

СИЛИЦИДЫ (НАГЧУИТ, ЛИНЬЧЖИИТ, ЛОБУСАИТ И ЦАНГПОИТ) В САРМАТСКИХ ИЗВЕСТНЯКАХ КРЫМА

А.И. Тищенко

Таврическая академия ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернагского», Симферополь, TischenkoAlex@rambler.ru

А.В. Касаткин

Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана, РАН, Москва, kasatkin@inbox.ru

Р. Шкода

Department of Geological Sciences, Faculty of Science, Masaryk University, Brno, Czech Republic, rskoda@sci.muni.cz

Нагчукит, линьчжиит, лобусаит и цангпоит были найдены в порошокатом, нерастворимом в разбавленной HCl остатке темно-серого цвета из органогенно-обломочного известняка Евпаторийского месторождения (Крым). Среди зерен силицидов преобладают нагчукит и линьчжиит, в подчиненном количестве встречается лобусаит. Нагчукит и линьчжиит часто срastaются, образуя зерна размером до 120 мкм. Лобусаит наблюдается в виде отдельных редких зерен размером до 100 мкм. Цангпоит обнаружен в трех зернах размером до 15 мкм в тесном срastании с линьчжиитом. Также отмечены единичные зерна самородного кремния, предположительно паньгунита и неназванного силицида Ti и W. Химический состав (мас.%, микрозонд) нагчукита (среднее по 9 ан.): Al 0.11, Ti 0.01, V 0.09, Cr 0.15, Mn 0.54, Fe 63.25, Co 0.35, Ni 0.61, Cu 0.10, Zn 0.17, Zr 0.26, Si 33.63, сумма 99.27, соответствует эмпирической формуле (расчет на 2 атома) $Fe_{0.96}Mn_{0.01}Co_{0.01}Ni_{0.01}Si_{1.01}$; линьчжиита (среднее по 8 ан.): Al 1.83, V 0.03, Cr 0.09, Mn 0.23, Fe 46.54, Co 0.23, Ni 0.04, Zr 0.18, Si 49.94, сумма 99.11, отвечает эмпирической формуле (расчет на 3 атома) $Fe_{0.93}Al_{0.08}Si_{1.99}$; лобусаита (среднее по 4 ан.): Al 1.20, V 0.06, Cr 0.15, Mn 0.11, Fe 42.60, Ni 0.10, Zr 0.73, Si 54.71, сумма 99.66, соответствует эмпирической формуле (расчет на 2 атома Si) $Fe_{0.78}Al_{0.05}Zr_{0.01}Si_{2.00}$; цангпоита (среднее по 3 ан.): Mg 0.06, Al 1.05, Ca 0.12, Sc 0.05, Ti 24.58, V 0.36, Cr 0.43, Mn 0.36, Fe 31.49, Co 0.18, Ni 0.44, Cu 0.22, Zn 0.03, Zr 3.50, Nb 0.58, Mo 0.55, Cd 0.12, In 0.11, Sn 0.09, Cs 0.21, W 1.97, Si 32.70, сумма 99.20, отвечает эмпирической формуле (расчет на 4 атома) $Ti_{0.86}Zr_{0.07}W_{0.02}V_{0.01}Nb_{0.01}Mo_{0.01}Fe_{0.94}Ca_{0.01}Cr_{0.01}Mn_{0.01}Co_{0.01}Ni_{0.01}Cu_{0.01}Si_{1.95}Al_{0.07}$. Диагностика нагчукита, линьчжиита и лобусаита подтверждена рентгенометрически; для других минералов в силу их редкости и малого размера рентгеновские характеристики получены не были. Находка лобусаита и цангпоита является первой в России, нагчукит и линьчжиит впервые найдены в Крыму.

В статье 4 таблицы, 7 рисунков, список литературы из 22 наименований.

Ключевые слова: силициды, нагчукит, линьчжиит, лобусаит, цангпоит, самородный кремний, паньгунит, сарматский регион, Евпаторийское месторождение, Крым.

Силициды — природные соединения металлов с кремнием, небольшая группа минералов, включающая на сегодняшний день 12 минеральных видов. Это браунлиит (brownleeite) $MnSi$, гупейит (gупейит) Fe_3Si , зюссит (suessite) $(Fe,Ni)_3Si$, линьчжиит (linzhiite) $FeSi_2$, лобусаит (lobusaite) $Fe_{0.84}Si_2$, мавляновит (mavlyanovite) Mn_3Si_3 , нагчукит (naquite) $FeSi$, палладосилицид (palladosilicide) Pd_2Si , перриит (perryite) $(Ni,Fe)_3(Si,P)_2$, хапкеит (harpkeite) Fe_2Si , цангпоит (zangboite) $TiFeSi_2$ и цзифенгит (xifengite) Fe_3Si_3 .

Силициды являются очень редкими минералами. По данным авторитетного минералогического сайта www.mindat.org, находки их известны в хромитовых месторождениях (линьчжиит, лобусаит, нагчукит, цангпоит), современных и древних россыпях (гупейит, зюссит, линьчжиит, мавляновит, нагчукит, цзифенгит), океанических осадках и железомарганцевых конкрециях (зюссит, цзифенгит), фульгуритах (нагчукит, цангпоит), метеоритах (зюссит, линьчжиит, нагчукит, пер-

риит, хапкеит) и кометном веществе (браунлиит).

В Крыму находка микрочастиц силицида железа (без указания минерального вида) вместе с самородным железом, хромистым самородным железом и самородным свинцом отмечена в инъекционных выделениях темноцветного пелитоморфного полиминерального вещества (Шнюков, Лукин, 2011). Это вещество развито по стилолитизированным трещинам естественного флюидоразрыва в верхнемеловых известняках равнинного Крыма, и, по мнению авторов, генетически связано с суперглубинными, изначально безводными и находящимися в сверхжатогазовом состоянии, флюидами (Шнюков, Лукин, 2011).

Описание находок и аналитические данные

Сразу четыре силицида — нагчукит $FeSi$, линьчжиит $FeSi_2$, лобусаит $Fe_{0.84}Si_2$ и цангпоит

TiFeSi₂ — обнаружены нами в темно-сером дисперсном минеральном веществе, пропитывающем органогенно-обломочные известняки позднесарматского возраста Евпаторийского месторождения известняков (Крым).

Нагчуит (под названием «ферсилицит») и линьчжиит (под названием «фердисилицит») впервые были найдены в титаноносных песчано-глинистых отложениях полтавской серии (поздний олигоцен — средний миоцен), приуроченных к северному склону Екатеринбургского гранитного массива, Донецкая область, Украина (Геворкьян, 1969, Геворкьян и др., 1969). Среднее содержание силицидов в пробах составило средним 3–5 кг/м³, в отдельных пробах оно достигало ураганных значений — до 250 кг/м³. Минералы образуют остроугольные обломки до 3 мм, несовершенные кристаллы, их сростки, а также дендриты, пластинчатые, копьевидные и сферические выделения. Заявки на утверждение «ферсилицита» и «фердисилицита» в Международную минералогическую ассоциацию (ММА) не подавались, поэтому статуса официальных минеральных видов они не приобрели, хотя и фигурируют в различного рода минералогических справочниках и сводах.

В 2007 г. в хромитах офиолитового комплекса Лобуса (Тибетский автономный район, Китай) был описан новый минерал лобусаит (Bai *et al.*, 2007). В 2009 г. там же и теми же авторами был найден и описан цангпоит (Li *et al.*, 2009). Наконец, в 2012 г. в хромитах Лобусы тем же коллективом авторов были обнаружены силициды, оказавшиеся по химическому составу и рентгеновским характеристикам идентичными «фердисилициту» и «ферсилициту». Эти минералы прошли процедуру утверждения в Комиссии по новым минералам, названиям и классификации минералов ММА и были опубликованы под названиями линьчжиит и нагчуит, соответственно (Li *et al.*, 2012; Shi *et al.*, 2012).

Из упомянутых в настоящем разделе силицидов лобусаит и цангпоит являются существенно более редкими. Лобусаит был известен только из типового местонахождения Лобуса, а цангпоит, помимо этого, отмечался еще в фульгуритах оз. Уинанс (Winans Lake), Мичиган, США (Essene, Fisher, 1986). Нагчуит и линьчжиит встречаются значительно чаще. По данным минералогического сайта www.mindat.org, находки обоих минералов известны в целом ряде других местонахождений Китая (Shandong prov., Linyi pref., Yimeng Mts.; Zhejiang prov., Lishui pref., Longquan

Co.), Омане (лунный анортозитовый метеорит Dhofar 280).

В России минералы, отвечающие по химическому составу и рентгеновским данным нагчуиту и линьчжииту, описаны в карбонатных породах на р. Базаиха близ Красноярска (Новоселова, Люль, 1985; Новоселова, Сохор, 1983) и известняках Батенёвского кряжа в Хакасии (Новоселова, 1975). Имеется упоминание о единичной находке силицида железа в песчаниках хр. Манитаньрд, Полярный Урал (Никулова и др., 2011). Приведенный химический состав этого силицида рассчитывается на линьчжиит.

Евпаторийское месторождение известняков-ракушечников верхнего сармата — понта (нижний миоцен) находится в ~7 км северо-восточнее Евпатории и вскрыто карьерами, расположенными в ~0.5 км севернее пос. Каменоломня (Сакский район). В строении месторождения принимают участие органогенно-обломочные известняки верхнего сармата и мзотиса, оолитово-органогенные известняки понта. Изученный нами образец был отобран в 2002 г. геологом Крымской гидрогеологической экспедиции (Симферополь) В.И. Дудкиным на Центральном участке Евпаторийского месторождения (скв. №251, глубина 62–64 м) и передан в коллекцию первого автора статьи (обр. №1159). Образец представляет собой органогенно-обломочный известняк темно-серого цвета, раковинный детрит представлен обломками и целыми раковинами двусторчатых и брюхоногих моллюсков (рис. 1). Темно-серое дисперсное вещество пропитывает карбонатный цемент органогенно-обломочного известняка, развито внутри раковин моллюсков и на поверхности раковинного детрита.

После растворения фрагмента известняка весом около 10 г в разбавленной соляной кислоте был получен порошковатый нерастворимый остаток массой в несколько миллиграмм, состоящий из зерен (до 0.2 мм) темно-серого цвета с металлическим блеском. Исследование этого остатка выполнено нами в лабораториях Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН (Москва), Масарикова университета (Брно, Чехия), Института физики (Прага, Чехия) и Университета Падуи (Италия).

Химический состав силицидов и ассоциирующих с ними минералов изучался методами сканирующей электронной микроскопии и электронно-зондового анализа с применением как энергодисперсионного, так и волнового дисперсионного спектрометров.

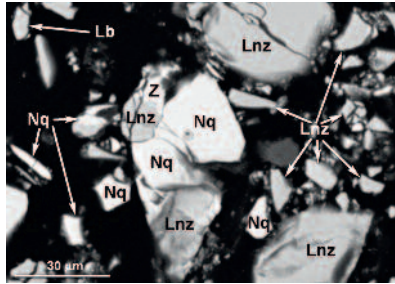
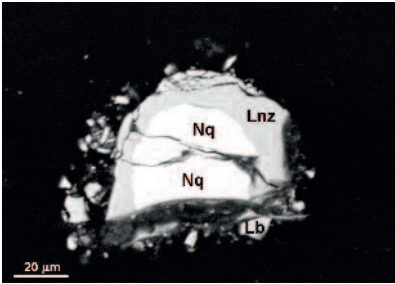
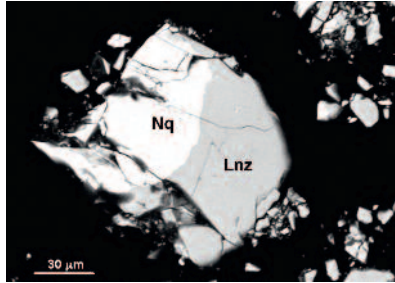
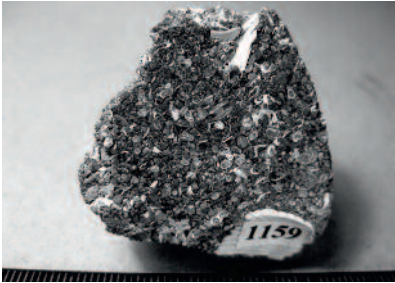


Рис. 1. Общий вид изученного образца. Размер 3.7 x 3.7 x 2.3 см. SEM photo, BSE mode. Евпаторийское месторождение (Крым), обр. №1159, коллекция А.И. Тищенко.

Рис. 2. Срастание нагчуита (Nq) с линьчжиитом (Lnz). РЭМ-фото в отраженных электронах.

Рис. 3. Лобусаит (Lb) в ассоциации с нагчуитом (Nq) и линьчжиитом (Lnz). РЭМ-фото в отраженных электронах.

Рис. 4. Срастание цангпоита (Z) с линьчжиитом (Lnz) в ассоциации с нагчуитом (Nq), линьчжиитом и единичным зерном лобусаита (Lb). РЭМ-фото в отраженных электронах.

Таблица 1. Химический состав (мас.%) нагчуита

№ ан.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Средний состав
Al	0.05	—	—	0.35	—	—	—	0.39	0.20	0.11
Ti	0.03	0.04	—	0.02	—	—	—	—	0.04	0.01
V	—	—	—	—	0.04	—	0.08	0.13	0.52	0.09
Cr	—	0.21	0.01	0.12	—	—	0.12	0.69	0.24	0.15
Mn	0.55	0.97	0.49	0.56	0.36	0.53	0.10	0.95	0.37	0.54
Fe	63.57	62.88	61.71	63.90	62.69	64.21	63.20	62.93	64.16	63.25
Co	0.83	0.49	0.93	—	—	0.78	0.09	—	0.06	0.35
Ni	0.19	0.17	2.03	1.13	—	—	0.88	0.98	0.09	0.61
Cu	0.09	—	—	—	0.53	—	0.26	—	0.06	0.10
Zn	0.45	—	0.80	—	0.27	—	—	—	—	0.17
Zr	—	—	—	—	0.63	1.73	—	—	0.01	0.26
Si	33.78	33.32	33.32	33.68	33.97	32.84	33.83	34.76	33.17	33.63
Сумма	99.54	98.08	99.29	99.76	98.49	100.09	98.56	100.83	99.03	99.27
Количество атомов в формуле (расчет на 2 а.ф.)										
Al				0.01				0.01	0.01	
V									0.01	
Cr								0.01		
Mn	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01		0.01	0.01	0.01
Fe	0.96	0.96	0.94	0.96	0.95	0.97	0.96	0.93	0.97	0.96
Co	0.01	0.01	0.01			0.01				0.01
Ni			0.03	0.02			0.01	0.01		0.01
Cu					0.01					
Zn	0.01		0.01							
Zr					0.01	0.02				
Si	1.01	1.01	1.00	1.00	1.03	0.99	1.02	1.02	1.00	1.01

Примечание. В ан. 9 в сумму входят также (мас. %) Ca 0.03, Mo 0.04, Cd 0.03, Sn 0.01, Cs 0.01. Здесь и в последующих таблицах прочерк означает, что содержание компонента ниже предела обнаружения.

Таблица 2. Химический состав (мас.%) линьчжиита

№ ан.	1	2	3	4	5	6	7	8	Средний состав
Элементы									
Al	1.45	0.91	3.68	2.00	2.15	2.51	1.11	0.83	1.83
Cr	0.33	0.28	–	–	–	–	–	0.10	0.09
Mn	0.55	0.57	–	–	0.53	–	–	0.21	0.23
Fe	46.08	45.23	46.23	47.26	46.57	46.41	48.59	45.98	46.54
Co	0.58	1.06	–	–	0.16	–	–	0.04	0.23
Ni	–	–	–	–	0.32	–	–	0.03	0.04
Si	50.01	50.52	49.39	49.02	49.36	49.80	50.32	51.07	49.94
Сумма	99.00	100.00	99.30	98.28	99.09	98.72	100.02	98.65	99.11
Количество атомов в формуле (расчет на 3 а.ф.)									
Al	0.06	0.04	0.15	0.08	0.09	0.10	0.05	0.03	0.08
Cr	0.01	0.01							
Mn	0.01	0.01			0.01				
Fe	0.92	0.90	0.91	0.95	0.93	0.92	0.97	0.92	0.93
Co	0.01	0.02							
Ni					0.01				
Si	1.99	2.01	1.94	1.96	1.96	1.97	1.99	2.03	1.99

Примечание. В сумму входят также (мас. %): ан. 2 – Zr 1.43 (0.02 а.ф.); ан. 8 – V 0.24 (0.01 а.ф.), Cu 0.03, Sn 0.03, Cs 0.03, W 0.03, Nb 0.02, Ca 0.01, Sc 0.01, Ti 0.01, Zn 0.01; средний состав – V 0.03, Zr 0.18.

Анализ с использованием энергодисперсионного спектрометра проводился на сканирующем электронном микроскопе Sam-Scan-4D с системой анализа INCA при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда 5 нА на металлическом кобальте.

Анализ на волновом дисперсионном спектрометре проводился на микроанализаторе CAMECA SX100 при ускоряющем напряжении 15 кВ и токе зонда 20 нА при диаметре пучка 1 мкм. В качестве стандартов использовались: SiK α , TiK α – титанит; FeK α – алмадин; MgK α – пироп; AlK α – санидин; CaK α – волластонит; ScK α – ScVO $_4$; VK β – ванадинит; CrK α – хромит; MnK α – спессаргин; CoK α – металлический Co; NiK α – парараммельсбергит; CuK α – ламмерит; ZnK α – ганит; ZrL α – циркон; NbL α – колумбит Ivigtut; MoL α – металлический Mo; CdL α – металлический Cd; InL α – InSb; SnL α – металлический Sn; CsL α – поллуцит; WL α – металлический W.

Рентгенодифракционные данные для силицидов получены на монокристалльном дифрактометре Agilent Supernova с детектором Pilatus 200K Dectris на MoK α -излучении при ускоряющем напряжении 50 кВ и токе 0.8 мА.

Монокристалльные данные для нагчуита получены на монокристалльном дифрактометре Rigaku (Oxford Diffraction) SuperNova с детектором Atlas S $_2$ CCD на MoK α -излучении

при ускоряющем напряжении 50 кВ и токе 0.8 мА.

Было установлено, что зерна в составе темно-серого порошка сложены, главным образом, доминирующими нагчуитом и линьчжиитом и находящимся в подчиненном количестве лобусаитом. Нагчуит и линьчжиит часто срastaются, образуя зерна размером до 120 мкм (рис. 2), в среднем порядка 50 мкм. Лобусаит наблюдается в виде отдельных редких зерен до 15 мкм (рис. 3); в одном случае нами обнаружено его зерно размером до 100 мкм. Цангпоит обнаружен нами в трех зернах, наибольшее из которых находится в тесном срastании с линьчжиитом и достигает 15 мкм (рис. 4).

Для лобусаита и цангпоита наша находка является первой в России, нагчуит и линьчжиит в Крыму найдены впервые.

Химические составы нагчуита и линьчжиита приведены в таблицах 1 и 2 соответственно, лобусаита и цангпоита – в таблице 3.

Рентгенограммы крымских нагчуита, линьчжиита и лобусаита приведены в таблице 4. Там же для сравнения даны эталонные рентгенограммы этих минералов из офиолитов Лобуса (Китай). Параметры кубической ячейки крымского нагчуита, полученные монокристалльным методом: $a = 4.489(4)\text{\AA}$, $V = 90.49(15)\text{\AA}^3$. Рентгеновские характеристики цангпоита в силу редкости зерен и их малого размера получить не удалось.

Таблица 3. Химический состав (мас.%) лобусаита и цангпоита

Минерал	Лобусаит				Цангпоит				
№ ан.	1	2	3	4	Средний состав	5	6	7	Средний состав
Элементы									
Al	0.65	1.34	—	2.81	1.20	0.80	0.97	1.37	1.05
Ca	—	—	—	—	—	0.12	0.06	0.19	0.12
Ti	—	—	—	—	—	24.99	24.75	24.01	24.58
V	—	0.24	—	—	0.06	0.14	0.37	0.57	0.36
Cr	—	0.59	—	—	0.15	0.38	0.48	0.43	0.43
Mn	—	0.11	0.32	—	0.11	0.42	0.31	0.34	0.36
Fe	44.03	40.47	44.29	41.61	42.60	31.35	31.96	31.16	31.49
Ni	—	—	0.39	—	0.10	0.56	0.19	0.56	0.44
Cu	—	—	—	—	—	0.42	0.06	0.19	0.22
Zr	—	2.92	—	—	0.73	3.14	3.46	3.90	3.50
Nb	—	—	—	—	—	0.68	0.32	0.75	0.58
Mo	—	—	—	—	—	0.68	0.51	0.47	0.55
Cs	—	—	—	—	—	0.09	0.51	0.03	0.21
W	—	—	—	—	—	1.57	2.76	1.57	1.97
Si	53.72	57.02	53.41	54.68	54.71	32.35	32.44	33.30	32.70
Сумма	98.40	102.69	98.41	99.10	99.66	98.23	99.69	99.69	99.20
Количество атомов в формуле: расчет для лобусаита — на 2 а.ф. Si; для цангпоита — на 4 а.ф.									
Al	0.03	0.05		0.11	0.05	0.05	0.06	0.09	0.07
Ca						0.01		0.01	0.01
Ti						0.88	0.87	0.83	0.86
V		0.01				0.01	0.01	0.02	0.01
Cr		0.01				0.01	0.02	0.01	0.01
Mn			0.01			0.01	0.01	0.01	0.01
Fe	0.82	0.71	0.83	0.77	0.78	0.95	0.96	0.92	0.94
Ni			0.01			0.02	0.01	0.02	0.01
Cu						0.01		0.01	0.01
Zr						0.06	0.06	0.07	0.07
Nb						0.01	0.01	0.01	0.01
Mo						0.01	0.01	0.01	0.01
Cs							0.01		
W						0.01	0.03	0.01	0.02
Si	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	1.95	1.94	1.96	1.95

Примечание. В сумму входят также (мас. %): ан. 5 — In 0.25, Sc 0.06, Zn 0.09, Sn 0.14; ан. 6 — Co 0.23 (0.01 а.ф.), Sc 0.09, Sn 0.13, In 0.09; ан. 7 — Mg 0.18 (0.01 а.ф.), Co 0.30 (0.01 а.ф.), Cd 0.37 (0.01 а.ф.); средний состав цангпоита — Mg 0.06 (0.01 а.ф.), Sc 0.05, Co 0.18 (0.01 а.ф.), Zn 0.03, Cd 0.12, In 0.11, Sn 0.09.

Помимо указанных минералов, в составе изученного концентрата нами были обнаружены единичные зерна самородного кремния, предположительно паньгуйта (Ti,Al,Sc, Mg,Zr,Ca)_{1,8}O₃ и непоименованного силицида титана и вольфрама.

Самородный кремний образует редкие зерна размером до 15 мкм и тесно сростается с линьджиитом (рис. 5). Химический состав кремния (среднее из 2 анализов, мас. %): Al 0.26; Ca 0.05; Sc 0.02; V 0.02; Cr 0.01; Mn

0.01; Fe 1.17; Co 0.02; Ni 0.06; Cu 0.11; Zn 0.01; Nb 0.01; Cd 0.01; Sn 0.04; Ta 0.01; W 0.03; Si 92.07; сумма 93.91. Эмпирическая формула (расчет на 1 атом): Si_{0.989}Fe_{0.007}Al_{0.003}. Дефицит суммы может быть объяснен тем, что зерна с поверхности подверглись окислению — на спектрах присутствует слабый пик кислорода. Отметим, что авторы находки самородного кремния на золоторудном месторождении Нуэво-Потоси (Куба) также указывают на наличие кислорода в химическом составе

минерала — до 2.42 мас. % (Новгородова и др., 1989).

Паньгуит диагностирован предположительно в составе единственного, очень мелко (8 мкм) зерна в лобусаите (рис. 6). Химический состав паньгуита (мас. %): MgO 2.29, Al₂O₃ 21.42, SiO₂ 0.91, CaO 0.24, Sc₂O₃ 0.58, TiO₂ 58.99, V₂O₃ 0.04, Cr₂O₃ 0.07, MnO 0.20, FeO 1.68, Y₂O₃ 0.18, ZrO₂ 13.92, сумма 100.52. Эмпирическая формула (расчет на 3 атома O): (Ti_{0.90}Al_{0.51}Zr_{0.14}Mg_{0.07}Fe_{0.03}Si_{0.02}Ca_{0.01}Sc_{0.01})_{Σ1.69}O₃ близка к составу типового паньгуита из мексиканского метеорита Альенде (Ma *et al.*, 2012). Рентгеновские характеристики ввиду крайней малого размера зерна получены не были.

Неназванный силицид титана и вольфрама обнаружен в виде единственного 20-микронного включения в линьчжиите (рис. 7). Химический состав этой фазы (мас. %): Al 2.08; Ti 14.03; V 2.15; Cr 2.87; Fe 2.42; W 43.78; Si 31.18; сумма 98.51. Он может быть условно рассчитан на эмпирическую формулу (расчет на 3 атома): Ti_{0.47}Cr_{0.09}V_{0.07}W_{0.38}Fe_{0.07}Si_{1.79}Al_{0.12}. Заметим, что состав обнаруженного нами силицида, в целом, отвечает составу известной, структурно изученной синтетической фазы (Ti_{0.6}W_{0.4})Si₂ (Nowotny *et al.*, 1952), однако без рентгеновских исследований доказать их полную идентичность не представляется возможным.

Также отметим, что в изученной нами ассоциации присутствуют в виде единичных зерен кварц, муассанит (предположительно), когенит и несколько точно недиагностированных фаз.

Генезис силицидов: дискуссия

Как было отмечено выше, находки силицидов описаны в разнообразных геологических образованиях. Для силицидов из осадочных пород предполагается различный гене-

Таблица 4. Сравнение межплоскостных расстояний нагчуита (1), линьчжиита (3) и лобусаита (5) из Крыма с межплоскостными расстояниями этих же силицидов из офиолитов Лобуса (Китай) (2, 4, 6)

Нагчуит		Линьчжиит		Лобусаит	
1	2	3	4	5	6
<i>d/n</i> , Å(<i>I</i>)	<i>d/n</i> , Å(<i>I</i>)	<i>d/n</i> , Å(<i>I</i>)	<i>d/n</i> , Å(<i>I</i>)	<i>d/n</i> , Å(<i>I</i>)	<i>d/n</i> , Å(<i>I</i>)
3.16(14)	3.1742(40)	5.15(47)	5.150(95)	3.07(45)	3.06(80)
2.58(9)	2.5917(43)	2.39(44)	2.373(66)	2.84(5)	2.849(20)
2.00(100)	2.0076(100)	1.90(36)	1.895(61)	2.39**	2.402(25)
1.83*	1.8307(65)	1.86(100)	1.848(100)	2.00***	1.977(40)
1.20(7)	1.1990(36)	1.78(14)	1.776(11)	1.90(36)	1.889(60)
		1.71(7)	1.704(13)	1.83(100)	1.844(100)
		1.35(11)	1.340(15)	1.73(5)	1.750(15)
		1.09(34)	1.086(19)		

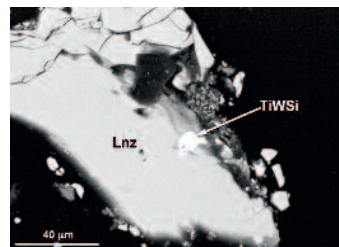
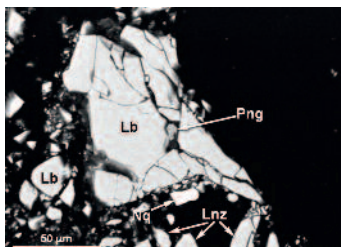
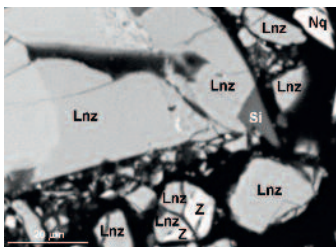
Примечание. 1, 3, 5 — наши данные; 2 — Shi *et al.*, 2012; 4 — Li *et al.*, 2012; 6 — Bai *et al.*, 2007. * — налагается на самую интенсивную линию лобусаита; ** — налагается на одну из интенсивных линий линьчжиита; *** — налагается на самую интенсивную линию нагчуита.

зис. Находки силицидов в древних осадочных породах известны в палеозое Алтае-Саянской складчатой области — в нижнекембрийских карбонатных породах западной части Восточного Саяна (Новоселова, 1975; Новоселова, Люль, 1985; Новоселова, Сохор, 1983). Здесь наличие зерен силицидов в виде включений в импактных стеклах позволило авторам предположить их метеоритное происхождение, а сами стекла трактовать как продукт переплавления силицидов при прохождении их через земную атмосферу. Нам представляется, что метеоритный генезис найденной экзотической силицидной минерализации в сарматских известняках Евпаторийского местонахождения маловероятен, так как в нашей пробе отсутствуют импактные стекла, камасит, никелистое самородное железо, характерные для древних и современных осад-

Рис. 5. Самородный кремний (Si) с линьчжиитом (Lnz), нагчуитом (Nq), цангпоитом (Z). РЭМ-фото в отраженных электронах.

Рис. 6. Микровключение паньгуита (Png) в лобусаите (Lb) с зернами нагчуита (Nq) и линьчжиита (Lnz). РЭМ-фото в отраженных электронах.

Рис. 7. Микровключение силицида титана и вольфрама (TiWSi) в зерне линьчжиита (Lnz). РЭМ-фото в отраженных электронах.



ков метеоритные образования и минералы метеоритов.

Микровключения силицида железа и самородного железа в муассаните описаны из песчано-алевритовой толщи верхнего кембрия — нижнего ордовика Полярного Урала (Никулова и др., 2011). Ассоциация муассанита (с включением самородного железа и силицида железа) с сульфидами (арсенопирит, галенит, пирит, халькопирит) и хромитом позволяет авторам предположить присутствие неизвестных здесь в настоящее время тел вулканитов основного и ультраосновного состава, служивших источниками золота в исследуемом районе.

Наличие самородных железа и алюминия в пепле вулканов, например, вулкана Карымский, полуостров Камчатка, Россия (Карпов и др., 2005), допускает возможный вулканогенный источник изученных силицидов железа. Так, присутствие в разрезах сармата юга Украины и Крыма (равнинный Крым, Керченский полуостров) пеплового материала известно давно и связывается с вулканизмом сарматского времени на Малом Кавказе (Белокрис, 1981). Однако, поскольку частицы вулканического стекла в изученном нами образце отсутствуют, вулканогенная природа найденных силицидов сомнительна.

Интересна в генетическом плане находка муассанита (с микровключениями самородного кремния и силицида железа), самородных металлов, интерметаллидов, карбидов в нефтегазоносных вторичных коллекторах в нижнекаменноугольных отложениях Днепровско-Донецкой впадины (Лукин, 2008). Предполагается, что образование такой минерализации обусловлено быстрым внедрением в осадочные толщи высокотемпературных флюидов, связанных с нижней астеносферой.

В связи нашими находками, кратко рассмотрим некоторые особенности сарматских известняков Крыма, характеризующихся темной окраской. Темноокрашенные известняки среднего — верхнего сармата широко распространены в Крыму. Особенно темная окраска характерна для известняков, которые подстилаются темно-серыми до черных тонкослоистыми глинами среднего сармата. Причиной темной окраски известняков, как предполагают исследователи, является развитие в породе дисперсного сульфида железа (Белокрис, Ищенко, 1968). Другими исследователями отмечалось, что некоторые особенности литологии сарматских отложений Гераклейского плато — пестрота литологического состава, нефте- и газоносность, наличие зон с

так называемыми гераклитами (Лукин и др., 2006; Лысенко, 2013) и другие особенности, указывают на эндогенное поступление тяжелых углеводородов в сарматский бассейн седиментации (Иванов и др., 2013).

На наш взгляд, находка силицидов железа — гагчуита, линьчжиита, лобусаита и цангпита — вместе с самородным кремнием, пангуйтом и другими минералами в темноокрашенных известняках сарматского яруса выступает в пользу гипотезы об аномально высоком поступлении эндогенных углеводородов в морской бассейн седиментации, что связано с интенсивной тектонической перестройкой Крыма и юга Украины в сарматское время. Локальные зоны высокой восстановительной активности минералообразующих растворов, возможно, при участии метанотрофной биоты, могли привести к образованию в сарматских известняках в том числе и экзотической силицидной минерализации.

В заключение хотелось бы подчеркнуть, что наши исследования однозначно говорят в пользу необходимости выявления в Крыму новых местонахождений темноокрашенных известняков разных возрастов и последующего изучения нерастворимого в кислотах остатка современными минералогическими методами. Представляется, что такие находки могут привести к новым взглядам на процессы минералообразования в целом и пополнили, в частности, кадастр редких минералов Крыма.

Авторы выражают признательность Фабрицио Нестале (Департамент наук о Земле, Университет Падуи, Италия) и Якубу Плашлу (Институт физики, Прага) за помощь в проведении рентгеновских исследований. Конструктивные замечания В.Ю. Карпенко и Е.А. Борисовой (оба — Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана, Москва) помогли улучшить текст статьи.

Литература

- Белокрис Л.С. О пеплоносности сарматских отложений на юге Украины // Геологич. журн. **1981**. Т. 41. №1. С. 92 — 98.
- Белокрис Л.С., Ищенко Д.И. Про природу темного забарвлення середньо-сарматських вапняків Степового Криму // Доповіді АН УРСР. Сер. Б. **1968**. №7. С. 579 — 582 (на укр. яз.).
- Геворкян В.Х. О находке природного ферросилиция на Северном Приазовье // Докл. АН СССР. **1969**. Т. 185. №2. С. 416 — 418.
- Геворкян В.Х., Литвин А.Л., Поваренных А.С. О находке новых минералов ферросилициата

- и фердисилицита // Геологич. журн. **1969**. Т. 29. В. 2. С. 58–67.
- Иванов В.Е., Ломакин И.Э., Тополюк А.С., Кочелаб В.В., Болдырев С.Н.* Геодинамические условия формирования сарматских отложений Гераклеийского плато (Юго-Западный Крым) // Геологич. журн. **2013**. №1. С. 80–85.
- Карпов Г.А., Мохов А.В., Серегина К.А.* Микрочастицы рудных минералов в пеплах Карымского вулкана // Матер. конф., посвящ. Дню вулканолога, 30 марта – 1 апреля 2005 г. Петропавловск-Камчатский, **2005**. С. 30–37.
- Лукин А.Е.* Частицы самородных металлов, карбидов и силицидов во вторичных коллекторах нефти и газа – трассеры суперглубинных флюидов // Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть, газ и их парагенезы. Матер. Всерос. совещ. М.: ГЕОС, **2008**. С. 293–296.
- Лукин А.Е., Лысенко В.И., Лысенко Н.И., Наушко И.М.* О происхождении гераклитов // Геолог Украины. **2006**. №4. С. 23–39.
- Лысенко В.И.* Гераклиты – свидетели глубоинной палеодегазации в юго-восточной части Паратетиса (Юго-Западный Крым) // Геологич. журн. **2013**. №1. С. 29–37.
- Никулова Н.Ю., Филиппов В.Н., Симакова Ю.С., Швецова И.В.* Самородный кремний, силицид железа и муассанит в нижнепалеозойских песчаниках хр. Манитаньра (Полярный Урал) // Вестник Института геологии Коми НЦ УРО РАН. **2011**. Т. 193. №1. С. 17–18.
- Новгородова М.И., Боронихин В.А., Генералов М.Е., Крамер Е.* О самородном кремнии в ассоциации с самородным золотом и другими металлами // Докл. АН СССР. **1989**. Т. 309. №5. С. 1182–1185.
- Новоселова Л.Н.* Силициды железа в нижнекембрийских известняках на р. Базаиха (приток Енисея), Красноярский край // Зап. ВМО. **1975**. Ч. 104. Вып. 2. С. 228–234.
- Новоселова Л.Н., Люль А.Ю.* Силициды железа из нижнекембрийских известняков Торгашинского массива (г. Красноярск) и их геохимические особенности // Зап. ВМО. **1985**. Ч. 114. Вып. 6. С. 667–681.
- Новоселова Л.Н., Сохор М.И.* Муассанит и силициды железа из нижнекембрийских карбонатных пород Алтае-Саянской области // Зап. ВМО. **1983**. Ч. 112. Вып. 5. С. 582–588.
- Шнюков Е.Ф., Лукин А.Е.* О самородных элементах в различных геотектонических зонах Крыма и сопредельных регионов // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. **2011**. №2. С. 5–30.
- Bai W., Shi N., Fang Q., Li G., Xiong M., Yang J., Rong H.* Luobusaite: a new mineral // Acta Geol. Sinica (English Edition). **2007**. Vol. 80. No 5. P. 656–659.
- Essene E.J., Fisher D.C.* Lightning strike fusion: extreme reduction and metal-silicate liquid immiscibility // Science. **1986**. Vol. 234. P. 189–193.
- Li G., Fang Q., Shi N., Bai W., Yang J., Xiong M., Ma Z., Rong H.* Zangboite, $TiFeSi_2$, a new mineral species from Luobusha, Tibet, China, and its crystal structure // Canad. Mineral. **2009**. Vol. 47. P. 1265–1274.
- Li G., Bai W., Shi N., Fang Q., Xiong M., Yang J., Ma Z., Rong H.* Linzhiite, $FeSi_2$, a redefined and revalidated mineral species from Luobusha, Tibet, China // Eur. J. Mineral. **2012**. Vol. 24. P. 1047–1052.
- Ma C., Tschauner O., Beckett, J.R., Rossman G.R., Liu W.* Panguite, $(Ti^{4+}, Sc, Al, Mg, Zr, Ca)_{1.8}O_3$, a new ultra-refractory titania mineral from the Allende meteorite: Synchrotron micro-diffraction and EBSD // Amer. Mineral. **2012**. Vol. 97. P. 1219–1225.
- Nowotny H., Kieffer R., Schachner H.* Strukturuntersuchungen an Disiliziden // Monatsh. Chem. **1952**. Vol. 83. No 5. P. 1243–1252 (на нем. яз.).
- Shi N., Bai W., Li G., Xiong M., Yang J., Ma Z., Rong H.* Naquite, $FeSi$, a new mineral species from Luobusha, Tibet, Western China // Acta Geol. Sinica (English Edition). **2012**. Vol. 86. No 3. P. 533–538.