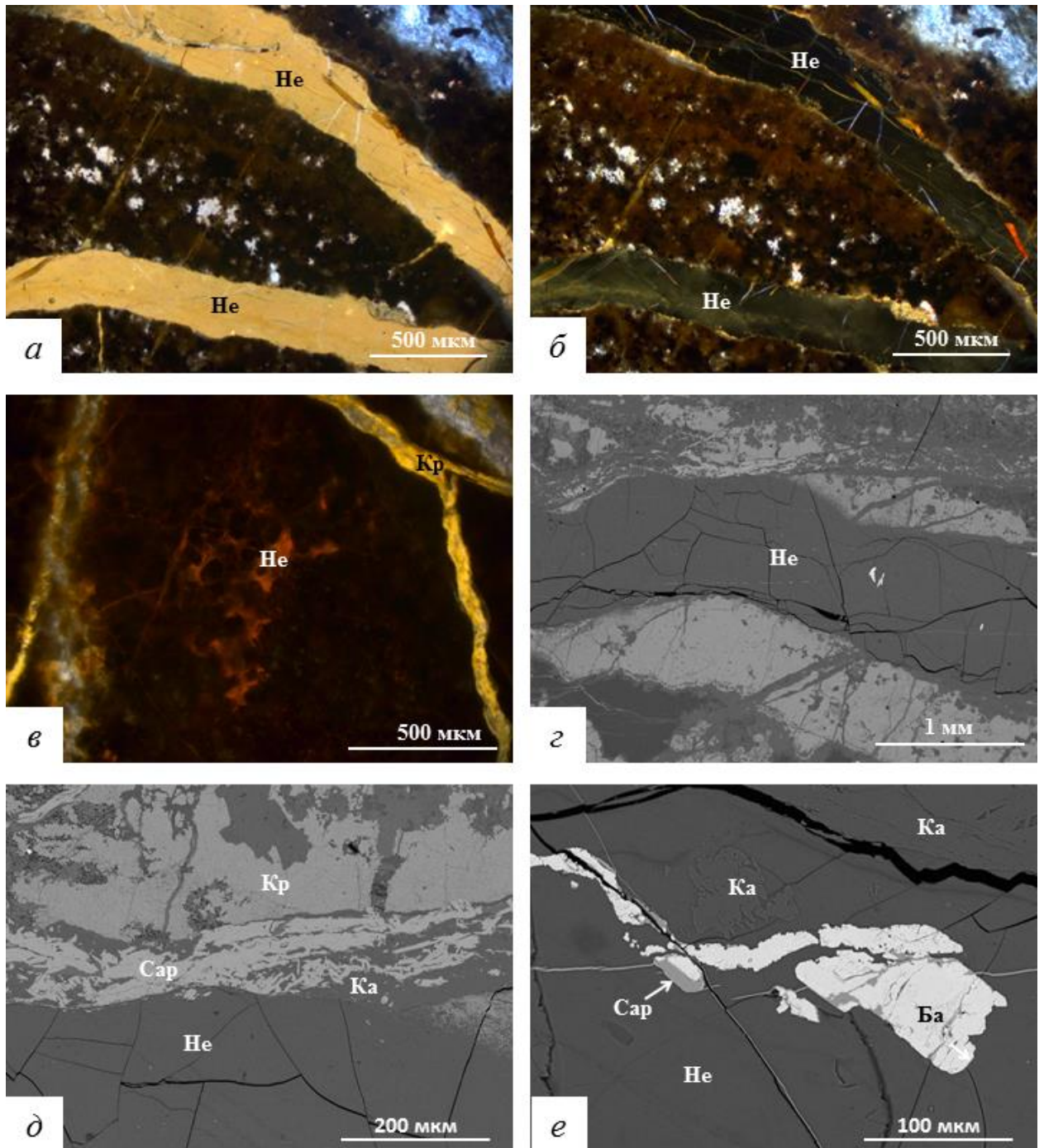


Рисунок 4. Обр. Уш138-113 и Уш318-116: а-в – фотографии илифов в проходящем свете; а, б - неотокитовые прожилки в параллельных (а) и скрещенных (б) николях; в – тонкие прожилки кариопилита, секущие комковатые агрегаты в параллельных николях; г-е – изображения анилифов в обратно-отражённых электронах; г – общий план неотокитового прожилка, секущего основную массу породы; д – саркinit-кальцитовые прожилки, ассоциирующие с прожилками неотокита; е – агрегаты барита в неотокитовом прожилке и секущий их саркinit. Ба – барит, Ка – кальцит, Кр – кариопилит, Не – неотокит, Рх – родохрозит, Сар – саркinit.

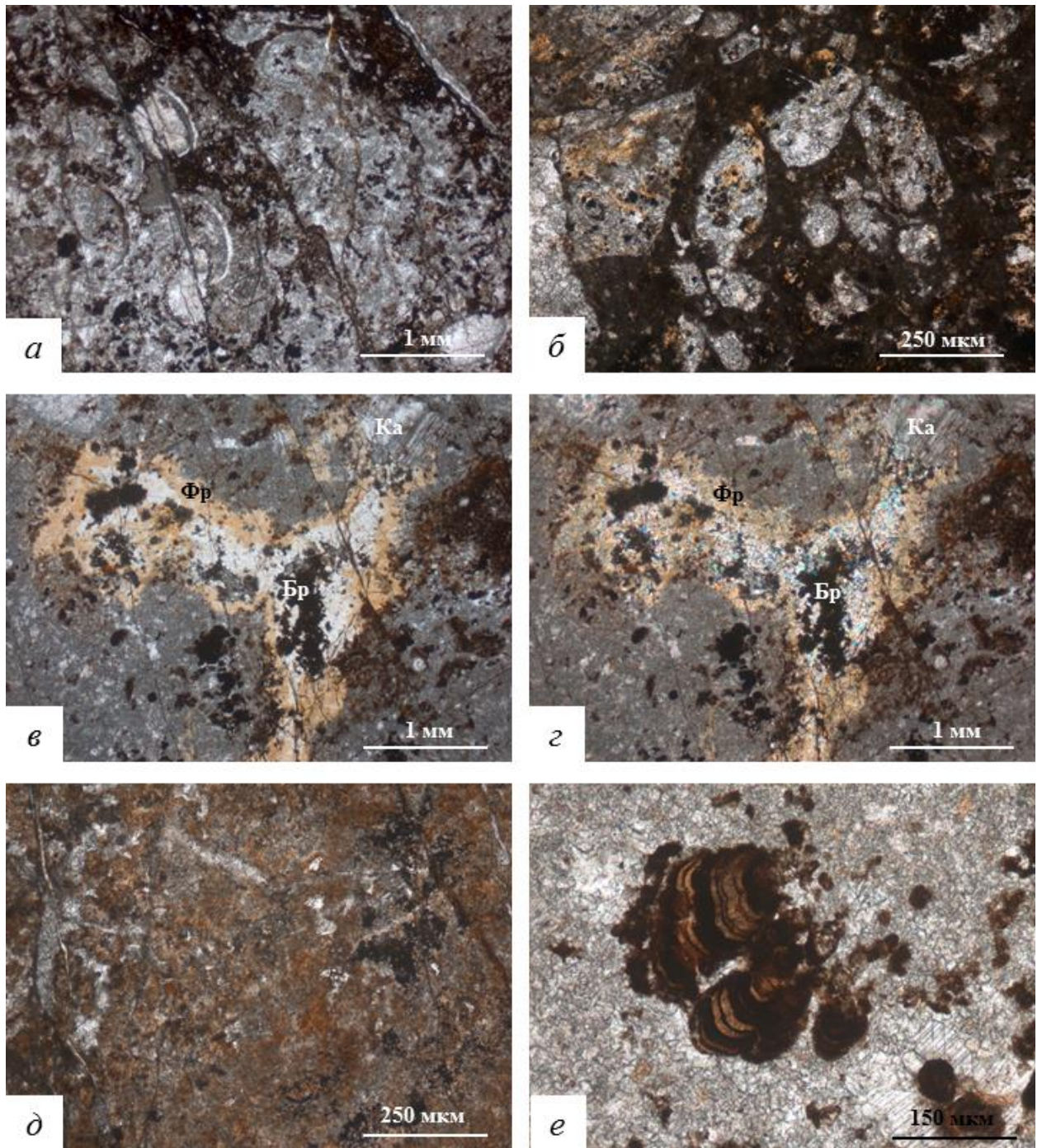


Рисунок 5. Фотографии шлифов обр. Уш319-506 в проходящем свете: а, б – известковый матрикс, содержащий органические остатки и коричневые комковатые агрегаты, параллельные николи; в, г – агрегаты фриделита, браунита и комковатых агрегатов в микрозернистом кальците в параллельных (в) и скрещенных (г) николях; д – общий план комковатых агрегатов; е – колломорфные полосчатые микрозернистые образования в кальцитовом матриксе. Бр – браунит, Ка – кальцит, Фр- фриделит.

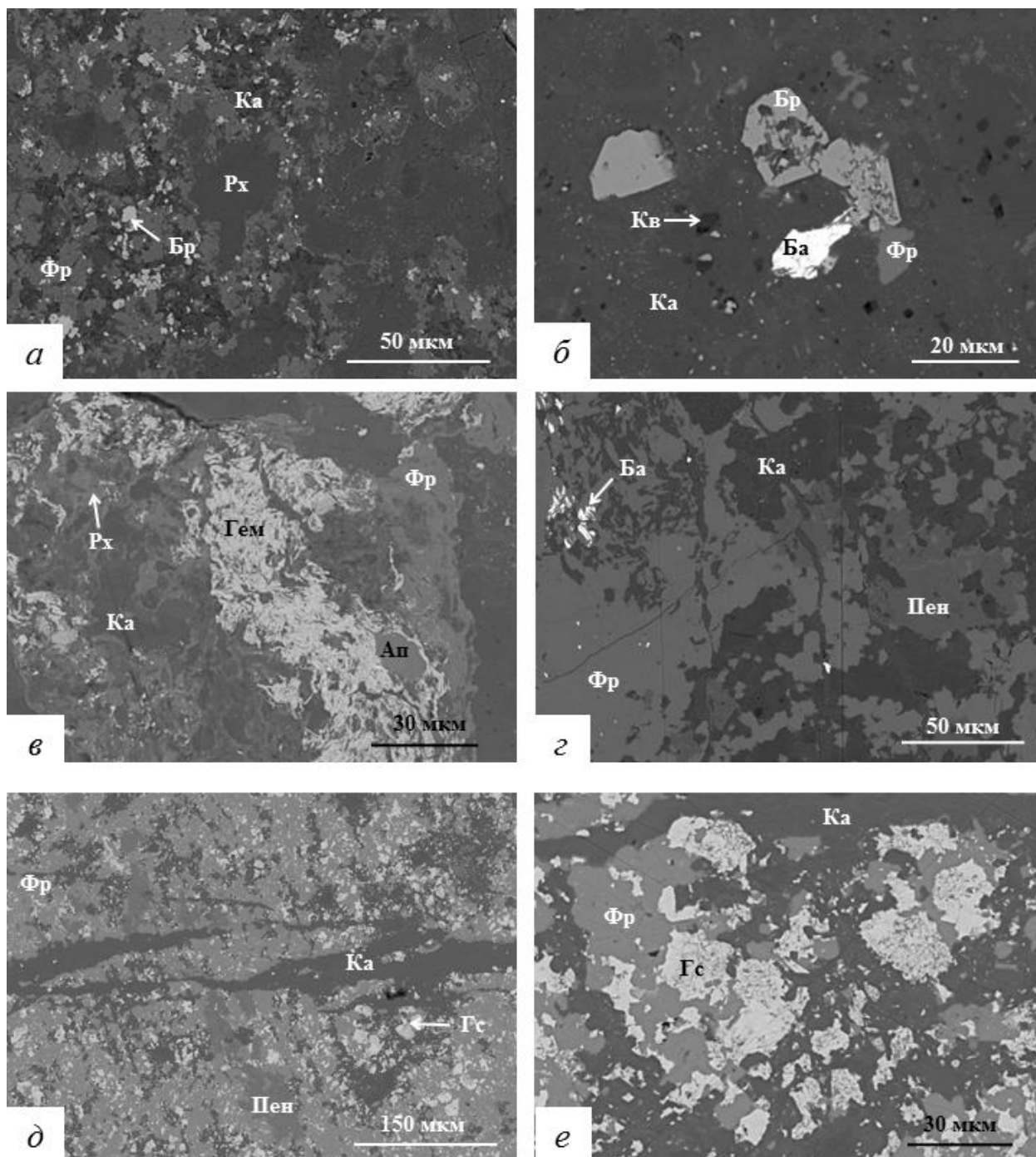


Рисунок 6. Изображения анилифов обр. Уи319-506 в обратно-отражённых электронах: а - зёрна браунита в фриделит-кальцит-родохрозитовой основной массе; б – идиоморфные зёрна браунита, замещаемые фриделитом, в кальцитовой основной массе с баритом и реликтовыми зёрнами кварца; в – сростки волокнистых агрегатов гематита с родохрозитом, кальцитом и фриделитом; г – зёрна барита в основной массе, представленной кальцитом, фриделитом и пеннантитом; д – зёрна гаусманнита в пеннантит-фриделитовой основной массе, секущейся кальцитовыми прожилками; е – агрегаты гаусманнит-фриделитовые агрегаты, секущиеся кальцитовыми прожилками. Ап – апатит, Ба – барит, Бр – браунит, Гем – гематит, Гс – гаусманнит, Ка – кальцит, Кв – кварц, Пен – пеннантит, Rx – родохрозит, Фр – фриделит.

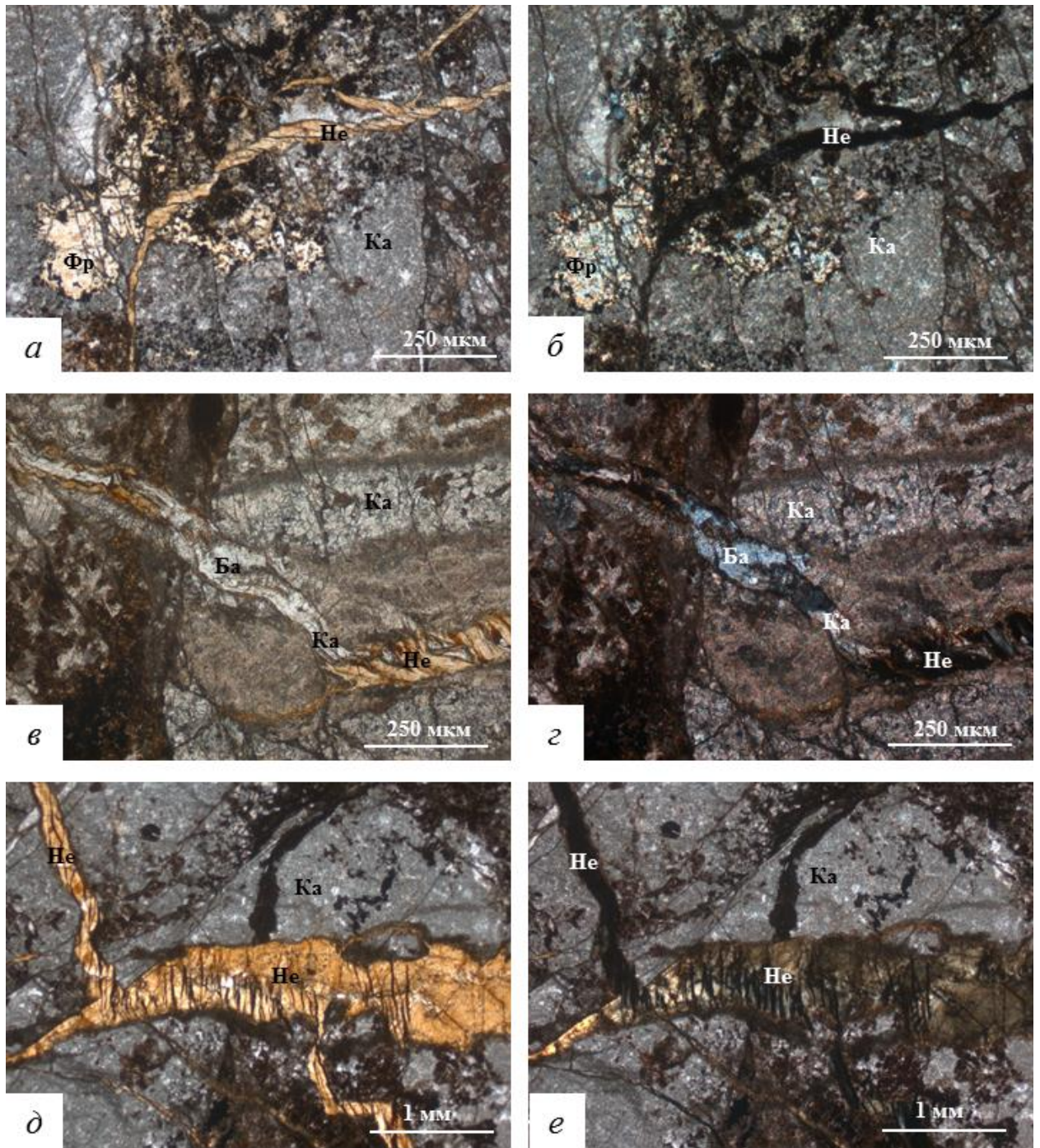


Рисунок 7. Фотографии шлифов обр. Уш319-506 в проходящем свете в параллельных (слева) и скрещенных (справа) николях: а, б, д, е – мономинеральные неотокитовые прожилки, секущие кальцитовый матрикс с комковатыми агрегатами и агрегатами фриделита; в, з – кальцит-барит-неотокитовый прожилок, секущий основную массу породы. Ба – барит, Ка- кальцит, Не – неотокит, Фр - фриделит.

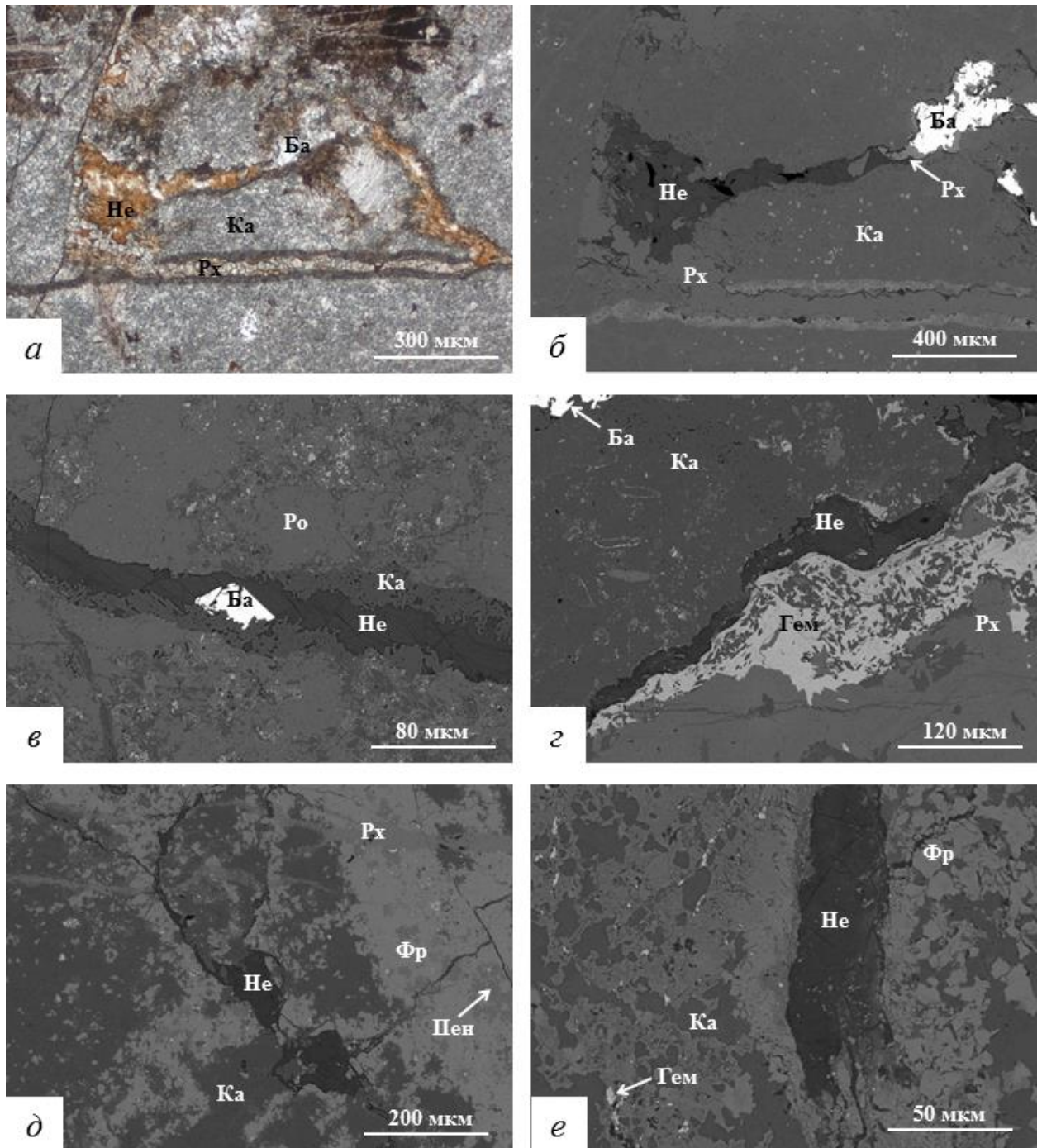


Рисунок 8. Обр. Уш319-506: а, б - барит-неотокит-родохрозитовый прожилок, секущий кальцитовую основную массу породы, в проходящем свете в параллельных николях (а) и в обратно-отражённых электронах; в-е – изображения в обратно-отражённых электронах; в – неотокитовый прожилок, ассоциирующий с волокнистыми агрегатами кальцита, с включением идиоморфного зерна барита; г – неотокит-гематит-родохрозитовый прожилок в кальцитовой основной массе; е – неотокитовый прожилок, секущий кальцит-фриделитовые агрегаты. Ба – барит, Гем - гематит Ca- кальцит, He – неотокит, Пен – пеннантит, Px – родохрозит, Фр – фриделит.

По результатам микрозондового анализа были получены химические составы минералов, для некоторых из них были рассчитаны кристаллохимические формулы.

1. Карбонаты. Карбонаты в обоих типах пород принадлежат ряду кальцит-родохрозит. В обр. Уш318-113 и Уш318-116 преобладает родохрозит, в обр. Уш319-506 – кальцит, что отражено на графике зависимости содержания кальция от содержания марганца в кристаллохимической формуле (рис. 9), построенного на основе 86 микрозондовых анализов. На графике также наблюдается незначительный разрыв смеси в областях $Ca=0.5-0.6$ и $Ca=0-0.1$.

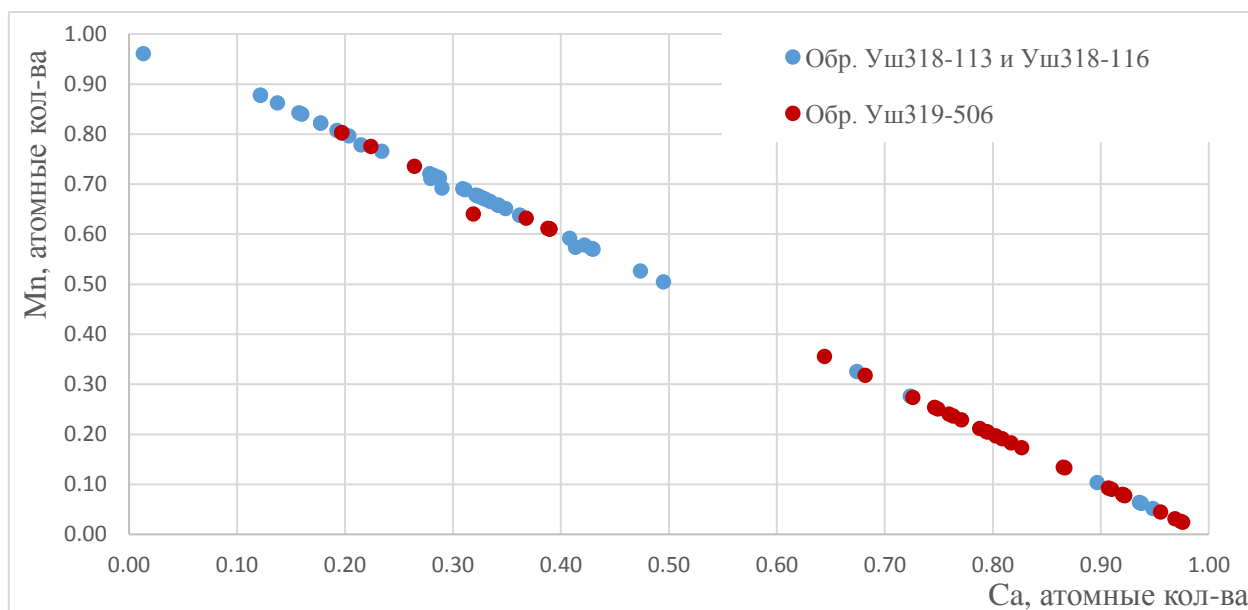


Рисунок 9. График, отображающий составы карбонатов в координатах Ca-Mn, рассчитанные на 1 катион

2. Минералы группы хлорита. Представлены рядом клинохлор-пеннантит. В обр. Уш318-113 и Уш318-116 породах можно наблюдать и клинохлор, и пеннантит, в то время как в обр. Уш319-506 породах клинохлор почти не встречается. В таблице 2 представлены химические анализы пеннантита из обр. Уш318-116. Для остальных хлоритов микрозондовые анализы получены в виде содержания компонентов, нормированных к 100% - их химический состав отображён в виде гистограммы на рисунке 10. Из анализов следует, что для клинохлора и некоторого пеннантита в изучаемых образцах характерны близкие, почти равные содержания Mn и Mg, так что выделение этих минеральных видов является довольно условным. Также из анализы показывают, что пеннантит из обр. Уш318-113 и Уш318-116 пород в целом более магниальный, чем пеннантит в обр. Уш319-506.

Химический состав (масс. %) и коэффициенты в кристаллохимических формулах пеннантита из обр. Уш318-116

Компоненты	1	2	3	4	5
SiO ₂	24.2	22.54	22.77	23.56	23.87
Al ₂ O ₃	20.31	23.41	20.64	20.25	20.55
MgO	7.62	5.27	5.57	7.11	6.12
FeO ^{общ}	1.31	0.00	1.1	1.4	1.01
MnO ^{общ}	37.7	38.8	39.04	37.52	38.63
Сумма	91.14	90.02	89.12	89.84	90.18
Коэффициенты на 10 катионов					
Si	2.63	2.48	2.56	2.61	2.64
Al	1.37	1.52	1.44	1.39	1.36
Сумма R _{IV}	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
Al	1.24	1.52	1.30	1.25	1.31
Mg	1.24	0.86	0.94	1.17	1.01
Fe ²⁺	0.12	0.00	0.10	0.13	0.09
Mn ²⁺	3.48	3.62	3.73	3.52	3.62
Сумма R _{VI}	6.07	6.00	6.07	6.07	6.03

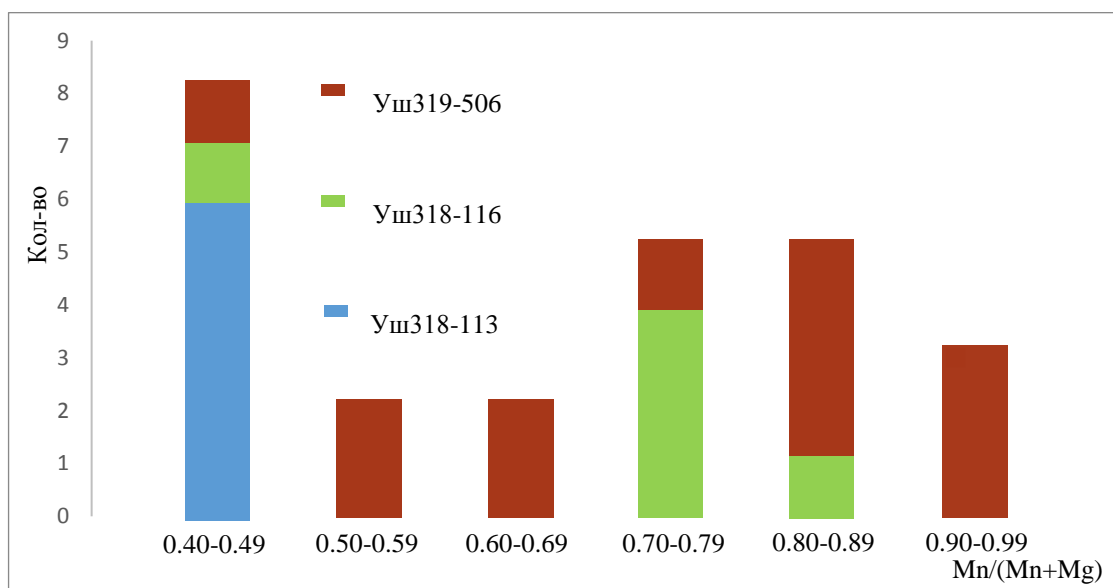


Рисунок 10. Отношения коэффициентов Mn к сумме коэффициентов Mn и Mg в кристаллохимических формулах хлоритов. Хлориты со значениями 0.40-0.049 относятся к клинохлору, со значениями больше 0.50 – к пеннантиту.

3. Кариопилит и фриделит. Являются водосодержащими слоистыми силикатами марганца, по структуре близкими к группе серпентина-антигорита. Они внешне неотличимы друг от друга и имеют сходный химический состав. Эти минералы относят к самостоятельным минеральным видам, так как фриделит имеет более совершенную кристаллическую структуру по сравнению с кариопилитом (Брусницын, 2015). В

изученных образцах фриделит и кариопилит занимали эквивалентные структурные позиции и различались исключительно по химическому составу. Фриделит выделялся в том случае, если в минерале содержался хлор, не характерный для кариопилита (Минералы, 1992).

Из этой пары главным минералом в обр. Уш318-113 и Уш318-116 является кариопилит, фриделит встречается в единичных случаях. Химический состав кариопилита для этих пород представлен в таблице 3. В обр. Уш319-506, напротив, преобладает фриделит, кариопилит для него не характерен. Состав компонентов фриделита в породах представлен в таблице 4. Стоит отметить, что состав компонентов может быть неточным вследствие образования тонких сростков фриделита с карбонатами и хлоритами.

Таблица 3

Химический состав (масс. %) и коэффициенты в кристаллохимических формулах кариопилита из обр. Уш318-113 и Уш318-116

Компоненты	Уш318-113					Уш318-116			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO ₂	36.10	37.82	37.77	38.66	37.55	37.12	36.60	37.72	36.42
Al ₂ O ₃	0.34	0.00	0.00	0.40	0.00	0.46	0.96	0.74	0.54
MgO	0.92	0.70	0.73	1.85	0.70	0.45	0.00	0.48	0.41
MnO ^{общ}	53.92	54.65	54.26	52.25	53.88	54.43	54.26	52.07	54.52
CaO	0.22	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00
Сумма	91.50	93.17	92.76	93.16	92.13	92.66	91.82	91.01	91.89
Коэффициенты, рассчитанные на 26 зарядов									
Si	3.91	4.00	4.00	4.02	4.01	3.95	3.94	4.03	3.93
Al	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.06	0.00	0.07
Сумма R _{IV}	3.95	4.00	4.00	4.02	4.01	4.00	4.00	4.03	4.00
Al	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.01	0.06	0.09	0.00
Mg	0.15	0.11	0.12	0.29	0.11	0.07	0.00	0.08	0.07
Mn ²⁺	4.95	4.90	4.88	4.60	4.87	4.91	4.95	4.72	4.98
Ca	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00
Сумма R _{VI}	5.12	5.01	5.00	4.94	4.99	5.02	5.00	4.89	5.05

**Нормированный на 100 масс. % состав компонентов и коэффициенты
в кристаллохимических формулах фриделита из обр. Уш319-506**

Компоненты	1	2	3
SiO ₂	37.83	38.56	37.82
Al ₂ O ₃	1.45	0.91	0.00
MnO	57.44	57.27	59.24
CaO	2.15	1.69	1.11
Cl	1.14	1.57	1.84
Сумма	100.00	100.00	100.00
Коэффициенты, рассчитанные на 40 зарядов			
Si	5.86	5.97	5.95
Al	0.14	0.03	0.00
Сумма R _{IV}	6.00	6.00	6.00
Al	0.12	0.14	0.00
Mn	7.54	7.52	7.90
Ca	0.36	0.28	0.19
Сумма R _{VI}	8.16	7.97	8.09
Cl	0.30	0.41	0.49

4. Морфология и минеральная ассоциация неонокита

Были выделены два морфологических типа неонокита: в основной массе и в поздних прожилках.

Неонокит из основной массы встречается в комоковатых агрегатах, где ассоциирует с кариопилитом (фриделитом), тефроитом, клинохлором, пеннантитом, сапонитом, кальцитом и родохрозитом (рис. 3). Наиболее развит в обр. Уш318-113 и Уш 318-116 и почти отсутствует в обр. Уш319-506. Он представлен реликтоподобными массами, по которым развивается (или замещает полностью) ветвистый, спутанно-волоконистый, паутинообразный или массивный кариопилит (редко фриделит). Морфология кариопилита свидетельствует о его более позднем развитии по отношению к неонокиту. Взаимоотношения хлоритов, карбонатов двойкие: они могут иметь согласные с неонокитом границы, так и развиваться по нему, подобно кариопилиту. Сапонит обычно имеет сходное с неонокитом положение, и нередко в электронном микроскопе трудно найти их физическую границу раздела. С тефроитом неонокит имеет неясные взаимоотношения. Встречаются также относительно крупные обособления почти мономинерального неонокита изометричной или неправильной формы (рис. 11).

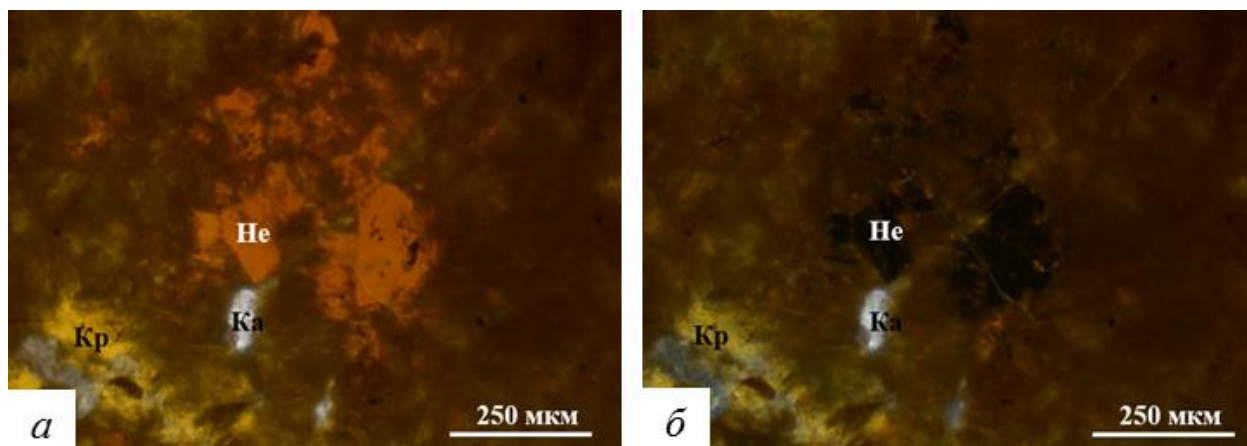


Рис. 11. Фотографии шлифа обр. Уш318-113 в проходящем свете: мономинеральные агрегаты неонокита в параллельных николях (а) и крещенных николях (б).

В поздних прожилках неонокит является главным минералом. Он выполняет прожилки наряду с баритом, карбонатами и саркинитом в обр. Уш318-113 и Уш318-116 (рис. 4), с баритом, карбонатами и гематитом в обр. Уш319-506 (рис. 7, 8).

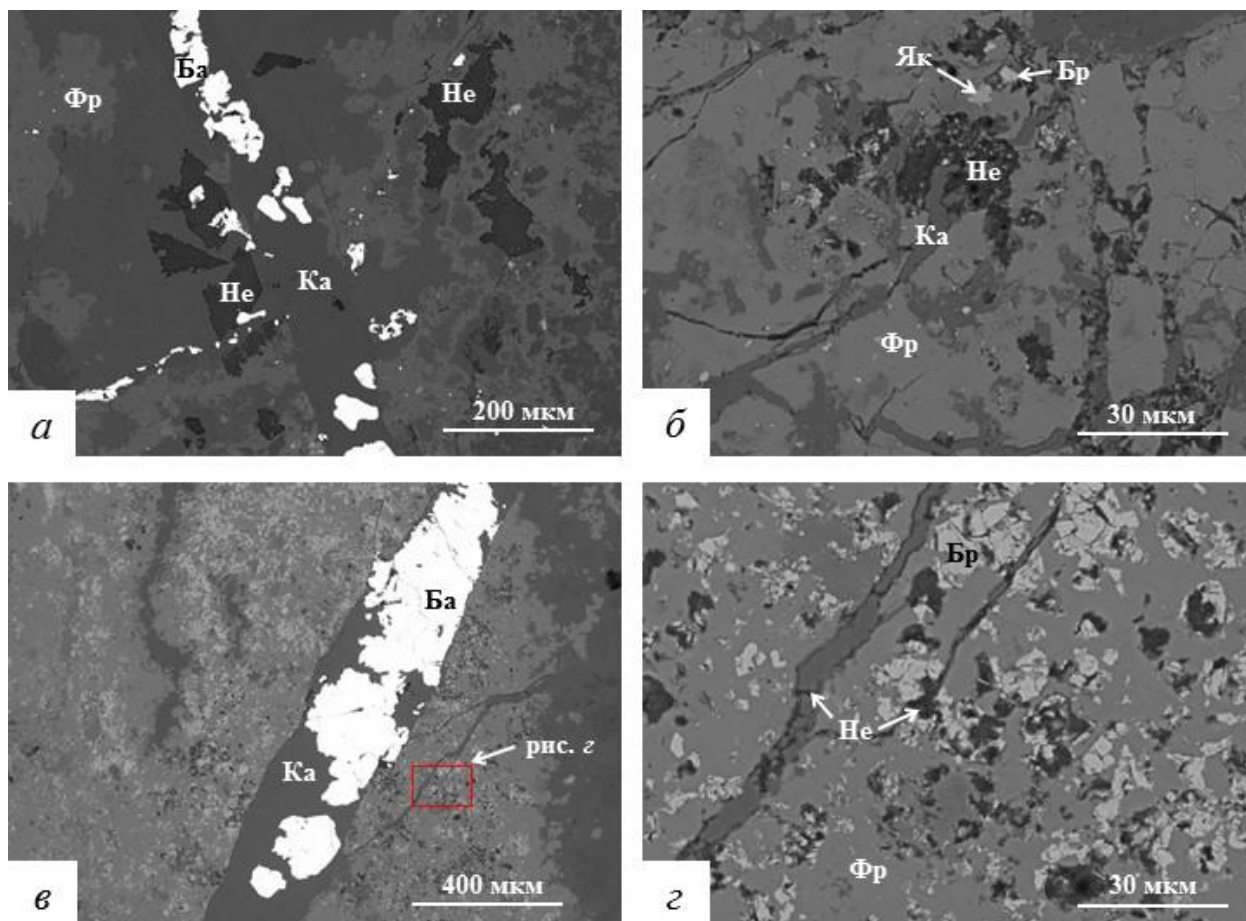


Рисунок 12. Изображения анилифоров обр. Уш319-506 в обратно-отражённых электронах: а – замещение неотокита фриделит-кальцитовой массой; б – прожилковый неотокит и кальцит в фриделитовом агрегате с зёрнами якобсита и браунита; в – комковатые агрегаты в контакте с кальцит-баритовой жилой; г - прожилковый неотокит в фриделитовом агрегате с зёрнами браунита. Ба – барит, Бр – браунит, Ка – кальцит, Не – неотокит, Фр – фриделит, Як – якобит.

Они секут породу, иногда цементируя её обломки. Барит, по всей видимости, является более ранним жильным минералом, так как присутствует в качестве включений в неотоките, сечётся карбонатами и саркинитом. Карбонаты в ассоциации с прожилковым неотокитом обычно тяготеют к периферии прожилок, где образуют слоистые скрытокристаллические агрегаты и иногда секут неотокит. Саркинит и гематит также располагаются преимущественно по периферии, образуя агрегаты, сложенные вытянутыми зёрнами. В шлифах обр. Уш319-506 было замечено, что мелкие прожилковые неотокитовые тела «залечиваются» скрытокристаллическими карбонатами (рис. 12), слагающими комковатые агрегаты, и может создаться ложное впечатление, что эти неотокитовые тела являются остатками первичной породы, что на самом деле не так.

5. Физические свойства неонокита

Для определения физических свойств неонокита, помимо изучения шлифов, была отобрана мономинеральная фракция из неонокитовых корок на поверхности обр. Уш318-113, послужившая материалом для определения показателя преломления, инфракрасной спектроскопии, термического анализа, порошковой рентгеновской дифракции и терморентгенографии. В данной главе представлены как данные, полученные ходе работы, так и литературные данные, с которыми они сравнивались.

5.1 Оптические свойства

В образцах неонокит имеет жёлто-коричневый цвет, со временем меняя его в сторону тёмно-красно-коричневого, предположительно из-за окисления в нём Mn^{2+} до Mn^{3+} . В шлифах неонокит имеет цвет от коричнево-жёлтого до оранжевого, в жилах трещиноватый из-за своей хрупкости и процессов усыхания. В скрещенных николях неонокит может быть изотропным, но в основном он анизотропный. Обычно анизотропия проявляется в прожилках. Анизотропия неонокита, неравномерная, погасание хаотичное, ячеистое. Двупреломление очень слабое, интерференционные окраски серые, тёмно-серые. Более светлые в скрещенных николях участки могут формировать волнистые «слойки». Эти наблюдения согласуются с данными М. М. Каюповой (1974), которой в месторождении Ушкатын-III были выделены две разновидности неонокита, отличающихся по цвету: буровато-чёрный и желтовато-коричневый – первый являлся изотропным, второй – анизотропным.

При определении показателей преломления неонокита в иммерсионных жидкостях были выделены две группы зёрен по цвету: тёмно-оранжевые и светло-оранжевые. Обе группы зёрен изотропные, не плеохроируют. Показатели преломления их различны: тёмно-оранжевые зёрна имеют $n = 1.421-1.430$, а светло-оранжевые - $n = 1.487-1.490$. Таким образом, более светлые зёрна имеют больший показатель преломления. Этот факт не согласуется со значениями, полученными М. М. Каюповой (1974), которые дают обратную картину: буровато-чёрный (более тёмный) неонокит имеет больший показатель преломления $n = 1.527-1.530$, чем желтовато-коричневатый (более светлый) неонокит с $n = 1.397-1.407$.

5.2 ИК спектроскопия

ИК спектроскопия проводилась многими исследователями, изучающими неонокит (Clark et al, 1978; Чуканов, 1995; Povondra, 1996; Брусницын, 2000; Брусницын, 2013; Chukanov, 2014). Некоторые их спектры представлены на рис. 13.

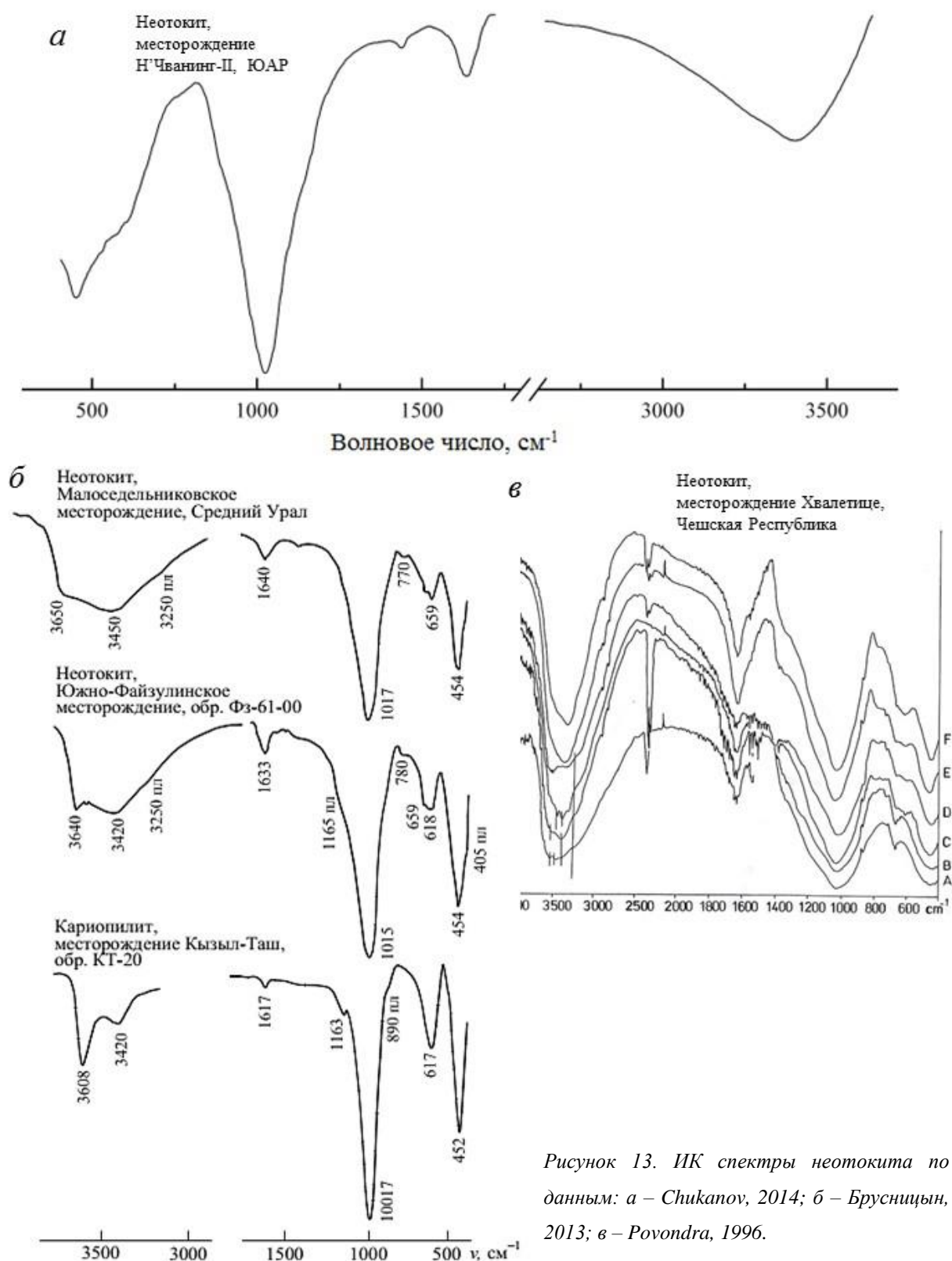


Рисунок 13. ИК спектры неотокита по данным: а – Chukanov, 2014; б – Брусницын, 2013; в – Povondra, 1996.

Литературные данные по инфракрасной спектроскопии, хорошо согласуются между собой. Самая интенсивная полоса поглощения проявлена во всех спектрах в диапазоне $1017-1023 \text{ cm}^{-1}$. Она отвечает валентным Si-O колебаниям и характерна для слоистых силикатов с радикалом Si_2O_5 (Чуканов, 1995; Брусницын, 2000, 2013). Также всеми отмечается отчётливая полоса на $450-455 \text{ cm}^{-1}$ и ассиметричная, с плечами полоса на $618-$

659 cm^{-1} - их тоже интерпретируют как колебания Si-O связей (Clark et al, 1978). Присутствие OH-группы выделяется по полосам в диапазоне 3636-3650 cm^{-1} (Clark et al, 1978; Брусницын, 2000, 2013) и 3233-3250 cm^{-1} (Povondra, 1996; Брусницын, 2000, 2013). Всеми исследователями отмечается полоса на 1613-1640 cm^{-1} (деформационные колебания H_2O), свидетельствующая о присутствии слабосвязанной или цеолитной воды (Брусницын, 2000, 2013). Также об этом свидетельствуют некоторые другие полосы, встречающиеся нерегулярно: 3385-3390 cm^{-1} (Clark et al, 1978; Povondra, 1996, Chukanov, 2014), 3450-3481 cm^{-1} – (Povondra, 1996; Брусницын, 2000, 2013); и 3542 cm^{-1} (Povondra, 1996). Встречаются и другие нерегулярные слабые полосы, интерпретация которых не так однозначна. На рис. 13б, позаимствованном у А. И. Брусницына (2013), показано сходство инфракрасных спектров неотокита и кариопилита, что говорит о сходстве их внутреннего строения.

Полученный в ходе работы ИК спектр неотокита из обр. Уш318-113 (рис. 14) во многом повторяет спектры предыдущих исследователей. Полосы на 3450 cm^{-1} и 1636 cm^{-1} аналогичны полосам, отвечающим присутствию в минерале H_2O . Полоса поглощения на 3636 cm^{-1} свидетельствует о присутствии OH-группы. Полосы на 449 cm^{-1} и 662 cm^{-1} аналогичны полосам, отвечающим колебаниям Si-O связей. Самая интенсивная полоса на 1018 cm^{-1} также находится в указанном выше диапазоне.

Так как полосы в районе 3200-3700 cm^{-1} имеют широкую и ассиметричную морфологию, можно ожидать наложение нескольких полос, которые не идентифицируются в общей спектральной картине, и, как следствие, разных позиций и форм воды в неотоките. Этот вопрос требует дальнейших детальных исследований.

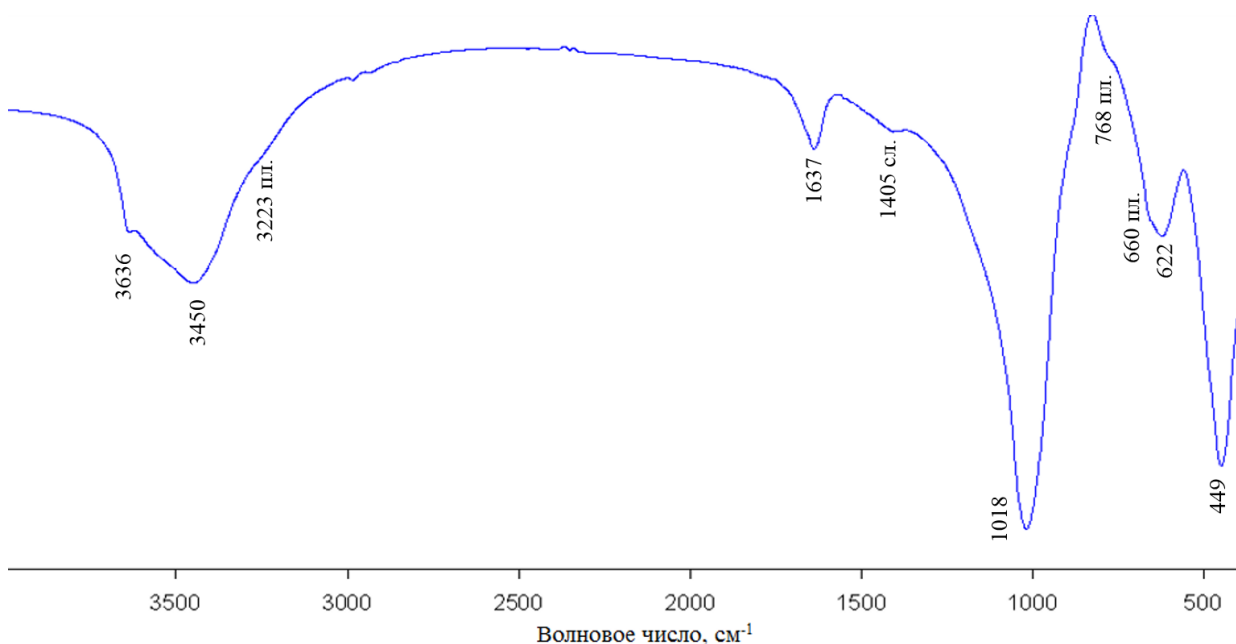


Рисунок 14. ИК спектр прожилкового неотокита из обр. Уш318-113. пл – плечо, сл. – полоса со слабой интенсивностью.

5.3 Термические свойства

Термические свойства неотокита уже исследовались другими учёными (Каюпова, 1974; Clark et al, 1978; Минералы, 1992). На кривых ДТА фиксируется термических эффекта – эндотермический эффект с пиком примерно на 150 °С, отвечающий потере воды и экзотермический эффект с пиком на 700-820 °С, отвечающий образованию браунита (Минералы, 1992). По данным рентгеновской дифракции прокаленного неотокита, сделанной А. М. Кларком и соавторами (1978), браунит остаётся стабильным до 1000 °С, затем преобладающей фазой на 1100-1200 °С становится родонит. Высокомагнезиальный железистый неотокит (упоминался, как стратопеит) из месторождения Пайсберг, Швеция, даёт аморфную фазу при 1090 °С, при 1135 °С кристаллизуется в пироксмангит (Clark et al, 1978). В образцах с большим количеством Fe отмечается экзотермический эффект в диапазонах 280-330 °С, который связывают с окислением Mn^{2+} до Mn^{3+} (Clark et al, 1978). Учёные Б. Линдквист и С. Янсон при помощи рентгеновской дифракции определили, что вся вода в неотоките удаляется до 500 °С, при этом разрушаются все двухмерные структурные связи в минерале (Минералы, 1992).

Термические свойства неотокита из обр. Уш318-113 определены с помощью синхронного термического анализа (СТА), в процессе которого неотокит был нагрет до 1200 °С в атмосфере. Полученная ДСК кривая представлена на рис. 15. На полученной этой кривой в диапазоне температур от 30 до 200 °С наблюдается эндотермический эффект с максимумом на 130 °С, отвечающий потере молекулярной воды. Этот эффект уже отмечался предыдущими исследователями (Каюпова, 1974; Clark et al, 1978; Минералы, 1992), но при температуре 150 °С. Экзотермический эффект при температуре 791 °С характеризуется узким пиком и фиксирует перекристаллизацию неотокита в браунит, что подтверждается вышеописанными литературными данными (Минералы, 1992). По-видимому, предшествующий этому фазовому переходу пологий слабовыраженный экзотермический эффект на ДСК кривой при температуре 657 °С может быть связан с окислением Mn^{+2} до Mn^{+3} , необходимый для образования браунита. ТГ кривая указывает на то, что основная потеря массы происходила до 600 °С, а ДСК кривая в этом интервале имеет форму очень широкого и пологого пика, что может быть связано с продолжительным и непрерывным выходом цеолитной воды из минерала. Это не соотносится с данными Б. Линдквиста и С. Янсона, которые говорят о полной потере воды при 500 °С. Кроме того, эндотермический эффект с пиком на 1098 °С, а также ещё один этап потери массы в высокотемпературной области свидетельствует о дальнейшей потере воды – на этот раз конституционной.

Общая потеря массы составляет 11.9 % - следовательно, примерно таким является усреднённое содержание воды в неотоките.

Полученная ДСК кривая неотокита получилась более сложной, по сравнению с кривой, полученной М. М. Каюповой (1974) для неотокита из Ушкатына-III. ДТА кривая, полученная М. М. Каюповой, фиксировала только два термических эффекта: эндотермический эффект с пиком на 150 °С и экзотермический эффект на 800 °С.

Если взять теоретическую формулу неотокита $Mn_2(Si_2O_5)(OH)_2 \cdot nH_2O$ и принять, что содержание H_2O в нём 11.9 масс. %, можно записать формулу с учётом этого факта. Тогда при сумме $MnO + SiO_2 = 88.1$ масс. % и $MnO_{(мол.)}:SiO_{2(мол.)} = 1:1$, $MnO = 47.68$ масс. %, $SiO_2 = 40.42$ масс. %. Атомные количества $Mn = Si = 0.6725$. Рассчитаем формулу на 4 катиона: $0.6725 + 0.6725 = 1.345$, делитель $1.345/4 = 0.33625$. Тогда коэффициенты Mn : $0.6725/0.33625 = 2$, Si : $0.6725/0.33625 = 2$, по балансу зарядов $OH = 2$. Обратными действиями рассчитываем количество H_2O , приходящееся на OH . Атомные количества H : $2 \cdot 0.33625 = 0.6725$. Молекулярное количество H_2O : $0.6725/2 = 0.33625$. Масс. % H_2O : $0.33625 \cdot 18 = 6.05$. Таким образом, на OH группы в минерале приходится 6.05 масс. % H_2O , а оставшиеся 5.85 масс. % - на молекулы кристаллизационной воды. Таким образом, в первом приближении формула запишется так: $Mn_2(Si_2O_5)(OH)_2 \cdot 2H_2O$.

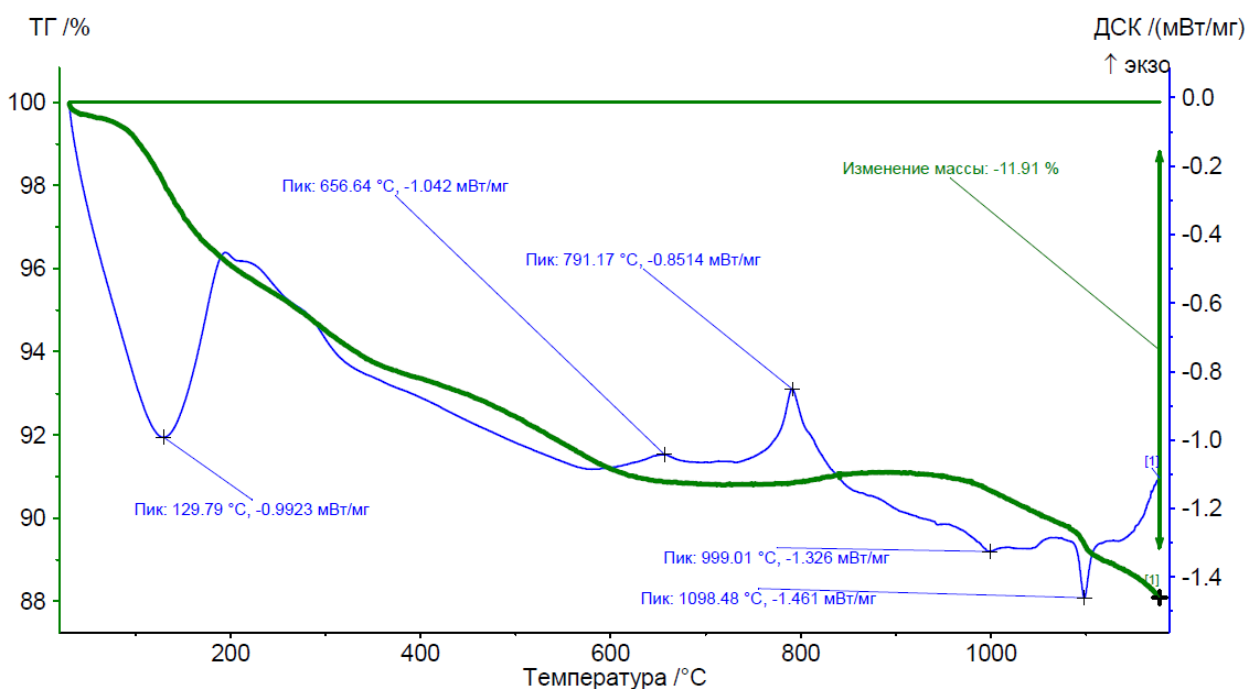


Рисунок 14. ДСК и ТГ кривые неотокита из обр. Уш318-113.

5.4 Терморентгенография

Терморентгенограмма для неотокита (рис. 15) получена впервые. Она отчётливо указывает на постепенное образование браунита (рис. 16) в диапазоне температур 740-900 °С. Это хорошо согласуется как с экзотермическим эффектом на 791 °С, регистрируемым на

полученной ДСК кривой, так и с работами предыдущих исследователей, отмечавших появление браунита в указанных диапазонах.

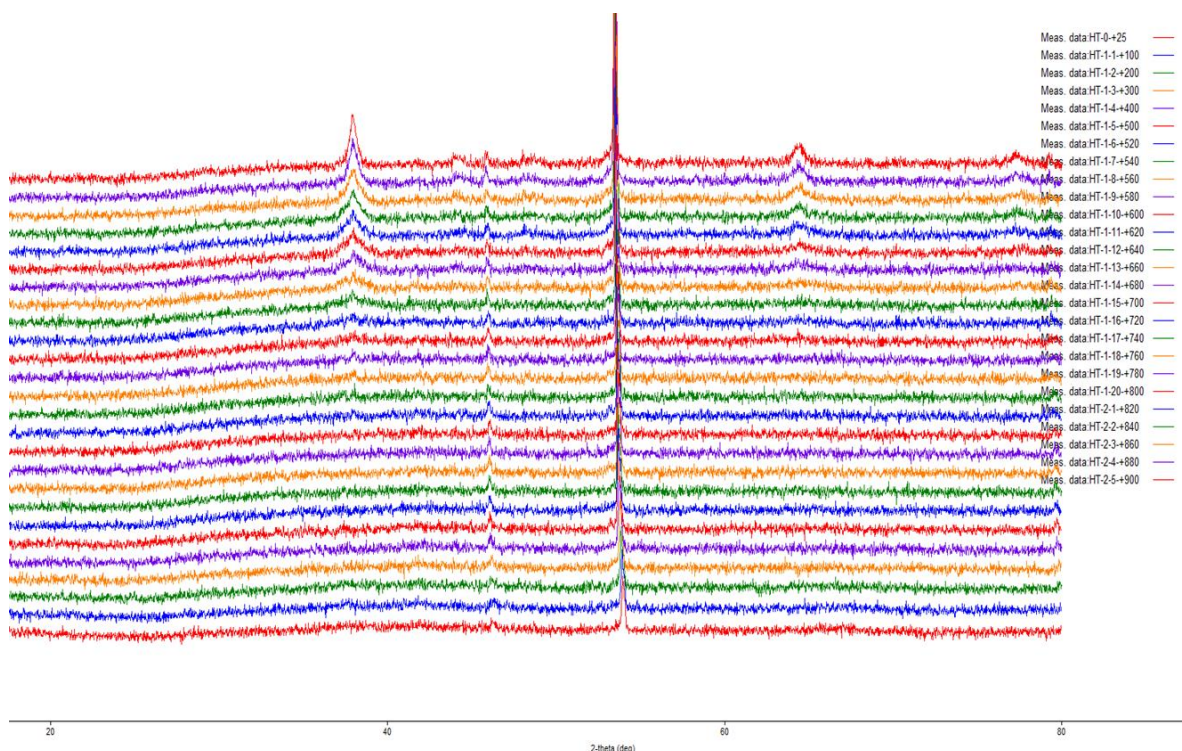


Рисунок 15. Терморентгенограмма неотокита из обр. Уш318-113.

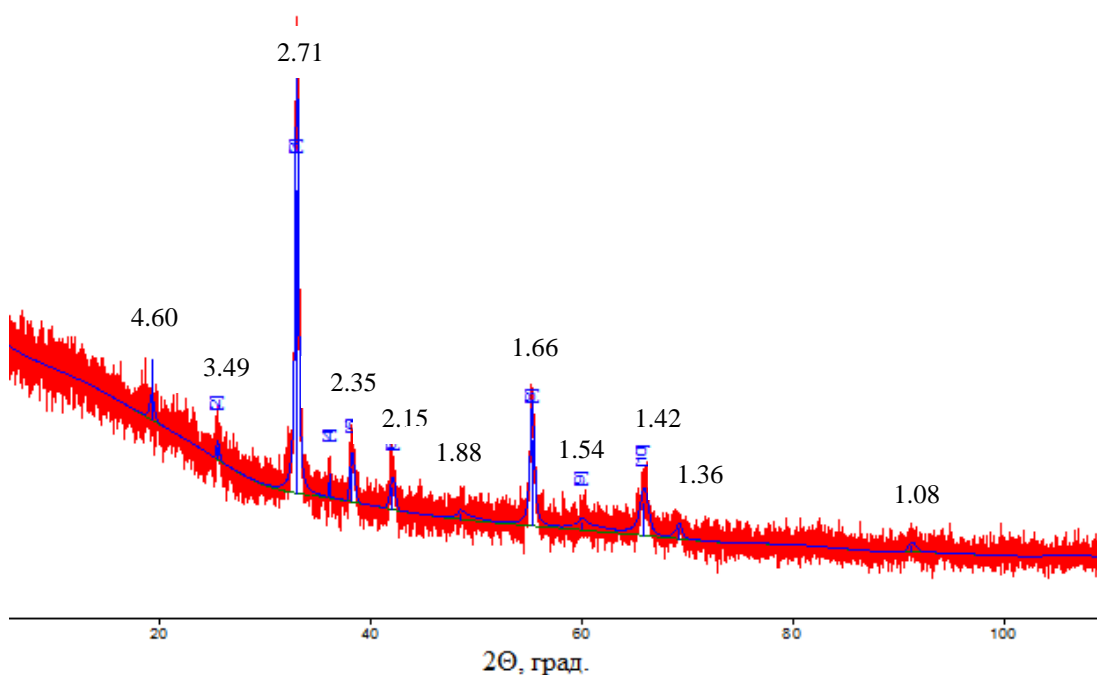


Рисунок 16. Дифрактограмма браунита, образовавшийся при прокаливании неотокита до 900 °С. Сверху указаны межплоскостные расстояния (Å).

5.5 Рентгенография

Полученная дифрактограмма неотокита (рис. 17) указывает на существование 5 широких пиков с максимумами в областях 4.33, 3.66, 2.76, 2.56 и 1.61 Å. Из этого следует,

что неотоцит имеет определённую упорядоченность в структуре, обусловленную дальним порядком, и его нельзя считать полностью рентгеноаморфным. Отчасти межплоскостные расстояния для этих пиков согласуются с данными Кларка и соавторов (1978), которые фиксировали три пика в областях 3.5, 2.6, 1.6 Å. Согласно литературным данным, неотоцит может иметь на дифрактограмме до 6 диффузных линий (Минералы, 1992).

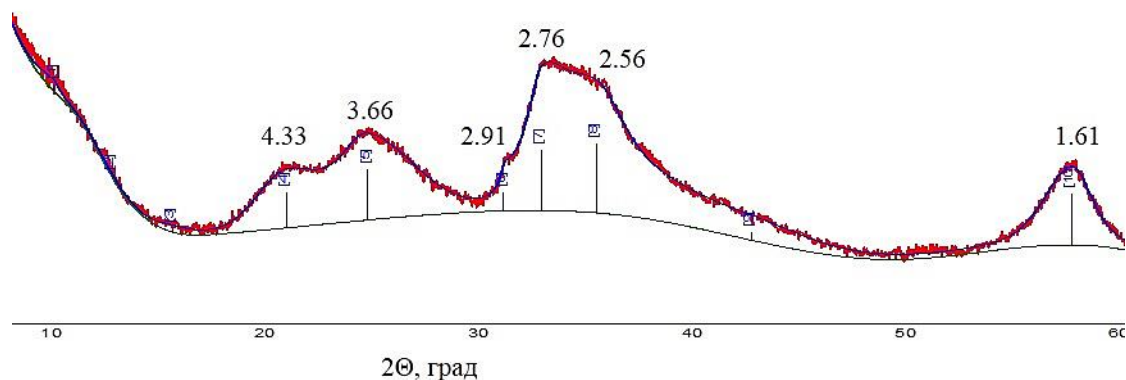


Рисунок 17. Дифрактограмма прожилкового неотоцита из обр. Уш318-113. Сверху указаны межплоскостные расстояния (Å).

Если сопоставить дифрактограммы обр. Уш318-113 и неотоцита (рис. 18), можно заметить, что значения фона для породы хорошо совпадает с положением широких пиков неотоцита, что подтверждает его существование по всему объёму породы.

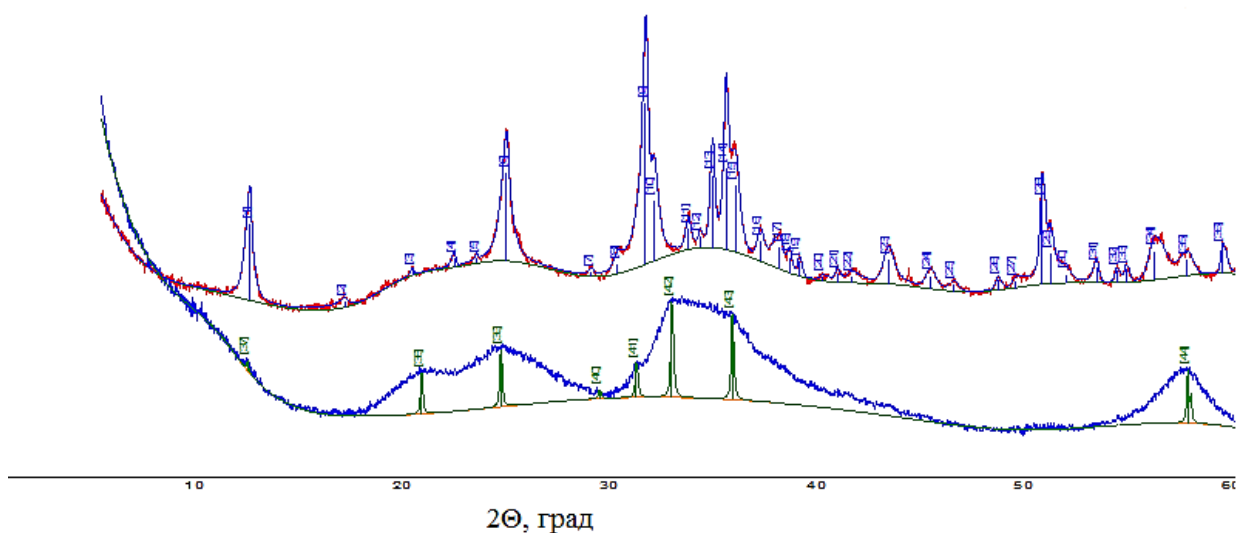


Рисунок 18. Сравнение дифрактограмм образца Уш318-113 и неотоцита.

6. Химический состав неотокита

Результаты микронзондовых анализов обр. Уш318-113 и Уш318-116 показали, что в целом неотокит имеет близкий химический состав (табл. 5), в частности химический состав неотокита из основной массы неотличим от состава неотокита из прожилок. Химический состав неотокита из обр. Уш319-506 аналогичен. В неотоките отмечается следующее содержание компонентов (масс. %): SiO_2 - 37.89-44.40, Al_2O_3 - 0-0.57, MnO - 38.83-43.65, MgO - 0.82-1.52, CaO - 0.46-1.13, Na_2O - 0-0.57. Главными элементами-примесями в неотоките являются Mg, Ca, Al, Na. Различия в его химическом составе заключаются в содержании воды, но так как микронзондовым анализом не определяются лёгкие элементы, в том числе водород, можно лишь приблизительно оценить её содержание. Согласно анализам, сумма определяемых компонентов варьирует в пределах примерно 80-91 масс. % - это значит, что можно ожидать примерно от 9 до 20 масс. % H_2O . Однако самые распространённые значения находятся в пределах 87.5-89.0 масс. %, что отражено на рис. 19. Следовательно, самые распространённые значения содержания воды в неотоките находятся в пределах 11.0-12.5 масс. %, что хорошо согласуется с усреднённым количеством воды по результатам термического анализа, показавшего 11.9 масс. %. Видимо, широкая вариативность содержания воды и/или различия в плотности различных участков в большей степени ответственна за неоднородный рисунок неотокита, отображаемый в электронном микроскопе (рис 20).

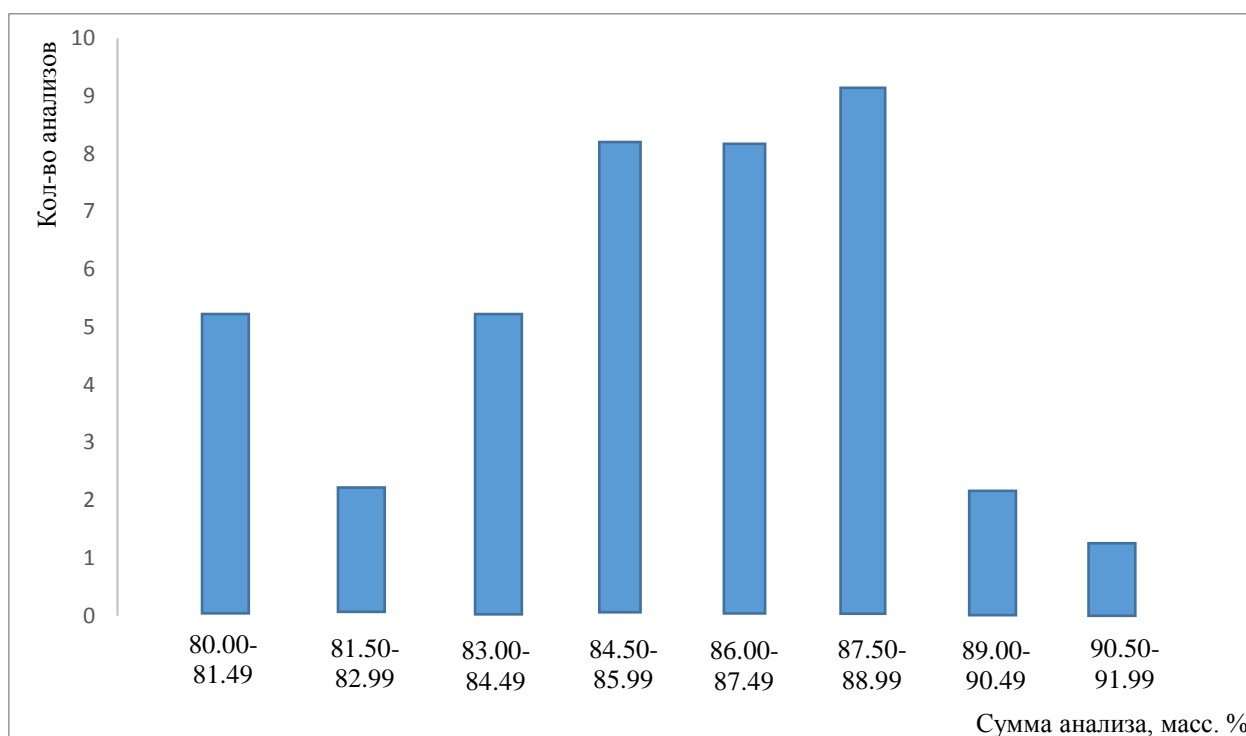


Рисунок 19. Гистограмма распределения значений суммы анализа неотокита. Большая часть значений находится в пределах 87.50-88.99 масс. %.

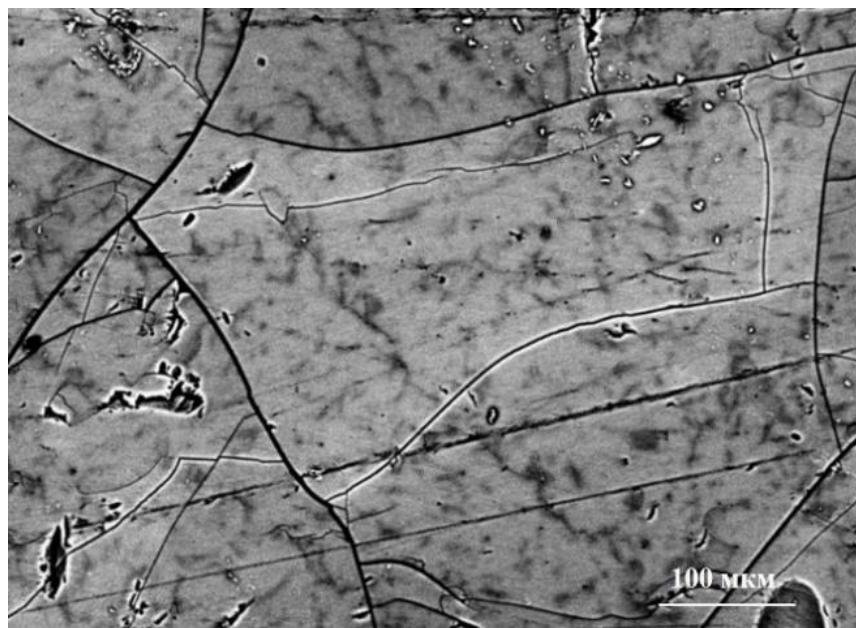
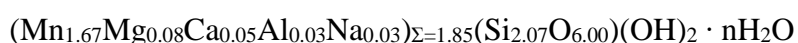


Рисунок 19. Неоднородное отображение неотокита в обратно отражённых электронах вследствие разного содержания воды: более тёмные области – области с большим содержанием воды.

Химический состав неотокита из этого же месторождения, определённый М. М. Каюповой (1974) классическим химическим анализом, отличается повышенными содержаниями Al_2O_3 (3.42-4.21 масс. %), CaO (3.64-4.90 масс. %), MgO (2.24-2.86 масс. %), а также незначительным количеством Fe и K. Вероятно, это связано с механическими микропримесями карбонатов, хлоритов или других минералов в неотоките.

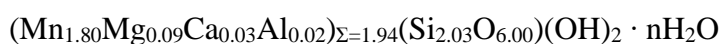
Ниже представлены варианты минералогических формул по полученным экспериментальным данным.

1. обр. Уш318-116, поздние прожилки: SiO_2 - 43.51, Al_2O_3 - 0.45, MnO - 41.31, MgO - 1.06, CaO - 1.03, Na_2O - 0.32 сумма – 87.68;



2. обр. Уш318-113, основная масса породы:

SiO_2 - 41.72, Al_2O_3 - 0.29, MnO - 43.65, MgO - 1.24, CaO - 0.62, сумма – 87.52;



Стехиометрия формул реального неотокита не полностью соответствует идеальной формуле $\text{Mn}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. В действительности неотокит характеризуется избытком Si по отношению к Mn, даже если объединить Mn с Mg, Ca, Al, Na. Эта ситуация типична и для неотокита из других месторождений (Clark et al, 1978; Брусницын, 2000, 2013).

Химический состав (масс. %) состав и коэффициенты в кристаллохимических формулах неотокита из карбонатно-оксидно-силикатных пород

Компо- ненты	Уш318-113							Уш318-116				
	Прожилки											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SiO ₂	41.81	43.36	43.49	42.97	42.69	39.53	38.4	43.61	42.69	43.14	43.51	43.65
Al ₂ O ₃	0.3	0.33	0.4	0.3	0.24	0.29	0.36	0.5	0.43	0.44	0.45	0.49
MgO	1.24	1.29	1.4	1.39	1.49	1	1.12	0.97	1.02	0.97	1.06	1.05
MnO ^{общ}	40.59	41.69	41.8	41.18	41.5	42.39	39.83	41.45	41.23	41.2	41.31	41.98
CaO	0.87	0.94	0.85	0.94	0.86	0.89	0.68	1.12	0.99	1.01	1.03	1.05
Na ₂ O	0.28	0.3	0.29	0.31	0.18	0.24	0.3	0.33	0.43	0.27	0.32	0.00
Сумма	85.09	87.91	88.23	87.09	86.96	84.34	80.69	87.98	86.79	87.03	87.68	88.22
Коэффициенты на 12 зарядов												
Si	2.06	2.07	2.06	2.07	2.06	2.01	2.02	2.07	2.06	2.07	2.07	2.07
Al	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.03	0.03
Mg	0.09	0.09	0.10	0.10	0.11	0.08	0.09	0.07	0.07	0.07	0.08	0.07
Mn ²⁺	1.70	1.68	1.68	1.68	1.70	1.82	1.78	1.67	1.69	1.68	1.67	1.69
Ca	0.05	0.05	0.04	0.05	0.04	0.05	0.04	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05
Na	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.03	0.03	0.04	0.03	0.03	0.00
Сумма R _{VI}	1.88	1.87	1.87	1.87	1.88	1.99	1.96	1.85	1.88	1.85	1.85	1.84
	Уш318-113							Уш318-116				
	Основная масса											
	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
SiO ₂	41.72	38.26	40.41	40.26	40.24	41.42	41.53	42.86	40.31	42.4	44.4	42.82
Al ₂ O ₃	0.29	0.19	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.32	0.27	0.33
MgO	1.24	1.12	1.31	1.16	1.33	1.29	1.44	1.52	1.2	0.88	0.87	1.04
MnO ^{общ}	43.65	40.08	40.98	43.64	38.83	40.91	40.77	40.21	40.88	42.4	43.02	42.27
CaO	0.62	0.84	0.93	0.68	0.46	0.79	0.81	0.7	0.8	0.93	1.07	0.88
Na ₂ O	0.00	0.00	0.32	0.00	0.27	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14	0.26	0.2
Сумма	87.52	80.49	84.10	85.74	81.13	84.41	84.55	85.29	83.19	87.07	89.89	87.54
Коэффициенты на 12 зарядов												
Si	2.03	2.02	2.04	2.01	2.08	2.07	2.07	2.09	2.05	2.06	2.07	2.06
Al	0.02	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.02
Mg	0.09	0.09	0.10	0.09	0.10	0.10	0.11	0.11	0.09	0.06	0.06	0.07
Mn ²⁺	1.80	1.80	1.75	1.85	1.70	1.73	1.72	1.67	1.76	1.74	1.70	1.72
Ca	0.03	0.05	0.05	0.04	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05	0.05	0.05
Na	0.00	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.02
Сумма R _{VI}	1.94	1.95	1.94	1.97	1.86	1.87	1.87	1.81	1.90	1.89	1.86	1.88

7. Генезис неотокита из месторождения Ушкатын-III

Так как в образцах были выделены две морфологические разновидности, имеет смысл рассмотреть их отдельно.

Генезис неотокита из основной массы породы вызывает дискуссию (Егоров, Брусницын, 2019). Есть несколько вариантов его происхождения. Во-первых, он может представлять реликт осадочной диагенетической фазы, свидетельствующей о первичном накоплении марганца в силикатной форме. Такой неотокит уже отмечался в слабометаморфизованных марганцевых месторождениях Южного Урала. Более того, в этих месторождениях неотокит тоже замещается кариопилитом. Согласно современным данным, присутствие в породах месторождения Ушкатын-III большого количества водных силикатов марганца, а также присутствие органических остатков свидетельствуют о том, что РТ параметры среды, в которых они находились, не превышали уровня пренит-пумпелиитовой фации, которая с точки зрения литологии отвечает стадии метагенеза. Кроме того, образование большого количества силикатов марганца при низких температурах возможно именно при перекристаллизации Mn-Si протолита (которым может являться неотокит) что считается энергетически более выгодным. Однако если неотокит действительно образовался как диагенетический минерал, остаётся неясным, как он сохранился при метаморфизме. Возможно, это обусловлено факторами, которые сдерживали минералообразование, вследствие чего геологического времени не хватило для полного замещения неотокита кариопилитом. Например, отдельные участки рудных залежей могли быть ограничены непроницаемыми глинистыми прослоями, препятствующим дегидратации неотокита и разрушению его структуры. Этот вариант требует дальнейшей проработки. Во-вторых, неотокит мог образоваться в основной массе в ходе гидротермального процесса, возникшего на регрессивной стадии метаморфизма. В таком случае следует ожидать замещение неотокитом метаморфических минералов (кариопилита, тефроита и др.), но минералогические наблюдения свидетельствуют об обратном, так как неотокит замещается кариопилитом. Кроме того, не известен такой источник и механизм поступления большого количества воды, требуемого для образования неотокита по всему объёму породы. Исходя из этих фактов, предпочтение отдаётся первому варианту.

С неотокитом из прожилок всё более однозначно – он является продуктом сегрегации вещества из вмещающей породы.

Для моделирования взаимоотношения главных минералов марганцевых руд Ушкатына-III была построена качественная диаграмма минеральных равновесий в системе Mn-Si (рис.20) по методу Скрейнемакенса-Коржинского (Жариков, 2005). В качестве

главных минералов были приняты: браунит, кварц, гаусманнит, кариопилит и неонокит. Для неонокита была принята формула $Mn_2(Si_2O_5)(OH)_2 \cdot 2H_2O$, для остальных минералов – формулы, указанные в табл. 1. Диаграмма построена в координатах фугитивности кислорода и активности воды: фугитивность кислорода отвечает степени окисленности среды, а активность воды является фактором, обратно пропорциональным температуре среды, в которой формировались породы. Следует отметить, что браунитовые руды образуются в окислительных условиях и для них характерны поля с высокими значениями фугитивности кислорода, в то время как рассматриваемые гаусманнитовые руды, наоборот, считаются «восстановительными». Из диаграммы следует, что в выбранной системе наиболее низкотемпературным является поле сосуществования гаусманнита, неонокита и кварца, которое отвечает первичным осадочным породам и иллюстрирует возможность существования первично осадочного неонокита в разнообразных окислительно-восстановительных условиях. Это поле уже отмечалось в диаграммах для марганцевых пород Южного Урала. Поле устойчивости неонокита представлено на диаграмме довольно широко и ограничивается только субвертикальными линиями минеральных равновесий: $7 \text{ неонокит} + 3 O_2 = 2 \text{ браунит} + 12 \text{ кварц} + 21 H_2O$; $5 \text{ неонокит} = 2 \text{ кариопилит} + 2 \text{ кварц} + H_2O$. Это иллюстрирует тот факт, что существование неонокита по большей части зависит от температуры. Вторая реакция уже отмечалась в других работах как реакция, отвечающая верхней температуре диагенеза. По минералогическим наблюдениям, породы гаусманнитовых руд соответствуют полю гаусманнит-кариопилит-неонокит-кварц. Но это бы означало, что породы не переступали стадии диагенеза. А так как известно, что породы претерпели метаморфизм условий пренит-пумпелиитовой фации, индикатором которой является кариопилит, они достигли условий температурного режима, отвечающего полям устойчивости парагенезиса гаусманнит-кариопилит-кварц. Для этого поля неонокит является минералом-эфемером. Это значит, что если неонокит в основной массе действительно первично осадочный, то его присутствие в породах связано с кинетическими факторами, которые не позволили полностью протечь реакции распада неонокита на кварц и кариопилит. Что касается поля браунит-неонокит-кварц, оно имеет довольно ограниченные условия существования: этот иллюстрирует тот факт, что неонокит почти не встречается в браунитовых рудах. Однако в одном из марганцевых месторождений Грузии неонокит всё же находится в сростках с браунитом.

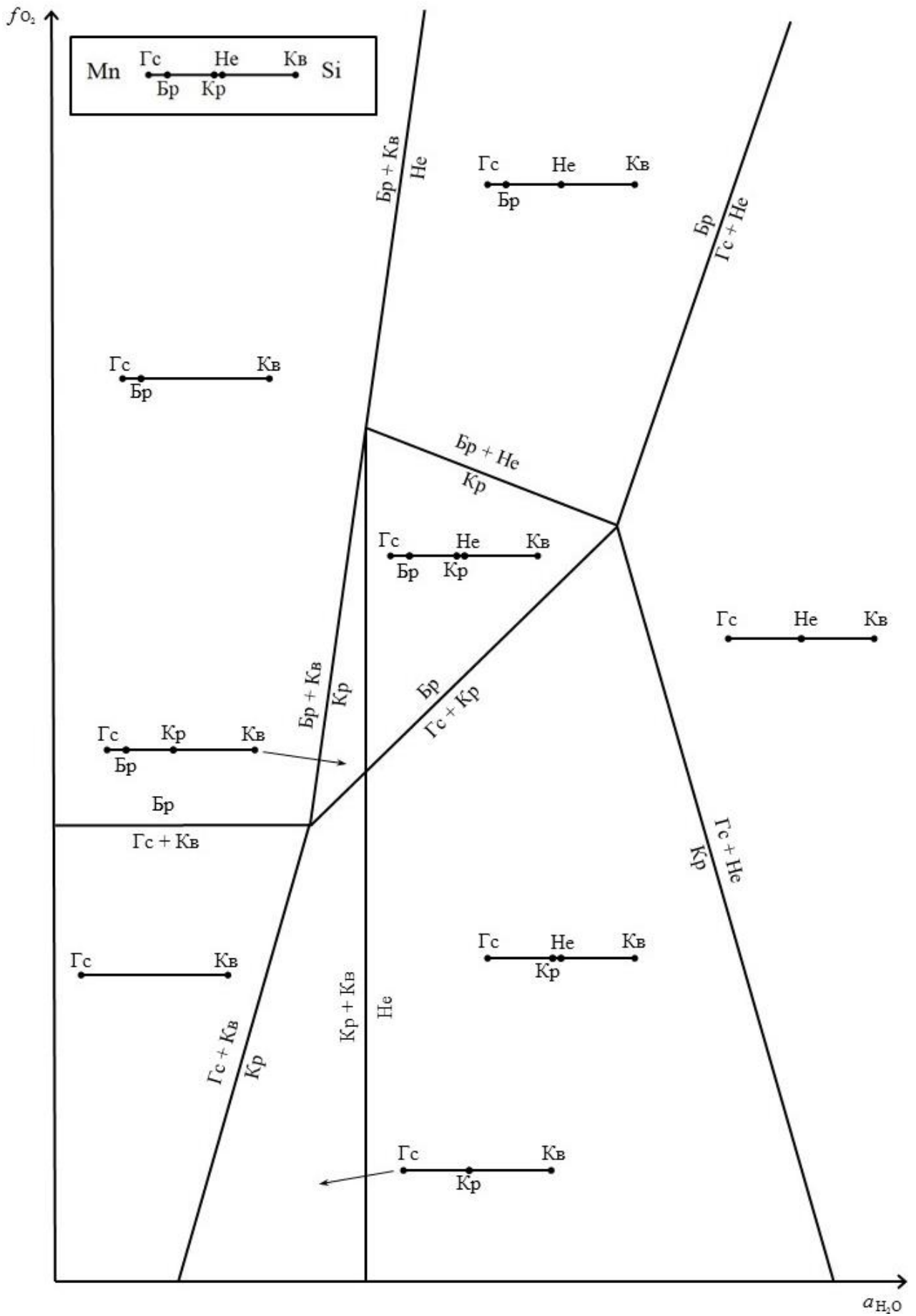


Рисунок 21. Диаграмма минеральных равновесий в системе Mn-Si в координатах $f(O_2)$ - $a(H_2O)$. Бр – браунит, Гс – гаусманнит, He – неотокит, Кв – кварц, Кр – карниолит.

Заключение

В ходе работы были обобщены существующие на сегодня сведения о неотоките. Подтверждено, что неотокит может являться породообразующим минералом (до 20 об. %) в гаусманнитовых рудах месторождения Ушкатын-III. Он имеет две морфологические разновидности: в основной массе породы и поздних прожилках.

Неотокит в основной массе ассоциируется с кариопилитом, клинохлором, пенантитом, тефроитом, сапонитом, родохрозитом и кальцитом, где представлен в виде реликтоподобных агрегатов, замещающихся кариопилитом. Его генезис остаётся дискуссионным. Возможны два варианта. 1) Неотокит является диагенетическим минералом, образовавшимся в ходе коагуляции Mn-Si геля, и сохранившийся в ходе метаморфизма как реликт первичного Mn-Si субстрата, по которому развился кариопилит. 2) Неотокит образовался в основной массе как гидротермальный минерал на этапе регрессивного метаморфизма, замещая минералы, образованные на прогрессивном этапе метаморфизма (кариопилит, тефроит и др.). Оба варианта сталкиваются с определёнными трудностями, однако минералогические наблюдения свидетельствуют в пользу первого варианта, требующего дальнейшей проработки.

Неотокит из прожилков ассоциирует с родохрозитом, кальцитом, баритом, саркинитом и гематитом. Его генезис более очевиден: он образовался в ходе поздних гидротермальных процессов.

Остаётся неясным, почему в обоих случаях образуется стеклоподобная фаза.

Наблюдения показали, что неотокит темнеет на воздухе, что может быть связано с окислением марганца. Показатели преломления неотокита различны: тёмно-оранжевые зёрна имеют $n = 1.421-1.430$, а светло-оранжевые $n = 1.487-1.490$.

Химический состав неотокита из основной массы оказался аналогичным по составу с неотокитом из поздних прожилков. В качестве элементов-примесей в неотоките содержится Mg, Ca, Al, Na. Основная разница в содержании компонентов заключается в воде, содержание которой меняется в диапазоне 9-20 масс. %. Стехиометрия неотокита не полностью отвечает идеальной формуле $Mn_2(Si_2O_5)(OH)_2 \cdot nH_2O$. Скорее всего, она требует уточнения.

Инфракрасный спектр неотокита из Ушкатына-III согласуется со спектрами, полученными предыдущими исследователями (Clark et al, 1978; Povondra, 1996; Брусницын, 2000; Брусницын, 2013; Chukanov, 2014). Спектр свидетельствует о многообразии форм нахождения воды в минерале, а также о сходстве минерала с некоторыми слоистыми силикатами.

Изучение поведения при нагревании неотокита тоже согласуется с предыдущими исследователями (Каюпова, 1974; Clark et al, 1978; Минералы, 1992). Была впервые получена терморентгенограмма неотокита. Она подтвердила, что при нагревании до 740-900 °С из неотокита образуется браунит.

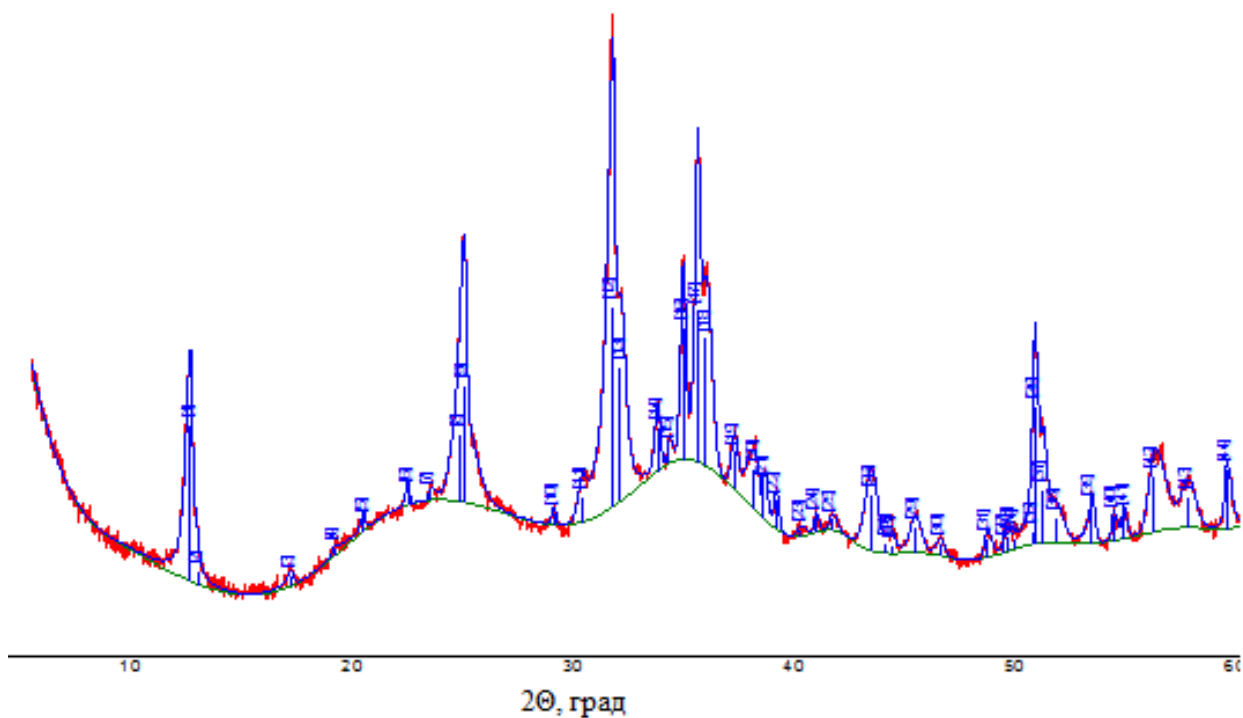
Исследования неотокита с помощью рентгеновской порошковой дифракции указывают на существование 5 широких пиков с максимумами в областях 4.33, 3.66, 2.76, 2.56 и 1.61 Å. Похожее значение уже отмечались исследователями (Clark et al, 1978). Это подтверждает присутствие в неотоките упорядоченности в структуре, по крайней мере говорит о том, что неотокит нельзя считать полностью рентгеноаморфным.

Список литературы

1. *Брусницын А. И.* Родонитовые месторождения Среднего Урала (минералогия и генезис). СПб.: С.-Петербург. гос. ун-т, 2000.
2. *Брусницын А. И.* Минералогия марганцевоносных метаосадков Южного Урала. СПб, СПбГУ, 2013. 160 с.
3. *Брусницын А. И.* Парнокское марганцевое месторождение, Полярный Урал: минералогия, геохимия, генезис руд. СПб.: С.-Петербург. гос. ун-т, 2015. 116 с.
4. *Брусницын А. И., Перова Е. Н., Верещагин О. С., Бритвин С. Н., Летникова Е. Н., Школьник С. И., Иванов А. В.* Барит-свинцово-цинковые и железо-марганцевые месторождения Жайремского рудного узла: геологическая экскурсия в Центральный Казахстан // Минералогия, 2018. Том 4. № 3. С. 82-92
5. *Егоров Г. С., Брусницын А. И.* Неотокит из месторождения Ушкатын-III, Центральный Казахстан // Минералогические музеи – 2019. Минералогия вчера, сегодня, завтра. Материалы конференции. СПб.: С.-Петербург. гос. ун-т, 2019. с. 114-115.
6. *Жариков В. А.* Основы физической геохимии. М.: Изд.-во Моск. ун-та: Наука, 2005. 654 с.
7. *Каюпова М. М.* Минералогия железных и марганцевых руд Западного Атасу (Центральный Казахстан). Алма-Ата: Наука, 1974. С. 277
8. *Кривовичев В. Г.* Минералогический словарь. СПб: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2008. 556 с.
9. *Пеков И. В.* Ловозёрский массив: история исследования, пегматиты, минералы. М, 2001. С. 464
10. *Чуканов Н. В.* О инфракрасных спектрах силикатов и алюмосиликатов // Зап. Всерос. минер. об-ва. 1995. № 3. С. 80–85.
11. Атлас породообразующих организмов (известковых и кремневых). Академия наук СССР. М: «Наука», 1973.
12. Справочник «Минералы» // Академия наук СССР. Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии. Том 4. Вып. 2. М: «Наука», 1992. С. 633-639.
13. *Clark A. M., Easton A. J., Mount M.* A study of the neotocite group // Miner Mag. 1978. Vol. 42, N 322. P.279
14. *Eggleton R. A., Pennington J. H., Freeman R. S., Threadgold I. M.* Structural aspects of the hisingerite-neotocite series // Clay Miner. 1983. Vol.18, N 1. P 21.

Приложения

1. Дифрактограмма образца Уш318-113.

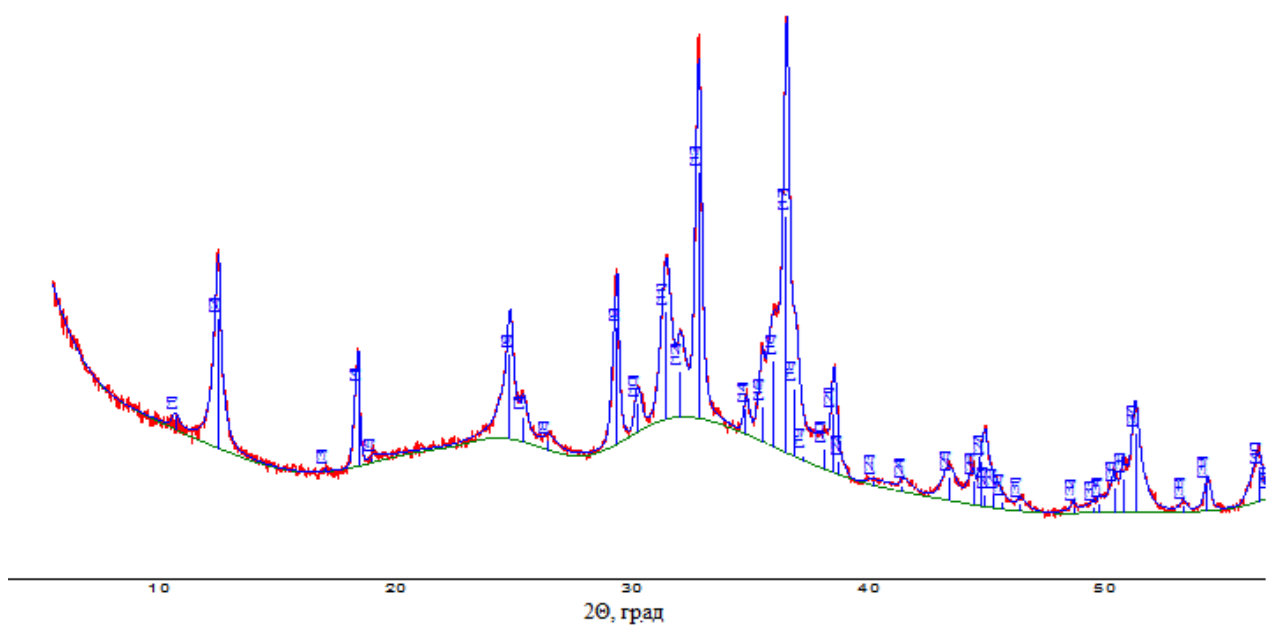


2. Результаты расчета дифрактограммы образца Уш318-113.

№	2θ CuKa, град	d, Å	Минерал	I/I ₀
1	12.17	7.27	Кариопилит	77.91
2	12.53	7.06	Неизвестная фаза	6.32
3	16.72	5.30	Тефроит	5.11
4	18.69	4.75	Неизвестная фаза	3.63
5	20.02	4.43	Тефроит	6.03
6	22.02	4.03	Тефроит	7.88
7	23.02	3.86	Тефроит	4.21
8	24.34	3.66	Тефроит, родохрозит, кариопилит	33.70
9	24.56	3.62	Тефроит	58.60
10	28.63	3.12	Тефроит	6.20
11	29.90	2.99	Родохрозит	12.96
12	31.30	2.86	Тефроит	100.00
13	31.63	2.83	Родохрозит, родохрозит, кариопилит	67.12
14	33.31	2.69	Тефроит	21.68
15	33.83	2.65	Тефроит, родохрозит, кариопилит	8.80
16	34.47	2.60	Тефроит, родохрозит	65.86
17	35.12	2.55	Тефроит	75.08
18	35.50	2.53	Кариопилит	63.71
19	36.77	2.44	Тефрит, родохрозит, кариопилит	18.32
20	37.70	2.38	Тефроит, родохрозит, кариопилит	20.36
21	38.10	2.36	Тефроит	17.18
22	38.65	2.33	Тефроит	13.98
23	39.78	2.26	Кариопилит	3.40

24	40.47	2.23	Тефроит, родохрозит	7.54
25	41.23	2.19	Тефроит	5.39
26	42.98	2.10	Тефроит, карнопилит	27.96
27	43.65	2.07	Родохрозит	4.57
28	43.97	2.06	Неизвестная фаза	4.07
29	44.96	2.01	Тефроит	12.53
30	46.12	1.97	Родохрозит, карнопилит	5.95
31	48.16	1.89	Тефроит, родохрозит	9.62
32	48.99	1.86	Неизвестная фаза	4.65
33	49.20	1.85	Тефроит, родохрозит, карнопилит	6.96
34	49.50	1.84	Неизвестная фаза	4.67
35	50.30	1.81	Родохрозит	6.37
36	50.38	1.81	Тефроит	69.04
37	50.75	1.80	Тефроит	26.73
38	51.36	1.78	Тефроит, родохрозит	11.72
39	52.95	1.73	Тефроит, карнопилит	19.87
40	53.95	1.70	Тефроит	12.62
41	54.42	1.68	Тефроит	13.08
42	55.77	1.65	Тефроит, карнопилит	28.32
43	57.33	1.61	Тефроит, родохрозит, карнопилит	15.90
44	59.06	1.56	Тефроит	29.66

3. Дифрактограмма образца Уш318-113-2.

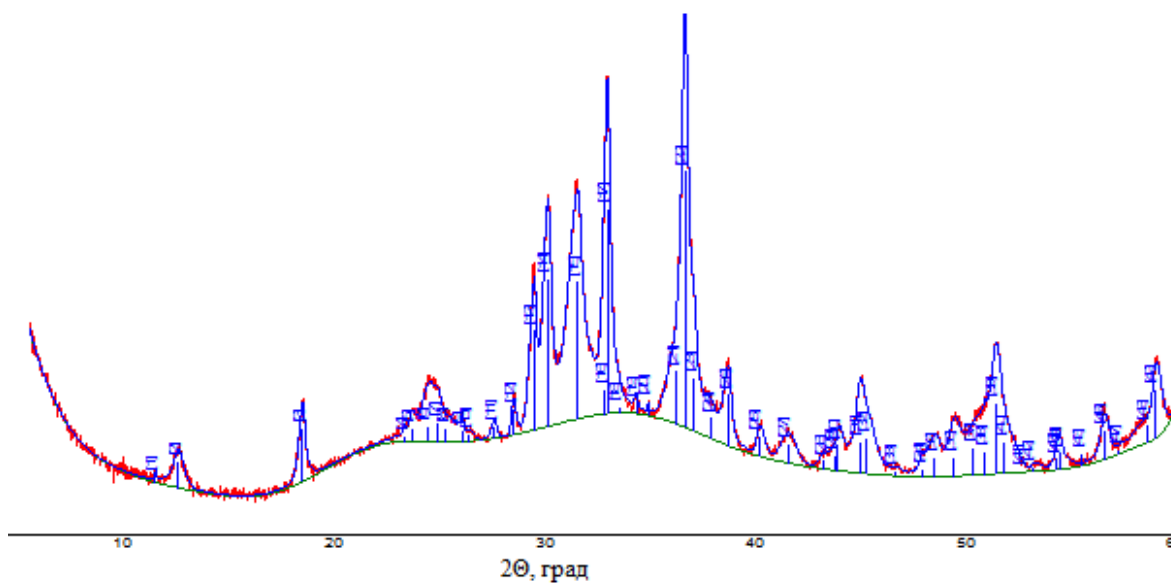


4. Результаты расчета дифрактограммы образца Уш318-113-2

№	2 θ CuKa, град	d, Å	Минерал	I/I ₀
1	10.20	8.66	Неизвестная фаза	5.76
2	12.00	7.37	Карнопилит	52.96
3	16.53	5.36	Родохрозит	0.78
4	17.92	4.95	Гаусманит, якобсит	31.90
5	18.50	4.79	Неизвестная фаза	1.75
6	24.30	3.66	Карнопилит, родохрозит	34.70

7	24.88	3.58	Тефроит, родохрозит	10.33
8	25.91	3.44	Неизвестная фаза	3.87
9	28.86	3.09	Гаусманит, тефроит	47.37
10	29.70	3.01	Якобсит	12.00
11	30.92	2.89	Гаусманит, тефроит, родохрозит	43.86
12	31.51	2.84	Кариопилит	18.60
13	32.29	2.77	Гаусманит, родохрозит	100.00
14	34.29	2.61	Тефроит	10.26
15	34.99	2.56	Якобсит	14.23
16	35.47	2.53	Кариопилит, тефроит, родохрозит, родохрозит	34.66
17	36.01	2.49	Гаусманит	96.40
18	36.34	2.47	Гаусманит, якобсит	27.57
19	36.74	2.45	Кариопилит	2.19
20	37.60	2.39	Кариопилит, тефроит, родохрозит	8.06
21	38.00	2.37	Гаусманит, тефроит, родохрозит	23.89
22	38.24	2.35	Тефроит	5.08
23	39.71	2.27	Кариопилит	1.70
24	40.91	2.20	Тефроит, родохрозит	2.57
25	42.87	2.11	Кариопилит, тефроит, якобсит	9.17
26	43.91	2.06	Тефроит, родохрозит	9.69
27	44.29	2.04	Гаусманит, тефроит	18.08
28	44.42	2.04	Неизвестная фаза	4.79
29	44.86	2.02	Родохрозит	4.93
30	45.22	2.02	Гаусманит, тефроит	2.99
31	45.84	1.98	Кариопилит, тефроит, родохрозит	2.52
32	48.15	1.89	Гаусманит, тефроит	2.62
33	49.02	1.86	Кариопилит, тефроит	2.17
34	49.25	1.85	Родохрозит	3.44
35	49.86	1.83	Гаусманит	9.61
36	50.24	1.81	Родохрозит	12.97
37	50.75	1.80	Гаусманит, тефроит, родохрозит, родохрозит	32.18
38	52.82	1.73	Кариопилит, тефроит, якобсит	2.60
39	53.79	1.70	Гаусманит	10.90
40	55.98	1.64	Гаусманит, кариопилит	12.80
41	56.34	1.63	Кариопилит, тефроит, якобсит	1.63
42	57.37	1.60	Гаусманит, кариопилит, тефроит	3.43
43	58.41	1.58	Неизвестная фаза	17.00

5. Дифрактограмма образца Уш318-116.

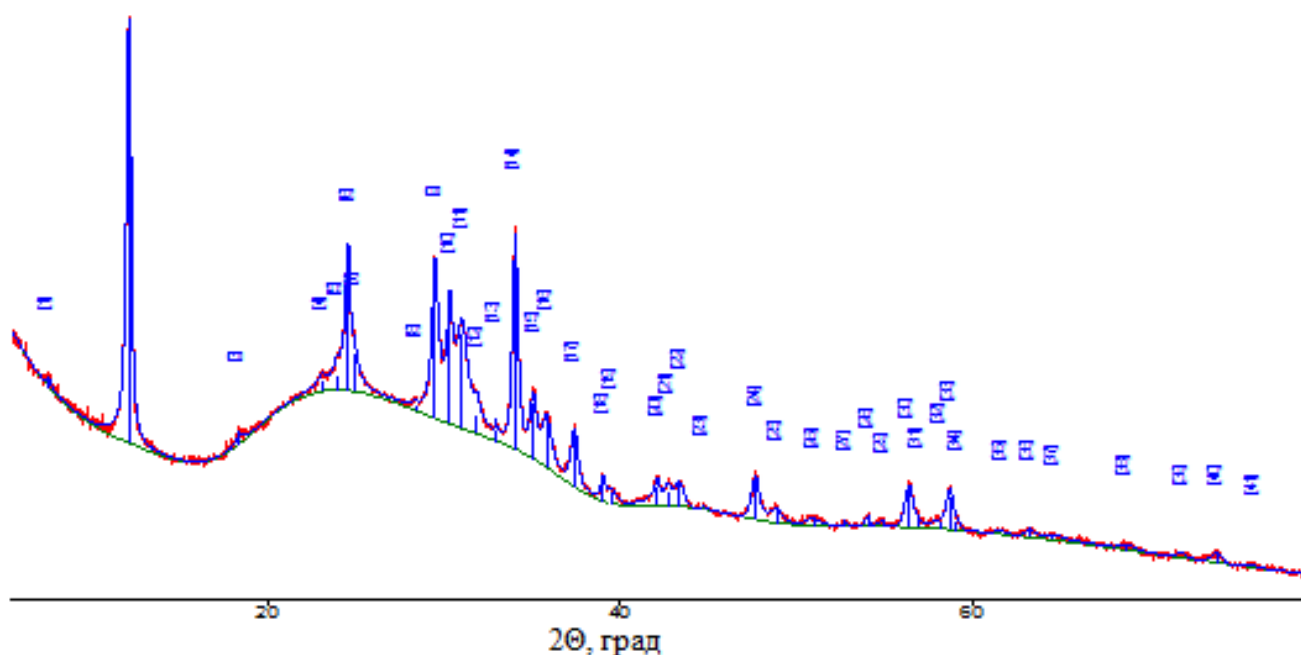


6. Результаты расчета дифрактограммы образца Уш318-116

№	2θ CuKa, град	d, Å	Минерал	I/I ₀
1	10.99	8.04	Неизвестная фаза	2.59
2	12.08	7.32	Кариопилит, саркинит	10.13
3	17.98	4.93	Гаусманит	20.79
4	22.84	3.89	Неизвестная фаза	1.93
5	23.15	3.84	Кальцит, тефроит, саркинит	4.65
6	23.91	3.72	Саркинит	5.82
7	24.40	3.65	Родохрозит, тефроит	7.62
8	24.75	3.59	Кариопилит, тефроит, саркинит	5.44
9	25.57	3.48	Неизвестная фаза	4.19
10	25.88	3.44	Саркинит	2.63
11	27.07	3.29	Саркинит	4.76
12	27.98	3.19	Саркинит	10.13
13	28.98	3.08	Гаусманит, тефроит, саркинит	38.87
14	29.62	3.01	Кальцит, тефроит, саркинит	57.65
15	31.03	2.88	Кальцит, тефроит, родохрозит, саркинит	53.42
16	32.32	2.77	Кальцит, кариопилит, саркинит	9.93
17	32.45	2.76	Гаусманит, саркинит	79.84
18	33.02	2.71	Саркинит	2.08
19	33.83	2.65	Неизвестная фаза	4.36
20	34.39	2.61	Неизвестная фаза	5.43
21	35.73	2.51	Кариопилит, тефроит, саркинит	20.68
22	36.13	2.48	Кальцит, тефроит, гаусманит, саркинит	100.00
23	36.57	2.46	Гаусманит, саркинит	21.04
24	37.39	2.40	Кариопилит, тефроит, родохрозит, саркинит	8.11
25	38.22	2.35	Кариопилит, тефроит, гаусманит, саркинит	20.15
26	39.65	2.27	Кальцит, тефроит, саркинит	7.83
27	41.03	2.20	Кариопилит, тефроит, родохрозит, саркинит	7.78
28	42.74	2.11	Тефроит, саркинит	3.38
29	43.22	2.09	Кариопилит, тефроит, саркинит	5.69

30	43.37	2.08	Кальцит, саркинит	10.04
31	44.42	2.04	Тефроит, гаусманит	12.37
32	44.77	2.02	Родохрозит, саркинит	14.02
33	46.10	1.97	Тефроит, кариопилит, гаусманит, саркинит	1.86
34	47.42	1.92	Неизвестная фаза	2.81
35	47.99	1.89	Тефроит, кальцит, гаусманит, саркинит	7.31
36	48.87	1.86	Тефроит, кальцит, саркинит	7.65
37	49.85	1.83	Кариопилит, тефроит, родохрозит, саркинит	10.38
38	50.35	1.81	Тефроит, гаусманит	8.92
39	50.86	1.79	Гаусманит, саркинит	27.68
40	51.28	1.78	Тефроит, родохрозит, саркинит	12.44
41	52.12	1.75	Саркинит	0.38
42	52.64	1.74	Тефроит, кариопилит, саркинит	1.98
43	53.79	1.70	Тефроит, гаусманит, саркинит	4.29
44	53.90	1.70	Неизвестная фаза	6.42
45	54.97	1.67	Неизвестная фаза	4.56
46	56.03	1.64	Тефроит, гаусманит, саркинит	11.47
47	56.73	1.62	Кальцит, тефроит, кариопилит, саркинит	1.40
48	58.06	1.59	Кальцит, тефроит, кариопилит, саркинит	6.74
49	58.43	1.58	Родохрозит, кальцит, гаусманит	18.90

7. Дифрактограмма образца Уш319-506-с.

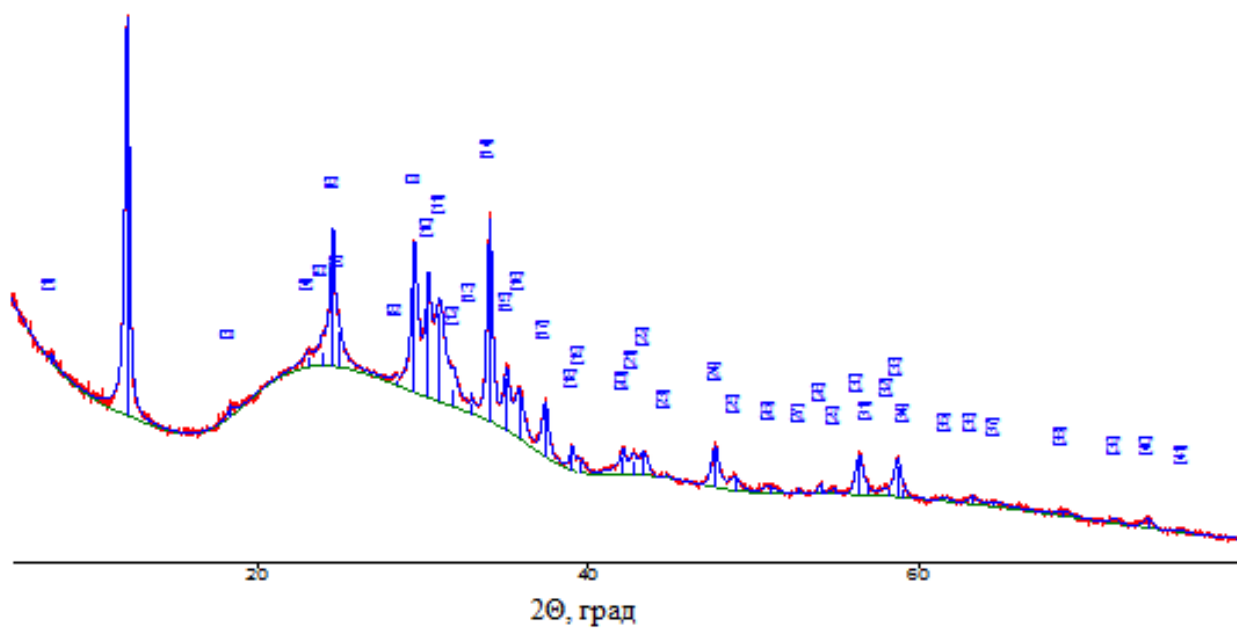


8. Результаты расчета дифрактограммы образца Уш319-506-с

N пика	2θ CuKa, град	d, Å	Минерал	I/I ₀
1	7.62	11.61	Фриделит	2.09
2	12.17	7.26	Фриделит, пеннантит, кариопилит	100.00
3	18.39	4.82	Пеннантит	2.96
4	23.12	3.84	Кальцит	2.86
5	23.94	3.71	Пеннантит, гематит	3.31
6	24.59	3.62	Фриделит, кариопилит	28.32

7	24.91	3.57	Пеннантит	8.73
8	28.42	3.14	Неизвестная фаза	1.10
9	29.51	3.02	Кальцит	35.66
10	30.36	2.94	Фриделит	24.10
11	31.05	2.88	Пеннантит, кальцит	22.40
12	31.90	2.80	Кариопилит	4.30
13	32.97	2.71	Гематит	2.47
14	34.07	2.63	Фриделит, кариопилит	49.48
15	35.09	2.56	Пеннантит, гематит	13.45
16	35.85	2.50	Кариопилит, кальцит	10.97
17	37.41	2.40	Пеннантит, кальцит	13.12
18	39.05	2.30	Пеннантит, кальцит	4.55
19	39.53	2.28	Пеннантит, гематит	2.84
20	42.10	2.14	Фриделит	4.47
21	42.71	2.12	Кальцит	3.24
22	43.38	2.08	Пеннантит, кариопилит	5.74
23	44.71	2.03	Пеннантит	0.72
24	47.71	1.90	Пеннантит, кальцит	10.18
25	48.89	1.86	Кариопилит, гематит	3.05
26	50.99	1.78	Браунит	1.81
27	52.76	1.73	Неизвестная фаза	1.28
28	54.08	1.69	Фриделит	2.32
29	54.94	1.67	Пеннантит	1.09
30	56.39	1.63	Кариопилит	9.55
31	56.84	1.62	Кариопилит, кальцит	2.35
32	58.22	1.59	Кариопилит, кальцит	1.84
33	58.70	1.57	Пеннантит	7.52
34	59.06	1.56	Пеннантит	2.11
35	61.68	1.50	Гематит	0.83
36	63.18	1.47	Фриделит, пеннантит	2.01
37	64.55	1.44	Фриделит, пеннантит, кариопилит,	1.14
38	68.66	1.37	Пеннантит, кариопилит, кальцит	1.05
39	71.87	1.31	Пеннантит, кальцит	0.99
40	73.90	1.28	Кариопилит	2.20
41	75.91	1.25	Кариопилит	0.76

9. Дифрактограмма образца Уш319-506-в



10. Результаты расчета дифрактограммы образца Уш319-506-в

№ пика	2θ CuKa, град	d, Å	Минерал	I/I ₀
1	7.68	11.51	Фриделит	1.78
2	12.27	7.21	Кариопилит, фриделит	100.0
3	13.40	6.60	Неизвестная фаза	3.25
4	18.05	4.91	Гаусманнит	10.82
5	23.37	3.80	Кальцит	0.88
6	24.65	3.61	Кариопилит, фриделит	50.16
7	29.04	3.07	Гаусманнит	12.97
8	29.77	3.00	Кальцит	18.98
9	31.11	2.87	Фриделит, гаусманнит	23.17
10	31.93	2.80	Кариопилит, кальцит	8.71
11	32.61	2.74	Гаусманнит	20.24
12	34.57	2.59	Кариопилит, кальцит	4.82
13	35.18	2.55	Кариопилит, фриделит	36.58
14	36.12	2.48	Кальцит, гаусманнит	37.63
15	37.40	2.40	Кариопилит, фриделит	8.50
16	38.32	2.35	Гаусманнит	3.82
17	39.91	2.26	Кариопилит, кальцит	1.83
18	42.73	2.11	Кариопилит, фриделит	9.46
19	43.00	2.10	Кальцит	5.91
20	43.45	2.08	Кальцит	1.42
21	44.37	2.04	Гаусманнит	3.44
22	45.87	1.98	Кариопилит, фриделит, гаусманнит	4.01
23	47.91	1.90	Кальцит, гаусманнит	2.08
24	49.03	1.86	Кариопилит, кальцит	1.60
25	51.15	1.78	Гаусманнит	3.25
26	52.79	1.73	Кариопилит, фриделит	5.58
27	53.87	1.70	Гаусманнит	1.97
28	54.89	1.67	Фриделит	7.05
29	56.50	1.63	Кариопилит, фриделит, гаусманнит	8.54
30	58.48	1.58	Гаусманнит	3.80

31	60.10	1.54	Кариопилит, гаусманнит	7.69
32	60.71	1.52	Кариопилит, фриделит, кальцит,	3.19
33	64.58	1.44	Кариопилит, фриделит, кальцит,	6.80
34	66.81	1.40	Кальцит, фриделит	1.54
35	68.72	1.36	Фриделит, кариопилит, гаусманнит	3.21
36	69.88	1.35	Гаусманнит, кальцит	0.89
37	74.07	1.28	Гаусманнит, кальцит	2.10