

**ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ КАРЕЛИАНИТА И ЭСКОЛАИТА  
(слюдянский комплекс, Южное Прибайкалье):  
ГЕНЕЗИС И ВОЗМОЖНЫЙ ПЕТРОГЕНЕТИЧЕСКИЙ ИНДИКАТОР**

**Л.З. Резницкий<sup>1</sup>, Е.В. Скляр<sup>1</sup>, Л.Ф. Суворова<sup>2</sup>, И.Г. Бараш<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт земной коры СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 128, Россия

<sup>2</sup>Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1А, Россия

В Cr-V-содержащих метаморфических породах слюдянского кристаллического комплекса установлен широкий изоморфный ряд от эсколаита с 98 мас. % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до карелианита с 93 мас. % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Оксиды ряда карелианит—эсколаит кристаллизовались в прогрессивную стадию высокотемпературного (гранулитовая фация) регионального метаморфизма и участвовали в образовании других хром-ванадиевых и Cr-V-содержащих минералов парагенезиса. Железистые карелианиты (до 12 мас. % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и трехкомпонентные твердые растворы Esk<sub>12–50</sub>Kar<sub>45–60</sub>Hem<sub>6–30</sub> образованы в метаморфитах со специфическим составом протолита (Fe-Kar) и в метасоматитах, развитым по метаморфическим породам ((Cr, V, Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). В статье дается обзор генетических типов природных эсколаита и карелианита и сопоставляются условия их кристаллизации с экспериментальными данными по синтезу.

*Эсколаит, карелианит, твердые растворы, генезис, синтез.*

**SOLID SOLUTIONS OF KARELIANITE AND ESKOLAITE (Sludyanka complex, southern Baikal area):  
GENESIS AND A POSSIBLE PETROGENETIC INDICATOR**

**L.Z. Reznitsky, E.V. Sklyarov, L.F. Suvorova, and I.G. Barash**

A continuous solid-solution series between the end-members eskolaite (98 wt.% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and karelianite (93 wt.% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) has been revealed in Cr–V-bearing rocks of the Sludyanka metamorphic complex. Chromium and vanadium oxides crystallized as karelianite–eskolaite minerals during regional high-temperature prograde (granulite facies) metamorphism and participated in the formation of other Cr–V and Cr–V-bearing phases. Ferric karelianite (up to 12 wt.% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and three-component solid solutions Esk<sub>12–50</sub>Kar<sub>45–60</sub>Hem<sub>6–30</sub> occur in metamorphic rocks that have particular protolith compositions (Fe-Kar) and in later metasomatic rocks ((Cr, V, Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Natural eskolaite and karelianite are discussed in terms of paragenesis, and their crystallization conditions are compared with the conditions of their laboratory synthesis.

*Eskolaite, karelianite, solid solution, genesis, synthesis*

**ВВЕДЕНИЕ**

Природные оксиды Cr и V — эсколаит Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и карелианит V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — были открыты в породах Cu-Co-Zn месторождения Оутокумпу (Outokumpu), Финляндия, с начала прошлого века известного богатой Cr-V минерализацией. Эсколаит (Esk) был обнаружен в Cr-содержащих тремолитовых скарнах, в богатых пирротином сульфидных рудах и жилах пирротина, в граничащих с рудными телами кварцитах, также содержащих пирротин [Kouvo, Vuorelainen, 1958]. Карелианит (Kar) присутствовал во вкрапленных и сплошных сульфидных рудах, но больше всего в секущих вкрапленные руды сульфидных жилах [Long, 1963].

В последующем эсколаит обнаруживался в породах разнообразных генетических типов в различных геологических обстановках. Он встречается в связанных с основными-ультраосновными породами хромититах и магнетит-ильменитовых рудах [Молошаг и др., 1996, 1999; Ерохин, 2006; Бочарникова, Воронина, 2008; Yang et al., 2015], в кимберлитовых трубках [Соболев, 1974; Соболев и др., 1993; Logvinova et al., 2008; Schulze et al., 2014], в метаосадочных породах [Zhang et al., 1987; Резницкий и др., 1988; Конева, Суворова, 1995]. Кроме того, эсколаит находили в гидротермалитах и метасоматитах [Milton et al., 1976; Румянцева, Лапшин, 1986; Alexandre et al., 2014], а эсколаит неопределенного генезиса в рыхлых отложениях [Oppenheim et al., 1977; Cassedanne, Cassedanne, 1980; Карпенко, Тищенко, 1992]. Помимо земных пород эсколаит найден в лунном реголите [Богатиков и др., 2001; Мохов и др., 2007, 2017] и уже довольно систематически обнаруживается в составе метеоритов, преимущественно

углистых хондритов, но не только [Ramdohr, 1977; Kimura, Ikeda, 1992; Prinz et al., 1994; Greshake, Bischoff, 1996; Barber, Scott, 2006; Назаров и др., 2009; Ma et al., 2011; Liu et al., 2016; и др.].

Карелианит менее распространен и ограничен по генетическому разнообразию вмещающих пород. Минерал известен на месторождениях урана [Geffroy et al., 1964; Agrinier, Geffroy, 1969; Saint-Martin, 1977; Brodtkorb, 1982], золоторудных и Au-Te месторождениях [Pan, Fleet, 1992; Spry, Scherbarth, 2006], как и первая находка — в полиметаллических и колчеданных рудах [Höller, Stumpf, 1995, Сергеева и др., 2011; Карпов и др., 2013], а также в других гидротермально-метасоматических породах [Orlandi, Checchi, 1986; Румянцева, Лапшин, 1986; Михайлова и др., 2006; Giuliani et al., 2008].

В подавляющем большинстве проявлений составы карелианита и эсколаита близки к стехиометричным. Изоморфные примеси  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  или  $\text{V}_2\text{O}_5$ , соответственно, обычно не превышают нескольких мас. %, так же как и других изоструктурных оксидов —  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Впервые широкий ряд твердых растворов от  $\text{Esk}_{100}$  до  $\text{Esk}_{50}\text{Kar}_{50}$  обнаружен в метаморфических породах Прибайкалья [Резницкий и др., 1988, 1998; Конева, Суворова, 1995; Конева, 2002]. Карелианит—эсколаиты более узкого диапазона составов найдены еще в двух проявлениях: на Pb-Zn-Ag месторождении Рампура Агуча (Rampura Agucha), Индия [Höller, Stumpf, 1995] и месторождении ювелирного цаворита Намалулу (Namalulu), Танзания [Feneurol et al., 2012]. Крайне редки эсколаиты и карелианиты со значительным содержанием гематитового минала и глиноземистые эсколаиты (карелианитов с заметной примесью  $\text{Al}_2\text{O}_3$  вообще не известно).

В Cr-V-содержащих метаморфических породах слюдянского комплекса к настоящему времени установлен практически полный непрерывный изоморфный ряд карелианит—эсколаит, обнаружены железистые карелианиты и уникальные трехкомпонентные твердые растворы гематит—карелианит—эсколаит. В предлагаемой статье наряду с описанием слюдянских минералов дается краткий обзор условий нахождения и генезиса природных эсколаитов, карелианитов, их твердых растворов и экспериментальных работ по синтезу. Цель обзора — оценить возможности использования эсколаита и карелианита в качестве петрологических индикаторов.

## УСЛОВИЯ НАХОЖДЕНИЯ

Сведения об условиях нахождения Cr-V минерализации Южного Прибайкалья здесь приводятся в кратком виде, поскольку с разной степенью детальности неоднократно рассматривались ранее [Васильев и др., 1981; Конев и др., 2001; Резницкий и др., 2011; и др.].

Породы с минералами хрома и ванадия, известные под местным названием «кварц-диопсидовые породы», входят в состав слюдянской серии, одного из стратиграфических подразделений одноименного кристаллического комплекса. Последний охватывает наиболее высокометаморфизованную (гранулитовую) часть Хамардабанского террейна в южном складчатом обрамлении Сибирской платформы.

Кварц-диопсидовые породы рассматриваются как метаморфические производные хемогенных кремнисто-доломитовых осадков с варьирующей примесью кальцита. Большую часть группы составляют разновидности, состоящие из чередующихся полос существенно-диопсидового и кварцевого составов, но присутствуют также отдельные слои кварцитов, диопсидитов и кальцифиров. Часть кварц-диопсидовых пород содержит породообразующий фторапатит и классифицируется как метафосфориты. Значительно реже, чем метафосфориты, но систематически в группе кварц-диопсидовых пород встречаются разновидности с повышенными содержаниями Cr и V и, соответственно, с Cr-V минерализацией. Среди обнаруженных здесь Cr-V-содержащих и хром-ванадиевых минералов пироксены, амфиболы, гранаты, турмалины, ди- и триоктаэдрические слюды, хлориты, титаниты, сульфиды, простые и сложные оксиды, в том числе оксиды ряда карелианит—эсколаит.

Пласты кварц-диопсидовых пород различной мощности залегают на нескольких стратиграфических уровнях слюдянской серии, составляя до 6—7 % ее объема. Cr-V минерализация эпизодически встречается практически во всех пластах кварц-диопсидовых пород. Постоянная связь Cr-V минерализации только с определенной литолого-петрографической группой метаосадочных пород доказывает, что Cr и V присутствовали в исходном осадке, а не были привнесены во время метаморфических или постпрогрессивных преобразований. Такие особенности кварц-диопсидовых пород, как низкие содержания оксидов Fe, Ti, Mn, Na, K (обычно не более 0.1 мас. %) и низкие концентрации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (в большинстве 0.2—1.0 мас. %) вместе со значительной долей карбонатного материала в протолитах, указывают на хемогенную природу осадка с минимальной примесью кластогенного и пелитового материала. Предполагается, что источником Cr и V был конседиментационный вулканизм, причем поступление в бассейн Cr и V происходило совместно с фосфором и кремнием и осуществлялось подводными газогидротермами в промежутках между активными фазами вулканизма — излияниями магм. Последние фиксируются в разрезе слюдянской серии пластовыми телами метабазальтоидов [Васильев и др., 1981; Конев и др., 2001; Школьник и др., 2011].

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

В метаморфических породах слюдянского комплекса карелианит и эсколаит акцессорные минералы. Поэтому наряду с исследованиями в прозрачных и полированных шлифах из пород для создания достаточно представительной аналитической базы использовались препараты из концентратов рудных минералов, выделенных осаждением в тяжелых жидкостях из электромагнитных фракций. Много аналитических данных было получено попутно, в ходе изучения других преимущественно новых Cr-V минералов и частично публиковалось ранее [Резницкий и др., 1988, 1998; Конев и др., 2001; Secco et al., 2008]. Но большая часть использованных в настоящей работе анализов получена в последние годы в центре коллективного пользования «Изотопно-геохимические исследования» ИГХ СО РАН (г. Иркутск) на электронно-зондовом микроанализаторе JXA-8200 Jeol. Прибор снабжен электронным микроскопом высокого разрешения, энергодисперсионным спектрометром с SiLi детектором и пятью спектрометрами с волновой дисперсией. Внутреннее строение зерен изучалось на растровом электронном микроскопе по изображениям во вторичных и обратнорассеянных электронах (BSE), распределение элементов — в характеристических рентгеновских лучах. Количественный анализ выполнялся на спектрометрах с волновой дисперсией при следующих условиях: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток пучка электронов 20 нА, диаметр зонда 1 мкм, время счета импульсов 10 с на пике линии, фон измерялся с двух сторон от пика линии по 5 с. Коррекция аналитического сигнала на матричные эффекты осуществлялась ZAF-методом. Для расчета химического состава применялись фирменное матобеспечение, в качестве стандартов использовались природные минералы и искусственные соединения, аттестованные как лабораторные образцы сравнения в ИГМ СО РАН, г. Новосибирск:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  — Cr;  $\text{V}_2\text{O}_5$  — V;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — Fe; ZnS — Zn; ильменит GF-55 — Ti; диопсид — Mg, Ca, Si; Mn-гранат — Mn.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Акцессорные оксиды ряда карелианит—эсколаит присутствуют в кварцсодержащих разновидностях группы кварц-диопсидовых пород, реже они встречаются в бескварцевых диопсидитах и не обнаруживаются в прослоях магнезиальных мраморов и кальцифиров, не содержащих кварц. Карелианит—эсколаитов и вообще Cr-V минерализации, как правило, нет и в апатитсодержащих типах кварц-диопсидовых пород (метафосфоритах).

По химическому составу карелианит—эсколаиты разделяются на три резко неравнозначные по распространенности группы. Абсолютно преобладают низкожелезистые карелианит—эсколаиты, образующие почти полный изоморфный ряд. В нескольких образцах (из более сотни) встречается трехкомпонентная изоморфная серия гематит—карелианит—эсколаит и только в одном образце — железистый карелианит. Граница между низкожелезистыми и железистыми оксидами принята в ~ 5 мас. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , поскольку это максимальное содержание оксида железа, фиксируемое в эсколаитах в парагенезисе с хромитом в большинстве слюдянских пород. Кроме того, в природных карелианитах и эсколаитах, даже в богатых железом породах (хромититы, колчеданные руды), крайне редко встречаются более высокие, чем 5 мас. % содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Бинарный изоморфный ряд  $\text{V}_2\text{O}_5$ — $\text{Cr}_2\text{O}_3$  иллюстрируется рис. 1 и табл. 1. Из выборочных анализов в табл. 1, представляющих весь изоморфный ряд, видно, что содержания примесных оксидов значительно варьируют (вплоть до 0.01 мас. % и ниже пределов обнаружения), но в сумме обычно не превышают 1.5—3.0 мол. %, реже достигая 3 или более мол. %. Преимущественно распространены карелианит—эсколаиты в диапазоне от  $\text{Kar}_{80}$  до  $\text{Esk}_{100}$ ; более близкие к собственно карелианиту составы редки. По морфологии и внутреннему строению явно различаются карелианит—эсколаиты в кварце и включения в Cr-V минералах.

Включенные в зерна кварца эсколаит и карелианит в большинстве представлены идиоморфными и субидиоморфными микрокристаллами (от 30—50 до 100—150 мкм, редко крупнее). Среди них преобладают таблитчатые, заметно реже встречаются столбчатые коротко- и длиннопризматические кристаллы с гексагональной огранкой, плоские удлиненные кристаллы (рис. 2). Встречается псевдотетрагональная огранка кристаллов, видимо, образованная отдельными гранями гексагональных призм. Заметных различий в морфологии кристаллов в зависимости от преобладания Cr или V, т. е. между эсколаитом и карелианитом не наблюдается. Состав отдельных кристаллов практически стабилен, от центра к граням

бывают небольшие (1—3 мас. %) колебания концентраций Cr и V без однознач-

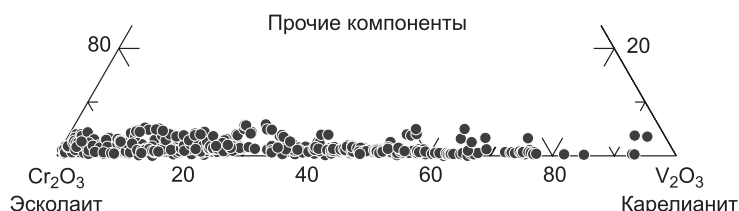


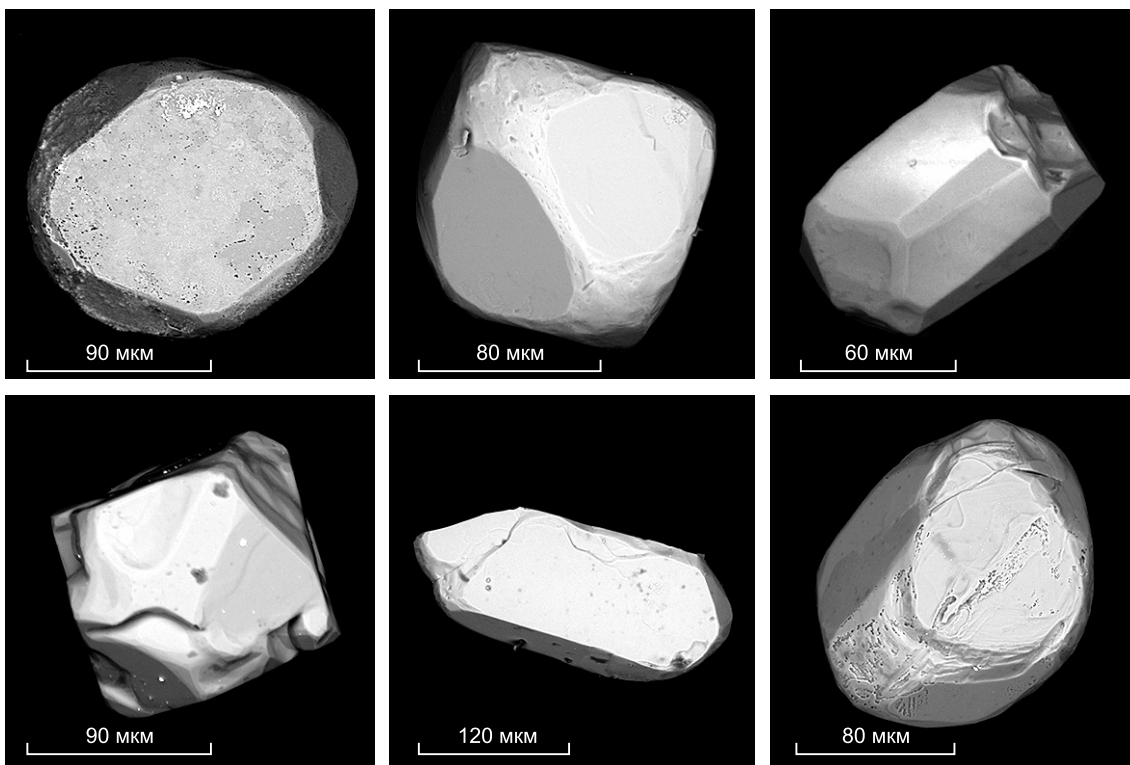
Рис. 1. Тройная диаграмма для изоморфного ряда карелианит—эсколаит.

Таблица 1. Выборочные микрозондовые анализы (1—33) оксидов ряда карелианит—эсколаит  $V_2O_3$ — $Cr_2O_3$  из метаморфических пород слюдянского комплекса

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
$SiO_2$ , мас. %	0.05	0.08	0.01	0.29	0.01	0.01	0.00	0.04	0.00	0.04	0.07	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
$TiO_2$	0.18	0.00	0.09	0.01	0.06	0.28	0.09	0.07	0.07	0.08	0.06	0.08	0.20	0.14	0.10	0.23
$Al_2O_3$	0.98	0.29	0.91	0.44	0.84	0.88	0.85	0.82	0.52	0.95	0.47	0.94	0.46	0.44	0.34	0.40
$Cr_2O_3$	98.01	96.87	94.64	92.00	90.74	88.02	86.43	84.67	82.71	80.56	78.26	76.23	74.22	72.44	70.22	68.09
$V_2O_3$	0.49	2.98	3.76	6.47	7.23	8.61	11.55	14.13	15.95	17.32	19.77	21.91	24.15	25.82	28.72	29.70
$Fe_2O_3$	0.14	0.12	0.48	0.27	1.00	1.46	1.16	0.03	0.51	0.94	0.73	1.12	0.63	0.61	0.91	0.85
MnO	0.14	0.04	0.11	0.01	0.07	0.13	0.08	0.07	0.07	0.07	0.00	0.04	0.10	0.12	0.12	0.09
MgO	0.07	0.07	0.03	0.08	0.02	0.12	0.05	0.00	0.09	0.07	0.05	0.08	0.23	0.14	0.12	0.19
CaO	0.19	0.06	0.03	0.29	0.20	0.00	0.14	0.54	0.00	0.19	0.23	0.03	0.00	0.00	0.00	0.01
ZnO	0.03	0.01	0.00	0.00	0.04	0.02	0.00	0.00	0.02	0.04	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
Сумма	100.28	100.52	100.06	99.86	100.21	99.53	100.35	100.37	99.94	100.26	99.64	100.44	99.99	99.72	100.53	99.56
<b>Количество атомов в формуле (на 3 атома кислорода)</b>																
Si	0.001	0.002	—	0.007	—	—	—	0.001	—	0.001	0.002	—	—	—	—	—
Ti	0.003	—	0.002	—	0.001	0.005	0.002	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	0.004	0.003	0.003	0.004
Al	0.029	0.009	0.027	0.013	0.025	0.026	0.025	0.024	0.015	0.028	0.014	0.028	0.014	0.013	0.010	0.012
Cr	1.945	1.923	1.883	1.834	1.804	1.759	1.714	1.678	1.648	1.596	1.563	1.507	1.475	1.444	1.388	1.359
V	0.010	0.060	0.076	0.131	0.146	0.175	0.232	0.284	0.322	0.348	0.400	0.439	0.487	0.522	0.576	0.601
Fe	0.003	0.002	0.009	0.005	0.019	0.028	0.022	0.001	0.010	0.018	0.014	0.021	0.012	0.012	0.017	0.016
Mn	0.003	0.001	0.002	—	0.002	0.003	0.002	0.002	0.001	0.001	—	0.001	0.002	0.003	0.003	0.002
Mg	0.002	0.003	0.001	0.003	0.001	0.004	0.002	—	0.003	0.003	0.002	0.003	0.009	0.005	0.004	0.007
Ca	0.005	0.001	0.001	0.008	0.005	—	0.004	0.014	—	0.005	0.006	0.001	—	—	—	—
Zn	0.001	—	—	—	0.001	—	—	—	—	0.001	—	—	—	—	—	—
Сумма	2.002	2.001	2.001	2.001	2.004	2.000	2.003	2.005	2.000	2.003	2.002	2.001	2.003	2.002	2.001	2.001
<b>Компонентный состав, мол. %</b>																
Эсколаит	97.2	96.1	94.1	91.7	90.1	87.9	85.6	83.7	82.4	79.7	78.1	75.3	73.7	72.1	69.4	67.9
Карелианит	1.5	3.0	3.9	6.5	7.3	8.7	11.6	14.2	16.1	17.4	20.0	22.9	24.3	26.1	28.8	30.5
Прочие	1.3	0.9	2.0	1.8	2.6	3.4	2.8	2.1	1.5	2.9	1.9	1.8	2.0	1.8	1.8	1.6

Компонент	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	
SiO <sub>2</sub> , мас. %	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.04	0.00	0.04	0.05	
TiO <sub>2</sub>	0.12	0.39	0.26	0.17	0.19	0.19	0.19	0.12	0.33	0.27	0.09	0.30	0.07	0.08	0.00	0.22	0.00	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.30	0.47	0.72	0.37	0.36	0.33	0.34	0.51	0.29	0.29	0.12	0.23	0.18	0.16	0.00	0.07	0.02	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	66.85	65.67	61.80	59.85	56.89	54.81	52.98	50.05	47.70	44.87	42.91	40.33	38.64	36.47	25.94	22.82	6.73	
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29.08	32.91	34.00	39.10	41.52	43.54	45.76	48.87	51.09	51.87	55.86	58.00	61.47	62.49	73.15	76.56	93.35	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.10	0.18	2.70	0.49	0.46	0.43	0.44	0.53	0.42	2.00	0.30	0.59	0.00	0.04	0.55	0.40	0.24	
MnO	0.07	0.04	0.02	0.08	0.05	0.10	0.05	0.04	0.06	0.04	0.07	0.02	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	
MgO	0.03	0.18	0.10	0.06	0.09	0.11	0.10	0.02	0.18	0.09	0.27	0.14	0.08	0.12	0.76	0.17	0.07	
CaO	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	0.00	0.01	0.00	0.05	0.04	0.02	0.01	0.01	0.00	
ZnO	0.04	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Сумма	100.59	99.86	99.61	100.13	99.56	99.51	99.86	100.18	100.07	99.44	99.63	99.70	100.51	99.42	100.43	100.29	100.46	
<b>Количество атомов в формуле (на 3 атома кислорода)</b>																		
Si	—	—	—	—	—	—	—	0.001	—	—	—	—	0.001	0.001	—	0.001	0.001	
Ti	0.002	0.007	0.005	0.003	0.004	0.004	0.003	0.002	0.006	0.005	0.002	0.006	0.001	0.002	—	0.004	—	
Al	0.009	0.014	0.021	0.011	0.011	0.010	0.010	0.015	0.008	0.009	0.003	0.007	0.005	0.005	—	0.002	0.001	
Cr	1.324	1.305	1.231	1.187	1.134	1.093	1.052	0.989	0.944	0.895	0.854	0.801	0.761	0.726	0.511	0.450	0.132	
V	0.584	0.663	0.687	0.786	0.839	0.880	0.922	0.980	1.026	1.049	1.127	1.168	1.228	1.262	1.460	1.530	1.859	
Fe	0.077	0.003	0.051	0.009	0.009	0.008	0.008	0.010	0.008	0.038	0.006	0.011	—	0.001	0.010	0.008	0.004	
Mn	0.001	0.001	—	0.002	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	—	—	—	—	—	—	
Mg	0.001	0.007	0.004	0.002	0.003	0.004	0.004	0.002	0.007	0.003	0.010	0.005	0.003	0.005	0.028	0.006	0.003	
Ca	—	0.001	—	—	—	—	—	0.001	—	—	—	0.001	0.001	0.001	—	—	—	
Zn	0.001	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.001	—	—	—	—	—	
Сумма	1.999	2.001	1.999	2.000	2.001	2.001	2.000	2.000	2.000	2.000	2.003	2.000	1.999	2.002	2.009	2.000	1.999	
<b>Компонентный состав, мол. %</b>																		
Эсколаит	66.2	65.3	61.6	59.4	56.7	54.6	52.6	49.5	47.2	44.7	42.6	40.0	38.0	36.2	25.4	22.5	6.6	
Карелианит	29.2	33.2	34.4	39.3	42.0	44.0	46.1	49.0	51.3	52.4	56.3	58.4	61.4	63.0	72.6	76.5	91.5	
Прочие	4.6	1.5	4.0	1.3	1.3	1.4	1.3	1.5	1.5	2.9	1.1	1.6	0.6	0.8	2.0	1.0	1.9	

Примечание. Все железо в форме Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Рис. 2. Морфологические типы микрокристаллов карелианит—эсколаита.**

Снимки на электронном сканирующем микроскопе.

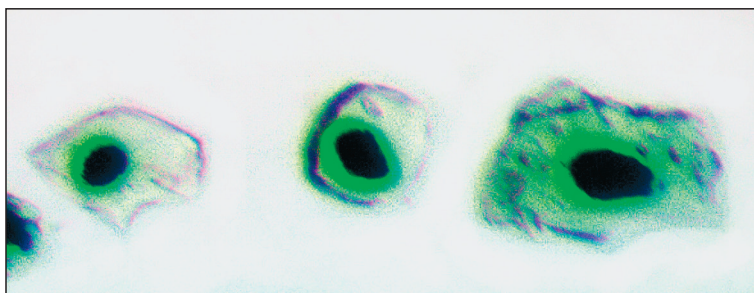
ной направленности. В пределах каждой пробы (штуфа) обычны заметные вариации Cr/V отношений в разных кристаллах, но в среднем они коррелируются с Cr/V отношениями в валовом составе породы.

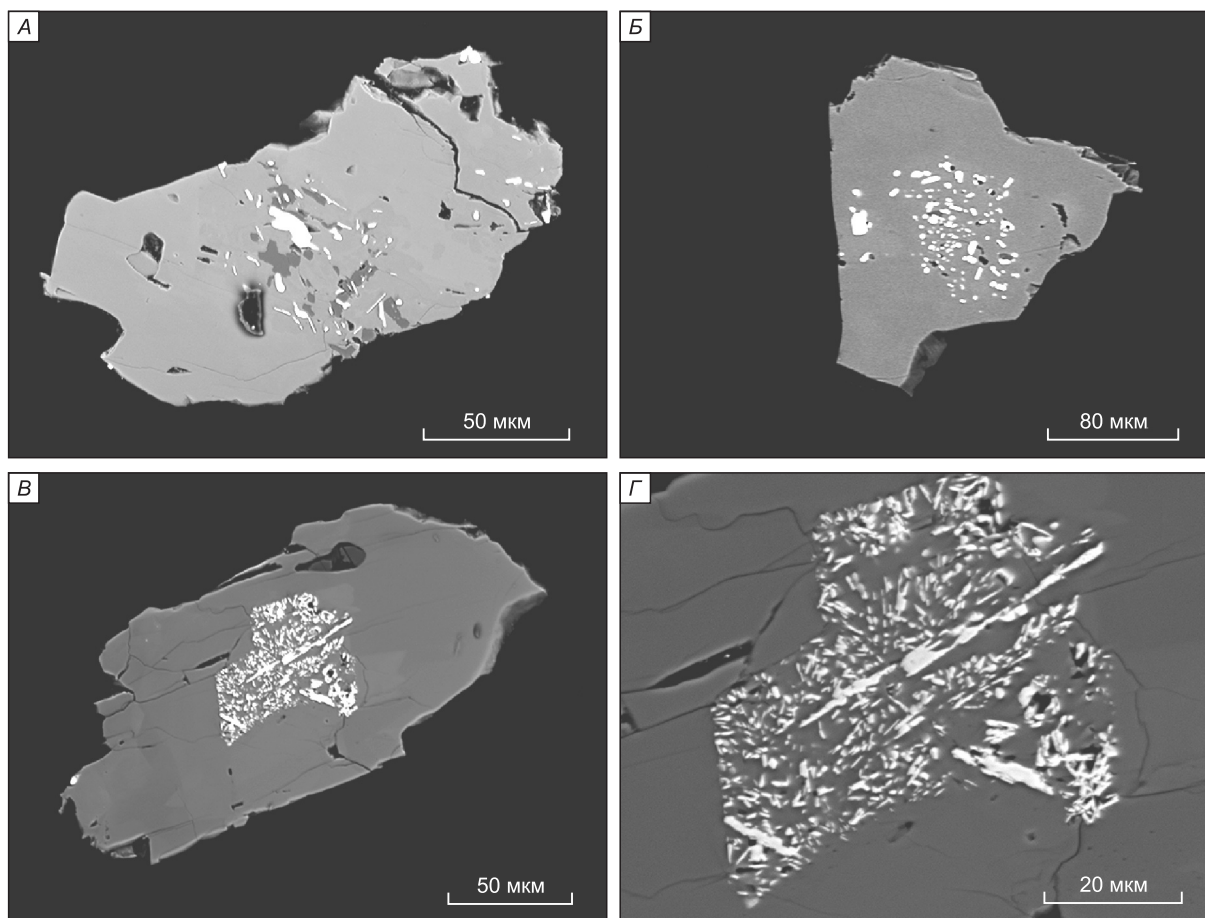
Включения карелианит—эсколаита встречаются почти во всех Cr-V-содержащих и хром-ванадиевых минералах, хотя и с разной частотой. В отличие от включений в кварце, в других минералах более обычны ксеноморфные зерна карелианит—эсколаита. Наиболее интересны включения в главном породообразующем силикате — клинопироксене, поскольку в нем часто наблюдаются реакционные взаимоотношения оксид—силикат, позволяющие сделать некоторые выводы о генезисе.

В зернах клинопироксена включения эсколаита преимущественно ксеноморфны и окаймлены ореолом с повышенными концентрациями Cr и (или) V в пироксене. В бесцветном и бледно-зеленом диопсиде (с низкими содержаниями Cr и V) зеленые ореолы переменной яркости Cr-V пироксена вокруг зерен карелианит—эсколаита видны в прозрачных шлифах и даже в зернах под бинокулярным микроскопом (рис. 3). Зерна оксида как бы растворяются в пироксене, что подчеркивается нередким присутствием нескольких сближенных микрокристаллов, похожих на реликты дезинтегрированных и не полностью «растворенных» зерен. Иногда образуются своеобразные структуры, которые можно интерпретировать как перекристаллизацию части карелианит—эсколаита. Вокруг ксеноморфных реликтов наблюдаются лейстовидные и игольчатые микрокристаллы карелианит—эсколаита или в пироксене видны скопления таких микрокристаллов, маркирующие исходное зерно оксида (рис. 4, А, Б). В отдель-

**Рис. 3. Включения карелианит—эсколаита в диопсиде.**

Вокруг включений зеленая кайма пироксена, обогащенного V и Cr. Размер зерен 100—200 мкм.





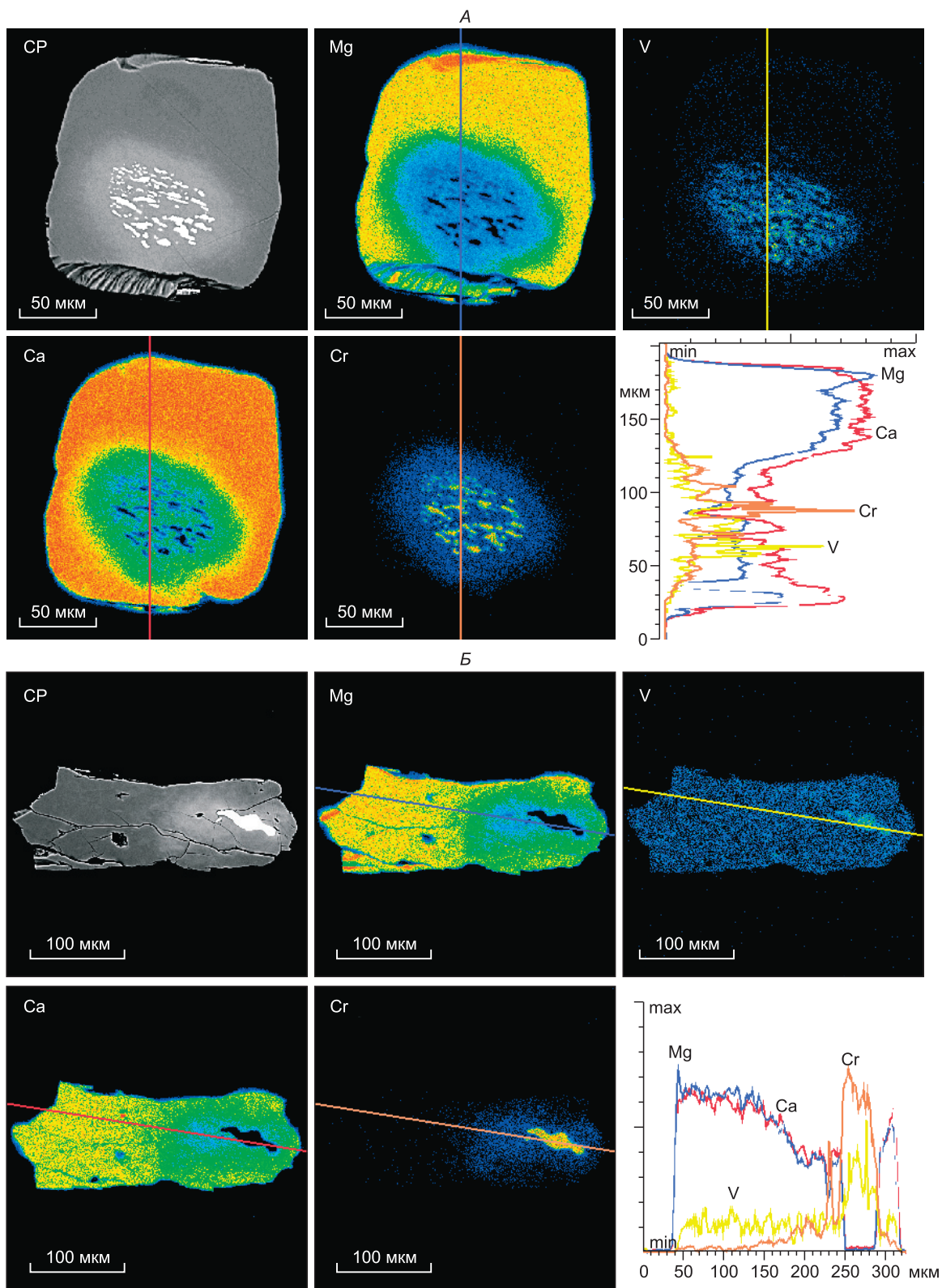
**Рис. 4. Перекристаллизованные лейстовидные включения карелианит—эсколаита в пироксене.**

*А* — в обрамлении реликтового зерна; *Б* — скопление новообразованных микрокристаллов; *В* — скопление микрокристаллов, сохранившее форму исходного включения, *Г* — фрагмент. Фото в обратнорассеянных электронах.

ных случаях у скопления лейстовидно-игольчатых микрокристаллов резкие границы, очевидно, отвечающие форме первичного кристалла карелианит—эсколаита (см. рис. 4, *В*, *Г*).

Исследования химического состава ореолов и включений карелианит—эсколаита показали заметные различия в распределении Cr и V. В общем случае концентрации Cr и V понижаются от контактов с карелианит—эсколаитом к краям зерен пироксена (рис. 5, *А*). Но чаще содержание  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  падает резко, и удаленные от включений оксида области зерен пироксена могут вообще не содержать хрома. Содержание  $\text{V}_2\text{O}_3$  меняется плавно и не всегда однозначно, им может быть равномерно обогащено все зерно (см. рис. 5, *Б*). Встречаются случаи, когда вблизи карелианит—эсколаита концентрация V в пироксене даже ниже, чем в удалении (рис. 6, *А*). В отличие от включений карелианит—эсколаита в кварце, реликтовый оксид в клинопироксене часто неоднороден, что заметно в достаточно крупных (50—100 и более мкм) включениях. На рис. 6, *А* видно обеднение ванадием карелианит—эсколаита у границ включения, а рис. 6, *Б* иллюстрирует сложный характер распределения — обеднение Cr к границе зерна и обогащение ванадием, т. е. значительную смену Cr/V отношения в карелианит—эсколаите. С ростом содержания Cr-V-компонентов в пироксене контрастность ореолов снижается, и в пироксенах, близких к ряду космохлор—наталиит  $\text{Na}(\text{Cr},\text{V})\text{Si}_2\text{O}_6$ , перепадов концентраций вблизи включений оксида уже нет. Такие пироксены довольно часто содержат многочисленные включения или крупные агрегаты сохранившихся зерен реликтового карелианит—эсколаита (рис. 7). Заметим, что низкохромистые карелианиты с содержанием  $\text{V}_2\text{O}_3$  более 90 мол. % встречаются только во включениях в зернах наталиита, почти не содержащих Cr и Mg.

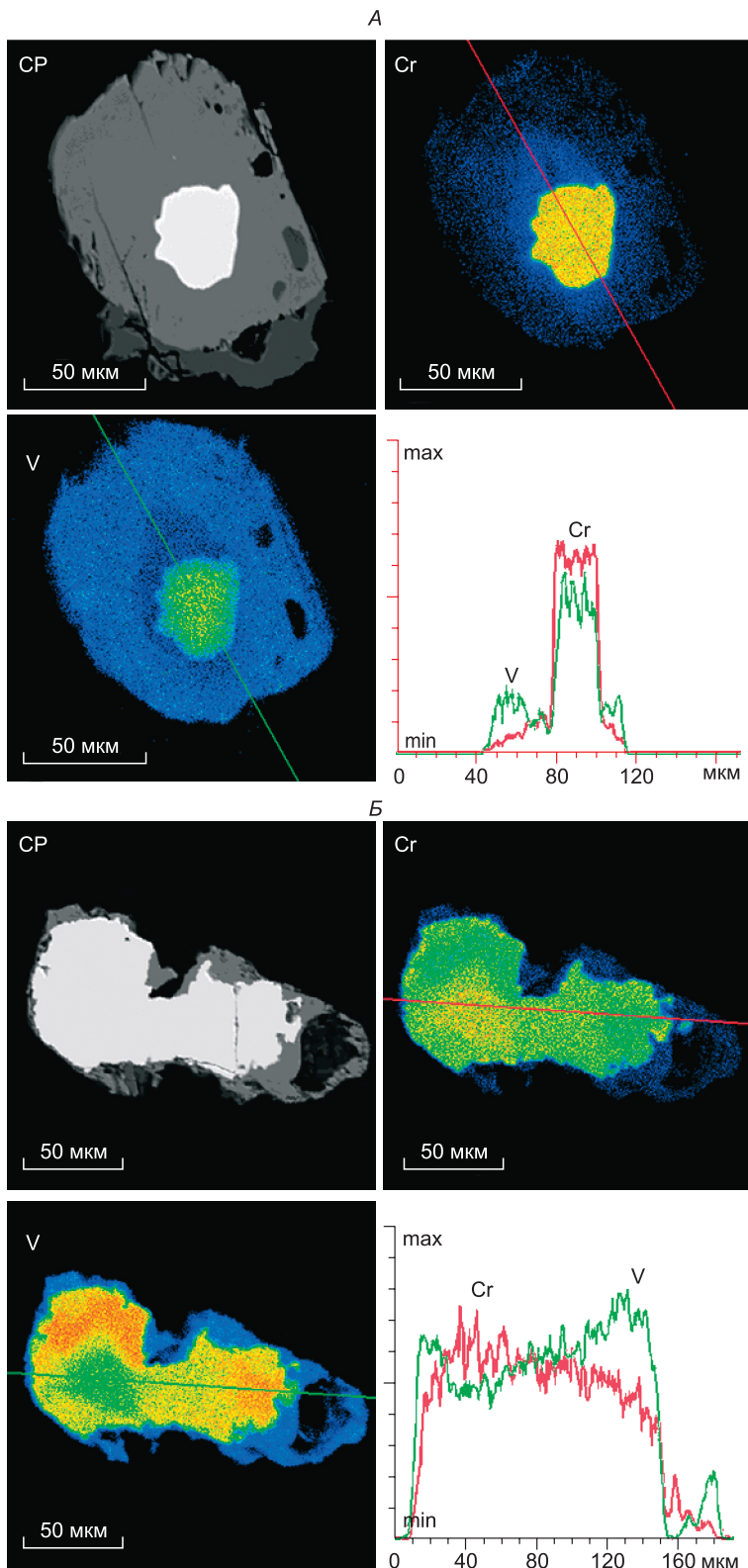
Изредка встречается другой тип взаимоотношений оксид—пироксен, а именно образованные между ними каймы граната ряда голдманит—уваровит (рис. 8, *А*). Различия в распределении Cr и V при этом сохраняются; хрома почти нет за каймой граната, а ванадий равномерно распространен во всех



**Рис. 5. Распределение Cr, V и сопряженных с ними Mg и Ca в диопсиде вокруг включений карелианит—эсколаита.**

*A* — вокруг скопления новообразованных кристаллов, видно резкое падение концентраций Cr и V за область микровключений карелианит—эсколаита; *B* — вокруг реликтового включения, видно резкое, до 0.0n %, падение концентрации Cr в пироксене при удалении от включения и равномерное распределение ванадия. Снимки в обратнорассеянных электронах (CP) и характеристических рентгеновских лучах Mg, Ca, Cr и V.





**Рис. 6. Сопряженное распределение Cr и V в диопсиде и включениях карелианит—эсколаита.**

*A* — видно резкое падение концентрации Cr в пироксене, содержание ванадия повышено во всем зерне пироксена, при некотором снижении вблизи карелианит—эсколаита и в кайме последнего; *B* — резко неоднородное распределение Cr и V во включении карелианит—эсколаита. Фото в обратнорассеянных электронах (CP) и характеристических рентгеновских лучах Cr и V.

трех минералах при небольшом обогащении граната. Гораздо чаще, чем в пироксенах, подобные структуры встречаются в Cr-V-содержащих эпидотах, где также хорошо выражено различие в поведении Cr и V (см. рис. 8, *B*). Хотя включения эсколаита заметно обедняются хромом к краям зерен, содержание его в гранате и эпидоте очень низкое, тогда как концентрации ванадия повышены в гранате и значительны и одинаковы во всем поле эпидота.

Из других минералов включения карелианит—эсколаита чаще всего встречаются в гранате, но не оказывают влияния на распределение Cr и V в минерале-хозяине. Кристаллы Cr-V-турмалинов почти всегда характеризуются концентрационной (Cr—V—Al) ростовой зональностью, которая совершенно не зависит от включений карелианит—эсколаита. В зернах сульфшпинели ряда калининит—флоренсовит обычны включения идиоморфных и субидиоморфных микрокристаллов карелианит—эсколаита (рис. 9, *A*). Редко наблюдается другое соотношение сульфшпинели с оксидом — каймы калининит—флоренсовита вокруг включений карелианит—эсколаита в клинопироксене (см. рис. 9, *B*). Сульфшпинели обычно неоднородны по соотношению Cu—Zn и Sb—Cr, но Cr/V отношения в них не меняются в зависимости от включения оксида.

Железистый карелианит обнаружен только в одном образце. Это своеобразный кальцифир, отличающийся от «обычных» кальцифиров, образую-

щих отдельные прослои в кварц-диопсидовых породах. Кальцифир низкомagneзиальный, не содержит форстерита и доломита, но также и кварца. Помимо кальцита парагенезис кальцифира включает клинопироксен, шпинель, карелианит и оксиванит. В валовом составе породы ванадия значительно больше хрома, и в пироксене, и шпинели ванадий, соответственно, превалирует. Оригинальной особенностью парагенезиса являются необычные взаимоотношения карелианита и оксиванита. Наряду с собственными микрокристаллами они образуют совместные кристаллы послойного роста, состоящие из чередую-

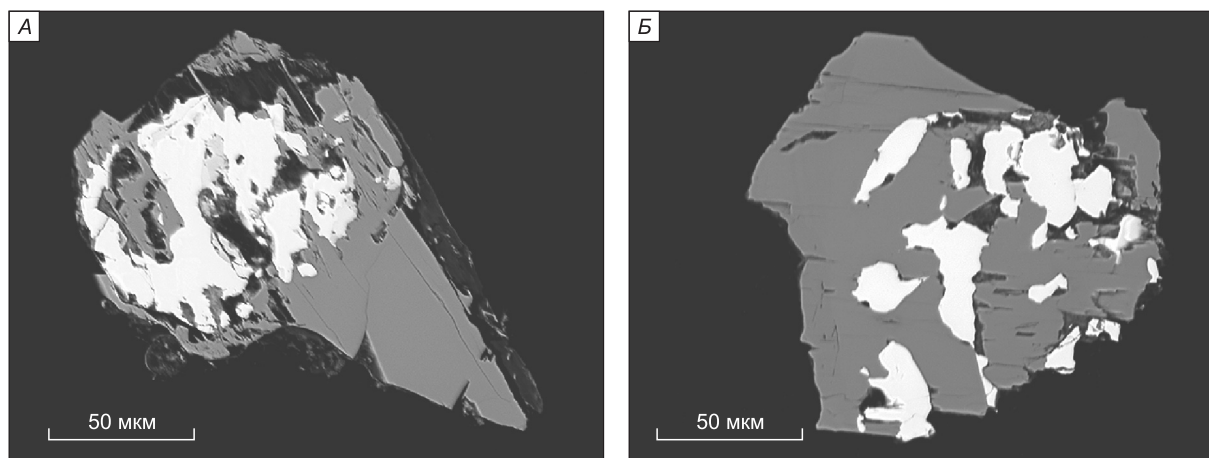


Рис. 7. Клинопироксены ряда космохлор—наталиит с крупным, частично резорбированным включением (А) и многочисленными мелкими включениями карелианит—эсколаита (Б).

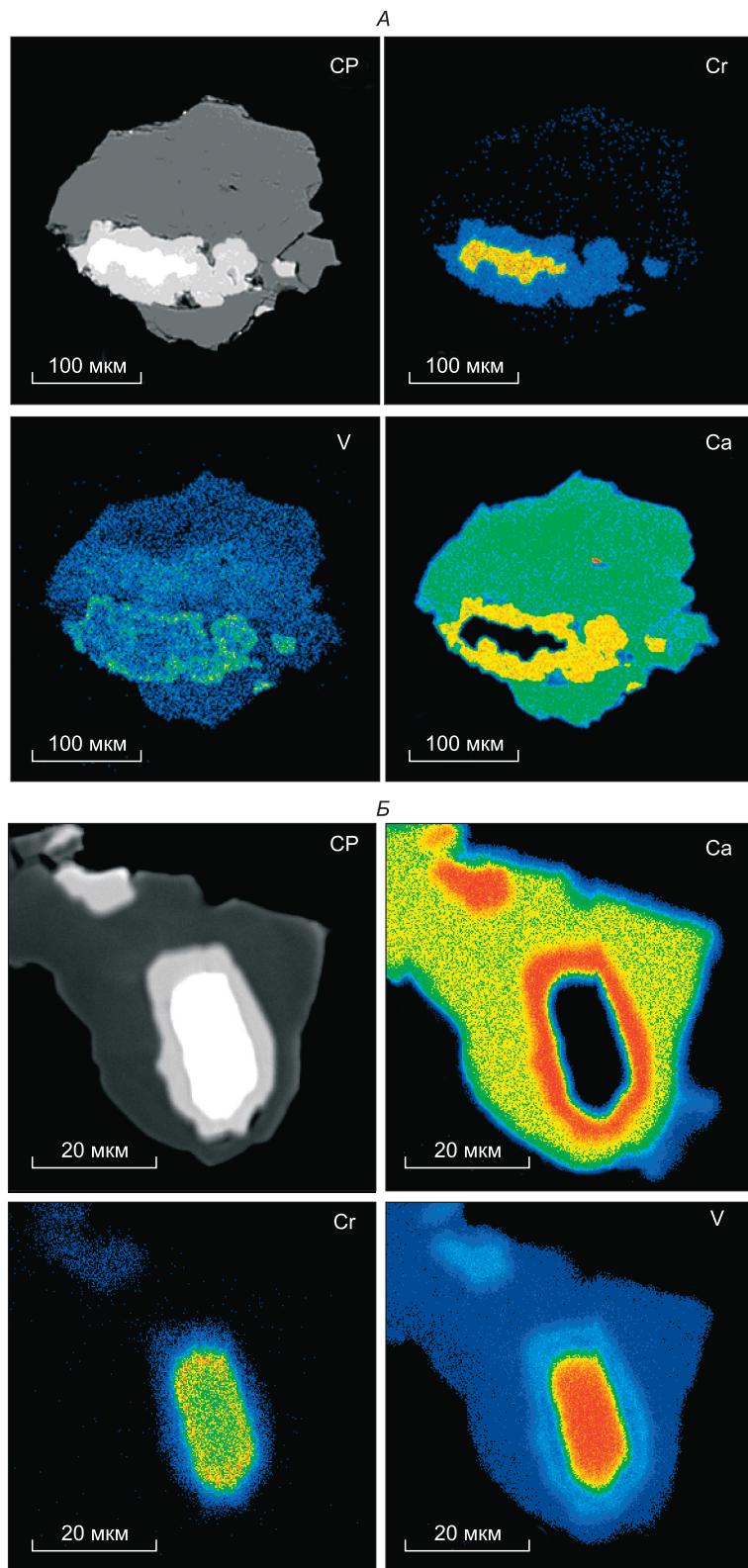
щихся полос двух минералов (рис. 10). Оксиванит содержит от 3 до 10 мас. %  $TiO_2$  при невысоком содержании  $Fe_2O_3$  (до 2—3 мас. %), а карелианит — от 6 до 12 мас. %  $Fe_2O_3$  (табл. 2, рис. 11). Несмотря на сростания с титанистым оксиванитом, концентрации  $TiO_2$  в карелианите умеренные (до 0.5 мас. %), но постоянно высокие содержания  $MgO$  — от 0.7 до 1.5 мас. %, вообще-то не присущие карелианит—эсколаиту в других парагенезисах.

Трехкомпонентные твердые растворы гематит—карелианит—эсколаит присутствуют в кварц-диопсидовых породах, претерпевших преобразования после регионального метаморфизма. В контактах с магматическими породами по Cr-V-содержащим кварц-диопсидовым породам развиваются метасоматиты. Наряду с новообразованными минералами (скаполиты, полевые шпаты), часть силикатов и окси-

Таблица 2. Выборочные микрозондовые анализы (1—6) железистых карелианитов

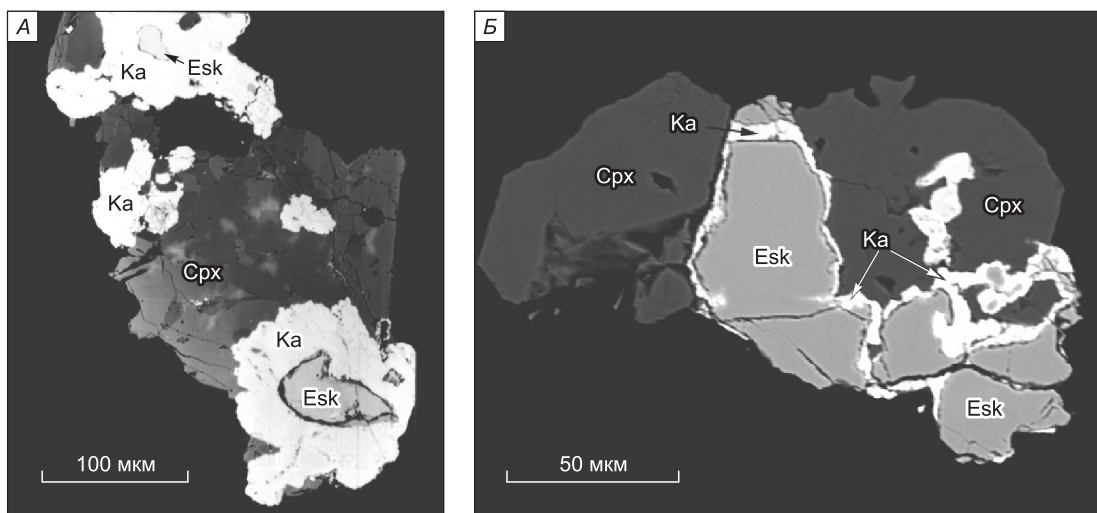
Компонент	1	2	3	4	5	6
$TiO_2$ , мас. %	0.13	0.00	0.51	0.25	0.54	0.00
$Al_2O_3$	0.04	0.34	0.00	0.04	0.01	0.19
$Cr_2O_3$	0.58	1.01	1.01	1.63	2.20	1.70
$V_2O_3$	91.93	89.56	88.15	87.19	85.95	84.97
$Fe_2O_3$	6.60	8.16	9.78	10.08	11.14	12.01
$MgO$	1.19	1.30	0.71	0.81	0.77	0.52
Сумма	100.47	100.37	100.16	100.00	100.61	99.39
<b>Количество атомов в формуле (на 3 атома кислорода)</b>						
Ti	0.002	—	0.010	0.005	0.010	—
Al	0.001	0.010	—	0.001	—	0.006
Cr	0.011	0.010	0.020	0.032	0.043	0.034
V	1.831	1.785	1.764	1.750	1.715	1.715
Fe	0.123	0.153	0.174	0.190	0.209	0.228
Mg	0.040	0.048	0.026	0.030	0.029	0.019
Сумма	2.008	2.006	1.994	2.008	2.006	2.002
<b>Компонентный состав (мол. %)</b>						
Эсколаит	0.5	0.9	1.0	1.6	2.1	1.7
Карелианит	91.2	88.5	88.5	87.1	85.5	85.7
Гематит	6.1	7.6	8.7	9.5	10.4	11.4
Прочие	2.2	3.0	1.8	1.8	2.0	1.2

Примечание. Все железо в форме  $Fe_2O_3$ , концентрации  $SiO_2$ ,  $CaO$ ,  $ZnO$  ниже 0.01–0.02 мас. %.



**Рис. 8.** Кайма граната вокруг включения карелианит—эсколаита в диопсиде (А) и в эпидоте (Б).

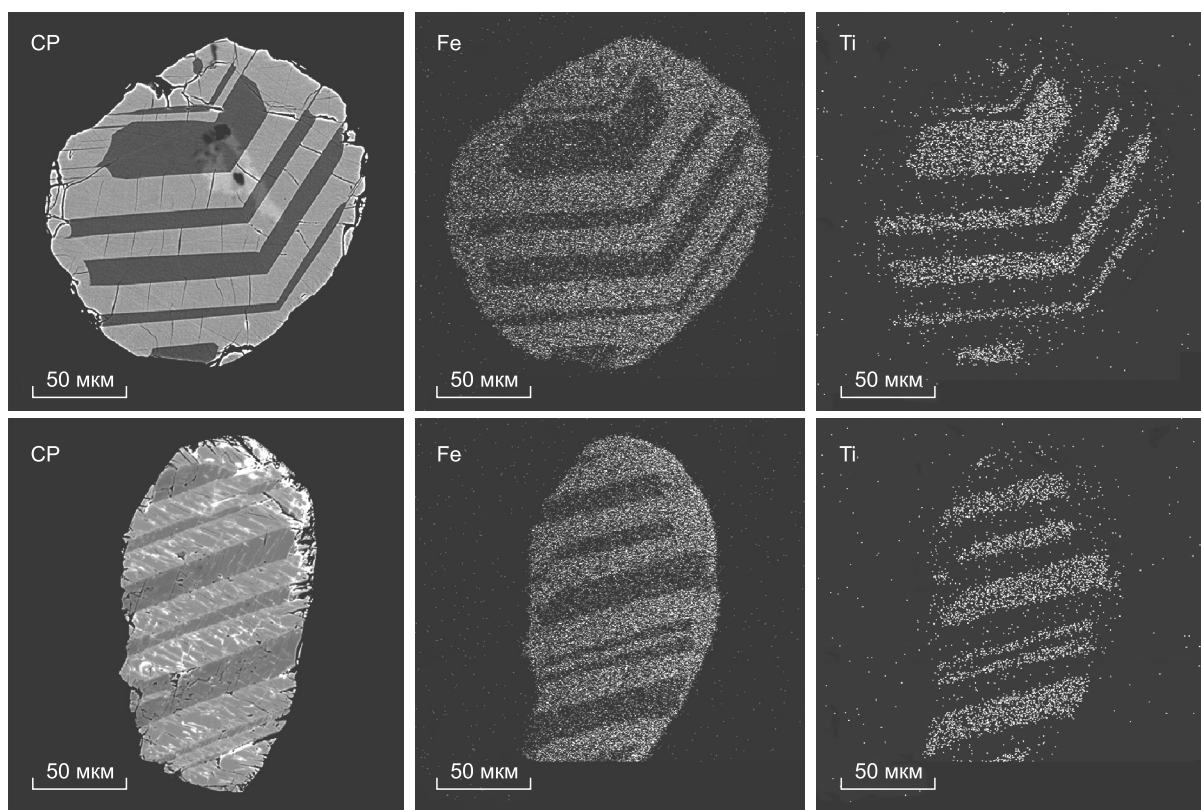
Фото в обратнорассеянных электронах (CP) и характеристических рентгеновских лучах Ca, Cr и V.



**Рис. 9. Включения карелианит—эсколаита в калининит—флоренсовите (А) и кайма сульфшпинели вокруг включения карелианит—эсколаита в пироксене (Б).**

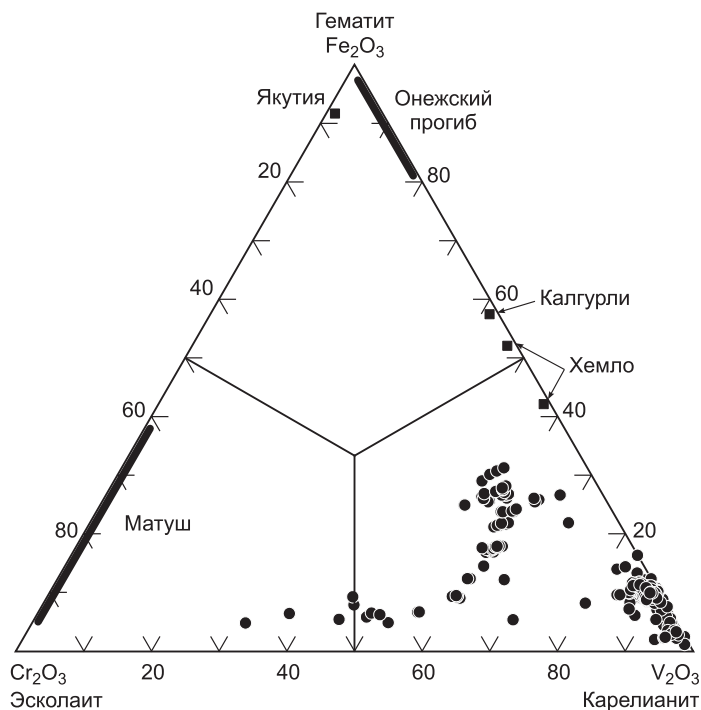
Фото в обратнорассеянных электронах. Срх — пироксен, Ка — калининит—флоренсовит, Esk — карелианит—эсколаит.

дов парагенезиса метасоматитов сохраняет Cr-V специфику, но существенно изменена по составу. В пироксенах заметна доля геденбергитового минала, в Cr-V-гранатах — андрадитового. Образуются трехкомпонентные шпинели серии магнетит—хромит—кулсонит [Резницкий и др., 2005]. В карелианит—эсколаитах возрастает доля гематитового компонента, достигающая 30 мол. % (табл. 3, рис. 11).



**Рис. 10. Смешанные кристаллы с послойным ростом Fe-карелианита и Ti-оксиданита.**

Фото в обратнорассеянных электронах (CP) и характеристических рентгеновских лучах Fe и Ti.



**Рис. 11.** Диаграмма гематит—карелианит—эсколаит для Fe-карелианитов и тройных твердых растворов (Cr, Fe, V)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из пород слюдянского комплекса.

Добавим, что переменность состава Cr-V минералов, обычная во всех парагенезисах, в метасоматитах выражена еще более резко вследствие сильной неоднородности еще и по содержанию железа (см. рис. 10).

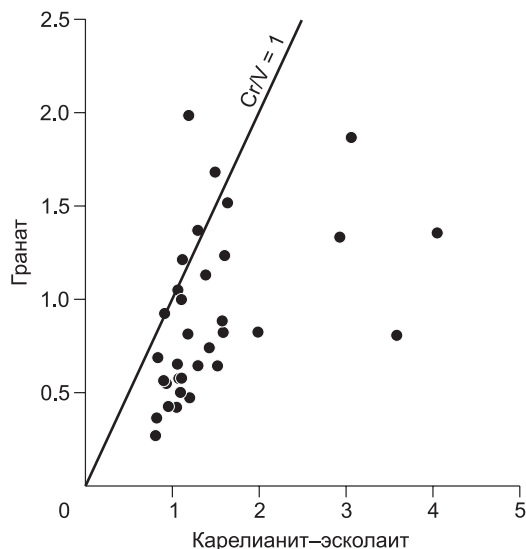
### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Судя по присутствию включений карелианит—эсколаита практически во всех минералах Cr-V-содержащих метаморфитов слюдянского комплекса, оксид кристаллизовался в этап прогрессивного метаморфизма, причем одним из первых минералов в парагенезисах. Несомненно, что Cr и V присутствовали в протолите — дометаморфическом субстрате, а не привносились в ходе преобразования осадка, но остается во-

прос — в какой форме. Способы накопления Cr и V в осадках многократно обсуждались в литературе. Один из вариантов — привнос в осадки кластогенными тяжелыми фракциями — относится преимущественно к хрому. Другой механизм — накопление вместе с органикой — больше касается ванадия, хотя не исключает хрома. Но в кварц-диопсидовых породах нет признаков присутствия органики в протолите, следы которой обычно сохраняются в метаморфитах в виде графита. Наконец, еще один возможный способ — это сорбция Cr и V глинистыми минералами. Вероятно, он имел место для тех разновидностей, парагенезисы которых включают глиноземсодержащие минералы — слюды, турмалины, эпидоты. В большей части кварц-диопсидовых пород содержания глинозема низкие, что исключает заметное количество глинистых минералов в протолите. Вероятнее всего, в протолите таких пород Cr и V могли накапливаться совместно с карбонатами в форме комплексных оксид-гидроксидов или хром-ванадиевых солей переменного состава с высоковалентными Cr и V.

Дегидратация и восстановление до полуторных оксидов могли происходить, начиная с температур порядка 500—600 °С, так же как реакции с другими минералами. Реакция с доломитом приводит к образованию шпинелей ряда магнезиохромит—магнезиокулсонит  $(Cr, V)_2O_3 + CaMg(CO_3)_2 = Mg(Cr, V)_2O_4 + CaCO_3 + CO_2$ . Возможность реакции подтверждается отсутствием карелианит—эсколаита в доломит-содержащих парагенезисах и заполнением кальцитом интерстиций между кристаллами шпинели. «Прямой» реакцией могли формироваться и гранаты голдманит—уваровитового ряда в кальцит-кварцсодержащих породах:  $(Cr, V)_2O_3 + 3CaCO_3 + 3SiO_2 = Ca_3(Cr, V)_2Si_3O_{12} + 3CO_2$ . При завершении реакции в шпинелидах и гранатах сохраняется «избыточный» карелианит—эсколаит в виде включений. Но каких-либо вариаций состава минерала-хозяина вокруг включений не возникает, так как Cr/V отношения в карелианит—эсколаите сохраняются в минерале-хозяине (рис. 12).

Другой характер взаимоотношений у карелианит—эсколаита с клинопироксеном. Вхождение Cr и V в диопсид осуществляется путем гетеровалентного изоморфизма и может происходить по двум схемам — чермакитовой  $R_{VI}^{3+}R_{IV}^{3+} \rightarrow MgSi$  и эгирин-жадеитовой  $NaR_{VI}^{3+} \rightarrow CaMg$ , в дан-



**Рис. 12.** Отношения Cr/V в сосуществующих гранате и карелианит—эсколаите.

Таблица 3. Выборочные микронзондовые анализы (1—16) оксидов изоморфной серии гематит—эсכולаит—карелианит Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из метаморфических пород сподьянского комплекса

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
TiO <sub>2</sub> , мас. %	0.43	0.54	0.62	0.66	1.18	1.03	1.42	1.55	1.48	2.17	2.19	1.77	1.95	1.93	2.02	2.11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.57	0.43	0.25	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.08	0.05	0.00	0.04	0.05	0.07
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	55.80	45.70	30.68	26.53	23.19	21.73	19.16	17.28	15.80	13.99	13.27	16.62	13.23	13.50	13.05	11.68
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36.26	44.91	58.57	59.65	59.78	59.05	59.96	57.99	59.00	58.00	57.87	54.25	53.93	54.93	52.64	52.89
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.66	8.20	9.74	12.89	14.93	17.37	18.34	21.86	22.25	23.87	24.18	25.90	26.89	28.15	30.95	31.19
FeO	0.10	0.19	0.33	0.46	0.94	0.74	1.09	1.23	1.13	1.76	1.88	1.48	1.68	1.59	1.72	1.81
MgO	0.16	0.10	0.11	0.08	0.10	0.10	0.10	0.09	0.11	0.11	0.05	0.06	0.04	0.06	0.06	0.05
Сумма	99.98	100.07	100.30	100.27	100.18	100.02	100.07	100.00	99.77	99.97	99.52	100.13	97.72	100.20	100.49	99.80
<b>Количество атомов в формуле (расчет на 3 аниона и 2 катиона)</b>																
Ti	0.008	0.010	0.012	0.012	0.022	0.020	0.027	0.029	0.028	0.041	0.042	0.034	0.037	0.037	0.039	0.041
Al	0.017	0.013	0.007	—	0.002	—	—	—	—	0.002	0.002	0.002	—	0.001	0.002	0.002
Cr	1.110	0.909	0.608	0.528	0.462	0.434	0.383	0.346	0.317	0.280	0.267	0.333	0.267	0.271	0.261	0.236
V	0.731	0.905	1.178	1.203	1.207	1.196	1.214	1.179	1.201	1.180	1.183	1.104	1.142	1.118	1.070	1.081
Fe <sup>3+</sup>	0.126	0.155	0.184	0.244	0.283	0.330	0.349	0.417	0.426	0.456	0.464	0.494	0.516	0.537	0.590	0.599
Fe <sup>2+</sup>	0.002	0.004	0.007	0.010	0.020	0.016	0.023	0.026	0.024	0.037	0.040	0.031	0.036	0.034	0.036	0.039
Mg	0.006	0.004	0.004	0.003	0.004	0.004	0.004	0.003	0.004	0.004	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
Сумма	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
<b>Компонентный состав, мол. %</b>																
Карелианит	36.6	45.3	58.9	60.2	60.4	59.8	60.7	58.9	60.1	59.0	59.2	55.2	57.1	55.9	53.5	54.1
Эсכולаит	55.5	45.5	30.4	26.4	23.1	21.7	19.2	17.3	15.9	14.0	13.4	16.7	13.4	13.6	13.1	11.8
Гематит	6.3	7.8	9.2	12.2	14.2	16.5	17.5	20.9	21.3	22.8	23.2	24.7	25.8	26.9	29.5	30.0
Прочие	1.6	1.4	1.5	1.2	2.3	2.0	2.6	2.9	2.7	4.2	4.2	3.4	3.7	3.6	3.9	4.1

Примечание. Соотношение Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и FeO по расчету. Концентрации SiO<sub>2</sub>, MnO и ZnO ниже предела определения (0.01 мас. %).

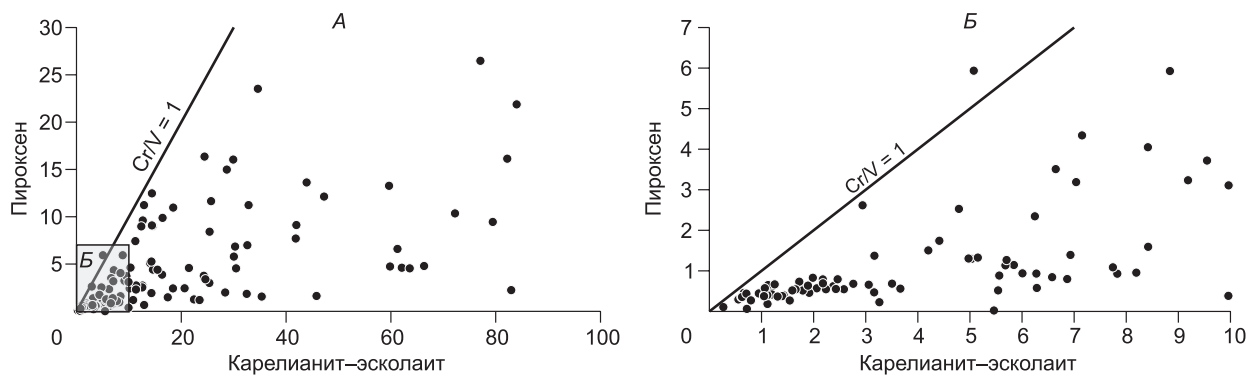


Рис. 13. Отношения Cr/V в сосуществующих клинопироксене и карелианит—эсколаите.

ном случае  $R^{3+} — (Cr,V)^{3+}$ . Вхождение в структуру пироксена чермакитовых миналов весьма ограничено даже при температурах гранулитовой фации метаморфизма. Эгирин-жадеитовая схема легче реализуется и фактически именно она устанавливается в слюдяных и вообще в подавляющем большинстве природных Cr(V)-содержащих клинопироксенов [Резницкий и др., 2011]. Для реализации изоморфных замещений эгирин-жадеитового типа необходимо присутствие Na, концентрации которого в большинстве разновидностей кварц-диопсидовых пород низкие — 0.0n до 0.2—0.3 мас. %. Предполагается, что в посткульминационный период регионального метаморфизма слюдянский гранулитовый комплекс испытал слабую умеренную гранитизацию, включающую привнос Na. С привносом Na можно связать нарушение равновесия карелианит—эсколаит — клинопироксен, «растворение» оксида в пироксене с образованием ореолов и вообще большей части Cr-V-содержащих пироксенов. Низкие скорости диффузии Cr и V обусловили частую незавершенность процесса и сохранность исходных продуктов реакции. Идиоморфный первичный карелианит—эсколаит остался преимущественно в виде «бронированных» включений в кварце. Особенности концентрационной неоднородности пироксенов и включений карелианит—эсколаита обязаны двум факторам. Ванадий диффундировал быстрее, что отмечалось ранее [Резницкий и др., 1988], и оксид с пироксеном различаются по относительной «хром-ванадиофильности». Отношение Cr/V в оксиде всегда выше (иногда на порядки), чем в пироксене (рис. 13). Кроме того, возможно, скорости диффузии были неодинаковы и по разным кристаллографическим направлениям в минералах. Отсюда нередко наблюдаемый сложный характер распределения Cr и V, особенно в реликтовом эсколаите.

Присутствие включений показывает, что карелианит—эсколаит принимал участие и в образовании Cr-V-содержащих алюмосиликатов — слюд, турмалинов. Они отличаются от пироксенов изовалентным изоморфизмом  $(V,Cr)^{3+} \rightarrow Al_{V1}$  и, возможно, по этой причине в алюмосиликатах и включениях в них карелианит—эсколаита редко можно обнаружить неоднородности состава по Cr и V, как в пироксене.

#### ГЕНЕЗИС И СИНТЕЗ ЭСКОЛАИТА И КАРЕЛИАНИТА

Для эсколаита вообще характерен широкий диапазон генетических типов. Эсколаит, несомненно, может кристаллизоваться из расплава. Магматогенный эсколаит, в частности, присутствует в хромитах гипербазитов Приполярного Урала (массивы Рай-Из, Войкаро-Сыньинский), где он образует сингенетичные включения в хромите в парагенезисе с сульфидами платиноидов и другими тугоплавкими минералами, кристаллизующимися при температурах не ниже 900—1000 °C [Молошаг и др., 1996, 1999; Yang et al., 2015]. В рудах Кусинской габбровой интрузии, образованных в завершающий этап кристаллизации рудного расплава, эсколаит располагается на границах хромсодержащих ильменита и магнетита и в виде включений в последнем [Бочарникова, Воронина, 2008]. Но в Баженовском массиве эсколаит метасоматический; он появляется в парагенезисе с Cr-турмалином и слюдами в постмагматический этап [Ерохин, 2006]. Магматогенный эсколаит присутствует и в метеоритах. В метеорите Оргейл (Orgueil) эсколаит, возможно, кристаллизовался из расплава совместно с магниохромитом и космохлором [Greshake, Bischoff, 1996]. В уреилите LEW88774 в результате плавления при декомпрессии (вывод на поверхность материнского тела) образовалось стекло с микровключениями эсколаита на границах с хромитом [Prinz et al., 1994]. Также за счет распада хромита при импактном плавлении образовался эсколаит в марсианском метеорите Алан Хиллс (Allan Hills) [Barber, Scott, 2006]. Метеориты содержат и другие генетические типы эсколаита. В углистых хондритах, где эсколаит парагенезисом фосфористым сульфидам, предполагается их совместная конденсация из солнечной небулы еще в до-

планетную стадию [Назаров и др., 2009]. В марсианском СМ хондрите Мурчисон (Murchison) эсколаит локализован у границ серпентинизированных хондр совместно с хромитом и Cr-сульфидами. Предполагается, что он образован в результате окислительных процессов при снижении температуры до 600 °С [Ma et al., 2011]. В другом марсианском метеорите NWA 7533 эсколаит рассматривается как образовавшийся в результате гидротермальных процессов в марсианской коре [Liu et al., 2016].

Различен генезис эсколаита и в кимберлитовых трубках. В трубке Удачная (Якутия) эсколаит первоначально был обнаружен в мантийных включениях гроспидитов и кианитовых эклогитов, *PT*-параметры образования которых оценивались в 20—30 кбар и 1200—1300 °С [Соболев, 1974]. Позже в этой же трубке найден эсколаит в сростках и включениях в алмазе, образованный в *PT*-поле устойчивости алмаза из С-О-Н-содержащего флюида [Logvinova et al., 2008]. Но в трубке Мозес Рок (Moses Rock), США эсколаит, хотя и находящийся в мантийных включениях омфацитовых пироксенитов, образован после сложных преобразований пород-хозяев — метаморфизма, метасоматоза, гидратации и последующей дегидратации в зонах субдукции гидроксида гвианита при  $T = 650\text{—}800$  °С [Schulze et al., 2014]. Гидротермальный, сравнительно низкотемпературный эсколаит как продукт разложения Cr-диопсида описан в кимберлитах Беломорья [Соболев и др., 1993]. Предположительно аналогичен генезис эсколаита, содержащегося совместно с баритом в алевролитах в околотрубочном пространстве того же региона. Эсколаит метаморфического генезиса помимо Прибайкалья обнаружен в гнейсах графитового месторождения Дукоу (Dukou), Китай [Zhang et al., 1987]. Эсколаит образуется и в среднетемпературных (500—600 °С) гидротермально-метасоматических породах, так называемые мерумиты — гидротермально переработанные пеплы и песчаники [Milton et al., 1976], Cr-V-содержащие слюдиты Онежского прогиба, Карелия [Румянцева, Лапшин, 1986], карбонатиты Косьвинского Камня, Урал [Иванов, Филиппов, 2012].

По преимущественным условиям локализации карелианит заметно отличается от эсколаита. Карелианит — минерал главным образом низкосреднетемпературных гидротермально-метасоматических месторождений. К ним относятся, наряду с Оутокумпу, колчеданно-полиметаллическое месторождение Виханти (Vihanti), Финляндия [Сергеева и др., 2011], умеренно метаморфизованные колчеданные руды месторождения Пирротиновое ущелье [Карпов и др., 2013], мезотермальные Au-месторождение Хемло (Hemlo), Канада [Harris, 1989] и Au-Te-Ag месторождение Тувати (Tuvati), Фиджи [Spry, Scherbarth, 2006]. Карелианит встречается в низкотемпературных (150—200 °С) гидротермальных жилах: кальцитовые жилы в Cr-V слюдитах Прионежья [Румянцева, Лапшин, 1986] и на баритовом месторождении Бука делла Вена (Buca della Vena), Италия [Orlandi, Checchi, 1986], кварцевые с сульфидами жилы в графитовых гнейсах месторождения танзанита Мерелани-Хилс (Merelani Hills), Танзания [Giuliani et al., 2008]. Самый низкотемпературный карелианит в ассоциации с гидроксидами ванадия, видимо, связан с урановыми месторождениями, локализованными в песчаниках — месторождения Мунана (Mounana), Габон [Geffroy et al., 1964; Agrinier, Geffroy, 1969; Saint-Martin, 1977] и Уркал (Urcal), Аргентина [Brodtkorb, 1982], а также со слабометаморфизованным битумом — антраксолитом, найденным в Китае [Liu, Lin, 1984].

В магматических породах карелианит нигде не встречен, а в метаморфитах средних—высоких ступеней карелианит присутствует как часть изоморфного ряда  $(Cr,V)_2O_3$  (см. ниже). Исключение составляет месторождение Зеленый Гигант (Green Giant), Мадагаскар [Di Cocco et al., 2018], где карелианит входит в ассоциацию высокотемпературных гнейсов с другими V- и V-Ti-оксидами (если минерал действительно образован в прогрессивный этап).

Экспериментальные данные, в принципе, согласуются с природными. Кристаллы эсколаита выращивали из расплава методом Вернейля при 1450 °С [Генделев, Семенова, 1980], при такой же температуре  $Cr_2O_3$  кристаллизовался при получении стекла из феррохромитового шлака [Дворниченко, Щеглова, 1984]. Как и в природе, эсколаит получался термическим разложением хромитов при  $T = 1000$  °С и выше [Жарякин и др., 1956; Бозаджиев, 1984] и в результате воздействия на хромит углекислого флюида при мантийных *PT*-параметрах [Баталева и др., 2002]. Также при *PT*-параметрах мантии ( $P = 28\text{—}60$  кбар,  $T$  до 1000 °С) при синтезе пироп-кноррингитовых гранатов кристаллизовались парагенезисы с эсколаитом [Дорошев и др., 1997; Giris et al., 2003]. Эсколаит синтезировали из высокотемпературной газовой фазы — плазмы [Oyama et al., 1998, 1999]. Наконец, эсколаит образовывал парагенезисы с магнезиохромитом и космохлором при гидротермальном синтезе последнего при  $T = 500\text{—}700$  °С [Yoder, Kullerud, 1971; Vredevoogd, Forbes, 1975].

$V_2O_3$  часто синтезировался восстановлением оксида или других соединений  $V^{5+}$  в водородной среде при  $T$  от 900—1000 до 500—600 °С [Cox et al., 1962; Ruan, Cui, 1997; Chudnovskii et al., 1998; Xu et al., 2008; и др.]. В последние десятилетия получил распространение синтез микро- и нанокристаллов карелианита, обладающих сильными фотокаталитическими свойствами. Синтез также осуществлялся из  $V_2O_5$ , гидроксидов и сложных соединений ванадия, но с добавками других растворов, преимущественно органических. В итоге карелианит кристаллизовался при температурах от 350 до 220 °С в за-



висимости от состава исходной смеси и времени эксперимента, причем отмечалось, что температура синтеза может быть снижена до 200 °С [Blagojevic et al., 2010; Ishiwata et al., 2012; Bai et al., 2013; Здравков и др., 2016; и др.]. Заметим, что при таких низких температурах эсколаит не синтезировался.

В целом карелианит и эсколаит могут служить индикаторами разных температур образования вмещающих пород. Это хорошо иллюстрируется месторождениями, где есть и хромовая, и ванадиевая минерализация, например, в Онежском прогибе [Румянцева, Лапшин, 1986], где эсколаит присутствует в слюдитовых метасоматитах, а карелианит в более поздних низкотемпературных кальцитовых жилах совместно с монтрозитом.

### ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ ИЗОСТРУКТУРНЫХ $V_2O_3$ — $Cr_2O_3$ — $Fe_2O_3$ — $Al_2O_3$ В ПРИРОДЕ И ЭКСПЕРИМЕНТЕ

$Cr_2O_3$ — $V_2O_3$ . Твердый раствор  $(Cr,V)_2O_3$  синтезировался из смеси оксидов при температурах, обычно превышающих 1000 °С, иногда до 1200—1450 °С [Reid et al., 1972; Chudnovskii et al., 1998; и др.]. Наноразмерные частицы  $(Cr,V)_2O_3$  также при высоких температурах были получены воздействием лазера на газовую смесь хлоридов Cr и V с  $H_2O$  и  $O_2$  [Oyama et al., 1998, 1999]. Но согласно термодинамической модели, построенной с учетом экспериментальных данных, критическая точка сольвуса для  $Cr_2O_3$ — $V_2O_3$  895 °С при равном соотношении Cr и V [Kim, Sanders, 2001].

Среди природных объектов, помимо ольхонского и слюдянского комплексов, известно еще два уже упоминавшихся месторождения со значительным диапазоном твердых растворов. Одно из них — обогащенное Cr и V Pb-Zn-Ag стратиформное месторождение Рампура Агуча, толщи которого метаморфизованы в условиях высоких субфаций амфиболитовой фации. Карелианит, образующий эксклюзионные вроски в хромите, содержит от 18 до 41 мас. %  $Cr_2O_3$ . Другой объект — месторождение цаворита Намалулу, приуроченное к метаморфической толще гнейсов и мраморов. Карелианит, встречающийся в линзах кремнисто-карбонатных пород, содержит от 24 до 35 мас. %  $Cr_2O_3$ . Между тем по цитированной выше расчетной модели при температурах высокоградной амфиболитовой и гранулитовой фаций (~700—800 °С) разрыв смесимости  $(Cr,V)_2O_3$  охватывает интервал от 20—25 мол. %  $Cr_2O_3$  в  $V_2O_3$  и  $V_2O_3$  в  $Cr_2O_3$ . Составы природных минералов перекрывают область разрыва, явно не согласуясь с экспериментальными и теоретическими данными.

$V_2O_3$ — $Fe_2O_3$ . Из смеси оксидов синтез полного ряда  $(V, Fe)_2O_3$  осуществлялся при  $T = 1000$  °С и выше [Cox et al., 1962], а с применением механохимической активации при более низких температурах, зависящих от времени активации (степени измельчения до наноразмеров) [Sorescu et al., 2013]. Природный карелианит можно назвать феррофобным минералом. Содержания  $Fe_2O_3$  в карелианите, даже в частом для него парагенезисе с сульфидами железа, составляет от 0.1 до первых мас. %, исключения крайне редки. Помимо слюдянского комплекса карелианит с повышенным, до 7—8 мас. %, содержанием  $Fe_2O_3$  присутствует в колчеданных рудах месторождения Пирротиновое Ущелье [Карпов и др., 2013]. Совершенно уникальна находка на золоторудном месторождении Хемло. Здесь обнаружены зональные кристаллы, ядра которых сложены гематитом с 40.6 мас. %  $V_2O_3$ , а каймы — карелианитом с 38.3 мас. %  $Fe_2O_3$  [Harris, 1989]. Месторождение относится к мезотермальным (400—500 °С), причем считается, что Au совместно с V мобилизованы в позднюю, самую низкотемпературную стадию гидротермального процесса [Pan, Fleet, 1992], т. е. составы минералов резко не согласуются с температурными условиями синтеза  $(V, Fe)_2O_3$ . Не менее аномален и гематит с 39.6 мас. %  $V_2O_3$  из Au-Te месторождения Калгурли (Kalgoorlie), Австралия [Nickel, Grey, 1982]. Вообще V-гематит образуется чаще Fe-карелианита. В Cr-V-содержащих слюдитых и карбонатно-слюдитых метасоматитах Онежского прогиба V-гематит образует прожилки и псевдоморфозы по ноланиту, карелианиту, роскоэлиту; содержания  $V_2O_3$  в гематитах разных генераций от 0.1 до 13.75 мас. % [Рыжов и др., 1991]. В том же регионе на U-V месторождениях гематит в глубинных зонах окисления содержит до 10.6 мас. %  $V_2O_3$  [Черников и др., 2005].

$Cr_2O_3$ — $Fe_2O_3$ . Синтез твердых растворов осуществлялся многократно, различными способами и часто приводил к заметно отличающимся результатам. Температуры образования полного ряда  $(Cr, Fe)_2O_3$  устанавливались в диапазоне от 950—1000 до 1200 °С и выше [Busca et al., 1993; Musić et al., 1993, 1996; Grygar et al., 1999; и др.]. Анализ большой серии экспериментов, включая собственные, выполнен в работах [Grygar et al., 2003; Murakami et al., 2003]. В первой из них утверждается, что заключения о существовании разрыва смесимости выше 700 °С, тем более 1000—1100 °С, некорректны, а являются результатом неподходящих методов синтеза. В другой статье приведена фазовая диаграмма с критической точкой сольвуса 935 °С, отображающая (по авторам) метастабильные отношения фаз, поскольку результаты сильно зависят от длительности экспериментов. Однако при высокотемпературном (1350—1650 °С) синтезе эсколаита содержание в нем  $Fe_2O_3$  всего от 5.4 до 7.2 мас. %, т. е. очень далеко от насыщения, хотя источником Cr и Fe был хромит, а в образующемся парагенезисе ферромагнетит [Баталева и др., 2012].

Природный эсколаит, как и карелианит, относится к феррофобным минералам, обычные концентрации  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  от 0.1 до первых мас. %, причем в довольно нередких парагенезисах с хромитом в высокотемпературных породах (хромититы, метеориты, гранулиты) и даже в парагенезисе с магнетитом (метаморфическое месторождение Дукоу и метеорит NWA 7533). Исключения единичны. В магнетит-ильменитовых рудах Кусинской интрузии один из серии анализов эсколаита показал высокое (16.24 мас. %) содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , хотя нельзя исключить захват зондом Fe-минералов из-за малых размеров эсколаита. В кимберлитовой трубке Мозес Рок эсколаит содержит 8.19 мас. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , но там он образован за счет дегидратации высокожелезистого гвианита  $(\text{Cr, Fe})\text{O}(\text{OH})$ . Экстраординарный случай — высокожелезистый эсколаит ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  от 5.7 до 36.6 мас. %) на урановом месторождении Матуш (Matoush), Канада [Alexandre et al., 2014]. Месторождение локализовано в контакте дайки порфиритов с песчаниками. Оценки температурных условий в статье не приводится, но подчеркнута, что эсколаит и уранинит кристаллизовались в позднюю стадию гидротермального процесса, вслед за Cr-слюдами и турмалинами, т. е. при сравнительно невысокой температуре. Известен также гематит с 7.14 мас. %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , обнаруженный в одной из кимберлитовых даек Якутии [Олейников, 1998].

**$\text{Cr}_2\text{O}_3$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ .** Относительно системы существует много разночтений. В одной из ранних работ по синтезу полного ряда твердых растворов приведен сольвус с критической точкой  $\sim 970$ — $975$  °C [Roy, Barks, 1972]. Позже критическая точка сольвуса оценена в диапазоне  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  от атмосферного до 50 кбар с температурами соответственно от 945 до 989 °C [Chatterjee et al., 1982]. Рост температуры с давлением составил всего 0.8 °C на 1 кбар, и твердый раствор  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$  рекомендовался как хороший геотермометр. В позднем обзоре серии экспериментов и термодинамических моделей [Kim, Sanders, 2001] показаны очень большие расхождения в положении критической точки и купола сольвуса. По расчетам самих авторов полная смесимость достигается только при 1271 °C и  $X_{\text{Cr}} = 0.3$ , т. е. при сильной асимметричности купола. Но в работе [Girnis et al., 2003], где приводятся данные по синтезу при мантийных параметрах в системе  $\text{MgO}$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$ — $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и в числе прочих получался эсколаит в парагенезисе с корундом, критическая точка оценена в 890 °C при  $X_{\text{Cr}} = 0.48$ , т. е. близко к данным [Chatterjee et al., 1982].

Единственная находка в природе парагенезиса Cr-корунда и Al-эсколаита описана Н.В. Соболевым [1974]. Минералы содержатся во включениях и сростках с Cr-кианитом в гроспидитах и кианитовых эклогитах из кимберлитовой тр. Удачная. Корунд содержит до 40.7 мас. %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  или  $\sim 33$  мол. % эсколаита, а эсколаит до 26.3 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или 37 мол. % корундового минала. Именно эти данные были использованы в работе [Chatterjee et al., 1982] для иллюстрации твердого раствора  $(\text{Cr, Al})_2\text{O}_3$  как геотермометра. Еще одна находка глиноземистого эсколаита (до 20—26 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) в урейлите LEW 88774, где сосуществующее с эсколаитом стекло содержит микрокристаллы корунда. Двумя находками исчерпываются природные Al-эсколаиты, причем в обоих случаях в парагенезисе с корундом. В остальном концентрации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в эсколаитах не превышают 0.1—первых мас. %, даже в парагенезисе с глиноземистыми минералами (кианит, силлиманит) в высокотемпературных породах. Например, в ольхонском комплексе в высокотемпературных гнейсах с Cr-содержащим кианитом концентрации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в эсколаите не превышают 5.5 мас. % [Конева, Суворова, 1995; Koneva, 2002], хотя по различным экспериментальным и расчетным данным при  $T = 700$ — $800$  °C изоморфная емкость эсколаита может составлять 20—25 мол. % корундового компонента.

Причины значительного расхождения результатов экспериментов между собой и с термодинамическими моделями часто анализировались. Они в той или иной мере относятся и к природным твердым растворам. Среди причин указываются неравновесность продуктов синтеза (медленная диффузия, недостаточное время эксперимента), сложность подготовки заданного состава и негомогенность шихты и синтезированных фаз. Но основной причиной считается различие способов синтеза, прежде всего, составления и типа исходной смеси (прекурсора). Чаще, чем из смеси оксидов, прекурсоры готовили растворением различных гидросолей, гидроксидов Cr, V, Al, Fe или смеси их гелей с последующим ступенчатым синтезом. Результаты значительно различались сравнительно с синтезом из смеси оксидов. Значение имеет также фазовый состав шихты. Последнее было показано, в частности, экспериментами [Girnis et al., 2003] (включая пересмотр результатов экспериментов А.И. Дорошева с соавторами 1997). Глиноземистость синтезированного эсколаита при равном валовом химическом составе шихты различалась в зависимости от присутствия в ней корунда.

Из краткого обзора твердых растворов следуют некоторые выводы относительно природных минералов.

Присутствие в породах значительных по диапазону твердых растворов карелианит—эсколаит свидетельствует о достаточно высокой, не ниже 600—700 °C температуре петрогенезиса, хотя не позволяет давать количественную оценку.

Высокая железистость карелианита и эсколаита не может служить индикатором  $PT$ -параметров, а скорее всего, указывает на особые геохимические условия петрогенезиса в отношении протолитов

и(или) флюидов. Во всяком случае в слюдяном комплексе железистые карелианиты—эсколаит образовались только в породах, явно отличающихся по химизму и парагенезисам от общей серии Cr-V-содержащих пород. Крайне необычные по железистости составы карелианитов—гематитов на месторождениях Хемло и Калгурли и эсколаита из Матуш еще не получили объяснения.

Глиноземистость эсколаита как геотермометр может использоваться только в парагенезисе с корундом. Даже первоначальное наличие корунда в протолите не гарантирует глиноземистость эсколаита адекватной температуре петрогенезиса. Так, при синтезе эсколаита в условиях мантийных *PT*-параметров [Баталева и др., 2012] в шихту вводился оксид  $Al_2O_3$ . Но глиноземистость эсколаита достигала максимум 10.8 мас. %, далеко от возможного насыщения при температуре 1350 °С и содержании в шихте 15 %  $Al_2O_3$ .

Есть еще одна, пока не привлекающая внимания особенность карелианита и эсколаита, очень частый парагенезис с сульфидами, особенно пирротиним (естественно, не считая собственно сульфидные руды). Ассоциация с сульфидами указывается во многих из цитированных выше работ. Вот некоторые примеры. В метеорите Алан Хиллс эсколаит в парагенезисе с пиритом и пирротиним, в метеорите Мурчисон эсколаит с хромитом концентрируются вокруг включений сульфида мурчисита  $Cr_5S_6$  в серпентине. В ороговикованном ксенолите в Хибинском щелочном массиве карелианит образует каймы вокруг включений рутила в пирротине, на месторождениях Мерелани-Хиллс и Зеленый Гигант карелианит локализуется на контактах с пирротиним, ассоциация эсколаита с сульфидами встречается и в хромититах. Единственный случай, когда взаимоотношение эсколаита с сульфидами получило генетическую интерпретацию — парагенезис в эндоконтактах карбонатитов Косьвинского Камня. Хромит в них замещается Cr-содержащим пиритом. Вокруг пирита располагается лейстовидный эсколаит, в свою очередь, обрастающий сульфощпинелью — калининитом. Структура трактуется как сульфидизация хромита, приводящая к выносу хрома и «сбрасыванию» его в виде эсколаита благодаря «высокому сродству» хрома с кислородом [Иванов, Филиппов, 2012]. Немного напоминают такую ситуацию, но без участия хромита, встреченные в слюдяных породах структуры обрастания эсколаита калининит—флоренсовитом.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Непрерывный идиоморфный ряд карелианит—эсколаит в Cr-V-содержащих породах слюдянского кристаллического комплекса образован в прогрессивную стадию регионального метаморфизма. В значительной мере на основе карелианит—эсколаита кристаллизовались Cr-V-содержащие и хром-ванадиевые минералы парагенезиса метаморфических пород.

В общем случае карелианит и эсколаит различны по температурам кристаллизации и могут служить качественным индикатором температурного режима образования вмещающих пород. Твердые растворы карелианит—эсколаит, значительные по диапазону (более 15—20 мол. % одного из компонентов), указывают на повышенные, не ниже 600—700 °С, температуры кристаллизации.

Твердые растворы эсколаита и карелианита с гематитом не отражают параметры кристаллизации, а, скорее, свидетельствуют о специфичных геохимических условиях петрогенезиса. Изоморфная примесь корунда в эсколаите может служить геотермометром при условии участия корунда в парагенезисе.

## ЛИТЕРАТУРА

**Баталева Ю.В., Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г., Борздов Ю.М., Соболев Н.В.** Условия образования Cr-пирропа и эсколаита в процессах мантийного метасоматоза: экспериментальное моделирование // ДАН, 2012, т. 442, № 1, с. 96—101.

**Богатиков О.А., Горшков А.И., Мохов А.В., Ашихмина Н.А., Сивцов А.В.** Кадмийсодержащий вюртцит и эсколаит — новые рудные минералы в реголите АС «Луна-24» // ДАН, 2001, т. 379, № 4, с. 524—527.

**Бозаджиев Л.** Рентгеноструктурни изследвания на термично обработени хромити // Годишник на Висшите учебни Заведения. Техническа физика. София, Техника. 1984, т. 20, № 1, с. 191—196.

**Бочарникова Т.Д., Воронина Л.К.** Первая находка эсколаита в магнетит-ильменитовых рудах Кусинской габбровой интрузии // Ежегодник-2007. Екатеринбург, 2008, с. 226—229. (Тр. ИГГ УрО РАН, вып. 155).

**Васильев Е.П., Резницкий Л.З., Вишняков В.Н., Некрасова Е.А.** Слюдянский кристаллический комплекс. Новосибирск, Наука, 1981, 198 с.

**Генделев С.Ш., Семенова Н.Н.** Морфология кристаллов синтетического эсколаита // Зап. ВМО, 1980, № 2, с. 246—248.

**Дворниченко И.Н., Щеглова М.Д.** Кристаллические включения в шлаковом хромовом авантюриновом стекле // Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1984, т. 20, № 10, с. 1730—1732.

**Дорошев А.М., Брай Г.П., Гирнис А.В., Туркин А.И., Когарко Л.Н.** Гранаты пироп-кноррингитового ряда в условиях мантии Земли: экспериментальное изучение в системе  $MgO-Al_2O_3-SiO_2-Cr_2O_3$  // Геология и геофизика, 1997, т. 38 (2), с. 523—545.

**Ерохин Ю.В.** Хромитовое оруденение баженовского офиолитового комплекса (Средний Урал) // Литосфера, 2006, № 3, с. 160—165.

**Здравков А.В., Горбунова М.А., Коптелова Л.А., Химич Н.Н.** Сольвотермальный синтез наноразмерных частиц оксида ванадия // Журнал общей химии, 2016, т. 86, № 2, с. 191—195.

**Иванов О.К., Филиппов В.Н.** Калининит —  $ZnCr_2S_4$  и эсколаит из эндоконтакта карбонатитов Косвинского Камня на Урале // Уральский геологический журнал, 2012, т. 87, № 3, с. 43—48.

**Карпенко В.Ю., Тищенко А.И.** Находка эсколаита в алевропесчаниках урзугской свиты Северо-Западного Беломорья // Минералогический журнал, 1992, т. 14, № 1, с. 93—96.

**Карпов С.М., Волошин А.В., Савченко Е.Э., Селиванова Е.А.** Минералы ванадия в рудах колчеданного месторождения Пирротиновое ущелье (Прихибинье, Кольский полуостров) // Зап. РМО, 2013, № 3, с. 83—89.

**Карякин Л.И., Пятикоп П.Д., Сухаревский Б.Я.** Изменение и взаимодействие хромшпинелида с магнезиоферритом при нагревании // Докл. АН СССР, 1956, т. 109, № 5, с. 1009—1011.

**Конев А.А., Резницкий Л.З., Феоктистов Г.Д., Сапожников А.Н., Конева А.А., Скляров Е.В., Воробьев Е.И., Иванов В.Г., Ущাপовская З.Ф.** Минералогия Восточной Сибири на пороге XXI века (новые и редкие минералы). М., Интернет Инжиниринг, 2001, 240 с.

**Конева А.А., Суворова Л.Ф.** Редкие оксиды хрома и ванадия в метаморфических породах Приольхонья (Западное Прибайкалье) // Зап. ВМО, 1995, т. 124, № 4, с. 52—61.

**Михайлова Ю.А., Коноплева Н.Г., Яковенчук В.Н., Иванюк Г.Ю., Меньшиков Ю.П., Пахомовский Я.А.** Минералы группы корунда в породах Хибинского щелочного массива (Кольский полуостров) // Зап. РМО, 2006, № 6, с. 41—54.

**Молошаг В.П., Алимов В.Ю., Вахрушева Н.В., Гуляева Т.Я.** Первая находка эсколаита в хромитовых рудах Урала // Ежегодник-1995. Екатеринбург, ИГГ УрО РАН, 1996, с. 147—148.

**Молошаг В.П., Алимов В.Ю., Аникина Е.В., Гуляева Т.Я., Вахрушева Н.В., Смирнов С.В.** Акцессорная минерализация хромититов альпинотипных гипербазитов Урала // Зап. ВМО, 1999, № 2, с. 71—83.

**Мохов А.В., Карташов П.М., Богатиков О.А.** Луна под микроскопом (новые данные по минералогии Луны). М., Наука, 2007, 128 с.

**Мохов А.В., Рыбчук А.П., Карташов П.М., Горностаева Т.А., Богатиков О.А.** Эсколаит в реголите долины Таурус-Литтров // ДАН, 2017, т. 475, № 5, с. 564—566.

**Назаров М.А., Курат Г., Брандштеттер Ф.З., Нтафлос Т., Шауссидон М., Хоппе П.** Фосфористые сульфиды и их ассоциации в СМ хондритах // Петрология, 2009, т. 17, № 2, с. 115—138.

**Олейников О.Б.** Глубинные метасоматические ассоциации в интрузивном кимберлите // Отечественная геология, 1998, № 6, с. 51—54.

**Резницкий Л.З., Скляров Е.В., Ущাপовская З.Ф.** Минералы хрома и ванадия в слюдяном кристаллическом комплексе (Южное Прибайкалье) // Метаморфические образования докембрия Восточной Сибири. Новосибирск, Наука, 1988, с. 64—74.

**Резницкий Л.З., Скляров Е.В., Карманов Н.С.** Эсколаит в метакarbonатных породах слюдянской серии (Южное Прибайкалье) // ДАН, 1998, т. 362, № 5, с. 657—661.

**Резницкий Л.З., Скляров Е.В., Суворова Л.Ф., Карманов Н.С., Ущাপовская З.Ф.** Шпинелевый твердый раствор хромит—кулсонит—магнетит: первая находка редкой разновидности в земных породах // ДАН, 2005, т. 404, № 4, с. 537—541.

**Резницкий Л.З., Скляров Е.В., Галускин Е.В.** Непрерывный изоморфный ряд диопсид—космохлор  $CaMgSi_2O_6-NaCrSi_2O_6$  в метаморфических породах слюдянского комплекса (Южное Прибайкалье) // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (1), с. 51—65.

**Румянцева Е.В., Лапшин С.Г.** Минералогия и геохимия щелочно-амфиболовых пропицитов и хром-ванадиевых слюдитов Онежского прогиба // Использование новых достижений геолого-минералогических исследований в изучении складчатых областей. Л., ВСЕГЕИ, 1986, с. 52—64.

**Рыжов Б.И., Тронева Н.В., Полеховский Ю.С.** Ванадиевые гематиты в метасоматитах Заонежья (Карелия) // Изв. АН СССР. Сер. геол., 1991, № 10, с. 133—139.

**Сергеева Н.Е., Ерёмин Н.И., Дергачёв А.Л.** Ванадиевая минерализация в рудах колчеданно-полиметаллического месторождения Виханти (Финляндия) // ДАН, 2011, т. 436, № 6, с. 800—803.

**Соболев В.К., Жердев П.Ю., Колодько А.А.** Эсколаит — первая находка в кимберлитах // Минералогический журнал, 1993, т. 15, № 1, с. 83—85.

- Соболев Н.В.** Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск, Наука, 1974, 264 с.
- Черников А.А., Дубинчук В.Т., Чистякова Н.И., Наумова И.С., Зайцев В.С.** Новые данные о ванадиевом гематите, микро- и нанокристаллах ассоциирующих с ним минералов благородных металлов, меди, цинка и железа // Новые данные о минералах, 2005, № 40, с. 65—71.
- Школьник С.И., Резницкий Л.З., Бараш И.Г.** Возможность диагностики задуговых палеобассейнов по высокоградным ортометаморфитам (на примере основных кристаллосланцев слюдянского кристаллического комплекса, Южное Прибайкалье) // Геохимия, 2011, № 12, с. 1253—1257.
- Agrinier H., Geoffroy J.** Microscopic iconography of some minerals from uraniferous deposits in France and Gabon // Bull. Inform. Sci. Tech. (Paris), 1969, № 137, p. 77—81.
- Alexandre P., Peterson R.C., Kyser K., Layton-Matthews D., Joy B.** High-Cr minerals from the Matoush uranium deposit in the Otish Basin, Quebec, Canada // Can. Miner., 2014, v. 52, № 1, p. 61—75.
- Bai Y., Jin P., Ji S., Luo H., Gao Y.** Preparation and characterization of  $V_2O_3$  micro-crystals via a one-step hydrothermal process // Ceram. Int., 2013, v. 39, p. 7803—7808.
- Barber D.J., Scott E.R.D.** Shock and thermal history of Martian meteorite Allan Hills 84001 from transmission electron microscopy // Meteorit. Planet. Sci., 2006, v. 41, № 4, p. 643—662.
- Blagojevic V.A., Carlo J.P., Brus L.E., Steigerwald M.L., Uemura Y.J., Billinge S.J.L., Zhou W., Stephens P.W., Aczel A.A., Luke G.M.** Magnetic phase transition in  $V_2O_3$  nanocrystals // Phys. Rev. B, 2010, v. 82, p. 094453.
- Busca G., Ramis G., del Carmen Prieto M., Escribano V.S.** Preparation and characterization of  $Fe_{2-x}Cr_xO_3$  mixed oxide powders // J. Mater. Chem., 1993, v. 3, № 6, p. 665—673.
- Cassedanne Ja., Cassedanne Je.** Présence d'eskolaite dans les alluvions stannifères de la Chapada Diamantina (Bahia-Brésil) // Bull. Miner., 1980, v. 103, p. 600—602.
- Chatterjee N.D., Leistner H., Terhart L., Abraham K., Klaska R.** Thermodynamic mixing properties of corundum-eskolaite,  $\alpha-(Al,Cr^{3+})_2O_3$ , crystalline solid solutions at high temperatures and pressures // Amer. Miner., 1982, v. 67, p. 725—735.
- Chudnovskii F.A., Pergament A.L., Stefanovich G.B., Metcalf P.A., Honig J.M.** Switching phenomena in chromium-doped vanadium sesquioxide // J. App. Phys., 1998, v. 84, p. 2643—2646.
- Cox D.E., Taxei W.J., Miller R.C., Shirane O.** A magnetic and neutron diffraction study of the  $Fe_2O_3$ — $V_2O_3$  system // J. Phys. Chem. Solids, 1962, v. 23, p. 863—874.
- de Brodtkorb M.K.** Vanadium oxides in the Urcal deposit, Argentina // Ore genesis. The state of the art. Special Publication of the Society for Geology Applied to Mineral Deposits. Berlin, Heidelberg, Springer, 1982, v. 2, p. 221—229.
- Di Cecco V.E., Tait K.T., Spooner E.T.C., Scherba C.** The vanadium-bearing oxide minerals of the Green Giant vanadium-graphite deposit, Southwest Madagascar // Can. Miner., 2018, v. 56, № 3, p. 247—257.
- Feneyrol J., Ohnenstetter D., Giuliani G., Fallick A.E., Rollion-Bard C., Robert J.-L., Malisa E.P.** Evidence of evaporites in the genesis of the vanadian grossular «tsavorite» deposit in Namalulu, Tanzania // Can. Miner., 2012, v. 50, № 3, p. 745—769.
- Geoffroy J., Cesbron F., Lafforgue P.** Données préliminaires sur les constituants profonds des minerais uranifères et vanadifères de Mounana (Gabon) // CR Acad. Sci. Paris, série II, 1964, v. 259, p. 601—603.
- Girnis A.V., Brey G.P., Doroshev A.M., Turkin A.I., Simon N.** The system  $MgO$ — $Al_2O_3$ — $SiO_2$ — $Cr_2O_3$  revisited: reanalysis of Doroshev et al.'s (1997) experiments and new experiments // Eur. J. Miner., 2003, v. 15, № 6, p. 953—964.
- Giuliani G., Ohnenstetter D., Palhol F., Feneyrol J., Boutroy E., De Boissezon H., Lhomme Th.** Karelianite and vanadian phlogopite from the Merelani Hills gem zoisite deposits, Tanzania // Can. Miner., 2008, v. 46, № 5, p. 1183—1194.
- Greshake A., Bischoff A.** Chromium-bearing phases in Orgueil (CI): discovery of magnesiochromite ( $MgCr_2O_4$ ), ureyite ( $NaCrSi_2O_6$ ), and chromium oxide ( $Cr_2O_3$ ) // 27th Lunar Planet. Sci. Conf., 1996, p. 461—462.
- Grygar T., Bezdička P., Caspary E.-G.** Electrochemical dissolution of immobilized  $\alpha-(Fe_xCr_{1-x})_2O_3$  microparticles // J. Electrochem. Soc., 1999, v. 146, № 9, p. 3234—3237.
- Grygar T., Bezdička P., Dědeček J., Petrovský E., Schneeweiss O.**  $Fe_2O_3$ — $Cr_2O_3$  system revised // Ceramics-Silikáty, 2003, v. 47, № 1, p. 32—39.
- Harris D.C.** The mineralogy and geochemistry of the Hemlo gold deposit, Ontario. Geological Survey of Canada, Economic Geology Report 38, 1989, 88 p.
- Höller W., Stumpf E.F.** Cr-V oxides from the Rampura Agucha Pb-Zn-(Ag) deposit, Rajasthan, India // Can. Miner., 1995, v. 33, № 4, p. 745—752.

**Ishiwata Y., Suehiro S., Kida T., Ishii H., Tezuka Y., Oosato H., Watanabe E., Tsuya D., Inagaki Y., Kawae T., Nantoh M., Ishibashi K.** Spontaneous uniaxial strain and disappearance of the metal-insulator transition in monodisperse  $V_2O_3$  nanocrystals // *Phys. Rev. B*, 2012, v. 86, p. 035449.

**Kim S.S., Sanders T.H.** Thermodynamic modeling of the isomorphous phase diagrams in the  $Al_2O_3$ — $Cr_2O_3$  and  $V_2O_3$ — $Cr_2O_3$  systems // *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2001, v. 84, № 8, p. 1881—1884.

**Kimura M., Ikeda Y.** Mineralogy and petrology of an unusual Belgica-7904 carbonaceous chondrite: genetic relationships among the components // *Proc. NIPR Symp. Antarct. Meteorites*, 1992, v. 5, p. 74—119.

**Koneva A.A.** Cr-V oxides in metamorphic rocks, Lake Baikal, Russia // *N. Jb. Miner. Mh.*, 2002, v. 12, p. 541—550.

**Kouvo O., Vuorelainen Y.** Eskolaite, a new chromium mineral // *Amer. Miner.*, 1958, v. 43, p. 1098—1106.

**Liu D., Lin M.** Discovery of some vanadium and nickel minerals from anthraxolite and discussion of their origin // *Scientia Sinica, Series B*, 1984, v. 27, № 11, p. 1197—1202.

**Liu Y., Ma C., Beckett J., Flannery D., Allwood A.** Metamorphism on Mars: a view from eskolaite-bearing chromite-magnetites in Northwest Africa (NWA) 7533 // 47th Lunar Planet. Sci. Conf., 2016, Abst. № 1127.

**Logvinova A.M., Wirth R., Sobolev N.V., Seryotkin Y.V., Yefimova E.S., Floss C., Taylor L.A.** Eskolaite associated with diamond from the Udachnaya kimberlite pipe, Yakutia, Russia // *Amer. Miner.*, 2008, v. 93, № 4, p. 685—690.

**Long J.V.P.** Karelianite, a new vanadium mineral // *Amer. Miner.*, 1963, v. 48, p. 33—41.

**Ma C., Beckett J.R., Rossman G.R.** Murchisite,  $Cr_3S_6$ , a new mineral from the Murchison meteorite // *Amer. Miner.*, 2011, v. 96, p. 1905—1908.

**Milton C., Appleman D.E., Appleman M.H., Chao E.C.T., Cuttitta F., Dinnin J.I., Dwornik E.J., Ingram B.L., Rose H.J. Jr.** Merumite, a complex assemblage of chromium minerals from Guyana. *U.S. Geol. Surv. Prof. Pap.* 887, 1976, 29 p.

**Murakami Y., Sawata A., Tsuru Y., Akiyama K.** Metastable phase relation and phase equilibria in the  $Cr_2O_3$ — $Fe_2O_3$  system // *J. Mater. Sci.*, 2003, v. 38, p. 2723 — 2725.

**Musić S., Popović S., Ristić M.** Chemical and structural properties of the system  $Fe_2O_3$ — $Cr_2O_3$  // *J. Mater. Sci.*, 1993, v. 28, № 3, p. 632—638.

**Musić S., Lenglet M., Popović S., Hannover B., Czakó-Nagy I., Ristić M., Balzar D., Gashi F.** Formation and characterization of the solid solutions  $(Cr_xFe_{1-x})_2O_3$ ,  $0 \leq x \leq 1$  // *J. Mater. Sci.*, 1996, v. 31, № 15, p. 4067—4076.

**Nickel E.H., Grey I.E.** A vanadium-rich mineral assemblage associated with the gold telluride ores at Kalgoorlie // *Proc. XIII Gen. Meeting, Varna, Bulgaria. Int. Miner. Assoc.*, 1982, p. 1—16.

**Oppenheim M.J., Brück P.M., Elsdon R., Syngé F.M., Weaver A., Warren W.P.** Eskolaite,  $Cr_2O_3$ , from County Wicklow, Ireland // *Miner. Mag.*, 1977, v. 41, p. 402—403.

**Orlandi P., Checchi F.** The Buca della Vena Mine, Tuscany, Italy // *Miner. Record*, 1986, v. 17, № 4, p. 261—268.

**Oyama T., Iimura Y., Takeuchi K.** Vapor-phase synthesis of fine particles of Cr-V double oxide using a pulsed laser // *J. Mater. Sci. Lett.*, 1998, v. 17, № 20, p. 1751—1754.

**Oyama T., Iimura Y., Takeuchi K., Ishii T.** Synthesis of  $(Cr_xV_{1-x})_2O_3$  fine particles by a laser-induced vapor-phase reaction and their crystal structure // *J. Mater. Sci.*, 1999, v. 34, № 3, p. 439—444.

**Pan Y., Fleet M.E.** Mineral chemistry and geochemistry of vanadian silicates in the Hemlo gold deposit, Ontario, Canada // *Contr. Miner. Petrol.*, 1992, v. 109, № 4, p. 511—525.

**Prinz M., Weisberg M.K., Nehru C.E.** LEW 88774: a new type of Cr-rich ureilite // 25th Lunar Planet. Sci. Conf., 1994, p. 1107—1108.

**Ramdohr P.** Some observations in meteoritic microscopy as a suggestion for further research // *Chem. Erde*, 1977, v. 36, № 4, p. 263—286.

**Reid A.F., Sabine T.M., Wheeler D.A.** Neutron diffraction and other studies of magnetic ordering in phases based on  $Cr_2O_3$ ,  $V_2O_3$  and  $Ti_2O_3$  // *J. Solid State Chem.*, 1972, v. 4, (3), p. 400—409.

**Roy D.M., Barks R.E.** Subsolvus phase equilibrium in  $Al_2O_3$ — $Cr_2O_3$  // *Nature. Phys. Sci.*, 1972, v. 235, p. 118—119.

**Ruan L.-J., Cui W.-Q.** Mössbauer study of iron in  $V_2O_3$ -based PTC ceramics // *J. Mater. Sci. Lett.*, 1997, v. 16, № 14, p. 1231—1232.

**Saint-Martin J.** Geological study and evaluation of the Mounana uranium deposit, Republic of Gabon // *Trav. Lab. Sci. Terre. Saint-Jerome, Marseille, Ser. B.*, 1977, № 5, p. 1—78.

**Schulze D.J., Flemming R.L., Shepherd P.H.M., Helmstaedt H.** Mantle-derived guyanaite in a Cr-omphacite xenolith from Moses Rock diatreme, Utah // *Amer. Miner.*, 2014, v. 99, № 7, p. 1277—1283.

- Secco L., Nestola F., Dal Negro A., Reznitsky L.Z.** Crystal-chemical study of *R3c* natural oxides along the eskolaite—karelianite—hematite ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ — $\text{V}_2\text{O}_3$ — $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) join // *Miner. Mag.*, 2008, v. 72, № 3, p. 785—792.
- Sorescu M., Xu T., Wade C., Burnett J.D., Aitken J.A.** Synthesis and properties of  $\text{V}_2\text{O}_3$ — $\text{Fe}_2\text{O}_3$  magnetic ceramic nanostructures // *Ceram. Int.*, 2013, v. 39, № 7, p. 8441—8451.
- Spry P.G., Scherbarth N.L.** The gold—vanadium—tellurium association at the Tuvatu gold—silver prospect, Fiji: conditions of ore deposition // *Miner. Petrol.*, 2006, v. 87, № 3—4, p. 171—186.
- Vredevoogd J.J., Forbes W.C.** The system diopside—ureyite at 20 kbar // *Contr. Miner. Petrol.*, 1975, v. 52, № 2, p. 147—156.
- Xu Z., Luo J., Chuang K.T.**  $\text{V}_2\text{O}_3$  anode catalyst for solid oxide fuel cell using  $\text{H}_2\text{S}$ -containing hydrogen // *ECS Transactions*, 2008, v. 11, № 20, 1—17.
- Yang J., Meng F., Xu X., Robinson P.T., Dilek Y., Makeyev A.B., Wirth R., Wiedenbeck M., Cliff J.** Diamonds, native elements and metal alloys from chromitites of the Ray-Iz ophiolite of the Polar Urals // *Gondwana Res.*, 2015, v. 27, № 2, p. 459—485.
- Yoder H.S., Kullerud G.** Kosmochlor and the chromite-plagioclase association // *Carnegie. Inst. Wash. Yearbook* 69, 1971, p. 155—157.
- Zhang R., Du C., Wang Z., Liu Y., Zai F., Zu Z.** The discovery of eskolaite in Dukou, Sichuan // *Geol. Rev.*, 1987, v. 33, № 4, p. 367—371.

*Рекомендована к печати 22 мая 2019 г.  
О.П. Полянским*

*Поступила в редакцию  
6 марта 2019 г.*