

УДК 549.621.5

doi: 10.55959/MSU0579-9406-4-2025-64-2-94-105

НОВЫЕ ДАННЫЕ О МИНЕРАЛАХ ГРУППЫ ГЕЛЬВИНА: ИЗОМОРФНЫЕ ЗАМЕЩЕНИЯ, ФОРМА НАХОЖДЕНИЯ СЕРЫ, КР-СПЕКТРОСКОПИЯ

Мария Олеговна Булах¹, Игорь Викторович Пеков²,
Василий Дмитриевич Щербаков³, Марина Федоровна Вигасина⁴,
Андрей Олегович Карпов⁵, Никита Владимирович Чуканов⁶

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; bulahmo@my.msu.ru

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; igorpekov@mail.ru

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; vsh@geol.msu.ru

⁴ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; vigasina55@mail.ru

⁵ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова; Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Москва, Россия; karpovao@my.msu.ru

⁶ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва; ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия; chukanov@icp.ac.ru

Аннотация. Изучено 102 образца гельвина, даналита и гентгельвина из 35 объектов разных генетических типов, а также два кристалла синтетических аналогов гельвина и даналита. Показано, что данные бериллосиликаты (в отличие от структурно близких алюмосиликатов группы содалита) содержат серу главным образом в форме простого аниона S^{2-} и в незначительном количестве — в форме анион-радикала $S_2^{\bullet-}$. Рассмотрена природа примесных Са и Al для этих минералов. Предполагается, что изоморфизм с участием Al реализуется по схеме: $2Si^{4+} + S^{2-} \rightarrow 2Al^{3+} + \square^0$. Примесь Са связана преимущественно с вростками кальцита, флюорита и кальциевых гранатов.

Ключевые слова: гельвин, даналит, гентгельвин, бериллосиликаты, КР-спектр, полисульфидные группы, изоморфизм

Для цитирования: Булах М.О., Пеков И.В., Щербаков В.Д., Вигасина М.Ф., Карпов А.О., Чуканов Н.В. Новые данные о минералах группы гельвина: изоморфные замещения, форма нахождения серы, КР-спектроскопия // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2025. № 2. С. 94–105.

NEW DATA ON HELVINE-GROUP MINERALS: ISOMORPHOUS SUBSTITUTIONS, THE FORM OF SULFUR, RAMAN SPECTROSCOPY

Maria O. Bulakh¹, Igor V. Pekov², Vasily D. Shcherbakov³, Marina F. Vigasina⁴,
Andrey O. Karpov⁵, Nikita V. Chukanov⁶

¹ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; bulahmo@my.msu.ru

² Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; igorpekov@mail.ru

³ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; vsh@geol.msu.ru

⁴ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; vigasina55@mail.ru

⁵ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; Fersman Mineralogical Museum of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia; karpovao@my.msu.ru

⁶ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, Chernogolovka, Russia; chukanov@icp.ac.ru

Abstract. 102 samples of helvine, danalite and genthelvite from 35 objects of different genetic types, as well as two crystals of synthetic analogues of helvine and danalite, were studied. It is shown that these beryllosilicates (unlike structurally similar aluminosilicates of the sodalite-group) contain sulfur mainly in the form of S^{2-} and in a subordinate amount in the form of the $S_2^{\bullet-}$ radical anion. The nature of the Ca and Al impurities for these minerals is considered. It is assumed that the isomorphism involving Al is realized according to the scheme: $2Si^{4+} + S^{2-} \rightarrow 2Al^{3+} + \square^0$. The Ca impurity is mainly associated with calcite, fluorite and calcium garnet growths.

Keywords: helvine, danalite, genthelvite, beryllosilicates, Raman spectrum, polysulfide groups, isomorphism

For citation: Bulakh M.O., Pekov I.V., Shcherbakov V.D., Vigasina M.F., Karpov A.O., Chukanov N.V. New data on helvine-group minerals: Isomorphous substitutions, the form of sulfur, Raman spectroscopy. *Moscow University Geol. Bull.* 2025; 2: 94–105. (In Russ.).

Введение. Группа гельвина включает три структурных кубических (пр. гр. $P-43n$) бериллосиликата с общей формулой $M_8[Be_6Si_6O_{24}]S_2$ ($Z=1$), где видообразующие $M=Mn^{2+}$ (гельвин), Fe^{2+} (даналит) или Zn (гентгельвин) [Hassan, Grundy, 1985]. Они образуют между собой протяженную изоморфную систему [Минералы, 2003]. Эти минералы имеют содалитоподобную структуру, основу которой составляет каркас из связанных вершинами и регулярно чередующихся тетраэдров $[SiO_4]$ и $[BeO_4]$, образующих четырехчленные кольца в проекции каждой грани элементарной ячейки и шестичленные кольца (в форме «сферического треугольника») — в плоскостях, перпендикулярных диагоналям элементарной ячейки. Катионы M , расположенные в полостях этого каркаса, центрируют тригональные пирамиды, основания которых с атомами O по углам вписаны в «сферические треугольники», а в четвертой вершине размещается дополнительный сульфидный анион, связывающий вместе четыре пирамиды [Hassan, Grundy, 1985].

Минералы группы гельвина достаточно широко распространены в природе. Их находки известны в щелочных гранитах и нефелиновых сиенитах [Зубков и др., 1976; Finch, 1990], наиболее же типичны они для дифференциатов кислых и средних магматических пород разной щелочности [Минералы, 2003]. В редкометальных гранитных пегматитах члены группы гельвина образуются преимущественно за счет берилла в ходе пневматолито-гидротермальной переработки более ранних пегматитовых ассоциаций [Зубков и др., 1976]. Весьма типичны эти минералы для метасоматитов грейзеновой формации, в том числе для специфических грейзеновых ассоциаций, развитых по породам с низкими концентрациями SiO_2 и Al_2O_3 — известнякам, доломитам, скарнам, серпентинитам. К особому типу таковых относят и своеобразные гельвинсодержащие берtrandит-фенакит-флюоритовые метасоматиты, развивающиеся в условиях повышенной щелочности, представленные, например, в Ермаковском месторождении (Забайкалье) [Куприянова и др., 2009; Куприянова, Шпанов, 2011; Дамдинова и др., 2018]. Появление минералов группы гельвина в скарнах также связывают с пневматолито-гидротермальными процессами преобразования первичных скарновых ассоциаций [Косалс, 1961]. Промышленно-значимые скопления цинкового члена группы — гентгельвина — приурочены к щелочным микроклин-альбитовым апогранитным метасоматитам, с которыми связано, например, Пержанское месторождение бериллия в Житомирской области (Украина) [Галецкий, 1971]. Гельвин нередко отмечается в гидротермальных жилах полиметаллических и $Au-Ag$ месторождений в ассоциациях с другими минералами Mn [Зубков и др., 1976].

За длительный период исследований минералов данной группы было опубликовано немало работ, посвященных кристаллохимии, генезису и типо-

морфизму этих бериллосиликатов [Glass et al., 1944; Галецкий и др., 1970; Галецкий, 1971; Зубков и др., 1976; Dunn, 1976; Larsen, 1988; Фурсенко, 1989; Finch, 1990; Perez et al., 1990; Ragu, 1994; Zito, Hanson, 2017; Паутов и др., 2020; Raade, 2020; Liu et al., 2022]. Предполагается, что между Mn , Fe и Zn в системе гельвин-даналит-гентгельвин реализуется полный изоморфизм [Минералы, 2003], хотя до сих пор в природе не выявлены близкий по составу к конечному члену даналит и маложелезистые (с содержанием менее 2,5 мас. % FeO) члены ряда гельвин-гентгельвин в диапазоне составов $Hel_{90}Gen_{10}$ – $Hel_{10}Gen_{90}$ (Hel — компонент $Mn_8[Be_6Si_6O_{24}]S_2$, Gen — $Zn_8[Be_6Si_6O_{24}]S_2$).

Как показано в работах [Беус, 1960; Зубков и др., 1976; Фурсенко, 1989], соотношения M -катионов в минералах группы гельвина служат индикаторами условий кристаллизации этих бериллосиликатов — кислотности/основности среды, фугитивности кислорода и сульфидной серы.

Интерес к продолжению кристаллохимических исследований этих минералов сегодня вызван пересмотром представлений о формах нахождения серы в природных содалитоподобных алюмосиликатах, к которым представители группы гельвина структурно очень близки. До 1980-х годов считалось, что в минералах группы содалита, в частности, в лазурите, тугтупите и S -содержащем содалите (гакманите), сульфидная сера находится в форме простого аниона S^{2-} [Hassib et al., 1977; Hassan et al., 1985; Pizani et al., 1985], однако последующие исследования показали, что в этих минералах возможно присутствие и других S -содержащих групп, включая анион-радикалы $S_2^{\cdot-}$ и $S_3^{\cdot-}$, которые являются центрами люминесценции и центрами синей окраски соответственно. Недавнее детальное исследование этих минералов (а также близких к ним по структуре членов группы канкринита) с привлечением комплекса спектроскопических методов [Chukanov et al., 2020, 2022a, 2022b, 2022в; Sapozhnikov et al., 2021, 2023; Farsang et al., 2023; Пеков и др., 2024] показало, что для них характерно широкое разнообразие S -содержащих анионов, анион-радикалов и нейтральных молекул, в том числе HS^- , S_5^{2-} , $S_2^{\cdot-}$, $S_3^{\cdot-}$, $S_4^{\cdot-}$, S_4^0 , S_6^0 , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} и COS . В то же время, анион S^{2-} в этих фельдшпатоидах, как оказалось, отсутствует или играет незначительную роль. В свете этих данных особую актуальность получил вопрос о формах серы в минералах группы гельвина.

Еще один малоразработанный аспект минералогии системы гельвин-даналит-гентгельвин — природа примесных Al и Ca . Данные компоненты нередко фиксируются в анализах этих бериллосиликатов в значимых количествах [Зубков и др., 1976; Finch, 1990; Ragu, 1994; Минералы, 2003], однако неясно, являются ли они структурными примесями или относятся к включениям других минералов.

Краткая характеристика изученного материала. В настоящей работе приведены результаты изучения 104 образцов минералов группы гельвина из собра-

Таблица 1

Генетические типы проявлений минералов группы гельвина, представляющие их местонахождения, и характерные для них минеральные ассоциации

Генетический тип	Месторождение / проявление	Минеральная ассоциация
Гранитные пегматиты	Ильменские горы (Южный Урал); Ров-гора и хребет Серповидный (Кейвы, Кольский п-ов); Новый Дурулгуй и Луковское м-ние, Завитинский рудный узел (Забайкалье); Тастыг (Тыва); Кент (Казахстан); Ушань (Фуцзянь, Китай); Ранчо Оазис (Калифорния, США); Сьерро-Бланко (Кордова, Аргентина)	Кварц, микроклин (в т.ч. амазонит), альбит, мусковит, аннит, Li слюды, берилл, фенакит, топаз, спессартин, шерл, эльбаит, сподумен, касситерит, колумбит, монацит
Щелочные апогранитные метасоматиты	Пержанское м-ние (Житомирская область, Украина)	Альбит, микроклин, мусковит, циркон, флюорит, криолит, галенит
Альбититы	Ильгир (Прибайкалье)	Альбит, кварц, аннит, касситерит, флюорит
Грейзены	Восточный Коунрад и Кара-Оба (Казахстан); Куу (Казахстан); Ван-фын-Шань (Гуандун, Китай); Яогансянь (Хунань, Китай)	Кварц, мусковит, циннвальдит, топаз, берилл, берtrandит, фенакит, флюорит, криолит, касситерит, шеелит, ферберит, гюбнерит, гематит, молибденит, халькопирит, арсенопирит, пирит, сфалерит, галенит
Скарны и апоскарновые грейзены	Питкяранта (Южная Карелия); Шерегеш (Горная Шория); Белорецкое (Горный Алтай); верховья реки Учур (Хабаровский край); м-ние Трудовое и сай Музейный (хребет Иныльчек, Кыргызстан); Хортеколлен (Норвегия); Шварценберг и Брайтенбрунн (Саксония, Германия); Лос-Гуиндос (Кордова, Аргентина); Хуанган (Внутренняя Монголия, Китай)	Гранаты ряда андрадит-гроссуляр, диопсид, везувиан, эпидот, флогопит, аннит, клинохлор, фенакит, флюорит, кальцит, магнетит, гематит, касситерит, шеелит, сфалерит, галенит, арсенопирит
Берtrandит-фенакит-флюоритовые метасоматиты	Ермаковское м-ние (Забайкалье); Каражал (Казахстан)	Флюорит, кальцит, кварц, полевые шпаты, флогопит, пирит, берtrandит, фенакит, бавенит, лейкофан
Гидротермальные сульфидные месторождения	Дукат (Магаданская область); Алмалык (Узбекистан); Кавник (Румыния); Хвалетице (Богемия, Чехия)	Кварц, родохрозит, родонит, неотокит, пирит, сфалерит, галенит, халькопирит

ния Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН и из коллекций авторов И.В. Пекова и А.О. Карпова. Исследованный материал охватывает 35 бериллиевых месторождений и проявлений, представляющих главные генетические типы гельвиновой минерализации (табл. 1). Кроме того, изучены два синтетических образца — аналоги даналита и гельвина, полученные в лаборатории Д.А. Фурсенко [Фурсенко, 1989].

В природных образцах все три минерала представлены кристаллами типичного для них тетраэдрического габитуса или зернами неправильной формы величиной от 0,1 мм до 7 см; встречаются массивные агрегаты и секущие породу прожилки. Гельвин, как правило, желтый разных оттенков, иногда желто-зеленый или рыжевато-коричневый, даналит темно-красный или красно-коричневый. Цвет гентгельвина варьирует от кремово-коричневого и розового до густо-красного; образец из Сьерро-Бланко (Аргентина) отличается ярко-голубой окраской. Оба синтетических кристалла имеют ромбододекаэдрический габитус и окрашены в темно-коричнево-красный цвет; размеры этих кристаллов — 1,5 см и 4 см.

Методы исследования. Данные по химическому составу минералов группы гельвина получены ме-

тодом электронно-зондового микроанализа в Лаборатории локальных методов исследования вещества Геологического факультета МГУ с помощью сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-IT500, оснащенного энергодисперсионным спектрометром X-MAX^N (Oxford Instruments) с площадью кристалла 50 мм²; на нем же выполнено электронно-микроскопическое исследование образцов. Анализы проводились при ускоряющем напряжении 20 кВ и силе тока зонда 0,7 нА; диаметр зонда около 3 мкм. Использовались следующие стандарты: Si, Ca, Mg — диопсид, Mn, Fe, Zn — чистые металлы, Al — Al₂O₃, S — FeS₂. Содержания прочих элементов с атомными номерами > 6 оказалось ниже порога обнаружения электронно-зондовым методом. Количество Be не определялось, а было рассчитано исходя из предположения о равенстве атомных количеств Si и Be.

Выбор способа расчета формул для минералов группы гельвина представляет некоторую сложность в связи с тем, что: 1) расчетное содержание Be может отличаться от фактического; 2) не вполне понятно, входят ли примесные компоненты в структуру, а если входят — то в какую позицию; 3) нельзя исключить нахождение части Zn или Mn в тетраэдрической позиции. В данной работе приводятся эмпирические формулы, рассчитанные двумя

альтернативными способами: 1) на сумму катионов M (без учета Al), равную 8, и 2) на сумму зарядов, равную 52 (т.е. $Z=1$).

КР-спектры (рамановские спектры) получены на произвольно ориентированных кристаллах с помощью спектрометра EnSpectr R532 (Россия) с зеленым лазером (длина волны 532 нм), установленным на кафедре минералогии Геологического факультета МГУ. Регистрация спектров осуществлялась в диапазоне $150\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ при спектральном разрешении 6 см^{-1} в режиме накопления сигнала в течение 2 с при усреднении по $150\text{--}200$ экспозициям. Мощность луча лазера на выходе составляла 15 мВт, диаметр лазерного пятна на поверхности образца — около 10 мкм.

Результаты исследования. Химический состав.

Представительные выборки химических анализов гельвина, даналита и гентгельвина, отражающие вариации состава этих минералов, приведены в табл. 2, 3 и 4 соответственно, а соотношения Mn , Fe и Zn в образцах из объектов разных генетических типов показаны на рис. 1.

Образцы из гранитных пегматитов, скарнов и апоскарновых грейзенов представлены всеми тремя членами системы с широкими вариациями соотношений главных M -катионов. В щелочных апогранитных метасоматитах Пержанского месторождения (Житомирская обл., Украина) отмечены железистый гентгельвин и промежуточный член ряда даналит-гентгельвин, а в альбититах проявления Ильгир (Прибайкалье) развит богатый Mn и Zn даналит. Образцы из природных объектов прочих типов — грейзенов по алюмосиликатным породам, фенакит-берtrandит-флюоритовых метасоматитов и гидротермальных жил — относятся исключительно к гельвину. Эти данные хорошо согласуются с литературными сведениями о распространенности разных членов группы гельвина в тех или иных обстановках (см. выше).

Примесный Al в значимом количестве зафиксирован в ряде образцов всех трех членов системы, происходящих из гранитных пегматитов, скарнов, грейзенов и гидротермалитов, а также в синтетическом аналоге даналита. Из природных представителей системы наиболее богат глиноземом оказался гельвин из грейзенов месторождения Кара-Оба (Казахстан) — максимальная концентрация Al в нем составляет 0,22 атома на формулу (далее — а.ф.) = 1 мас. % Al_2O_3 (табл. 2, ан. 4). В синтетическом даналите содержание Al достигает 0,33 а.ф. = 1,5 мас. % Al_2O_3 (табл. 3, ан. 4). Стоит отметить, что в образцах с примесью Al использованными методами не выявлены сколь-нибудь существенные фазовые неоднородности, которые могли бы повлиять на корректность анализов. Иначе обстоит дело с примесным Ca . В образцах из нескольких скарновых объектов электронно-зондовым анализом зафиксировано до 2,3 мас. % CaO , но распределение этого компонента имеет очень неравномерный характер: Ca концентрируется в многочисленных

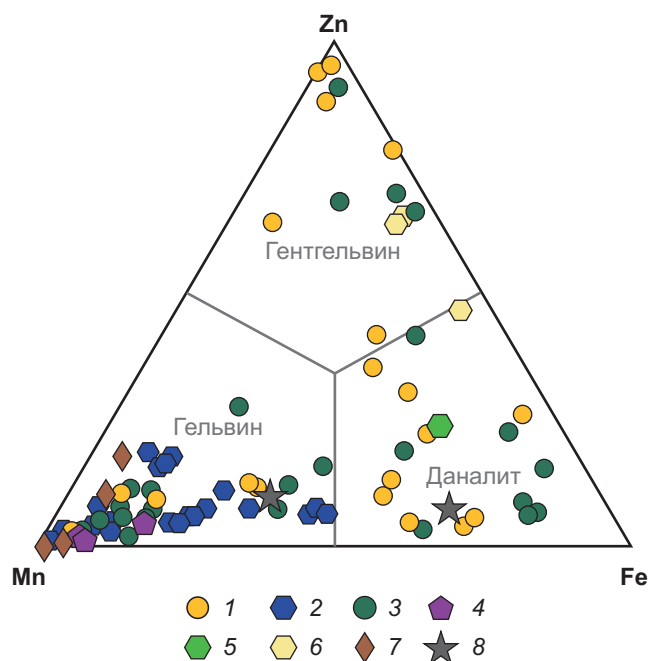


Рис. 1. Соотношения Mn , Fe и Zn в минералах системы гельвин-даналит-гентгельвин из разных объектов: 1 — гранитные пегматиты, 2 — грейзены, 3 — скарны и апоскарновые грейзены, 4 — берtrandит-фенакит-флюоритовые метасоматиты, 5 — альбититы, 6 — щелочные апогранитные метасоматиты, 7 — гидротермалиты, 8 — синтетические образцы

неравномерно распределенных включениях, часто размером первые микроны, представленных в разных образцах, по-видимому, кальцитом, флюоритом и гранатами ряда андрадит-гроссуляр.

Из прочих примесей в изученных образцах зафиксирован только Mg в количестве до 0,08 а.ф. = 0,3 мас. % MgO ; он присутствует как в природных представителях группы гельвина из грейзенизированных скарнов и гранитных пегматитов, так и в синтетическом аналоге даналита.

Рамановская (КР) спектроскопия. Прежде чем перейти к результатам КР-спектроскопических исследований, отметим, что вопросы рамановской спектроскопии минералов группы гельвина, как и вообще бериллосиликатов, в литературе практически не освещены. Опубликованные КР-спектры даналита, гельвина и гентгельвина удалось найти лишь в двух статьях [Czaja et al., 2021; Liu et al., 2022] и в базе данных RRUFF (RRUFF project. Database of Raman spectroscopy, X-ray diffraction and chemistry of minerals; <https://rruff.info/>). Интерпретацию полученных рамановских спектров (табл. 5) мы приводим на основании общепринятого отнесения полос в КР-спектрах содалитоподобных алюмосиликатов [Hettmann et al., 2012; Пеков и др., 2024] с учетом интерпретации спектров инфракрасного поглощения бериллосиликатов [Плюснина, 1963].

КР-спектры, полученные для выборки образцов гельвина, даналита и гентгельвина разного состава (табл. 5, рис. 2), близки между собой и хорошо соотносятся с КР-спектрами из базы данных RRUFF

Таблица 2

Химический состав гальвина

№ п/п	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
№ обр.	49756	50707	Tac22-02	75607	84381	58432	97224	63630	61405	61406	24261	72560	62170	95130
	мас. %													
FeO	0,41	0,95	2,05	5,70	5,76	7,58	11,36	4,68	6,93	13,56	17,90	18,91	23,48	20,65
MnO	50,19	49,43	47,78	44,50	43,85	38,32	36,85	36,88	36,35	32,31	28,76	28,39	23,71	21,82
ZnO	0,56	1,76	1,72	1,33	1,44	5,75	3,39	10,74	8,74	6,06	5,55	4,27	3,72	9,00
MgO	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0,12	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0,22	н.п.о.	н.п.о.
CaO	0,07	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0,10	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
Al ₂ O ₃	0,49	0,45	0,28	1,02	0,70	0,15	0,13	0,38	н.п.о.	н.п.о.	0,11	н.п.о.	0,25	н.п.о.
SiO ₂	32,63	32,35	32,48	31,90	32,33	32,33	32,09	32,13	31,88	32,24	32,18	32,39	31,90	32,50
BeO*	13,57	13,47	13,52	13,28	13,46	13,46	13,36	13,38	13,27	13,42	13,39	13,48	13,28	13,53
S	5,64	5,68	5,81	5,33	5,52	5,74	5,72	5,49	5,60	5,71	5,77	5,76	5,66	5,72
–O=S	2,82	2,83	2,90	2,66	2,75	2,86	2,85	2,74	2,79	2,85	2,88	2,87	2,82	2,86
Сумма	100,74	101,26	100,74	100,40	100,31	100,47	100,05	101,16	99,98	100,45	100,78	100,55	99,18	100,36
	Формула в расчете на Fe+Mn+Zn+Mg=8													
Fe	0,06	0,14	0,32	0,88	0,90	1,18	1,76	0,72	1,08	2,10	2,76	2,92	3,70	3,26
Mn	7,86	7,62	7,45	6,94	6,91	6,03	5,78	5,78	5,72	5,07	4,49	4,44	3,78	3,49
Zn	0,08	0,24	0,23	0,18	0,20	0,79	0,46	1,47	1,20	0,83	0,75	0,58	0,52	1,25
Mg								0,03				0,06		
Al	0,13	0,10	0,06	0,22	0,15	0,03	0,03	0,08			0,02		0,06	
Si	6,03	5,89	5,98	5,87	6,01	6,01	5,94	5,94	5,93	5,97	5,93	5,98	6,01	6,13
Be*	6,03	5,89	5,98	5,87	6,01	6,01	5,94	5,94	5,93	5,97	5,93	5,98	6,01	6,13
S	1,95	1,94	2,00	1,84	1,92	2,00	1,98	1,90	1,95	1,98	1,99	1,99	2,00	2,02
O**	24,30	23,87	24,03	24,12	24,34	24,08	23,84	24,05	23,83	23,94	23,83	23,94	24,11	24,38
Σ(Si,Al,Be)	12,19	11,88	12,02	11,96	12,17	12,05	11,91	11,96	11,86	11,94	11,88	11,96	12,08	12,26
	Формула в расчете на сумму зарядов, равную 52													
Fe	0,06	0,15	0,32	0,88	0,89	1,17	1,77	0,73	1,09	2,11	2,78	2,93	3,68	3,21
Mn	7,78	7,68	7,44	6,95	6,84	6,01	5,81	5,79	5,77	5,09	4,52	4,45	3,77	3,43
Zn	0,08	0,24	0,23	0,18	0,20	0,79	0,47	1,47	1,21	0,83	0,76	0,58	0,52	1,23
Mg								0,03				0,06		
Σ(Fe,Mn, Zn,Mg)	7,92	8,06	7,99	8,01	7,92	7,98	8,05	8,01	8,07	8,03	8,08	8,02	7,97	7,87
Al	0,13	0,10	0,06	0,22	0,15	0,03	0,03	0,08			0,02		0,06	
Si	5,96	5,93	5,97	5,88	5,95	5,99	5,97	5,95	5,98	5,99	5,97	5,99	5,98	6,04
Be*	5,96	5,93	5,97	5,88	5,95	5,99	5,97	5,95	5,98	5,99	5,97	5,99	5,98	6,04
Σ(Si,Al,Be)	12,05	11,96	12,00	11,98	12,05	12,02	11,97	11,99	11,96	11,98	11,96	11,98	12,02	12,08
Σкат.	19,97	20,02	19,99	19,99	19,97	20,00	20,02	20,00	20,03	20,01	20,04	20,00	19,99	19,95
S	1,96	1,95	2,00	1,84	1,90	1,99	1,99	1,91	1,97	1,99	2,01	2,00	1,99	1,99

Примечания. 1 — Кавник, Румыния, 2 — Восточный Коунрад, Казахстан, 3 — Тастыг, Сангилен, Тыва, 4, 5, 7– Кара-Оба, Карагандинская область, Казахстан, 6 — Каражал, Казахстан, 8–10 — Куу, Бетпак-Дала, Казахстан, 11 — Ильмены, Южный Урал, 12 — Люпикко, Питкяранта, Южная Карелия, 13 — Ван-фын-Шань, Гуандун, Китай, 14 — Хуангань, Чифэн, Внутренняя Монголия, Китай; н.п.о. здесь и далее — содержание компонента ниже предела обнаружения.

Таблица 3

Химический состав даналита

№ п/п	1	2	3	4	5	6	7	8
№ обр.	ST3211	56802	68440	10656	55990	59176	64207	69027
	мас. %							
FeO	40,92	36,29	34,75	33,32	32,54	31,24	27,67	21,82
MnO	5,88	12,42	2,71	12,72	16,90	17,55	18,49	7,45
ZnO	3,75	2,29	14,58	4,10	1,84	2,69	5,56	23,80
MgO	н.п.о.	0,22	0,17	0,15	0,15	0,30	0,17	н.п.о.
Al ₂ O ₃	н.п.о.	н.п.о.	0,19	1,47	н.п.о.	н.п.о.	0,11	н.п.о.
SiO ₂	31,98	32,13	32,07	31,86	32,80	32,45	32,05	31,41
BeO*	13,31	13,36	13,35	13,26	13,65	13,51	13,34	13,07
S	5,71	5,77	5,77	5,05	5,88	5,82	5,79	5,62
–O=S	2,85	2,88	2,88	2,52	2,93	2,90	2,89	2,80
Сумма	98,70	99,60	100,71	99,41	100,83	100,66	100,29	100,37
	Формула в расчете на Fe+Mn+Zn+Mg=8							
Fe	6,52	5,66	5,49	5,32	5,05	4,81	4,29	3,47
Mn	0,95	1,96	0,43	2,06	2,66	2,74	2,90	1,20
Zn	0,53	0,32	2,03	0,58	0,25	0,37	0,76	3,34
Mg		0,06	0,05	0,04	0,04	0,08	0,05	
Al			0,04	0,33			0,02	
Si	6,09	5,99	6,05	6,08	6,09	5,98	5,94	5,96
Be*	6,09	5,99	6,05	6,08	6,09	5,98	5,94	5,96
S	2,04	2,02	2,04	1,81	2,04	2,01	2,01	2,00
O**	24,25	23,96	24,19	24,45	24,21	23,93	23,80	23,89
Σ(Si,Al,Be)	12,18	11,98	12,14	12,49	12,18	11,96	11,90	11,92
	Формула в расчете на сумму зарядов, равную 52							
Fe	6,45	5,67	5,44	5,17	5,00	4,83	4,31	3,48
Mn	0,94	1,96	0,43	2,00	2,63	2,75	2,92	1,20
Zn	0,52	0,32	2,01	0,56	0,25	0,37	0,77	3,35
Mg		0,06	0,05	0,04	0,04	0,08	0,05	
Σ(Fe,Mn, Zn,Mg)	7,91	8,01	7,93	7,77	7,92	8,03	8,05	8,03
Al			0,04	0,33			0,02	
Si	6,03	6,00	6,00	5,91	6,03	5,99	5,97	5,99
Be*	6,03	6,00	6,00	5,91	6,03	5,99	5,97	5,99
Σ(Si,Al,Be)	12,06	12,00	12,04	12,15	12,06	11,98	11,96	11,98
Σкат.	19,97	20,01	19,97	19,92	19,98	20,01	20,01	20,01
S	2,02	2,02	2,02	1,76	2,02	2,01	2,02	2,01

Примечания. 1 — Трудовое, Центральный Тянь-Шань, Кыргызстан, 2, 5, 6, 7 — Новый Дурулгуй, Забайкалье, 3 — Люпикко, Пит-кяранта, Южная Карелия, 4 — синтетический образец, 8 — верховья реки Учур, Джугджур, Хабаровский край.

Таблица 4

Химический состав гентгельвина

№ п/п	1	2	3	4	5	6	7	8
№ обр.	81587	95228	81587	6614	ST3213	69991	69695	6602
	мас. %							
FeO	1,20	2,77	2,44	10,35	8,26	14,49	3,64	18,38
MnO	1,19	1,70	3,56	0,56	7,59	2,47	14,10	10,83
ZnO	52,51	50,24	47,78	43,45	37,81	36,35	36,31	23,89
MgO	0,13	0,13	0,18	н.п.о.	0,13	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
Al ₂ O ₃	н.п.о.	0,15	0,25	н.п.о.	0,11	н.п.о.	0,19	н.п.о.
SiO ₂	30,82	30,68	30,94	31,43	30,79	31,17	31,38	31,92
BeO*	12,83	12,77	12,88	13,08	12,82	12,98	13,06	13,28
S	5,51	5,50	5,39	5,61	5,53	5,56	5,52	5,79
–O=S	2,75	2,74	2,69	2,80	2,76	2,77	2,75	2,89
Сумма	101,44	101,20	100,73	101,68	100,28	100,25	101,45	101,20
	Формула в расчете на Fe+Mn+Zn+Mg=8							
Fe	0,20	0,45	0,40	1,67	1,33	2,36	0,58	2,92
Mn	0,20	0,28	0,59	0,09	1,24	0,41	2,29	1,74
Zn	7,57	7,23	6,95	6,24	5,39	5,23	5,13	3,34
Mg	0,04	0,04	0,05		0,03			
Al		0,03	0,06		0,04		0,04	
Si	6,02	5,98	6,10	6,11	5,94	6,08	6,01	6,05
Be*	6,02	5,98	6,10	6,11	5,94	6,08	6,01	6,05
S	2,02	2,01	1,99	2,04	2,00	2,03	1,98	2,06
O**	24,04	23,98	24,39	24,30	23,87	24,20	24,10	24,11
Σ(Si,Al,Be)	12,04	11,99	12,26	12,22	11,92	12,16	12,06	12,10
	Формула в расчете на сумму зарядов, равную 52							
Fe	0,20	0,45	0,40	1,65	1,34	2,34	0,58	2,90
Mn	0,20	0,28	0,59	0,09	1,25	0,40	2,28	1,73
Zn	7,55	7,23	6,85	6,16	5,42	5,18	5,11	3,32
Mg	0,04	0,04	0,05		0,04			
Σ(Fe,Mn, Zn,Mg)	7,99	8,00	7,89	7,90	8,05	7,92	7,97	7,95
Al		0,03	0,06		0,04		0,04	
Si	6,00	5,98	6,01	6,04	5,97	6,02	5,99	6,02
Be*	6,00	5,98	6,01	6,04	5,97	6,02	5,99	6,02
Σ(Si,Al,Be)	12,00	11,99	12,08	12,08	11,98	12,04	12,02	12,04
Σкат.	19,99	19,99	19,97	19,98	20,03	19,96	19,99	19,99
S	2,01	2,01	1,96	2,02	2,01	2,01	1,97	2,04

Примечания. 1, 3 — Сьерро-Бланко, Кордова, Аргентина, 2 — Хуангань, Чифэн, Внутренняя Монголия, Китай, 4 — Ров-гора, Кейвы, Кольский п-ов, 5 — Люпикко, Питкяранта, Южная Карелия; 6 — Пержанское м-ние, Житомирская область, Украина; 7 — Донгол, Кент, Казахстан, 8 — хребет Серповидный, Кейвы, Кольский п-ов.

Таблица 5

Частоты полос в КР-спектрах минералов группы гельвина с разными соотношениями гельвинового $Mn_8[Be_6Si_6O_{24}]S_2$ (Hel), даналитового $Fe_8[Be_6Si_6O_{24}]S_2$ (Dan) и гентгельвинового $Zn_8[Be_6Si_6O_{24}]S_2$ (Gen) компонентов

	Hel ₉₈ Dan ₁ Gen ₁	Hel ₉₅ Dan ₁₄ Gen ₁	Hel ₈₃ Dan ₁₂ Gen ₅	Hel ₇₆ Dan ₁₃ Gen ₁₁	Hel ₅₃ Gen ₂₇ Dan ₂₀	Hel ₅₀ Dan ₄₃ Gen ₇	Dan ₇₉ Gen ₁₅ Hel ₆	Dan ₆₇ Hel ₂₆ Gen ₇	Dan ₈₁ Hel ₁₂ Gen ₇	Dan ₄₉ Gen ₄₆ Hel ₅	Gen ₈₈ Hel ₇ Dan ₅	Gen ₉₁ Hel ₃ Dan ₆	Gen ₆₅ Dan ₃₀ Hel ₅
№ обр.	49756	71510	26522	59198	45920	74624	45919	10656	ST3212	ST3216	81587	95228	69991
Цвет	Лимонно-желтый		Ярко-желтый	Желто-коричневый		Красно-коричневый	Темно-красный			Розово-красный	Ярко-голубой	Кремово-розовый	Розово-красный
Решеточные моды и колебания кластеров [SM ₄]	238	240	239	241	240	240	240	244	242	243	246	246	244
	287 308	293 305	295	297	293sh 305	296	298	294	298	297	300 308 324sh	305 320sh	302 320sh
Деформационные колебания берилло-силикатного каркаса δ [O-Si(Be)-O]	364	367	364	364		371	360	360	360	369w	370w	370w	371w
	446	445	444	441	444	445	443	443	443	444	420	419 448	419 445
	535	533	535	538	534	537	538	542	540	533	533	534w	535w
	566	570	570	569	568	565 579	572	568	572	574	579	578	576
S ₂ [*]					615w	615w					610w	614	
Смешанные колебания берилло-силикатного каркаса	680	681	680	681	686w	682	684	678	683	692w			690w
	764w	765w	765w	771 w	767w			762w	774w	771w	773	773	762
Валентные колебания берилло-силикатного каркаса ν	897s	897s	895s	892s	889s	890s	891s	890s	891s	886s	885s	885s	887s
										909sh	911	908	908sh
	944	946	943	944	943	940	944	941	944	948	949	948	946
	1019	973w 1020	974w 1021	973w 1020	1022	974 1021	970 1024w	972w 1020w	970w 1024w	969w 1025w	1030	1029	1027

Примечания. s — интенсивная полоса, w — слабая полоса, sh — плечо.

(Helvine R060059, R060621, Genthelvit R080134, Danalite R060057) и из [Czaja et al., 2021; Liu et al., 2022]. Предварительно отметим, что в ИК-спектрах гельвина, даналита и гентгельвина отчетливо различаются полосы валентных колебаний каркаса, при которых основная часть энергии приходится на существенно ковалентную связь одного типа — Be–O или Si–O (группы полос в диапазонах 700–800 и 900–1000 см^{–1} соответственно). В КР-спектрах этих минералов наиболее интенсивная полоса наблюдается в интервале 885–900 см^{–1}; это свидетельствует о том, что соответствующая КР-активная мода вовлекает оба типа связей каркаса (Be–O и Si–O) с преобладающим вкладом связей Si–O. Главные закономерности изменения облика рамановского спектра в зависимости от соотношений Mn, Fe и Zn можно охарактеризовать следующим образом. Наиболее значимо меняется положение самой интенсивной полосы в области валентных колебаний каркаса: если у гельвина, близкого к крайнему члену серии, она находится при 897 см^{–1} (рис. 2, а; 3, а), то с ростом концентрации более тяжелых, чем Mn, катионов — Fe и особенно Zn — происходит смещение этой полосы в низкочастотную сторону в пределах 12 см^{–1}.

В КР-спектрах гентгельвина (рис. 2, ж, з; 3, б) заметно увеличивается разрыв между этой модой и полосой около 940–950 см^{–1}, а также появляется еще один пик близ 910 см^{–1}; расщепление здесь, по-видимому, связано с искажением тетраэдров каркаса. В области деформационных и смешанных колебаний [Si–O–Be и O–Si(Be)–O] с ростом доли гентгельвиновой составляющей уменьшается интенсивность полос при 360–372 см^{–1} и 680–692 см^{–1}, а их максимумы смещаются в сторону высоких частот. В целом, по КР-спектрам можно надежно различить гельвин и гентгельвин с большими долями соответствующих компонентов (рис. 3), а для промежуточных членов системы и для даналита надежно выделить специфичные черты КР-спектров весьма сложно. Следующая задача, для решения которой была использована рамановская спектроскопия — это определение форм нахождения серы. Как известно, простой анион S^{2–} не дает в КР-спектрах собственных полос, тогда как двухатомные и более сложные S-содержащие группы данный метод позволяет вполне надежно идентифицировать. Все зарегистрированные нами КР-спектры характеризуются отсутствием полос в области

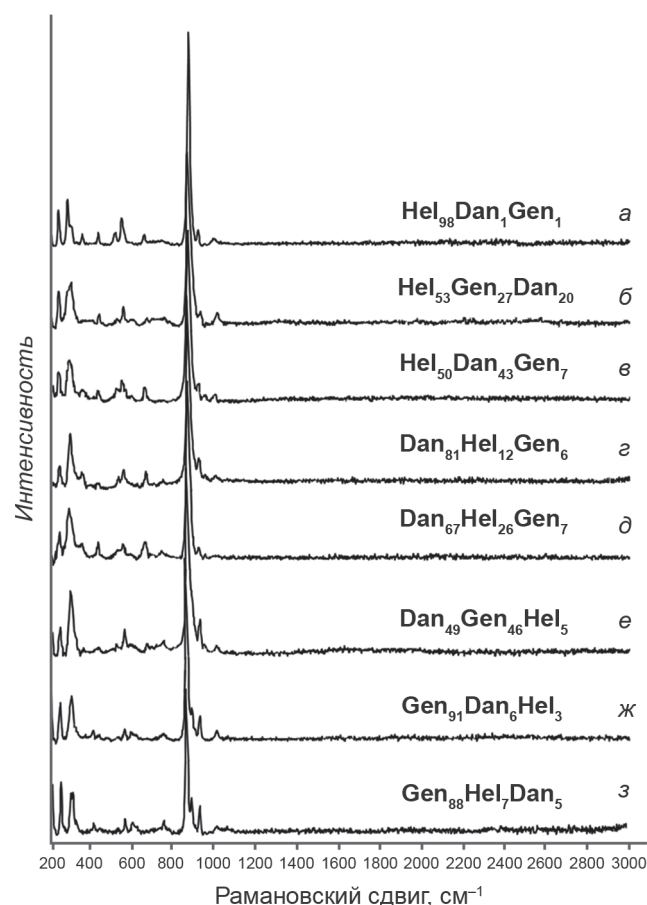


Рис. 2. КР-спектры: а — практически чистого гельвина, содержащего 0,5 мас. % Al_2O_3 (Кавник, Румыния, обр. № 49756), б — гельвина, обогащенного Fe и Zn (Питкьярнта, Южная Карелия, обр. № 45920), в — гельвина, близкого к среднему члену серии гельвин-даналит (Ван-фынь-Шань, Китай, обр. № 74624), г — даналита с небольшим содержанием Mn и Zn (Трудовое, Киргизстан, обр. № ST3212), д — обогащенного Mn синтетического аналога даналита, содержащего 1,5 мас. % Al_2O_3 (обр. № 10656), е — даналита, близкого к среднему члену серии даналит-гентгельвин (Пержанское, Украина, обр. № ST3216), ж — гентгельвина с малым содержанием Mn и Fe (Хуанган, Китай, обр. № 95228), з — голубого гентгельвина с малым содержанием Mn и Fe (Сьерро-Бланко, Аргентина, обр. № 81587). Hel — гельвиновый компонент, Dan — даналитовый компонент, Gen — гентгельвиновый компонент

волновых чисел выше 1030 см^{-1} , из чего можно заключить, что в изученных образцах нет аниона HS^- и анион-радикала $\text{S}_3^{\bullet-}$ в значимых количествах: для первого типична полоса валентных колебаний около $2550\text{--}2580\text{ см}^{-1}$, а для второго — серия интенсивных обертонов в диапазоне $1080\text{--}3800\text{ см}^{-1}$ [Chukanov et al., 2020; Farsang et al., 2023]. Волновые числа основной моды симметричных валентных колебаний $\text{S}_3^{\bullet-}$, по данным тех же публикаций, лежат в интервале $540\text{--}570\text{ см}^{-1}$, где во всех наших КР-спектрах есть полосы; однако этот анион-радикал является синим хромофором [Chukanov et al., 2020; Sapozhnikov et al., 2021], а в окраске обсуждаемых минералов явственная синяя компонента очень редка. В КР-спектре единственного из нашей выборки ярко-голубого образца (рис. 2, з) — гентгельвина из

Сьерро-Бланко (Аргентина) — полосы в указанном интервале даже менее интенсивны, чем в спектрах желтых минералов.

Желтым хромофором в минералах группы содалита выступает анион-радикал $\text{S}_2^{\bullet-}$. Его валентным симметричным колебаниям ν_1 связей S–S соответствуют частоты в области $580\text{--}610\text{ см}^{-1}$ [Chukanov et al., 2022a; Farsang et al., 2023; Пеков и др., 2024]. В полученных рамановских спектрах минералов группы гельвина иногда проявляется слабая полоса $610\text{--}615\text{ см}^{-1}$, которую формально можно отнести к колебаниям $\text{S}_2^{\bullet-}$, если предположить, что увеличение частоты обусловлено нахождением данной группы в достаточно стесненных условиях внутри полостей бериллосиликатного каркаса. Заметим, однако, что никакой корреляции между интенсивностью этой полосы и окраской минерала в нашем случае не отмечается (еще один важный момент — с количеством примесного Al прямой связи здесь тоже нет). Возможно, это связано с тем, что анион-радикал $\text{S}_2^{\bullet-}$ — довольно слабый желтый хромофор, и на фоне темного цвета этих минералов его вклад незаметен. Известно также, что присутствие этого анион-радикала в фельдшпатоидах обычно вызывает люминесценцию, проявляющуюся в КР-спектрах в виде суперпозиции широких полос в области $1600\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ [Chukanov et al., 2022b; Пеков и др., 2024]. При регистрации рамановских спектров гельвина и гентгельвина люминесценция действительно наблюдалась у ряда образцов с разными долями желтой составляющей в окраске (в т.ч. в тех КР-спектрах, где полоса 610 см^{-1} почти незаметна), но выражена она единственной полосой с максимумом около 1550 см^{-1} и плечом близ 1200 см^{-1} (см. нескорректированный по базовой линии КР-спектр гельвина на рис. 4). Вполне возможно, что ее появление связано не с $\text{S}_2^{\bullet-}$, а с каким-то другим центром. Впрочем, люминесценция может гаситься ионами Fe^{2+} .

Полосы, характерные для более сложных многоатомных бескислородных S-содержащих групп и молекул [см. Chukanov et al., 2020, 2022a, 2022b], в полученных КР-спектрах не зафиксированы. Что касается групп SO_3^{2-} и SO_4^{2-} , то в область характерных для них наиболее интенсивных полос валентных симметричных колебаний ν_1 близ 1000 см^{-1} [Nakamoto, 2009] попадают полосы валентных колебаний бериллосиликатного каркаса. Тем не менее, полосы ν_1 S–O в спектрах минералов, как правило, узкие и четкие, а в наших КР-спектрах они в этой области отсутствуют. В диапазоне $1100\text{--}1200\text{ см}^{-1}$, где лежат частоты валентных антисимметричных колебаний сульфатных и сульфитных групп [Nakamoto, 2009], ясно выраженных полос нет. Таким образом, можно считать, что SO_3^{2-} и SO_4^{2-} не входят в минералы группы гельвина в сколь-нибудь значимых количествах. По-видимому, это обусловлено стерическими причинами, как и для $\text{S}_3^{\bullet-}$.

Обсуждение результатов. Формы нахождения серы в минералах группы гельвина. Результаты

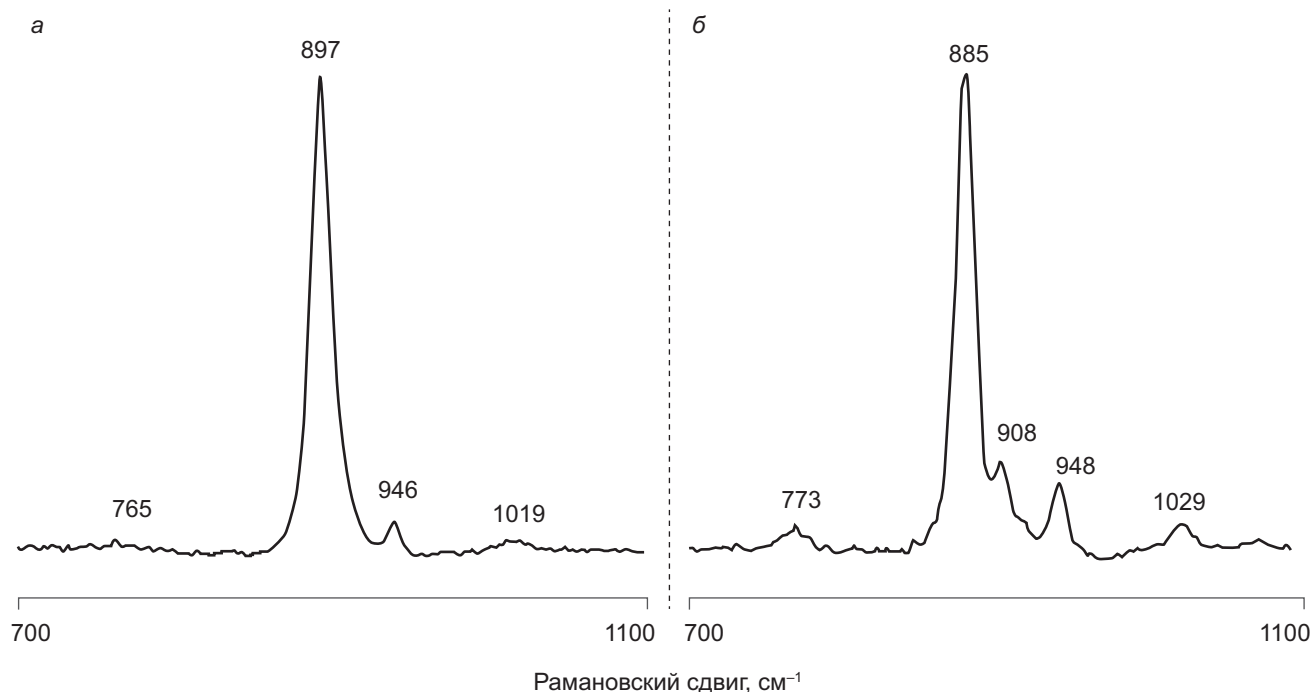


Рис. 3. Увеличенные фрагменты КР-спектров: *a* — гельвина He_{98} из месторождения Кавник, Румыния (обр. № 49756), *б* — гентгельвина Ge_{91} из месторождения Хуанган, Китай (обр. № 95228)

проведенных КР-спектроскопических исследований четко показывают, что для минералов системы гельвин-даналит-гентгельвин многоатомные S-содержащие группы не характерны. Можно допустить присутствие только анион-радикала $\text{S}_2^{\bullet-}$ в небольшом количестве, что, впрочем, на основании полученных данных не удастся достоверно ни подтвердить, ни опровергнуть. Таким образом, в отличие от алюмосиликатных фельдшпатоидов группы содалита, для которых установлено широкое разнообразие S-содержащих групп [Chukanov et al., 2020, 2022a, б, в; Sapozhnikov et al., 2021, 2023], гельвин, даналит и гентгельвин содержат серу только (или преимущественно) в форме $\text{S}_2^{\bullet-}$. Такие различия между структурно близкими минералами связаны, по-видимому, с разницей в размерах полостей тетраэдрического каркаса, где находятся дополнительные анионы. Структура кубических бериллосиликатов группы гельвина более компактна: величина параметра a для них варьирует в пределах 8,1–8,3 Å [Зубков и др., 1976; Минералы, 2003], тогда как, например, у минералов ряда содалит $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{Cl}_2$ –сапожниковит $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{HS})_2$ она составляет 8,88–8,93 Å [Пеков и др., 2024], а у гаюина $\text{Na}_6\text{Ca}_2[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{SO}_4)_2$ — уже 9,1 Å [Hassan, Grundy, 1991]. Длина связей S–S в $\text{S}_2^{\bullet-}$, по данным [Chivers, Oakley, 2023] — 1,996 Å; если эта группа в гельвиновой полости еще может каким-то образом разместиться, то вхождение $\text{S}_3^{\bullet-}$, имеющей две такие связи с углом 115,7°, представляется уже очень маловероятным: появление этого анион-радикала даже в модифицированном сапожниковите приводит к увеличению параметра a элементарной ячейки до 9,07 Å [Пеков и др., 2024]. Тем более, едва ли можно

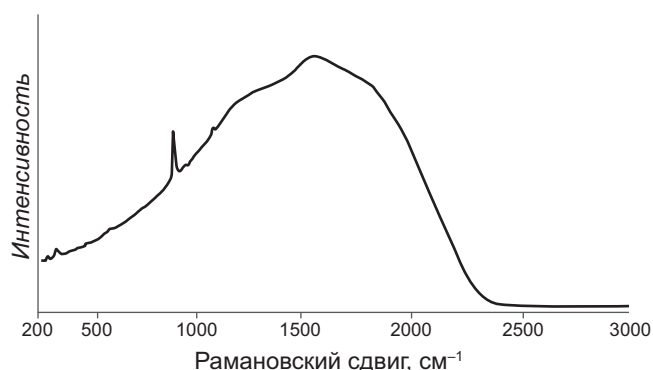


Рис. 4. Нескорректированный по базовой линии КР-спектр гельвина из месторождения Кавник, Румыния (обр. № 49756)

ожидать нахождения в минералах группы гельвина еще более крупных групп $\text{S}_4^{\bullet-}$, $\text{S}_5^{\bullet-}$ и нейтральных молекул S_4^0 или S_6^0 .

Особенности катионного изоморфизма. Самая высокая концентрация Al_2O_3 в наших образцах составила всего 1,5 мас. % = 0,33 а.ф. Al. Анализы с наибольшим зафиксированным содержанием глинозема в минералах системы гельвин-даналит-гентгельвин — до 12,3 мас. % — приводятся в монографии [Зубков и др., 1976], хотя в данном случае, как отмечают сами ее авторы, столь большие значения могут быть обусловлены присутствием вростков полевых шпатов, гранатов или других минералов Al, поскольку эти анализы — валовые, а не локальные. Электронно-зондовыми исследованиями значительная концентрация Al_2O_3 — до 9,7 мас. % = 2,26 а.ф. Al — выявлена в гентгельвине из щелочного массива Мотцфельдт на юге Гренландии [Finch, 1990]. В этой

работе высказано предположение о том, что Al входит в структуру гентгельвина путем замещения Zn с образованием вакансий в позиции внекаркасных катионов по схеме: $3\text{Zn}^{2+} \rightarrow 2\text{Al}^{3+} + \square$; однако, как отмечено в [Raade, 2020], предполагаемого недостатка M-катионов при расчете формул анионным методом в действительности не отмечается. Значительные проявления изоморфизма по такой схеме сомнительны: ионный радиус Al^{3+} в кислородном тетраэдре — всего 0,39 Å, тогда как у Zn^{2+} в той же координации он составляет 0,60 Å, у Fe^{2+} — 0,63 Å, а у Mn^{2+} — 0,66 Å [Shannon, 1976]. Кроме того, Al характеризуется существенно меньшим сродством к сульфидной сере, чем Zn, Fe и даже Mn [Christy, 2018].

Заметим, что в изученных нами образцах с большим содержанием глинозема количество серы оказалось заметно ниже 2,00 а.ф. Та же закономерность прослеживается в анализах, приведенных в [Finch, 1990]. Этот факт позволяет предположить, что изоморфизм с участием Al реализуется преимущественно путем замещения Si с образованием вакансий в позициях S, что требуется для сохранения баланса зарядов: $2\text{Si}^{4+} + \text{S}^{2-} \rightarrow 2\text{Al}^{3+} + \square^0$. Из этой схемы получается, однако, что вакансий должно быть в два раза меньше, чем Al, а в реальных анализах такого строгого соответствия не прослеживается. Возможно, это связано с погрешностью при электронно-зондовых измерениях, или же в замещениях действительно участвует одновалентный анион-радикал $\text{S}_2^{\cdot-}$. Кроме того, надо отметить, что в богатом глиноземом синтетическом аналоге даналита (табл. 2, ан. 4) фиксируется существенный недостаток внекаркасных M-катионов, так что здесь вероятно изоморфная

схема с одновременным вхождением Al в позиции M и Si: $\text{M}^{2+} + \text{Si}^{4+} \rightarrow 2\text{Al}^{3+}$ (хотя некоторый дефицит серы проявлен и в этом случае).

В ИК-спектре гельвина из Люпикко (Питкьяранта, Карелия) [Chukanov et al., 2014] есть слабая широкая полоса валентных колебаний O–H около 3540 см^{-1} . Возможно, дефицит серы в некоторых образцах связан также и с изоморфизмом $\text{Si}^{4+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{OH}^-$.

Еще один отмеченный в наших образцах примесный элемент Mg, несомненно, входит в минералы группы гельвина, замещая M-катионы: радиус Mg^{2+} в кислородном тетраэдре составляет 0,57 Å, что близко к радиусу Zn^{2+} [Shannon, 1976]. Тем не менее, изоморфизм в данном случае тоже проявлен весьма ограниченно, возможно, в силу разной степени сродства к сульфидной сере: в изученных образцах количество Mg не превышает 0,08 а.ф., хотя в тесной ассоциации с членами группы гельвина во многих случаях находятся магнезиальные силикаты. Анализы гельвина с существенно большей концентрацией этого компонента — до 2,3 мас. % MgO — удалось найти только в старых работах [Glass et al., 1944; Зубков и др., 1976].

В литературе есть сведения о нахождении в минералах группы гельвина и других химических примесей: Sc_2O_3 (до 1,5 мас. %) [Raade, 2020], SnO_2 (до 0,5 мас. %) [Зубков и др., 1976; Raade, 2020], WO_3 (до 0,5 мас. %) [Ragu, 1994], P_2O_5 (до 1,1 мас. %) и Li_2O (до 0,1 мас. %) [Паутов и др., 2020]; в наших образцах они не выявлены.

Финансирование. Исследования выполнены при поддержке РНФ, грант № 22-17-00006, <https://rscf.ru/project/22-17-00006/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Беус А.А. Геохимия бериллия и генетические типы его месторождений. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 330 с.

Галецкий Л.С. Гентгельвиновое оруденение — новый высококачественный тип бериллиевого сырья // Геология рудных месторождений. 1971. Т. 3. С. 21–30.

Галецкий Л.С., Мельник Ю.М., Разумеева Н.Н. Условия образования гентгельвина // Мин. сборник. Львовского ун-та. 1970. Вып. 2. С. 176–184.

Дамдинова Л.Б., Дамдинов Б.Б., Брянский Н.В. Процессы формирования флюорит-лейкофан-мелинофан-эвидимитовых руд Ермаковского F-Ве месторождения (Западное Забайкалье) // Геология и геофизика. 2018. Т. 59, № 8. С. 1271–1291.

Зубков Л.Б., Галецкий Л.С., Металиди С.В. Минералы гельвиновой группы и их месторождения. Киев: Наукова думка, 1976. 215 с.

Косалс Я.А. О гельвиноносном типе скарных месторождений // Геология и геофизика. 1961. № 2. С. 3–15.

Куприянова И.И., Шпанов Е.П. Бериллиевые месторождения России. М.: GEOS, 2011. 352 с.

Куприянова И.И., Шпанов Е.П., Гальченко В.И. Ермаковское флюорит-бериллиевое месторождение (Западное Забайкалье, Россия). М.: ВИМС, 2009. 309 с.

Минералы: Справочник / Под ред. Г.Б. Бокия, Б.Е. Боруцкого. Т. V, вып. 2. Каркасные силикаты. Фельдшпатыды. М.: Наука, 2003. 379 с.

Паутов Л.А., Мираков М.А., Шодибеков М.А. и др. Фосфорсодержащий гельвин Шахдаринской пегматитовой жилы (Юго-Западный Памир, Таджикистан) // Новые данные о минералах. 2020. Т. 54, вып. 2. С. 61–68.

Пеков И.В., Чуканов Н.В., Щербаков В.Д. и др. Порообразующие фельдшпатоиды ряда содалит-сапожниковит из Ловозерского щелочного массива (Кольский полуостров): изоморфизм, термические и радиационные преобразования, генетическая минералогия // Записки РМО. 2024. № 1. С. 13–48.

Плюснина И.И. Инфракрасные спектры поглощения бериллиевых минералов // Геохимия. 1963. С. 158–173.

Рундквист Д.В., Денисенко В.К., Павлова И.Г. Грейзеновые месторождения (онтогенез и филогенез). М.: Недра, 1971. 328 с.

Фурсенко Д.А. Условия синтеза минералов группы гельвина. Новосибирск: Наука, 1989. 78 с.

Chivers T., Oakley R.T. Structures and spectroscopic properties of polysulfide radical anions: A theoretical perspective // Molecules. 2023. Vol. 28. Article 5654.

Christy A.G. Quantifying lithophilicity, chalcophilicity and siderophilicity // Eur. J. Miner. 2018. Vol. 30. P. 193–204.

Chukanov N.V. Infrared spectra of mineral species: Extended library. Springer-Verlag, Dordrecht, 2014. 1716 p.

Chukanov N.V., Shchipalkina N.V., Shendrik R.Yu., et al. Isomorphism and mutual transformations of S-bearing

components in feldspathoids with microporous structure // Minerals. 2022a. Vol. 12. Article 1456.

Chukanov N.V., Shendrik R.Yu., Vidasina M.F., et al. Crystal chemistry, isomorphism and thermal conversions of extra-framework components in sodalite-group minerals // Minerals. 2022b. Vol. 12. Article 887.

Chukanov N.V., Vidasina M.F., Zubkova N.V., et al. Extra-framework content in sodalite-group minerals: complexity and new aspects of its study using Infrared and Raman spectroscopy // Minerals. 2020. Vol. 12. Article 363.

Chukanov N.V., Zubkova N.V., Pekov I.V., et al. Sapozhnikovite, $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{HS})_2$, a new sodalite-group mineral from the Lovozero alkaline massif, Kola Peninsula // Miner. Mag. 2022b. Vol. 86(1). P. 49–59.

Czaja M., Lisiecki R., Juroszek R., Krzykowski T. Luminescence properties of tetrahedral coordinated Mn^{2+} : genthelvite and willemite examples // Minerals. 2021. Vol. 11. Article 1215.

Dunn P.J. Genthelvite and the helvine group // Miner. Mag. 1976. Vol. 40. P. 627–236.

Farsang S., Caracas R., Adachi T.B.M., et al. S_2^- and S_3^- radicals and the S_4^{2-} polysulfide ion in lazurite, haiyue, and synthetic ultramarine blue revealed by resonance Raman spectroscopy // Amer. Miner. 2023. Vol. 108. P. 2234–2243.

Finch A.A. Genthelvite and willemite, zinc minerals associated with alkaline magmatism from the Motzfeldt Centre, South Greenland // Miner. Mag. 1990. Vol. 54. P. 407–412.

Glass J.J., Jahns R.H., Stevens R.E. Helvite and danalite from New Mexico and the helvite group // American Mineralogist. 1944. Vol. 29. P. 163–191.

Hassan I., Grundy H.D. The crystal structure of Hauyine at 293 and 153 K // Can. Miner. 1991. Vol. 29. P. 123–130.

Hassan I., Grundy H.D. The crystal structures of helvite group minerals $(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Zn})_8(\text{Be}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{S}_2$ // Amer. Miner. 1985. Vol. 70. P. 186–192.

Hassan I., Peterson R.C., Grundy H.D. The structure of lazurite, ideally $\text{Na}_6\text{Ca}_2(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{S}_2$, a member of the sodalite-group // Acta Cryst. C41. 1985. P. 827–832.

Hassib A., Beckman O., Annersten H. Photochromic properties of natural sodalite // J. Phys. D: Appl. Phys. 1977. Vol. 334. P. 771–777.

Hettmann K., Wenzel T., Marks M., Markl G. Sulfur speciation in S-bearing minerals: New constraints by a combination

of electron probe analysis and DFT calculations with special reference to sodalite-group minerals // Amer. Miner. 2012. Vol. 97. P. 1653–1661.

Larsen A.O. Helvite group minerals from syenite pegmatites in the Oslo Region, Norway // Contrib. Miner. Norway. 1988. No. 68. P. 119–124.

Liu S., Lio Y., Ye L., et al. Helvine-danalite mineralogy of the Dulong Sn-Zn polymetallic deposit in southeast Yunnan, China // Amer. Miner. 2022. Vol. 107. P. 1598–1610.

Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part A, 6th edition. New Jersey: Wiley & Sons, Inc., 2009. 419 p.

Perez J.-B., Dusauroy Y., Babkine J., Pagel M. Mn zonation and fluid inclusions in genthelvite from the Taghouaji complex (Air Mountains, Niger) // Amer. Miner. 1990. Vol. 75. P. 909–914.

Pizani P.S., Terrile M.C., Farach H.A., Poole C.P. Color centers in sodalite // Amer. Mineral. 1985. Vol. 70. P. 1186–1192.

Raade G. Helvine-group minerals from Norwegian granitic pegmatites and some other granitic rocks: Cases of significant Sc and Sn contents // Can. Miner. 2020. Vol. 58. P. 367–379.

Ragu A. Helvite from the French Pyrénées as evidence for granite-related hydrothermal activity // Can. Miner. 1994. Vol. 32. P. 111–120.

Sapozhnikov A.N., Bolotina N.B., Chukanov N.V., et al. Slyudyankaite, $\text{Na}_{28}\text{Ca}_4(\text{Si}_{24}\text{Al}_{24}\text{O}_{96})(\text{SO}_4)_6(\text{S}_6)_{1/3}(\text{CO}_2)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a new sodalite-group mineral from the Malo-Bystrinskoe lazurite deposit, Baikal Lake area // Amer. Mineral. 2023. Vol. 108. No. 9. P. 1805–1817.

Sapozhnikov A.N., Tauson V.L., Lipko S.V., et al. On the crystal chemistry of sulfur-rich lazurite, ideally $\text{Na}_7\text{Ca}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)(\text{S}_3)\cdot n\text{H}_2\text{O}$ // Amer. Mineral. 2021. Vol. 106. No. 2. P. 226–234.

Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Cryst. 1976. A32. P. 751–767.

Zito G., Hanson S.L. Genthelvite overgrowth on danalite cores from a pegmatite miarolitic cavity in Cheyenne Canyon, El Paso County, Colorado // Can. Miner. 2017. Vol. 55. No. 2. P. 195–206.

Статья поступила в редакцию 02.12.2024,
одобрена после рецензирования 12.03.2024,
принята к публикации 23.05.2025