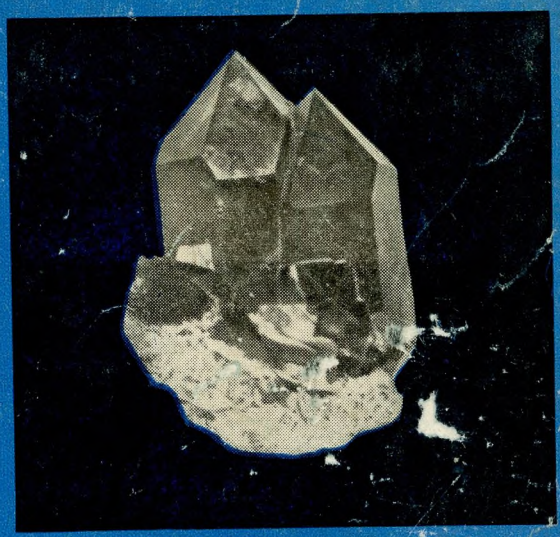
Академия наук СССР



Новые данные о минералах СССР

ИЗДАТЕЛЬСТВО •НАУКА•

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ МУЗЕЙ ИМ. А. Е. ФЕРСМАНА

Труды, вып. 23

ЛАБОРАТОРИЯ
МИНЕРАЛОГИИ
Л. ПАУТОВА И К°

НОВЫЕ ДАННЫЕ О МИНЕРАЛАХ СССР

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

МОСКВА 1974

УДК 549 (47)

Статьи сборника посвящены различным вопросам минералогии, генезису минералов и особенностям их химизма. Подробно описан новый тип хрусталеносных пегматитов и пегматитов литий-фтористого типа. Приводятся данные о кристаллохимии пироксенов, минеральном составе яшм и охр из зоны окисления арсенидных месторождений, фазовом составе, структуре и свойствах магнетитов. Подробно описаны кубические кристаллы алмаза, шаровые скопления пирита в гипогенном халькопирите, везувиан щелочных пород, низкотемпературный ильменит гидротермального генезиса, нашатырь из терриконов Донбасса и др. Одна из статей посвящена находкам на территории СССР 58 ранее известных минералов.

Редакционная коллегия

Проф. Г. П. БАРСАНОВ (*ответственный редактор*),
канд. геол.-мин. наук И. В. ГИНЗБУРГ,
доктор геол.-мин. наук М. Д. ДОРФМАН,
канд. геол.-мин. наук В. А. КОРНЕТОВА,
доктор геол.-мин. наук Ю. Л. ОРЛОВ,
канд. геол.-мин. наук М. Е. ЯКОВЛЕВА

Н $\frac{20805\text{-}0302}{042\ (01)\text{-}74}$ 611-74

© Издательство «Наука», 1974 г.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО МУЗЕЯ им. А. Е. ФЕРСМАНА

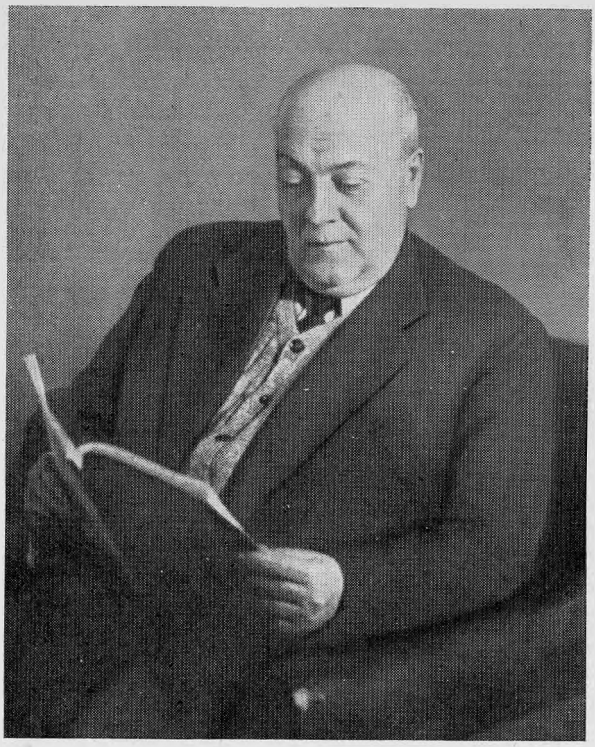
Вып. 23 1974

Ответственный редактор д-р геол.-мин. наук *Г. П. Барсанов*

К 90-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ АКАДЕМИКА А. Е. ФЕРСМАНА

В 1973 г. исполнилось 90 лет со дня рождения Александра Евгеньевича Ферсмана, академика, одного из самых ярких представителей советской минералогии и геохимии. Прошло уже 28 лет со дня смерти Александра Евгеньевича, но память о нем — большом ученом и человеке — живо хранится в сознании множества людей разных профессий, возраста и научного «ранга», многие из которых, к сожалению, уже не имели счастья личного общения с А. Е. Ферсманом, но испытывают большое уважение к его научному наследию и к той роли, которую он сыграл в становлении и развитии мировой и советской минералогической науки. Крупнейший теоретик, заложивший вместе с академиком В. И. Вернадским основы геохимии, создатель прикладной и поисковой геохимии, человек, чей пылкий темперамент, творческая энергия, любовь к своему народу и стране дали начало планомерному научному исследованию минеральных богатств нового социалистического отечества, А. Е. Ферсман вместе с созданной им школой молодых советских ученых положил своей работой начало многим крупным горнопромышленным стройкам первых пятилеток. Горнопромышленные центры и новые города Кольского полуострова, серная промышленность Кара-Кумов, многие стройки и рудники Урала, Забайкалья, республик Средней Азии — вот лучшие свидетельства таланта и энергии большого ученого.

В памяти учеников и товарищей по работе А. Е. Ферсман живет не только как большой ученый-патриот, но и как человек, заражавший всех окружающих щедрым каскадом идей, энергией огромной силы, направившей многих из нас на путь служения минералогии и геохимии или, наконец, просто раскрывший нам любовь к красоте природы и прекрасному миру камня. Говорить сегодня более подробно о том, какое значение имеют работы А. Е. Ферсмана для развития советской геохимической науки, о его роли в развитии производительных сил страны, освоении ее горных богатств в неизведанных ранее пространствах нет необходимости. Сейчас это уже хорошо всем нам известно. Достаточно вспомнить, что только печатное наследие А. Е. Ферсмана включает более 1500 публикаций (минералогия, геохимия, полезные ископаемые, химия, кристаллография, популяризация науки, география, публицистика). Среди них капитальные, ставшие классическими, монографии по пегматитам, минералогии цеолитов, магнезиальных силикатов, драгоценному и поделочному камню, проблеме нерудных ископаемых, по геохимическим методам поисков, геохимическому и минералогическому анализу отдельных регионов (топоминералогии) и многие другие. Не следует забывать, что в научных исследованиях, постановке различных вопросов в отдельных



Академик
А. Е. ФЕРСМАН

статьях, в строго научных мечтах и фантазиях блестящих популярных произведений А. Е. Ферсман часто давал интереснейшие научные предвидения и, по существу, указывал новые пути развития науки и практики. К таковым бесспорно относятся его работы по алмазу, предвидение условий синтеза и важность работ над этим минералом для научно-технического прогресса. Реализованы и дали огромный научный и прикладной эффект предвидения А. Е. Ферсмана в области широкого развития синтеза кристаллов и мощного прогресса науки и техники на основе использования кристаллического сырья (кварц, слюды, корунд, гранаты и др., полупроводниковые материалы, кристаллы-генераторы и т. д.). Кристаллы, в том числе «драгоценные камни», — это не только объекты искусства и украшений, но, прежде всего, сырье для техники будущего — вот идеи, отраженные уже во многих ранних работах и статьях А. Е. Ферсмана.

Проблема нерудных ископаемых и ее важность для прогресса промышленности; проблема комплексности извлечения полезных компонентов из руд; проблема введения в промышленность новых минералов как полезных ископаемых (апатит, нефелин и др.); введение в понимание геохимии процессов минералообразования энергетических константи соответствующих термодинамических расчетов; учение о типоморфизме минералов как важнейшем принципе, дающем возможность познания и расшифровки конкретных связей между минералом — геохимией среды — параметрами минералообразующих процессов — вот примеры (далеко не полные) научного предвидения актуальных вопросов и путей развития науки, на которые настойчиво указывал нам А. Е. Ферсман.

Интересы и творчество А. Е. Ферсмана настолько разнообразны, что часто спорят: кто Ферсман — минералог, геохимик, кристаллограф, геолог или химик? Каждый в его работах находит идеи, давшие толчок

в развитии этих наук. Нам кажется, что для большого и темпераментного ученого это, пожалуй, и трудно установить. Не случайно в сборнике воспоминаний о А. Е. Ферсмане [1] написано: «Сборник, посвященный выдающемуся советскому ученому, геохимику и минералогу, кристаллографу и геологу, географу и путешественнику...».

За 28 лет после смерти А. Е. Ферсмана наука, конечно, ушла вперед, получены новые факты, сделаны новые научные обобщения, путь науке освещают новые идеи. Это естественно и нормально. Но всегда для всех поколений ученых останется примером отношения к науке, ответственности и обязанности ученых перед наукой и Родиной, то как учил своих товарищей и учеников А. Е. Ферсман.

Мы не можем и не должны забывать прекрасные слова, написанные А. Е. Ферсманом в книге «Воспоминания о камне» [2]: «Природа, ее тайны не даются без борьбы организованной, планомерной, систематической, и в этой борьбе за овладение тайнами природы, ее силами — счастливый удел ученого, в этом его жизнь, радости и горести, его увлечения, его страсть и горение».

Г. П. Барсанов

---

[1] «А. Е. Ферсман — жизнь и деятельность». М., «Наука», 1965.
[2] М., Гослитиздат, 1940, стр. 64.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО МУЗЕЯ им. А. Е. ФЕРСМАНА

Вып. 23 1974

Ответственный редактор д-р геол.-мин. наук *Г. П. Барсанов*

Н. В. ВЛАДЫКИН, М. Д. ДОРФМАН, В. И. КОВАЛЕНКО

МИНЕРАЛОГИЯ, ГЕОХИМИЯ И ГЕНЕЗИС РЕДКОМЕТАЛЬНЫХ ТОПАЗ-ЛЕПИДОЛИТ-АЛЬБИТОВЫХ ПЕГМАТИТОВ МОНГОЛЬСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ

В последнее время в литературе довольно подробно описаны редкометальные натро-литиевые (по А. Е. Ферсману) сподуменовые и бессподуменовые пегматиты (Гордиенко, 1970; Гинзбург, 1955, 1960; Солодов, 1962, 1971, и др.), характерной геохимической чертой которых оказываются высокие содержания редких щелочей и ряда редких элементов при низком содержании фтора (практически при полном отсутствии топаза). Для редкометальных литий-фтористых гранитов (Коваленко и др., 1971) или апрогранитов (Беус и др., 1962) при высоких содержаниях тех же редких щелочей, олова, тантала характерны и высокие содержания фтора, доходящие в субвулканических аналогах литий-фтористых редкометальных гранитах — онгонитах до 2,5—3,0% (Коваленко и др., 1971).

Описываемые в настоящей статье пегматиты в минералогическом и геохимическом аспектах весьма сходны с упомянутыми литий-фтористыми редкометальными гранитами, причем в тех и других выдерживается аналогия даже в парагенезисе редкометальных минералов. В то же время минералогия и геохимия данных пегматитов довольно резко отличается, как уже говорилось, от типичных натрий-литиевых пегматитов. Они не укладываются в классификацию Н. А. Солодова. Все это побудило нас по возможности подробно изучить и описать данные пегматиты, сравнив их как с типичными пегматитами, так и с редкометальными гранитами.

Ранее мы уже писали о некоторых парагенезисах минералов, встреченных в рассматриваемых пегматитах (Коваленко и др., 1971), и вполне согласны с Л. Н. Россовским (Россовский и др., 1971), что данные пегматиты следует выделить в особый тип топаз-лепидолит-альбитовых пегматитов, причем такое выделение вполне соответствует общим принципам систематики пегматитов (Солодов, 1971). Необходимость выделения такого рода пегматитов в самостоятельный тип подтверждается находками их и в других регионах, например, в США (Rosenberg, 1972). Детальное описание минералогии и геохимии редкометальных пегматитов нового типа приводится, по-видимому, впервые.

Топаз-лепидолит-альбитовые пегматиты района Хух-Дель-Ула в МНР открыты Н. А. Волковым в 1957—1958 гг. Им же составлена первая геологическая карта района и отмечен кварц-альбит-микроклин-лепидолитовый состав пегматитов. Наиболее детальные геологические исследования пегматитового поля проводила геологическая партия Министерства топливно-энергетической промышленности и геологии МНР (МТЭП и ГМНР) под руководством И. Захая в 1968—1969 гг. В 1967 г. пегматиты изучались Л. Н. Россовским. В 1971 г. им опубликовано краткое их описание (Россовский и др., 1971). В 1969 г. с пегматитами ознакомился акаде-

мик Д. С. Коржинский. Детальные работы по минералогии и геохимии пегматитов проводились авторами в период с 1968 по 1972 г.

Предварительное описание пегматитов и их химической характеристики было дано авторами при описании редкометальных гранитоидов МНР (Коваленко и др., 1971).

Пегматитовое поле Хух-Дель-Ула находится в пределах Средне-Гобинского геоантиклинального поднятия раннекаледонской Северо-Монгольской складчатой системы. Вмещающими породами для пегматитовых тел являются докембрийские хлоритовые, хлорит-серицитовые, силлиманитовые и силлиманит-турмалиновые сланцы, реже мраморы, а также порфировидные граниты девонского возраста (рис. 1). Кроме того, на площади поля развития последевонские сиенит-порфиры, кварцевые порфиры и фельзит порфиры. Непосредственных контактов с ними пегматиты не имеют. Контакты тел пегматитов с вмещающими породами резкие, с многочисленными апофизами во вмещающие породы. Вдоль контакта в пегматитах иногда отмечаются ксенолиты вмещающих сланцев. В экзоконтактовой зоне пегматитов наблюдается ослюдинение и реже турмалинизация кристаллических сланцев. Состав пегматитов практически не зависит от состава вмещающих пород.

Тела пегматитов развиты на площади около 6 *км*^{2} (3 × 2 *км*). В настоящее время известно около 25 пегматитовых тел жильного типа. Протяженность жил 50—100 *м*, мощность 1—10 *м*. Простирание основной массы северо-восточное и северо-западное, реже встречается простирание тел, близкое к широтному. Падение, в основном, вертикальное, реже под углом 30—50°. По отношению к сланцеватости вмещающих пород жилы бывают и секущие и согласные.

По данным калий-аргонового метода (табл. 1), пегматиты имеют верхнепалеозойский возраст.

В районе пегматитового поля нет подходящих по составу и возрасту гранитов, производными которых могли бы быть эти пегматиты. Поэтому пока трудно генетически связать рассматриваемые пегматиты с какими-

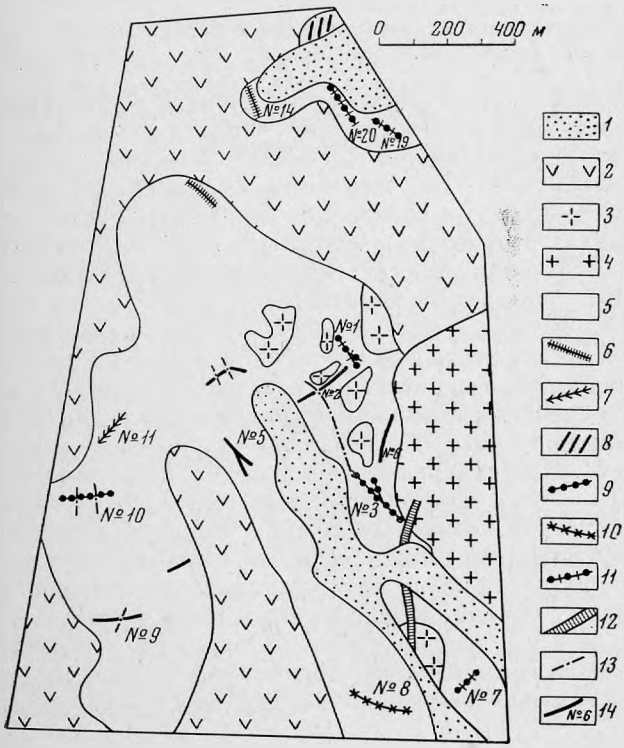


Рис. 1. Схема геологического строения поля топаз-лепидолит-альбитовых пегматитов (составлена авторами с использованием данных И. Захая)

1 — четвертичные отложения;
2 — среднепалеозойские нерасчлененные кварцевые порфиры, ортофиры;
3 — верхнепалеозойские порфировидные граниты;
4 — последевонские сиенит-порфиры;
5 — протерозойские кристаллические сланцы, железистые кварциты.

Пегматиты:

6 — I группы;
7 — II группы;
8 — III группы;
9 — IV группы;
10 — V группы;
11 — смешанного типа.
12 — дайки мелкозернистых сиенитов;
13 — тектонические нарушения;
14 — номер пегматитовой жилы

Таблица 1

Возраст пегматитов Хух-Дель-Ула

Минерал	Номер образца	Группа пегматита	Номер жилы	Содержание		Возраст, млн. лет
				калия, вес. %	аргона, *нмм³/г*	
Микроклин	525/13	2	11	7,6	0,086	296
Лепидолит	525/14	2	11	8,62	0,13	423
Лепидолит	753/3	3	2	8,2	0,09	327
Микроклин	521/203	4	3	8,7	0,12	336
Лепидолит	754/1	4	3	8,2	0,109	349

Аналитик В. Н. Смирнов.

либо гранитными массивами. Вопрос этот остается открытым. Трудно согласиться с мнением Л. И. Россовского с соавторами (1971) о существовании генетической и геохимической связи пегматитов Хух-Дель-Ула с Хара-Айракским флюоритовым районом, поскольку флюоритовая минерализация этого района связана со значительно более молодыми магматическими проявлениями и имеет несравненно более широкое распространение на территории Монголии, чем литий-фтористые пегматиты.

КЛАССИФИКАЦИЯ ПЕГМАТИТОВ ХУХ-ДЕЛЬ-УЛА И ИХ МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ

Пегматитовые тела изученного района по содержанию ведущих (породообразующих) минералов и наличию типоморфных второстепенных можно объединить в пять групп

I. Шерл-Li-мусковит-микроклин-альбитовых пегматитов;
II. Топаз-микроклин-лепидолит-альбитовых пегматитов с манганапатитом;
III. Топаз-лепидолит-альбитовых пегматитов;
IV. Топаз-лепидолит-альбитовых пегматитов с касситеритом и бериллом;
V. Эльбаит-лепидолит-альбитовых пегматитов.

Пегматитовые тела первой группы развиты в северной части пегматитового поля. Для них характерно присутствие черного турмалина — шерла. Пегматиты состоят (в %) из кварца (20—30), клевелаидита (20—40), мелкопластинчатого альбита (10—50), шерла (5—30), литиевого мусковита (5—15), микроклина (5—10) и онкозина (до 10). Топаз, лепидолит, берилл и апатит в пегматитах этой группы встречаются реже. Из акцессорных минералов отмечены гранат, касситерит, циркон, халькопирит, флюорит, тантало-ниобат (?), самородное золото.

Внутреннее строение типичного участка пегматитовой жилы представлено на рис. 2. Четкой зональности в ее строении не наблюдается. Западная часть жилы сложена среднезернистым кварц-клеваландит-мусковитовым агрегатом при следующем соотношении минералов (в %): кварца (20—30), глубокого клеваландита (50—70), зеленоватого литиевого мусковита (10—20) и шерла (до 5). В этом агрегате наблюдаются небольшие (до 20 *см*) блоки микроклина (5—10%), а также шлировые (размером до 20 *см*) выделения кварц-клевеландит-мусковитовых пород с топазом (до 1%) и лепидолитом (до 1%). Восточная половина обогащена шерлом, входящим в крупнозернистые (индивидуумы до 20 *см* в поперечнике) кварц-турмалиновые обособления. Участки с топазом и лепидолитом здесь отсутствуют. Порода в целом состоит (в %) из кварца (40—60), шерла (20—30), клевеландита (10—20), литиевого мусковита (5—15), блокового микроклина (до 10). Все описанные выше породы замещаются зоной (до 2 *м* мощностью)

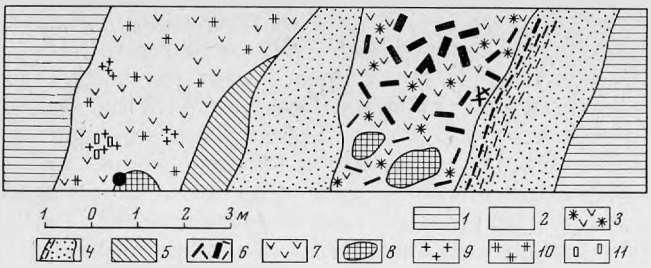


Рис. 2. Схема строения пегматитов первой группы

1 — вмещающие сланцы; *2* — кварц-шерловые агрегаты; *3* — кварц-клевеландит-мусковитовые агрегаты; *4* — альбититы; *5* — зона онкозина. Минералы: *6* — шерл, *7* — клевеландит, *8* — микроклин, *9* — лепидолит, *10* — мусковит, *11* — топаз

мелкопластинчатого альбитита, состоящей (в %) из альбита (60—80), кварца (20—30), шерла (у восточного контакта) (5—10) и мусковита (до 1). Кроме того, в центральной части жилы отмечено развитие наиболее позднего зеленого онкозина, замещающего все описанные минералы.

Вторая группа пегматитов представлена одним пегматитовым телом (жила № 11) в западной части поля. Характерная особенность этого пегматита — наличие в нем крупных кристаллов топаза (до 15 *см*), зеленоватого (а не розового) марганцового лепидолита (содержание окиси лития 3,88% и окиси марганца 2,45—3,96%) и зеленовато-серого манганапатита (кристаллы размером до 2,5 *см*). Пегматит состоит (в %) из кварца (10—40), топаза (5—30), лепидолита (5—15), блокового микроклина (10—30), клевеландита (10—15), мелкопластинчатого (сахаровидного) альбита (10—80), берилла (3—5), манганапатита (3—10) и онкозина (5—20).

Внутреннее строение пегматита (рис. 3) представлено зоной блоковых микроклина и кварца с отдельными обособлениями, обогащенными топазом, лепидолитом и клевеландитом. Приконтактовая (юго-восточная) часть пегматита (по типичному разрезу) сложена серым массивным битуминозным блоковым кварцем. Далее следуют участки (до 1 *м*), состоящие из серого кварца в срастании с крупными кристаллами молочно-белого топаза (до 30%). Структура этого агрегата напоминает графическую. Ближе к центру жилы кварц-топазовые агрегаты чередуются с блоками микроклина (размерами до 20 *см*) и участками кварц-лепидолит-клевеландитового состава. В центральной (по простиранию) части жилы встречаются

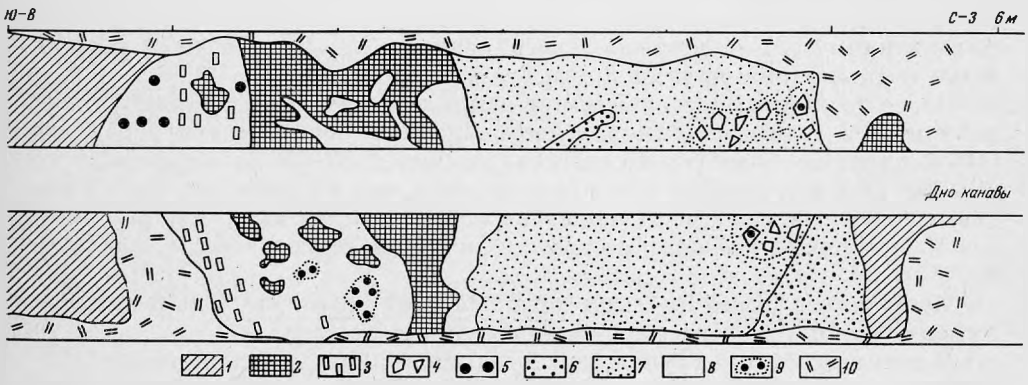


Рис. 3. Строение пегматита второй группы (зарисовка стенок канавы через жилу № 11)

1 — вмещающие сланцы; *2* — кварц серый, массивный, битуминозный; *3* — микроклин крупноблоковый; *4* — кристаллы топаза; *5* — серый реликтовый кварц; *6* — лепидолит крупночешуйчатый; *7* — кварц - клевеландит лепидолитовый агрегат; *8* — лепидолит мелкочешуйчатый; *9* — альбит мелкозернистый (альбитит); *10* — почва

крупнозернистые участки (до 30 *см* в поперечнике), состоящие (в %) из кварца (30—40), клевеландита (20—30), лепидолита (15—20), берилла (5—10) и манганапатита (до 10). В целом этот участок представляет единую зону неравномерного строения. Зоны альбититов мощностью до 2 *м* пересекают и цементируют все перечисленные минеральные агрегаты. Альбититы особенно широко развиты в районе северо-западного контакта жилы. Здесь они сложены (в %) агрегатом мелкопластинчатого (сахаровидного) альбита (80), кварца (15), литиевого мусковита (до 5) с видимыми зернышками колумбит-танталита. Иногда в периферических частях зон альбититов встречаются реликты массивного серого кварца с включениями лепидолита.

Из акцессорных минералов в кварц-топазовых блоках встречены гранат, молибденит и в небольшом количестве циркон и касситерит. В альбититах обнаружены колумбит-танталит, апатит, циркон, ураноторит, пирит, халькопирит и в небольшом количестве касситерит.

Наиболее поздними в рассматриваемом пегматите являются участки онкозинизации и мелкие флюоритовые прожилки. Светло-зеленый онкозин часто развивается по мелким трещинам в топазе и иногда полностью замещает его, образуя псевдоморфозы. Наиболее широко онкозинизация проявлена у юго-западного контакта жилы.

Пегматиты третьей группы, развитые наиболее широко в пределах поля Хух-Дель-Ула, располагаются в центральной его части, образуя полосу, протягивающуюся с северо-востока на юго-запад. Характерная особенность рассматриваемых пегматитов — наличие в них крупных кристаллов (до 5 × 5 × 10 *см*) розового лепидолита в парагенезисе с топазом и клевеландитом. Пегматит состоит (в %) из кварца (10—30), розового лепидолита (10—30), клевеландита (20—50), топаза (5—10), белого лепидолита (1—5), берилла (1—5), микроклина (1—5), онкозина (1—5), сахаровидного альбита (5—10), мелкозернистого желтоватого мусковита (до 1), апатита (до 0,5) и флюорита (до 1). Из акцессорных минералов встречены коричневый циркон, медово-желтый пирохлор, колумбит-танталит, коричневый и зеленоватый касситерит и магнетит.

Внутреннее строение пегматита этой группы представлено на рис. 4. Зональность в строении этих пегматитов также отсутствует. Они сложены, в основном, среднезернистым агрегатом кварц-клевеландит-лепидолитового состава с топазом и в меньшем количестве с крупными кристаллами (размером до 3 *см*) микроклина, берилла. Ближе к центральной части тела в нем часто наблюдаются раздувы (по мощности до 1 *м*), для которых характерен более крупнозернистый пегматит, состоящий (в %) из серого кварца (до 20—30), боченковидных и конусовидных кристаллов розового лепидолита (10—20) и молочно-белого берилла (5—10). Кварц и берилл часто очень похожи друг на друга.

Более поздними образованиями в данных пегматитах оказываются шаровидные и эллипсовидные грейзеноподобные агрегаты (размером до 50 *см*) кварц-лепидолитового состава (кварца — 40—70%, лепидолита — 30—60). Они встречаются как в центральных, так и в приконтактовых частях пегматитов. Лепидолит в подобных образованиях имеет как розовый, так и белый цвет, причем у розового (данные см. ниже в табл. 5, анализы 16, 17).

Прожилки и линейные зоны сахаровидного альбитита с видимым колумбит-танталитом пересекают все описанные породы.

В пегматитах этой группы наблюдаются мелкозернистые кавернозные участки, сложенные кварц-мусковит-флюоритовым комплексом, развивающимся по ранним минералам. Онкозин в этих телах встречается редко.

Пегматитовые тела четвертой группы встречены в юго-восточной и юго-западной окраинах поля (жилы 3 и 10). Особенность этих пегматитов — наличие в них крупных кристаллов (до 5 *см*) двух лепидолитов (розового и белого) примерно в равных количествах, большое количество топаза,

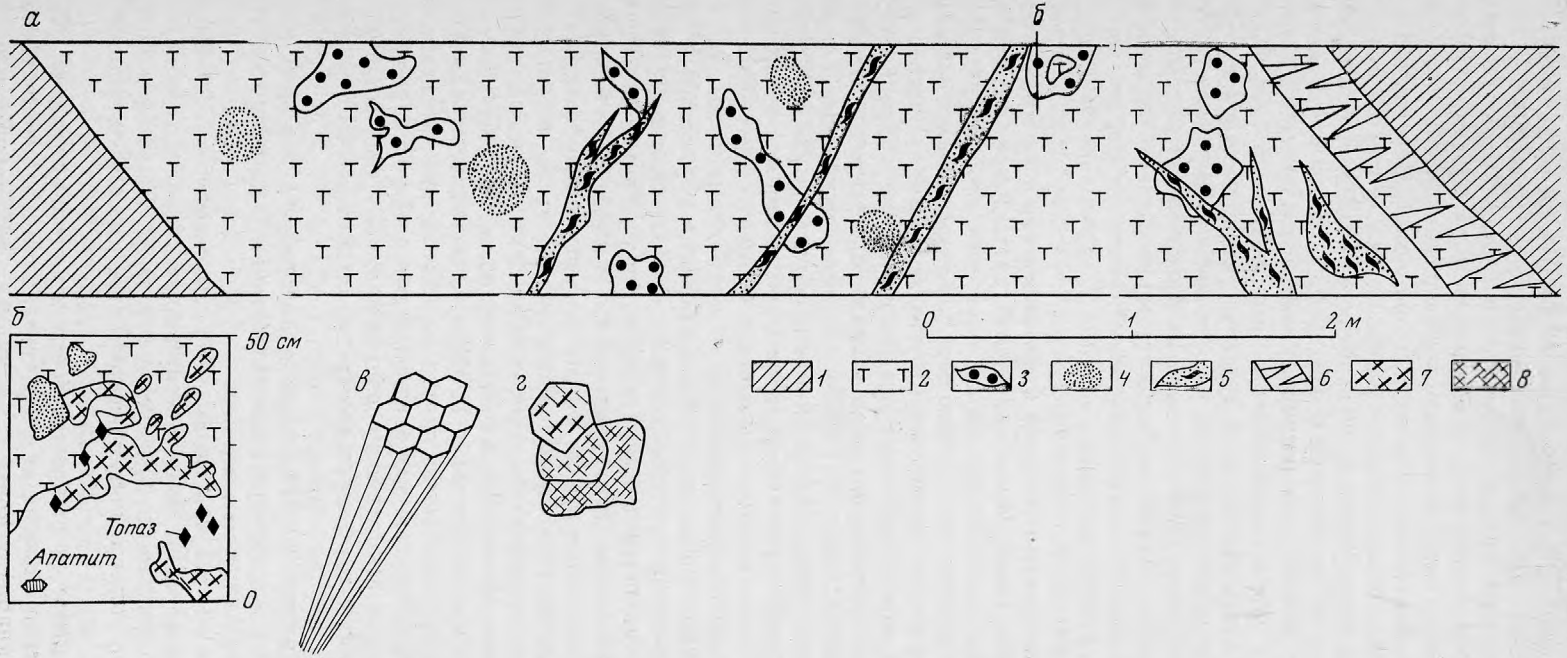


Рис. 4. Строение пегматита третьей группы (*а* — зарисовка жилы № 2)

1 — вмещающие сланцы;
2 — кварц-клевеландит-лепидолитовый агрегат с топазом;
3 — блоки крупнозернистого пегматита со скоплениями кристаллов лепидолита;
4 — грейзеноподобные образования кварц-лепидолитового состава;
5 — альбит мелкозернистый, поздний;
6 — кварц-клевеландитовый агрегат с крупными кристаллами кварца;
7 — лепидолит фиолетовый;
8 — лепидолит белый

Детали:

б — соотношение минералов в блоках крупнозернистого кварца;
в — схема строения клиновидного сростка кристаллов лепидолита;
г — соотношение белого и фиолетового лепидолитов

берилла и крупных (до 5 *см*) кристаллов коричневато-черного касситерита.

Пегматиты состоят (в %) из кварца (20—30), розового лепидолита (10—15), белого лепидолита (10—20), микроклина (20—30), клевеландита (20—50), топаза (10—30), берилла (5—10), сахаровидного альбита (5—10), онкозина (5—10), мелкочешуйчатого мусковита (5—10), касситерита (3—10) и флюорита (до 1). Из акцессорных минералов обнаружены пирохлор, колумбит-танталит, циркон, апатит и магнетит (редко).

Пегматитовые тела этой группы имеют, в основном, крупнозернистое строение. Призальбандовые части тел сложены среднезернистым кварц-микроклиновым агрегатом, иногда с графическими прорастаниями кварца. К центру жилы они сменяются более грубозернистым агрегатом, состоящим из блоковых микроклина и кварца, клевеландита, лепидолита. Ближе к центру появляются участки, сложенные крупными (до 50 *см*) блоками кварц-топазового графического агрегата, чередующиеся с участками кварц-топаз-лепидолитового (розового) и кварц-микроклин-лепидолитового составов и блоками микроклина. Во всех этих крупнозернистых участках пегматитов присутствуют агрегаты пластинчатого клевеландита, который местами образует кварц-клевеландитовые гнезда размером до 40 *см*. В целом весь грубозернистый пегматит центральной части рассматриваемых жил по минеральному составу близок к пегматиту третьей группы, но обогащен по сравнению с ним блоковым микроклином, белым лепидолитом и бериллом. Реже, чем в пегматитах третьей группы, встречаются шаровидные участки кварц-лепидолитовых грейзеноподобных пород, которые не имеют строгой приуроченности к каким-либо описанным выше участкам или агрегатам пегматитов. Почти мономинеральные альбититы по зонам дробления секут все эти пегматитовые образования. Наблюдается замещение клевеландита тончайшими сростками мелкопластинчатого альбита (Россовский и др., 1971), причем псевдоморфозы приобретают фарфоровидный облик. В зоне контакта агрегатов клевеландита с крупнозернистыми кварц-топаз-лепидолитовыми участками пегматитов часто встречаются довольно крупные выделения берилла, касситерита и белого лепидолита. Белый лепидолит часто обрастает кристаллы розового лепидолита и является несколько более поздним по отношению к последнему. Крупные выделения касситерита (до 3 *см*) наблюдаются в кварц-топазовом графическом агрегате, кварц-микроклин-топазовых породах и чисто кварцевых обособлениях. В центральной части жилы № 10 в блоках средне- и крупнозернистого пегматита кварц-микроклин-лепидолит-альбитового состава встречены шаровидные обособления (10 *см* в поперечнике), состоящие из сахаровидного альбита с колумбит-танталитом.

Поздние образования восточного и западного пегматитовых тел несколько различаются: в восточном теле (жила № 3) довольно широко развиты поздний кварц-мусковит-флюоритовый комплекс и реже онкозинизация; в западном теле (жила № 10) кварц-мусковит-флюоритовый комплекс почти не отмечается, но довольно интенсивно (особенно по топазу) развита онкозинизация. В экзоконтакте жил наблюдается небольшая (до 10 *см*) зона ослюденения.

Пегматиты пятой группы представлены единственным телом (жила № 8) в южной части поля. Характерная его особенность — наличие эльбаита и почти полное отсутствие микроклина.

Пегматит состоит (в %) из кварца (20—30), клевеландита (20—50), полихромного эльбаита (5—15), белого лепидолита (10—20), онкозина (10—40), топаза (до 1), апатита (до 1) и флюорита (до 1). Из акцессорных минералов встречены: пирохлор, колумбит-танталит, касситерит, гранат, ураноторит.

Пегматитовое тело имеет, в основном, среднезернистое строение. На южном контакте пегматита с силлиманитовыми сланцами, в экзоконтакте пегматита, образуется кварц-мусковит-турмалиновая зона мощностью до 10 *см*. Эндоконтактовая часть пегматита (мощностью до 50 *см*) сложена

кварц-лепидолит-клевеландитовой породой с мелкими (1 × 1 × 5 *мм*) кристаллами голубоватого индиголита. Кварца в этой зоне — 20—30%, клевеландита — 40—50%, лепидолита — 15—20%. Лепидолит имеет белый цвет; размер кристаллов достигает 15 *см*. По текстурным признакам выделения лепидолита несколько напоминают «барботовы глаза». По контакту зерен минералов (между спайными пластинками лепидолита и между их кристаллами) часто наблюдаются пленки фиолетового флюорита. Центральная часть жилы (мощностью до 4 *см*) состоит из кварц-клевеландит-турмалинового агрегата при следующем соотношении минералов (в %): кварца (~30), эльбаита (10—20), клевеландита (40—50), белого лепидолита (1—5), онкозина (10—30). Эльбаит образует непрозрачные вытянутые призматические кристаллы (размерами 0,3 × 0 3 × 5 *см*), розовой, зеленоватой, синеватой и белой окраски. Он располагается в клевеландитовом агрегате, причем направление вытянутости кристаллов турмалина совпадает с направлением вытянутости лейст клевеландита. Лепидолит приурочен, в основном, к выделениям кварца. Онкозин развивается по турмалину, образуя часто полные псевдоморфозы, причем цвет турмалина сохраняется. В центральной части этой зоны встречаются округлые грейзеноподобные участки размером до 50 *см*, состоящие из мелкозернистого кварца (40—60%) и мелкочешуйчатого белого лепидолита (40—60). Северная часть пегматита (размером до 2 *м*) до самого северного контакта со сланцами была подвержена сильной онкозинизации. В почти мономинеральном онкозине встречаются реликты (до 20 *см*) кварц-клевеландит-турмалинового пегматита.

Основная черта всех групп пегматитов — отсутствие четкой зональности, присутствие топаза и литиевых слюд. Следует подчеркнуть, что встречаются пегматитовые тела с промежуточным между выделенными типами составом (жилы № 1, № 20, № 7 и др.). Это указывает на генетическое родство пегматитовых жил и возможность взаимных переходов.

Общая зональность пегматитового поля Хух-Дель-Ула может быть представлена следующей схемой.

Пегматиты третьей группы занимают центральную часть поля и располагаются в зоне, протягивающейся с северо-востока на юго-запад. В этой группе пегматитов накапливаются литий, фтор, ниобий, тантал и, в меньшей степени, бериллий. В них развиваются грейзеноподобные кварц-лепидолитовые породы, проявлена поздняя альбитизация и почти не отмечается онкозинизации.

Пегматитовые тела четвертой группы располагаются на юго-западной и юго-восточной окраинах поля. В них накапливаются литий, фтор, олово, бериллий, ниобий и тантал, но они беднее литием и фтором по сравнению с пегматитами третьей группы. В этой группе пегматитов грейзеноподобные образования встречаются редко, довольно широко проявлена поздняя альбитизация, присутствует кварц-мусковит-флюоритовый замещающий комплекс и часто наблюдается онкозинизация.

Для северной и южной окраин поля характерны проявления минерализации бора. В северной части развита первая группа ранних пегматитов, обладающая борной спецификой. Здесь произошло накопление ниобия и тантала; концентрации лития и фтора низкие. В этих пегматитах имеет место поздняя альбитизация и в меньшей степени проявлена онкозинизация. На южной окраине поля при наличии борной специфики накапливается также литий, ниобий, тантал и в меньшей степени фтор. Поздняя альбитизация проявлена слабо, но интенсивно проявлены процессы онкозинизации и поздней флюоритизации.

Вмещающие породы на состав пегматитов влияния почти не оказывают, влияние же пегматитов на вмещающие породы выражается в образовании экзоконтактовых кварц-мусковит-турмалиновых и кварц-мусковитовых зон мощностью не выше 10—20 *см*.

МИНЕРАЛОГИЯ ПЕГМАТИТОВ

В пегматитах района Хух-Дель-Ула к настоящему времени установлены 31 минеральный вид и их разновидность; ниже приводим полный список в соответствии с кристаллохимической классификацией (Штрунц, 1962).

1. **Самородные элементы**. Золото.

2. **Сульфиды**. Халькопирит, молибденит, пирит.

3. **Галогениды**. Флюорит.

4. **Окислы и гидроокислы**. Магнетит, кварц, касситерит, пирохлор, колумбит-танталит.

5. **Сульфаты**. Барит.

6. **Фосфаты**. Апатит, манганапатит, монацит.

7. **Силикаты**. Циркон, ураноторит, гранат, топаз, андалузит, берилл; турмалины: шерл, шерл-дравит, эльбаит, индиголит; слюды: мусковит, лепидолит, циннвальдит, онкозин; полевые шпаты: микроклин, клевеландит, альбит сахаровидный.

Из перечисленных минералов преобладают силикаты, пользующиеся наибольшим распространением. В целом, среди минералов пегматитов выделены главные породообразующие, составляющие более 5, второстепенные — более 0,1 и редкие — менее 0,1 %. В такой последовательности и будут описаны минералы. Так как главное, чем отличается описываемый тип пегматитов,—высокие концентрации в нем фтора и лития, то особое внимание при изучении пегматитов уделялось слюдам, топазу, бериллу, турмалинам и апатитам. Эти минералы описаны нами более подробно.

Кварц

Кварц — ведущий минерал пегматитов всех выделенных групп. Несмотря на колебания содержания кварца в различных структурных разновидностях пегматитов, среднее содержание его в пегматитах всех групп составляет 25—35%. Изучение взаимоотношений кварца с другими минералами показывает, что кварц кристаллизовался на всех этапах формирования пегматитов.

Ранний кварц — обычно темного цвета с большим количеством газово-жидких включений, иногда с битуминозными включениями (при ударе издает неприятный запах). Кварц встречается в ассоциации со всеми изученными минералами, образуя с топазом и реже с микроклином графические срастания. В грейзеноподобных образованиях кварц отмечается в тонких срастаниях с лепидолитом (при среднем размере зерен в агрегатах 0,1 *мм*). В еще более поздних образованиях кварц входит в состав мусковит-флюоритового замещающего комплекса, причем в пустотах породы

Таблица 2

Содержания калия, натрия и некоторых редких элементов в кварцах (в $n \cdot 10^{-4}$ %)

Номер образца	Характеристика минерала	Группа пегматитов	Номер жилы	K	Na	Li	Rb	Cs	Pb	Sn	Zn	Tl	Be
525/121	Ранний	2	11	400	400	158	—	—	2	1	—	—	5,1
803/15	»	3	9	600	700	126	19	—	Сл.	1	—	13	30
521/52	»	3	6	1600	600	161	69	—	2,5	4	30	—	48
52/55	Поздний	3	6	2600	1800	274	23	—	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.
521/201	Ранний	4	3	3400	1600	280	123	6	3,5	6	—	9	23
802/7	»	4	10	700	600	—	—	—	Сл.	—	—	12	34

образует ограненные белые кристаллы размером до 0,5 *см*. В кварцах из пегматитов Хух-Дель-Ула отмечаются относительно высокие концентрации щелочей, лития, таллия и бериллия (табл. 2). Не исключено, что во многих случаях повышение содержания отмеченных элементов может быть связано с многочисленными газово-жидкими включениями. Почти полностью отсутствует в кварцах цезий.

Полевые шпаты

Микроклин. Микроклин — один из породообразующих минералов пегматитов, распределение его по группам пегматитов неравномерное. Наиболее распространен микроклин в пегматитах второй и четвертой групп, где он выделяется часто в виде блоков (до 20 *см* в поперечнике) и среднезернистых агрегатов. В пегматитах первой и третьей групп микроклин встречается реже, а в пегматитах пятой — практически отсутствует. Цвет микроклина серый, реже белый. По рентгеновским данным (табл. 3)

Таблица 3

Состав микроклинов по данным рентгеноструктурного анализа

Номер пробы	Группа пегматитов	№ жилы	Альбит		Микроклин		Триклинность
			% вал.	Аб, %	% вал.	Аб, %	
1108/3	I	14	40	97,6	60	3,8	0,90
801/8	II	11	40	94,6	60	0,0	0,92
804/133	II—III	20	10	100,0	90	3,8	0,96
802/4	IV	10	20	100,0	80	3,0	0,96
521/203	IV	3	5	98,6	95	1,0	0,00

Аналитик Г. Г. Афонина.

триклинность микроклинов близка к единице. Однако в пегматите четвертой группы встречен ортоклаз с триклинностью, равной нулю. Для микроклинов Хух-Дель-Улы характерны довольно высокие концентрации натрия (табл. 4), причем наиболее высоко содержание натрия в микроклине из пегматита первой группы. Содержание рубидия возрастает от микроклинов из пегматитов первой группы к пегматитам четвертой. Концентрация цезия, свинца, таллия и бериллия не подчиняется определенным закономерностям в микроклинах разных групп. Содержание цинка в микроклинах довольно постоянное и равно 0,002%. Оловом обеднены микроклины первой и второй групп.

Плагиоклазы. По морфологическим признакам, парагенезису и времени образования среди плагиоклазов можно выделить крупнопластинчатый клевеландит и мелкопластинчатый (в части «сахаровидный») альбит.

Клевеландит является одним из главных породообразующих минералов пегматитов и встречается во всех группах. Количество его в пегматитах различных групп и в разнообразных минеральных агрегатах, заключенных в них, варьирует в широких пределах, но в среднем составляет 20—35%. Он встречается в ассоциации с кварцем, микроклином, лепидолитом, топазом, бериллом. Цвет клевеландита — белый, сероватый; в пегматитах первой группы наблюдается зеленовато-голубая его разность. Размер выделений минерала варьирует от 1 до 6 *см*. Состав колеблется от № 8 до № 15. Наиболее высокие содержания натрия наблюдаются в голубом клевеландите из пегматитов первой группы. По сравнению с клевеландитами сподуменовых пегматитов (Гордиенко, 1970) наши клевеландиты

Таблица 4

Содержания калия, натрия (в вес. %), редких щелочей и др. редких элементов (в $n \cdot 10^{-4}$ %) в полевых шпатах из пегматитов Хух-Дель-Ула

№ анализов	Номер пробы	Группа пегматита	Состав по химическим данным	K	Na	Li	Rb	Cs	Pb	Sn	Zn	Tl	Be
			Микроклин										
1	1108/3	I	$Орт_{49}Аб_{51}$	6,90	4,49	7	1653	44	13,5	7	20	10	9,8
2	801/8	II	$Орт_{56}Аб_{38}$	7,89	3,29	53	1765	25	21,0	6,2	20	18,2	1,9
3	804/133	II—III	$Орт_{60}Аб_{20}$	8,39	1,64	14	2095	284	48,0	25,0	20	16,0	10
4	804/134	II—III	$Орт_{68}Аб_{24}$	9,59	2,09	—	2142	192	35,5	45,0	20	16,5	7,3
5	521/10	III	$Орт_{66}Аб_{24}$	9,29	2,09	107	2882	79	80	28	44	Не опр.	14,5
6	802/4	IV	$Орт_{63}Аб_{23}$	8,79	2,00	15	2532	56	12,5	11,0	20	14,5	26
7	521/203	IV	$Орт_{65}Аб_{18}$	9,09	1,60	175	3005	184	64	15	—	Не опр.	7,0
			Клевеландит										
8	1108/2	I	$Орт_{2}Аб_{96}$	0,31	8,39	—	42	3	18,0	6,0	20	1,3	16
9	801/14	II	$Орт_{3}Аб_{79}$	0,36	6,89	141	89	—	14,0	4,7	20	8,2	5,6
10	804/135	II—III	$Орт_{3}Аб_{76}$	1,89	6,69	35	379	22	15	14	25	7,2	34
11	521/9	III	$Орт_{6}Аб_{87}$	0,91	7,59	21	129	—	19	28	20	17	9,5
12	803/16	III	$Орт_{5}Аб_{76}$	0,73	6,69	107	435	85	12,5	14	25	9,1	3,7
13	802/6	IV	$Орт_{4}Аб_{82}$	0,51	7,19	12	85	—	9,1	6,3	25	29	21
14	800/12	V	$Орт_{1}Аб_{88}$	0,60	7,69	193	171	27	30	19	20	8,2	38
			Мелкопластинчатый (сахаровидный) альбит										
15	1108/1	I	$Орт_{1}Аб_{96}$	0,21	8,39	—	10	—	15	1,6	30	0,7	55
16	801/5	II	$Орт_{2}Аб_{91}$	0,31	8,00	99	33	—	7,2	2,2	20	3,1	3,6
17	804/136	II—III	$Орт_{3}Аб_{89}$	0,41	7,79	—	59	—	7,2	9,0	34	7,6	3,8
18	521/51	III	$Орт_{2}Аб_{96}$	0,28	8,33	17	26	—	9,0	11,5	40	12,0	5,5
19	803/10	III	$Орт_{1}Аб_{89}$	0,09	7,79	12	4	—	8,3	1,2	20	0,5	2,0
20	802/8	IV	$Орт_{1}Аб_{93}$	0,13	8,03	—	8	—	10,0	36	20	0,5	9,3

характеризуются более высокими содержаниями калия, рубидия, цезия и бериллия, которые, однако, сильно колеблются (см. табл. 4).

Мелкопластинчатый и сахаровидный альбит представляют собой позднюю разновидность плагиоклаза и встречаются в парагенезисе с кварцем, акцессорным колумбит-танталитом и реже лепидолитом, мусковитом и турмалином. В альбититах их количество доходит до 80%. Часто сахаровидный альбит развивается по всем ранним минералам. Отмечена его перекристаллизация с образованием микрозернистого альбита (Россовский и др., 1971). По составу клевеландит отвечает альбиту № 0— № 5. Содержание редких элементов в альбите представлено в табл. 4. Поздние альбиты, в среднем, обеднены литием, рубидием, свинцом, оловом, таллием и бериллием.

Слюды

Из группы слюд в пегматитах Хух-Дель-Ула встречены лепидолит, литиевый мусковит, мусковит, онкозин (тонкозернистый мусковит), циннвальдит и биотит. Наибольшим распространением в пегматитах пользуются лепидолит и онкозин. Циннвальдит и биотит встречаются лишь в контактовой зоне пегматитов жилы № 1 и то очень редко.

Химические составы слюд приведены в табл. 5.

Лепидолит — характерный типоморфный минерал всех пегматитов поля, однако в различных группах пегматитов он распространен неодинаково.

Наибольшие содержания лепидолита отмечены в пегматитах второй, третьей и четвертой групп (10—30%), несколько меньше его в пятой группе пегматитов (10—20%). В пегматитах первой группы лепидолит встречается редко и количество его не превышает 1%.

Можно различать крупно-, средне- и мелкозернистые выделения лепидолита. Крупнокристаллический лепидолит входит в состав кварц-лепидолит-клевеландитовых, топаз-лепидолит-клевеландитовых и топаз-лепидолит-кварцевых крупнозернистых агрегатов, где количество его достигает 30%. Здесь он образует боченковидные и конусовидные кристаллы размером до 12 × 5 × 5 *см*. Крупнокристаллический лепидолит встречается в ассоциации с кварцем, клевеландитом, топазом, микроклином, бериллом, манганапатитом. Среднезернистый лепидолит, находящийся в ассоциации с кварцем, клевеландитом, реже топазом и эльбаитом, образует сравнительно мелкие (6 × 6 × 2 *мм*) таблитчатые кристаллы и их агрегаты.

Мелкозернистый лепидолит (зерно — меньше 1 *мм*) встречается в кварц-лепидолитовых грейзеноподобных породах, где количество его достигает 40%.

По цвету можно выделить три разновидности лепидолита: зеленоватый, розовый и белый. Зеленоватый—встречается в пегматитах второй группы (жила № 11) и пегматитовых телах, по составу переходных между второй и третьей группой (жила № 20). Он образует крупные (до 5 *см*) таблитчатые кристаллы и отмечается в ассоциации с кварцем, микроклином, топазом, бериллом, манганапатитом. По трещинкам эта разновидность лепидолита пересекается прожилковидными агрегатами сахаровидного альбита. В небольшом количестве (до 5%) мелкозернистый зеленоватый лепидолит встречается в поздних альбититах—составляющих пегматитов этих же групп. С белым и розовым лепидолитом он совместно не наблюдался. По химическому составу зеленоватый лепидолит отличается от его розовых аналогов относительно невысокими содержаниями лития (3,88%) и фтора (6,09) и высокой концентрацией марганца (2,45—3,96%).

Вероятно высоким содержанием марганца обусловлен и зеленоватый цвет данного лепидолита. В структурном отношении для этих лепидолитов характерен политип 1М. При дальнейшем описании данный лепидолит будем называть марганецсодержащим.

Лепидолит розового цвета имеет наибольшие распространения и встречается в пегматитах третьей и четвертой групп. Он находится в ассоциации с кварцем, клевеландитом, топазом, микроклином, бериллом, белым лепидолитом. Кроме того, розовый лепидолит широко развит в грейзеноподобных образованиях. Его зерна бывают крупными (до 12 × 5 × 5 *см*) и мелкими (до 1 × 0,5 *мм*). Крупные кристаллы розового лепидолита часто обрастают с периферии белым лепидолитом. В кавернозных образованиях позднего кварц-мусковит-флюоритового комплекса в пегматитах встречаются отдельные мелкие призматические кристаллы розового лепидолита, окаймленные и, по-видимому, частично замещенные белым мусковитом.

Содержания окиси лития и фтора в розовых лепидолитах колеблются в пределах 3,84—5,45 и 5,75—8,51%, соответственно. Причем именно в розовом лепидолите встречаются наивысшие для пегматитов Хух-Дель-Ула содержания лития (5,45%) и фтора (8,51%). Если розовый и белый лепидолит встречаются совместно (см. табл. 5, №№ 11—12, 14—15, 16—17, 18—19 и 20—21), то в розовом лепидолите всегда содержания лития и фтора выше, чем в белом. В структурном отношении для розовых лепидолитов характерна смесь политипов $2M_2 + 2M_1$ и в единичных случаях встречаются полиморфные модификации 1М и $2M_1$.

Таблица 5

Химический состав слюд из пегматитов Хух-Дель-Ула, вес. %

№ анализов	Номер пробы	Номер жилы	Подтип пегматита	Характеристика слюды и парагенезис	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO
1	ХХ-804/10	14	I	Белый мусковит, шерл-мусковит-альбит	44,85	0,25	32,23	0,43	2,25
2	ХХ-1108/4	14	I	Розоватый лепидолит, шерл-мусковит-альбит	50,83	0,06	24,68	0,21	0,35
3	ХХ-1108/7	14	I	Зеленоватый онкозин	45,55	0,09	36,30	1,13	0,11
4	ХХ-525/14	11	II	Зеленоватый лепидолит, топаз-микроклин-альбит	48,48	0,25	24,82	0,11	1,08
5	ХХ-2	11	II	То же	47,80	—	26,20	1,92	—
6	ХХ-1	11	II	Розовый онкозин	45,35	—	36,68	0,48	—
7	ХХ-804/137	20	II—III	Белый лепидолит, топаз-микроклин-альбит	49,67	0,10	23,90	0,18	0,72
8	ХХ-753/1	2	III	Розоватый лепидолит-топаз-альбит	50,30	—	26,50	0,06	—
9	ХХ-753/2	2	III	То же	49,72	—	26,79	—	—
10	ХХ-753/3	2	III	»	50,30	0,05	26,34	—	0,08
11	ХХ-3	2	III	»	49,56	—	26,40	0,72	—
12	ХХ-4	2	III	Белый микроклин, топаз альбит	50,04	—	27,10	0,72	—
13	ХХ-521/II	6	III	Розовый лепидолит, топаз-альбит-микроклин	49,09	0,09	25,66	0,10	—
14	ХХ-525/241	9	III	Розовый лепидолит, топаз-альбит	50,12	—	25,82	0,12	0,82
15	ХХ-525/242	9	III	Белый лепидолит, топаз-альбит	50,22	—	24,96	0,24	1,75
16	ХХ-525/23	9	III	Розовый лепидолит, кварц-лепидолитовый грейзен	50,11	0,04	25,15	0,19	—
17	ХХ-803/6а	9	III	Белый лепидолит, кварц-лепидолитовый грейзен	50,82	0,05	27,41	0,24	0,11
18	ХХ-802/3б	10	IV	Розовый лепидолит, топаз-микроклин-альбит	51,48	0,10	24,25	0,10	0,10
19	ХХ-802/3а	10	IV	Белый лепидолит, топаз-микроклин-альбит	54,35	0,12	26,34	0,28	0,35
20	ХХ-754/1а	3	IV	Розовый лепидолит, топаз-микроклин-альбит	48,00	—	27,18	0,10	0,62
21	ХХ-754/2б	3	IV	Белый лепидолит, топаз-микроклин-альбит	48,08	—	23,83	0,82	1,83
22	ХХ-766	8	V	Белый лепидолит, эльбаит-альбит	49,40	0,04	29,08	0,18	0,03
23	ХХ-525/40	8	V	Белый лепидолит, индиголит-альбит-флюорит	50,46	0,05	25,39	0,12	—
24	ХХ-804/4	2	III	Красноватый цинвальдит, экзоконтактовая зона	41,49	2,14	22,22	1,84	9,62

Аналитики: Г. С. Гормашева (анализы № 1, 3, 4, 16, 17, 22—24) 1971 г.; В. К. Бондаренко (анализы № 2, 7—10, 13, 18, 19) 1972 г.; В. А. Писарская (анализы № 14, 20, 21) 1968 г.; А. И. Гусева (анализы № 5, 6, 11, 12) 1970 г.

Примечание. Анализ № 10 — эталонный лепидолит, среднее из 10 химических анализов.

MnO	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	Li_2O	Rb_2O	Cs_2O	H_2O	F	P_2O_5	$-O=F_2$	Сумма
0,64	0,50	0,66	10,11	1,62	1,04	0,52	0,04	3,32	1,20	Не опр.	0,51	99,15
1,45	0,17	0,41	9,87	0,38	4,26	0,93	0,22	2,69	6,25	0,02	2,63	100,15
0,39	0,38	0,41	10,84	0,39	0,06	0,37	0,01	3,86	0,72	Не опр.	0,30	100,31
2,45	—	—	10,38	0,54	3,88	0,77	0,48	2,55	6,40	Не опр.	2,69	99,50
3,96	0,45	0,28	10,54	0,40	3,81	0,95	0,13	0,48	6,09	—	2,56	100,45
0,40	0,34	0,12	11,23	0,39	0,64	0,50	0,01	3,24	1,32	—	0,55	100,15
0,87	0,08	0,26	11,10	0,38	4,83	0,75	0,10	2,77	6,50	0,38	2,73	99,86
0,28	—	0,25	10,20	0,93	5,48	0,90	0,08	1,24	8,00	—	3,37	100,85
0,29	—	0,16	10,40	0,42	5,54	0,90	0,05	1,93	7,60	—	3,20	100,60
0,31	0,07	0,25	10,21	0,65	5,25	0,97	0,09	1,63	7,63	0,09	3,21	100,71
0,33	—	0,20	10,60	0,54	5,45	0,97	0,08	0,45	8,51	—	3,56	100,25
0,46	0,17	0,28	10,35	0,80	4,96	0,90	0,08	0,36	7,12	—	2,99	100,35
0,44	0,08	0,61	9,83	1,50	5,05	0,88	0,11	2,05	6,50	0,24	2,73	99,50
0,85	0,17	1,08	10,06	0,53	4,04	0,80	0,13	1,56	6,80	0,37	2,86	100,41
1,59	0,88	1,67	9,30	0,36	3,00	0,74	0,04	1,98	4,60	0,06	1,93	99,46
0,19	0,21	1,40	10,54	0,67	3,84	1,09	0,32	2,12	6,00	Не опр.	2,52	99,35
0,12	0,17	0,35	9,51	1,32	3,53	0,76	0,16	2,16	4,60	—	1,94	99,37
0,85	0,17	1,05	11,06	0,53	4,04	0,80	0,13	1,56	6,80	3,37	2,86	100,53
0,66	0,28	0,51	10,55	0,60	1,45	0,50	0,03	2,21	1,75	0,07	0,73	99,32
0,49	0,94	1,52	8,67	1,25	4,86	0,74	0,06	2,05	5,75	0,05	2,47	99,81
0,32	0,64	2,37	8,96	0,93	4,62	0,78	0,04	3,26	4,70	0,08	1,98	99,34
0,04	0,04	0,18	10,82	0,67	3,62	0,76	0,92	2,16	4,60	—	1,93	100,61
0,02	—	0,32	9,72	0,81	5,03	0,83	0,48	1,45	8,20	—	3,45	99,43
0,08	3,89	0,54	10,11	0,62	2,28	0,92	0,05	1,31	4,40	—	1,85	99,66

Лепидолиты белого цвета отмечены в пегматитах четвертой, пятой и реже третьей групп. Они встречаются как в крупно- и среднезернистых пегматитах, так и в мелкозернистых грейзеноподобных кварц-лепидолитовых агрегатах. В крупно- и среднезернистых пегматитах третьей и четвертой групп белые лепидолиты образуются в ассоциации с кварцем, клевеландитом, розовым лепидолитом, бериллом, топазом, микроклином и касситеритом. Причем в пегматитах четвертой группы белый лепидолит преобладает над розовым. Белый лепидолит образует обычно таблитчатые кристаллы до 4 *см* в поперечнике. Иногда он, как уже говорилось, обрастает кристаллы розового лепидолита. Содержания окиси лития в белых лепидолитах из пегматитов этих групп колеблются от 3,00 до 4,62%, а фтора — от 4,60 до 7,12%. Белая разность чаще всего образует смесь политипов $2M_2 + 2M_1$, а образцы из грейзеноподобного агрегата (табл. 5, ан. 17) показывают полиморфную модификацию $2M_1$.

Несколько отличаются от описанных белый лепидолит из пегматитов пятой группы. Здесь его кристаллы встречаются либо в парагенезисе с эльбаитом, клевеландитом и кварцем (центральная часть пегматитового тела, чешуи размером до 0,5 *см*, с относительно низкими содержаниями окиси лития — 3,62 и фтора 4,60%), либо в парагенезисе с кварцем, клевеландитом, индиголитом и флюоритом (призальбандовая часть пегматита). Размер зерен лепидолита в данном случае колеблется от 0,5 до 1,5 *см*. В призальбандовом лепидолите по спайности часто наблюдаются пленки флюорита, в связи с чем он приобретает слабофиолетовый оттенок. Этот лепидолит содержит 5,03% окиси лития и 8,20% фтора. Оба лепидолита из пегматита пятой группы в структурном отношении образуют смесь политипов $1M + 1M_1$.

Литиевый мусковит широко развит в пегматитах первой группы в парагенезисе с шерлом, клевеландитом и кварцем. Он образует таблитчатые кристаллы размером до 2 *см* в поперечнике. Цвет мусковита — белый, слегка зеленоватый. Содержание окиси лития в нем колеблется от 0,43 до 1,04%. Литиевый мусковит также встречен в небольшом количестве в пегматите четвертой группы (жила № 10), где он образует таблитчатые кристаллы белого цвета, размером до 0,5 *см* и находится в ассоциации с кварцем, клевеландитом, розовым лепидолитом и бериллом. Этот литиевый мусковит содержит 1,45% окиси лития и 1,75% фтора.

В результате поздних процессов оба литиевых мусковита замещены сахаровидным альбитом и онкозином.

Мусковит является составной частью позднего кварц-мусковит-флюоритового комплекса в пегматитах третьей и четвертой групп. Он образует мелкозернистые агрегаты вместе с поздним кварцем и флюоритом в кавернозных, по-видимому, выщелоченных участках пегматита. В пустотах находятся таблитчатые кристаллы в срастаниях с ограненными кристаллами кварца и флюорита. В структурном отношении этот мусковит относится к политипной модификации $2M_1$.

Онкозин — тонкозернистый (до микрокристаллического) мусковит встречается во всех группах пегматитов. Особенно широко он развивается по топазу и турмалину, образуя иногда псевдоморфозы. В онкозиновом агрегате иногда встречаются реликты лепидолита. Онкозин имеет белый, зеленоватый и розово-фиолетовый цвет. Под микроскопом он представляет собой очень мелкозернистый сливной мономинеральный слюдистый агрегат. Онкозины разного цвета не отличаются содержаниями алюминия и кремния: в зеленом онкозине содержание окиси лития колеблется от 0,06 (при 0,72% фтора) в пегматитах первой группы, до 0,64 — в остальных пегматитах; в фиолетовом онкозине по топазу содержание Li_2O равно 0,64% и фтора 1,32%, а в онкозине по турмалину Li_2O 0,62%. По-видимому, существует зависимость содержания лития в онкозине от количества его в исходном пегматите.

Для онкозина по турмалину (жила № 8) характерна смесь полиморфных модификаций $2M_2 + 2M_1$, а по топазу развивается политип $2M_1$.

Таблица 6

Кристаллохимические формулы слюд *

Элементы	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
K	0,87	0,86	0,92	0,91	0,89	0,96	0,96	0,86	0,88	0,86	0,90	0,87	0,85	0,94	0,81	0,90	0,80	0,94	0,88	0,74	0,77	0,92	0,83	0,92
Na	0,21	0,05	0,05	0,07	0,05	0,05	0,05	0,12	0,06	0,08	0,07	0,10	0,19	0,06	0,05	0,08	0,17	0,07	0,07	0,16	0,12	0,08	0,11	0,09
Ca	0,04	0,03	0,03	—	—	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02	0,04	0,07	0,12	0,10	0,03	0,07	0,04	0,11	0,17	0,01	0,03	0,04
Rb	0,02	0,04	0,01	0,03	0,04	0,02	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05	0,03	0,08	0,03	0,04	0,02	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04
Cs	—	0,01	—	0,01	0,02	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,01	—	—	—	—	—	—	0,01	—
X	1,14	0,99	1,01	1,02	1,00	1,04	1,06	1,04	0,99	1,00	1,02	1,03	1,12	1,12	1,01	1,17	1,03	1,12	1,01	1,04	1,10	1,05	1,02	1,09
Ti	0,01	—	—	0,01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,11
Al^{VI}	1,63	1,38	1,86	1,35	1,28	1,87	1,31	1,38	1,40	1,39	1,36	1,39	1,36	1,37	1,41	1,41	1,50	1,35	1,60	1,39	1,22	1,56	1,39	0,83
Fe^{3+}	0,13	0,01	0,05	—	0,10	0,02	0,01	—	—	—	0,03	0,03	—	—	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	—	0,04	0,01	0,01	0,10
Fe^{2+}	0,02	0,02	0,01	0,06	—	—	0,04	—	—	—	—	—	—	0,05	0,10	—	0,01	—	0,02	0,04	0,11	—	—	0,57
Mn	0,04	0,08	0,02	0,14	0,22	0,02	0,05	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,05	0,09	0,01	0,01	0,05	0,04	0,03	0,02	—	—	—
Mg	0,05	0,02	0,04	—	0,04	0,03	0,01	—	—	0,01	—	0,02	0,01	0,02	—	0,02	0,02	0,02	0,03	—	0,07	—	—	0,41
Li	0,28	1,15	0,02	1,07	1,03	0,17	1,33	1,46	1,48	1,40	1,46	1,31	1,37	1,08	0,82	1,03	0,94	1,09	0,38	1,31	1,26	0,92	1,36	0,66
Y	2,16	2,66	2,00	2,63	2,67	2,11	2,75	2,85	2,89	2,82	2,87	2,77	2,76	2,57	2,43	2,48	2,49	2,52	2,08	2,77	2,72	2,49	2,76	2,68
Si	3,05	3,42	3,02	3,34	3,21	3,00	3,39	3,32	3,30	3,33	3,29	3,29	3,32	3,34	3,41	3,35	3,36	3,44	3,56	3,23	3,28	3,28	3,38	2,96
Al^{IV}	0,95	0,58	0,98	0,66	0,79	1,00	0,61	0,68	0,70	0,67	0,71	0,71	0,68	0,66	0,59	0,65	0,64	0,56	0,44	0,77	0,72	0,72	0,62	1,04
Z	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
OH	1,74	0,67	1,84	0,61	0,71	1,73	0,60	0,33	0,40	0,40	0,09	0,52	0,61	0,56	1,01	0,73	1,04	0,56	1,62	0,78	0,99	1,09	0,26	1,01
F	0,26	1,33	0,16	1,39	1,29	0,27	1,40	1,67	1,60	1,60	1,91	1,48	1,39	1,44	0,99	1,27	0,96	1,44	0,38	1,22	1,01	0,91	1,74	0,99

* Номера соответствуют табл. 5, Теоретическая формула $X_1Y_{2-3}[Z_4O_{10}](OH, F)_2$.

Содержание щелочей (в вес.%) и редких элементов (в

Группа пегматитов	№ пробы	№ жилы	Характеристика слюды	K	Na
I	804/10	14	Li-мусковит	8,39	1,20
I	1108/4	14	Белый лепидолит	8,19	0,28
I	804/14	19	Li-мусковит	8,26	0,34
II	525/14	11	Зеленоватый лепидолит	8,61	0,40
II	№ 4	11	То же	8,75	0,30
II	525/13	11	»	8,84	0,62
II—III	804/137	20	Белый лепидолит	9,21	0,28
III	753/3	2	Розовый лепидолит	8,47	0,48
III	522/27	2	То же	7,67	1,49
III	522/36	2	Белый лепидолит	8,37	0,25
III	525/9	5	Розовый лепидолит	8,72	0,18
III	521/11	6	То же	8,16	1,11
III	521/53	6	»	7,43	0,31
III	803/11	9	»	7,32	0,28
III	803/12	9	Белый лепидолит	7,78	0,63
III	525/23	9	Розовый лепидолит из грейзена	8,75	0,50
III	803/6а	9	Белый лепидолит из грейзена	7,89	0,98
III	525/241	9	Розовый лепидолит	8,35	0,39
III	526/242	9	Белый лепидолит	7,72	0,32
IV	521/24	3	Розовый лепидолит	8,56	0,03
IV	521/23	3	Белый лепидолит	9,20	0,32
IV	754/2	3	То же	7,44	0,69
IV	754/1а	3	Розовый лепидолит	7,36	0,92
IV	802/3б	10	Белый лепидолит	8,34	0,44
IV	802/3б	10	Розовый лепидолит	9,18	0,39
V	766	8	Белый лепидолит	8,98	0,50
V	525/40	8	То же	8,07	0,83
V	800/7	8	Белый онкозин	8,99	0,22
IV	802/5	10	Розовый онкозин	9,19	0,23
II	525/18	11	Зеленый онкозин	9,18	0,29
II—III	804/138	20	То же	9,19	0,31
I	1108/7	14	»	9,00	0,29

Примечание. Щелочи определялись методом фотометрии пламени; аналитик Л.
аналитики В. А. Легейдо. Л. Л. Петров.

Таблица 7

$\cdot 10^{-4}\%$) в слюдах из пегматитов Хух-Дель-Ула

Li	Rb	Cs	Pb	Sn	Zn	Tl	Be
0,48	0,47	0,04	11	570	210	18	35
1,96	0,85	0,21	7,6	200	38	54	67
0,20	0,25	0,01	6,0	1350	175	18	35
1,78	0,70	0,45	6,0	215	300	48	14
1,75	0,87	0,12	7,5	165	190	48	8,9
1,54	0,78	0,10	6,0	340	167	50	16
2,22	0,68	0,09	5,5	150	107	30	23
2,48	0,88	0,08	7,0	250	40	30	30
1,68	0,49	0,06	21	270	30	33	36
2,37	0,56	0,06	5,5	170	45	33	27
2,00	0,59	0,07	6,3	180	44	40	30
2,32	0,80	0,10	6,7	360	690	40	35
2,45	0,75	0,06	4,0	250	365	40	45
1,67	0,45	0,07	10	190	40	39	26
1,44	0,48	0,08	7,0	145	25	29	35
1,77	1,00	0,30	9,2	240	33	83,0	12
1,62	0,69	0,15	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.
1,86	0,73	0,12	То же	То же	То же	То же	То же
1,38	0,67	0,04	»	»	»	»	»
2,41	0,86	0,04	4	120	27	»	18
2,38	0,96	0,04	4,5	280	360	»	32
2,12	0,66	0,04	5,0	520	30	63	14
2,23	0,67	0,62	9,0	215	28	21	29
0,66	0,46	0,03	7,5	180	36	15	20
1,86	0,73	0,12	13,0	470	80	33	33
1,66	0,83	0,15	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.
2,31	0,76	0,45	То же	То же	То же	То же	То же
0,28	0,25	0,06	4,7	6,0	20	65	15
0,16	0,23	0,01	4,7	300	28	19	41
0,16	0,31	—	9	96	20	22	5,0
0,29	0,25	0,04	9,5	100	20	29	25
0,03	0,34	0,01	10	9,2	40	57	38

И. Черная; остальные элементы — количественным спектральным анализом;

Циннвальдит в пегматитах Хух-Дель-Ула — редкий минерал. Он встречен в приконтактовой зоне дробления пегматитовой жилы № 1 в парагенезисе с кварцем и зеленоватым турмалином. Минерал образует мелкие (до 2 *мм*) призматические кристаллы красноватого цвета. По химическому составу эта слюда попадает в поле циннвальдита. Особенность минерала — повышенное содержание магния (3,89%), в связи с чем его можно назвать магнийсодержащим циннвальдитом. По составу описываемый минерал близок к бурому цезийсодержащему биотиту из кристаллического сланца на контакте со сподуменовым пегматитом в Кингс-Маунтин, Северная Каролина, США (Дир и др., 1966). Но описываемый циннвальдит содержит меньше магния и цезия и больше лития.

Биотит в пегматитах Хух-Дель-Ула встречается очень редко. Он представляет собой реликтовый минерал и отмечается в эндоконтактовой части пегматитов жилы № 1 в парагенезисе с черным турмалином.

Кристаллохимические формулы слюд. Пересчет химических анализов слюд (табл. 5) на кристаллохимические формулы, произведенный по методу Стивенса (Stevens, 1946) исходя из 22 валентных единиц в формуле слюд, приведен в табл. 6.

По химическому составу описываемые слюды относятся к маложелезистому ряду лепидолит—мусковит (рис. 5), вообще характерному для литиевых пегматитов (Гинзбург, Берхин, 1953; Foster, 1960). Некоторые слюды (№№ 4, 5, 15) могут рассматриваться в группе литиевого фенгита (Коваль и др., 1972), характерного для редкометальных литий-фтористых гранитов (Коваленко и др., 1971). Большинство составов изученных слюд близки к теоретическому составу лепидолита. Для слюд этого состава соответственно отмечаются наивысшие содержания лития и фтора. Зеленоватые лепидолиты с повышенными содержаниями марганца попадают в пограничную область между лепидолитами и литиевыми фенгитами. Для слюд из пегматитов восточной части пегматитового поля, относящимся к различным группам пегматитов (тела № 8, 9, 10), характерны более высокие содержания мусковитового минала по сравнению с пегматитами западной части поля. В парах розовых и белых слюд белые, как правило, характеризуются более высокими содержаниями мусковитового минала.

Для изученных слюд (рис. 6) наблюдается прямая корреляция (в атомах на формульную единицу) между содержаниями лития и фтора, а также лития и суммой катионов группы Y, и обратная корреляция между содержаниями лития и трехвалентных катионов в октаэдрической позиции. На этом основании можно предположить, что изоморфизм в слюдах в основном, осуществляется по схеме $2R^{3+} \rightleftarrows 2Li + Si$, характерной для высокоглиноземистой серии литиевых слюд (Foster, 1960).

Для различных групп пегматитов характерны следующие черты в химическом составе слюд: I группа — литиевые мусковиты и более редкие лепидолиты с повышенным содержанием железа и марганца; II группа — марганецсодержащий лепидолит; III группа — наиболее фтористые и литиевые лепидолиты; IV и V группы — обычный лепидолит.

Содержание редких элементов в слюдах приведено в табл. 7. Для слюд характерны наиболее высокие содержания олова сравнительно с его количествами в других породообразующих минералах. В парах розового и белого лепидолита в розовом лепидолите наблюдаются наивысшие содержания олова (исключение — пара № 754). В литиевых мусковитах первой группы пегматитов содержание олова выше, чем в слюдах пегматитов других групп. В изученных лепидолитах наблюдаются низкие содержания рубидия и цезия по сравнению с опубликованными для образцов лепидолитов из различных типов литиевых пегматитов (Дир и др., 1966).

Исследования распределения лития, проведенные И. Б. Берманом и И. Г. Берзиной (методом n_α-радиографии), в кристаллах лепидолитов различного цвета и из различных групп пегматитов свидетельствуют о равномерном распределении лития по поверхности кристалла слюды

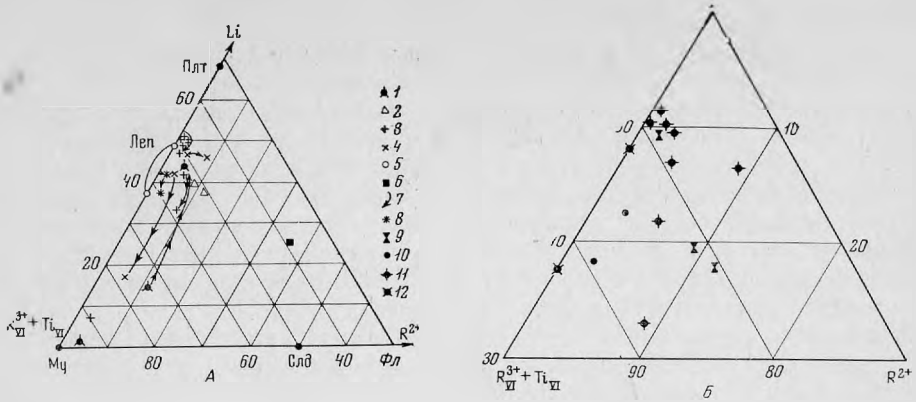


Рис. 5. Диаграмма составов слюд

Слюды из пегматитов (*А*): *1* — I группы; *2* — II группы; *3* — III группы; *4* — IV группы; *5* — V группы; *6* — магнийсодержащий циннвальдит из экзоконтакта; *7* — направление эволюции состава в парах слюд; *8* — слюды из грейзенов

Распределение политипов изученных слюд (*Б*): *9*—1М, *10*—$2M_1$, *11* — смесь 1М + $2M_1$, *12* — смесь $2M_1$ + $2M_2$.

Сокращения: Плт — протолитионит, Леп—лепидолит, Мус — мусковит, Слд — селадонит, Фл — флогопит

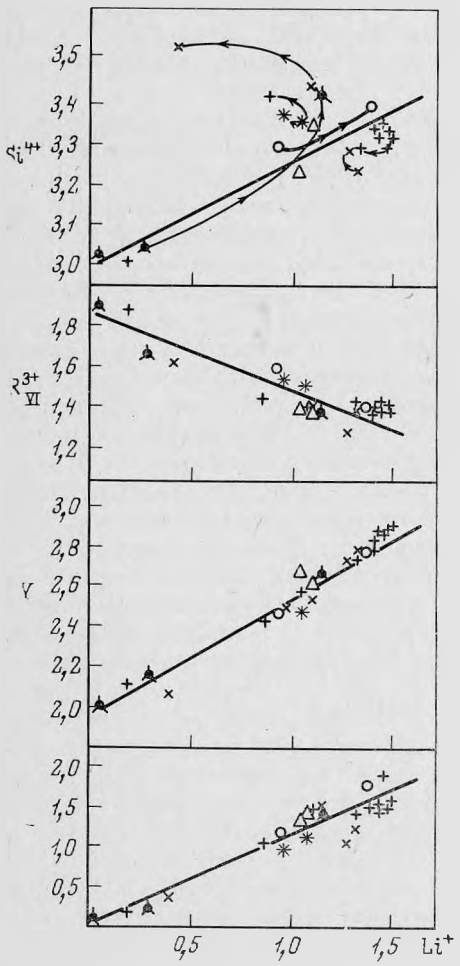


Рис. 6. Корреляция числа атомов лития в слюдах с числом атомов фтора, кремния, трехвалентных катионов и суммой катионов группы

Условные обозначения см. рис. 5

(рис. 7). Эти данные говорят о кристаллизации лепидолита в стабильных условиях и в среде, обогащенной литием и фтором.

В табл. 8 приведена структурная характеристика слюд и определенные для них политипы. Для слюд, по составу близких к теоретическому лепидолиту (окиси лития больше 5,0%), наиболее характерны смеси полиморфных модификаций $2M_2 + 2M_1$. В единичных случаях встречаются политипы 1М и смесь политипов 1М + $2M_1$. Для слюд с содержанием окиси лития от 3,00 до 5,00% наблюдаются смеси полиморфных модификаций

Таблица 8

Структурная характеристика слюд из пегматитов Хух-Дель-Ула

№ анализа	№ жилы	№ образца	Характеристика слюды	Политип	Параметры элементарной ячейки			
					a_0	b_0	c_0	β
1	11	2	Зеленоватый лепидолит	1M 3T	5,21	9,04	10,1	99°50′
2	2	3	Розовый лепидолит	$2M_2 + 2M_1$	8,99	5,18	20,4	99°40′
					5,18	8,99	20,15	95°30′
3	2	4	Белый лепидолит	$2M_2 + 2M_1$ *	8,98	5,18	20,2	99°40′
4	10	1	Розовый онкозин по топазу	$2M_1$	5,18	8,98	20,1	95°30′
5	8	8	Розовый онкозин по турмалину	$2M_2 + 2M_1$	8,96	5,17	20,3	100°00′
					5,17	8,96	20,1	96°00′
6	3	7	Розовый крупнозернистый лепидолит	$2M_2 + 2M_1$	8,97	5,17	20,4	100°00′
					5,17	8,97	20,15	95°50′
7	3	5	Розовый мелкозернистый лепидолит	$2M_2 + 2M_1$	8,96	5,17	20,2	100°00′
					5,17	8,96	20,0	96°00′
8	3	6	Розовый среднезернистый лепидолит	$2M_2 + 2M_1$	8,97	5,17	20,2	—
					5,17	8,47	20,0	—
9	11	525/12	Зеленоватый лепидолит	$2M_1$	2	9,06	—	—
10	11	525/12	Зеленоватый лепидолит	1M	9,09	—	—	—
11	6	521/11	Розовый крупнозернистый лепидолит	1M	—	—	—	—
12	10	802/3б	Белый среднезернистый лепидолит	$2M_1$	—	—	—	—
13	8	525/40	Белый лепидолит	$1M + 2M_1$	9,00	—	—	—
					—	—	—	—
14	8	766	Белый лепидолит	$1M + 2M_1$	9,02	—	—	—
					—	—	—	—
15	9	525/23	Розовый среднезернистый лепидолит	$2M_1$	—	9,03	—	—
16	9	803/6а	Белый мелкозернистый лепидолит	$2M_1$	—	9,00	—	—
17	6	521/51	Розовый среднезернистый лепидолит	$2M_1$	—	9,04	—	—
18	6	521/52	Белый мусковит	$2M_1$	—	9,01	—	—
19	9	526/241	Розовый лепидолит	$2M_2 + 2M_1$	—	—	—	—
					—	—	—	—
20	9	526/242	Белый лепидолит	$2M_2 + 2M_1$	—	—	—	—
					—	—	—	—
21	3	754/1а	Розовый крупнозернистый лепидолит	$2M_2 + 2M_1$	—	—	—	—
					—	—	—	—
22	3	754/2б	Белый крупнозернистый лепидолит	$2M_2 + 2M_1$	—	—	—	—
					—	—	—	—

Примечания. Звездочкой отмечено весьма малое содержание политипа $2M_1$; определения слюд №№ 1—8 и 11—12 произведены электронографически Б. Б. Звягиным, остальные рентгенографически. методом порошка — С. Б. Базаровой.

$2M_2 + 2M_1$, $1M + 2M$ и, кроме того, обособленные политипы $2M_1$ и 1M (зеленоватые, марганецсодержащие лепидолиты). Следует отметить, что изученные пары слюд относятся обычно к одной полиморфной модификации или к смеси тех же политипов. Наиболее часто встречаемой в слюдах из пегматитов Хух-Дель-Ула оказывается смесь политипов $2M_2 + 2M_1$.

Полученные данные по политипии мало что добавляют к известным в литературе. Не удается установить, существует ли связь политипов с химическим составом слюд. В большинстве случаев наши слюды, анализи-

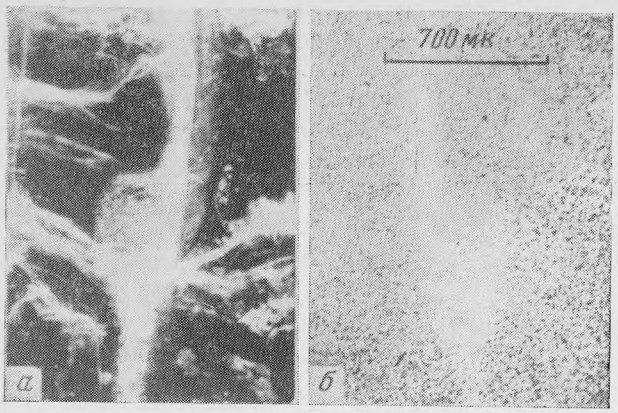


Рис. 7. Распределение лития в лепидолите
а — слюда,
б — детектор

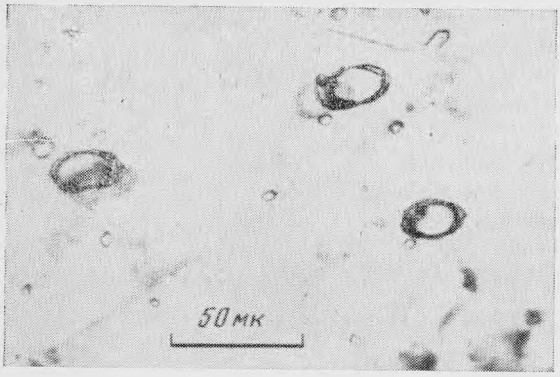


Рис. 8. Типичные фигуры травления на поверхности лепидолита. Условия травления: 40% HCl, 20° С, 15 мин.

рованные в основном из монокристаллов, являются смесью различных политипов, часто даже смесью ди- и триоктаэдрических разновидностей. В связи с этим возникает вопрос о составе полиморфных модификаций в перечисленных смесях. Возможно при высоких температурах они были гомогенны, а при понижении температуры, как это наблюдается в полевых шпатах, распадаются на мусковиты ($2M_1$) и слюду, обогащенную литием.

Изучение форм фигур травления на следах деления ядер урана (Берзина, Попенко, 1970) показало, что все изученные слюды литиевые (рис. 8). Термические исследования, проведенные И. Л. Лапидесом, говорят о выделении фтора из лепидолита при 900° С; сравнительное изучение химического состава прокаленного и непрокаленного минерала, проведенное Г. С. Гормашевой (Лапидес, Гормашева, 1973), установило, что выделение фтора происходит не в виде SiF_4, а скорее всего в форме F или HF.

Топаз

Топаз — характерный типоморфный минерал пегматитов месторождения Хух-Дель-Ула. Он встречается во всех группах пегматитов. Наиболее широко развит топаз во второй и четвертой группе пегматитов, где он часто участвует в кварц-топазовом графическом агрегате и в кварц-микроклин-топазовых (с касситеритом) участках пегматитов. Количество его в этих агрегатах доходит до 25% при размерах кристаллов до 5 × 5 × × 15 *см*. Среднее содержание топаза в пегматитах второй, третьей и четвертой групп достигает 5—10%. В пегматитах пятой и первой групп он встречается довольно редко.

Топаз отмечен в парагенезисе с кварцем, микроклином, лепидолитом, литиевым мусковитом, клевеландитом, бериллом и касситеритом. Он об-

разует плохо ограненные кристаллы в виде ромбических призм. Цвет топаза молочно-белый; он — непрозрачен, спайность выражена плохо, с поверхности породы легко выветривается, оставляя каверны. На контакте с кварцем часто образует бурую оторочку. По трещинкам в топазе часто развивается онкозин, который в некоторых пегматитах дает полные псевдоморфозы по топазу.

Химические анализы топазов представлены в табл. 9. Как видно из нее, для топазов из пегматитов Хух-Дель-Ула характерны несколько повышенные содержания кальция. В остальном они близки к теоретическому составу топаза. Фтористость их колеблется от 80% фтортопазового минала до 100% его.

Одной из характеристик данных топазов является наличие в них большого количества газово-жидких включений (до 10%). Температура гомогенизации газово-жидких включений в топазах соответствует 450—500°. Декрепитация включений в топазе начинается с 450° С и, по-видимому, ведет к большой потере его веса. В растертых топазах, обработанных в течение часа соляной кислотой (1 : 1), кальций, магний и щелочные элементы отсутствуют. При подобной обработке фракции 0,25 *мм* топазов содержание указанных элементов не меняется. Это может свидетельствовать в пользу предположения, что и кальций, магний и щелочные элементы в топазах присутствуют в жидких включениях.

Таблица 9

Химический состав (вес. %) и параметры элементарной ячейки (Å) топазов

Компоненты	1	2	3	4
SiO_2	30,28	32,46	31,96	32,56
Al_2O_3	52,90	50,96	53,14	55,04
Fe_2O_3	0,28	0,18	0,16	0,48
CaO	2,63	2,82	2,38	—
MgO	0,63	0,38	0,74	—
K_2O	Не опр.	0,48	Не опр.	0,22
Na_2O	То же	0,47	То же	0,04
Li_2O	»	0,03	»	0,04
Pb_2O	»	0,005	»	0,007
Cs_2O	»	0,003	»	0,006
F	16,40	17,00	16,08	20,54
H_2O	2,85	2,65	2,55	—
$-O-F_2$	—6,90	—7,15	—6,71	—8,63
Сумма	99,07	100,29	100,30	100,30
Аналитик	В. А. Писарская, 1970 г.	В. А. Писарская. 1970 г.	В. А. Писарская, 1970 г.	—
a_o	4,653	4,653	4,656	—
b_o	8,809	8,806	8,812	—
c_o	8,393	8,394	8,394	—
v	344,0	344,0	344,0	—

Аналитик Г. Г. Афонина, 1971 г.

1 — проба 804/8 из обр. кварц-топазовой графической структуры; жила 3, пегматит IV группы; 2 — проба 804/9, крупнозернистый топаз, жила 3, пегматит IV группы; 3—проба 525/13, крупнозернистый топаз, жила 11, пегматит II группы; 4—проба 4, крупнозернистый топаз, жила 11, пегматит II группы.

Таблица 10

Содержание калия, натрия (вес. %) и некоторых редких элементов (в $n \cdot 10^{-4}$%) в топазах из пегматитов Хух-Дель-Ула

№ пробы	№ жилы	Группа пегматитов	K	Na	Li	Rb	Pb	Sn	Zn	Tl	Be
XX-525/13	11	II	0,35	0,48	100	500	11	0,6	—	2,7	1,7
XX-804/131	20	II—III	1,00	0,75	150	170	1,2	0,6	20	3,1	2,7
XX-521/72	6	III	0,54	0,48	750	290	1,0	2,2	44	2,5	5,0
XX-803/14	9	III	0,34	0,15	450	170	1,2	1,3	20	14,5	9,1
XX-802/12	10	IV	0,70	0,53	160	150	1,2	1,9	20	3,1	2,7
XX-521/202	3	IV	0,48	0,67	260	50	1,0	7	20	3,5	10
XX-804/8	3	IV	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	1,7	1,8	20	Не опр.	19
XX-804/9	3	IV	То же	То же	То же	То же	1,7	5,0	20	То же	20

Параметры элементарной ячейки (см. табл. 9) в топазах из различных групп пегматитов остаются неизменными. Плотность же топазов несколько варьирует, что может быть связано с колебанием содержаний газово-жидких включений.

Данные по распределению щелочей и некоторых редких элементов в топазах представлены в табл. 10. В первую очередь обращают на себя внимание большие количества в содержаниях лития, свинца, таллия и бериллия. Причем намечается зависимость содержаний лития и бериллия в топазах от содержаний этих элементов в пегматитах: наиболее высокие концентрации лития намечаются в топазах и пегматитах третьей группы, а бериллия, соответственно,— в минерале из четвертой группы.

Турмалины

Турмалины являются типоморфными минералами первой и пятой групп пегматитов. В пегматитах других групп они встречаются редко и в основном в экзоконтактовой зоне.

По химическому составу (табл. 11) можно выделить три разновидности минерала: 1) железистый шерл; 2) магнезиально-железистый шерл-дравит; 3) алюминиево-литиевый эльбаит [1].

Шерл. Шерл характерен для пегматитов первой группы. Здесь выделяются две генерации турмалина: шерл и темно-зеленый турмалин.

Крупнозернистый шерл черного цвета образует длиннопризматические кристаллы размером до 2 × 10 *см*. Количество его в пегматитах первой группы 5—10%, а в крупнозернистых кварц-турмалиновых участках повышается до 30%. Обычно турмалин приурочен к блоковым выделениям кварца, реже — к кварц-клевеландитовым и кварц-мусковитовым агрегатам. Шерл первой генерации выделяется одновременно с ранним кварцем и раньше клевеландита и литиевого мусковита. Иногда его по трещинам рассекают поздние кварц и альбит.

Мелкозернистый турмалин темно-зеленого цвета образует удлиненные кристаллы (до 3 *мм*) и обычно приурочен к зонам мелкопластинчатого и сахаровидного альбита в пегматитах первой группы.

По химическому составу (см. табл. 11) турмалины из пегматитов первой группы относятся к шерлам изоморфного ряда шерл — эльбаит. От шерлов из пегматитов стандартных гранитов они отличаются низкими содер-

[1] Кристаллохимические формулы турмалинов рассчитаны на 19 катионов по методу И. Д. Борнеман-Старынкевич (1964) и приведены в табл. 12.

Таблица 11

Химический состав турмалинов, вес. %

Компоненты	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO_2	36,06	36,90	Не опр.	36,15	38,10	36,15	37,00	39,82	36,22
TiO_2	0,76	0,46	То же	0,31	1,23	1,30	0,31	—	0,13
B_2O_3	10,81	10,45	»	10,60	10,49	10,70	10,84	9,62	11,97
Al_2O_3	34,08	32,76	»	34,28	30,56	31,11	34,32	41,30	35,74
Fe_2O_3	0,19	2,58	»	2,69	2,91	1,96	1,51	0,20	1,87
FeO	11,86	10,64	»	8,41	4,31	9,34	7,55	0,20	3,23
MnO	0,45	0,38	»	0,37	0,04	0,07	0,25	0,04	0,04
MgO	0,63	0,36	»	0,90	5,12	3,23	2,14	0,17	0,17
CaO	0,29	0,26	»	0,33	0,93	0,97	0,36	0,93	4,09
Na_2O	1,77	1,59	1,05	1,94	1,57	1,79	1,81	0,35	1,62
K_2O	0,39	0,28	1,03	0,30	0,51	0,30	0,27	2,78	1,20
Li_2O	0,22	0,17	0,63	0,32	0,22	0,16	0,27	0,37	0,97
Rb_2O	—	0,001	0,002	0,001	0,06	0,008	0,001	0,013	0,020
Cs_2O	—	—	0,011	—	—	0,002	—	0,015	—
$H_2O_{общ}$	2,60	2,86	Не опр.	2,00	2,75	2,65	2,16	3,45	1,26
F	0,93	0,45	То же	0,77	1,60	1,10	1,08	1,10	2,85
$-O=F_2$	—0,39	—0,19	—	—0,24	—0,67	—0,46	—0,45	—0,46	—1,22
Сумма	100,65	99,95	—	99,31	99,68	100,38	99,42	99,90	100,18
Уд. вес	3,161—3,166	Не опр.	Не опр.	Не опр.	3,106—3,125	Не опр.	Не опр.	2,991—3,015	3,030—3,080

1 — проба ХХ-804/10, пегматит I группы; 2 — ХХ-805/1, пегматит I группы; 3 — ХХ-1108, пегматит I группы; 4 — проба ХХ-521/1, эндоконтакт пегматита III группы; 5 — проба ХХ-803/3, экзоконтакт пегматита III группы; 6 — проба ХХ-750, эндоконтакт переходного пегматита I—II группы; 7 — проба ХХ-1105, пегматит переходный I—III группы; 8 — проба ХХ-766, пегматит V группы; 9 — проба ХХ-525/40, пегматит V группы.

Примечание. Турмалины №№ 804/10, 803/3, 766 и 525/40 анализировались классическим химическим методом (аналитик Г. С. Гармошева, 1971 г.), в остальных пробах Si, Al, Ti определялись спектрофотометрическим дифференциальным методом, Ca, Mg, Mn, $Fe_{общ}$ — методом атомной абсорбции, щелочи — методом пламенной фотометрии, B — объемным методом с маннитом (аналитик В. К. Бондаренко, 1973 г.)

жаниями трехвалентного железа, магния и повышенными — двухвалентного железа, лития и фтора. Шерлы II-й генерации по сравнению с шерлами I-й генерации характеризуются повышенными содержаниями лития, рубидия, цезия и калия и низкими — натрия. По содержанию редких элементов (табл. 13) шерлы Хух-Дель-Ула близки к шерлам из пегматитов стандартных гранитов пробы Ух-Х и Ух-XVI, притом характерной особенностью всех шерлов являются высокие концентрации в них цинка.

Магнезиально-железистые турмалины. Они довольно широко распространены в кристаллических сланцах экзоконтактовой зоны пегматитов третьей, четвертой и пятой групп, где образуют мелкие темно-коричневые бочонковидные кристаллики длиной до 2 *мм*. Обычно турмалин находится в ассоциации с мусковитом и кварцем. Количество его в породе колеблется в пределах 20—40%. По химическому составу этот турмалин характеризуется почти равными содержаниями железа и магния и попадает в поле магнезиально-железистых турмалинов, характерных для метаморфогенных пегматитов (Ширяева, Шмакин, 1969), но отличается от них высокими содержаниями лития и фтора. По содержанию цинка и

Таблица 12

Кристаллохимические формулы турмалинов

№ образцов	804/10	805/1	521/1	803/3	750	1105	766	525/40
Na	0,57	0,51	0,62	0,51	0,58	0,58	0,11	0,52
K	0,08	0,06	0,06	0,11	0,06	0,06	0,59	0,25
Ca	0,05	0,05	0,06	0,17	0,17	0,06	0,12	0,36
X	0,70	0,62	0,74	0,79	0,81	0,70	0,82	1,13
Al^{VI}	0,83	0,43	0,71	—	0,30	0,73	2,10	1,01
Fe^{3+}	0,02	0,32	0,34	0,36	0,25	0,19	—	0,23
Fe^{2+}	1,65	1,48	1,17	0,60	1,30	1,05	—	0,45
Mn	0,08	0,04	0,04	—	—	0,03	0,01	—
Mg	0,16	0,09	0,22	1,27	0,80	0,53	0,08	0,04
Ti	0,10	0,06	0,04	0,15	0,16	0,04	—	0,02
Li	0,15	0,11	0,21	0,15	0,10	0,18	0,25	0,65
Y	2,99	2,53	2,73	2,53	2,91	2,75	2,44	2,40
Al	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00
B	3,10	3,00	3,04	3,00	3,07	3,11	2,76	3,43
Si	6,00	6,14	6,01	6,34	6,01	6,15	6,62	6,08
O	27,93	27,05	28,17	27,89	27,82	28,01	29,43	28,53
OH	2,58	3,71	2,43	2,27	2,60	2,42	0,99	1,70
F	0,49	0,24	0,40	0,84	0,58	0,57	0,58	0,77
Сумма O,OH,F	31	31	31	31	31	31	31	31

Теоретическая кристаллохимическая формула $[XY_{2-3}Al_6B_3Si_6(O, OH, F)_{31}]$.

Таблица 13

Содержание редких элементов в турмалинах (в $n \cdot 10^{-4}$ %)

Наименование массива	Номер пробы	Sr	Nb	Zr	Pb	Sn	Zn	Be
Пегматиты Хух-Дель-Ула	ХХ-766	Не опр.	Не опр.	Не опр.	120	400	20	16
То же	ХХ-803/3	425	84	140	44	35	93	Не опр.
»	ХХ-804/10	60	105	111	5,5	60	3500	5,3
Пегматиты стандартных гранитов Ху-Ху-Ула	Ух-Х	76	140	104	4,3	14	3250	10,5
То же	Ух-XVI	85	126	155	4,7	26	3700	Не опр.

Аналитики: В. А. Легейдо, Л. Л. Петров.

Примечание. Стронций, цирконий и ниобий определены рентгеноспектральным анализом; свинец, олово, цинк, бериллий — количественным спектральным.

свинца (см. табл. 13) шерл-дравит стоит ближе к эльбаитам, а по количеству олова — к шерлам.

В эндоконтактовых частях пегматитов встречаются литиево-железистые турмалины с повышенным содержанием магния (см. табл. 11).

Эльбаит. В пегматите пятой группы по химическому составу и парагенезису сопутствующих ему минералов выделены две генерации турмалина. К первой относится алюминиевый (слабо-литиевый) эльбаит. Он широко распространен в центральной части пегматита, образуя шестоватые кристаллы размером 0,5 × 8 *см*.

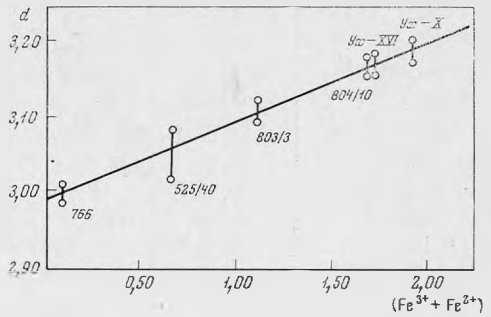


Рис. 9. Зависимость плотности (*d*) турмалинов от содержания суммы атомов железа (пробы Ух-X и Ух-XVI из пегматитов Ху-Ху-Улинского массива)

Цвет турмалина меняется от молочно-белого до зеленоватого и розового, свойственного рубеллиту. Все перечисленные разновидности непрозрачны. Эльбаит встречается в парагенезисе с кварцем, клевеландитом и белым лепидолитом. Выделялся он в породе несколько раньше перечисленных минералов. В ряде случаев эльбаит частично или полностью замещен розовым онкозином. Вероятно с этим связано высокое содержание в минерале калия, хотя для всех турмалинов Хух-Дель-Ула характерны повышенные содержания этого элемента.

В эльбаите отмечается повышенное содержание кремния (см. табл. 11), что может быть связано с мелкими включениями кварца.

Ко второй генерации турмалина в этом пегматите относится голубой индиголит — минерал из группы эльбаита. Он образует мелкие прозрачные кристаллы размером до 5 *мм* и веерообразные друзы, в парагенезисе с клевеландитом, кварцем, лепидолитом и флюоритом.

Выделялся индиголит в породе позже первых трех перечисленных минералов и раньше флюорита. По химическому составу индиголит характеризуется более высокими содержаниями лития, фтора и железа. Аномальным для турмалинов является повышенное содержание в нем кальция (4,09%).

По содержанию редких элементов (см. табл. 13) эльбаиты отличаются от всех других турмалинов высокими содержаниями олова и свинца и низкими — цинка. Интересна корреляция плотности турмалинов с содержанием атомов железа в формульной единице турмалина (рис. 9).

Турмалины являются характерными минералами первой и пятой групп пегматитов. Они образовывались как в ранние, так и в поздние стадии формирования пегматитов и их появление, по-видимому, объясняется повышенными концентрациями бора в этих группах пегматитов, причем турмалины более поздних пегматитов обогащены литием.

Для турмалинов, как и для других минералов Хух-Дель-Ула, характерной особенностью являются повышенные содержания лития и фтора,

Берилл

Берилл — распространенный минерал пегматитов Хух-Дель-Ула и встречается в пегматитах всех групп, за исключением пятой. Он образует выделения неправильной формы размером до 5 *см* и встречается в ассоциации

Таблица 14

Химический состав бериллов, вес. %

Компоненты	1	2	3	4	5
SiO_2	63,78	64,74	64,40	65,56	65,28
Al_2O_3	18,74	19,39	19,19	17,66	18,95
BeO	11,95	12,66	12,80	13,96	13,37
FeO	0,41	—	0,41	—	—
Fe_2O_3	0,45	0,36	0,45	0,38	1,08
CaO	2,52	1,82	0,49	0,77	0,07
MgO	Не опр.	Не опр.	—	Не опр.	0,25
K_2O	0,25	0,26	0,13	0,48	0,26
Na_2O	0,32	0,41	0,62	0,56	0,26
Li_2O	0,29	0,19	0,31	0,11	0,05
Rb_2O	0,02	0,013	0,009	0,02	0,01
Cs_2O	0,14	0,13	0,13	0,08	0,02
H_2O	0,61	0,18	0,60	0,20	0,88
F	0,83	0,68	0,28	0,54	0,02
$-O=F_2$	—0,33	—0,29	—0,11	—0,22	—0,01
Сумма	99,98	100,54	99,71	100,10	100,49
Уд. вес	2,665—2,673	2,666—2,676	2,670—2,677	2,673—2,682	2,670—2,685

Аналитик Г. С. Гормашева, 1971 г.

1 — проба XX-1108/6, пегматит I группы; 2 — проба XX-801/15, пегматит II группы; 3 — проба XX-804/13, пегматит II-III группы; 4 — проба XX-521/73, пегматит III группы; 5 — ДЧ-614/6, пегматит литий-фтористых гранитов Жанчивланского массива МНР.

с кварцем, лепидолитом (белым и розовым), топазом, клевеландитом и касситеритом. Цвет берилла молочно-белый с синеватым отливом. Он кристаллизуется позже розового лепидолита, топаза и микроклина и близок по времени выделения к белому лепидолиту и клевеландиту. Намечается прямая корреляция содержаний берилла, белого лепидолита и касситерита. В грейзеноподобных образованиях пегматитов и альбититах берилл не отмечен.

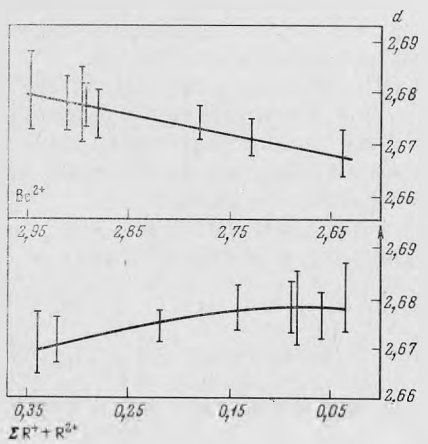


Рис. 10. Корреляция плотности (d) бериллов с числом ионов бериллия и суммой щелочных элементов в них R^+ — $Na^+ + K^+ + Cs^+$; R^{2+} — Ca^{2+}

Химические анализы бериллов из пегматитов разных групп приведены в табл. 14. Для сравнения в ней же приводится анализ берилла (ДЧ-614/6) из шлировых пегматитов литий-фтористых гранитов Жанчивланского массива в МНР (Коваленко и др., 1971). По содержанию щелочей бериллы из изученных пегматитов относятся к группе щелочных бериллов. Кроме того, особенность описываемых бериллов заключается в высоких содержаниях в них фтора и повышенных концентраций кальция. Для бериллов и пегматитов первой и второй групп по сравнению с бериллами из пегматитов третьей группы и литий-фтористых гранитов характерны относительно низкие содержания бериллия, кремния и сравнительно высокие концентрации кальция и фтора. Бериллы из третьей группы пегматитов наиболее близки по составу к бериллам из пегматитов литий-фтористых гранитов. Наблюдается прямая корреляция содержания лития в сосуществующих бериллах и слюдах. Так же устанавливается уменьшение удельного веса бериллов с возрастанием суммы щелочей (рис. 10).

Таблица 15

Кристаллохимические формулы бериллов

Компоненты	Пробы				
	ХХ-1108/6	ХХ-801/15	ХХ-804/13	ХХ-521/73	ДЧ-614/6
Be	2,637	2,728	2,777	2,894	2,895
Na	0,057	0,065	0,109	0,088	0,046
K	0,028	0,030	0,015	0,055	0,030
Rb	0,001	0,001	—	0,001	—
Cs	0,006	0,050	0,050	0,003	—
Ca	0,248	0,174	0,047	—	0,007
X	2,977	3,048	2,998	3,041	2,978
Al	1,836	1,858	1,860	1,820	1,894
Fe^{3+}	0,030	0,025	0,029	0,026	0,076
Li	0,107	0,069	0,113	0,040	0,018
Mg	—	—	—	—	0,034
Y	1,973	1,952	2,002	1,886	2,022
Si	5,858	5,807	5,817	5,935	5,884
Al	0,142	0,193	0,183	0,065	0,116
Z	6	6	6	6	6
O	17,568	17,475	17,519	17,599	17,760
OH	0,184	0,333	0,402	0,247	0,240
F	0,248	0,192	0,079	0,154	—
Сумма O, OH, F	18	18	18	18	18

Теоретическая кристаллохимическая формула: $X_3Y_2[Z_6(O, OH, F)_{18}]$.

Таблица 16

Содержание свинца, олова и таллия в бериллах (в $n \cdot 10^{-4}$ %)

№ пробы	Pb	Sn	Tl	№ пробы	Pb	Sn	Tl
XX-1108/6	5,0	5,5	6,3	XX-804/13	3,1	4,8	10,4
XX-801/15	9,2	4,9	10,5	XX-521/73	1,5	2,5	12,3

Количественный спектральный анализ. Аналитик В. А. Легейдо, 1970.

Бериллы — характерные типоморфные минералы пегматитов Хух-Дель-Ула, и образуются они в конце их магматического этапа формирования. При переходе от ранних пегматитов (I—II группы) к поздним происходит увеличение в бериллах содержаний бериллия и кремния и уменьшение концентраций кальция и фтора, притом содержание свинца в бериллах (табл. 16) уменьшается, а содержание таллия увеличивается.

Апатит

Апатит — характерный второстепенный минерал всех групп пегматитов Хух-Дель-Ула. Он пока единственный установленный фосфат в этих пегматитах. Средние содержания апатита в пегматитах составляют около 0,2—0,5%. Наименьшие его количества отмечаются в пегматитах первой группы.

Апатит образует непрозрачные выделения неправильной формы с размером зерен до 5 *мм*. Цвет минерала — от светло-зеленого до зелено-голубого, плотность варьирует от 3,159 до 3,189 (табл. 17). Намечается корреляция между плотностью и содержанием в апатитах суммы редкоземельных элементов и иттрия (рис. 11). По содержанию и составу редкоземельных элементов и иттрия апатиты Хух-Дель-Ула по сравнению с апатитами из пегматитов стандартных гранитов МНР (Коваленко и др.,

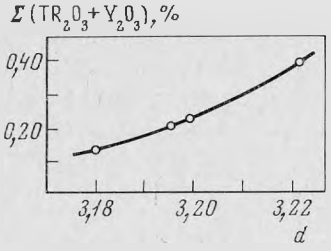


Рис. 11. Зависимость плотности апатитов от содержания в них суммы редкоземельных элементов (TR) и иттрия

1971) характеризуются более низкой концентрацией ниодима и наличием тяжелых лантаноидов (см. табл. 17).

Кроме нормальных апатитов в пегматитах второй группы встречен манганапатит, причем количество его в некоторых участках достигает 10%. Минерал образует крупные уплощенные кристаллы величиной 3 *см*. Цвет апатита зеленовато-серый, облик фарфоровидный, плотность 3,197. Дебаеграмма минерала аналогична эталонной (табл. 18). Химический состав манганапатита представлен в табл. 19. Для сравнения там же приводятся манганапатиты из других пегматитов. Спектр редкоземельных элементов (TR) в манганапатите мало чем отличается от их распределения в обычных апатитах Хух-Дель-Ула. Минерал встречается в парагенезисе с кварцем, клевеландитом, бериллом, топазом и марганецсодержащим лепидолитом.

Таблица 17

Состав редкоземельных элементов и их содержание (вес. %) в апатитах (в % от суммы TR_2O_3)

Компоненты	1	2	3	4	5	6
La_2O_3	15,86	16,65	17,89	4,75	7,09	17,11
Ce_2O_3	23,88	27,83	22,21	23,81	30,85	45,61
Pr_2O_3	1,80	1,33	2,13	2,38	1,77	2,50
Nd_2O_3	3,18	2,65	5,44	14,28	15,96	19,68
Sm_2O_3	4,16	1,20	2,81	2,38	3,54	3,16
$Gd_2O_3 + Eu_2O_3$	4,00	1,61	2,92	2,38	3,54	2,78
$Y_2O_3 + Tb_2O_3$	32,42	36,87	28,08	50,02	37,25	8,13
Dy_2O_3	3,08	1,27	4,21	—	—	1,03
Ho_2O_3	0,24	0,53	0,60	—	—	—
Er_2O_3	4,54	2,39	3,70	—	—	—
Tu_2O_3	—	1,08	0,24	—	—	—
Yb_2O_3	6,84	5,39	9,53	—	—	—
Lu_2O_3	—	1,20	0,24	—	—	—
$\Sigma TR_2O_3 + Y_2O_3$	0,41	0,13	0,18	0,20	0,36	2,07
Уд. вес	—	3,182	3,197	3,204	3,224	—

Аналитик [С. Р. Абрамова], 1970 г.

1—2 — голубовато-зеленые апатиты из пегматитов III группы Хух-Дель-Ула, пробы ХХ-521/7, ХХ-521/14; 3 — серо-зеленый манганапатит из пегматитов II группы, проба ХХ-1101; 4 — светло-зеленый апатит из мусковит-гранатовых гранитных пегматитов Модотинского массива в МНР, проба М-720; 5 — светло-зеленый апатит из мусковит-гранат-шерловых гранитных пегматитов Ху-Ху-Улинского массива в МНР, проба Ух-х; 6 — белый апатит из дайки тингуаитов Лугингольского массива псевдолейцитовых сиенитов в МНР, проба Л-1260.

Таблица 18

Дебаеграмма манганапатита из пегматита Хух-Дель-Ула

Манганапатит, проба ХХ-1101		Манганапатит (Михеев, 1957)		Манганапатит, проба ХХ-1101		Манганапатит (Михеев, 1957)	
d/n	*I*	*d/n*	*I*	*d/n*	*I*	*d/n*	*I*
3,41	3	3,38	3	1,88	1	1,87	4
3,05	3	3,05	3	1,83	4	1,82	8
2,97	1	2,96	1	1,79	2	1,79	4
2,78	10	2,78	10	1,76	2	1,76	4
2,76	1	2,75	4	1,74	2	1,74	4
2,69	6	2,69	8	1,72	3	1,70	4
2,62	3	2,59	4	1,63	1	1,63	3
2,24	4	2,24	6	1,47	2	1,48	2
2,13	1	2,13	3	1,44	2	1,44	3
1,93	5	1,97	1				

Аналитик С. Б. Базарова.

Условия съемки: Fe-излучение, $D = 57{,}3$ *мм*, $d = 0{,}3$ *мм*.

Таблица 19

Химические анализы манганапатита, вес. %

Компоненты	1	2	3
P_2O_5	40,60	41,47	41,61
SiO_2	Не опр.	0,08	Не опр.
Al_2O_3	0,23	0,08	То же
Fe_2O_3	0,08	0,22	0,87
MnO	3,87	6,12	4,74
MgO	0,16	0,05	—
CaO	53,27	49,95	50,23
SrO	Не опр.	0,05	—
K_2O	0,13	—	—
Na_2O	0,13	0,02	—
Li_2O	0,01	—	Не опр.
Rb_2O	0,008	Не опр.	То же
Cs_2O	—	То же	»
F	1,72	2,59	3,68
Cl	Не опр.	0,02	Сл.
H_2O^+	0,73	0,26	0,22
H_2O^-	0,47	0,06	0,04
$-O=F_2,\ Cl_2$	—0,72	—1,09	—1,55
Сумма	100,69	99,88	99,84
Аналитик	С. Юрченко,1971 г.	—	Г. Перман

Кристаллохимическая формула, рассчитанная из данных 1 анализа:
$(Ca_{9,54}Mn^{2+}_{0,23}Mg_{0,16}Na_{0,04}K_{0,03})_{10,00}\ (P_{5,74}Mn^{7+}_{0,25}Fe^{3+}_{0,01})_{6,00}O_{24}(F_{0,91}OH_{0,41}O_{0,55})_{1,87}$.

1 — серо-зеленый манганапатит, проба ХХ-1101 из пегматитов Хух-Дель-Ула; 2 — синевато-зеленый манганапатит из сподуменовых пегматитов (Гордиенко, 1970); 3 — черный манганапатит из пегматита Лемнес, Финляндия (Дир и др., 1966).

Касситерит

Касситерит — довольно распространенный акцессорный минерал в рассматриваемых пегматитах и встречается во всех их группах. Наибольшее его количество наблюдается в пегматитах четвертой группы, где выделения касситерита неправильной формы достигают 5 *см*. Из акцессорных минералов он находится в ассоциации с колумбит-танталитом, пирохлором, цирконом, апатитом. Выделялся касситерит, вероятно, в конце магматического этапа образования пегматитов и близок по времени выделения к бериллу и белому лепидолиту. Цвет минерала — черный, коричневый и зеленый. По данным рентгеноспектрального анализа, в касситеритах из третьей группы пегматитов обнаружено (в вес.%): пятиокисей ниобия 0,71, тантала 1,5 при отношении ниобия к танталу 0,47; из четвертой группы пегматитов: пятиокисей ниобия 0,85, тантала 1,25 при отношении ниобия к танталу 0,68.

Танталит-колумбит

Минералы этой группы встречаются во всех группах пегматитов. Однако наиболее характерны эти минералы для поздних альбититов, в которых содержание танталита-колумбита значительно выше, чем в собственно пегматитах. В альбититах он образует плохо ограненные удлиненные кристаллы черного цвета размером до 0,5 × 2 *мм*.

Исходя из содержания ниобия и тантала в альбититах, где танталит-колумбит является единственным их концентратором, отношения ниобия к танталу в минерале, вероятно, тоже близки к 2. В некоторых танталитах, по данным полуколичественного спектрального анализа, содержание олова превышает 3%. По магнитным свойствам и морфологическим признакам (формы кристаллов иные, чем у колумбита и касситерита) минерал, возможно, представляет собой олово-танталит (иксиолит). В спектре присутствуют цериевые и иттриевые земли [1] (с иттрием) примерно в равной пропорции, при полном отсутствии тяжелых лантаноидов (табл. 20).

Таблица 20

Содержание и спектр редкоземельных элементов и иттрия в некоторых минералах из пегматитов Хух-Дель-Ула (в % от суммы $TR_2O_3 + Y_2O_3$)

Компоненты	1	2	3
La_2O_3	4,98	13,02	10,00
Ce_2O_3	36,68	18,33	26,00
Pr_2O_3	2,30	1,81	2,00
Nd_2O_3	8,56	16,21	16,00
Sm_2O_3	0,76	3,01	2,00
$Gd_2O_3 + Eu_2O_3$	0,76	1,81	2,00
$Y_2O_3 + Tb_2O_3$	43,66	45,21	42,00
Dy_2O_3	2,30	0,60	—
Ho_2O_3	—	—	—
Er_2O_3	—	—	—
Tu_2O_3	—	—	—
Yb_2O_3	—	—	—
Lu_2O_3	—	—	—
$\Sigma TR_2O_3 + Y_2O_3$	0,055	0,12	0,07

Аналитик С. Р. Абрамова, 1971 г.

1— колумбит; обр. 1100. жила № 11, пегматит II группы; 2 — пирохлор; обр.752, жила № 2, пегматит III группы; 3 — флюорит; обр. 521/0, жила № 6, пегматит III группы.

Микролит-пирохлор

Минералы этой группы встречаются в пегматитах всех групп, исключая первую. Они образуют метамиктные кристаллы-октаэдры желтого и оранжевого цвета величиной до 2 *мм*; часто встречаются в сростках с цирконом.

Содержание редкоземельных элементов (TR) (см. табл. 20) и иттрия в этом минерале равно 0,12%, причем спектр редкоземельных элементов характеризуется почти равными соотношениями иттриевых и цериевых земель (как и в колумбите), при отсутствии тяжелых лантаноидов. По данным полуколичественного спектрального анализа, ниобий в минерале

[1] К цериевой группе, согласно Д. А. Минееву (Минеев, 1969), мы относим лантан, церий, празеодим и неодим, к иттриевой — самарий, гадолиний, европий, тербий, диспрозий и иттрий; к группе тяжелых лантаноидов — гольмий, эрбий, тулий, иттербий и лютеций.

преобладает над танталом. В отличие от колумбита микролит-пирохлор отмечается только в собственно пегматитах и грейзеноподобных участках и не обнаружен в поздних альбититах.

Флюорит

Флюорит — характерный поздний минерал пегматитов Хух-Дель-Ула и встречается во всех их группах. Однако содержание флюорита в них обычно незначительное. В самых богатых им пегматитах четвертой и пятой групп его количество не превышает 1%. В кавернозных участках кварц-мусковит-флюоритового комплекса он иногда образует крупные выделения размером до 1 *см*. В остальных агрегатах пегматитов флюорит встречается в виде секущих прожилков и пленок. Цвет минерала белый, красноватый, фиолетовый. Уд. вес 3,180. В спектре редкоземельных элементов (см. табл. 20) наблюдается незначительное преобладание элементов цериевой группы над иттриевой, при отсутствии тяжелых лантаноидов.

Циркон. Циркон обнаружен нами во всех группах пегматитов, кроме первой. Он образует мелкие изометричные кристаллы размером до 3 *мм*. Цвет минерала от светло-коричневого до бурого. Интересно отметить, что в цирконе сумма редкоземельных элементов и иттрия достигает 13%.

Гранат. Встречается он во всех типах пегматитов, но в весьма незначительных количествах. Наибольшие концентрации граната отмечаются в участках кварц-топазовых графических образований в пегматитах второй группы и в пегматитах первой группы. Он образует мелкие (до 1 *мм*) кристаллы тетрагонтриоктаэдрического габитуса. Согласно полуколичественному спектральному анализу он имеет марганцево-железистый состав, что вообще характерно для пегматитов.

Молибденит. Молибденит встречен в участках, сложенных кварц-топазовыми графическими образованиями пегматитов второй группы и находится в парагенезисе с гранатом и касситеритом. Образует он таблитчатые кристаллы размером до 3 *мм*. По данным полуколичественного спектрального анализа, минерал содержит примеси олова и кремния.

Золото. Золото в самородном виде встречено в протолочках из клевеландитового участка пегматита первой группы. Оно образует пластинки ярко-желтого цвета размером до 1 *мм*. По данным полуколичественного спектрального анализа, в золоте основной примесью является серебро; микропримесями оказываются магний, железо, кремний, свинец.

Барит. Наблюдался он в виде поздних мономинеральных прожилок мощностью до 1 *см*, секущих пегматитовое тело № 10. Барит образует мелкие призматические кристаллы белого цвета размером до 0,2 *см*.

Магнетит. Магнетит — редкий минерал эндоконтактовых частей пегматитов Хух-Дель-Ула.

Халькопирит и *пирит* являются акцессорными минералами поздних альбититов.

Кроме описанных минералов в пегматитах Хух-Дель-Ула Л. Г. Россовским встречены андалузит, орит, монацит и хризоберилл (Россовский и др., 1971). Фиолетовые агрегаты, принятые вышеуказанными исследователями из кукеит, являются розовым онкозином (см. табл. 5).

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПЕГМАТИТОВ ХУХ-ДЕЛЬ-УЛА

Химический состав наиболее развитых на площади поля пегматитов третьей группы по двум представительным большим пробам приведен в табл. 21. Эти составы уже обсуждались ранее в связи с вещественными особенностями и генезисом литий-фтористых гранитов (Коваленко и др., 1971). Описываемые пегматиты на диаграмме нормативных составов кварц-

Таблица 21

Химический состав пегматитов Хух-Дель-Ула, вес. %

Компоненты	1	2	Компоненты	1	2
SiO_2	70,98	70,88	P_2O_5	0,06	0,16
TiO_2	Следы	Следы	F	1,62	1,75
Al_2O_3	15,63	15,97			
Fe_2O_3	0,11	0,01	П.п.п.	1,67	1,81
FeO	0,46	0,43			
MnO	0,01	0,03	$-O=F_2$	—0,68	—0,75
MgO	Следы	Следы			
CaO	0,95	0,91	Сумма	100,20	100,84
Na_2O	5,67	5,67	Нормативный состав		
K_2O	2,78	2,72			
Li_2O	0,75	0,96	Or	18,62	17,56
Rb_2O	0,17	0,22	Ab	53,24	55,82
Cs_2O	0,02	0,07	Q	28,14	26,62

Аналитик В. А. Писарская, 1970 г.

1 — проба ХХ-752, среднезернистый пегматит II типа; 2 — проба ХХ-753, крупнозернистый пегматит II типа.

альбит-ортоклаз попадают в поле литий-фтористых гранитов и пегматитов ряда районов США (Norton, 1966). Соответственно, по сравнению с составом «гранитного минимума» они обеднены нормативным кварцем и обогащены нормативным альбитом.

Топаз-лепидолит-альбитовые пегматиты отличаются по составу от наиболее близких к ним сподуменовых пегматитов (Гордиенко, 1970) более низкими содержаниями кремния, лития; повышенными концентрациями железа, натрия, цезия и несравненно более высокими содержаниями фтора.

По содержанию фтора пегматиты Хух-Дель-Ула близки к субвулканическим аналогам литий-фтористых гранитов — онгонитам.

В пегматитах разных групп обнаружены различные концентрации фтора (табл. 22). Наиболее низкие они в пегматитах первой группы (0,17—0,22). В пегматитах третьей, четвертой и пятой групп содержания фтора близки и составляют в среднем 2%, причем в некоторых участках пегматитов третьей группы содержания его возрастают до 4%. В поздних кварц-лепидолитовых грейзеноподобных породах содержания фтора достигают 3,9%, а в альбититах не превышают 0,25%. Повышенное содержание фтора вообще характерно для данных пегматитов, что выражается в образовании фтористых слюд, топазов, в повышении содержаний фтора в бериллах, турмалинах, апатитах (см. раздел «Минералогия пегматитов»).

Наряду с невысокими концентрациями фтора для пегматитов первой группы Хух-Дель-Ула характерны низкие по сравнению с пегматитами других групп содержания лития, рубидия цезия и бериллия. Наиболее высокие содержания лития отмечаются в пегматитах третьей группы (1,75%), средние же содержания лития в пегматитах этой группы — 1,34%, в пегматитах четвертой группы — 0,81% и пегматитах пятой группы — 1,14%. Главные концентраторы лития — слюды. Повышенные содержания лития характерны также для бериллов и турмалинов из пегматитов.

Среди пегматитов Хух-Дель-Ула наивысшие содержания рубидия и цезия отмечаются в пегматитах третьей группы. Концентраторами рубидия являются слюды и в меньшей мере микроклин, а цезия — слюды. Минералов цезия в изученных пегматитах не обнаружено.

Для пегматитов указанного района характерны высокие содержания

Таблица 22

Содержание калия, натрия и фтора (в вес. %) и редких элементов (в $n \cdot 10^{-4}$ %) в пегматитах Хух-Дель-Ула

Номер анализа	Номер пробы	Номер жилы	Группа пегматитов	K	Na	Li	Rb	Cs	F	Pb	Sn	Zn	Be
1	1108	14	I	0,55	3,22	230	118	20	0,22	10	50	60	Не обн.
2	1109	14	I	—	—	—	—	Н. о.	0,17	20	1230	30	21
3	1105	1	I	2,71	4,11	70	218	10	0,18	4	46	—	Не обн.
4	552/10	1	I	2,99	7,77	28	79	Н. о.	0,07	17	9	20	15
5	749	1	I	1,58	6,81	18	83	10	0,05	12	10	20	9,8
6	522/3	1	I	7,97	2,81	90	347	17	0,34	25	40	20	54
7	1102	11	II	1,16	0,55	32	282	28	2,1	5,8	20	30	25
8	1100	11	II	0,51	8,62	515	118	28	0,25	4,0	0,8	—	7,3
9	521/3	6	III	5,39	2,59	7912	3085	217	4,0	20	350	30	23
10	751	2	III	3,82	3,48	5014	2083	444	1,85	12	250	30	120
11	755	5	III	3,15	2,22	5924	2122	851	2,00	12	100	20	435
12	752	2	III	2,24	4,14	3450	1567	207	1,62	12	250	20	91
13	521/4	6	III	3,48	2,37	8050	2725	378	3,70	20	600	20	20
14	753	2	III	2,24	4,22	4416	1983	699	1,75	8	100	20	135
15	1104	9	III	2,17	3,04	4922	1092	301	1,40	8	50	—	Не обн.
16	522/22	2	III	4,48	1,63	9890	3630	604	3,9	125	125	30	19
17	754	3	IV	3,90	2,88	6256	2261	113	1,35	20	300	15	540
18	521/19	3	IV	4,23	2,00	3450	2488	197	2,60	12	750	20	1050
19	1103	10	IV	2,39	4,41	2070	755	66	0,95	15	890	—	Не обн.
20	1107	3	IV	1,80	0,99	3174	1101	85	2,6	4	6300	—	То же
21	766	8	V	2,82	2,59	5428	4122	113	1,35	19	145	20	2
22	525/3а	8	V	2,90	2,07	5106	2351	105	2,2	30	100	30	72
23	767	7	V	3,82	3,77	18	237	9	0,02	20	7	30	4

Аналитики: Л. И. Черная, В. А. Легейдо, Л. Л. Петров, Л. А. Иванова, Е. С. Костюкова, 1969—1972 гг.

Примечание. № 9—15 и 17—20 — топаз-лепидолит — микроклин-альбитовый пегматит; № 21—22 — эльбаит-лепидолит-альбитовый пегматит; № 1 — шерл-альбитовый пегматит; № 2—3, 23 —

олова, несколько превышающие таковые в литий-фтористых редкометальных гранитах (Коваленко и др., 1971) и в некоторых альбит-сподуменовых пегматитах (Солодов, 1971). Концентрируется олово в касситеритах. Из породообразующих минералов относительно высокие содержания олова наблюдаются в слюдах (0,01—0,13%), особенно в литиевых мусковитах из пегматитов первой группы, в которых касситерит нами не отмечался. Среди изученных пегматитов наивысшие содержания олова встречаются в пегматитах четвертой группы, для которых характерны и наиболее высокие концентрации касситерита.

Содержание бериллия в описываемых пегматитах выше, чем в литий-фтористых гранитах МНР и примерно равно его содержанию в сподуменовых пегматитах (Гордиенко, 1970) и несколько ниже среднего содержания в альбитовых пегматитах (Солодов, 1971).

Наиболее высокие содержания бериллия отмечаются в пегматитах третьей и, особенно, четвертой групп. Минералом-концентратором бериллия является берилл, но повышенные содержания этого элемента отмечены в слюдах и в кварце (до 0,0048%); в последнем количество бериллия выше, чем в микроклине и в альбите.

Ba	Sr	W	Nb	Ta	Zr	Hf	Nb/Ta	Zr/Hf	K/Rb	Na/Na+K	Ba/Sr	Zn/Pb
Не обн.	Не обн.	Не обн.	87,4	49,9	22,4	2,1	1,7	10,6	46	0,87	—	—
То же	То же	То же	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	—	—	—	2,00	—	—
»	»	»	29	26,7	40	2,9	1,1	13,7	124	0,63	—	—
140	200	1,5	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	—	—	250	0,79	0,7	1,2
52	200	Не обн.	3,4	102	48	4,4	0,03	10,9	200	0,81	0,2	1,6
53	206	129	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	—	—	108	0,42	0,2	0,8
Не обн.	Не обн.	Не обн.	16,2	7	6	1	2,3	6,0	41	0,35	—	—
То же	То же	То же	86,2	39,4	13,5	1,2	2,2	11,2	43	0,95	—	—
40	42	83	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	—	—	17	0,32	0,9	1,5
9	51	83	163	106	70	4,0	1,5	17,5	19	0,48	0,1	2,5
24	38,5	1,25	75	54	31	2,0	1,4	15,5	15	0,41	0,6	1,6
100	63	224	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	—	—	16	0,57	1,6	1,6
14	42	155	То же	То же	То же	То же	—	—	13	0,41	0,3	1,0
40	200	37	74	21	110	5,1	3,5	22,0	12	0,64	0,2	2,5
Не обн.	Не обн.	Не обн.	44,4	30	201	6	1,5	33,5	20	0,61	—	—
95	46	76	142	158	158	3,6	0,90	43,8	12	0,27	2,0	0,2
350	160	135	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	—	—	17	0,43	2,2	0,7
340	170	34	То же	То же	То же	То же	—	—	23	0,32	2,0	1,6
Не обн.	Не обн.	Не обн.	57	52,3	356	8,4	1,1	42,3	32	0,67	—	—
То же	То же	То же	139	278	42	10	2,0	4,2	163	0,37	—	—
53	22	129	140	110	66	6,0	1,3	11,0	13	0,50	2,4	1,0
300	150	35	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	—	—	12	0,42	2,0	1,0
130	30	Не обн.	То же	То же	То же	То же	—	—	158	0,50	3,4	0,2

мусковит-микроклин-альбитоный пегматит; № 4, 5, 8 — комплекс «сахаровидного» альбита; № 7— кварц-топазовая графика; № 6 — кварцевый участок пегматита с мусковитом; № 16 — кварц-лепидолитовый грейзен.

Методы анализа: щелочи определены фотометрией пламени; ниобий, тантал, цирконий, гафний— спектро-химически, остальные — количественной спектроскопией.

По содержанию ниобия и тантала пегматиты Хух-Дель-Ула близки к литий-фтористым редкометальным гранитам МНР; отношение ниобия к танталу в них несколько ниже этого отношения в гранитах и колеблется в интервале 0,9—2,3.

Концентрации ниобия и тантала в пегматитах разных групп колеблются довольно значительно, но в среднем их содержания близки. В кварц-лепидолитовых грейзеноподобных породах количество тантала выше содержания ниобия, а в альбититах, напротив, тантала в два раза меньше, чем ниобия. Это, вероятно, связано с тем, что в альбититах эти элементы концентрируются в колумбите (в котором преобладает ниобий), а в «грейзенах» — в пирохлоре (преобладает тантал). В касситеритах из пегматитов Хух-Дель-Ула содержание тантала несколько преобладает над концентрацией ниобия. Кроме тантало-ниобатов и касситерита тантал и ниобий концентрируются в слюдах, в которых содержания этих элементов из различных групп пегматитов достигают (в *г/т*): первая группа — литиевый мусковит № 804/10, Nb 218, Ta 19,4, Nb : Ta = 11,23; вторая группа — зеленоватый лепидолит № 525/14, Nb 132, Ta 52.4, Nb : Ta = 2,52; третья группа — розовый лепидолит; Nb 215, Ta 29, Nb : Ta = 7,41. Приведен-

Таблица 23

Содержания калия, натрия (в вес. %) и редких элементов (в $n \cdot 10^{-4}$ %) в экзоконтакте пегматитов Хух-Дель-Ула

Наименование породы	Номер пробы	Номер жилы	Группа пегматитов	K	Na	Li	Rb
Силлиманитовый сланец	800/4	8	5	3,56	0,16	226	119
Ослюденелый ксенолит вмещающих сланцев	720/1	7	5	1,4	0,48	1008	1315
Сланец в 2 *м* от контакта с пегматитом	803/4	9	3	0,7	0,34	147	579
Зона ослюденения в экзоконтакте	802/17	10	4	3,30	0,22	593	116
Сланец на контакте с зоной ослюденения	802/16	10	4	2,64	0,40	406	277
Сланец в 1 *м* от контакта	802/15	10	4	4,48	0,58	493	156
Сланец в 6 *м* от контакта	802/14	10	4	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.

Наименование породы	Cs	Nb	Ta	Zr	Hf	Nb/Ta	Zr/Hf
Силлиманитовый сланец	50	16	1	268	6,2	16	43,2
Ослюденелый ксенолит вмещающих сланцев	240	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.
Сланец в 2 *м* от контакта с пегматитом	49	То же	То же	То же	То же	То же	То же
Зона ослюденения в экзоконтакте	33	»	»	»	»	»	»
Сланец на контакте с зоной ослюденения	32	9	1,3	377	8	6,9	47,1
Сланец в 1 *м* от контакта	40	16	1,3	269	11	12,3	24,4
Сланец в 6 *м* от контакта	Не обн.	14	1,2	352	8	11,6	44,0

ные количества близки к содержаниям тантала и ниобия в слюдах из альбит-лепидолитовых гранитов МНР (Коваленко и др., 1971), но в этих гранитах отношение ниобия к танталу более высокое.

Следует отметить, еще весьма низкие [значительно ниже кларков в гранитоидах (Виноградов, 1962)] содержания в рассматриваемых пегматитах стронция, бария и циркония. Значение цирконий-гафниевого отношения также низкое.

Содержание вольфрама в пегматитах подвержено колебаниям.

Пегматиты, как отмечалось выше, не оказывают существенного влияния на вмещающие породы, и в последних (табл. 23) не наблюдается значительных концентраций рассматриваемых элементов.

В целом для топаз-лепидолит-альбитовых пегматитов Хух-Дель-Ула характерна следующая геохимическая специфика: резкая обогащенность фтором, высокие содержания лития, рубидия, олова, ниобия, тантала, бериллия и в меньшей степени цезия. Для них также характерны очень низкие концентрации стронция, бария и циркония. Все это указывает на большое геохимическое сходство их с редкометальными литий-фтористыми гранитами (Коваленко и др., 1971).

ПАРАГЕНЕТИЧЕСКИЕ СХЕМЫ

Парагенетические схемы формирования различных групп пегматитов Хух-Дель-Ула, основанные на изучении взаимоотношений минералов друг с другом и взаимоотношений минеральных парагенезисов, представлены на рис. 12.

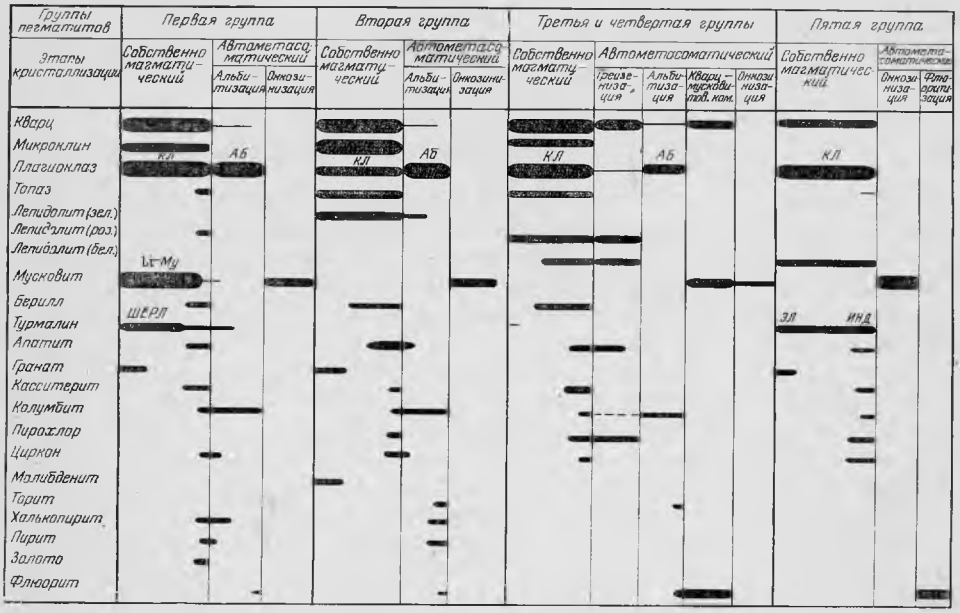


Рис. 12. Парагенетические схемы формирования пегматитов различных групп поля Хух-Дель-Ула

Самым ранним в пегматитах первой группы следует считать парагенезис кварца, микроклина, клевеландита, литиевого мусковита и шерла, довольно распространенный в природе (Солодов, 1971). Но даже в этих пегматитах намечается литиевая специфика и отмечаются довольно высокие содержания олова. В некоторых участках рассматриваемых пегматитов вместо шерла появляются небольшие по размерам агрегаты топаз-лепидолитового состава, которые характерны и для пегматитов других типов. По-видимому, они образовались на самых поздних этапах формирования парагенезиса ведущих минералов. К поздним автометасоматическим процессам в пегматитах относится образование альбитита и зон онкозина.

В пегматитах второй группы возрастает концентрация фтора и лития, что приводит к резкому увеличению содержания топаза и лепидолита в породах. Наиболее ранний парагенезис в них представлен кварцем, микроклином, клевеландитом, топазом и лепидолитом. В конце кристаллизации минералов, входящих в этот парагенезис, по-видимому, происходило образование берилла, манганапатита и других акцессорных минералов. В автометасоматическую стадию здесь формировались альбититы и онкозиновые породы.

Пегматиты третьей и четвертой групп имеют одинаковый минеральный состав и отличаются только лишь количественным содержанием отдельных минералов, поэтому мы описываем их совместно.

Последовательность формирования минеральных парагенезисов пегматитов третьей и четвертой групп сходна. Ведущий парагенезис близок к описанному, но здесь отмечаются две генерации лепидолита, увеличение содержания берилла, касситерита и акцессорных минералов. В отличие от

пегматитов второй группы здесь в автометасоматическую стадию образование грейзенов предшествовало альбитизации, после которой происходило образование кварц-мусковит-флюоритового комплекса.

В пегматитах пятой группы ранний парагенезис представлен лепидолит-эльбаит-кварц-клевеландитовой ассоциацией. В автометасоматическую стадию в них сформировались зоны онкозина и прожилки флюорита.

Соотношения между пегматитами разных групп не установлены. По аналогии с хорошо изученными пегматитами Борщовочного хребта (Сливко, 1955) и литиевыми пегматитами Колорадо, США (Staatz a. oth., 1935) можно предположить, что шерлсодержащие пегматиты несколько более ранние, чем эльбаитсодержащие.

ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПЕГМАТИТОВ

На настоящем этапе исследования пегматитов месторождения Хух-Дель-Ула еще преждевременно всесторонне анализировать их генезис. Для такого анализа пока недостаточно фактического материала. Поэтому выскажем только некоторые соображения о их генезисе, которые в той или иной степени могут быть обоснованы фактическими данными. Это относится к проблеме выделения минеральных парагенезисов в изученных пегматитах, установления порядка их формирования, выявление геохимических условий формирования различных минеральных парагенезисов, сравнения их с другими редкометальными объектами.

К сожалению, довольно трудно пока выявить, с какими породами генетически связаны данные пегматиты, почему здесь проявлены пегматиты, а не аналогичные им в вещественном отношении редкометальные граниты, каковы причины зональности всего пегматитового поля и с чем связана сама геохимическая специфика этих литий-фтористых пегматитов. Здесь можно только проводить аналогии разной степени надежности с теми объектами, которые лучше изучены и в которых перечисленные вопросы решаются относительно уверенно.

К таким же проблематичным вопросам относится вопрос о происхождении пегматитов: из магмы или под воздействием растворов на твердую породу? Изучив пегматиты месторождения Хух-Дель-Ула, авторы не надеются внести что-либо принципиально новое в имеющиеся уже многочисленные гипотезы о пегматитах (Ферсман, 1940; Заварицкий, 1944, 1947; Никитин, 1959; Гинзбург, 1955, 1960; Солодов, 1971; Мелентьев, 1972; Jahns, 1953; Jahns, Burhman, 1969; и др.). В связи с этим мы считаем возможным присоединиться к одной из высказанных гипотез, с которой в наибольшем согласии оказываются имеющиеся факты.

На наш взгляд для генезиса пегматитов, о которых идет речь, более обоснована магматическая гипотеза А. Е. Ферсмана, модернизованная в США (Jahns, Burnham, 1969). Она принимается нами в отношении наиболее ранних ведущих минераловых парагенезисов пегматитов. Однако это не исключает признания проявлений в них поздних метасоматических процессов: грейзенизации, альбитизации, онкозинизации.

Имея возможность довольно детального изучения аналогов редкометальных пегматитов — редкометальных гранитов (Коваленко и др., 1971; Коваленко, 1973) и особенно важных в генетическом отношении их субвулканических аналогов — онгонитов, мы пришли к выводу о наибольшей сложности интерпретации генезиса именно пегматитов. В этом отношении пегматиты — неблагоприятный объект. Если для онгонитов, в силу их закаленного, порфирового, а иногда и стекловатого строения, магматический генезис устанавливается надежно, то грубозернистая (иногда гигантозернистая) структура и зональное строение пегматитов обычно без дополнительных данных (экспериментальных, например, Jahns, Burnham, 1969) не поддается однозначной генетической интерпретации. В нашем случае в качестве таких дополнительных данных мы рассматри-

ваем возможность сравнения пегматитов с онгонитами. Сходство их химического и минерального состава дает веское основание для такой параллелизации. По крайней мере сам факт присутствия онгонитов указывает на наличие в природе расплавов, по составу весьма близких к рассмотренным пегматитам. Об этом же свидетельствует факт независимости состава пегматитов от состава вмещающих пород, инъекционная природа пегматитов и отсутствие в них реликтов более ранних интрузивных (инъекционных) пород, по которым могли бы метасоматически развиться ранние парагенезисы пегматитов.

Переходя к рассмотрению эволюции пегматитов и их минеральных парагенезисов, отметим специфику выделения последних именно в пегматитах. В силу крупно-, а нередко грубозернистости и неравномерной текстуры пегматитов, площади пород, которые должны рассматриваться при парагенетическом анализе пегматитов, несоизмеримо обширнее, чем для обычных интрузивных пород. И хотя парагенезис, например, блоковых микроклина, кварца, крупнозернистых лепидолита, топаза и относительно более мелкозернистого клевеландита является идентичным парагенезису вкрапленников онгонитов не только по составу, но и по относительной характеристике размеров перечисленных минералов (Коваленко и др., 1971), иногда появляется тенденция перевести более мелкозернистый клевеландит в позднюю стадию по сравнению с блоковыми минералами. Объяснение такой неравномерности пегматитов, характерной хотя и в меньшей степени для редкометальных гранитов и онгонитов, по-видимому, одно: разные скорости одновременного роста различных минералов в силу их кристаллизации из сосуществующих расплава и флюида, между которыми компоненты разных минералов распределены по-разному (Jahns, Burnham, 1969; Коваленко, 1971). В пегматитах, по-видимому, фракционирование расплава и флюида достигает максимальной степени, чем и определяется крайняя неоднородность их строения.

Учтя это замечание, кратко рассмотрим минеральные парагенезисы пегматитов Хух-Дель-Ула.

Как уже говорилось, главной геохимической чертой этих пегматитов является их обогащенность литием и фтором, имеющее свое минералогическое выражение в появлении литиевых минералов и минеральных разновидностей очень часто с топазом.

Исходная обогащенность пегматитового расплава литием и фтором предопределила и большинство его геохимических и минералогических особенностей. Такой расплав должен быть низкоплавким так, что его солидус пересекает субсолидус щелочных полевых шпатов, и в равновесии с расплавом оказываются микроклин и альбит (Коваленко и др., 1970). Низкоплавкий (вероятно остаточный) его характер объясняет обогащенность пегматитов многими редкими элементами, особенно геохимически тесно связанными с фтором.

Наиболее ранние минеральные парагенезисы пегматитов могут быть четко разделены на две группы: 1) без турмалина, 2) с турмалином. Безтурмалиновые парагенезисы пегматитов практически полностью аналогичны таковым для редкометальных литий-фтористых гранитов с учетом, конечно, меньшей железистости последних (Коваленко и др., 1971). В отличие от сподуменовых пегматитов, лепидолит-топазовые сформировались при более высоком значении химического потенциала фтора (рис. 13). В этих условиях неустойчив мусковит, который при повышении активности фтора разлагается на калиевый полевой шпат и топаз. Повышенная активность фтора при их формировании объясняет и расширенное поле кристаллизации кварца, что выражается в относительной обедненности их составов кремнеземом (см. табл. 21). В процессе кристаллизации пегматитового расплава, по-видимому, происходило некоторое понижение активности лития, в связи с чем розовый лепидолит замещался белым лепидолитом, содержащим меньшие количества лития, но до муско-

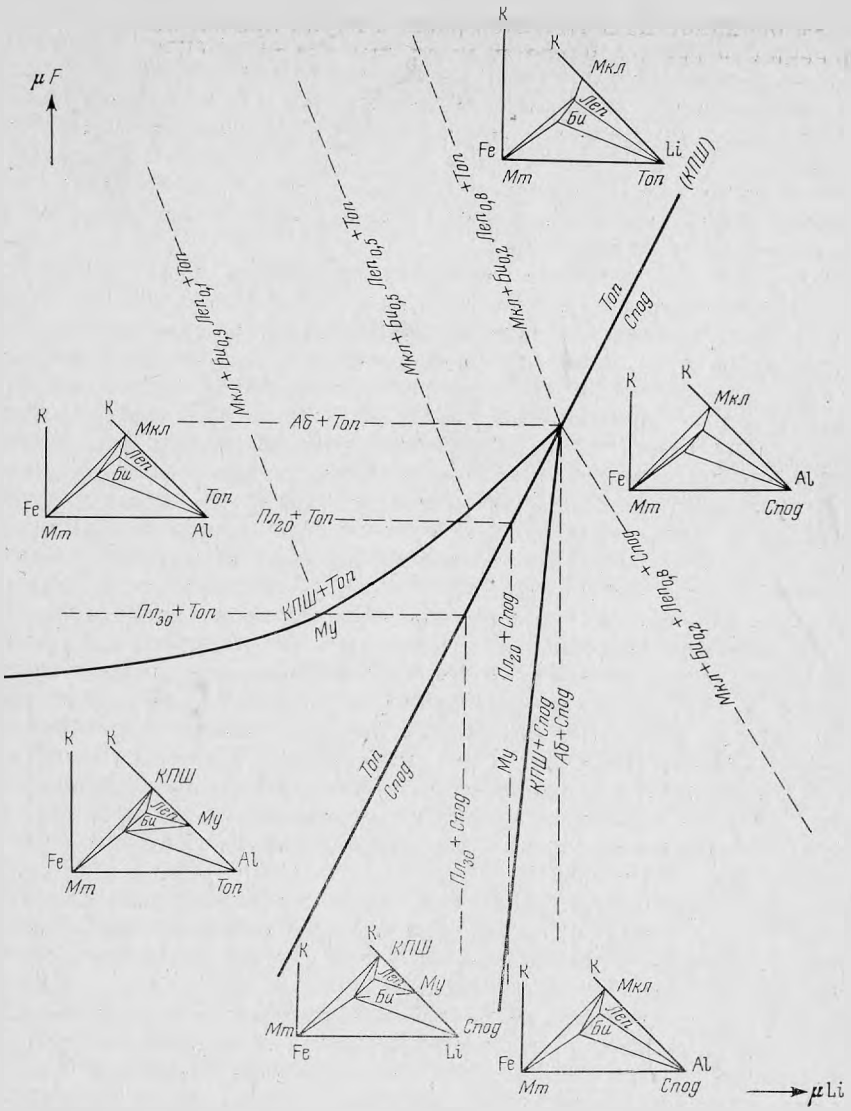


Рис. 13. Минеральные парагенезисы редкометальных литий-фтористых гранитов и пегматитов в координатах химических потенциалов лития и фтора

Пунктиром показаны линии изосодержаний лепидолита в слюдах и альбита в плагиоклазах. Избыточные минералы в системе — кварц, плагиоклаз и флюорит

Обозначения: *Аб* — альбит, *Би* — биотит, *Инд* — индигалит, *КПШ* — калиевый полевой шпат, *Леп* — лепидолит, *Мкл* — микроклин, *Мт* — магнетит, *Му* — мусковит, *Пл* — плагиоклаз, *Спод* — сподумен, *Топ* — топаз

витовых парагенезисов здесь дело не дошло. К этому моменту приурочено концентрированное выпадение берилла.

Несколько иными представляются парагенезисы турмалинсодержащих пегматитов. Появление турмалина, естественно, связано с повышенной концентрацией бора в пегматитах. Однако в данном случае не масса бора определяла минеральные парагенезисы, а его химический потенциал, заданный внешней средой. Другими словами, поведение бора в рассматриваемых пегматитах соответствует поведению вполне подвижного компонента (Коржинский, 1957). Действительно, если бы бор был инертным (обособленным, по Д. С. Коржинскому) компонентом, то наличие его в системе добавляло бы просто лишний минерал к парагене-

зису, например, бестурмалиновых пегматитов. Возможно, что в каких-то случаях так и бывает. Но в пегматитах Хух-Дель-Ула турмалин появляется не как дополнительный минерал, а вместо топаза. То есть, количество фаз в минеральном парагенезисе не возрастает и в присутствии бора, что указывает на его вполне подвижное поведение. В связи с этим считается, что турмалинсодержащие пегматиты образовались при заданной внешней среде, но относительно высокой активности бора.

Диаграмма состав — парагенезис турмалинсодержащих пегматитов приведена на рис. 14. Она отражает основные закономерности составов

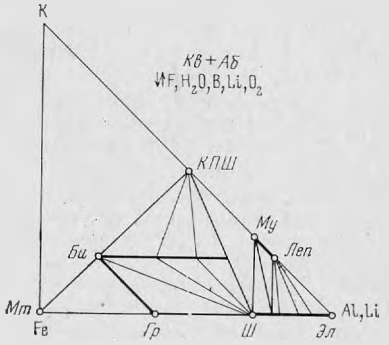


Рис. 14. Диаграмма состав — парагенезис для турмалинсодержащих литий-фтористых пегматитов

Обозначения: *Аб* — альбит, *Би* — биотит, *Гр* — гранат, *Кв* — кварц, *Леп* — лепидолит, *Мт* — магнетит, *Му* — мусковит, *Ш* — шерл, *Эл* — эльбаит

их минеральных парагенезисов. Во-первых, в условиях повышенной активности бора становятся неустойчивы слюды состава циннвальдит—криофиллит, которые замещаются парагенезисом шерла с калиевым полевым шпатом. Во-вторых, здесь неустойчив топаз, который вместе с частью альбита и, возможно, литидолита замещается парагенезисом эльбаита с кварцем. В-третьих, диаграмма объясняет редкость калиевого полевого шпата в парагенезисе с эльбаитом либо индиголитом. Полевой шпат устойчив только в ассоциации с шерлом и мусковитом при малой активности лития. С повышением активности последнего, по-видимому, все более обогащенный литием мусковит, а затем — лепидолит влияют на равновесие с турмалином, обогащаемом литием, образуется эльбаит. С железистым эльбаитом в принципе возможна ассоциация лепидолита с мусковитом. Чистый эльбаит устойчив преимущественно с лепидолитом, альбитом и кварцем. К сожаланию, мало пока известно составов сосуществующих турмалинов и слюд. Поэтому конноды на диаграмме (см. рис. 14) являются предварительными.

Наконец, напомним, что в рассмотренных пегматитах имеются поздние метасоматические минеральные комплексы, замещающие парагенезисы, свойственные пегматитам. Наиболее ранние из них — грейзеноподобные обособления, состоящие из мелкозернистого лепидолита и кварца. Они развиты не во всех телах пегматитов. Мы склонны пока их параллелизовать с грейзенами в литий-фтористых гранитах. Более поздним и шире распространенным послемагматическим процессом является альбитизация пегматитов с образованием секущих зон апхимономинеральных альбититов. Еще более поздними оказываются онкозинизация и процессы формирования пустот с кварц-мусковит-флюоритовыми агрегатами и флюоритовых прожилков. В целом, такая последовательность отвечает смене стадии кислотного выщелачивания (грейзенизация) стадией осаждения оснований (альбитизация, возможно, онкозинизация) и далее стадией нейтральных растворов (флюоритовые, баритовые прожилки) (Коржинский, 1966). Но в пегматитах, по-видимому, иногда после альбитизации снова может проявиться слабое кислотное выщелачивание пород (образование кварц-мусковит-флюоритового комплекса).

Судя по геохимическим данным, перечисленные наложенные процессы не были решающими в формировании редкометального облика пегма-

титов Хух-Дель-Ула, заложенного еще в магматической стадии. Они могли способствовать, например, более интенсивному формированию колумбита в альбититах, но повышенные содержания ниобия и тантала, по-видимому, были характерны и для магматических парагенезисов пегматитов.

Такими представляются авторам генетические особенности пегматитов месторождения Хух-Дель-Ула.

Советско-Монгольская научно-исследовательская геологическая экспедиция АН СССР и АН МНР

Литература

Барсанов Г. П., Яковлева М. Е. О турмалине дравитового состава.— Труды Минер. музея АН СССР, 1964, вып. 15.

Бервина И. Г., Попенко Д. П. Диагностика слюд по фигурам травления на следах от осколков деления. М., 1970.

Беус А. А., Северов Э. А., Ситнин А. А., Субботин К. Д. Альбитизированные и грейзенизированные граниты (апограниты). М., Изд-во АН СССР, 1962.

Борнеман-Старинкевич И. Д. Руководство по расчету формул минералов. М., «Наука», 1964.

Виноградов А. П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры.— Геохимия, 1962, № 7.

Гинзбург А. И., Берхин С. И. О химическом составе и структуре литиевых слюд.— Труды Минер. музея АН СССР, 1953, вып. 5.

Гинзбург А. И. Минералого-геохимическая характеристика литиевых пегматитов.— Труды Минер. музея АН СССР, 1955, вып. 7.

Гинзбург А. И. Геохимические особенности пегматитового процесса.— В кн. «Минералогия и генезис пегматитов». (Междунар. геолог. конгресс. XXI сессия. Докл. сов. геол. Пробл. 17). М., Изд-во АН СССР, 1960.

Гордиенко В. В. Минералогия, геохимия и генезис сподуменовых пегматитов. Л., «Недра», 1970.

Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. Т. 1—5. М., «Мир», 1965.

Заварицкий А. Н. Основной вопрос физической химии процесса образования пегматитов.— Изв. АН СССР, сер. геол., 1944, № 5.

Заварицкий А. Н. О пегматитах как образованиях, промежуточных между изверженными горными породами и рудными жилами.— Записки Всес. Минерал. общ-ва, 1947, ч. 76, вып. 1.

Коваленко В. И., Кузьмин М. И., Летников Ф. А. О магматическом генезисе редкометальных литий-фтористых гранитов.— Докл. АН СССР, 1970, **190**, № 2.

Коваленко В. И., Кузьмин М. И., Зоненшайн Л. П., Нагибина М. С., Павленко А. С., Владыкин Н. В., Цеден Ц., Гундсамбуу Ц., Горегляд А. В. Редкометальные гранитоиды Монголии. (Петрология, распределение редких элементов и генезис). М., «Наука», 1971.

Коваленко В. И. Физико-химические условия формирования редкометальных гранитоидов в гипабиссальных условиях (общие принципы генетической модели).— В кн. «Ежегодник — 1970». Сибирский институт геохимии, Иркутск, 1971.

Коваленко В. И. Распределение фтора в дайке топазсодержащего кварцевого кератофира (онгонита) и предполагаемая растворимость фтора в гранитном расплаве.— Геохимия, № 1, 1973.

Коваль П. В., Коваленко В. И., Кузьмин М. И., Писарская В. А., Юрченко С. А. Минеральные парагенезисы, состав и номенклатура слюд редкометальных альбитсодержащих гранитоидов.— Докл. АН СССР, 1972, **202**, № 5.

Коржинский Д. С. Физико-химические основы анализа минеральных парагенезисов. Изд-во АН СССР, 1957.

Коржинский Д. С. Общие закономерности послемагматических процессов. В кн.: «Метасоматические изменения боковых пород и их роль в рудообразовании». М., «Недра», 1966.

Лапидес И. Л., Гормашева Г. С. Поведение химических компонентов лепидолитов при термических исследованиях. В кн.: «Ежегодник—1972», Сибирский институт геохимии. Иркутск, 1973.

Мелентьев Г. Б. Лепидолит-альбитовые пегматиты и их генезис. Автореф. канд. дисс. ИМГРЭ. М., 1972.

Минеев Д. А. Лантаноиды в минералах. М., «Недра», 1969.

Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. М., Госгеолтехиздат, 1957.

Никитин В. Д. Современное состояние учения о процессах и условиях формирования пегматитов.— Записки Ленингр. горн. ин-та, 1959, **40**.

Россовский Л. Н., Шостацкий А. Н., Матросов И. И. Особенности натро-литиевых пегматитов Восточной Гоби (МНР).— Докл. АН СССР, 1971, **201**, № 4.
Сливко М. М. Исследование турмалинов некоторых месторождений СССР. Изд-во Львовского университета, 1955.
Солодов Н. А. Внутреннее строение и геохимия редкометальных гранитных пегматитов. Изд-во АН СССР, 1962.
Солодов Н. А. Научные основы перспективной оценки редкометальных пегматитов. М., «Наука», 1971.
Соседко Т. А. Изменение структуры и свойств берилла с повышенным содержанием щелочей. Записки Всес. мин. об-ва, ч. 86, вып. 4, 1957.
Ферсман А. Е. Пегматиты, т. I. Изд-во АН СССР, 1940.
Ширяева В. А., Шмакин Б. М. О составе турмалинов из мусковитовых пегматитов Восточной Сибири.— Записки Всес. мин. об-ва, 1969, ч. 98, вып. 2.
Штрунц Х. Минералогические таблицы. М., Госгортехиздат, 1962.
Foster M. D. Interpretation of the composition of lithium micas.— U. S. Geol. Surv., Prof. Papers, 354 — B, 1960.
Jahns R. H. The genesis of pegmatites.— Amer. Mineral., 1953, **38**.
Jahns R. H., Burnham C. W. Experimental studies of pegmatite genesis. I. A model for the derivation and crystallization of granitic pegmatites.— Econ. Geol., 1969, **64**, № 8.
Norton J. J. Ternary diagrams of the quartz — feldspar content of pegmatite in Colorado.— Geol. Surv. Bull., 1241—D, 1966.
Rosenberg P. E. Paragenesis of the topaz-bearing portion of the Brown Derby No 1 pegmatite, Gunnison County Colorado.— Amer. Mineral., 1972, **57**, № 3—4.
Staatz M. N., Murata K. J., Glass J. J. Variation of composition and physical properties of tourmaline with its position in the pegmatite.— Am. Mineral., 1955, **40**.
Stevens R. E. A system for calculating analysis of micas and related minerals to end members.— U. S. Geol. Surv., Bull., 950, 1946.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО МУЗЕЯ им. А. Е. ФЕРСМАНА

Вып. 23 1974

Ответственный редактор д-р геол.-мин. наук *Г. П. Барсанов*

Ю. К. ВОРОБЬЕВ

МЕТАСОМАТИЧЕСКИЕ ШАРОВИДНЫЕ СКОПЛЕНИЯ ПИРИТА В ГИПОГЕННОМ ХАЛЬКОПИРИТЕ

При микроскопическом изучении руд Дарасунского месторождения автор обратил внимание на своеобразные глобулярные включения пирита в халькопирите (рис. 1). Эти глобули были встречены в раннем халькопирите в халькопирит-пирротиновых рудах Западного участка и глубоких горизонтов Центрального участка. Помимо пиритовых глобулей этот халькопирит обычно содержит крупные метакристаллы пирита, арсенопирита и сфалеритовые «звездочки» и характеризуется хорошо развитыми двойниками превращения (рис. 1, *а*).

Глобулярные пиритовые включения в сечении плоскостью шлифа обычно имеют форму колец, овальных скоплений, состоящих из отдельных зерен, и изредка бывают представлены округлыми монокристаллами (рис. 1, *б*, *в*, *г*, *д*). Диаметр этих включений колеблется в пределах 0,05—0,15 *мм*. Наиболее часто встречаются кольцеобразные включения, показанные на рис. 1, *б*. В большинстве случаев центральная часть включений представлена зияющей пустотой, реже она заполнена поздним кальцитом и кварцем и совсем редко залечена таким же, как и вмещающий, халькопиритом (рис. 1, *в*). Отдельные пиритовые зерна, слагающие эти скопления, по-видимому, имеют тенденцию к агрегированию — укрупнению и слиянию. Микрофотографии на рис. 1 отражают последовательность этого процесса.

Уже при первоначальном знакомстве с этими образованиями автор классифицировал их как различные стадии формирования метакристаллов. В настоящее время появились новые данные, подкрепляющие эту точку зрения и освещающие подробности возможного механизма образования подобных пиритовых включений. Эти новые данные были попутно получены автором при изучении превращения в халькопирите.

Проведенное экспериментальное изучение процесса фазового превращения в согласии с данными других авторов (Hiller, Probsthain, 1956; Donnay, Kullerud, 1958; Yund, Kullerud, 1966) показало, что при нагревании выше 550° обычный тетрагональный халькопирит переходит в разупорядоченную кубическую фазу, имеющую, как показали наши эксперименты, состав $CuFeS_{2-x}$ и ребро ячейки $a = 5{,}30$ Å. В условиях замкнутого пространства (в запаянной ампуле) этот переход обратим и сопровождается таким же обратимым выделением — поглощением некоторого количества серы. Процесс может быть выражен следующей схемой:

$$\underset{\text{тетр.}}{CuFeS_2} \overset{550°}{\rightleftarrows} \underset{\text{куб.}}{CuFeS_{2-x}} + xS,$$

где $x \approx 0{,}2$[1].

[1] Результаты изучения превращения в халькопирите будут подробно изложены в специальной статье.

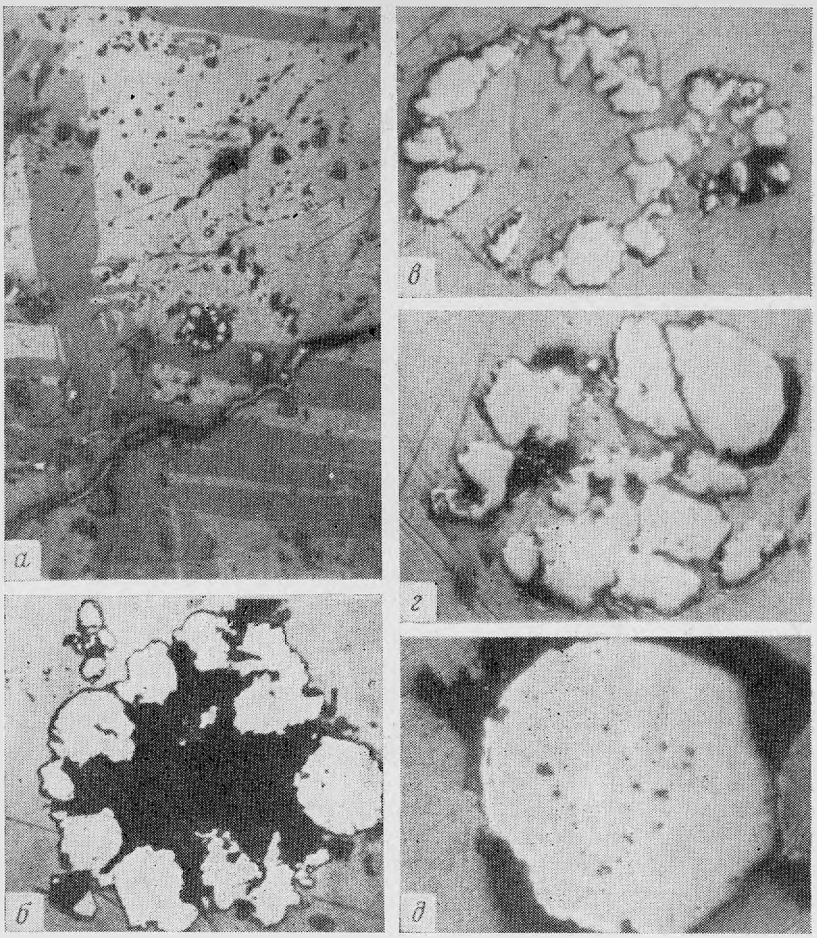


Рис. 1. Включения пирита в халькопирите Дарасунского месторождения

а — полир. шлиф., увел. 45, николи почти полностью скрещены. Видны крупные чечевицеобразные двойники превращения в халькопирите; *б* — *д* — то же, увел. 450

С понижением температуры реакция может быть реверсирована только при определенных условиях. Долгое время автору не удавалось получить мономинеральный продукт при охлаждении кубической фазы $CuFeS_{2-x}$ в запаянной ампуле. Получавшийся при охлаждении ниже 550° тетрагональный халькопирит всегда содержал значительную примесь пирита. Описанные ниже эксперименты по синтезу халькопирита позволили установить природу этой примеси.

ЭКСПЕРИМЕНТЫ

Методика экспериментов. Во всех опытах в качестве исходного материала использовалась смесь элементарных Cu, Fe и S, имеющая состав $CuFeS_{2,00}$. Навеска этой шихты в виде брикета весом 1—2 *г* заваривалась под вакуумом в ампулу из кварцевого стекла. Ампулы нагревались в обычной муфельной лабораторной печи МП-1У. Температура измерялась хромель-алюмелевой термопарой, проградуированной по стандартным точкам. Автоматическое поддержание постоянной температуры осуществлялось с помощью потенциометра ПСР-1 (в пределах $\pm$ 10°).

Все составы первоначально выдерживались в течение 5—7 час. при $\sim$ 600° для того, чтобы вся сера прореагировала с металлами и образовала

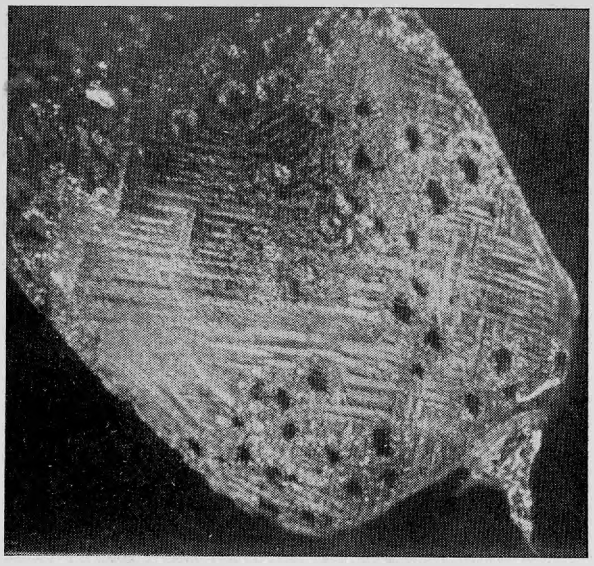


Рис. 2. Сульфидный королек, полученный путем кристаллизации расплава. Опыт 4

Вся видимая поверхность були покрыта корочкой пирита, сквозь которую проступает прекрасная решетка двойников превращения в халькопирите. Особенно заметны зернистые пиритовые оторочки вокруг «кратеров». Увел. 7

сульфиды — в противном случае при дальнейшем нагреве ампулы взрываются. После остановки при 600° шихта нагревалась до плавления, т. е. до 900° (температура плавления халькопирита, по данным Б. И. Болтакса и Н. Н. Тарновского (1955), 875°). После 4-часовой выдержки при этой температуре расплав медленно кристаллизовался: охлаждение с 900 до 850° длилось около 10 час. Далее ампула либо закаливалась в воде, либо медленно охлаждалась — в зависимости от задачи опыта.

Идентификация продуктов реакции производилась по дебаеграммам и в шлифах под микроскопом.

Результаты экспериментов и обсуждение. Из опытов, результаты и режим которых вкратце суммированы в таблице, вырисовывается следующая картина.

В том случае, когда закристаллизованный расплав шихты состава $CuFeS_2$ закаливался с температуры, превышающей 550°, в ампуле образовывался сульфидный королек валового состава $CuFeS_{2-x}$ и обильный налет серы на стенках ампулы. Королек состоял из двух фаз: обычного тетрагонального халькопирита ($CuFeS_2$) и кубической фазы ($CuFeS_{1,80}$) с ребром ячейки 5,30 Å. Какие-либо другие фазы отсутствовали.

В другом случае, когда тот же расплав после кристаллизации не закаливался, а медленно охлаждался до температуры ниже 550° (до комнатной температуры или до 500° — безразлично), в ампуле присутствовал лишь сульфидный королек; свободной серы в ампуле не было. В таких опытах сульфид состоял из тетрагонального халькопирита; верхняя поверхность, контактировавшая с газовой фазой, была покрыта довольно мощной корочкой пирита (рис. 2). Поверхность, прилегавшая к стенкам ампулы, свободна от пирита. Положение королька в ампуле и пиритовая оторочка на нем показаны на схеме (рис. 3). На рис. 4 показана микрофотография поперечного среза сульфидного королька — примерно верхняя треть,— медленно охлажденного до комнатной температуры (см. таблицу, опыт 4). Изображенный на этой микрофотографии пирит, вероятно, образовался следующим путем.

При нагревании тетрагонального халькопирита выше 550° — вплоть до точки плавления — выделяется, как уже упоминалось, некоторое количество серы. При обратном процессе — охлаждении ниже 550° эта сера вновь втягивается в халькопиритовую решетку. Однако скорость конденсации и связывания серы в поверхностном слое королька, по-

Результаты экспериментов по синтезу халькопирита

Исходные данные и результаты опытов	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3	Опыт 4	Опыт 5
Состав и вес исходной шихты (в *г*)	Cu —0,5512 Fe —0,4845 S —0,5568 Сумма 1,5925	Cu —0,7020 Fe —0,6170 S —0,7085 Сумма 2,0275	Cu —1,0288 Fe —0,9043 S —1,0386 Сумма 2,9717	Cu —0,6210 Fe —0,5458 S —0,6270 Сумма 1,7938	Cu —0,5755 Fe —0,5060 S —0,5808 Сумма 1,6623
Потери при брикетировании	0,0030	0,0030	0,0022	0,0035	0,0017
Вес исходной таблетки (в *г*)	1,5895	2,0245	2,9695	1,7903	1,6606
Температурный режим опыта (в °С)	Разогрев до 600° — 5 час. Выдержка при 600° — 6 час. Разогрев до 900° — 2 час. (плавление) Выдержка при 900° — 4 час. Охлаждение с 900 до 850°—10 час. (кристаллизация) Закалка с 850°	Разогрев до 600° — 4 час. Выдержка при 600° — 7 час. Разогрев до 900°—2 час. (плавление) Выдержка при 900°—4 час. Охлаждение до 850°—12 час. (кристаллизация) Охлаждение до 600°—5 час. Закалка с 600°	Разогрев до 600°—5 час. Выдержка при 600°—6 час. Разогрев до 900°—2 час. (плавление) Выдержка при 900°—4 час. Охлаждение до 850°—10 час. (кристаллизация) Охлаждение до 500°—4 час. Выдержка при 500°—7 час. Закалка с 500°	Разогрев при 600°—5 час. Выдержка при 600°—6 час. Разогрев до 900°—2 час. (плавление) Выдержка при 900°—4 час. Охлаждение до 850°—10 час. (кристаллизация) Охлаждение до 500°—7 час. Выдержка при 500°—8 суток Охлаждение до комнатной температуры — 23 час.	Разогрев до 420°—3 час. Выдержка при 420°—20 час. Разогрев до 700°—2 час. Выдержка при 700°—39 час. Разогрев до 900°—3 час. (плавление) Выдержка при 900°—4 час. Охлаждение до 850°—2,5 час. (кристаллизация) Охлаждение до 800°—15 мин. Закалка с 800°. Измельчение и повторное заваривание несбрикетированного порошка в ампулу вместе с недостающим до формулы $CuFeS_2$ количеством серы. Разогрев до 500°—2 час. Выдержка при 500°—8 суток. Закалка с 500°
Продукты реакции	Монолитный сульфидный королек весом 1,5558 *г*; сера элементарная (налет на стенках ампулы)—0,0337 *г*. Королек имеет валовый состав $CuFeS_{1,88}$ и состоит из тетрагональной фазы (~50%) и кубической (~50%)	Монолитный сульфидный королек весом 1,9885 *г*; сера элементарная (налет на стенках ампулы) — 0,0360 *г*. Королек имеет валовой состав $CuFeS_{1,90}$ и состоит из тетрагональной фазы (~55%) и кубической фазы (~45%)	Монолитный сульфидный королек весом 2,9690 *г*; элементарная сера отсутствует. Фазовый состав королька: тетрагональный халькопирит (~80%), пирит (~15%), борнит (~5%)	Монолитный сульфидный королек весом 1,7900 *г*; элементарная сера отсутствует. Фазовый состав королька тот же, что в опыте 3	После первой закалки — монолитный сульфидный королек весом 1,6094 *г*. Фазовый и химический состав королька тот же, что и в опыте 1; сера элементарная (налет на стенках ампулы) — 0,0512 *г*. После окончательного охлаждения единственным продуктом реакции был гомогенный тетрагональный халькопирит

Примечание. Во всех опытах первоначальное отношение Cu : Fe : S = 1 : 1 : 2.

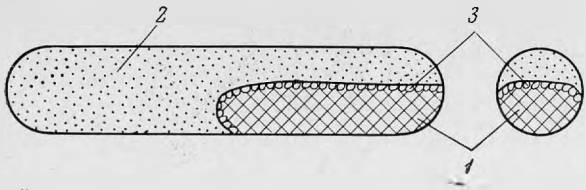


Рис. 3. Продольный и поперечный разрез кварцевой ампулы с сульфидным корольком. Натур. вел.

1 — халькопирит, *2* — пары серы, *3* — пиритовая корочка

видимому, значительно выше, чем скорость ее диффузии в глубь королька. Вследствие этого в ходе сульфуризации на поверхности королька образуется слой с бóльшим содержанием серы, чем это требуется для состава $CuFeS_2$. Этот избыток серы в поверхностной зоне и приводит к метасоматическому замещению халькопирита пиритом и образованию пиритового чехла на халькопиритовом корольке. Этот процесс одинаково проявляется как при медленном охлаждении до комнатной температуры, так и при охлаждении только до 500° и последующей закалке (см. таблицу, опыт 3 и 4).

Следует заметить, что образовавшийся таким образом пирит оказывается очень устойчивым. Из сравнения опытов 3 и 4 видно, что даже продолжительное (8 суток) нагревание при 500° не приводит к сколько-нибудь заметному перераспределению серы в сульфидном корольке и уменьшению количества пирита.

Реальность описанного здесь механизма подтверждается удачным опытом получения гомогенного тетрагонального халькопирита $CuFeS_{2,00}$. Как следует из вышеизложенного, для того, чтобы получить гомогенный халькопирит $CuFeS_2$ из сульфидной були состава $CuFeS_{2-x}$, сульфуризацию нужно проводить таким образом, чтобы выравнивание концентрации серы по всему объему халькопирита достигалось раньше, чем в поверхностном слое успеет образоваться пирит. Это условие может быть выполнено двумя способами: либо крайним замедлением конденсации серы на поверхности королька с тем, чтобы она не могла опережать диффу-

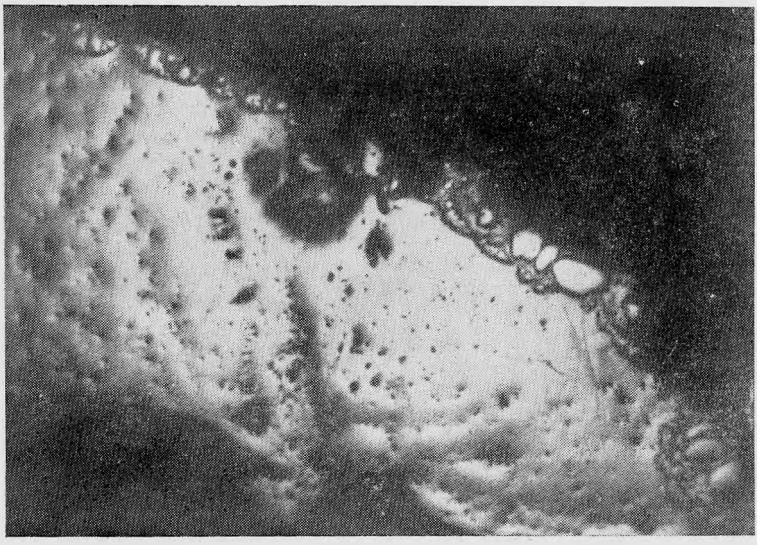


Рис. 4. Поперечный разрез верхней трети халькопиритового королька из опыта 4

Отчетливо видна пиритовая корочка на верхней поверхности королька. Полир. шлиф, увел. 18

зию серы в глубь образца, либо измельчением були в порошок — в этом случае диффузия серы в глубь каждого зерна будет опережать конденсацию вследствие малого пути диффузии. Автор избрал второй способ. Для получения гомогенного халькопирита (см. таблицу, опыт 5) полученный после кристаллизации из расплава королек состава $CuFeS_{2-x}$ был закален с 850° и тонко измельчен вместе с недостающим до стехиометрического состава $CuFeS_2$ количеством серы. Приготовленный таким образом порошковый препарат был заварен в ампуле и выдерживался при 500 ± 10° 8 суток, а затем был закален с этой температуры. Единственным продуктом реакции оказался обычный, в высокой степени гомогенный, тетрагональный халькопирит.

Возвращаясь к вопросу о происхождении пиритовых включений в халькопирите из Дарасуна, обратимся еще раз к рис. 2 и 4. На микрофотографии (рис. 4) видно, что рельеф пиритовой корочки неровный — она повторяет неровности поверхности халькопиритовой були. Эта поверхность испещрена своеобразными «кратерами» — остатками газовых пузырей, образовавшимися при выделении серы из сульфидного расплава (рис. 2). Продольный разрез такого газового пузыря представлен на рис. 5, показывающем, что стенки и дно «кратера», так же как и остальная поверхность образца, выстланы пиритом. Поперечные срезы такого

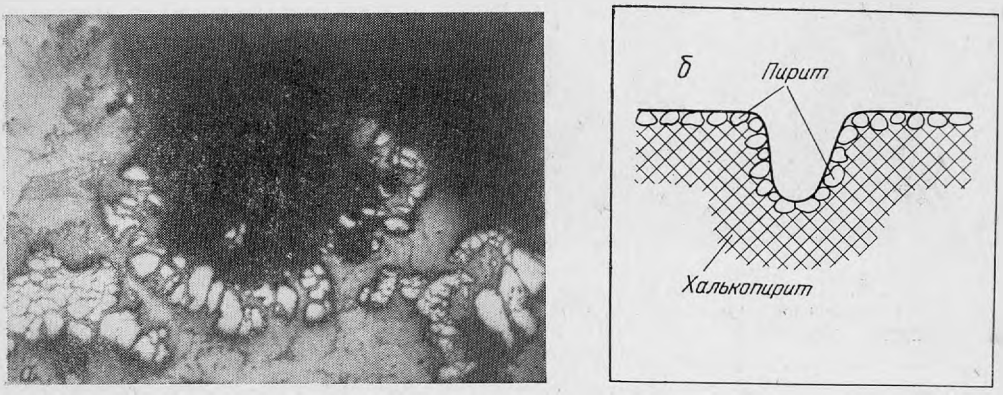


Рис. 5. Продольный разрез «кратера» на поверхности королька из опыта 4
а — полир. шлиф, увел. 32; *б* — схематическая зарисовка

«кратера» представляют собой кольцеобразные скопления пирита (рис. 6, *а*), а донные сечения выглядят как неправильные округлые скопления пирита в халькопирите (рис. 6, *б*).

Сопоставляя рис. 1 и 6, легко заметить сходство в морфологии природных и искусственных образований пирита в халькопирите. Принимая во внимание высокую температуру образования этого дарасунского халькопирита (на которую указывают характерные двойники превращения и в некоторых случаях обильные звездочки сфалерита), можно с достаточным основанием предположить для природных скоплений пирита тот же самый механизм образования, что и для искусственных. Конечно, совершенно необязательно, что природные кольцеобразные скопления, показанные на рис. 1, возникли в подобных газовых пузырьках (природный халькопирит едва ли кристаллизовался из расплава). Такие включения скорее всего образовывались на стенках любых шаровидных пустот и цилиндрических каналов, в которые проникали пары серы.

На микрофотографиях искусственных образцов хорошо видны темные выделения борнита. В ходе сульфуризации халькопирита избыточная сера, как сказано выше, выделяется в виде пирита. Однако при этом

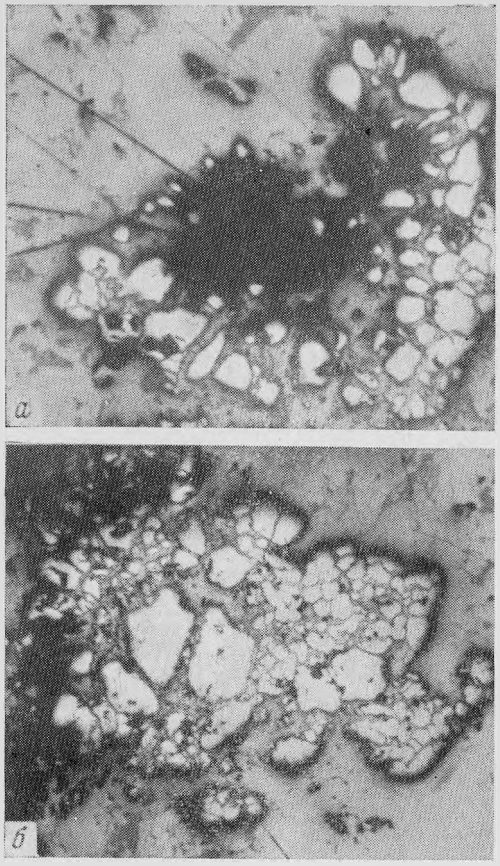


Рис. 6. Поперечное (*а*) и донное (*б*) сечения «кратера». Образец из опыта 4. Полир. шлиф, увел. 64

связывается только железо, а освобождающаяся медь диффундирует в глубь образца, в зону, обедненную серой, и выделяется там в виде борнита, который заполняет усадочные и другие трещины и образует характерные структуры распада твердого раствора. Таким образом, в результате сульфуризации королька состава $CuFeS_{2-x}$ за счет части халькопирита образуется пирит и борнит по реакции: $5CuFeS_2 + 2S = 4FeS_2 + Cu_5FeS_4$. В полном соответствии с этой реакцией в шлифах искусственных образцов пирит значительно преобладает над борнитом.

В природных образованиях — дарасунских рудах — борнита обнаружить не удалось. Следует учесть, однако, что если в наших экспериментах пирит составляет $\sim {}^1/_{10}$ объема халькопирита, то в природных образцах описываемые включения пирита составляют менее ${}^1/_{1000}$ доли объема вмещающих халькопиритовых зерен. Согласно вышеприведенной реакции, борнита должно образовываться в четыре раза меньше, чем пирита. Экспериментальные данные (Sugaki, 1965; Yund, Kullerud, 1966) показывают, что примесь $\sim$ 0,0025 доли борнита в халькопирите не может выделиться из твердого раствора в качестве самостоятельной фазы даже при крайне медленном охлаждении до комнатной температуры. Поэтому отсутствие борнита в природных рудах не противоречит предлагаемому механизму образования пирита.

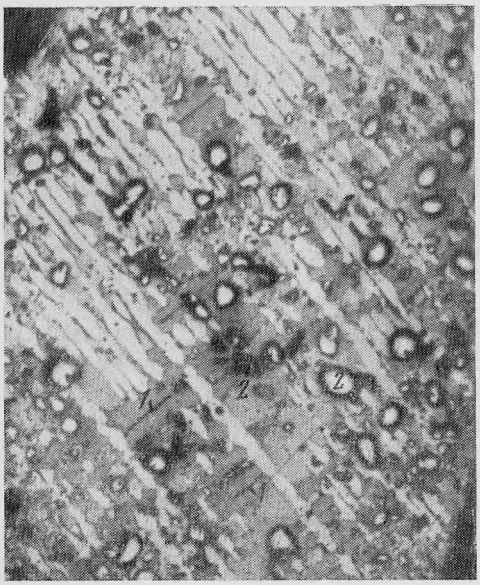


Рис. 7. Халькопирит, нагретый до 600°. Видны двойники превращения трех оптических ориентировок (различные оттенки). Выделения между двойниковыми индивидами (*1*) — борнит. Белые округлые зерна с высоким рельефом (*2*) — пирит. Полир. шлиф, николи почти полностью скрещены, увел. 45.

В заключение следует остановиться еще на одном моменте: по-видимому, описанная выше характерная морфология пиритовых новообразований в халькопирите не является все же обязательной при сульфуризации высокотемпературного халькопирита. На рис. 7 показана микрофотография аншлифа природного халькопирита, который был кратковременно (1 час) выдержан при 600°, т. е. при температуре, лишь немного превышающей температуру превращения, и затем медленно охлажден. Короткое время нагревания при сравнительно низкой температуре обусловило более ограниченную десульфуризацию исходного халькопирита, чем это имело место в предыдущих опытах при более высоких температурах. При последующем медленном охлаждении до комнатной температуры обратный процесс — процесс сульфуризации также происходит в менее широких масштабах, вследствие чего полированная поверхность шлифа оказалась покрытой не сплошной коркой пирита, а лишь равномерной вкрапленностью округлых пиритовых зерен. Кольцеобразные и какие-либо другие стяжения здесь отсутствуют — отчасти в связи с меньшими масштабами сульфуризации, а отчасти из-за ровной поверхности шлифа, на которой не было заметных пустот и неровностей.

Следует сделать вывод: форма пиритовых новообразований, по-видимому, зависит от характера поверхности, контактировавшей с парами серы. Очевидно кольцеобразные скопления (рис. 1, *б*, *в*, и рис. 6) будут наблюдаться только при пересечении плоскостью шлифа сравнительно тонких цилиндрических каналов или шарообразных пустот, в которых циркулировали пары серы. При сульфуризации стенок полостей или трещин будут возникать более или менее ровные пиритовые корки, подобные той, что представлена на рис. 4. Эти корки могут быть сплошными или прерывистыми (описанная выше вкрапленность, см. рис. 7). Они находятся в зависимости от величины парциального давления серы и времени контакта халькопирита с газовой фазой.

Дополнительно можно высказать два предположения. Во-первых, сходный с описанным механизмом образования пирита может, по-видимому, осуществляться при более низких температурах, чем 550°,— точка превращения в халькопирите. Для этого требуется, очевидно, чтобы повышенное парциальное давление серы существовало достаточно длительное время — такое, которое могло бы компенсировать резкое уменьшение скорости твердофазных реакций с понижением температуры. Во-вторых, образоваться описанным способом пирит может, вероятно, не только по халькопириту, но и по другим железосодержащим сульфидам.

Литература

Болтакс Б. И., Тарновский Н. Н. Ж. техн. физики, 1955, **25**, № 6.

Donnay G., Jullerud G. High — temperature chalcopyrite.— Yearbook Carnegie Inst., 1958, **57**.

Hiller J. E., Probsthain K. Thermische und röntgenographische Untersuchungen an Kupferkies.— Z. Krist., 1956, **108**, H. 1/2.

Sugaki A. Studies on the join Cu_5FeS_4 — $CuFeS_{2-x}$ as geothermometer. J. Assoc. Miner., Petrol., Econ. Geol., 1965, **53**, № 5.

Yund R. A., Kullerud G. Thermal stability of assemblages in the Cu — Fe — S system.— J. Petrology, 1966, **7**, № 3.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО МУЗЕЯ им. А. Е. ФЕРСМАНА

Вып. 23 1974

Ответственный редактор д-р геол.-мин. наук *Г. П. Барсанов*

И. В. ГИНЗБУРГ

НОВОЕ В КРИСТАЛЛОХИМИИ ПИРОКСЕНОВ

Рентгеновский анализ структуры и основывающееся на нем представление о кристаллохимии пироксенов пережили два этапа с промежутком свыше 30 лет. В 1925—1930 гг. всего у двух: ромбического — гиперстена и у моноклинного — диопсида были определены параметры ячейки, пространственные группы симметрии и полностью расшифрованы структуры. Для ромбических пироксенов была принята структура гиперстена, для моноклинных — давалась по аналогии со структурой диопсида, так как лауэграммы, параметры ячейки и порошковые рентгенограммы его и некоторых других пироксенов были подобны. В 1954—1955 гг. по порошковым рентгенограммам было выявлено резкое отличие пижонита от сподумена и обоих — от остальных пироксенов, а также установлено некоторое различие между кальциевыми и натриевыми разностями.

Тем не менее, сложившееся к 1930 г. представление об одинаковой структуре всех моноклинных пироксенов несмотря на переменный их химический состав — оставалось незыблемым до 1959—1960 гг., когда одновременно с расшифровкой структур пижонита и клиноэнстатита, оказавшихся особыми, начался новый этап рентгеновского (монокристального и порошкового) изучения пироксенов. Анализ порошкограмм и дифрактограмм помог в 1963—1964 гг. выявить различия и, тем самым, ввести подразделения бескальциевых и кальциевых пироксенов по содержанию в них Mg и Fe^{2+} и натриевых — по содержанию Ca и Na.

Особенно плодотворными были 1965—1970 гг., в течение которых были расшифрованы структуры феррогиперстена, клиноэнстатита, протоэнстатита, жадеита, йохансенита, фассаита, клиноферросилита, ферросилита, омфацита, авгита, диопсида, эгирина, сподумена, космохлора, пижонита, энстатита (у искусственных геденбергита и чермакита — $CaAl[SiAlO_6]$ определены пространственная группа и параметры ячейки). В течение второго этапа рентгеновского анализа монокристаллов выявлены детали и оттенки структуры 20 пироксенов, т. е. почти для всех крайних членов чистой линии и для некоторых промежуточных разностей. Параметры ячейки вычислены более чем у 500 пироксенов. В итоге познание кристаллохимии пироксенов стало глубже и приобрело иное качество. Полученные результаты оказались весьма интересны. К настоящему времени рентгенологи-структурщики опубликовали несколько сводок и ряд статей (Burnham, a. o., 1967; Zussman, 1968; Clark, a. o., 1968, 1969; Morimoto, Koto, 1969; Brown, 1972; Sadanaga, Okamura, 1971 и др.), что облегчает сопоставление структур.

В предлагаемом здесь обсуждении существующих данных основное внимание уделено изменчивости деталей строения и состава пироксе-

нов на фоне их кристаллохимического единства. Показано, что тонкие внутренние вариации полиэдров и сложенных ими цепочек геометрически сопряженны и обусловливают внешне выраженные различия сингоний, пространственных групп симметрии, параметров и объемов ячейки. Выявлено сходство внутренних и внешних вариаций кристаллохимической структуры пироксенов от замещения катионов и от структурных превращений первого и второго родов.

Рассматривая структуру диопсида как представителя всех пироксенов, Н. В. Белов (1970) замечает, что различия в радиусах трех атомов, заполняющих полиэдры, деформируют структуру; как именно — излагается в настоящей статье. Охарактеризована и ее деформированность при структурных превращениях.

КРИСТАЛЛОХИМИЯ ПИРОКСЕНОВ В СВЕТЕ НОВЫХ ДАННЫХ

В соответствии с названиями пироксеновых видов-рядов приведены упрощенные формулы крайних или промежуточных их представителей (табл. 1) с указанием пространственных групп симметрии, а также пределов объема элементарной ячейки и плотности (для крайних по составу разновидностей каждого вида).

Пироксены отличаются от остальных силикатов типовой формулой XYZ_2O_6 и цепочечным строением, в котором каждая цепочка состоит из однородных полиэдров $M2$, $M1$ и T с характерными значениями параметров ячейки c_0, b_0. В указанном постоянстве пироксенов заключается относительное подобие их формул и внутреннего строения. При большом сходстве пироксенов обнаружено также их разнообразие не только в составе (что, в целом, давно известно), но и в вариациях структуры, выявленных рентгенографически в последнее десятилетие. Особенности строения уточняются все тем же путем, а также с помощью инфракрасной (Al) и мессбауэровской (Fe^{2+}, Fe^{3+}) спектроскопии.

Положениям в типовой формуле соответствуют следующие структурные позиции или полиэдры (и сложенные ими цепочки): X — $M2_{VI}$ = = октаэдр или $M2_{VIII}$ — восьмивершинник, Y — $M1_{VI}$ = октаэдр, Z — — T_{IV} = тетраэдр (римские цифры — координация или число вершин полиэдров). Формула пироксенов, следовательно, имеет два вида написания: химическое XYZ_2O и структурное $M2M1\,T_2O_6$.

Сопряженные с особенностями структуры вариации состава катионных позиций $M2$ и $M1$ более существенны, чем анионной,— T. Главные вариации химизма ограничиваются десятью крайними чистыми членами, из которых девять известны в природе (табл. 2).

У огромного большинства пироксенов состав переменный: в каждом месте формулы обычно находится сразу несколько химических элементов, среди которых по количеству различаются главные, второстепенные и редкие примеси (они — в скобках): $M2$ — Ca, Na, Fe^{2+}, Mg,(Li, K); $M1$ — — Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al, Mn,(Cr^{3+}, Ti^{3+}, V, Co, Ni); T— Si, Al,(Fe^{3+}, Ti^{4+}). Между катионами осуществлен изоморфизм изовалентный — в пределах отдельных мест формулы: Mg $\rightleftarrows$ Fe^{2+} в $M2$ и $M1$; Mg, Fe^{2+} $\rightleftarrows$ Ca в $M2$; Mg, Fe^{2+} $\rightleftarrows$ Mn в $M1$; Al $\rightleftarrows$ Fe^{3+} $\rightleftarrows$ Ti^{3+} в $M1$ и Si $\rightleftarrows$ Ti^{4+} в T, а также гетеровалентный (с компенсацией валентности — при одновременном замещении в двух положениях формулы), двух типов и разным сочетанием катионов:

1. $R^{2+} \rightarrow R^{1+}$ — $M2$: $R^{2+} \rightarrow Li$; $R^{2+} \rightarrow Na$
   $R^{2+} \rightarrow R^{3+}$ — $M1$: $R^{2+} \rightarrow Al$; $R^{2+} \rightarrow Al$; Fe^{3+}; Al, $Fe^{3+}(\mp Ti^{3+}, Cr^{3+})$
2. $R^{2+} \rightarrow R^{3+}$ — $M1$: Mg, $Fe^{2+} \rightarrow Al \pm Fe^{3+} \pm Ti^{3+}$; Fe^{3+}, $Al \pm Ti^{3+}$
   $R^{4+} \rightarrow R^{3+}$ — T: $Si \rightarrow Al \pm Fe^{3+} \pm Ti^{3+}$.

Таблица 1

Минеральные виды-ряды пироксенов

Название	Упрощенная формула	Пространственные группы	Объем ячейки V, Å^3	Плотность, г/см^3
Энстатит — ферросилит	$MgMg[Si_2O_6]$—$Fe^{2+}Fe^{2+}[Si_2O_6]$	*Pbca* *	834,4—876,6 **	3,11 **—3,96
Протоэнстатит — протоферрогиперстен	Структурная разновидность предыдущих	(*Pbcn* *)	—	—
Клиноэнстатит — клиноферросилит	То же	$P2_1/c$ ($C2/c$)($P2_1/n$?)	418,1 **—437,6 **	3,19 **—3,70 **
Пижонит	(Mg, Fe^{2+}, Ca)(MgFe^{2+})$[Si_2O_6]$	$P2_1/c$ ($C2/c$)	429,1—436,0	3,17—3,45
Авгит	(Ca, Mg, Fe^{2+})$_2[Si_2O_6]$	$C2/c$	423,0—446,9	3,24—3,65
Диопсид — геденбергит	$CaMgSi_2O_6$—$CaFe^{2+}[Si_2O_6]$	$C2/c$ (*Pbca*)	436,6—456,5	3,22—3,65
Фассаит	Ca(Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+},Al)$[Si_{1,5}Al_{0,5}O_6]$	$C2/c$	430,2 **—446,3	3,23—3,39
Йохансенит	Ca(Mn, Mg, Fe^{2+})$[Si_2O_6]$	$C2/c$	450,5—461,3	3,44—3,55
Эгирин	$NaFe^{3+}[Si_2O_6]$	$C2/c$	428,0—429,4	3,45—3,60
Эгирин-диопсид, эгирин-геденбергит	(Ca, Na)(Fe^{2+}, Mg,Fe^{3+})$[Si_2O_6]$	$C2/c$	435,9—447,3 **	3,32—3,60
Жадеит	$NaAlSi_2O_6$	$C2/c$	400,1—406,1	3,13—3,25
Омфацит	(Na, Ca)(Al, Fe^{3+}, Mg,Fe^{2+})$[Si_2O_6]$	$C2/c$, $2P$, $P2/n$	421,1—436,2	3,18—3,39
Космохлор	$NaCr^{3+}[Si_2O_6]$	$C2/c$	418,6—420,6	—
Сподумен	$LiAl[Si_2O_6]$	$C2$	388,1—391,4	3,15—3,20
Чермакит (искусственный)	$CaAl[SiAlO_6]$	$C2/c$, ($P2_1/n$?)	421,8—422,3	3,42—3,43

Примечание. Сводные данные автора для пироксенов установленного состава, взятые из опубликованных в 1960—1972 гг. источников.

* Ромбическая сингония; остальные пироксены моноклинной сингонии; в скобках — пространственные группы, обнаруженные только у искусственных пироксенов (*Pbcn*, $P2_1/n$, $C2/c$) или при отжиге (*Pbcn*, $C2/c$) и ударном сжатии (*Pbca* — у диопсида) у природных минералов. V, Å^3 — по монокристальным и порошковым данным, d, г/см^3 — измеренная.

** Объем элементарной ячейки и плотность у искусственных пироксенов. Указаны колебания V и d — для крайних по составу членов.

Таблица 2

Химический состав и координация структурных позиций крайних членов пироксенов

Минерал	$M2^{VI}$	$M1^{VI}$	T^{IV}		Минерал	$M2^{VIII}$	$M1^{VI}$	T^{IV}	
Энстатит	Mg	Mg	Si_2	O_6	Диопсид	Ca	Mg	Si_2	O_6
Ферросилит	Fe^{2+}	Fe^{2+}	Si_2	O_6	Геденбергит*	Ca	Fe^{2+}	Si_2	O_6
Сподумен	Li	Al	Si_2	O_6	Йохансенит	Ca	Mn	Si_2	O_6
					Чермакит*	Ca	Al	Si, Al	O_6
Примечание. Структура этих пироксенов изучена, кроме двух, помеченных звездочками: у них найдена лишь пространственная группа и параметры ячейки.					Жадеит	Na	Al	Si_2	O_6
					Космохлор	Na	Cr^{3+}	Si_2	O_6
					Эгирин	Na	Fe^{3+}	Si_2	O_6

Во всяком пироксене возможны любые указанные изовалентные и гетеровалентные замещения; важно количество замещаемых катионов, но в единичной позиции, в узле кристаллической решетки, может находиться лишь один химический элемент: $Ca^{2+}_{0,5}$ вместо $Na^{1+}_{1,0}$ — невероятно. В вычисленных из химических анализов формулах пироксенов необходимо учитывать распределение катионов по структурным позициям $M2$, $M1$, T (местам формулы X, Y, Z) так, чтобы сумма их коэффициентов была бы, соответственно, равной: 1,00, 1,00 и 2,00.

Структура отдельных пироксенов как цепочечных силикатов в общем подобна. Они сложены чередующимися одинарными цепочками трех сортов: тетраэдров — T, октаэдров — $M1$ и восьмивершинников или неправильных октаэдров — $M2$; все они направлены по удлинению минерала вдоль c_0. Тетраэдры — T соединены в цепочку вершинами, октаэдры — $M1$, октаэдры или восьмивершинники — $M2$ соединены в обоих $M1$ и $M2$ цепочках ребрами. Периоды повторяемости элементарной ячейки у всех пироксенов одинаковы по c_0 — два тетраэдра и по b_0 — одна цепочка тетраэдров: но они резко различны по a_0 — два слоя тетраэдров у моноклинных и четыре — у ромбических [1]. Это самая значительная вариация структуры пироксенов, которая отразилась на их внешнем облике и четко различима кристаллооптически. Она представляет собой отражение разной координации $M2$, которая зависит от заданной размерности заселяющего катиона. Малые — Mg, Fe^{2+} — удалены от двух вершин тетраэдра и имеют шестерную координацию, а крупные — Ca, Na — сближены с ними и находятся в восьмерной координации. Координация $M1$ и T у всех пироксенов одинакова.

Значения периодов повторяемости — параметров ячейки пироксенов — подвержены колебаниям из-за изменения состава или структуры:

У моноклинных и ромбических	У моноклинных	У ромбических
c_0 5,18—5,32 Å	a_0 9,38—9,98 Å	a_0 18,21—18,43 Å
b_0 8,40—9,16 Å	β 104,8—110,25°	β 90,0°

Новое в кристаллохимии пироксенов основывается на недавно выявленных отклонениях в размерностях каждого из трех полиэдров $M2$, $M1$, T и в специфике их пространственного расположения. Это самые тонкие, частные, а по сути — внутренние вариации структуры пироксенов, которыми в конечном итоге обусловлены все другие, более общие и потому

[1] У искусственных проторомбических a_0 — в два T-слоя, как у моноклинных (a_0 = = 9,25 Å).

лучше проявленные, как бы внешние ее вариации. Отклонения в размерах полиэдров связаны с различием межатомных расстояний, а отклонения в пространственном рисунке структуры вызваны комбинацией типов трех полиэдров и сортов их цепочек.

Различия в размерах полиэдров и в их пространственном расположении — два взаимосвязанных внутренних фактора, которые предопределяют более ярко выраженные внешние вариации структуры пироксенов. Они представлены (по нисходящему значению): 1 — разными сингониями; 2 — разными пространственными группами симметрии (в пределах обоих сингоний) и 3 — разными параметрами ячейки (при разных и одинаковых пространственных группах симметрии).

ВАРИАЦИИ ВЕЛИЧИНЫ И ФОРМЫ ПОЛИЭДРОВ ПИРОКСЕНОВ И ЗАМЕЩЕНИЯ КАТИОНОВ

Размерность $M2_{VI\,и\,VIII}$, $M1_{VI}$, T_{IV} полиэдров дается по межатомным расстояниям — от ядер кислорода, расположенных в их вершинах, до ядер соответствующего катиона — в их центре. Каждое межатомное расстояние слагается из ионных радиусов кислорода и катиона с учетом отклонения их конфигураций от сферических или в связи с частичной перекрытостью. К настоящему времени найдены межатомные расстояния в структурах всех крайних чистых членов пироксенов и в некоторых промежуточных. Их величины можно принять в качестве корректирующих размерность катионов в каждой из трех $M2$, $M1$, T позиций. Так, средние межатомные расстояния катион — кислород располагаются в ряды, в которых последовательность соответствует увеличению среднего радиуса катиона (табл. 3). Положение о том, что в кристаллической структуре химический элемент (как катион, так и анион) проявляется прежде всего величиной, т. е. ионным радиусом, справедливо и для пироксенов.

Средние значения межатомных расстояний $M2$ — O, $M1$ — O, T — O зависят от величины заселяющих их катионов, но контролируются предельными размерами самих полиэдров. Размерность полиэдра одного и того же типа меняется от вхождения разных катионов тем больше, чем больше разница в ионных радиусах катионов, но в разных полиэдрах одинаковые катионы имеют разную величину. Влияние на величины радиусов катионов (Ri) размерности полиэдров особенно наглядно видно из сопоставления данных последней колонки табл. 3. Для самого большого и самого малого катиона Δri в $M2 = 31\%$, а $\Delta M2$ — O $= 15\%$; Δri в $M1 = 37\%$, а $\Delta M1$ — O $= 6{,}5\%$; Δri в $T = 26\%$, а ΔT — O $=$ $= 2{,}40$ (без Fe^{3+} и Ti^{4+}), т. е. колебания величин средних межатомных расстояний значительно меньше колебаний средних ионных радиусов. Если прежде по разнице радиусов таких ионов в $M2$, как Mg и Ca, равной 31%, их замещение было трудно объяснить, так как их радиусы ионов почти вдвое превышали предельные 16%, допускаемые Гольдшмидтом при изоморфизме, то теперь, учитывая $\Delta M2$ — O $= 15\%$, оно не противоречит ранее установленному. Для объяснения вхождения в $M1$ Al вместо Mg, разница ионных радиусов которых Δri $\leqslant 18\%$, привлекали высокое давление, что сейчас излишне, так как даже для Al и Mn, с разницей $\Delta ri = 37\%$, $\Delta M1$ — O всего 6,5%. Определяемые из средних межатомных расстояний пределы колебания средних размеров полиэдров различны: у $M2_{VI} = 4\%$, $M2_{VIII}$ — 2,4%, $M2_{VI-VIII}$ — от 9 до 15%, у $M1_{R^{3+}} = 4{,}9\%$, $M1_{R^{2+}} = 4{,}2\%$, $M1_{R^{3+}-R^{2+}}$ — от 2,4 до 6,5%, у $T =$ $= 2{,}4\%$ (без Fe^{3+}, Ti^{4+}).

Из сопоставления средних межатомных расстояний, т. е. средних размеров полиэдров каждой позиции (см. табл. 3), заключаем, что они

Таблица 3

Сравнение средних ионных радиусов катионов с межатомными расстояниями для тех же катионов и кислорода в трех полиэдрах пироксеновой структуры, Å

Средние ионные радиусы и межатомные расстояния							Разность средних ионных радиусов и межатомных расстояний				
Полиэдр *M2*											
Катион	Mg_{VI}	(Li_{VI})	Fe^{2+}_{VI}	Na_{VIII}	Ca_{VIII}	$(K_{0,01})$	Разность катионов	Mg—Fe^{2+}	Fe^{2+}—Na	Na—Ca	Mg—Ca
ri, *M2*	0,72	0,73	0,79	0,98	1,04	1,32	Δri, *M2*	0,07	0,19	0,06	0,32=31%
M2—O	2,15	2,21	2,22—2,24	2,47—2,52	2,50—2,53	—	$\Delta M2$—O	0,09=4%	0,30=12%	0,06=2,4%	0,38=15%
Полиэдр *M1*											
Катион	Al_{VI}	(Cr^{3+}_{VI})	Fe^{3+} VI	Mg_{VI}	Fe^{2+}_{VI}	Mn^{2+}_{VI}	Разность катионов	Al—Fe^{3+}	Fe^{3+}—Mg	Mg—Mn^{2+}	Al—Mn^{2+}
ri, *M1*	0,54	0,64	0,66	0,72	0,79	0,86	Δri, *M1*	0,12	0,06	0,14	0,32=37%
M1—O	1,92—1,93	1,998	2,02—2,03	2,07—2,08	2,14—2,15	2,173	$\Delta M1$—O	0,10=4,9%	0,06=2,4%	0,10=4,2%	0,153=6,5%
Полиэдр *T*											
Катион	Si при *M1*=Al	Si при *M1*=Mn	$Si_{0,5}$	$Al_{0,5}$	(Ti^{4+})	(Fe^{3+})	Разность катионов	Si_{Al}—Si_{Mn}	Si—Al	Si—Ti, Fe	$Si_{Al_{VI}}$—$Si_{0,5Al_{VI}}$
ri, *T*	0,37	0,37	0,37	0,54	0,66	0,66	Δri, *T*	0,00	0,14	0,29	0,14=26%
T—O	1,622	1,644	1,666		—	—	ΔT—O	0,022	—	—	0,044=2,4%

Примечания. 1. Средние ионные радиусы (Ri) даны по разным системам и нескольким источникам; средние межатомные расстояния — по литературным данным. 2. В скобки заключены элементы, обычно находящиеся в виде примеси. 3. Fe^{2+}—O в *M2* больше, чем в *M1*, на 0,08—0,10 Å; Mg—O в *M2* больше, чем в *M1*, на 0,07—0,10 Å; Al_{VI} — целиком занимающий положение *M1* уменьшает *M1*—O до 1,925 Å, а Al_{IV}, занимающий 1/4 позиции T_1, увеличивает *T* — O до 1,666 Å.

изменяются взаимно, но неравновелико. Так, значение T — O, занятого только Si, изменяется в связи с изменением значений $M2$ — O и $M1$ — O, занятых разными катионами. Тот же катион в $M1$ может иметь разные величины $M1$ — O из-за разных катионов в $M2$ (Mg клиноэнстатита и диопсида, Al сподумена и жадеита). Тот же катион в позициях $M2$ и $M1$ имеет разные значения (Mg клиноэнстатита и Fe^{2+} клиноферросилита). Тот же катион, например, в $M2$ получает разные значения $M2$ — O в том случае, если $M1$ заселяется разными катионами (эгирин, жадеит, космохлор). Изменение размера хотя бы одного катиона, например, позиции $M1$ ведет к изменению величины $M2$ — O (сподумен, жадеит), а позиции $M2$ — обусловливает изменение расстояний $M1$ — O и T — O (диопсид, йохансенит).

Колебания средних значений межатомных расстояний для тех же самых катионов в той же позиции (см. табл. 3 — $\Delta M1$ — O = 0,01; ΔT — —O = 0,02; $\Delta M2$ — O = 0,01 — 0,05 Å) и в разных позициях ($\Delta M2$ — —O — $\Delta M1$ — O = 0,07 — 0,10 Å) — признак непостоянства размерности полиэдров и катионов.

Судя по отдельным межатомным расстояниям, формы тетраэдров, $M1$-октаэдров, $M2$-октаэдров и восьмивершинников далеки от идеальных. Каждый из них в той или иной степени искажен. Например, тетраэдры всегда удлинены в направлении вершин, которыми они соединены в цепочку; $M1$-октаэдры по сравнению с $M2$-октаэдрами искажены менее. Октаэдры $M2$ удлинены в сторону тетраэдрической цепочки и даже переходят в восьмивершинники — еще более удлиненные в том же направлении. Колебания отдельных значений межатомных расстояний показывают способность полиэдров в целом и образующих их катионов и кислорода, в частности, по-разному искажаться (поляризоваться) в кристаллической структуре, тем самым приспосабливаясь к ее строению.

Итак вариации межатомных расстояний, т. е. размеренности полиэдров, оказываются следствием частичного или полного замещения катионов; они также могут явиться результатом структурных превращений при том же химическом составе.

ВАРИАЦИИ СТРОЕНИЯ ЦЕПОЧЕК КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПИРОКСЕНОВ И ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ГРУППЫ СИММЕТРИИ

Первоначально каждая из трех разных цепочек $M2$, $M1$ и T ромбических и моноклинных пироксенов считалась неизменной и состоящей из одноразмерных полиэдров. В этом и видели постоянство внутреннего строения пироксенов. Новыми исследованиями, однако, установлен целый ряд отклонений от этого постоянства. Самую простую структуру, как недавно выяснилось, имеют большинство моноклинных пироксенов и проторомбические пироксены — у них все три полиэдра, составляющие каждую из трех однотипных цепочек, одного типа. У ромбических пироксенов [1], их моноклинных аналогов и у моноклинного пижонита $M2$ и $M1$ полиэдры и их цепочки одного типа, а один тип T-полиэдров образует два типа чередующихся T-цепочек.

Сподумен имеет по два типа $M2$, $M1$ и T полиэдров, чередующихся в одноименных цепочках одного типа. $P2$-омфацит [2] характеризуется четырьмя типами всех трех $M2$, $M1$ и T полиэдров, которые чередуются

---

[1] У этих пироксенов, их моноклинных аналогов и пижонита, а также у сподумена порошковые рентгенограммы разные и к тому же отличаются от всех $C2/c$ моноклинных.

[2] У $P2$- и $C2/c$-омфацита порошковые рентгенограммы одинаковые.

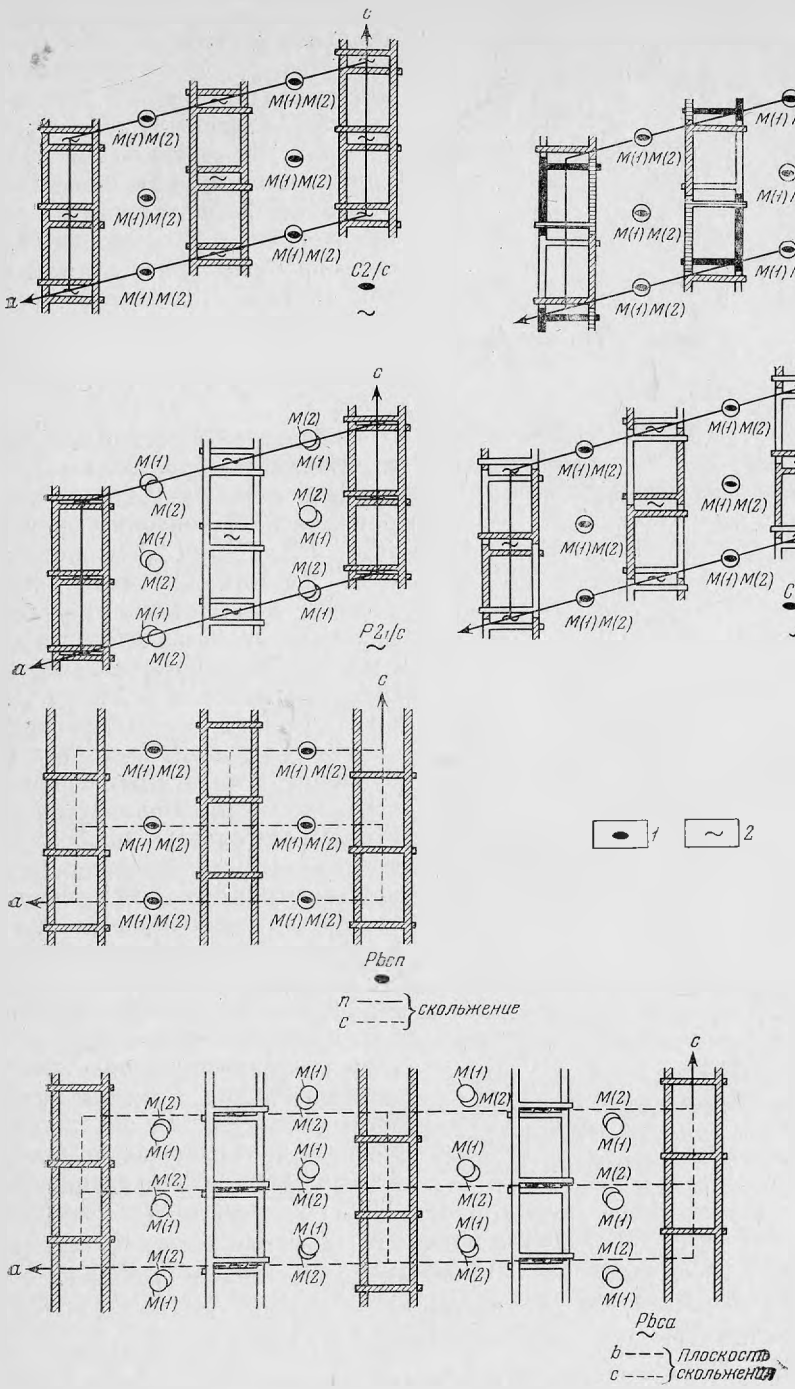


Рис. 1. Стилизованные схемы типов T-цепочек шести пространственных групп симметрии различных пироксенов по данным Зусмана
1—ось симметрии II порядка, *2*—винтовая ось симметрии II порядка

Объяснения см. в табл. 4

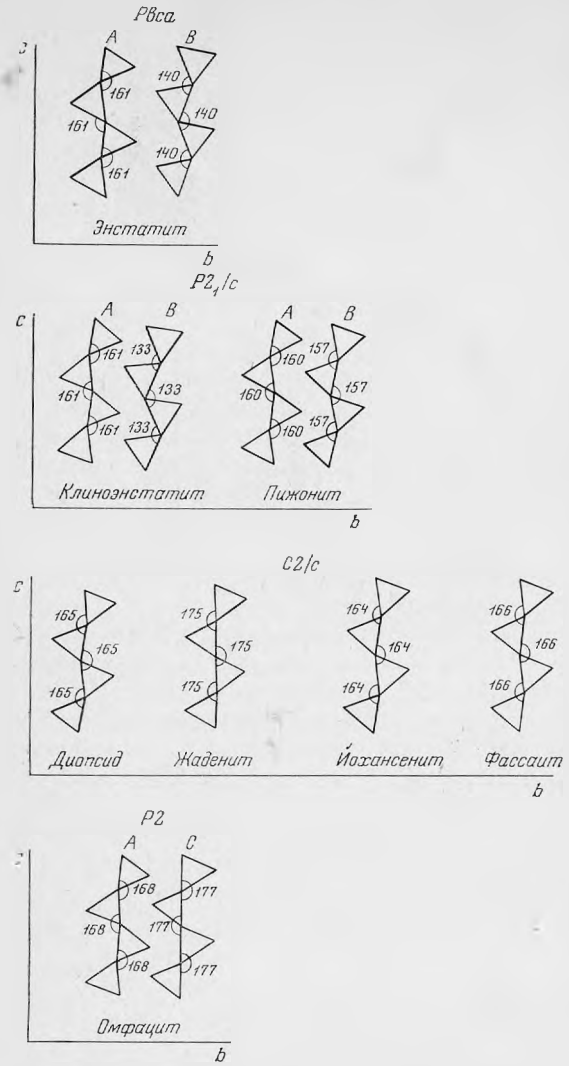


Рис. 2. Конфигурация T — О цепочки и угол $O_3' — O_3 — O_3''$ у пироксенов разных пространственных групп и состава, в проекции на (100). Построена автором по литературным данным

по два в двух типах каждой из трех цепочек. Все четыре сочетания типов полиэдров и сортов их цепочек сведены в табл. 4, где указаны отвечающие им пространственные группы симметрии. Взаимосвязь внутренних вариаций структуры, состоящих в сочетании полиэдров и сортов цепочек внешним показателем — прост ранственной группой симметрии, показана на рис. 1, заимствованном у Зусмана (Zussman, 1968).

Сейчас у пироксенов известны следующие пространственные группы симметрии: *Pbca*, *Pbcn*— ромбической сингонии в *C2/c* $P2_1/c$ *P2*, *P2/n*, *C2* — моноклинной. Из них *C2/c* считается исходной, а все остальные — производные и выводятся из нее сдвигами цепочек и (или) смещением катионов в *M2* и *M1* (см. рис. 1). Пироксены пространственных групп *C2/c* и *Pbcn* характеризуются самым простым строением: у них полиэдры однотипны и они слагают цепочки одного сорта. В пироксенах остальных пространственных групп наблюдается повторяемость, по— разному выраженная, или систематическая расщепленность то полиэдров, то цепочек, а также тех и других вместе. За символом, выражающим пространственную группу, который отражает лишь «голые» законы симметрии, каждый раз скрывается вполне конкретное содержание. Так, у некоторых амфиболов и полевых шпатов пространственная группа одна и та же — *C2/m*, хотя типы структур — слоистая и каркасная различны. У пироксенов цепочечный тип структуры не меняется, но он испытывает разные вариации, внешне зафиксированные в разных пространственных группах, которые порождены внутренними вариациями (см. табл. 4, рис. 1). Наименьшее число независимых кристаллографических позиций — 6 наблюдается у *C2/c* и *Pbcn* пироксенов (*M2*, *M1*, *T*, O_1, O_2,O_3); наибольшее— 24 у *P2* пироксенов (каждая из указанных выше позиций расчетверена).

Среди деталей вариаций кристаллической структуры пироксенов особенно показательна зигзагообразность или степень вытянутости T — О цепочки, устанавливаемая по углу $O_3' — O_3 — O_3''$, где O_3 — вершины, которыми тетраэдры соединяются друг с другом в цепочки (рис. 2). Степень вытянутости цепочки отчасти сказывается на величине параметра c_0.

Таблица 4

Различия кристаллической структуры пироксенов по типам полиэдров и цепочек

Полиэдр	Тип полиэдра и тип цепочки	Пространственные группы
*M*2 и *M*1	По одному типу в каждой *M*2—О и *M*1—О цепочке	*C*2/*c*, $P2_1/c$ *Pbca*, *Pbcn*
	По два типа, которые чередуются в каждой *M*2—О и *M*1—О цепочке	*C*2
	По четыре типа, чередующихся по два в каждом из двух типов *M*2— О и *M*1—О цепочек	*P*2
T	Один тип и один тип *T* — О цепочек	*C*2/*c*, *Pbcn*
	Один тип и два типа *T* — О цепочек	$P2_1/c$, *Pbca*
	Два типа, которые чередуются в одном типе *T* —О цепочки	*C*2
	Четыре типа и два типа *T* — О цепочек, каждая с двумя разными *T*	*P*2

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ СОПРЯЖЕННОСТЬ РАЗНОЙ ВЕЛИЧИНЫ ПОЛИЭДРОВ И ТИПОВ ЦЕПОЧЕК У ПИРОКСЕНОВ

Разная средняя размерность полиэдров (*M*2 = 2,15 — 2,53 Å, *M*1 = 2,17 — 1,92 Å, *T* = 1,666 — 1,662 Å) наряду с конкретными их размерами определяет собой не только разную величину и форму полиэдров, но сказывается на общей конфигурации, в том числе на изогнутости сложенных ими цепочек, а также на их взаимном смещении. В итоге осуществляется пространственная сопряженность всей структуры пироксенов. Если учесть, что каждый полиэдр может быть одного, двух и четырех типов (по величине и форме), а одноименная цепочка — одного или двух типов (по относительной зигзагообразности и по перемежаемости полиэдров), то станет очевидной сложность и стройность взаимных связей между размерностью полиэдров и геометрией их пространственного расположения в кристаллической структуре пироксенов.

Вариации размерности полиэдров, согласуясь с вариациями строения сложенных ими цепочек, отражаются на параметрах ячейки. Но они не являются простой суммой межатомных расстояний. Даже самый простой из параметров — c_0, отвечающий двум тетраэдрам в одноименной цепочке, не слагается из двух наиболее длинных межатомных расстояний, по которым тетраэдры соединяются в цепочку, так как имеет значение угол взаимного наклона тетраэдров, т. е. искривленность цепочки. Параметр c_0 определяется как проекция на плоскость (100) двух соседних тетраэдров в цепочке. Параметр b_0 охватывает расстояние между смежными *M*1 — цепочками, разделенными *M*2 — цепочкой. Параметр a_0 заключает две *T* цепочки, *M*2 цепочку между ними и по половине *M*1 цепочки с двух сторон у моноклинных пироксенов; у ромбических a_0 — удвоен. Таким образом, параметры ячейки — это сопряженная совокупность тончайших вариаций размерности полиэдров и конфигурации сложенных ими цепочек, испытавших взаимное влияние.

Изменение размерности лишь части полиэдров хотя бы в одной цепочке сопровождается отклонениями в структуре пироксенов и приводит в итоге к изменению величин параметров ячейки в рамках той же пространственной группы симметрии. Более существенные и неравновеликие отклонения в размерах полиэдров и в конфигурации их цепочек завершаются уже сменой пространственных групп симметрии и даже сингонии при одновремен-

ном изменении параметров ячейки. Например, изменение размерности и координации $M2$ полиэдра сопровождается весьма деликатным разделением T цепочки на две с разной вытянутостью — это знаменует переход пространственной группы $C2/c$ в $P2_1/c$ моноклинной сингонии или в $Pbca$ — ромбической.

При минимальных размерах $M1$ и $M2$ полиэдров отмечается раздвоение каждого из них и T полиэдра, а также их перемежаемость в цепочках одного типа. При нахождении в $M2$ и в $M1$ по два разной величины катиона происходит расчетверенность размеров у $M2$, $M1$ и T полиэдров, которые группируются по два в двух типах каждой их цепочки (см. табл. 4).

Из данных по расшифровке структур пироксенов следует, что в смене пространственных групп симметрии заложены вариации размерности и пространственной геометрии. Значит, изменение пространственной группы является количественной характеристикой структуры пироксенов, подобно изменению параметров и объема ячейки. Связь элементов симметрии каждой пространственной группы с особенностями вариаций внутреннего строения пироксенов наглядно иллюстрируется уже упоминавшемся рис. 1.

Итак, путем сопряженных отклонений в размерах полиэдров и в строении их цепочек достигается общая целостность пироксеновой структуры. Вариации полиэдров и их пространственной геометрии — тончайшая реакция всей структуры пироксенов на замещение катионов и на изменения P — T условий образования и преобразования пироксенов. Обусловленные совместными вариациями деталей структуры изменения объема ячейки пироксенов — показатель плотности пироксенов при разном и одинаковом их составе.

ВАРИАЦИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПИРОКСЕНОВ ОТ ЗАМЕЩЕНИЯ КАТИОНОВ И ОТ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Все вариации кристаллической структуры пироксенов подразделяются на две группы: на произошедшие вследствие изменения состава и на возникшие без изменения состава. Изоморфное вхождение конкретных химических элементов в определенные позиции структуры непосредственно раскрывает связь состава и строения. Преобразование структуры при неизменном составе служит косвенным признаком связи состава и строения, так как только определенного состава пироксены обладают полиморфизмом (табл. 5).

В целом взаимоприспособляемость состава и структуры пироксенов четырехвариантна (табл. 6).

1. Изменения пространственной группы симметрии (± сингонии) и параметров ячейки вследствие изменения состава.
2. Такие же изменения структуры при постоянном составе.
3. Изменения только параметров ячейки под влиянием изменения состава.
4. Изменения параметров ячейки при одинаковом составе.

Изменения структуры вследствие изменения состава. Нахождение в $M2$ не $(Ca, Na)_{VIII}$, а $(Mg, Fe^{2+})_{VI}$ приводит к разным пространственным группам симметрии $C2/c$ и $P2_1/c$ и даже к разным сингониям $C2/c$ и $Pbca$. Нахождение в $M2$ не Na_{VIII}, а Li_{VI} обусловливает смену пространственных групп симметрии $C2/c$ на $C2$. В обоих случаях изменяются еще и параметры ячейки.

Изменение структуры при постоянном составе. Это структурные превращения первого рода. Они отмечаются у пироксенов определенного состава. $MgMgSi_2O_6$ имеют орто-прото-клино-превращения, отвечающие пространственным группам симметрии: $Pbca$ — $Pbcn$ — $P2_1/c$, а у $Fe^{2+}Fe^{2+}Si_2O_6$ выявлен орто-клино-переход $Pbca$ — $P2_1/c$. У обоих с превращениями изменяются параметры ячейки. $(Ca, Na)(Mg, Fe^{2+}, Al, Fe^{3+})Si_2O_6$ характеризуется тремя пространственными

Таблица 5

Изменения межатомных расстояний пироксенов, Å

В процессе замещения катионов				При структурных превращениях			
Название	*M*2—O	*M*1—O	*T*—O	Название	*M*2—O	*M*1—O	*T*—O
Клиноэнстатит $P2_1/c$	Mg_{VI} 2,15	Mg 2,07	Si 1,64—A * 1,66—B	Энстатит *Pbca*	Mg_{VI} 2,158	Mg 2,07	Si 1,630—A 1,641—B
Клиноферросилит $P2_1/c$	Fe^{2+} 2,224	Fe^{2+} 2,137	Si 1,623—A 1,635—B	Ферросилит *Pbca*	Fe^{2+} 2,240	Fe^{2+} 2,145	Si 1,624—A 1,614—B
Сподумен *C*2	Li_{VI} 2,21	Al 1,920	Si 1,622—A	Протоэнстатит *Pbcn*	Mg_{VI} 2,25	Mg 2,10	Si 1,65—A
Диопсид *C*2/*c*	Ca_{VIII} 2,499	Mg 2,078	Si 1,636—A	Омфацит *C*2/*c*	Ca, Na_{VIII} 2,495	Mg, Al, Fe 2,04	Si 1,630—A
Фассаит *C*2/*c*	Ca 2,53	Mg, F^{2+} Al, Fe^{3+} 2,07	Si, Al 1,66—A	Омфацит *P*2	Na > Ca 2,48	Mg, Fe 2,06	Si 1,64—A1
Жадеит *C*2/*c*	Na_{VIII} 2,469	Al 1,93	Si 1,622—A		Na, Ca 2,46	Mg, Fe 2,08	Si 1,63—A2
Эгирин *C*2/*c*	Na 2,515	Fe^{3+} 2,024	Si 1,628—A		Ca, Na 2,49	Al 1,92	Si 1,63—C1
Йохансенит *C*2/*c*	Ca 2,53	Mn^{2+} 2,173	Si 1,644—A		Ca > Na 2,53	Al(Fe) 1,96	Si 1,62—C2

Примечание. Таблица составлена в основном по данным Кларка с соавторами (Clark a. a., 1968; 1969), в меньшей степени по другим источникам.

* Буквами A, B, C обозначены цепочки разных типов.

группами симметрии $C2/c$, $P2$, $P2/n$ моноклинной сингонии (при сходных параметрах ячейки).

Изменения параметров ячейки без изменения пространственной группы симметрии. Эти изменения, согласные с изменением состава, известны у ромбических — *Pbca* и у моноклинных — $C2/c$, $P2$ пироксенов; они тем больше, чем больше разница в размере радиуса ионов, замещающих друг друга катионов в *M*1 или в *M*2 и *M*1; замещения в *M*2, а также в *M*2 и в *T* дают меньшие изменения параметров ячейки (см. табл. 3).

Изменения параметров ячейки при неизменном составе. У пироксенов обнаружены явные признаки структурных превращений второго рода, которые заключаются в изменении только параметров ячейки без изменения состава и без признаков структурных превращений первого рода. Такие изменения получены в пироксенах ис-

Таблица 6

Примеры изменения кристаллической структуры пироксенов под влиянием замещения катионов и структурных превращений

Изменения решетки		Причины, вызвавшие изменения		Примеры
главные	сопутствующие	замещения катионов	структурные превращения	
Разные сингонии	Разные пространственные группы, T-цепочки, $M2$, параметры и объем ячейки	Ca в $M2_{VIII}$ — Mg в $M2_{VI}$	—	Диопсид и энстатит
	Разные пространственные группы, параметры и объемы ячейки	—	1-го рода; ортоклино- переход (форма изменена сильно)	Клиноэнстатит и энстатит
Разные пространственные группы	Разные параметры и объемы ячейки	Na^{1+} в $M2_{VIII}$ — Li^{1+} в $M2_{VI}$	—	Жадеит и сподумен
	Разные T-цепочки, $M2$ и $M1$	—	1-го рода; упорядоченность R^{3+} в $M1$ (форма изменена слабо)	$C2/c$-омфацит и $P2$-омфацит
Разные параметры	Разные параметры и объемы ячейки	Mg в $M1$ — Fe^{2+} в $M1$	—	Диопсид и геденбергит
		—	2-го рода (сильно изменены размеры)	Фассаит и фассаит
Разные параметры	Разные T-цепочки* и объемы ячейки	Mn в $M1$ — Al в $M1$	—	Иохансенит и жадеит
	Разные T-цепочки* и объемы ячейки		2-го рода (слабо изменены размеры)	Пижонит и пижонит

* По степени вытянутости.

кусственно при ударном сжатии (уменьшение объема ячейки) и при отжиге (увеличение ее объема). Имеются и природные пироксены с необычно большим и малым объемом ячейки для данного их состава (Гинзбург, 1973).

Итак, у пироксенов главных вариаций их кристаллической структуры три: изменение сингонии, пространственной группы симметрии и параметров ячейки, а причин, которыми они обусловлены, две: замещение катионов и структурные превращения (см. табл. 5 и 6). Сходство результатов реакции структуры пироксенов на замещения катионов и на структурные превращения делает представление о кристаллохимии этих минералов более емким и гибким.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В статье рассмотрено отражение результатов рентгеновского изучения пироксенов на представлении об их кристаллохимии. Критически обобщены литературные сведения по расшифровке структур 20 пироксенов.

2. У одинаковых катионов оказались разные межатомные расстояния в полиэдрах одного и другого типов. Средние межатомные расстояния воз-

растают в той же последовательности, какая установлена для средних радиусов ионов одноименных катионов.

3. Показаны изменения величины и формы полиэдров из-за замещения катионов, изменения строения полиэдрических цепочек со сменой сингонии или пространственных групп симметрии, а также геометрически трехмерная сопряженность вариаций размерности полиэдров и строения сложенных ими цепочек.

4. Из этих конкретных данных впервые сделан вывод о том, что подобные (схожие) преобразования структуры пироксенов могут явиться следствием как замещения катионов, так и структурных превращений. Среди последних указываются превращения, относимые ко второму роду, при которых параметры и объем ячейки изменяются без изменения состава и пространственной группы симметрии, что является новым для пироксенов.

5. Обращает внимание на себя то, что именно тонкие внутренние вариации размерности полиэдров, сочетания одно- и разноразмерных полиэдров в цепочках одного или двух типов внешне проявлены (в порядке кристаллографической значимости); в разных сингониях (их две) в разных пространственных группах симметрии (их семь) и в разных параметрах ячейки.

6. Подтверждено, что изменение сингоний и пространственных групп симметрии (± параметров ячейки) происходит у пироксенов с сохранением общего типа их структуры. Это расширяет и углубляет понятие о кристаллохимии пироксенов как об общности не только с варьирующим составом, но и с варьирующей структурой.

Литература

Белов Н. В. XXI. Очерки по структурной минералогии. Очерк 131.— Мин. сборник Львовск. ун-та, 1970, № 24, вып. 2.

Гинзбург И. В. О структурном типоморфизме пироксенов (исходя из объема элементарной ячейки).— Труды Минерал. музея АН СССР, 1973, вып. 22.

Brown W. L. La symétrie et les solutions solides des clinopyroxénes. — Bull.Soc. franç. min. crist., 1972, 95, № 5.

Burnham C. W., Clark J. R., Papike J. J., Prewitt C. T. A proposed cristallographic nomenclature for clinopyroxene structures. — Z. Krist., 1967, 125.

Clarc I. R., Appleman D. E., Papike J. J. Bonding in eight ordered clinopyroxenes isostructural with diopside. — Contrib. Min. Petrol., 1968, 20.

Clark J. R., Appleman D. E., Papike J. J. Crystal-chemical characterization of clinopyroxenes based on eight new structure refinements. — In: «Pyroxenes and amphiboles crystal chemistry and phase petrology». Min. Soc. Amer., Spec. Papers, No 2 1969.

Moritoro N., Koto K. The crystal strukture of orthoenstatite. — Z. Krist., 1969, 129, H. 1/4.

Sadanaga R., Okamura F. P. On the high-clino phase of enstatite.— Min. J., 1971, 6. No 5.

Zussman J. The crystal chemistry of pyroxenes and amphiboles. I. Pyroxenes. —Earth Sci. Rev., 1968. 4, No 1.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО МУЗЕЯ им. А. Е. ФЕРСМАНА

Вып. 23 1974

Ответственный редактор д-р геол.-мин. наук *Г. П. Барсанов*

С. А. ГОРЖЕВСКАЯ, Г. А. СИДОРЕНКО

ПРОДУКТЫ ИЗМЕНЕНИЯ САМАРСКИТА

Выделения самарскита очень часто сопровождаются просечками и ко рочками бурого вещества (различных оттенков), обладающего в отражен ном свете заметно пониженной отражательной способностью. Они представляют собой продукты изменения самарскита. Проведенные исследования показали, что возникающие новообразования обладают весьма изменчивым составом, а вследствие этого и непостоянством физических свойств. Однако рентгенометрические данные свидетельствуют о том, что эти изменения вещества самарскита происходят без существенного преобразования структуры: рентгеноаморфные продукты изменения самарскита после прокаливания характеризуются дифракционной картиной, типичной для высокотемпературного самарскита, дополненной лишь примесью кубической фазы. Полученные данные позволяют наблюдаемые продукты изменения самарскита идентифицировать с ампангабеитом и приазовитом.

Ампангабеит как новый минеральный вид из серии сложных окислов ниобия, тантала и титана впервые был описан Лакруа (Lacroix, 1912), но уже в 1922 г. он этот вид параллелизовал с самарскитом.

Сабо предполагает, что этот минерал является измененным самарскитом (Дэна и др., 1954). Исследования Ван-Вамбека (Wambeke, 1960) также позволяют относить ампангабеит к структурному типу самарскита, рассматривая его как продукт изменения самарскита.

Дебаеграмма ампангабеита из Мадагаскара (образец Минералогического музея АН СССР) после прокаливания при 900° дает дифракционную картину высокотемпературного самарскита с небольшой примесью кубической фазы.

Таким образом, фактический материал, приведенный в статье Ван-Вамбека и проведенные исследования на ряде образцов из месторождений СССР дают возможность утверждать, что ампангабеит после прокаливания восстанавливающий структуру самарскита с примесью кубической фазы, представляет собой продукт изменения самарскита.

Приазовит в 1941 г. впервые описан Ю. Ю. Юрком (1941, 1956) из гранитных пегматитов, где он встречается в виде мелких (не более 3 *см* в поперечнике) включений или агрегатных скоплений в срастании с кварцем, полевыми шпатами, колумбитом, танталитом и другими минералами. Образует он сплошные оболочки на кристаллах колумбита-танталита и содержит их мелкую вкрапленность. В монографии Ю. Ю. Юрка приведено два химических анализа приазовита (табл. 1); образец, охарактеризованный химическим анализом 1, послужил объектом всестороннего исследования и получил название приазовита, а образец, для которого приведен химический анализ 2, отнесен Ю. Ю. Юрком в соответствии с химическим составом к ампангабеиту.

Ю. Ю. Юрк (1956) приводит межплоскостные расстояния для обоих проанализированных образцов, которые отвечают колумбиту-танталиту. Но поскольку дебаеграммы характеризуют непрокаленный материал, а приазовит представляет собой метамиктное вещество, то вполне естественно, что полученные результаты относятся к колумбиту-танталиту, который присутствует в данных образцах в виде включений, автор же рассматривает приазовит как своеобразный тантало-ниобиевый титанат алюминия и уранила с примесью редких земель.

Позднее из этого же района приазовит был изучен В. С. Джунем (1963), который опубликовал два новых анализа, характеризующих темно-бурую и бурую разновидности минерала (см. табл. 1) и произвел рентгеноструктурные и термические исследования. В. С. Джунь отмечает, что рентгено-

Таблица 1

Химический состав «приазовитов»

Компоненты	1. Черно-бурый	2.	3. Темно-бурый	4. Бурый	5. Черно-бурый (обр. 807)	6. Красно-бурый (обр. 855)
SiO_2	0,65	2,36	1,06	2,68	1,69	3,38
TiO_2	11,75	5,36	2,55	2,70	2,88	3,36
Al_2O_3	9,88	3,21	5,35	16,46	0,75	1,42
Fe_2O_3	1,60	4,68	6,02	2,87	5,98	5,68
FeO	0,86	0,20	—	—	—	—
CaO	3,17	3,21	4,98	4,96	4,69	4,17
MgO	1,03	1,15	0,45	0,28	0,1	0,35
MnO	0,40	1,00	0,68	0,28	1,07	0,40
SrO	—	—	—	—	0,028	0,10
Na_2O	—	—	—	—	0,51	0,08
K_2O	—	—	—	—	0,07	0,08
Nb_2O_5	21,70	24,67	12,62	17,88	28,2	24,0
Ta_2O_5	13,90	22,98	33,88	21,01	21,6	20,3
ThO_2	0,54	0,82	1,81	1,73	2,47	1,72
$(TR)_2O_3$	2,74	4,88	6,31	6,56	7,68	6,82
UO_2	8,00	Следы	6,30	1,96	—	—
UO_3	17,51	13,93	9,87	6,38	—	—
U_3O_8	—	—	—	—	15,08	12,89
PbO	1,55	1,53	5,39	3,40	5,45	4,79
$-H_2O$	0,55	3,37	0,20	2,94	0,16	2,51
$+H_2O$	4,11	6,53	—	—	2,04	7,45
F	—	—	—	—	0,19	0,06
П.п.п.	—	—	2,10	7,36	—	—
$-O=F_2$	—	—	—	—	0,16	0,05
Сумма	99,94	99,88	99,37	99,45	100,48	99,51
Уд. вес	4,62	4,66	4,92	—	5,41	4,06
Аналитик	А. Т. Пилипенко. Юрк, 1956	Е. С. Назаревич, 1956	Е. И. Гончарова. Джунь, 1963		Т. А. Ухина, В. М. Горнакова. Данные авторов	
	Расшифровка редких земель					
Y_2O_3	0,14	4,78	6,06	6,30		
Ce_2O_3	2,14	0,10	0,11	0,10		
$(La, Dy)_2O_3$	0,46	—	0,14	0,10		

Примечание. Анализ 1 соответствует обр. 280 из колл. Ю. Ю. Юрка.

структурный анализ приазовита в естественном состоянии показал рентгеноаморфность. Прокаленный при 900°, он имеет параметр элементарной ячейки $a_0 = 5{,}16 + 0{,}02$ кХ, что позволило ему отнести приазовит к структурному типу пирохлора с неупорядоченным размещением катионов в положении A и B.

Кривая нагревания, приведенная В. С. Джунем, показывает, что минерал рекристаллизуется при температуре 730°. Помимо этой экзотермической реакции наблюдаются еще два небольших экзотермических пика при 480 и 915° С и три эффекта, отвечающих эндотермическим реакциям с максимумами при 155, 400 и 580° С; все они соответствуют выделению воды. Кривая обезвоживания приазовита указывает на ступенчатый характер выделения воды. Основное ее количество ($> 70\%$) выделяется до 250° С.

В сборнике «Минералы СССР» (1967) приазовит предположительно отнесен к бетафиту, но подчеркивается, что природа его требует уточнения.

В связи с тем, что приведенные выше данные не дают исчерпывающего ответа на вопрос, что представляет собой приазовит и какое место он занимает среди тантало-ниобатов, авторами настоящей статьи было предпринято дополнительное исследование приазовита.

Материалом для исследований послужили образцы, любезно предоставленные А. И. Гинзбургом, В. С. Джунем и Е. И. Литовченко, за что авторы выражают им свою искреннюю признательность.

Химический состав. Результаты химических анализов, приведенные в табл. 1, показывают, что минералы, представленные как «приазовиты», крайне неоднородны по химическому составу и, в первую очередь, по содержанию глинозема, количество которого в них варьирует от 0,75 до 16,46%. Следует заметить, что разности с малым содержанием окиси алюминия обычно обогащены окислами железа. Значительным колебаниям подвержены и двуокись титана (2,7 — 11,7%) и соотношения ниобия и тантала. В одних случаях отмечаются разности с преобладанием ниобия, в других — количество тантала превышает содержание ниобия, но чаще эти элементы присутствуют в сопоставимых количествах.

Непременным компонентом состава является уран. Суммарное количество его окислов также непостоянно (8,3 до 25,0%); следует обратить внимание на соотношение шести- и четырехвалентного урана. Обычно в темно-бурых (менее гидратированных) разновидностях изучаемого минерала U^{6+}/U^{4+} составляет 1,5 — 2,2, в то время как в более светлоокрашенных его разновидностях это отношение обычно превышает 4,0; подчиненное значение имеют редкоземельные окислы (2,7 — 7,7%); соотношение цериевых и иттриевых редких земель непостоянно. Характерно присутствие кремнезема и тенденция к повышению его содержания от черно-бурых к красно-бурым разностям.

Резко бросается в глаза различная степень гидратированности отдельных разновидностей этого минерала, обычно повышенная в красно-бурых.

Таким образом, подтверждается мнение Ю. Ю. Юрка о выделении по химическому составу двух разновидностей: обогащенной алюминием — собственно приазовита и другой,— обогащенной окислами железа,— близкой к ампангабеиту.

Рентгенометрические исследования. В естественном состоянии изученные образцы, как правило, рентгеноаморфны (метамиктны). Менее измененные образцы дают одно слабое отражение, отвечающее межплоскостному расстоянию в 3,0 А, что соответствует наиболее интенсивному отражению большинства танталониобатов (в том числе отражению от плоскости октаэдра структуры пирохлора). Наиболее измененные разности иногда обнаруживают незначительную примесь кварца.

Процесс раскристаллизации более детально изучен на примере приазовита (обр. 280). Уже после прокаливания при 400 °С, т. е. ниже температуры рекалесценции, минерал выявляет кристаллическую структуру самарскита-ампангабеита, оставаясь высокодисперсным образованием (табл. 2).

Таблица 2

Данные рентгенографического анализа прокаленных продуктов изменения самарскита

Обр. 280 прокален при 400° *		Низкотемпературный самарскит		Ампангабеит	
d/n	*I*	*d/n*	*I*	*d/n*	*I*
—	—	3,99	3	4,05	10
—	—	3,64	6	—	—
—	—	—	—	3,49	2
3,31	3	3,29	5	3,31	9
—	—	—	—	3,16	10
2,99	5	2,970	10	3,00	
2,70	1	2,800	5	2,774	5
—	—	2,581	6	—	—
—	—	—	—	2,548	8
—	—	2,465	4	—	—
—	—	2,406	4	—	—
—	—	2,190	3	2,230	1
—	—	2,101	2	2,160	1
—	—	2,014	2	2,014	3
1,934	1	1,894	7	1,917	4
1,878	2	—	—	1,867	5
—	—	1,830	8	1,825	6
1,729	4	1,743	7	—	—
—	—	1,725	2	1,725	6
1,678	1	1,649	3	1,661	2
1,578	1	—	—	1,581	3
—	—	—	—	1,564	3
—	—	1,486	3	1,474	2
—	—	—	—	1,429	1
—	—	—	—	1,382	4
—	—	1,353	6	—	—
—	—	—	—	1,227	3
—	—	1,219	1	—	—
—	—	—	—	1,195	3
—	—	1,180	3	—	—
—	—	—	—	1,166	2
—	—	—	—	1,150	2
—	—	—	—	1,117	2
—	—	1,108	2	—	—
—	—	1,094	2	—	—

Дифракционная картина минерала, прокаленного при 400°, очень слаба и диффузна, поэтому интенсивность отражений оценена в 5-балльной шкале, а точность промера (и оценки «*d*») низка. Прокаливание при более высокой температуре приводит к образованию кубической фазы.

После 600° С кристаллизуется окисел со структурой неупорядоченного пирохлора, т. е. рентгенограмма его может быть проиндицирована при размере элементарной ячейки $a = 5{,}17$ (для упорядоченного пирохлора параметр вдвое больший) при высокой степени дисперсности окисла. После 800° С — тот же кубический окисел, дополненный очень слабыми отражениями, идентификация которых затруднительна. После 900° С — тот же кубический окисел, но более раскристаллизованный, дополнен фазой высокотемпературного самарскита, т. е. дает картину, обычно наблюдаемую после прокаливания кальциевых самарскитов.

Приведенные данные позволяют с уверенностью относить приазовит к структурному типу самарскита.

Остальные образцы изучались после прокаливания при 900° С.

Характер фаз, возникающих после прокаливания изученных образцов, аналогичен наблюдаемым для кальциевых самарскитов. Выявляются три типа образцов, различающихся ходом рекристаллизации: а) восстанавливающие структуру высоко-(низко) температурного самарскита-ампангабеита параллельно с кристаллизацией кубической фазы; б) раскристаллизованные с образованием кубической фазы, сопровождаемой в образцах, прокаленных при высокой температуре самарскитовой фазой; в) кристаллизация приводит только к кубической фазе U или Ta_2O_6. Эти различия в путях раскристаллизации естественно связывать с различным составом минералов и различной степенью измененности минерала, наибольшей в последнем случае.

Физические свойства. Изучение исследованных продуктов изменения самарскита показало, что его физические свойства непостоянны и по мере развития процессов, воздействующих на него, изменяются во времени.

Цвет продуктов замещения меняется от черно-бурого через темно-бурый до бурого и лимонно-желтого. Параллельно снижаются удельный вес (с 5,47 — 5,38 до 3,76) и показатель светопреломления с 2,11 до 1,8 — 1,89. В. С. Джунь (1963) отмечает заметное снижение твердости у более измененных разностей (с 580—480 до 320—290 *кг/мм*^{2}), что вполне согласуется и с нашими измерениями.

Кривые нагревания характеризуются двумя экзотермическими и двумя эндотермическими реакциями. Эндотермические реакции имеют максимумы прогиба около 180—200° С и при 450° С, а экзотермические эффекты — в области 520—540 и 725—750° С. При этом максимум при 725—750° С отражает процесс рекристаллизации минерала и представляет обычно вершину отчетливого горба различной величины. Экзотермический эффект при 520—540° С, так же как и эндотермический при 450° С, оказываются сопряженными и фиксируются на кривых нагревания не всегда. Экзотермика при 520—540° С обычно связана с окислением U^{4+} до U^{6+} и, как правило, проявляется в менее измененных разновидностях. В этом случае эндотермический эффект при 450° С отсутствует. В более измененных разновидностях, наоборот, проявляется эндотермический эффект при 450° С, связанный с выделением воды, и отсутствует экзотермика при 520—540° С, обусловленная окислением урана. Эндотермический эффект при 180—200° С характеризует выделение низкотемпературной воды и обычно почти не фиксируется у черно-бурых разностей, но резко проявляется у более измененных светлоокрашенных разновидностей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что продукты изменения самарскита, обладая изменчивым составом и непостоянством физических свойств, характеризуются общностью дифракционной картины, которая позволяет относить их к структурному типу самарскита.

Анализ фактического материала дает возможность рассматривать приазовиты как продукты изменения самарскита. Однако следует иметь в виду, что под названием «приазовит» в литературе описаны, по существу, различные разновидности продуктов изменения самарскита.

Общее непостоянство состава рассматриваемых продуктов не мешает отметить у них одно различие, которое позволяет выделить две разновидности: первую, характеризующуюся наличием Al_2O_3 в количестве более 5% (табл. 1, хим. ан. 1, 3, 4), и вторую — практически алюминия не содержащую (Al_2O_3 до 3% — хим. ан. 2, 5, 6), но которая обогащена окислами железа. Разновидность, характеризующаяся наличием алюминия, описана

в литературе под названием приазовит (Юрк, 1956), а другая, не содержащая алюминия,— имеет название ампангабеит (Lacroix, 1912). Наименее измененной разновидностью ампангабеита, которая непосредственно развивается по самарскиту, следует рассматривать кальциосамарскит.

Как показали исследования, обе разновидности могут развиваться параллельно в зависимости от физико-химических условий среды минералообразования (решающим, очевидно, является кислотность-щелочность растворов). Макроскопически и рентгенометрически эти разности между собою неразличимы. Надежным отличием их является химический состав.

По мере развития процессов изменения самарскита продукты замещения меняют свою окраску. Параллельно снижается удельный вес и показатель светопреломления минералов, увеличивается степень гидратированности и метамиктности, а также изменяется фазовый состав продуктов прокаливания.

Причину различного характера фазовых переходов естественно видеть в степени метамиктности и характере последующего изменения минералов. Во второй группе (см. выше), завершающей процесс замещения, при прокаливании закристаллизовывается практически полностью аморфизованный минерал, имеющий весьма измененный состав по сравнению с исходным. Изменения носят столь глубокий характер, что не позволяют в ряде случаев путем кристаллизации получить первичный самарскит, и тогда отнести этот продукт изменения к группе самарскита можно лишь предположительно.

К изменениям минерала относится не только его метамиктизация, но и вторичные изменения с выносом или привносом отдельных составляющих, чем и можно объяснить необычность состава и его непостоянство.

В общем виде процесс изменения самарскита можно представить схемой:

		Малоизмененные разности	Измененные разности
Самарскит	Приазовит →	самарскит + кубическая фаза неупорядоченного пирохлора	кубическая фаза пирохлорового типа (неупорядоченная)
	Ампангабеит → (кальциосамарскит)		

Поскольку рассматриваемые продукты изменения самарскита — приазовит и ампангабеит — существенно различаются по содержанию алюминия, вполне целесообразно выделять обе названные выше разновидности, которые в общем случае восстанавливают при прокаливании структуру самарскита, сопровождаемую кубической фазой пирохлорового типа, что является весьма типичным для многих тантало-ниобатов.

Литература

Джунь В. С. Нові дані до характеристики приазовіту.— Докл. АН УССР, 1963, № 10.

Дэна Дж. Д., Дэна Э. С., Пэлач Ч., Берман Г., Фрондель К. Система минералогии, т. II, полутом 2. М., ИЛ, 1954.

Минералы СССР. Т. II, вып. 3. М., «Наука», 1967.

Юрк Ю. Ю. Приазовіт — новий мінерал. Докл. АН УССР, 1941, № 3.

Юрк Ю. Ю. Редкие минералы пегматитов Приазовья. Киев. Изд-во АН УССР, 1956.

Lacroix A. Sur un groupe de niobotantalates cubiques radioactifs, des plymatites du Vakinau karatre.— Bull. Soç. franc. Minér., 1912, 35, N 4.

Wambeke L. van. Étude comparative de l'ampangabéite et de la samarskite.— Bull. Soc. franc. minér. crist., 1960, 83, N (10/12).

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО МУЗЕЯ им. А. Е. ФЕРСМАНА

Вып. 23 1974

Ответственный редактор д-р геол.-мин. наук *Г. П. Барсанов*

Э. А. ДУНИН-БАРКОВСКАЯ, Г. А. АРАПОВА,
Л. Н. ВЯЛЬСОВ, С. И. ЛЕБЕДЕВА, Ю. В. БОРОДИН

ТЕТРАДИМИТ И УСЛОВИЯ ЕГО ОБРАЗОВАНИЯ В СРЕДНЕЙ АЗИИ

Тетрадимит относится к редким минералам. В Советском Союзе он описан лишь в нескольких месторождениях (Щербина, 1940; Поваренных, 1952; Минералы ..., 1960). Однако имеются также указания, что тетрадимит в незначительных количествах встречается в некоторых висмутовых, золоторудных, медных и свинцово-цинковых эндогенных месторождениях Средней Азии (Аполлонов, 1964, 1966; Бадалова и др., 1969; Дунин-Барковская, Бородин, 1970; Мясников, 1951; Маркова, Королева, 1966; Нечелюстов и др., 1969; Нечелюстов, 1970; Тимофеева, Андреев, 1966; Дунин-Барковская, 1973, и др.).

В Узбекистане в последнее десятилетие открыто несколько медно-висмутовых рудопроявлений (Узумлек, Новое, Ташкескен, Юрино и др.), в которых тетрадимит является одним из главных рудных минералов и может иметь практическое значение.

Нами получены новые данные об условиях образования тетрадимита, его физических свойствах и химическом составе. Впервые в Советском Союзе найдены свинец- и селенсодержащие разновидности этого минерала.

УСЛОВИЯ НАХОЖДЕНИЯ И МИНЕРАЛЬНЫЕ ПАРАГЕНЕЗИСЫ

Акцессорный тетрадимит обнаружен в протолочке кварцевых порфиров P_2 — T_1 в количестве 0,2 *г/т* в северо-восточной части Кураминского хребта (устное сообщение Р. Г. Юсупова). В пегматитах Баркрака (Узбекистан) чешуйки тетрадимита встречены нами в выделениях самородного висмута, расположенных между кристаллами кварца, полевых шпатов, различных слюд и редкометальной минерализации. Самородный висмут и тетрадимит образовались в пегматитах на поздних стадиях процесса.

Среди скарновых месторождений тетрадимит встречен в шеелитовых месторождениях (Лянгар и Ингичке в Западном Узбекистане), в магнетит-халькопирит-молибденитовом (Южный Янгикан в Кураминском хребте, Таджикистан), в золото-халькопирит-молибденитовых с платиноидами рудах (Курутегерек в Чаткальском хребте, Киргизия), в шеелит-виттихенит-тетрадимитовых (Ташкескен II, Кошмансай II в Чаткальском хребте, Узбекистан), в галенит-сфалеритовом месторождении (Кошмансай, Чаткальский хребет).

В Лянгаре тетрадимит наблюдался (Мясников, 1951) в тесном срастании с висмутом, образовавшемся в результате распада твердого раствора в поздних кварц-калишпатовых прожилках с золотом и молибденитом. В Ингичке Н. В. Лиценмайер установила тетрадимит в позднем галените. В Южном Янгикане он встречен (Нечелюстов и др., 1969) в верхних участках место-

рождения в золото-теллуридной ассоциации (жозеит, теллурвисмутит, халькопирит, золото и др.), являющейся одной из поздних, а в Кошмансае — в галените (Аполлонов, 1964). В Курутегереке включения тетрадимита, теллурвисмутита, висмута, золота, порпецита, поликсена и др. находятся в халькопирите (Тимофеева, Андреев, 1966). Образование тетрадимита в скарновых месторождениях произошло в поздние стадии гидротермального процесса.

В гидротермальных месторождениях тетрадимит встречается в более заметных количествах, но также как один из поздних минералов. В кварцевых жилах Тоялмыша (Киргизия) тетрадимит наблюдался (Поваренных, 1952) в виде отдельных чешуек и гнезд. Он замещает кварц, арсенопирит, пирротин, пирит и сфалерит, выполняя интерстиции между зернами, трещинами и содержит эмульсионные выделения халькопирита, висмута и золота, близкие с ним по времени образования. В кварцевых жилах из грейзенов Акбулака (Чаткальский хребет в Киргизии) описан тетрадимит в виде отдельных чешуек, гнезд и прожилков. Он замещает

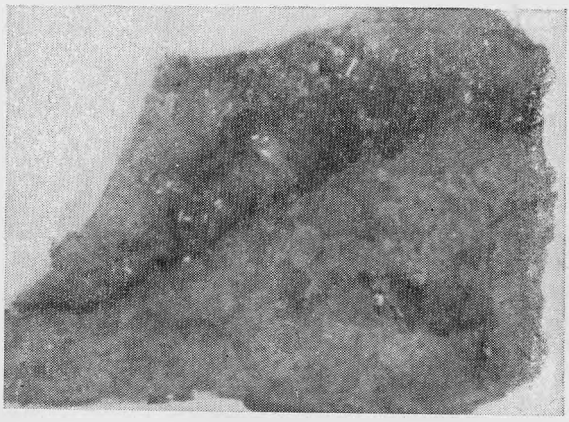


Рис. 1. Чешуйки тетрадимита (белое) в ассоциации с турмалином (черное) в кварцевой жиле. Рудопроявление Верхняя Куянда, обр. 1642. Натур. вел.

кварц, топаз и пирит, проникает по плоскостям спайности в мусковит, а во флюорите образует пойкилитовые вростки. Включения самородного висмута в тетратимите рассматриваются как результат распада твердого раствора. Наблюдается антагонизм между висмутином и тетрадимитом (Поваренных, 1952).

В золоторудных кварцевых жилах Кочбулака и Бургунды, по данным Э. А. Марковой, Н. Н. Королевой и И. М. Голованова, тетрадимит и другие теллуриды висмута и золота приурочены к блеклой руде, являющейся основным концентратором висмута и золота. М. И. Моисеева приводит следующую последовательность выделения минералов висмута: висмутин, галеновисмутит, тетрадимит, жозеит, волынскит, теллуровисмутит и самородный висмут. Общая закономерность последовательности минералоотложения в золоторудных месторождениях: сульфиды, сульфосоли, теллуриды, самородные элементы. Э. А. Маркова считает, что тетрадимит образуется после висмутина и жозеита, но до теллуровисмутита, волынскита и самородного висмута. Теллуриды висмута образуются в золоторудных месторождениях раньше теллуридов серебра и золота (Бадалова и др., 1969). В золото-медно-молибденитовом месторождении Дальнее Алмалыкского рудного поля мелкие включения тетрадимита установлены И. М. Голованом в пирите. Образование тетрадимита им предполагается после молибденита и халькопирита, в кварц-золото-полисульфидной ассоциации.

В кварцевой жиле среди гранитоидов сая Верхняя Куянда в Кураминском хребте пластинки тетрадимита размером до 3 *мм* находятся в ассоциации с турмалином, жильбертитом и халькопиритом. располагаясь в кварце полосчато вдоль трещин (рис. 1). На Ангренском плато по перифе-

рии Суюксуйского рудного поля тетрадимит встречается (размер чешуек — 2 *мм*) с халькопиритом, пиритом и самородным золотом в малосульфидных жилах среди грейзенизированных гранитов (Юрино) и в кварцевых прожилках среди эффузивов, находясь в ассоциации с халькопиритом, пиритом, иногда с висмутином, самородными золотом и висмутом. В количественном отношении тетрадимит преобладает над остальными минералами. Прожилки с тетрадимитом рекомендованы как поисковый критерий на залегающие ниже кварцевые жилы с висмутином и на еще ниже вкрапленное медно-молибденовое оруденение в пропилитах (Дунин-Барковская, Бородин, 1970). Пластинки тетрадимита наблюдались Э. А. Дунин-Барковской в висмутине из кварц-флюоритовых жил среди гранитов Кандаган-сая.

Наиболее крупные скопления тетрадимита (до 2—3 *см* в поперечнике) встречены В. П. и К. К. Пономаревыми и Э. А. Дунин-Барковской в зонах гидротермальной пропилитизации среди эффузивов (P_1) хребта Майгашкан (Узумлек, Новое) и В. Н. Апполоновым и И. М. Голованом в турмалиновых метасоматитах среди гранодиоритов Чаткальского хребта

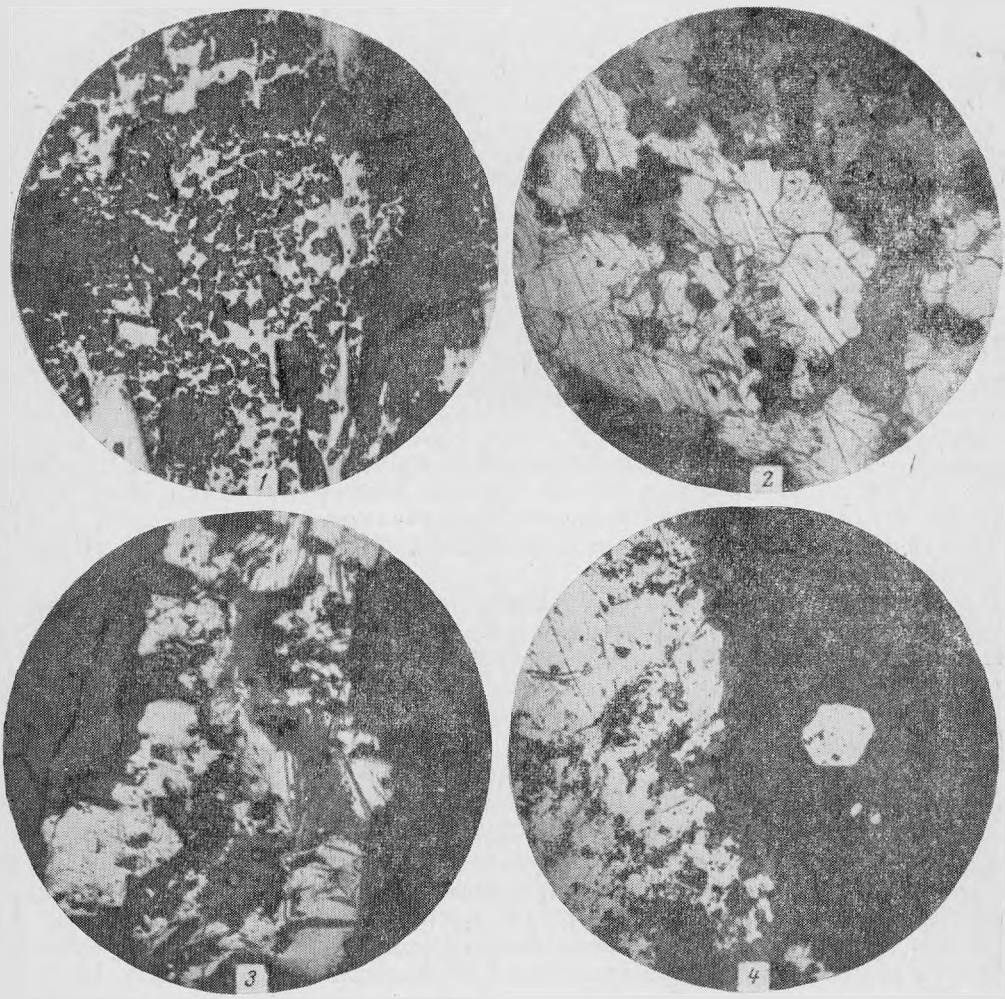


Рис. 2. Тетрадимит (белый) из Майгашканского рудного поля

1 — метасоматическое развитие по кварц-хлоритовой породе; *2* — образование гнезд из крупных чешуек (рудопроявление Новое), *3* — замещение монтанитом (темно-серое), *4* — образование гнезд и монокристаллов в халцедоновидном кварце на месторождении Узумлек. Полир. шлифы

(Ташкескен) [1]. На рудопроявлении Новое тетрадимит в ассоциации с халькопиритом и редко с самородным золотом слагает прожилки в кварц-альбит-гематит-хлоритовой породе (рис. 2). На месторождении Узумлек тетрадимит образует гнезда и монокристаллы в буровато-розовом халцедоновидном кварце, корродирует кристаллы пирита и халькопирита и содержит иголочки риккардита, по-видимому, близкие с ним по времени выделения. В более поздних калишпат-гематитовых прожилках между зернами калишпата и пластинками гематита рассеяны чешуйки тетрадимита совместно с халькопиритом и изредка — висмутином. На месторождении Ташкескен И. М. Голованов выделяет хлорит-айкинитовую минеральную ассоциацию с тетрадимитом, распространенную в кварц-гематит-калишпат-турмалиновой породе с шеелитом и халькопиритом.

Приведенные данные показывают, что тетрадимит входит в ассоциацию с сульфидами меди (реже свинца или висмута), теллуридами золота, серебра, висмута (иногда меди) и самородными элементами (Bi, Au, иногда платиноидами), а из нерудных минералов с кварцем, хлоритом, калишпатом, альбитом, турмалином, серицитом, флюоритом и др. Наблюдается следующая закономерность: отложение тетрадимита и других теллуридов висмута, серебра и золота происходит после сульфидов или сульфосолей меди и висмута, халькопирита или блеклой руды, айкинита, виттихенита и др. и завершается самородными металлами (Bi, Au, платиноидами).

МОРФОЛОГИЯ, РАЗМЕР ЗЕРЕН И СПАЙНОСТЬ ТЕТРАДИМИТА

Обычно тетрадимит находится в виде единичных пластинчатых кристаллов или тонких чешуек размером от 0,01 до 2 *мм*, или их сростков. В пропилитах Узумлека встречаются гнезда до 3 *см* в поперечнике, сложенные мелкозернистым (до 0,5 *мм*) агрегатом тетрадимита. Чешуйки и кристаллы тетрадимита толще, чем у жозеита, и расщепляются на более грубые пластинки, что является хорошим диагностическим признаком их отличия. Расщепление происходит по спайности (0001) параллельно базисному срезу. Более грубое расщепление у тетрадимита вероятно обусловлено тем, что в его решетке меньше слоев (15), чем у жозеита (21).

Микротвердость. Микротвердость тетрадимита измерена на приборе ПМТ-3 при нагрузке 5—10 *г* по общепринятой методике (Лебедева, 1963).

Таблица 1

Микротвердость тетрадимита Средней Азии

Месторождение	№ образца	Пределы колебаний H, *кГ/мм²*	Среднее значение $H_{ср}$, *кГ/мм²*	
Узумлек	2398	46—54	50	53
Кошмансай II	1154	67—74	70	
Верхняя Куянда	1642	34—62	48	
Юрино	1749	40—51	45	
Справочные данные (Лебедева, 1963)		36 (⊥ удл.)		52
		69 (∥ удл.)		

Все тетрадимиты по твердости оказались близкими. Размеры отпечатков удовлетворяют стандартным требованиям: $d \approx 15$—18 *мк*. Значения микротвердости (H) находятся в пределах 34—74 *кГ/мм²*; среднее значение $H = 53$ *кГ/мм²* (табл. 1). Тетрадимиты обладают анизотропией твердости I и II рода; коэффициенты анизотропии, рассчитанные на основе статистических замеров микротвердости в различных неориентированных сечениях минерала: $K'_{H_1} = 1{,}54$; $K'_{H_2} = 1{,}24$.

[1] Некоторые сведения о геологическом строении месторождений и составе руд приведены нами ранее (Бадалов и др., 1971).

Таблица 2

Значения R для тетрадимита из Средней Азии в %

№ образца	R	Длина волны, нм															
		440	460	480	500	520	540	560	580	600	620	640	660	680	700	720	740
1154_I	Rg	55,1	55,3	56,7	56,8	57,5	58,7	58,9	58,6	58,3	58,0	58,1	57,8	57,7	57,7	57,6	57,7
	Rm	48,0	48,2	49,5	49,8	51,5	52,3	52,3	52,3	52,3	51,9	52,0	51,9	51,8	51,7	51,2	51,4
1154_{II}	Rg'	54,0	54,8	55,8	56,5	57,2	58,1	58,5	58,4	58,3	57,9	57,5	57,4	57,2	57,0	57,0	57,0
	Rm	47,2	48,4	49,7	50,4	51,8	52,4	52,3	52,3	52,3	52,2	52,2	52,0	51,7	51,4	51,0	50,8
1642	Rg'	53,0	54,0	55,2	55,7	56,5	57,5	57,9	58,0	57,8	57,5	57,2	56,8	56,7	56,4	56,2	56,1
	Rm	47,0	48,5	49,8	50,3	52,0	52,0	52,0	52,0	52,0	51,8	51,7	51,5	51,3	51,0	50,5	50,2
1749	Rg'	52,0	53,2	54,4	55,1	56,2	57,0	57,3	57,4	57,2	57,0	56,5	56,2	55,9	55,3	55,7	55,5
	Rm	46,5	47,2	48,6	49,2	50,0	51,0	51,0	50,9	50,9	50,8	50,8	50,7	50,6	50,4	50,3	49,8
2398б	Rg'	51,0	52,3	53,8	54,2	55,7	56,4	56,5	56,5	56,5	56,4	56,0	55,7	55,5	55,5	55,5	55,6
	Rm	47,8	48,0	49,6	49,9	51,4	52,5	52,5	52,4	52,4	52,5	52,4	52,2	52,0	51,7	51,4	51,1

Условия измерений: установка «ПИОР», объектив 36, направление колебаний поляризатора перпендикулярно плоскости падения света, частота излучения — 3(Å; диаметр освещаемого участка — 20 μ; фотометрируемый участок 10μ, опорный эталон — пирит.

Анализированный материал: Обр. № 1154_I и 1154_{II} из скарнов Кошмансая II; обр. 1642 — из кварцевой жилы Верхней Куянды; обр. 1749 — из кварцевой жилы рудопроявления Юрино; обр. 2398б — из калишпат-гематит-хлоритовой метасоматической породы рудопроявления Новое.

Тетрадимит хорошо полируется в сечениях параллельно плоскости (0001) и хуже — в перпендикулярном направлении.

Оптические свойства. Микроскопически тетрадимит темно-серого цвета с сильным металлическим блеском, непрозрачный.

В полированных шлифах в отраженном свете он желтовато-белый. Двуотражение слабое. Анизотропия отчетливая с цветными эффектами серовато-коричневатых тонов. Спектры отражения тетрадимитов (рис. 3, табл. 2)

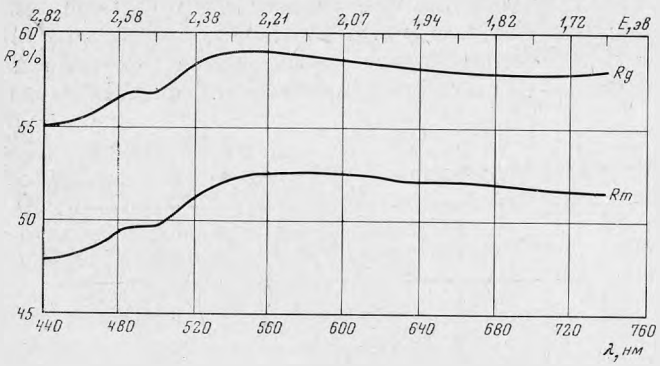


Рис. 3. Спектры отражения тетрадимита из Средней Азии

исследовались на установке «ПИОР». Статистические измерения позволили установить, что тетрадимит оптически одноосный, положительный. Значения Rm для тетрадимитов из разных месторождений довольно близки и лежат в пределах точности измерений (3% отн.). Вариации значений Rg обусловлены исследованием различно ориентированных сечений. Спектры отражения тетрадимита имеют относительно простую структуру. В области 520—600 *нм* отмечается широкий гребень, затем значения R монотонно убывают. Кривые Rg и Rm идут параллельно и дисперсия двуотражения практически отсутствует.

Химический состав. Изучен тетрадимит из месторождений разных генетических типов: обр. 1154 из пироксеновых скарнов с шеелитом (Кошмансай II) и обр. 1642 из кварцевой жилы с турмалином (верхняя Куянда). Материалом для химического анализа служили чешуйки тетрадимита, находящиеся в тончайших прорастаниях с кварцем или пироксе-

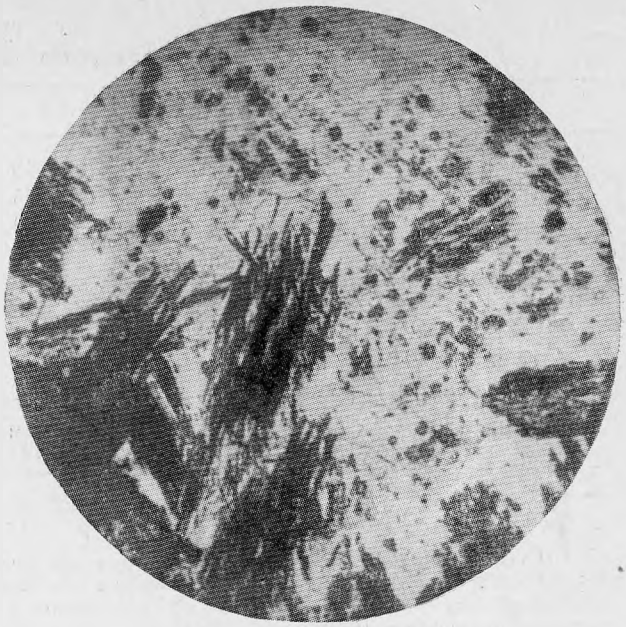


Рис. 4. Тетрадимит (белое) в скарне, метасоматически развивающийся по пироксену. Рудопроявление Кошмансай-II,обр. 1154. Полир. шлиф, увел. 64

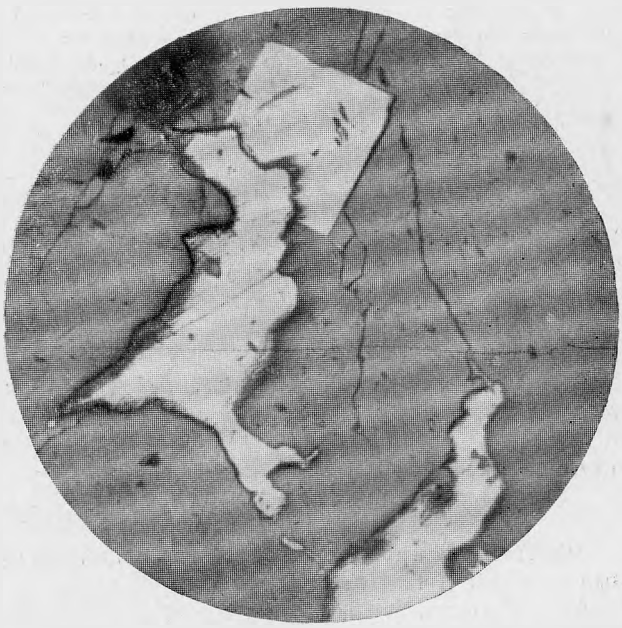


Рис. 5. Тетрадимит (белое), замещающий кристалл пирита и выполняющий интерстиции в кварце. Рудопроявление Верхняя Куянда, обр. 1652. Полир. шлиф, увел. 64

нами, по которым он развивается (рис. 4 и 5). Отделить чистый материал не удалось. После исключения из результатов анализа нерастворимого остатка и пересчета на 100 (табл. 3) получены кристаллохимические формулы, близкие к теоретической тетрадимита. Предполагается изоморфное замещение серы селеном и висмута свинцом, а тетрадимиты из рудопроявлений Кошмансай II и Верхняя Куянда отнесены к свинец- и селенсодержащей разновидности, аналогично свинецсодержащему жозеиту (Дунин-Барковская и др., 1968). Тетрадимит с 3,5% свинца описан из Британской Колумбии Томпсоном, а с 2% селена указывается в справочнике «Минералы» (1960).

В составе тетрадимита из Кошмансайского района полуколичественным спектральным анализом установлено, кроме Bi и Te, более 3% Pb, от 1 до

Таблица 3

Химический состав тетрадимита Средней Азии

Компоненты	1	2	3	4	5	6	7	8
Bi	41,38	59,20	41,85	59,15	60,21	59,32	85,56	59,27
Pb	0,92	1,33	0,64	0,85	—	—	—	—
Te	24,64	35,04	24,95	35,20	35,18	34,66	13,30	36,18
S	3,05	4,25	3,25	4,62	4,36	4,42	1,44	4,55
Se	0,14	0,18	0,14	0,18	—	—	—	—
Cu	—	—	—	—	0,08	—	—	—
Au	—	—	—	—	Следы	—	—	—
Нерастворимый остаток	30,57	—	29,97	—	—	—	—	—
Сумма	100,68	100,00	100,78	100,00	99,83	98,40	100,30	100,00
Уд. вес	—	7,19	—	7,56	7,22	7,14	—	7,21

1 — тетрадимит в тонких сростках с кварцем и пироксеном, рудопроявление Кошмансай-II (обр. 1154), материал Э. А. Дунин-Барковской, аналитики Ю. С. Нестерова, Г. А. Арапова (ИГЕМ АН СССР); 2 — то же, после пересчета на 100% тетрадимита; 3 — тетрадимит в тонких сростках с кварцем, рудопроявление Верхняя Куянда (обр. 1642), материал Ю. В. Бородина и Э. А. Дунин-Барковской, аналитики Ю. С. Нестерова, Г. А. Арапова; 4 — то же, после пересчета на 100% тетрадимита; 5 — рудопроявление Тоялмыш (Поваренных, 1952), аналитик Н. И. Гребнева (Механобр); 6 — рудопроявление Акбулак (Поваренных, 1952), аналитик А. С. Поваренных; 7 — месторождение Лянгар, смесь: тетрадимит 39%, самородный висмут 61% (Мясников, 1951), аналитик Т. Л. Покровская (ИГЕМ АН СССР); 8 — теоретический состав (Минералы . . . , 1960).

Пересчет анализов * на кристаллохимические формулы

2. $(Bi_{2,06}Pb_{0,05})_{2,11}Te_2(S_{0,97}Se_{0,02})_{0,99}$ 5. $Bi_{2,09}Te_4S_{0,98}$

4. $(Bi_{2,05}Pb_{0,03})_{2,08}Te_2(S_{1,04}Se_{0,02})_{1,06}$ 6. $Bi_{2,09}Te_2S_{1,01}$

* Расчет произведен методом, при котором делитель равен ½ атомного количества Te.

3% Cu, 0,3—0,6% Sb, Mo, Ag, 0,01—0,03 — Sn, 0,006—0,01 — Cd, 0,003—0,006 — Au (Аполлонов, 1966), в тетрадимите из Лянгара — примесь Pb, Sb, Fe, Mn, Ag и Cu 0,00 *n* — 0,0 *n* % (Мясников, 1951), а из рудопроявления Приозерное, по данным Л. Г. Луниной,— Sb — 0,06, Sn — 0,001, Pb — 0,1, Cu — 0,002, Ag — 0,006%. В тетрадимите из Верхней Куянды (обр. 1642), кроме элементов, определенных химическим анализом, спектрально установлено (в %): Sb ~ 0,1; Sn ~ 0,001; Cu — 0,0 *n*; Ag — 0, *n*; Zn — 0,00 *n*; Cd — 0,001, Ni — 0,000 *n*; Mo — 0,001; Co — 0,000 *n*, а в обр. 1154 — примесь Cu, Ag, Zn.

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Рентгенограммы тетрадимита из нескольких месторождений, выполненные методом Дебая из столбика порошка (табл. 4), соответствуют эталону (Berry, Thompson, 1962), но отличаются от данных Харкера (Harker, 1934). Поскольку в литературе приводятся две неоднозначные рентгенограммы тетрадимита, наш материал позволяет сделать вывод, что тетрадимиту с формулой Bi_2Te_2S соответствуют межплоскостные расстояния, установленные Берри и Томпсоном (Berry, Thompson, 1962) и Харкоурта (Harcourt, 1942).

ВЫВОДЫ

1. Тетрадимит рудопроявлений Кошмансай II и Верхняя Куянда отнесен к очень редкой свинец- и селенсодержащей разновидности, не известной ранее в Советском Союзе.

2. Анализ распространенности тетрадимита и описанных выше парагенезисов в Средней Азии показывает более частую встречаемость его, чем это предполагалось раньше.

Таблица 4

Рентгенограммы тетрадимита

Кошмансай II				Район Кошмансая I		Узумлек, обр. № 1046-б		Эталон	
№ 1154		№ 1153							
I	*d/n*	*I*	*d/n*	*I*	*d/n*	*I*	*d/n*	*I*	*d/n*
4	4,83	6	4,87	2	4,87	3	4,91	1	4,96
4	3,80	5	3,71	1	3,64	1	3,79	1/2	3,65
1	3,24	2	3,28	1	3,26	—	—	1/2	3,24
10	3,14	10	3,12	10	3,10	8	3,12	10	3,11
1	2,73	3	2,75	—	—	—	—	1	2,75
2	2,60	3	2,59	1	2,59	1	2,59	2	2,60
3	2,46	3	2,46	3	2,44	4	2,45	2	2,46
10	2,29	10	2,29	9	2,29	9	2,297	4	2,29
5	2,15	4	2,16	2	2,15	4	2,160	2	2,17
5	2,10	5	2,12	8	2,10	4	2,108	3	2,11
5	1,959	4	1,969	3	1,958	5	1,964	3	1,969
7	1,923	5	1,928	7	1,922	5	1,922	3	1,922
3	1,820	2	1,829	—	—	2	1,810	1/2	1,824
—	—	1	1,787	—	—	—	—	1/2	1,771
3	1,757	5	1,754	6	1,743	2	1,747	3	1,752
8	1,637	4	1,647	7	1,635	9	1,641	4	1,645
3	1,607	4	1,605	1	1,599	2	1,599	1	1,605
5	1,564	5	1,563	4	1,553	2	1,557	1	1,556
—	—	1	1,518	—	—	—	—	1/2	1,510
5	1,442	3	1,456	—	—	4	1,442	2	1,446
—	—	3	1,432	4	1,437	4	1,426	—	—
5	1,428	—	—	3	1,423	—	—	1	1,427
3	1,353	6	1,353	7	1,345	4	1,345	2	1,351
10	1,297	7	1,301	9	1,294	9	1,296	4	1,296
8	1,260	5	1,262	3ш	1,254	4ш	1,256	2	1,258
—	—	4	1,229	—	—	—	—	1/2	1,220
10	1,212	7	1,217	8	1,208	10	1,210	4	1,211
4	1,187	5	1,189	—	—	1—2	1,183	1/2	1,185
5	1,085	—	—	3	1,083	4	1,082	1/2	1,083
7	1,053	—	—	—	—	5	1,050	1	1,054
5	1,039	—	—	—	—	4—5	1,037	3	1,055
10	1,015	—	—	4	1,013	7	1,013	3	1,015
9	0,982	—	—	—	—	—	—	1	0,982

Примечание. Кошмансай II: материал Э. А. Дунин-Барковской. Fe-излучение, $D = 57{,}3$ *мм*, $d = 0{,}3$. Аналитик Л. И. Скачкова (ИГиГ АН УзССР). Район Кошмансая I (Аполлонов, 1966); Узумлек: материал К. К. Пономаревой. $D = 57{,}3$ *мм*, $d = 0{,}4$, Cu-излучение. Аналитик Л. А. Соколова (МГ УзССР). Эталон (Berry, Thompson, 1962).

а) В интрузивных породах тетрадимит отсутствует. Только в поздних продуктах кислого магматизма — кварцевых порфирах (P_2— T_1) и в пегматитах появляется исключительно редко в акцессорном виде. Для пегматитов характерен тетрадимит-висмутовый парагенезис и количественное преобладание самородного висмута над тетрадимитом.

б) Тетрадимит в небольших количествах образуется в висмутсодержащих месторождениях различных металлов: вольфрама, молибдена, свинца, цинка, меди и золота скарнового, грейзенового и гидротермального генетических типов. Он кристаллизуется одним из поздних минералов совместно с самородным висмутом, золотом и другими теллуридами висмута, после шеелита и главных сульфидов (халькопирита, блеклой руды, галенита и др.), что дает основание для выделения золото-висмут-тетрадимитовой парагенетической минеральной ас-

с о ц и а ц и и. Ее образование в высоко- и среднетемпературных месторождениях связано с более поздними низкотемпературными стадиями гидротермального процесса. Это подтверждает вывод В. В. Щербины об устойчивом парагенезисе Te — Bi — Au (тетрадимит и самородное золото или калаверит), объясняемый с позиции максимальной диамагнитности этих элементов.

в) Тетрадимит образует наибольшие скопления в связи с гидротермальными среднетемпературными процессами пропилитизации, турмалинизации; калишпатизации и гематизации вулканогенных и интрузивных пород. Продуктивным является парагенезис тетрадимита с сульфидами меди: халькопиритом, айкинитом или блеклой рудой, а из жильных минералов с калишпатом, кварцем, хлоритом. Калишпат-халькопирит-тетрадимитовая ассоциация является индикаторной на более богатую кварц-халькопирит-тетрадимитовую и кварц-висмутиновую.

г) В обобщенном виде типичную последовательность минералоотложения для тетрадимита Средней Азии можно представить так: сульфиды меди (халькопирит или блеклая руда, айкинит, виттихенит) → теллуриды (Bi, Au, Ag) → самородные металлы (Au, Bi).

3. Тетрадимит, вследствие частой ассоциации с золотом, может служить поисковым критерием на золотоносность руд, а также представлять самостоятельный интерес на висмут и теллур.

Литература

Аполлонов В. Н. К геохимии редких и рассеянных элементов Кошмансайского рудопроявления (Чаткальский хребет).— Узбекский геол. ж., 1964, № 6.

Аполлонов В. Н. Риккардит и другие минералы Чаткальского хребта.— В сб. «Геология и рудоносность Приташкентского района». Ташкент, «Наука», 1966.

Бадалов С. Т., Голованов И. М., Дунин-Барковская Э. А. Геохимические особенности рудообразующих элементов Чаткало-Кураминских гор. «Фан», 1971.

Бадалова Р. П., Маркова Э. А., Моисеева М. И. Сравнительная минералого-геохимическая характеристика месторождений и рудопроявлений эндогенных формаций золота в Узбекистане.— В кн. «Рудные формации и основные черты металлогении золота Узбекистана». Ташкент, «Наука», 1969.

Дунин-Барковская Э. А., Лидер В. В., Рожанский В. Н. Свинецсодержащий жозеит из Устарасая.— Записки Всес. мин. об-ва, 1968, ч. 97, в. 3.

Дунин-Барковская Э. А., Бородин Ю. В. Пропилитизированные гранитоиды висмутомолибдено-медного рудопроявления Суюксу в Кураминском хребте.— Узбекский геол. ж., 1970.

Дунин-Барковская Э. А. Минеральный состав висмутовых месторождений Чаткало-Кураминских гор.— Записки Узбекск. отд. Всес. мин. общ-ва, в. 26, 1973.

Лебедева С. И. Определение микротвердости минералов. М., Изд-во АН СССР, 1963.

Маркова Э. А., Королева Н. Н. Распределение золота в сульфидах некоторых золото-сульфидных месторождений Средней Азии.— Записки Узбекск. отд. Всес. мин. общ-ва, 1966, вып. 19.

Минералы, справочник. Т. I. М., Изд-во АН СССР, 1960.

Мясников В. С. Минералы скарнов Лянгарского месторождения в Средней Азии. М., Изд-во АН СССР, 1951.

Нечелюстов Г. Н. О проявлении висмутовой минерализации в скарново-шеелитовом месторождении Угат (Западный Узбекистан).— В сб. «Геохимия и геология некоторых рудных месторождений». М., «Наука», 1970.

Нечелюстов Н. В., Зленко Б. Ф., Губанов А. М., Есимов Б. О. Некоторые закономерности распределения концентраций висмута в скарново рудных месторождениях Карамазара.— В сб. «Форма нахождения и особенности распределения висмута в гидротермальных месторождениях». М., «Наука», 1969.

Поваренных А. С. К нахождению тетрадимита в Чаткальском районе.— Записки Всес. мин. общ-ва, 1952, ч. 81, в. 3.

Тимофеева Т. С., Андреев В. А. Некоторые данные о геологическом строении и минералого-геохимической характеристике одного из скарново-гидротермальных рудопроявлений Средней Азии.— В сб. «Геология и рудоносность Приташкентского рудного района». Ташкент, «Наука», 1966.

Щербина В. В. Минералы СССР. Т. 2. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1940.

Berry L. G., Thompson R. M. X-ray powder data for ore Minerals. N. Y., The Peacock atlas, 1962.

Harker D. The crystal structure of the mineral tetradimite Bi_2Te_2S.— Zeitschr. f. Kristall., 1934, 89.

Harcourt G. A. Tables for the inentification of ore minerals by X-ray powder patterns.— Am. Mineral., 1942, **27**, № 2.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО МУЗЕЯ им. А. Е. ФЕРСМАНА

Вып. 23 1974

Ответственный редактор д-р геол.-мин. наук *Г. П. Барсанов*

И. Л. КОМОВ, Е. М. МЕЛЬНИКОВА, Г. Н. КОКАРЕВ

НЕКОТОРЫЕ ТИПОМОРФНЫЕ ОСОБЕННОСТИ АКЦЕССОРНОГО МОНАЦИТА ИЗ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ КВАРЦЕВЫХ ЖИЛ И ИЗМЕНЕННЫХ ПОРОД ПАМИРА И УРАЛА

В геологической литературе почти отсутствуют сведения о составе и свойствах монацита разных генераций из гидротермальных хрусталеносных кварцевых жил и околожильно-измененных пород. В статье приводятся результаты изучения монацита в искусственных шлихах, полученных из проб (весом 5—10 *кг*) жильного кварца и вмещающих пород из некоторых районов Центрального Памира, с восточного склона Приполярного и с Южного Урала. Исследовано распределение редкоземельных элементов в монацитах разных генераций.

Геологическое положение и условия образования кварцевых жил Памира и Урала. Гидротермальные хрусталеносные кварцевые жилы на территории Центрального Памира приурочены к породам верхнего протерозоя (западная часть Центрального Памира) и мела — палеогена (Восточная часть Центрального Памира).

Отложения верхнего протерозоя представлены кварцитами с прослоями сланцев. Мел-палеогеновые образования слагаются более разнообразными породами — мраморами, слюдяными сланцами, кварцитами, амфиболитами. Пространственно и генетически кварцевые жилы связаны с раннеальпийским комплексом гранитоидов, отличающимся повышенным содержанием щелочей (с преобладанием натрия над калием), а также фтора и бериллия. Жилы располагаются главным образом в эндо- и экзоконтактах интрузивов. Средние размеры их 10—15 *м* в длину при мощности 1,5—3 *м*. Выделяются жилы двух генетических типов — простого жильного выполнения, сформировавшиеся за счет гидротермальных растворов, и метасоматические неправильной формы, образованные путем растворения и переработки ранее сформированных. Первые, в отличие от кварцевых жил метасоматического типа, обладают более простым минеральным составом.

На Южном Урале кварцевые жилы залегают в метаморфических сланцах, гранитоидах и эффузивных породах, часто в зонах контактов с интрузиями.

Кварцевые жилы восточного склона Приполярного Урала развиты среди кристаллических сланцев и слюдисто-гранатовых гнейсов верхнепротерозойского возраста. Нередко наблюдается тесная пространственная связь кварцевых жил с дайками основного состава. В зависимости от типа жиловмещающих трещин выделяются жилы согласные и секущие по отношению к вмещающим породам. Согласные — более ранние; они нехрусталеносны. С секущими иногда связаны хрусталеносные полости. Жилы выполнены серовато-белым или молочно-белым жильным кварцем. В согласных жилах он, как правило, более мелкозернистый, однако в ряде случаев по внешним признакам жильного кварца трудно определить тип жилы.

Таблица 1

Распределение монацита в кварцевых жилах, вмещающих породах и в выполнении гнезд на Урале и на Памире

Район	Порода	Число проб	Частота встречаемости, %	Среднее содержание, *г/т*
Приполярный Урал	Кристаллические сланцы	23	4	0,014
	Согласные и нехрусталеносные секущие кварцевые жилы	22	—	—
	Хрусталеносные кварцевые жилы	24	21	0,881
Южный Урал	Кристаллические [сланцы	10	30	0,226
	Нехрусталеносные кварцевые жилы	17	23	0,005
	Хрусталеносные [кварцевые жилы	25	12	0,018
Восточный Памир	Метаморфизованные сланцы	71	25	Единичные знаки
	Кварцито-песчаники	49	43	То же
	Кварцевые жилы	31	35	0,07
Западный Памир	Кварциты	140	81	15,56
	Хрусталеносные кварцевые жилы	140	54	2,78
	Выполнение гнезд	57	40	5,90

Распределение монацита и его минеральные ассоциации. Монацит встречается в различных типах кварцевых жил, в околожильных гидротермально-измененных породах, в кристаллах кварца и минеральном выполнении гнезд (табл. 1). Приведенные результаты показывают, что наиболее высокие концентрации монацита свойственны кварцевым жилам и кварцитам Памира (особенно западной части Центрального Памира). В кварцевых жилах и вмещающих породах Восточного Памира монацит присутствует в виде единичных зерен. В пределах Южного и Приполярного Урала отмечается значительно меньшая частота встречаемости монацита и меньшие средние содержания. На Приполярном Урале монацит наблюдался только в хрусталеносных секущих жилах и прилегающих к ним зонах околожильно-измененных пород. Минеральные ассоциации монацита в кварцевых жилах приведены в табл. 2.

Таблица 2

Ассоциации монацита в хрусталеносных кварцевых жилах

Приполярный Урал	Южный Урал	Памир
Сфен, рутил, анатаз, ильменит, турмалин, пирит	Апатит, сфен, рутил, ксенотим, пирит	Апатит, рутил, циркон, анкерит, доломит, пирит, барит, гематит

Обогащение или обеднение монацитом кварцевых жил и вмещающих пород в известной мере зависит от наличия других конкурирующих минералов и времени их образования. Содержания монацита в жилах резко

уменьшаются в том случае, если он находится в ассоциации с ксенотимом, и сфеном. Очевидно, один из конкурирующих минералов-концентратов, выделяясь раньше, связывал большую часть фосфора и редких земель. В пределах Памира в жилах, залегающих в кварцитах, из минералов группы титана наиболее широко развит рутил, а на Урале — сфен. Для кварцевых жил Южного Урала характерны эпидот и ксенотим. По-видимому, меньшее распространение монацита на Урале по сравнению с Памиром объясняется широким развитием во вмещающих породах и жилах кальцийсодержащих минералов (сфена, эпидота). Высокие концентрации ксенотима в хрусталеносных кварцевых жилах Южного Урала также препятствовали образованию в них больших количеств монацита.

На Памире изучена вертикальная зональность в распределении содержаний монацита в кварцевых жилах, гнездах и измененных породах в интервалах абсолютных высот 3200—4200 *м*. Снизу вверх наблюдается увеличение содержаний монацита как в кварцевых жилах, так и в гидротермально-измененных породах. Наиболее высокие его концентрации приурочены к полосе развития продуктивных кварцевых жил (рис. 1).

Широкое развитие монацита в хрусталеносных кварцевых жилах и гнездах в пределах различных регионов, наличие его в жилах независимо от состава вмещающих пород и обогащение им околожильных зон гидротермально-измененных пород позволяет считать, что образование его связано с гидротермальными растворами, относительно богатыми редкоземельными и летучими компонентами.

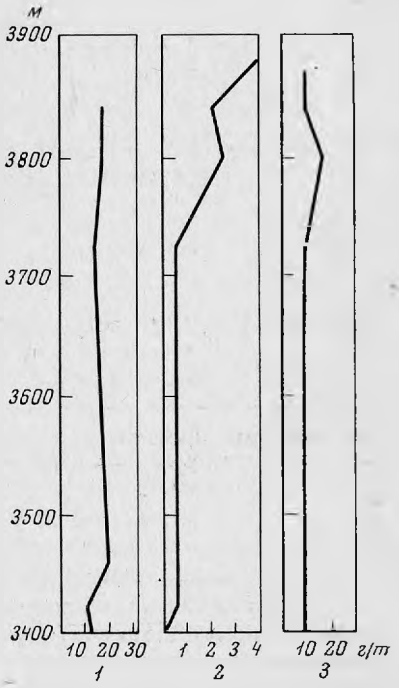


Рис. 1. Вертикальная зональность в распределении монацита во вмещающих гидротермально измененных породах (*1*), кварцевых жилах (*2*) и в выполнении гнезд (*3*)

Формы кристаллов монацита. Наиболее разнообразные формы кристаллов монацита наблюдаются на Памире. По облику хорошо различается монацит из вмещающих пород и кварцевых жил. В неизмененных кварцитах и алевролитах монацит представлен толстотаблитчатыми кристаллами с габитусными формами {100} и {011} и {010} (рис. 2, *а*). В гидротермальноизмененных породах габитус кристаллов несколько усложняется (рис. 2, *б*). Для кварцевых жил характерны кристаллы, уплощенные по первому пинакоиду и слегка вытянутые по оси *с*, образованные сочетанием форм {100} и {011} {110} {010} (рис. 2, *в*). Кристаллы прозрачные, медово-желтые, средние размеры их составляют 0,2—0,4 *мм*. Кристаллы монацита из кварцевых жил обладают блестящей гладкой поверхностью, у монацита из вмещающих пород она шероховатая и неровная. Монацит из алевролитов содержит множество пылевидных темноцветных минеральных включений, в связи с этим окраска становится серой или темно-серой. В монаците из альбитизированных кварцитов постоянно присутствуют скопления включений кварца и альбита. По-видимому, образование монацита в этом случае началось одновременно с процессом альбитизации или несколько позднее.

В некоторых кварцевых жилах Западного Памира обнаружен монацит двух генераций. Более ранняя представлена сильно измененными кристаллами с корродированной поверхностью, сглаженными ребрами и с красновато-бурыми землистыми пятнами на гранях. Монацит второй генерации образует прозрачные, бледно-желтые четко ограненные кристаллы. Нали-

чие двух типов монацита свидетельствует о том, что его кристаллизация происходила в несколько этапов с изменением физико-химических условий минералообразования.

Монацит из вмещающих пород (рис. 2, *г*) и кварцевых жил (рис. 2, *д*) Южного Урала представлен розовато-желтыми кристаллами со сглаженными ребрами и матовой поверхностью.

На Приполярном Урале монацит в кварцевых жилах встречается в виде угловатых зерен размером до 1 *мм*, иногда со следами сохранившейся огранки и с красновато-бурыми корочками на поверхности. В кристаллах

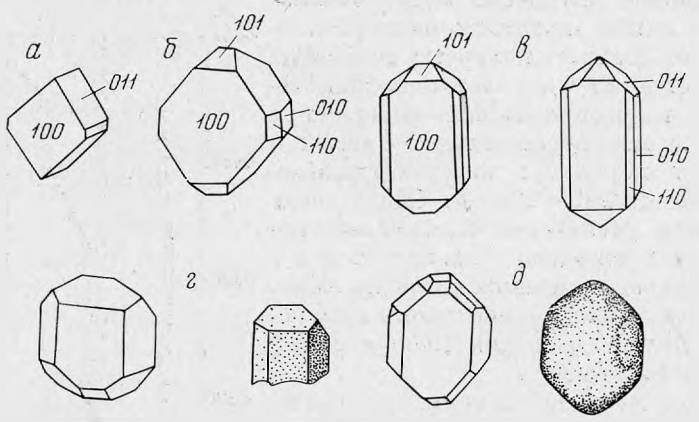


Рис. 2. Формы кристаллов монацита: *а* — из неизмененных кварцитов (Памир); *б* — из альбитизированных кварцитов; *в* — из кварцевых жил (Памир); *г* — из вмещающих пород (Южный Урал); *д* — из кварцевых жил (Южный Урал)

кварца монацит располагается в периферийных частях на гранях призмы. Монацит из вмещающих пород Приполярного Урала по облику кристаллов проявляет большое сходство с южно-уральским. Четкая огранка, прозрачность, гладкая поверхность граней свидетельствуют о том, что редкоземельная минерализация связана с воздействием на породы гидротермальных растворов. Показатели преломления всех изученных монацитов одинаковы:

$$n_g = 1{,}837 \pm 0{,}003; \quad n_p = 1{,}782 \pm 0{,}003.$$

Особенности состава редких земель в монацитах. В нашем распоряжении находилось 12 анализов редких земель в монацитах из изученных районов. Особенность их заключается в более высоких концентрациях элементов иттриевой группы в монацитах Урала по сравнению с памирскими. Возможно, причина такого различия состоит в том, что при образовании кварцевых жил в равновесии с породой находился раствор с более высокой относительной активностью элементов иттриевой группы. Это согласуется с данными по другому акцессорному минералу — апатиту, для которого также характерна повышенная концентрация иттриевых земель.

В монацитах Приполярного Урала по сравнению с памирскими наблюдается некоторое снижение содержания лантаноидов и изменение соотношений отдельных групп редких земель. Они отличаются пониженной ролью Σ (La — Nd) и возрастанием Σ (Sm — Ho) при некотором (иногда довольно заметном) уменьшении Σ (Er — Lu). Сокращение суммы цериевых земель происходит, в основном, за счет уменьшения содержания лантана, а увеличение — в результате появления тербия, диспрозия, являющихся характерной геохимической особенностью монацитов из кристаллов кварца. Возрастает также содержание гадолиния и отчасти европия. Таким образом, в монаците Приполярного Урала появляются редкоземельные элементы, относящиеся к наиболее кислотным представителям в своих группах.

Таблица 3

Состав редких земель в монацитах Урала и Памира (в % от суммы TR+Y)

Монацитсодержащие образования	La	Ce	Pr	Nd	ΣCe	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	ΣY	Er	Tu	Yb	Lu	ΣSc	Y	ThO_2
Приполярный Урал																			
Кристаллы кварца	19,20	46,00	5,90	21,50	92,60	4,30	0,40	2,20	0,10	0,40	—	7,40	—	—	—	—	—	—	—
Кристаллы кварца	19,00	46,90	6,00	21,60	93,50	3,60	0,20	2,00	0,20	0,50	—	6,50	—	—	—	—	—	—	—
Диабаз	18,30	46,50	6,60	20,60	92,00	3,80	0,30	2,80	0,20	0,70	0,20	8,00	—	—	—	—	—	—	—
Кристаллы кварца	27,02	41,80	5,84	13,91	88,57	4,36	0,78	4,18	—	—	0,11	9,43	0,42	—	0,06	—	0,48	1,52	—
Кристаллы кварца	27,70	43,12	6,35	14,43	91,60	3,50	0,62	3,21	—	—	0,05	7,38	—	—	0,02	—	0,02	1,00	—
Кварцевая жила	26,85	44,47	5,32	13,52	90,16	3,12	0,76	3,86	—	—	0,10	7,84	0,41	—	0,05	—	0,46	1,54	—
Памир																			
Кварцевая жила	28,79	45,55	6,20	13,29	93,83	2,09	0,54	2,32	—	—	—	4,95	—	—	0,02	—	0,02	1,20	2,6
Кварц-карбонатная жила	27,82	43,45	5,68	11,71	88,66	2,43	0,64	3,14	—	—	0,17	6,38	0,51	0,04	0,21	—	0,76	4,2	2,1
Кварцевая жила	38,61	45,75	3,75	8,63	96,74	—	0,64	1,44	—	—	—	2,08	—	—	0,10	—	0,10	1,08	3,0
Кварцит альбитизированный	24,69	39,18	4,71	21,12	89,70	2,62	0,51	2,80	—	—	0,15	6,08	0,32	—	0,19	—	0,51	3,71	3,6
Кварцит доломитизированный	28,98	45,44	6,05	13,84	94,31	2,14	0,21	2,14	—	—	—	4,49	—	—	0,02	—	0,02	1,18	1,8
Кварцит	38,34	45,94	3,57	9,80	97,65	—	0,43	1,59	—	—	—	2,02	—	—	0,03	—	0,03	0,70	1,8

* Согласно Д. А. Минееву (1969, стр. 38).

Различным типам геологических образований Урала и Памира соответствуют разновидности монацита с определенным уровнем содержания и характерным составом редких земель. Монациты из кварцевых жил и гидротермальноизмененных вмещающих пород в каждом конкретном регионе имеют большое сходство в составе редких земель, что является дополнительным подтверждением единства происхождения этого минерала.

В проанализированных образцах определены содержания ThO_2, колеблющиеся от 1,8 до 3,6% (табл. 3). Максимальные содержания ThO_2 характерны для монацита из интенсивно альбитизированных кварцитов Памира (бассейн р. Лянгар). Более низкие содержания (3%) установлены для монацита из кварцево-карбонатных жил ущелья Джуаваси. Далее в

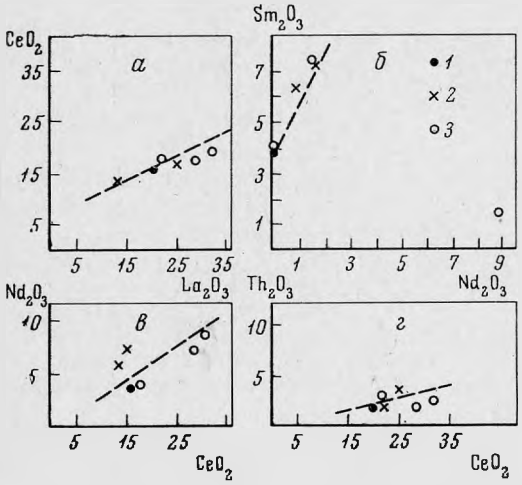


Рис. 3. Корреляционные связи между содержаниями окислов, а также двуокисей редкоземельных элементов церия и тория в монацитах

Содержания соответствующих редкоземельных окислов даны в процентах от суммы редких земель, ThO_2— вес.%. *1* — монацит из вмещающих пород, *2* — монацит из гидротермально измененных пород, *3* — монацит из кварцевых жил

порядке убывания содержаний ThO_2 в монаците следуют кварциты, хрусталеносные кварцевые жилы (2,1—1,8). В монаците из кварцевых жил и вмещающих пород Урала присутствия ThO_2 не установлено.

Между содержаниями пар редкоземельных элементов, между отдельными элементами и торием в памирских монацитах наблюдается прямая корреляционная связь. Так, прямая связь намечается между содержаниями окисей лантана и церия (рис. 3, *а*), самария и неодима (рис. 3, *б*), неодима и церия (рис. 3, *в*) и тория и церия (рис. 3, *г*). По составу редких земель в гидротермальных образованиях Памира и Урала можно различать монациты, выделившиеся на ранних стадиях гидротермального процесса из более кислотных растворов, и на более поздних стадиях из растворов с повышенной щелочностью.

Таблица 4

Отношение содержаний Yb/Gd + Eu в монацитах различных регионов

Минераловмещающая среда	Номер пробы	Yb/Gd + Eu	Регион
Альбитизированные кварциты	88/0	0,06	Памир
Кварц-карбонатная жила	86/0	0,05	»
Кварц-полевошпатовая жила	117/а	0,048	»
Кварциты измененные	81	0,07	»
Кварцевая жила	775	0,01	Урал
Кристаллы кварца	778	0,012	»
То же	690	0,008	»

Из табл. 3 следует, что накопление редкоземельных элементов цериевой группы следует некоторой закономерности. Так, монацит из кристаллов кварца по сравнению с монацитом из жильного кварца содержит больше лантана, празеодима, неодима, самария и гадолиния, но меньше церия. Монациты из кварцевых жил и монокристаллов кварца характеризуются более низкими величинами отношения Yb/Gd + Eu (табл. 4). Это согласуется с данными об уменьшении указанного отношения при увеличении щелочности растворов во флюоритах месторождений различных генетических типов (Василькова и др., 1966), а также в монацитах метасоматических полевошпатовых пород и кварцевых жил грейзенов (Повилайтис, Варшал, 1969).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Широкое развитие монацита в хрусталеносных кварцевых жилах и гнездах различных провинций, обогащение им околожильных гидротермальноизмененных пород свидетельствует о том, что образование этого минерала связано с поступавшими из магматического очага гидротермальными растворами, обогащенными редкоземельными компонентами.

2. Различия в содержании редкоземельных элементов в монацитах разных генераций и изменение габитуса кристаллов отражают смену физико-химических условий в процессе хрусталеобразования.

3. Наличие повышенных концентраций монацита в гидротермально-измененных породах около продуктивных жильных зон и в хрусталеносных кварцевых жилах можно считать одним из поисковых признаков на хрусталеносность.

Литература

Буканов В. В., *Швецова И. В.* Типоморфные особенности акцессорного монацита из жил альпийского типа Приполярного Урала.— Мин. сборник Львовск. ун-та, 1966, № 20, вып. 4.

Василькова Н. Н., *Картенко Н. Ф.*, *Кукушкина О. А.* Связь свойств флюорита с его составом и условиями образования. М., «Недра», 1966.

Минеев Д. А. Лантаноиды в минералах. М., «Недра», 1969.

Повилайтис М. М., *Варшал Г. М.* Некоторые типоморфные особенности акцессорного монацита из интрузивных и постмагматических образований гранитного массива Куу (Центральный Казахстан). В кн. «Типоморфизм минералов». М., «Наука», 1969.

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

ТРУДЫ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО МУЗЕЯ им. А. Е. ФЕРСМАНА

Вып. 23 1974

Ответственный редактор д-р геол.-мин. наук *Г. П. Барсанов*

Д. П. СЕРДЮЧЕНКО, А. Г. ЖАБИН, В. А. МОЛЕВА

ИЛЬМЕНИТЫ И ТИТАНОМАГНЕТИТЫ ИЗ КОМПЛЕКСОВ УЛЬТРАОСНОВНЫХ, ЩЕЛОЧНЫХ И КАРБОНАТИТОВЫХ ПОРОД

Несмотря на широкие исследования ассоциаций ультраосновных — щелочных — карбонатитовых пород, все еще остаются мало изученными или не до конца разъясненными некоторые вопросы их акцессорной (и поэтому особенно важной и показательной) минералогии, а также основная генетическая проблема карбонатитов, заключающаяся не столько в выяснении способа их образования (магматического, метасоматического...), сколько в установлении источника карбонатного вещества и редких элементов: ювенильно-магматического или осадочного. Именно пространственная и геолого-геохимическая связь «карбонатитов» на восточных окраинах Алданской платформы с гидротермально и тектонически преобразованными, явно метаосадочными пластовыми известняково-доломитовыми кальцифирами докембрия, привела нас к выводу, что по меньшей мере значительная часть таких карбонатных образований не является типичными карбонатитами, а относится к карбонатитоподобным породам, сформировавшимся за счет осадочного карбонатного материала (Сердюченко и др., 1964).

Пикритовые порфириты, имеющие в зальбандах апатитовые оторочки, на Чадобецком поднятии в Сибири прорывают синийские известняково-доломитовые пласты и согласные с ними сидерит-фосфоритовые слои и песчаники с фосфатным цементом. Апикальные участки этих интрузий сильно карбонатизированы, а на их продолжении и в сопряженных с ними трещинах образовались анкерит-доломит-кальцитовые жилы с альбитом и редкометальными минералами. Исходя из геолого-геохимических и пространственных соотношений пород, мы отнесли карбонатные жилы, а также карбонатизацию (и апатитизацию) самих пикритовых порфиритов к явлениям, генетически связанным с ассимиляцией вторгшейся магмой фосфатно-карбонатного осадочного материала и с его мобилизацией и гидротермальным переотложением в трещинах (Сердюченко, Чайка, 1967). Жилы эти, таким образом, карбонатитоподобные (метаосадочные), а не собственно карбонатитовые. Этот наш вывод был впоследствии подтвержден и изотопным анализом углерода из чадобецких «карбонатитов» и вмещающих карбонатных осадочно-метаморфических толщ (Багдасаров и др., 1969); в первых обнаружились более высокие значения изотопа C^{13} сравнительно с карбонатитами из других провинций, а во вторых — сниженные содержания C^{13} сравнительно со средним для осадочных пород; это (дополнительно к нашим геолого-петрографическим и минералого-геохимическим доказательствам) также аргументирует мысль о заимствовании карбонатного материала и многих малых металлов и редких элементов из осадочных карбонатных слоев и сопровождающих их глинисто-песчанистых пород при

формировании своеобразных карбонатных тел. В этой связи следует отметить, что источником титана для формирования титаномагнетитов и ильменитов в карбонатитовых комплексах могли быть также сами глинисто-песчанистые и карбонатные осадочные породы: они, особенно в своих углеродисто-глинистых фациях и их метаморфических производных, часто значительно и даже сильно обогащены титаном (Сердюченко, 1956; Гернгардт, 1962; Кочетков, 1967; Коробова, 1965; Портнов и Жаднова, 1969; и др.).

Сведения о составе ильменитов из ультраосновных — щелочных — карбонатитовых комплексов очень немногочисленны. Поэтому наши новые данные позволят не только пополнить сведения по минералогии этих горных пород, но помогут выяснить топохимические и генетические особенности ильменитов.

Акцессорный ильменит известен почти во всех типах горных пород из этих комплексов. В хронологической последовательности могут быть выделены следующие основные генерации ильменита:

I — в дунитах, пироксенитах, перидотитах;
II — в ийолитах-мельтейгитах, ийолит-уртитах и нефелино-пироксеновых породах; в мелилитовых породах;
III — в кальцит-апатит-магнетит-форстеритовых породах (камафоритах);
IV — в щелочных сиенитах;
V — в доломитовых и анкеритовых карбонатитах и карбонатитоподобных образованиях.

Исследования титаномагнетитов из комплексных массивов Маймеча-Котуйской и Карело-Кольской провинций (Бородин и др., 1966) показали, что это минерал — почти единственный «сквозной», присутствующий во всех породах — от дунитов до карбонатитов. Однако состав титаномагнетитов в различных породах существенно иной: в первичных ультрабазитах титаномагнетит наиболее богат TiO_2 и MgO, содержит Cr_2O_3 (часто в виде хромовой шпинели) и NiO; в щелочных же породах, особенно в карбонатных, содержание этих окислов резко падает, но появляются примеси редких элементов (Nb, TR и др.); среди сопутствующих минералов в том же направлении резко снижается роль ульвёшпинели и, соответственно, возрастает значение магнетита и вторичного ильменита.

Магнетиты из «камафоритов» Ковдорского месторождения тоже в своем большинстве относятся к титаномагнетитам, так как почти всегда содержат закономерно ориентированные пластинчатые и решетчатые выделения ильменита, а также прерывисто-игольчатые, точечные и изометрические включения шпинели (плеоназта), т. е. при охлаждении произошел распад первоначального твердого раствора титанистого и железистого компонентов в магнетите. При электронно-микроскопическом исследовании установлено, что магнетитовая матрица, включающая ильменит и плеоназт и кажущаяся однородной при исследовании в обычном микроскопе, в действительности состоит из двух минеральных фаз: магнетита и магнезиоферрита, которые имеют бугорчатое, штриховидно-пластинчатое и сетчатое строение (Гайдукова, Чернышева, 1970).

Е. А. Чернышева и Г. С. Гормашева (1969) детально описали титаномагнетиты и ильменит из двух карбонатитовых массивов в Восточной Сибири, «в магнетитах» которых уже ранее отмечалось (Пожарицкая, Развожаева, 1966) присутствие титана, ниобия, тантала и циркония. Оба массива представляют собою серию карбонатитовых тел, сформированных путем замещения (механизм этого рода имеет место и на Чадобецком поднятии) пироксен-нефелиновых пород. Карбонатитообразование происходило при последовательно снижавшейся температуре: в 1 и 2 стадиях развиты главным образом пироксеновые и форстеритовые карбонатиты, в 3 и 4 — их амфиболовые разности. Титаномагнетит присутствует в карбонатитах первых трех стадий, причем содержание «ильменитового компонента» в магнетитах,

лишенных ильменитовых вростков, закономерно понижается и равно, соответственно, 20—10—5 мол. %; в последнем случае вместе с магнетитом выделяются и зерна ильменита. Его состав (TiO_2 49,00; Fe_2O_3 12,75; FeO 37,30; MnO 0,50; MgO 0,45; сумма 100,00%) соответствует содержанию компонентов: ильменита 84,30, пирофанита 1,14, гейкилита 1,79, гематита 6,51, рутила 6,26 мол.%. При микроскопическом исследовании авторы обнаружили в магнетитах из карбонатитов 1-ой стадии пластинчатые выделения ульвёшпинели, которая под влиянием более поздних растворов замещена «капельками» ильменита, собирательно кристаллизующегося в относительно крупные пластинки; одновременно с этим происходила серпентинизация форстерита и частичное замещение перовскита циркелитом. На контакте с нефелин-пироксеновыми породами в этих же карбонатитах встречается магнетит с пластинками ильменита и зернышками обыкновенной шпинели, а вблизи ийолитов в них имеется магнетит с прямоугольной сеткой ильменита, унаследованной, по-видимому, от ульвёшпинели в магнетите ийолитов, подвергшихся карбонатизации.

В карбонатитах 2-ой стадии магнетит не содержит ульвёшпинели, в нем имеются только вростки ильменита и главным образом в приконтактовых зонах. Самоочищение магнетита усиливалось в карбонатитах 3-й стадии: на участках наиболее полной их перекристаллизации присутствуют уже две автономные фазы — хорошо окристаллизованный магнетит почти без ильменитовых вростков и таблички ильменита с включениями гематита. Карбонатитообразование 1-й стадии обоснованно градуируется авторами температурой не ниже 600° С, так как только в этих условиях существует почти неограниченная смесимость в системе Fe_2TiO_4 — $FeFe_2O_4$ (Ramdohr, 1926; Цветков и др., 1965). Карбонатиты 2-й стадии, вероятно, сформировались при температуре около 500° С, а 3-й стадии — еще ниже.

В связи с понижением температуры, стадиям карбонатитообразования соответствуют определенные, в общем эволюционирующие минеральные формы распада твердых растворов ортотитаната железа (и магния?) в магнетите и перекристаллизации продуктов этого распада.

Магнетиты и ильмениты из восточно-африканских карбонатитов (Родезия, Уганда, Кения, Танзания, ЮАР) были изучены по профилям зерен точечным методом с помощью электронного микрозонда (Prins, 1972). При этом всюду обнаруживалась, связанная очевидно с постепенными направленными изменениями в составе формирующихся карбонатитов, зональность магнетитовых зерен: закономерное их обеднение Ti, Mg, Mn, Ca от центра к краям при различном поведении V и Al. В трех ильменитах из карбонатитов Танзании, экссольвированных вдоль (111) магнетита, много (около 10 мол.%) пирофанитового компонента: 3,08—3,57—4,95% MnO, т. е. на порядок выше, чем в сопряженных с ними магнетитах; содержание же MgO (0,35—0,52—0,52%) в среднем только вдвое больше, чем в матрице магнетита и свидетельствует о присутствии около 2 мол.% гейкилита.

Согласно экспериментальным данным, температура карбонатного расплава и выделения магнетито-ильменитовых фаз близка к 550° С, а фугитивность кислорода ($f\,O_2$) — к 10^{-23} — 10^{-24} *атм*. В этих же низкотемпературных условиях, но при повышенном содержании в карбонатной вмещающей среде Mg, Al и Ti, по краям магнетитовых зерен выделился не только ильменит, но и шпинель типа герцинита или магнезиоферрита, в виде дисков или сфер параллельно (100) магнетита.

Таким образом, содержание титана в магнетитах из ультраосновных, щелочных пород и карбонатитов зависит от исходного состава расплава, от понижающейся температуры и фугитивности кислорода при формировании рудных минеральных фаз. Первоначально, при температуре, близкой к 1000° С, это был, очевидно, однофазный твердый «шпинелевый» раствор ($Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4$ + Fe_2TiO_4 + $MgAl_2O_4$), соответствующий общей стехиометрической формуле титаномагнетита: $Fe^{2+}_{(1+x)}\,Fe^{3+}_{(2-2x)}\,Ti^{4+}_x O^{2-}_4$, где $0 < x < 1$;

при этом принимается титан четырехвалентным, а изоморфизм — типа $Fe^{2+}TiO_3 — Fe^{3+}Fe^{3+}O_3$ (Ramdohr, 1926; Readman, O'Reilly, 1971). Однако рудная минеральная фаза могла иметь состав с вполне изоморфными при высокой температуре компонентами, где Ti был не четырех-, а трехвалентный [1] и входил в ряд Al — Fe^{3+} — Ti^{3+}, т. е. с понижением температуры шел процесс распада:

$$f\,(Fe, Mn, Mg)^{2+}\,(Fe, Ti, Al)_2^{3+}O_4 + \varphi O_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow FeFe_2O_4 + MgAl_2O_4 + Fe_2TiO_4 \ldots$$

и далее (при начавшемся внутреннем или внешнем окислении):

$$mFe_2TiO_4 + \alpha O_2 \rightarrow nFeFe_2O_4 + oFeTiO_3 + \beta O_2 \rightarrow pFe_2O_3 + rTiO_2.$$

Процесс этот, скорее всего, был не одноактным, а пульсирующим, и «сбрасывание» компонентов с появлением новых фаз и генераций происходило ступенчато, с чем и связаны наблюдаемые местами (Siemiatkowski, 1970) разновозрастные и отличающиеся по крупности и формам выделения ульвёшпинели, ильменита, герцинита (плеоназта). Все это усложнялось последующими явлениями перекристаллизации, в частности — собирательной. Эта тенденция в ходе процесса (при внутреннем окислении и остывании) находится в согласии с составом и условиями кристаллизации железо-титановых окисных минералов: а) в дифференцированных траппах Сибири (Альмухамедов, 1968) [2]; б) в высокотемпературных экзоконтактах приповерхностных верхнеюрских кварцево-сиенитовых малых интрузий Алдана, где в обстановке дедоломитизации вмещающих нижнекембрийских толщ образовались $(Fe, Mg)Fe_2O_4$, $(Fe, Mg)_2TiO_4$ и $(Mg, Fe)Al_2O_4$ (Сердюченко, Молева, 1958); в) при высокой температуре излияния и остывания андезито-базальтовых лав Этны, в которых выделились своеобразные шпинели, представляющие твердый раствор $Fe_2TiO_4 — Fe^{II}(Fe^{III}, Al_2)O_4 — MgFe_2O_4$ (Zeller, Bolfa, 1969); так как в эффузивах лишены закалки и медленнее остывают внутренние участки кристаллов, гомогенны их внешние зоны, а внутренние (особенно центральные) содержат в виде продукта распада гематит.

В апатито-нефелиновых и ийолит-уртитовых породах Кольского полуострова (Лабунцов, Искюль, 1937) титаномагнетиты известны в виде агрегатов мелких неправильных зерен; в них почти всегда имеется значительный остаток FeO после связывания с нею всей Fe_2O_3 (магнетит) и TiO_2 (ильменит); рудные зерна при микроскопическом исследовании обнаруживают ильменит и магнетит в структурах распада твердого раствора. Таким образом, очевидно, что изначально, при повышенных — более 600° С — температурах, здесь имелась система $Fe_2TiO_4 + FeFe_2O_4$.

В более низкотемпературных образованиях этих щелочных массивов — в пегматитах и гидротермалитах — титаномагнетиты практически отсутствуют, но широко развиты тонкие пластинки или хорошо образованные кристаллы ильменита; в них изоморфная примесь [3] гейкилитовой и пиро-

[1] В составе наиболее высокотемпературных биотитов Якоб еще в 1937 г. с помощью точных химических анализов выделил TiO_2 и Ti_2O_3 до 2% (Jacob, 1937), а используя метод электронного парамагнитного резонанса, Л. В. Бершов (1970) недавно установил широкое распространение трехвалентного титана во многих минералах.

[2] А. И. Альмухамедов, вопреки результатам, полученным им по кривой Баддингтона (Buddington, Lindsley, 1964), считает магнезиальные (бедные ульвёшпинелью) траппы нижней зоны более высокотемпературными, чем более поздние железистые (богатые ульвёшпинелью), но нам представляется, что при этом не полностью оценена бóльшая близповерхностность верхних железистых трапповых зон и повышающая температуру «излившихся» пород среда, богатая кислородом.

[3] Н. И. Еремин и Н. Е. Сергеева (1969) отметили фазовую неоднородность пикроильменитов из якутских кимберлитов, что необходимо учитывать при рассмотрении вопроса об изоморфных примесях в $FeTiO_3$. Однако детальные исследования физических свойств (микротвердость, отражательная способность, свето- и двупреломление, прозрачность в ИК-свете) достоверно показывают, что между $FeTiO_3$ и $MgTiO_3$ существует непрерывный изоморфный ряд (Cervelle, 1967).

фанитовой составляющих незначительна, но довольно часто по анализам обнаруживается Fe_2O_3 в виде твердого раствора, микроскопических же выделений гематита нет.

Киноварно-красные толстотаблитчатые кристаллы пирофанита обнаружены в пустотах микроклин-эгирин-сфен-натролитовых пегматитовых жил в Ловозерском нефелин-сиенитовом массиве (Семенов, 1963).

На Украине, в габбро-норитах Подолии и Волыни рудные титаномагнетитовые зерна при химических анализах почти всегда содержат избыток FeO после расчетного выделения магнетитового и ильменитового

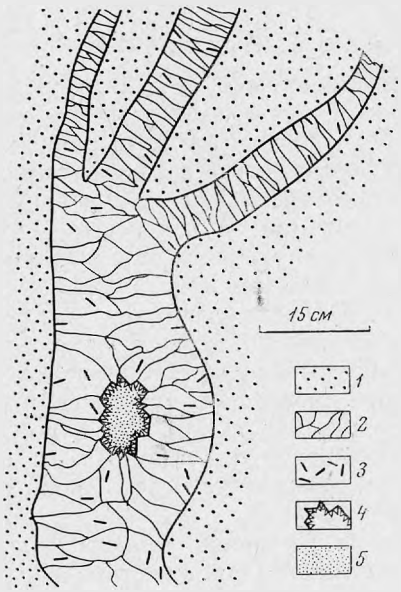


Рис. 1. Кальцитовая жила с ильменитом (№ 1313-А). Массив Арбарастах, Якутия

1 — флогопито-магнетитовая порода,
2 — крупнозернистый кальцит,
3 — ильменит,
4 — друзы анкерита, нарастающие на головки кристаллов кальцита,
5 — тонкозернистые розовые агрегаты карбонатов редких земель

компонентов, т. е. в их составе в начальной стадии кристаллизации была ульвёшпинель. Микроскопическое исследование показывает первичный магнетит, магнетит + ильменит (с решетчатой структурой распада твердого раствора) и более поздние неправильно округлые зерна чистого ильменита (Сердюченко, 1951).

Эта наша экспериментальная работа посвящена специально ильменитам, место и относительно низкотемпературные условия образования которых в процессе формирования ультраосновных — щелочных — карбонатитовых комплексов намечаются не только приведенными выше сведениями, но и химическим составом и парагенезисом самих минералов.

Дополнительно к уже известным в литературе данным о титаномагнетитах и ильменитах из геологически сопряженных ультраосновных, щелочных и карбонатитовых пород авторами обнаружены и изучены ильмениты из низкотемпературных образований в следующих местах.

1. Ильменит № 256; докембрийский массив Арбарастах, Якутия. Акцессорные зерна в пироксените, содержащем флогопит, апатит и магнетит. Эти ослюденелые пироксениты представляют собой измененные протопироксениты Арбарастаха, занимавшие в свое время всю площадь интрузии и позднее пересеченные кольцевыми телами нефелино-пироксеновых пород, сиенитов и карбонатитов разного состава.

2. Ильменит № 1313-А; докембрийский массив Арбарастах, Якутия. Толстотаблитчатые по (0001) кристаллы в пегматоидной друзовой кальцитовой жиле, пересекающей магнетит-флогопитовые метасоматические породы (рис. 1).

3. Ильменит, № 270-МК; Гулинский массив, Маймеча-Котуйская провинция. Друзовая пустотка с призмами актинолита и призматическими,

боченковидными кристаллами ильменита обнаружена в кальцит-флогопит-тремолитовой жиле, расположенной в мелилитовых скарнах.

4. Ильменит № 1808-6; палеозойский массив Вуориярви, Карело-Кольская провинция. Пироксенит, обогащенный титаномагнетитом, с магнетит-ильменитовой решеткой распада твердого раствора, пересечен анкеритовыми жилками мощностью 5—15 *мм*. Внутри жилок — тонкопластинчатые по (0001) кристаллы ильменита, нарастающие на зальбанды; встре-

Таблица 1

Химические анализы ильменитов

Компоненты	Арбарастах, Якутия. Обр. № 256		Арбарастах, Якутия. Обр. № 1313А		Полярная Сибирь. Обр. № 270-МК		Кольский полуостров. Обр. № 1808-К		Полярная Сибирь. Обр. № 561-МК	
	% содержания	молекулярное количество	% содержания	молекулярное количество	% содержания	молекулярное количество	% содержания	молекулярное количество	% содержания	молекулярное количество
SiO_2	Следы	—	Следы	—	0,33	—	Следы	—	—	—
TiO_2	52,46	656	52,16	652	48,45	604	51,00	638	53,43	668
Al_2O_3	Следы	—	Следы	—	—	—	Следы	—	Следы	—
Fe_2O_3	7,30	46	2,87	18	7,66	53	1,80	11	Нет	—
FeO	32,90	457	34,72	482	37,64	523	40,30	560	41,75	580
MgO	4,38	109	5,62	139	0,53	13	0,78	19	0,51	13
MnO	2,61	37	3,63	51	5,64	79	4,50	63	4,35	61
Nb_2O_5	0,32	1,2	1,04	4	—	—	1,88	7	0,15	0,6
Ta_2O_5	0,015	—	0,03	—	—	—	0,025	—	0,002	—
Cr_2O_3	Не обн.	—	Не обн.	—	—	—	Не обн.	—	Не обн.	—
V_2O_3	То же	—	То же	—	—	—	Следы	—	То же	—
Сумма	99,98	—	100,07	—	100,25	—	100,28	—	100,19	—
Аналитик	В. А. Молева				Т. А. Капитонова		В. А. Молева			
Уд. вес.	4,558		4,514		—		4,671		4,720	

Примечания. 1. Определения Nb_2O_5 и Ta_2O_5 выполнены В. С. Быковой. 2. Чистый $FeTiO_3$ имеет уд. вес. 4,79. 3. Расчет производился с последовательным выделением: 1) колумбит-танталитового компонента; 2) пирофанита + гейкилита + ильменита, т. е. соединений типа $R^{II}TiO_3$; 3) при избытке TiO_2 — рутилового компонента; 4) при недостатке FeO для связывания Fe_2O_3 и магнетит-гематитового компонента; 5) при избытке FeO (после выделения соединений типа $R^{II}TiO_3$ и $FeNb_2O_6$) и наличии соответствующего количества Fe_2O_3 — магнетитовой составляющей; 6) при избытке $R^{II}O$ (в частности FeO и нехватке для его связывания Fe_2O_3, TiO_3 или Nb_2O_5) следовало бы выделить ортотитанат-ульвёшпинелевый компонент—Fe_2TiO_4, но в проанализированных минералах он, очевидно, отсутствует; 7) если бы в составе минералов был Al_2O_3, его следовало бы в самом начале пересчета соединить с (Mg, Fe)O, чтобы выделить шпинелевый компонент, но в данном случае его ни в одном составе нет.

Расчет химических анализов показывает, что изученные ильмениты состоят из следующих компонентов (в мол %):

№ образца	$FiTiO_3$	MgO_3	$MnTiO_3$	$FeFe_2O_4$	Fe_2O_3	TiO_2	$FeNb_2O_6$
256	69,83	16,69	5,67	—	3,52	4,14	0,15
1313-А	68,65	20,65	7,58	2,52	—	—	0,60
270-МК	80,67	2,09	12,50	1,93	2,81	—	—
1808-К	85,21	2,33	9,70	0,60	0,55	0,53	1,08
561-МК	87,60	1,97	9,23	—	—	1,13	0,07

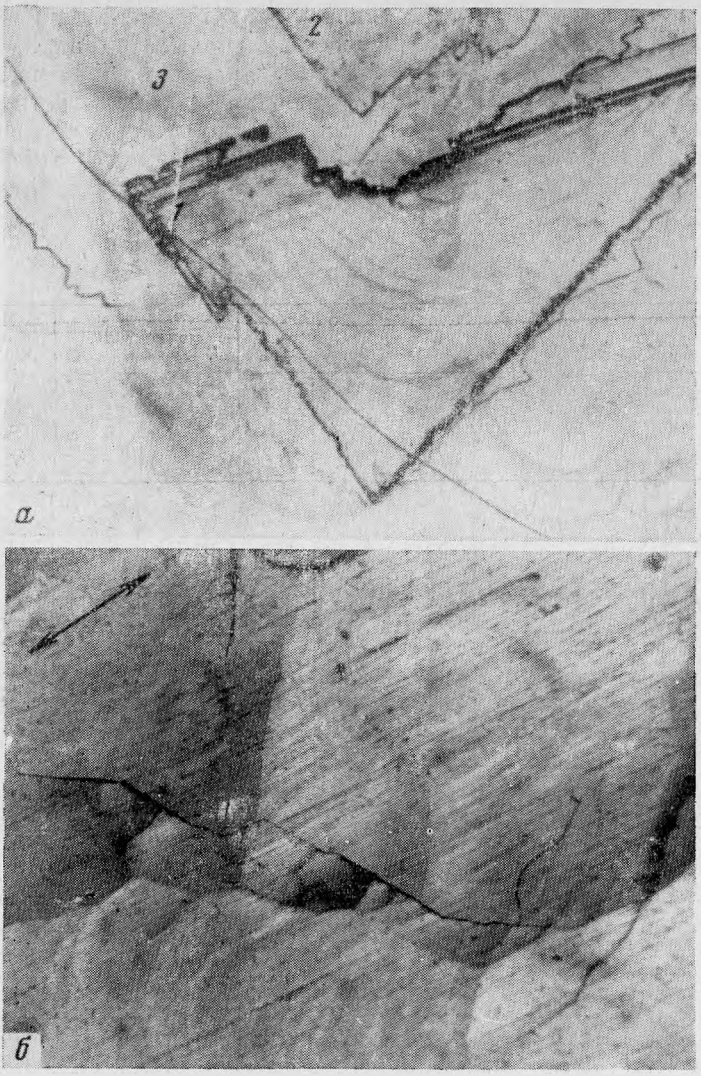


Рис. 2. Поверхность грани (0001) ильменита № 561-МК в отраженном свете, увел. 50.

а — площадки (*1—3*) разной высоты (самая высокая — *1*), соответствующие центрам генерации плоских слоев роста; на площадке 1 выделены контуры краев двух из таких слоев; *б* — штриховка, параллельная ребру между пинакоидом (0001) и ромбоэдром (1011), показана стрелкой; видно блоковое (мозаичное) строение поверхности грани и полого-конические формы роста

чены также пирротин, пирит и розовые мелкозернистые агрегаты минералов редких земель (бербанкит и другие, ближе не определенные).

5. Ильменит № 561-МК; массив Гулинский, Маймеча-Котуйская провинция, Полярная Сибирь. Ильменит обнаружен в кальцит-серпентиновых жилках с магнетитом; они пересекают горизонтально лежащую свиту ультраосновных лав — маймечитов (триас). Толстотаблитчатые кристаллы ильменита и друзы мелких (0,5—1 *мм*) октаэдрических кристалликов магнетита нарастают на бугорчатую зальбандовую зону, сложенную тонкозернистым светло-зеленым серпентином.

Кристаллы ильменита № 561-МК, 1808-6 и 1313-А имеют хорошо развитые грани, часто блестящие. Однако при рассматривании в отраженном свете наиболее развитой грани пинакоида (0001) у всех кристаллов отмече-

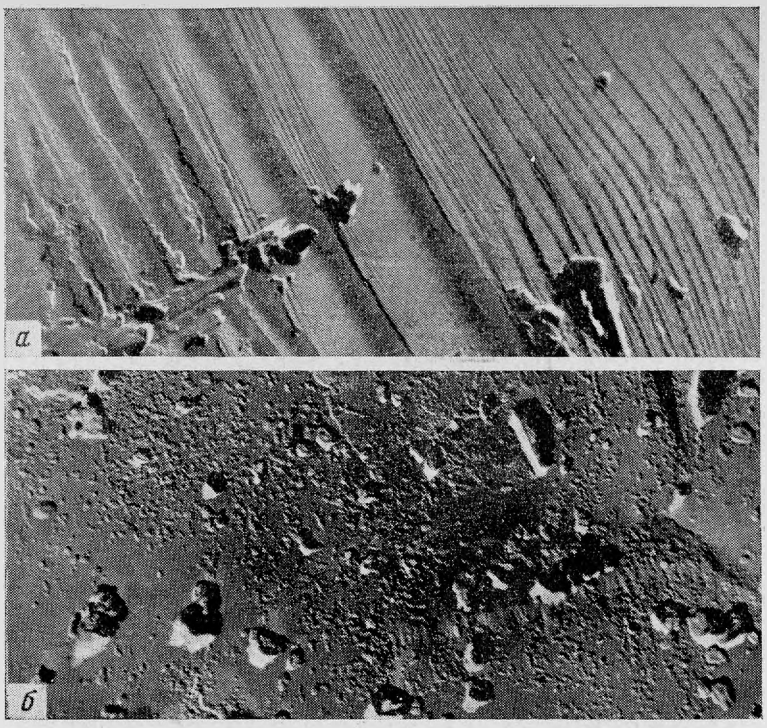


Рис. 3. Электронномикроскопические снимки поверхности скола кристалла ильменита (№ 1313-А). Угольная реплика, увел. 7500

Сравнительно чистые поля (*а*) чередуются с участками обильных включений второй фазы (*б*) — по-видимому магнетита

на мозаичная структура ее поверхности, разнообразные формы плоских слоев роста и конические фигуры роста со спиральными или плоскими слоями (рис. 2).

Химические анализы тщательно отобранных ильменитов и расчет их на компоненты приведены в табл. 1.

Отсутствие ортотитанатов (титан-шпинелей) и алюмошпинелей среди компонентов исследованных ильменитов, однако, вполне естественно, так как формирование этих минералов в карбонатитовых породах происходило не только в относительно низкотемпературной среде, но и в обстановке формирования пород ультраосновного семейства, резко обедненных алюминием.

Обращает на себя внимание пониженное количество собственно ильменитового компонента и высокое содержание гейкилитовой составляющей в ильменитах Арбарастаха (см. табл. 1); это, возможно, связано с влиянием несколько повышенной температуры и сильно магнезиальной среды минералообразования (ассоциация с пироксенами, флогопитом),— подобная зависимость между магнезиальностью ильменитов и содержанием магния во вмещающих породах отмечалась уже в литературе (Lovering, Widdowson, 1968).

В ильменитах Маймеча-Котуйской и Кольской провинций сильно повышена роль пирофанитового компонента.

При расчете химических анализов обнаружен избыток магнетита в ильмените 1313-А, а электронномикроскопические снимки сколов кристаллов ильменитов из этого образца, выполненные в Лаборатории электронной микроскопии ИМГРЭ И. Д. Беляевой, обнаружили участки с обильной вкрапленностью изометричных зерен второй фазы, которую предположительно можно идентифицировать с магнетитом (рис. 3).

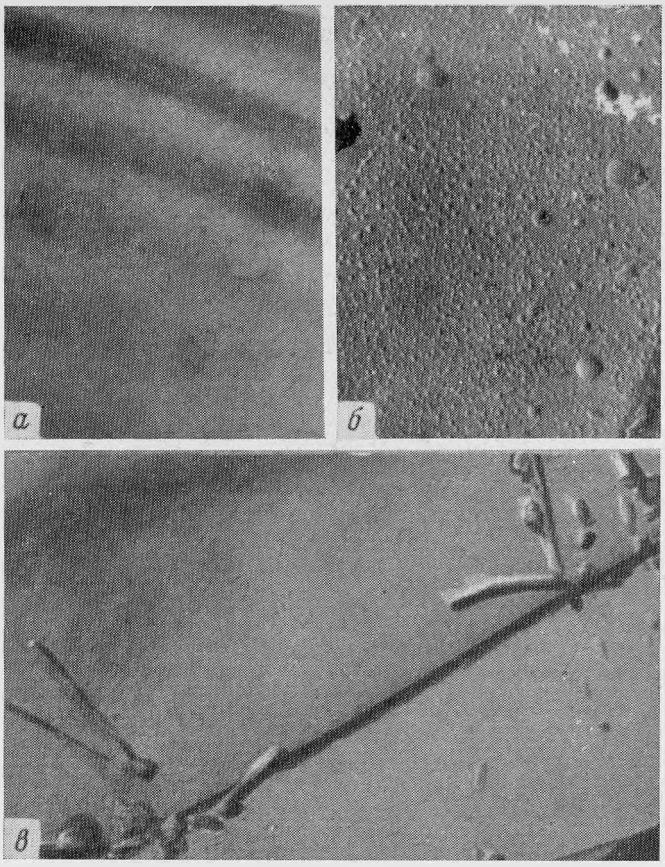


Рис. 4. Электронномикроскопические снимки поверхности скола кристалла ильменита (№ 1808-К). Угольная реплика

а — чистая поверхность скола с волнистым раковистым изломом; наиболее распространенный вид поверхности, увел. 7500; *б* — вкрапленность «шариков» (магнезиоферрит и герцинит), увел. 7500; *в* — призмы рутила (?), приуроченные к ступеням скола по спайности, увел. 15 000

В обр. 1808-К при пересчете анализа не было обнаружено избытка каких-либо неильменитовых компонентов. Однако при электронномикроскопическом изучении в некоторых его участках была замечена вкрапленность двух фаз, находящихся порознь и имеющих разную форму на поверхностях скола ильменита-матрицы. Одна фаза изометричная, шаровидная (рис. 4, *б*) соответствует скорее всего субмикроскопическим выделениям железистой шпинели типа магнезиоферрита (см., например, Гайдукова, Чернышева, 1970; Prins, 1972), а другая — призматическая, с продольными ребрами (рис. 4, *в*), может быть рутилом.

Литература

Альмухамедов А. И. Состав и условия кристаллизации железо-титановых окисных минералов из дифференцированных траппов Сибирской платформы.— Записки Всес. мин. общ-ва, 1968, ч. 97, вып. 4.

Багдасаров Ю. А., Галимов Э. М., Прохоров В. С. Об изотопном составе углерода анкеритовых карбонатитов и источнике вещества карбонатитов, формировавшихся в осадочных породах.— Докл. АН СССР, 1969, 188, № 6.

Бершов Л. В. Об изоморфизме титана в природных минералах.— Изв. АН СССР, серия геол., 1970, № 2.

Бородин Л. С., Золотарев Б. П., Сердобова Л. И. Особенности химического состава и распределение титаномагнетита в комплексных массивах ультрабазитов, щелочных пород и карбонатитов.— Изв. АН СССР, серия геол., 1966, № 5.

Гайдукова В. С., Чернышева Л. В. Новые данные о структурах распада в магнетитах Ковдорского месторождения.— Докл. АН СССР, 1970, **195**, № 3.
Гернгардт Н. З. Лейкоксен в песчаниках — коллекторах нефтяных месторождений Южного Тимана.— Геология и разведка, 1962, № 6.
Еремин Н. И., Сергеева Н. Е. Микрорентгеноспектральное и электронно-микроскопическое изучение фазовой неоднородности пикроильменитов.— Вестник Москов. унив., 1969, № 6.
Коробова Н. И. Ильменитсодержащие метаморфические сланцы Таймыра.— Докл. АН СССР, 1965, **162**, № 1.
Кочетков О. С. Акцессорные минералы в древних толщах Тимана и Канина. Л., «Наука», 1967.
Лабунцов А. Н., Искюль Е. В. Титаномагнетит и ильменит.— В кн. «Минералы Хибинских и Ловозерских тундр». М.— Л., Изд-во АН СССР, 1937.
Пожарицкая Л. К., Развозжаева Э. А. О содержании редких элементов в магнетитах и слюдах из карбонатитов Восточной Сибири.— В кн. «Особенности петрологии, минералогии и геохимии карбонатитов Восточной Сибири». М., «Наука», 1966.
Портнов А. М., Жаднова Т. П. Ильменитсодержащие метаморфические сланцы Патомского нагорья.— Изв. АН СССР, серия геол., 1969, № 2.
Семенов Е. И. Марганецсодержащие минералы — пирофанит, франклинит и вольфрамит в пегматитах Ловозерского массива.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1963, вып. 16.
Сердюченко Д. П. Магнетит и ильменит из габбро-норитов Украины.— Минер. сборник Львовск. ун-та, 1951, № 10.
Сердюченко Д. П. Минералы бора и титана в осадочно-метаморфических толщах.— Труды ГИН АН СССР, 1956, вып. 5.
Сердюченко Д. П., Молева В. А. Титаншпинели из дедоломитизированных кембрийских пород Южной Якутии.— Записки Всес. мин. общ-ва, 1958, ч. 87, вып. 6.
Сердюченко Д. П., Зотов И. А., Потемкин К. В. Редкие элементы в осадочно-метаморфических породах.— В сб. «Редкие элементы в осадочных и метаморфических породах». М., «Наука», 1964.
Сердюченко Д. П., Чайка В. М. Геохимическая история фосфора и бария при формировании карбонатитоподобных пород и древних кор выветривания Чадобецкого поднятия.— Докл. АН СССР, 1967, **177**, № 4.
Цветков А. И., Мясников В. С., Щепочкина Н. И., Матвеева П. А. О природе пластинчатых образований в титаномагнетите.— Изв. АН СССР, серия геол., 1965, № 2.
Чернышева Е. А., Гормашева Г. С. О титаномагнетитах из карбонатитов.— Геол. рудн. месторожд., 1969, № 3.
Buddington A. F., Lindsley D. H. Iron-titanium oxide minerals and synthetic equivalents.— Journ. Petrology, 1964, 5, No 2.
Cervelle B. Contribution a l'étude de la série ilménite — geikielite.— Bull. Bureau rech. géol. et minières, 1967, No 6.
Jacob J. Über das Auftreten von dreiwertigen Titan in Biotiten. — Schweizer. Miner. Petr. Mitt., 1937, Bd. 17.
Lovering J. F., Widdowson J. R. The petrological environment of magnesium ilmenites.— Earth. and Planet. Sci. Letters, 1968, **4**, No **4**.
Prins P. Composition of magnetite from carbonatites.— Lithos, 1972, 5, No 3.
Ramdohr P. Beobachtungen an Magnetit, Ilmenit, Eisenglanz und Überlegungen über das System $FeO—Fe_2O_3—TiO_2$.— Neues Jb. Min., 1926, 54.
Readman P. W., O'Reilly W. Oxidation processes in titanomagnetites.— Zeitschr. Geophys., 1971, **37**, No 3.
Siemiatkowski J. Automorficzne wrostki tytanonosnych magnetytow w piroksenach skal mazywu suwalskiego.— Kwart. geol., 1970, **14**, No 1.
Zeller C., Bolfa J. Sur le nature minéralogique des spinelles des laves de l'Etna (Sicile).— Bull. Soc. Lorraine sci., 1969, 8, No 2.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО МУЗЕЯ им. А. Е. ФЕРСМАНА

Вып. 22 1974

Ответственный редактор д-р геол.-мин. наук *Г. П. Барсанов*

Ю. П. СОЛОДОВА, А. Д. КОТОК, В. М. КУЛАКОВ,
Л. Т. ЛИТВИН, Л. Д. ПОДОЛЬСКИХ, М. И. САМОЙЛОВИЧ

ТИПОМОРФНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ОДНОЙ ИЗ РАЗНОВИДНОСТЕЙ КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА

В последние годы как в Советском Союзе, так и за рубежом появилось много работ, посвященных изучению различными методами внутренней морфологии и физических свойств алмаза. Это дало возможность выделить ряд разновидностей кристаллов и поликристаллических образований алмаза, которые отличаются друг от друга рядом типоморфных особенностей (Орлов, 1965 г.).

Среди якутских алмазов находится значительное количество специфических кубических кристаллов, которые были кратко описаны Ю. Л. Орловым как разновидность III. Нами были проведены детальные исследования (электронномикроскопические, оптические и др.) типичных кристаллов, соответствующих по своему характеру этой разновидности, и установлены некоторые новые типоморфные признаки, отличающие их от других кристаллов и подтверждающие справедливость выделения их в самостоятельную разновидность.

Алмазы этой разновидности полупрозрачные, светло-серые, серые либо непрозрачные темно-серые, что связано с наличием большого количества включений, приуроченных к внешней зоне кристалла.

Наиболее часто наблюдается кубическая форма их роста (рис. 1, *а*). Иногда на кристаллах кубического габитуса развиваются различного размера грани (110) и (111) (рис. 1, *б*) с характерными скульптурами: на гранях октаэдра — обратно параллельные тригональные углубления (рис. 2, *а*), на гранях ромбододекаэдра параллельная штриховка (рис. 2, *б*). Кристаллы кубического габитуса данной разновидности редко обладают правильной формой и никогда не имеют плоских граней и острых ребер: очень часто на гранях имеются уступы, вместо ребер нередко наблюдаются неровные комбинационные поверхности. Грани (100) всегда покрыты четырехугольными углублениями — фигурами травления, образующими сложный узор (рис. 2, *в*). При электронномикроскопическом исследовании при больших увеличениях хорошо видны детали их строения (рис. 3).

Часто кристаллы этой разновидности образуют двойники прорастания. Двойникование нередко имеет сложный характер: наблюдаются циклические двойники, состоящие из 3—5 индивидуумов. На алмазах данной разновидности одинаково часто можно наблюдать как полное, так и частичное прорастание. Весьма характерны для алмазов III разновидности параллельные сростки нескольких кристаллов (по 100), образующих в целом сложные формы.

Для изучения внутреннего строения данных кристаллов и ряда их свойств из них были изготовлены плоскопараллельные пластины толщиной 1—2 *мм*, вырезанные по различным кристаллографическим направлениям.

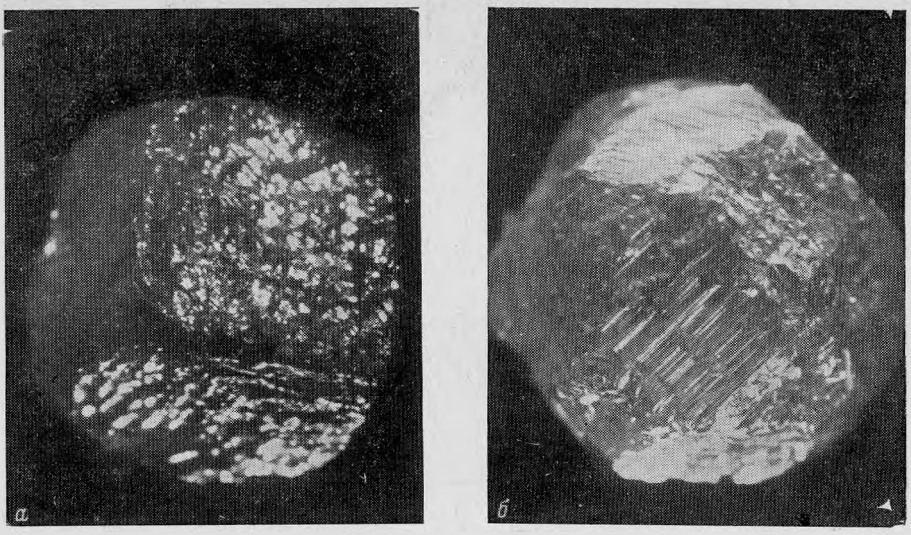


Рис. 1. Формы нахождения кристаллов алмаза III разновидности

а — кубического габитуса; *б* — комбинационной формы, с гранями куба октаэдра и ромбододекаэдра

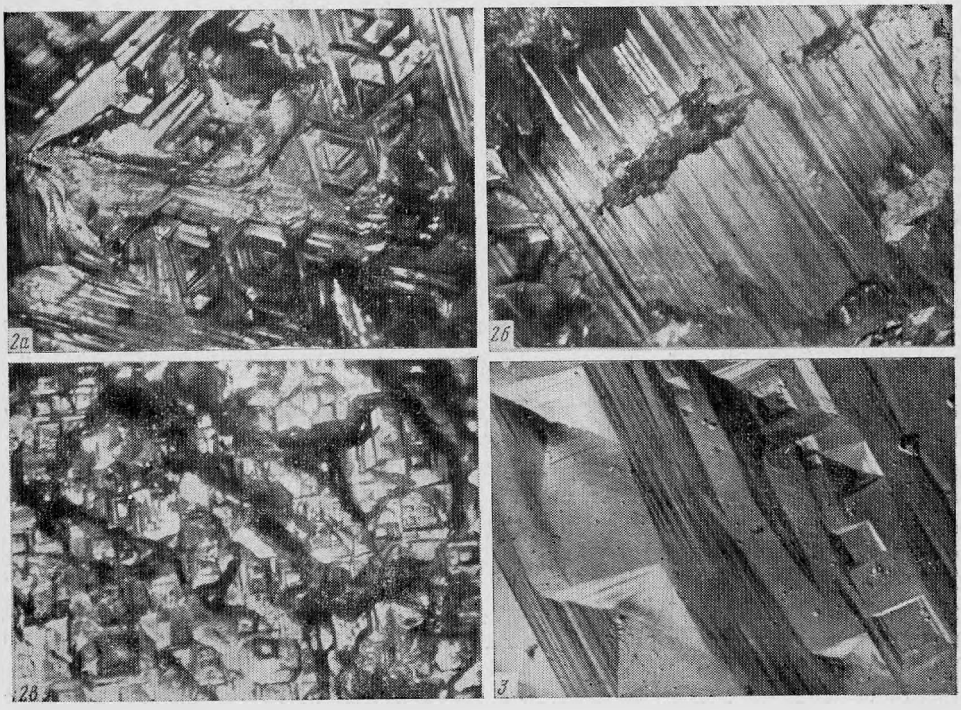


Рис. 2. Поверхность граней кристаллов алмаза

а — октаэдрическая грань (111), *б* — ромбододекаэдрическая грань (110), *в* — кубическая грань (100)

Рис. 3. Электронномикроскопический снимок поверхности кубической грани алмаза, увел. 16000

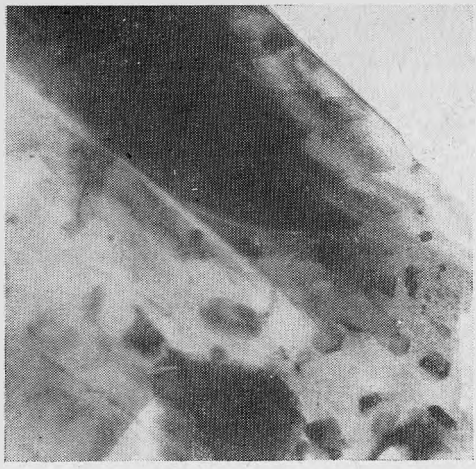


Рис. 4. Электронномикроскопический снимок алмаза III разновидности (на просвет), увел. 28 400

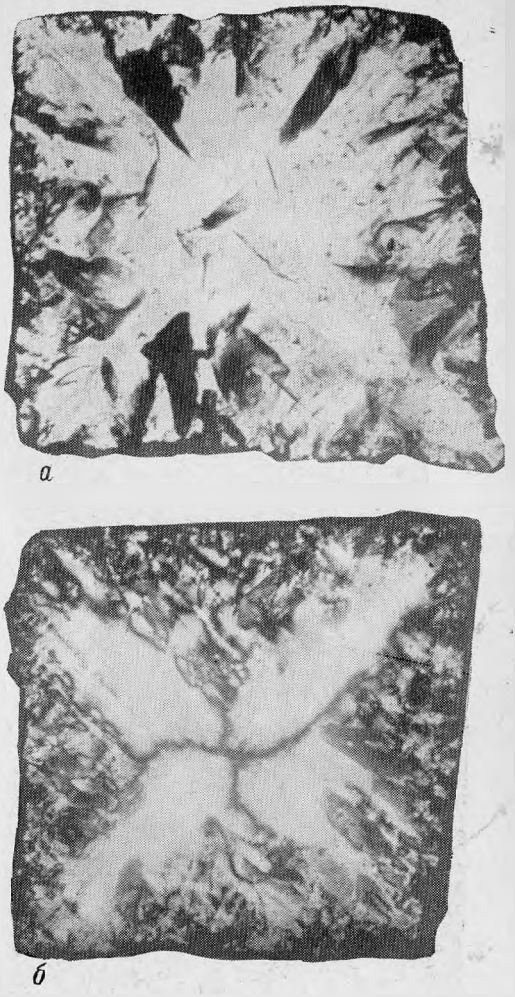


Рис. 5. Микрофотография разреза по (100) кубического кристалла алмаза III разновидности

а — при параллельных николях,
б — при скрещенных николях

При просмотре пластин под поляризационным микроскопом в проходящем неполяризованном свете наблюдается следующая картина. Внутренняя часть, занимающая практически весь объем кристалла, является бесцветной, прозрачной в тонких пластинах, в более толстых — полупрозрачной с сероватым оттенком. Очень мелкие включения черного цвета (графит?) наблюдаются только в виде рассеянных «взвешенных» частиц. Включения имеют правильную гексагональную форму, размер их 700—3000 Å, что иллюстрируется электронномикроскопическими снимками (рис. 4). Участки с включениями не образуют какой-либо четкой зоны типа оболочки. Об отсутствии оболочки говорят также снятые нами с пластинок алмазов данной разновидности рентгено-дифракционные топограммы. Очень часто в пластинах наблюдаются микротрещины, обычно ориентированные по (111), количество которых возрастает во внешней зоне кристаллов.

На всех пластинках, вырезанных параллельно (100), отчетливо вырисовывается светлая фигура в виде диагонального белого креста (рис. 5, *а*). В поляризованном свете эта фигура наблюдается еще более отчетливо (рис. 5, *б*), причем при повороте столика микроскопа положение и вид белого креста не изменяется. В остальных участках между балками креста в поляризованном свете наблюдается чередование черно-белых полос, меняющих свое положение при вращении пластины. В пластинах, вырезанных по (111), прозрачные участки образуют фигуру трехлучевой звезды. Такое внутреннее строение обусловливается историей развития формы кристалла и позволяет сделать предположение, что кристаллы этой разновидности

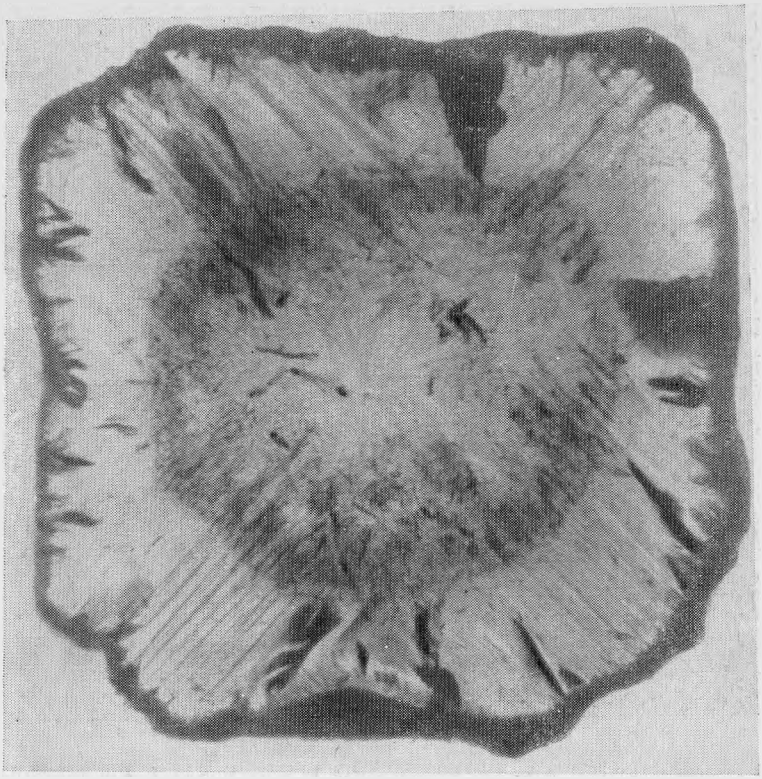


Рис. 6. Микрофотографии разреза по (100) кубического кристалла алмаза

начали свой рост как октаэдры, затем в результате изменения физико-химической обстановки увеличились скорости роста кубических граней по сравнению с октаэдрическими, что привело к разрастанию первых и выклиниванию последних. Следствием явилось образование кубических и кубооктаэдрических кристаллов.

Среди кристаллов описываемого вида встречаются образцы, которые, по нашему мнению, хорошо подтверждают это предположение. В этих кристаллах в центральной части наблюдаются зонки, обогащенные мелкодисперсным графитом, ориентированным строго по октаэдру и кубооктаэдру (рис. 6). Резкая смена физико-химической обстановки привела к совместному образованию графита и алмаза, вслед за этим происходил дальнейший рост кристалла. Строгая ориентировка графита по (100) и (111) зафиксировала один из моментов роста кубических кристаллов данной разновидности.

Все изученные кристаллы обнаруживают аномальное двупреломление (см. рис. 5, *б*, 7); в подавляющем случае оно сравнительно невелико (в поляризованном свете наблюдаются серо-черные цвета интерференции 1-го порядка). Лишь при наличии включений каких-либо минералов (кроме графита), либо значительных трещин наблюдаются интерференционные окраски более высоких порядков, приуроченные к этим дефектам. На фоне общей для всех кристаллов фигуры креста белого цвета очень часто в поляризованном свете наблюдается тонкий темный крест, распадающийся при повороте объекта на 45° на две темные балки.

В поляризованном свете в некоторых кристаллах в центральной части наблюдается зональное строение по октаэдру (см. рис. 7), которое проявляется в виде чередования светлых и темных полос, параллельных (111). Эта зональность по октаэдру также, по нашему мнению, может говорить в

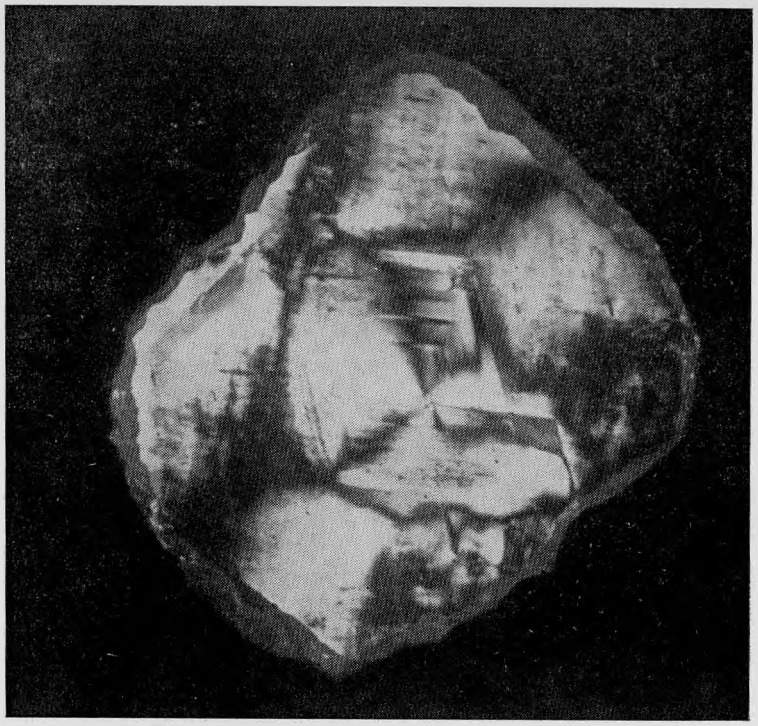


Рис. 7. Микрофотография разреза по (110) кубического кристалла алмаза. Николи скрещены

пользу того, что кристаллы данной разновидности начинают расти как октаэдры.

Изучение физических свойств алмаза также очень важно для выяснения истории его образования.

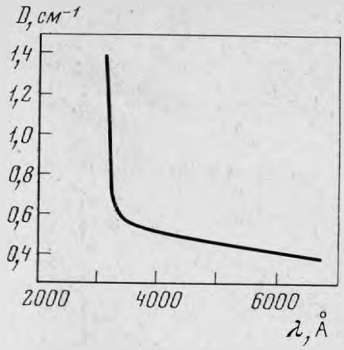
Одним из характерных свойств алмазов является их способность люминесцировать ультрафиолетовыми, рентгеновскими и гамма-лучами. При исследовании характера люминесценции алмазов описываемой разновидности было просмотрено около 1000 кристаллов. Люминесценция возбуждалась ультрафиолетовым светом $\lambda = 365$ *ммк* (осветитель ОИ-18 и светофильтр УФС-3). Исследовались образцы различного габитуса, цвета и размера (см. таблицу). Все изученные кристаллы данной разновидности можно разделить на две группы: 1 — нелюминесцирующие алмазы и 2 — люминесцирующие слабым желто-зеленым цветом. В первую группу входят кристаллы с повышенным количеством черных включений.

Спектры поглощения в инфракрасной области снимались на спектрографе UR-10W, в УФ-видимой области — на спектрофотометрах СФ-4А и СФ-8, спектры ЭПР — на электронном парамагнитном радиоспектрографе РЭ-1301.

В ультрафиолетовой области наблюдается поглощение с $\lambda = 3000—3100$ Å (рис. 8). Спектры поглощения алмазов данной разновидности соответствуют алмазам типа I, по классификации Кайзера и Бонда (Kaiser, Bond, 1959).

Изучение поглощения в инфракрасной области проводилось в интервале 400—2000 $см^{-1}$ (рис. 9).

Однофононная область ИК-поглощения представлена полосами поглощения 480, 1100, 1215, 1282 $см^{-1}$ системы А, которую связывают с содержанием азота (Kaiser, Bond, 1959; Rocco a. o., 1966; Lightowlers, Dean, 1964), возможно, в виде пары азотных атомов в соседних углеродных положениях



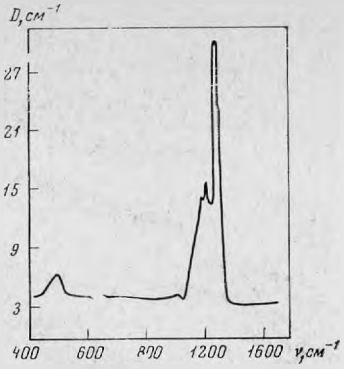


Рис. 8. Спектр оптического поглощения алмаза III разновидности

Рис. 9. Спектр ИК-поглощения алмаза III разновидности

(Лисойван, Соболев, 1969), и полосами 1010, 1175, 1330 $см^{-1}$ (системы B_1). Природа дефекта, связанного с данной системой, неоднократно дискутировалась (Kaiser, Bond, 1959; Соболев, Ленская, 1965, и др.). В 1970 г.

Фотолюминесценция алмазов III разновидности

Форма	Ситовой класс, мм	Количество изученных кристаллов в экземплярах	Фотолюминесценция			
			слабая желто-зеленая		не люминесцирует	
			экземпляров	%	экземпляров	%
Кубы	—6,7+4,7	50	37	75	13	25
	—4,7+3,3	100	66	66	34	34
	—3,3+2,8	150	129	86	21	14
	—2,4+2,0	200	108	54	92	46
	—1,6+1,2	100	28	28	72	72
	—1,0+0,8	25	25	100	—	—
	—0,7+0,5	10	—	—	10	100
	Итого	635	393	62	242	38
Кубоктаэдр и комбинационные кристаллы (типа октаэдр-ромбододекаэдр-куб)	—6,7+4,7	10	—	—	10	100
	—4,7+3,3	25	11	44	14	56
	Итого	35	11	31	24	69
Обломки, сростки и двойники прорастания	—6,7+4,7	50	35	71	15	29
	—4,7+3,3	25	3	14	22	86
	—3,3+2,8	25	12	50	13	50
	—2,4+2,0	125	84	67	41	33
	—1,6+1,2	100	49	49	51	51
	Итого	325	183	56	142	44
	Общий итог	995	587	59	408	41

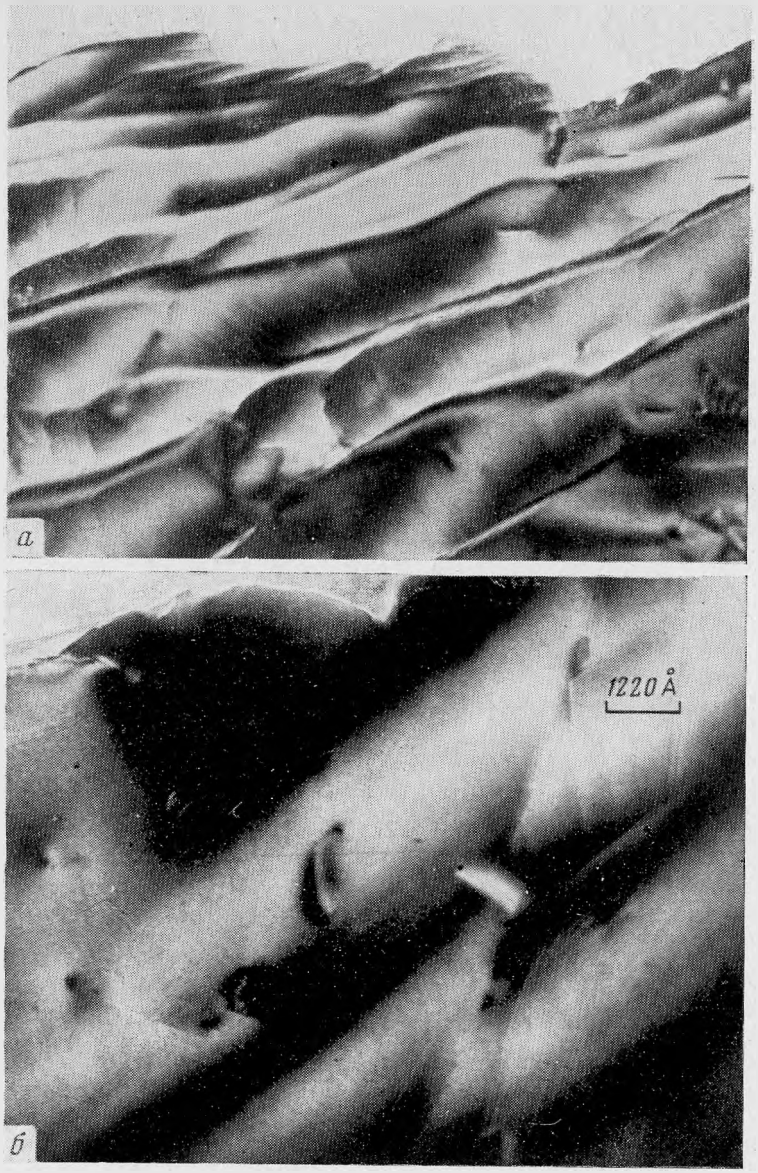


Рис. 10. Электронномикроскопический снимок алмазов III разновидности (проходящие электроны)

а — дислокационные диски. Увел. 66 000; *б* — дислокации, нормальные плоскости образца. Увел. 82 000

Е. В. Соболевым, В. Е. Ильиным и другими исследователями было указано на возможную связь системы B_1 с дислокационными петлями. Проведенные электронномикроскопические исследования алмазов данной разновидности не противоречат данному положению. На снимках (рис. 10), полученных на электронном микроскопе IEM-9A по методике, предложенной Эвансом и Фаалом (Evans, Phaal, 1962), можно наблюдать дислокационные диски. На отдельных участках можно отметить наличие дислокаций, нормальных к плоскости образца.

Судя по результатам электронномикроскопических исследований, в данных алмазах отсутствуют плейтелитсы азота, столь частые в алмазах.

Это подтверждается и спектрами поглощения в инфракрасной области, где отсутствуют полосы поглощения системы B_2, с основной полосой 1370 $см^{-1}$, которую связывают с наличием в алмазах пластинчатых выделений сегрегаций азотных атомов — плейтелитс (Соболев и др., 1968; Evans, Phaal, 1962).

Отсутствует в ИК-спектрах и полоса поглощения 1135 $см^{-1}$, связываемая с наличием парамагнитного азота (Owen, 1965; Smith a. o., 1959), что хорошо согласуется с исследованиями алмазов данной разновидности методом электронного парамагнитного резонанса. Измерение свыше 100 образцов на радиоспектрометре РЭ-1301 с частотой клистрона $\sim$ 9,3 *Гц* показало, что только в двух образцах было обнаружено очень незначительное количество парамагнитного азота ($\sim 10^{15}$ $ат/см^3$), а во всех остальных образцах парамагнитный азот не обнаружен.

Таким образом, в результате изучения поглощения алмазами данной разновидности в ИК-, УФ-видимой областях, подтвержденных ЭПР-измерениями и электронномикроскопическими исследованиями, описываемые алмазы можно отнести к Ia — типу физической классификации (Kaiser, Bond, 1959).

Информация, полученная при изучении морфологии и ряда физических свойств алмазов III разновидности, позволяет нам сделать ряд предположений по поводу условий образования данных кристаллов.

Строение кристаллов алмазов III разновидности, наличие включений графита в приповерхностных частях говорят о нестабильности условий, в которых росли данные алмазы.

Зарождение их происходило в форме октаэдра в условиях, аналогичных обычным кристаллам алмаза [разновидность I, по Ю. Л. Орлову (1965)], но затем произошло, вероятно, падение давления и температуры. Начинают развиваться преимущественно кубические грани. Это подтверждается работами по синтезу алмазов, которыми было установлено, что в условиях низких температур степень пересыщения увеличивается, возрастают скорости роста и растут главным образом кубические грани.

Скорость роста при этом должна быть довольно велика. В связи с чем образуется наряду с кубическими и кубооктаэдрическими кристаллами очень большое количество сростков их и двойников прорастания. При таком быстром росте примесь азота не может образовать в структуре алмаза плейтелитс и входит в алмаз в виде ассоциаций двух атомов.

Дальнейшее изменение физико-химической обстановки приводит к тому, что алмаз попадает в область, где он начинает подвергаться растворению, о чем свидетельствует постоянное наличие на гранях фигур травления. Эта область является, вероятно, близкой к области равновесия алмаз — графит. Происходит выпадение графита в поверхностных частях кристаллов.

Как видно из приведенного материала, кристаллы описываемой разновидности резко отличаются от других кристаллов алмаза. Типоморфными их признаками являются внутреннее строение, взаимоотношения алмаза с графитом, набор и преимущественное образование определенных дефектных центров примеси азота, характер которых определяется по всем признакам термодинамическими условиями кристаллизации. Все это дает основание сделать вывод о том, что кристаллы, обладающие всеми этими особенностями, с полным основанием могут выделяться в самостоятельную разновидность.

Литература

Лисойван В. И., Соболев Е. В. Деформация решетки природного алмаза примесным азотом.— Материалы Всесоюзного совещания по дефектам структур в полупроводниках. Ч. 1. Новосибирск, 1969.

Орлов Ю. Л. Разновидности кристаллов и поликристалических сростков алмазов.— Труды Минер. музея АН СССР, 1965, вып. 16.

Соболев Е. В., Ленская С. В., Лисойван В. И. О пластинчатых образованиях в структуре природных алмазов.— Журнал структ. химии, 1969, 9.
Соболев Е. В., Ленская С. В. О проявлении «газовых» примесей в спектрах природных алмазов. Геология и геофизика, 1965, № 2.
Evans T., Phaal C. Imperfection in type I and type II diamonds.— Proc. Roy. Soc., 1962, A270.
Kaiser W., Bond W. L. Nitrogen a major impurity in common type 1 diamonds.— Phys. Rev., 1959, **115**, No 4.
Lightowlers E. C., Dean P. J. Measurement of nitrogen concentrations in diamond by photon activation analisis and optical absorption.— Diamond Research, 1964.
Owen J. Paramagnetic resonance in diamond. In: «Physical properties of diamond». Claredon Press, Oxford, 1965.
Rocco G. G., Garson O. L., Carli J. P. Nondestructive determination of nitrogen in diamond by photoactivation.— Intern. J. Appl. Rad and Isotop, 1966, **17**.
Smith W. V., Sorokin P. P., Gelles J. R., Lascher G. J. Electron-spin resonance and the nitrogen donors in diamond.— Phys. Rev., 1959, **115**, N 6.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО МУЗЕЯ им. А. Е. ФЕРСМАНА

Вып. 23 1974

Ответственный редактор д-р геол.-мин. наук *Г. П. Барсанов*

М. Б. ЧИСТЯКОВА

МИНЕРАЛОГИЯ И ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ХРУСТАЛЕНОСНЫХ ПЕГМАТИТОВ КЕНТА
(Центральный Казахстан)

В последние годы внимание многих исследователей было привлечено к изучению камерных пегматитов Казахстана. Многие хрусталеносные пегматиты этого района характеризуются чрезвычайно разнообразной минерализацией и сложным процессом пегматитообразования. Некоторые из них достаточно полно описаны в литературе (Труфанов, 1969; Семенов и др., 1966; Кулаков, 1971, и др.). Среди прочих месторождений этого типа Кентское поле хрустале- и флюоритоносных пегматитов выделяется богатством минерального состава и некоторыми генетическими особенностями. В литературе имеются лишь отрывочные сведения о строении Кентского пегматитового поля, о процессе образования и вещественном составе пегматитовых тел (Лукашев, 1969; Захарченко, 1966; Лукашев, Абланов, 1971; Дмитриев, 1966; Мельников, 1965; Плескова, Балицкий, 1966; Плескова, $1969_{1,2}$, 1971; Чистякова, 1968; Чистякова, Казакова, 1968, 1969, и др.). Подробное описание месторождения отсутствует.

В настоящей статье делается попытка восполнить пробел в описании вещественного состава месторождения и некоторых генетических его особенностей.

Кентский интрузив сложен разновозрастными породами: диорит-гранодиоритами C_2; лейкократовыми гранитами C_3; аляскитовыми гранитами P (Коптев-Дворников, 1952, и др.). Пегматитовые тела связаны только с пермским интрузивным комплексом. В нем, в свою очередь, различаются: а) крупно- и среднезернистые породы главной интрузивной фазы; б) средне- и мелкозернистые, иногда порфировидные граниты дополнительной фазы внедрения, среди которых отмечается фация рибекитовых гранитов; в) фация неравномернозернистых гранитов, занимающих промежуточное положение между главной и дополнительной интрузивными фазами; г) дайки поздних гранитов двух этапов. С пермским интрузивным комплексом связаны пегматиты, грейзены, кварцевые и кварц-флюоритовые жилы.

Характерная черта Кентского пегматитового поля — чрезвычайно важная роль тектоники в процессе формирования пегматитовых тел. Именно положение некоторых пегматитов в тектонических зонах северо-западного и северо-восточного простираний, с которыми связано образование грейзенов и поздних гидротермальных жил, обусловило необычайную сложность процесса формирования пегматитовых тел и богатство их минерального состава (Захарченко и др., 1966; Чистякова, 1968). По положению относительно главных систем крутопадающих тектонических трещин пегматитовые тела Кентского месторождения делятся на две группы:

I г р у п п а — пегматитовые тела, находящиеся вдали от системы трещин северо-восточного и северо-западного простирания. В телах этой группы процесс становления пегматитов происходит в спокойных условиях относительно замкнутой системы.

II г р у п п а — пегматитовые тела, расположенные в пределах упомянутых тектонических зон и в узлах их пересечений. Пегматиты этой группы во время завершающего этапа их формирования были вскрыты тектоническими трещинами сначала северо-восточного и северо-западного простирания, служившими путями движения растворов, с которыми связано образование грейзеновых тел района, а затем снова трещинами северо-восточного простирания, по которым поднимались растворы, образовавшие кварц-флюоритовые жилы месторождения.

Кроме этих пегматитов на месторождении имеются тела, кристаллизовавшиеся долгое время в спокойных условиях, но в конце своего формирования подвергшиеся поздним тектоническим нарушениям северо-восточного простирания, с которым связано образование кварц-флюоритовых жил. Такие тела представляют собой промежуточную группу пегматитов и характеризуются общими чертами как с пегматитами I, так и II групп.

МИНЕРАЛОГИЯ ПЕГМАТИТОВ КЕНТСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Сложная многостадийная история образования большинства пегматитовых тел Кентского месторождения привела к появлению в них разнообразных минеральных комплексов. Вследствие этого, общий минеральный состав описываемых пегматитов очень богат.

В настоящее время в пегматитовых телах месторождения известны следующие минералы [список дается в соответствии с классификацией Г. П. Барсанова (1959)]:

Сульфиды

1. Галенит 2. Сфалерит 3. Пирит 4. Халькопирит

Окислы

5. Гематит 6. Анатаз 7. Пиролюзит 8. Рутил 9. Брукит 10. Кварц 11. α-тридимит 12. Опал 13. Вернадит 14. Магнетит 15. Ильменит 16. Ильменорутил 17. Колумбит 18. Мариньякит

Фториды

19. Флюорит 20. Флюоцерит

Силикаты

21. Фенакит 22. Циркон 23. Торит 24. Гадолинит 25. Торогуммит 26. Эпидот 27. Ортит 28. Бертрандит 29. Берилл 30. Баццит 31. Миларит 32. Эгирин 33. Карфолит 34. Рибекит 35. Галлуазит 36. Мусковит 37. Биотит 38. Гидрослюды 39. Хлорит 40. Астрофиллит 41. Микроклин 42. Альбит 43. Гентгельвин

Вольфраматы

44. Штольцит

Фосфаты

45. Монацит 46. Ксенотим 47. Чёрчит 48. Апатит 49. Смирновскит

Сульфаты

50. Гипс 51. Мирабилит

Карбонаты

52. Кальцит 53. Церуссит 54. Бисмутит 55. Малахит 56. Азурит 57. Бастнезит

Таблица 1

Распределение минералов по этапам и стадиям минералообразования в пегматитах различных групп и содержание их в грейзенах

Название минерала	Пегматиты					Пегматиты с наложенной минерализацией						Грейзены *
	I этап (магматический)	II этап (надкритических растворов)	III этап (гидротермальный) 1 стадия (высокотемпературная)	III этап (гидротермальный) 2 стадия (среднетемпературная)	III этап (гидротермальный) 3 стадия (низкотемпературная)	I этап (магматический)	II этап (надкритических растворов)	III этап (гидротермальный) 1 стадия (высокотемпературная)	III этап (гидротермальный) 2 стадия (среднетемпературная)	III этап (гидротермальный) 3 стадия (низкотемпературная)	Гипергенез	
Кварц	I	II (сотовый)	III (дымчатый, фиолетовый)	IV (дымчатый)	V (дымчатый, бесцветный)	I	II (сотовый)	III (дымчатый)	IV (дымчатый, бесцветный, цитрин)	V (белый)	тридимит опал	+
Микроклин	I	II				I	II			III		+
Альбит												+
Биотит												
Рибекит												
Эгирин												
Астрофиллит												
Ильменит												+
Колумбит												+
Циркон												+
Магнетит												+
Карфолит												+
Торит												+
Мариньякит								?				
Торогуммит								?				
Апатит												
Монацит												+
Ксенотим												+

*По наблюдениям О. Ф. Кроля (1966) и автора.

Таблица 1 (продолжение)

Название минерала	Пегматиты					Пегматиты с наложенной минерализацией						Грейзены *
			III этап (гидротермальный)					III этап (гидротермальный)			Гипергенез	
	I этап (магматический)	II этап (надкритических растворов)	1 стадия (высокотемпературная)	2 стадия (среднетемпературная)	3 стадия (низкотемпературная)	I этап (магматический)	II этап (надкритических растворов)	I стадия (высокотемпературная)	2 стадия (среднетемпературная)	3 стадия (низкотемпературная)		
Флюоцерит	— —	— —	— —	— —	— — —	— —	— —	— —	— —	— — —	— —	
Висмутин								—				+
Халькопирит	— — —	— —	— — —	— — —	— —	— — —	— —	— — — ?	— — —	— —	— —	
Пирит								? —				
Флюорит	— — —	— —	— —	— —	— — —	— —	— —	— —			—	+
Фенакит										—		+
Берилл	— —	— — —	— — —	— — —	— —	— — —	— — —	— — —	— —	— — —	— —	
Миларит									—			
Ортит	— — —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— — —	— —	
Эпидот									—			
Мусковит	— —	— — —	— — —	— — —	— — —	— —	— — —	— — —	— — —	— —	— —	+
Хлорит					—				— —			+
Галенит	— — —	— —	— — —	— —	— — —	— —	— —	— —	—	— — —	—	+
Кальцит				—								+
Баццит	— —	— — —	— —	— — —	— —	— —	— —	— — —	— — —	—	— — —	Тортвейтит
Рутил										—		+
Ильменорутил	— — —	— —	— — —	— —	— —	— —	— —	— — —	— — ?	— —	— —	
Бертрандит										—		+

Таблица 1 (окончание)

Название минерала	Пегматиты					Пегматиты с наложенной минерализацией						Грейзены *
			III этап (гидротермальный)					III этап (гидротермальный)			Гипергенез	
	I этап (магматический)	II этап (надкритических растворов)	1 стадия (высокотемпературная)	2 стадия (среднетемпературная)	3 стадия (низкотемпературная)	I этап (магматический)	II этап (надкритических растворов)	1 стадия (высокотемпературная)	2 стадия (среднетемпературная)	3 стадия (низкотемпературная)		
Галлуазит	— —	— — —	— —	— — —	— —	— —	— —	— — —	— —	— — —	— —	+
Гентгельвин										—		+
Гематит	— — —	— —	— —	— —	— — —	— —	— —	— — —	— — —	— — —	— —	+
Сфалерит										—		+
Брукит	— —	— — —	— — —	— — —	— —	— — —	— — —	— —	— — —	— — —	— —	+
Анатаз										—		+
Гадолинит (?)	— — —	— —	— —	— —	— — —	— —	— —	— —	— —	— — — —	— —	
Чёрчит										—		
Бастнезит	— —	— — —	— — —	— — —	— —	— —	— —	— — —	— — —	— — —	— —	
Бисмутит											—	
Азурит	— — —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— — —	? —	
Малахит											?	
Штольцит	— —	— — —	— —	— — —	— —	— —	— —	— — —	— —	— —	— —	
Церуссит											—	
Пиролюзит	— —	— —	— — —	— —	— —	— — —	— —	— —	— — —	— —	— —	+
Вернадит (?)											—	
Гипс	— —	— — —	— —	— — —	— —	— —	— —	— — —	— —	— —	— —	
Мирабиллит	—										—	

Кварц II генерации слагает главную массу кварца пегматоидной зоны, кварцевое ядро и корневые части кристаллов кварца из хрусталеносных полостей.

Эта генерация во многих случаях представлена сотовым кварцем. Температура гомогенизации газово-жидких включений в нем 600—550° С. Фазовый состав первичных включений — газовый, существенно-газовый и существенно жидкий (Балицкий и др., 1966; Захарченко и др., 1966).

Цвет кварца II серый, светло-дымчатый. В некоторых пегматитах первой группы присутствует кварц II необычной для высокотемпературных кварцев розовато-фиолетовой окраски. Благодаря большому количеству газово-жидких включений кварц этой генерации непрозрачен или полупрозрачен. Кварц II, образовавшийся в хрусталеносных полостях, обладает характерной сотовой трещиноватостью, являющейся свидетельством перехода его через точку инверсии.

Кварц III, IV, V слагает кристаллы в хрусталеносных полостях. Размер и габитус кристаллов, образованных этими генерациями кварца, очень различны. В большинстве пегматитовых тел преобладают кристаллы призматического габитуса, реже встречаются короткопризматические. Часть полостей заполнена кристаллами обелисковидного габитуса.

Кристаллы кварца из полостей имеют сложное зональное строение. Зоны хорошо различаются по окраске и комплексу включенных в них минералов, на основании чего и были выделены III, IV и V генерации кварца.

Кварц III слагает следующую за сотовой зону в кристаллах из полостей. В телах, где сотовый кварц в ядрах кристаллов отсутствует, образование последних начинается с третьей генерации минерала. Мощность зоны кварца III в кристаллах из некоторых пегматитов достигает нескольких десятков сантиметров.

Во всех пегматитовых телах кварц III окрашен в тот же цвет, что и кварц II, меняется лишь интенсивность окраски. Для него характерны различные (преимущественно темные) оттенки дымчагото цвета. Реже встречается розово-фиолетовая, аметистовая окраска.

Кварц III лишен сотовой и сотовидной трещиноватости и содержит очень небольшое количество газово-жидких включений, в связи с чем светлоокрашенные разности его прозрачны. Лишь отдельные участки кварца III сдвойникованы. Наиболее часто наблюдаются дофинейские двойники, реже — бразильские.

В период образования кварца III краевые зоны пегматитов подвергаются интенсивному замещению. В то время как в хрусталеносных полостях происходило растворение стенок и переотложение вещества с образованием крупных кристаллов дымчатого кварца, в графической и пегматоидной зонах также шел процесс перекристаллизации и окварцевания с образованием сегрегационных структур и метасоматических кристаллов кварца, развивающегося по полевому шпату и принадлежащего к III генерации этого минерала. Они представляют собой сложные образования, состоящие из чередующихся зон дымчатого кварца и кварц-полевошпатового агрегата. Кристаллы эти направлены вершинами внутрь пегматитовых тел. Такого рода образования нередко встречаются в хрусталеносных пегматитах и были описаны ранее (Захарченко, Соколов, 1964; Дмитриев, 1958).

Фазовый состав включений в этих выделениях кварца очень разнообразен — от газового до существенно жидкого (многофазового). Температура гомогенизации их колеблется в очень широких пределах — от 600° С для газовых до 300° С для первичных жидких включений (Захарченко и др., 1966).

Кварц III из многих пегматитовых тел содержит большое количество твердых включений. На основе классификации В. А. Мокиевского и Ян-Фан-Цзюня (1961) они разделены на 3 группы: 1) первичные (протогенетические), 2) одновременные (сингенетические), 3) вторичные (эпигенетические).

В качестве протогенетических включений кварц III на границе с кварцем II содержит мелкие зерна микроклина, располагающегося в виде присыпки на гранях кварца, обращенных кверху. Протогенетическими включениями являются, по-видимому, и редко встречающиеся включения астрофиллита, который наблюдается в корневых частях кристаллов, лишенных сотовой зоны. В пегматитах первой группы в кварце III наблюдались также мелкие кристаллы магнетита и ильменита. Всесторонняя правильная кристаллографическая огранка говорит о том, что формирование их закончилось до начала консервации.

В пегматитах второй группы наиболее часто встречающимися включениями в кварце III являются флюорит, ильменит, реже встречаются полевой шпат, биотит, монацит, ксенотим и висмутин (бисмутит). На границе кварца III и следующего за ним кварца IV появляется фенакит I, основания кристаллов которого врастают в кварц III, а верхняя часть заключена в следующую зону кварца IV. Все перечисленные минералы являются сингенетическими включениями в кварце III и отделены от него индукционными поверхностями.

Изучение газово-жидких включений в кварце III показало, что кристаллизация его происходила из высокотемпературных (520—285° С) растворов, содержащих большое количество летучих компонентов (Мельников, 1965; Захарченко и др., 1966; Балицкий и др., 1966).

К в а р ц IV слагает следующую зону в кристаллах. Мощность этой зоны меньше, чем сложенной кварцем III, но в некоторых случаях она также измеряется десятками сантиметров (в пегматитах I группы). В телах первой группы кварц IV окрашен в дымчатый цвет и часто не отличим от кварца III. В пегматитах II группы кварц IV в начальный период образования во многих случаях имеет светлодымчатую окраску, в последующее же время образуется бесцветный кварц или, реже, цитрин. Часто сдвойникован по дофинейскому и бразильскому законам.

Кварц IV, так же как и предыдущие генерации, содержит твердые включения. Кварц из пегматитов первой группы содержит их очень мало. Здесь обнаружены ничтожные количества галенита и хлорита. В некоторых телах наблюдаются крупные (до 15—20 *см*) псевдоморфозы гидроокислов железа и марганца по карбонату, заключенные в периферической части темнодымчатой зоны кварца. По отношению к кварцу IV первичный карбонат был, очевидно, сингенетическим включением. Кварц IV из пегматитов второй группы несет значительное количество включений различных минералов (рис. 1).

В основании зоны кварца IV включены внешние части кристаллов фенакита I, являющегося протогенетическими включениями по отношению к описываемому кварцу. В качестве сингенетических включений наблюдаются берилл, ортит, галенит, бацдит. Мусковит и хлорит в различных участках зоны кварца IV и в различных кристаллах оказываются то прото-, то сингенетическими включениями. Кроме перечисленных минералов, кварц IV содержит сингенетические включения изумрудно-зеленого, голубого и бесцветного флюорита. Обычно кварц и указанный флюорит имеют индукционный характер раздела, свидетельствующий об одновременном их образовании.

Благодаря тектоническим нарушениям, происшедшим между образованием кварца IV и кварца V, ранние генерации кварца бывают разбиты трещинами, которые впоследствии залечены кварцем пятой генерации и одновременными с ним и более поздними минералами. Поэтому в некоторых случаях в кварце IV содержатся эпигенетические включения. Для кварца из пегматитов промежуточной группы это флюорит, окислы железа и марганца, глинистые минералы. Для кварца из пегматитов второй группы — флюорит, фенакит II, бертрандит, гентгельвин, гематит и др.

Кварц IV содержит также газово-жидкие включения. Температура гомогенизации их, по Мельникову (1965) 278—177° С. Близкие значения

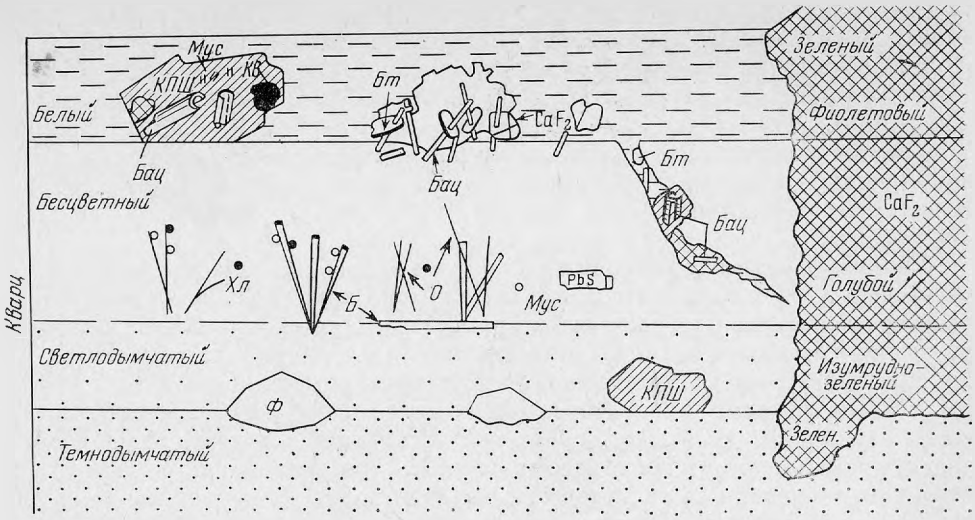


Рис. 1. Схема распределения включений минералов в зонах роста кварца IV—V (разных оттенков) из пегматита II группы

Б — берилл, *Бац* — баццит, *Бт* — бертрандит, PbS — галенит, *КПШ* — калиевый полевой шпат, *Мус* — мусковит, *О* — ортит, *Ф* — фенакит, CaF_2 — флюорит, *Хл* — хлорит

получены Балицким 260—200° С. Несколько более высокая температура гомогенизации в кварце IV измерена А. И. Захарченко с соавторами (1966) — 350—300° С.

Парагенетическая ассоциация минералов, образующихся одновременно с кварцем IV, и данные термометрии позволяют считать, что кристаллизация в этот период происходила из среднетемпературных гидротермальных растворов.

К в а р ц V слагает периферическую зону кристаллов. В пегматитах I группы, расположенных в тектонически спокойных участках месторождения, кварц V представлен прозрачными светлоокрашенными разностями и, как правило, не содержит минеральных включений. В пегматитах II группы, находящихся в тектонических зонах северо-восточного простирания, т. е. там, где проявилась поздняя гидротермальная деятельность, приведшая к образованию кварц-флюоритовых жил месторождения, кварц V мутен, непрозрачен и часто нарастает на более ранние зоны в виде гребенчатых агрегатов. Кварц V в этих случаях содержит большое количество сингенетических включений флюорита и в меньшем количестве — фенаки-

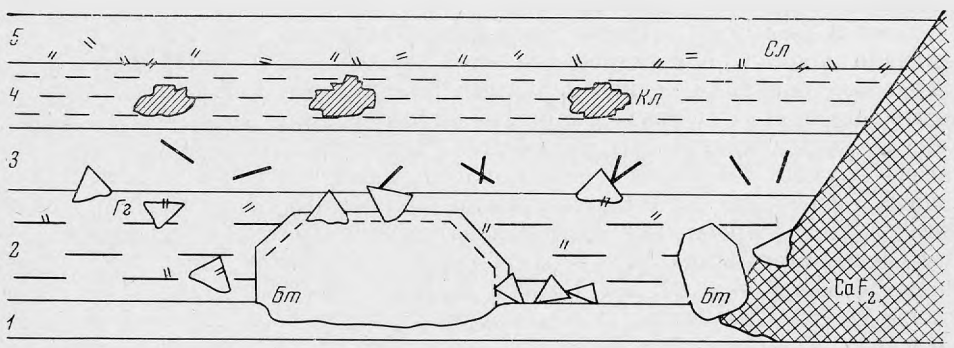


Рис. 2. Схема распределения включений минералов в кварце V из пегматитов II группы

Бт — бертрандит, *Г* — гематит, *Гг* — гентгельвин, *Кл* — клейофан, *Сл* — слюда, CaF_2 — флюорит; *1—5* — прослои горного хрусталя и белого мутного кварца

та II, бертрандита, гентгельвина, гематита, мусковита и других (сингенетические включения и включения смешанного типа; рис. 2).

Газово-жидкие включения в кварце V гомогенизируются при температуре 155—97° С (Мельников, 1965). Несколько более высокие значения — 250—100° С приводятся В. С. Балицким, а также и А. И. Захарченко.

Следует отметить, что аналогичная температура гомогенизации существенно жидких включений получена для кварца из поздних кварц-флюоритовых гидротермальных жил района — 250—80° С (Захарченко и др., 1966).

Кварцы различных генераций из одного и того же тела почти не отличаются по набору элементов-примесей. Обычно лишь последние генерации оказываются более обогащенными примесями. При сравнении же кварцев из различных групп пегматитов оказывается, что кварцы из пегматитов II группы примесями значительно богаче, чем кварцы из пегматитов I группы. В них, помимо элементов, общих для обеих групп, присутствуют Be, As, Sb, Sn, W, V, Ag, Zr, Mg, отсутствующие или лишь редко встречающиеся в кварце из пегматитов I группы. Это связано, по-видимому, с влиянием наложенных гидротермальных растворов на пегматиты II группы и с привносом ими в хрусталеносные полости большого количества элементов, не характерных для пегматитов I группы.

Изложенный материал можно суммировать в следующих положениях.

1. На месторождении присутствует кварц пяти генераций, отличающихся временем образования, формой выделения, окраской и ассоциацией сопутствующих минералов.

2. В связи с различными условиями кристаллизации кварц из хрусталеносных полостей пегматитов I и II групп заметно отличается. Кварц из пегматитов II группы образует кристаллы меньших размеров, обладает большим числом зон, чаще сдвойникован, более насыщен элементами-примесями и содержит большое количество минеральных и газово-жидких включений.

3. На основании изучения кварца — форм его образования, разделения на генерации, выделения парагенетических комплексов ассоциирующих с ним минералов и термометрии — на месторождении выделяются три этапа в формировании пегматитовых тел: магматический, кристаллизации из надкритических растворов и гидротермальный. Изучение зональных кристаллов кварца из хрусталеносных полостей позволяет разделить гидротермальный этап на три стадии: высоко-, средне- и низкотемпературную.

На месторождении известны и другие модификации кремнезема, в небольших количествах встречающиеся в хрусталеносных полостях и образующиеся в процессе гипергенеза.

α-тридимит встречается на месторождении редко в телах с интенсивно проявленной гидротермальной переработкой. Наблюдается в ассоциации с поздними редкоземельными минералами, а также с гипергенным флюоритом IV. Образует плотные фарфоровидные массы белого цвета.

Опал в значительных количествах встречен только в некоторых телах II группы. Образует корки колломорфного строения на кристаллах кварца и флюорита. Срастается с микроскопическими выделениями флюорита IV. Под микроскопом обнаруживает концентрически зональное строение. Спектральным анализом в смеси опала с флюоритом определено содержание Si, Ca, F — n^{+} %; Mn, Cu, Na, Mg, Al — десятые доли %; Sr, Fe — сотые; Ti, Y — тысячные. В ассоциации с опалом был встречен минерал, образующийся, вероятно, последним из всех минералов, известных на месторождении.

Полевые шпаты. Они представляют собой главные минералы всех зон пегматитовых тел, исключая кварцевые ядра и хрусталеносные полости. Как показало изучение полевых шпатов, на месторождении присутствуют

главным образом калиевые полевые шпаты и в меньшей степени — натриевые.

Калиевые полевые шпаты распространены на месторождении чрезвычайно широко. Изучение их распределения в пермском интрузиве Кентского массива показало, что лишь в небольшой части интрузива калиевый полевой шпат представлен ортоклазом; в главной части массива и в пределах пегматитового поля он образован в основном микроклином.

Полевые шпаты в различных пегматитовых телах соответствуют полевым шпатам вмещающих их гранитов. При этом бо́льшая часть хрусталеносных пегматитов залегает в микроклиновых гранитах. Нехрусталеносные пегматиты содержат ортоклаз и залегают в ортоклазовых гранитах (Безмен и др., 1967).

При изучении калиевого полевого шпата хрусталеносных пегматитов нами выделено три генерации этого минерала:

Микроклин I генерации слагает периферические зоны пегматитовых тел — мелкозернистую и графическую. Представлен он мелкими выделениями розовато-серого и розовато-желтого цвета.

Под микроскопом I генерация микроклина имеет решетчатое строение. Все изученные образцы содержат пертитовые вростки. Пертиты представлены альбитом и имеют форму полос, лент. В редких случаях в микроклине I наблюдаются пятнистые и клочьевидные пертиты.

Иногда наблюдается замещение микроклина I флюоритом и кварцем. Флюорит совместно с мелкочешуйчатой поздней слюдкой развит также по трещинам, секущим микроклин.

Микроклин II слагает пегматоидную и полевошпатовую зону и образует друзы на стенках хрусталеносных полостей. Наблюдается в виде выделений неправильной формы, а в полостях — в виде идеально ограненных кристаллов. Цвет минерала розовато-серый, розовато-желтый, коричневый. Коричневый полевой шпат появляется в некоторых телах лишь вблизи хрусталеносных полостей. Наряду с коричневой окраской полевой шпат здесь приобретает скорлуповатую структуру. Скорлуповатый микроклин на стенках полостей образует друзы мелких неполно ограненных кристаллов.

Под микроскопом II генерация калиевого полевого шпата имеет решетчатое строение. Пертитовые вростки такие, как в микроклине I. Процессы замещения в микроклине II аналогичны вышеописанным, но замещение кварцем здесь выражено менее, а замещение флюоритом — более интенсивно, чем в микроклине I.

Микроклин II в виде хорошо ограненных кристаллов присутствует только в полостях пегматитов I группы. В пегматитах II группы интенсивное воздействие богатых фтором растворов приводит к полному исчезновению не только микроклина, но и более позднего альбита.

Калиевый полевой шпат III генерации (адуляр) образует мелкие скопления прозрачных или полупрозрачных кристаллов, с трудом различимых невооруженным глазом. Образуется при перекристаллизации микроклина I и II, а также развивается в виде вторичного продукта по некоторым минералам (миларит).

Содержание щелочей в микроклине из различных тел приведено в табл. 2. В изученных микроклинах I и II оно очень сходно. Только один образец микроклина II содержит повышенное по сравнению с остальными количество Rb_2O_3. Этот образец был взят из блока микроклина, сложенного скорлуповатой темно-коричневой разностью этого минерала, вблизи хрусталеносной полости и, вероятно, подвергся сильному воздействию поздних гидротермальных растворов.

По данным спектральных анализов, количества примесей увеличивается при переходе от микроклина I к микроклину II и от микроклина из пегматитов I группы к микроклинам пегматитов II группы.

Таблица 2

Содержание щелочей в микроклинах, вес. %

Окислы	Пегматиты I группы			Пегматиты II группы	
	Микроклин Iа	Микроклин Iб	Микроклин II	Микроклин I	Микроклин II
K_2O	7,55	11,57	10,06	9,24	9,34
Na_2O	5,78	3,06	3,79	4,63	4,70
Li_2O	0,0025	<0,0013	0,0031	<0,0005	0,0008
Rb_2O	0,0719	0,0872	0,216	0,0648	0,0705
Cs_2O	<0,0005	0,0021	0,0010	<0,0006	0,0005

Аналитик С. И. Гундиенкова.

Альбит присутствует во всех изученных пегматитах. Однако, по сравнению с классическими месторождениями миароловых пегматитов, на Кенте он присутствует в небольших количествах. В пегматитах месторождения следы альбитизации сохранились лишь во внешних зонах. В хрусталеносных полостях он не обнаружен. Процесс альбитизации на месторождении проявлен не очень интенсивно и, кроме того, более поздняя деятельность гидротермальных растворов, насыщенных фтором, могла привести к исчезновению выделений альбита в полостях.

На месторождении известно две генерации альбита. Альбит I — магматический, содержится в виде пертитовых вростков в микроклине. Альбит пертитов присутствует как в виде несдвойникованных выделений, так и в виде полисинтетических двойников. Характер расположения и двойникования альбита позволяет отнести описываемые пертиты к пертитам распада. В редких случаях наблюдаются пертитовые вростки клочьевидной формы, характеризующиеся неровной границей и пересекающие различные зерна микроклина, что говорит о метасоматическом развитии их. Методом симметричного погасания определен состав альбита № 4—5

Альбит II развивается, в основном, по микроклину. Наблюдается он в виде ветвящихся прожилков в микроклине. Иногда образует сплошные выделения неправильной формы. В некоторых телах слагает мощные (до 1—1,5 *м*) зоны зернистой текстуры в краевых частях пегматитов. Методом симметричного погасания определено, что альбит II представлен наиболее кислой разностью этого минерала (угол погасания 16—17°). Кристаллизация альбита II сопровождается образованием ряда акцессорных минералов — ильменита, колумбита, циркона и др.

Как видно из табл. 3, альбиты из тел различных групп пегматитов весьма сходны между собой по составу щелочей.

Таблица 3

Содержание щелочей в альбитах II, вес. %

Окислы	Пегматиты I группы		Пегматиты II группы	
	альбит, развитый по микроклину	кристалл в полости	альбит, развитый по микроклину	альбит сахаровидный
K_2O	0,55	0,32	0,29	0,25
Na_2O	10,50	10,34	10,31	9,92
Li_2O	0,0005	0,0019	<0,0004	0,0016
Rb_2O	0,0054	0,0025	0,0020	0,0008
Cs_2O	<0,0003	<0,0007	<0,0001	<0,0003

Аналитик С. И. Гундиенкова.

Полевые шпаты в описываемых пегматитах, в основном, свежие. Однако в некоторых телах (особенно в пегматитах II группы) они подвергались процессам гидротермального изменения. Среди продуктов замещения микроклина, как уже упоминалось, обнаружены кварц, слюды, флюорит, некоторые бериллиевые минералы (описание их приводится в соответствующих разделах работы), а также карфолит, данные по изучению которого приводятся ниже.

К а р ф о л и т наблюдается (Чистякова и др., 1970) в виде волосовидных кристаллов, скопления которых образуют сплошную плотную массу. Цвет белый, реже желтоватый, зеленый. Блеск шелковистый. Расчет химического анализа дает близкую к стехиометрической формулу: $(Mn_{0,75}Fe_{0,13}Ca_{0,04}Mg_{0,03})_{0,95}Al_{2,06}[Si_{1,99}O_6]$ $(OH)_4$. Под микроскопом прозрачен, бесцветен *Ng* 1,594; *Nm* 1,590, *Np* 1,575. Погасание прямое. Удлинение положительное. Совместно с альбитом карфолит образуется по микроклину ранних зон пегматитовых тел. В грейзеновых проявлениях он находится в ассоциации с монацитом и флюоритом.

Слюды. Пегматиты Кента характеризуются относительно небольшим и неравномерным развитием слюд. Даже периферические зоны пегматитов содержат небольшие количества их, в поздних же зонах большинства тел слюды представляют собой акцессорный минерал. В целом количество ранних слюд несколько больше в пегматитах I группы, поздние слюды больше развиты в пегматитах II группы.

Б и о т и т — наиболее распространенная на месторождении слюда. К настоящему времени он сохранился преимущественно в пегматитах I группы. Образуется в виде пластин различных размеров совместно с полевыми шпатами краевых зон пегматитов. В больших количествах обнаружен только во внешней части блоковой (полевошпатовой) зоны нескольких пегматитов I группы, где образует крупные (до 30 *см*) лейсты. В очень незначительных количествах наблюдался в виде включений в темно-дымчатом кварце III в ассоциации с ильменитом, что говорит об образовании его в течение очень длительного времени — вплоть до гидротермального этапа минералообразования.

Цвет биотита — темно-коричневый. Неизмененный биотит встречается сравнительно редко, обычно он в значительной степени замещен поздними светлыми слюдами.

Как видно из табл. 4, биотит с разных участков месторождения содержит повышенное количество Li_2O и Rb_2O.

Таблица 4

Содержание щелочей в биотитах Кента

Окислы	Пегматиты первой группы		
	1	2	3
K_2O	8,85	9,31	9,29
Na_2O	0,50	0,21	0,69
Li_2O	1,311	1,259	1,058
Rb_2O	0,296	0,367	0,242
Cs_2O	0,0017	0,0219	0,0014

Аналитик С. И. Гундиенкова.

М у с к о в и т распространен на месторождении очень слабо. Начало образования его, вероятно, приурочено к высокотемпературной гидротермальной стадии, однако к настоящему времени он не сохранился. Наи-

более ранние скопления его обнаружены в виде включений в кварце IV в полостях. Вне кристаллов кварца в хрусталеносных полостях он не известен. Значительные количества мелкочешуйчатого мусковита наблюдаются иногда в грейзенизированных зонах, главным образом в донных частях пегматитовых тел.

Цвет мусковита зеленовато-желтый. Размер отдельных пачек его не превышает 0,3—0,4 *см*.

Состав щелочей помещен в табл. 5. Как и биотит, мусковит из пегматитов I группы характеризуется очень высоким содержанием Li_2O и Rb_2O. По количеству лития он приближается к лепидолитам. В мусковитах из пегматитов II группы эти элементы присутствуют в меньших количествах.

Таблица 5

Содержание щелочей в мусковитах Кента

Окислы	Пегматиты I группы	Пегматиты II группы				Кварц-флюоритовая жила
	мусковит (с флюоритом III)	мусковит (с монацитом)	мусковит (из кварцевого грейзена)	мусковит (с бертрандитом)	мусковит (с монацитом)	
K_2O	10,40	9,88	9,97	9,98	7,13	6,89
Na_2O	0,14	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00
Li_2O	2,96	0,0052	0,01	0,0085	0,016	0,133
Rb_2O	0,337	0,154	0,159	0,177	0,119	0,096
Cs_2O	0,011	0,004	0,004	0,004	0,003	0,003

Аналитик С. И. Гудиенкова.

Гидрослюды. Помимо биотита и мусковита, в пегматитах присутствуют поздние слюды, объединенные под названием гидрослюд. Развиваются они главным образом по первичным слюдам и микроклину, реже встречаются в виде самостоятельных образований. Гидрослюды наблюдаются в значительном количестве тел, но больших скоплений почти не образуют.

Цвет поздних слюд желтовато- и синевато-зеленый. Размер отдельных пластинок не превышает 0,2—0,3 *мм*. Наблюдаются они совместно с самыми различными по времени кристаллизации минералами. Время же их образования, по-видимому, ограничивается второй половиной гидротермальной стадии.

Таблица 6

Состав щелочей в гидрослюдах Кента, вес. %

Окислы	Пегматит I группы				Пегматит II группы	Кварц-флюоритовая жила
	«глина» зеленая, развитая по микроклину	«глина» из хрусталеносной полости	гидрослюда желто-зеленая	гидрослюда сине-зеленая	гидрослюда из хрусталеносной полости	
			из измененной пегматоидной зоны			
K_2O	8,60	7,71	8,01	9,96	6,53	9,33
Na_2O	0,05	0,10	0,00	0,02	0,09	0,034
Li_2O	0,019	0,005	0,0058	0,0045	0,003	0,016
Rb_2O	0,228	0,109	0,0963	0,159	0,103	0,219
Cs_2O	0,004	0,009	0,0027	0,0043	0,002	0,004

Аналитики С. И. Гундиенкова, С. Н. Волков.

В отличие от большинства ранних слюд, гидрослюды характеризуются меньшим содержанием Li_2O и Rb_2O (табл. 6), причем наиболее поздние разности их очень сходны с мусковитом из кварцфлюоритовых жил. Термическое изучение этих минералов не позволило отнести их к определенному минеральному виду.

В целом, по данным спектральных анализов и определения состава щелочей, при переходе от ранних слюд к поздним роль некоторых примесей в них меняется. Возрастает роль P, Co, Ba, TR, уменьшается — Zr, Nb; исчезают Ge, In. Уменьшаются количества Li и Rb в поздних слюдах. Умепьшение роли Li в процессе минералообразования в хрусталеносных полостях подтверждается также соответствующим изменением содержания его в различных бериллах и бацците (см. ниже).

Рибекит. Этот минерал играет в общем незначительную роль на месторождении, но в некоторых пегматитах, связанных пространственно с фацией рибекитовых гранитов, представляет собой породообразующий минерал краевых зон. Образование рибекита происходит, по-видимому, частично в магматический этап и в этап кристаллизации из пневматолитовых растворов. Образуется он совместно с кварцем и микроклином полевошпатовой зоны.

Рибекит выделился в виде кристаллов призматического габитуса. Самые крупные из них достигают 0,4—0,5 *м* в длину при поперечном сечении 0,10—0,15 *м*. Цвет неизмененного рибекита черный, блеск стеклянный.

Химический состав и оптические свойства рибекита описаны А. Н. Лукашевым и Б. Ф. Аблановым (1971). Авторы считают, что рибекит, располагающийся в полевошпатовой зоне и в кварцевом ядре, образовался метасоматическим путем в результате гидротермальной переработки указанных зон в период заполнения хрусталеносных полостей. Однако наблюдаемый на месторождении фактический материал (взаимоотношения рибекита с кварцем и полевым шпатом, отсутствие его в комплексах гидротермальных минералов, степень изменения сопутствующих минералов и др.) не дают оснований для такого заключения.

Флюорит. Во всех крупных телах месторождения в тех или иных количествах присутствует флюорит, но роль его в пегматитах различных групп неравноценна. Если в пегматитах I группы флюорит является акцессорным минералом, то в телах II группы он играет роль породообразующего минерала хрусталеносных пустот. Подобно кварцу, он образовал в них крупные (до 20—40 *см*) зональные кристаллы, формировавшиеся на месторождении в течение длительного периода времени. Выделяются четыре его генерации: флюорит I, образовавшийся в высокотемпературную гидротермальную стадию; флюорит II — в среднетемпературную гидротермальную стадию; флюорит III — в низкотемпературную; флюорит IV — в процессе гипергенеза.

Флюорит I наблюдается только в телах II группы. Образует он срастания с дымчатым и темно-дымчатым кварцем III или наблюдается в последнем в виде включений. Окрашен флюорит этой генерации в зеленый цвет. Обычно он разбит большим количеством трещин, непрозрачен, образуется в виде выделений неправильной формы, изредка встречаются кристаллы октаэдрического габитуса. Флюорит I содержит минеральные включения. Как и в кварце III, в нем заключены зерна неправильной формы и кристаллы ильменита, монацита, ксенотима, бисмутита (псевдоморфоза по висмутину).

Флюорит II также известен только в пегматитах II группы. Образуется он одновременно со светло-дымчатым и бесцветным кварцем IV. В это время кристаллизуется основная масса флюорита пегматитов II группы, в том числе и оптическая его разность. Флюорит II наблюдается в виде скоплений неправильной формы, а также в виде крупных (до 20 *см*) кристаллов октаэдрического габитуса, образующих внутренние зоны крупных зональных кристаллов. Он очень разнообразен по окраске и

прозрачности. Окраска меняется от изумрудно-зеленой до голубой. В редких случаях появляются бесцветные разности. Изумрудно-зеленый флюорит по времени кристаллизации связан со светло-дымчатой зоной кварца IV. Голубой различного тона и бесцветный флюорит образуются совместно с горным хрусталем (или цитрином). Изумрудно-зеленый флюорит почти всегда непрозрачен. Голубой, наоборот, очень часто бывает совершенно прозрачен.

Флюорит изумрудно-зеленого цвета почти не содержит минеральных включений. В нем встречается только фенакит I. Голубой флюорит содержит в виде включений берилл, ортит, галенит, баццит.

Флюорит III содержится в пегматитах обеих групп. Это — наиболее широко распространенная генерация флюорита на месторождении. Находится он в ассоциации с кварцем V.

В пегматитах I группы флюорит III оказывается единственной генерацией этого минерала. Он образовался здесь в виде небольших (до 3—4 *см*) кристаллов, расположенных между крупными кристаллами кварца в хрусталеносных полостях. В метасоматически измененных вмещающих гранитах встречаются кристаллы до 0,5—0,8 *см*. Наблюдаются также включения мелких (до 1 *мм*) кристаллов флюорита в периферической зоне кристаллов кварца. Цвет флюорита зеленый, светло-зеленый. Непрозрачен. Мелкие кристаллы кажутся бесцветными. Габитус кристаллов кубоктатаэдрический. Часто присутствуют грани ромбододекаэдра.

В пегматитах II группы флюорит III образует внешнюю зону крупных кристаллов, реже встречается в виде самостоятельных кристаллов октаэдрического габитуса. В начальный период кристаллизации флюорит III окрашивался в фиолетовый, позднее — в зеленый цвет. Фиолетовый флюорит обычно насыщен большим количеством включений, в том числе минеральных. В нем встречены фенакит II, бертрандит, гентгельвин, гематит и другие. Зеленый флюорит, как правило, чист и прозрачен. В некоторых случаях в телах II группы встречаются сферолиты, сложенные тонкими, иногда волосовидными выделениями флюорита.

В некоторых телах в виде незначительных скоплений наблюдаются своеобразные агрегаты бертрандит-кварц-флюоритового или фенакит-кварц-флюоритового состава, развивающиеся в хрусталеносных полостях или, реже, по микроклину более ранних зон пегматитов. Располагаются они в местах проявления тектонических нарушений и играют, как правило, роль цемента в кварц-флюоритовых брекчиях.

Флюорит IV — гипергенный. Он был встречен в хрусталеносной полости пегматита II группы. Образует флюорит этой генерации корки колломорфной текстуры и мелкие концентрически зональные сферолиты. Цвет его белый, участками прозрачен. Иногда среди флюорита такого строения наблюдаются прослои тонкозернистого флюорита серовато-желтого цвета. Об образовании его в процессе гипергенеза свидетельствует ассоциация с α-тридимитом и опалом, с которыми он образует срастания.

Сравнение спектральных анализов флюоритов различных генераций, взятых из пегматитов различных групп, показывает некоторые различия их в содержании элементов-примесей. Флюориты из пегматитов первой и промежуточной групп, в общем, беднее примесями, чем флюориты из пегматитов второй группы.

Постоянными примесями флюорита Кентского месторождения являются Mg, Si, Al, Fe, Sr (сотые и тысячные доли процента) и TR. Наиболее интересную примесь представляют редкие земли. Определения их были сделаны методом хроматографии в лаборатории ИГЕМ АН СССР. Анализировались образцы флюорита разных генераций из пегматитов первой, второй и промежуточной групп, а также из кварц-флюоритовых жил. Данные по содержанию TR и Y приведены в таблицах 7 и 8.

Таблица 7

Абсолютные содержания TR_2O_3 во флюоритах различных генераций, в %

Группа пегматитовых тел	Генерации					
	I	II		III		IV
		внутренняя часть	внешняя часть	внутренняя часть	внешняя часть	
Вторая	Зеленый 1,19 Фиолетовый 5,52	Изумрудно-зеленый 1,84 Изумрудно-зеленый 1,62	Голубой 0,009 Голубой 0,76	Фиолетовый 0,002	Зеленый 0,008	TR не обнаружены
Промежуточная	Голубой (II ?) 0,084	Фиолетовый 0,120	Зеленый 0,025	Зеленый 0,004	Белый 0,003	
Первая	—	—		Зеленый 0,006 Фиолетовой 0,011	Желто-зеленый 0,0006	
Кварц-флюоритовая жила	—	—		Фиолетовый 0,006	Зеленый 0,004	

Как видно из табл. 7, абсолютное количество редких земель во флюоритах во всех телах падает от ранних стадий к поздним. Особенно хорошо это наблюдается в телах, где присутствует наибольшее число генераций флюорита. Такое изменение содержания редких земель от ранних генераций к поздним характерно для флюоритов и отмечается многими авторами (Семенов, 1963; Плескова, 1971; и др.).

Относительные количества редкоземельных элементов во флюоритах в разных телах различны (табл. 8). В большинстве пегматитов и в кварц-флюоритовых жилах преобладает иттриевая группа редких земель, а в некоторых пегматитах наблюдается обратная картина. Цериевый состав TR во флюоритах отмечается рядом авторов (Василькова, Соломкина, 1965; Плескова, 1969, 1971), но все же он бывает гораздо реже, чем иттриевый.

Эволюция редкоземельных элементов в течение процесса минералообразования лучше всего прослеживается во флюоритах из пегматитов II и промежуточной групп, в которых наиболее полно представлены генерации этого минерала (рис. 3, 4).

Как следует из данных анализов (табл. 8), при переходе от ранних генераций к поздним в общем наблюдается увеличение роли редкоземельных элементов цериевой группы и уменьшение — элементов иттриевой. Роль Pr, Nd и Gd в течение времени примерно постоянна. Это относится и к Y. Такое изменение относительных содержаний TR во флюоритах во времени является обычным и подтверждает закономерности, установленные многими авторами (Семенов, 1963; Василькова, Соломкина, 1965; Плескова, 1971; и др.).

При более подробном рассмотрении изменений относительных количеств TR в различных генерациях флюорита тел II группы на общем фоне выявляются интересные подробности. Так, при переходе от I генерации ко II довольно резко возрастает роль редкоземельных элементов цериевой

Таблица 8

Относительные количества TR и Y во флюоритах (в % от суммы TR + Y) и температура гомогенизации газово-жидких включений во флюоритах и кварцах

Группа пегматитовых тел	Генерация	Цвет	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu	Y	ΣCe/ΣY	Температура гомогенизации включений, °С: флюорит — Мельников, 1965	флюорит — Плескова, Балицкий, 1966	кварц — Мельников, 1965	кварц — Балицкий и др., 1966
Вторая	I	Зеленый	1,3	1,9	0,6	1,9	2,0	2,0	4,5	0,7	4,0	0,3	6,8	0,3	73,7	0,10		380—320	438—285	520—350
	II	Изумрудно-зеленый	2,5	4,6	0,2	4,0	4,1	5,5	7,1	0,4	7,3	0,2	7,5	0,1	56,5	0,18		340—300		—
		Голубой	0,4	0,7	—	—	0,9	0,6	0,6	0,2	0,6	—	0,6	0,2	95,2	0,02	317—267 245—196	300—210	278—209 220—128	260—200
	III	Фиолетовый	8	16	—	2	8	2	—	—	2	—	2	—	60	0,51	212—155	240—180	155—123	250—100
		Зеленый	4	7	1	2	2	1	1	—	—	—	—	—	80	0,19		290—130		
	II	Изумрудно-зеленый	1,1	3,9	0,7	2,5	1,3	2,8	—	1,5	4,9	0,3	5,4	0,4	75,2	0,10	—	—	—	—
		Зеленый	2,7	2,3	0,6	2,0	1,4	2,7	—	1,7	6,1	0,6	5,9	0,9	73,1	0,10				
		Голубой	1,4	1,3	0,1	1,3	1,4	2,2	—	0,5	5,2	0,1	3,2	0,1	83,2	0,05				
	I	Фиолетовый	4,7	11,4	1,5	5,5	2,2	2,0	—	1,1	5,6	0,1	5,8	0,1	60	0,33	—	—	—	—
Промежуточная	1 (II)	Голубой	15,4	29,7	4,2	4,8	3,2	3,3	0,5	0,2	0,3	0,1	5,2	0,2	32,9	1,34	—	—	—	—
	II	Фиолетовый	29,1	55,8	2,5	6,5	0,9	0,1	0,1	—	0,1	—	2,9	—	2,0	18,17				
		Зеленый	24,3	28,1	1,0	9,0	1,0	0,3	0,3	—	0,3	—	—	—	35,7	1,73				
	III	Зеленый	6	12	—	1	1	—	—	—	—	—	—	—	80	0,25				
		Белый	1	3	—	—	25	1	—	—	—	—	60	—	10	0,41				
Первая	III	Ярко-зеленый	2	6	—	2	4	1	1	—	3	—	1	—	80	0,16	176—126	—	182—131	—
		Фиолетовый	7	14	—	—	1	1	2	—	1	—	1	—	73	0,28				
Кварц-флюоритовая жила		Фиолетовый	3	6	—	1	2	1	—	2	1	—	—	—	84	0,14	133—112	—	—	—
		Зеленый	4	10	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—	84	0,19				

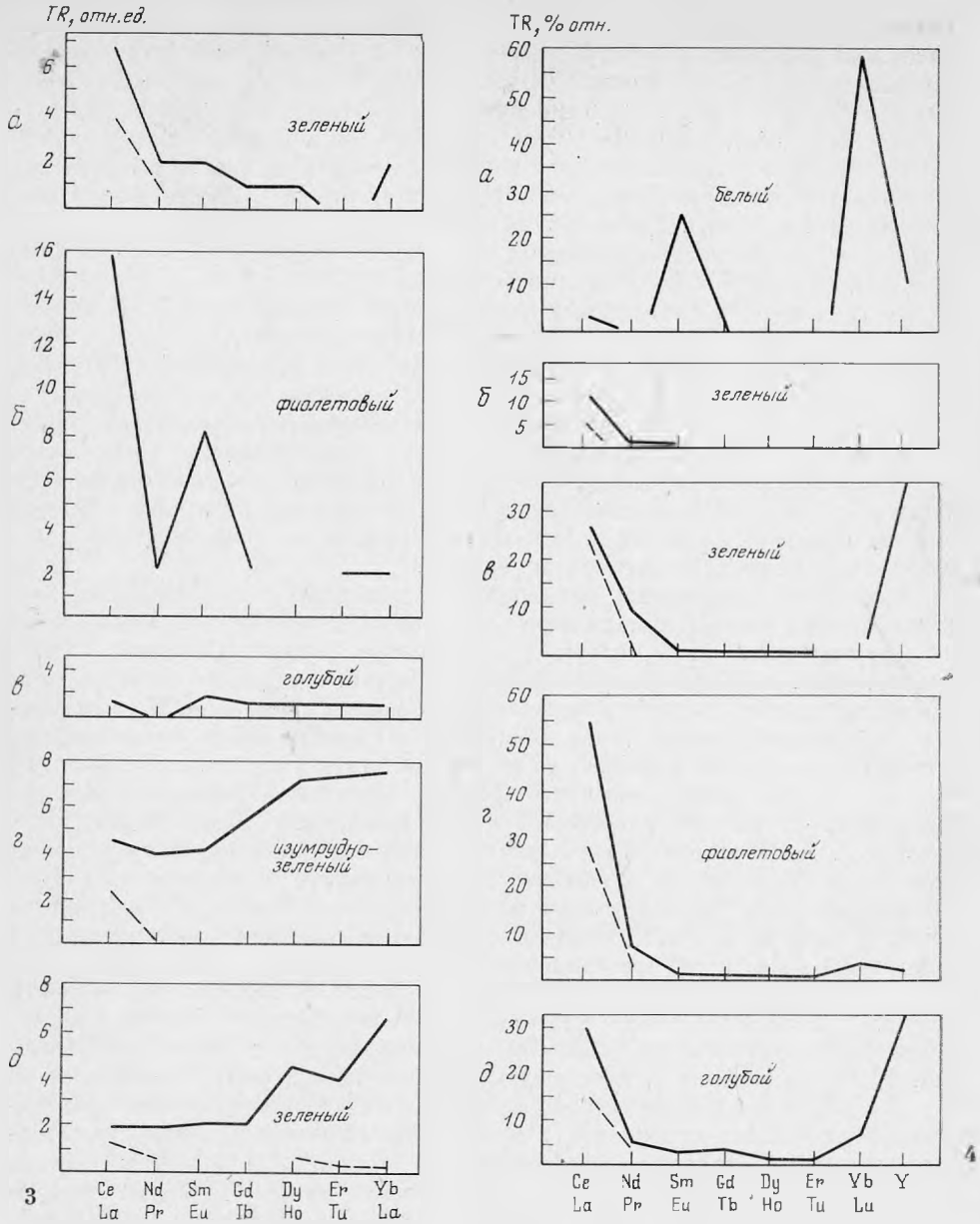


Рис. 3. Распределение редкоземельных элементов во флюорите из пегматита II группы

а — III генерация, Σ TR_2O_3 0,008%, Y 80%; *б* — III генерация, Σ TR_2O_3 0,002%, Y 60%; *в* — II генерация, Σ TR_2O_3 0,009%, Y 95%; *г* — II генерация, Σ TR_2O_3 1,84%, Y 56,5%; *д* — I генерация Σ TR_2O_3 1,19%, Y 73,5%

Рис. 4. Распределение редкоземельных элементов во флюорите из пегматита промежуточной группы

а — III генерация, Σ TR_2O_3 0,003%; *б* — III генерация, Σ TR_2O_3 0,004%, Y 80%; *в* — II—III генерация, Σ TR_2O_3 0,025%; *г* — II—III генерация, Σ TR_2O_3 0,12%; *д* — II (I?) генерация, Σ TR_2O_3 0,084%

группы (табл. 8). Отношение $\Sigma Ce/\Sigma Y$ возрастает от 0,10 до 0,18. В конце образования флюорита II оно падает до 0,01. Та же картина наблюдается при переходе от II генерации флюорита к III. Во внутренней зоне флюорита III $\Sigma Ce/\Sigma Y = 0{,}51$, а во внешних снижается до 0,19. Интересно также, что такое скачкообразное и повторяющееся изменение роли TR цериевой и иттриевой групп совпадает с изменением температуры гомогенизации включений во флюоритах и в соответствующих им, по времени выделения, кварцах (см. табл. 8.). Несмотря на некоторую неполноту температурных данных, намечается зависимость между увеличением $\Sigma Ce/\Sigma Y$ и повышением температуры гомогенизации включений.

Эта зависимость находится в противоречии с отмечаемой А. И. Хомяковым (1967) закономерностью повышения основности селективных иттриевых минералов с понижением температуры. Если рассматривать процесс кристаллизации флюорита в целом, то действительно от первых высокотемпературных разностей флюорита к последним (низкотемпературным) основность их растет. Однако увеличение относительных содержаний элементов цериевой группы происходит не равномерно, а скачками и по времени соответствует внезапным (хотя и небольшим) подъемам температуры минералообразующей среды, происходящим на границе между отложениями флюорита различных генераций.

Существует зависимость выпадения тех или иных редкоземельных элементов от pH среды, причем известно, что цериевая группа осаждается в более щелочной среде, иттриевая — в более кислой (Щербина, 1959; Минеев, 1963, и др.). Во многих работах эта закономерность используется в обратной связи, и путем установления изменения состава TR в минералах определяется направление изменений pH среды. Если рассматривать наш материал с этих позиций, то можно говорить о постепенном увеличении щелочности среды с течением процесса минералообразования и падением температуры минералообразующих растворов. К этому выводу приходит и М. А. Плескова (1971). Однако общий ход эволюции состава редкоземельных элементов и изменения pH и температуры минералообразующей среды находится в противоречии с деталями его. Как уже упоминалось выше, отношение $\Sigma Ce/\Sigma Y$, понижающееся от внутренних к внешним зонам флюорита одной и той же генерации, резко возрастает при переходе от более ранней к более поздней генерации. Причем это изменение в точности повторяет изменение температуры минералообразующей среды, которая, по данным гомогенизации включений (Мельников, 1965; Плескова, Балицкий, 1966), достаточно резко повышается при переходе от I генерации ко II и от II к IV (табл. 8) и постепенно понижается в течение времени кристаллизации отдельных генераций (т. е. в течение отдельных стадий гидротермального этапа минералообразования).

Такая «внутренняя» частная закономерность на фоне общего хода процесса соответствует представлениям Ю. А. Балашова о том, что во фтористой системе с большим количеством Ca, являющегося мощным осадителем TR, выпадение той или иной группы редких земель зависит не столько от pH среды, сколько от температуры и других параметров. При значениях pH, близких к нейтральным, Ca в начале процесса кристаллизации быстро осаждает легкие лантаноиды. Затем выпадают Y и средние лантаноиды, еще позже — тяжелые (устное сообщение Ю. А. Балашова). В телах II группы в пределах каждой генерации выдерживается это положение.

Для флюорита из промежуточной группы пегматитов температуры гомогенизации газово-жидких включений неизвестны. Но закономерность повышения $\Sigma Ce/\Sigma Y$ при переходе от одной генерации к другой и понижение этого отношения в процессе кристаллизации одной генерации (от внутренней зоны к внешней) сохраняется.

Интересно, что при переходе от иттриевых разностей флюорита к содержащим в большем количестве цериевую группу состав ассоциирую-

щихся с ним редкоземельных минералов меняется на обратный (подробнее см. далее, в разделе «Редкие земли»).

Как известно, существует зависимость между содержанием редких земель в селективных минералах и их относительным составом, заключающаяся в том, что в иттриевых минералах с падением суммарного содержания редких земель возрастает роль цериевой группы; в цериевых — наоборот (Хомяков, 1963). В минералах Кента эта зависимость, хотя и не очень четко, проявлена во флюоритах. Прямой связи между ΣTR и ΣTR_{Ce} не наблюдается, но наблюдается смещение максимумов лантаноидов с Y на Sm и Ce при уменьшении суммы редкоземельных элементов во флюоритах (рис. 5). Возможно, именно этим явлением, связанным с особенностями вхождения примесей редких земель в минералы, а не повышением щелочности

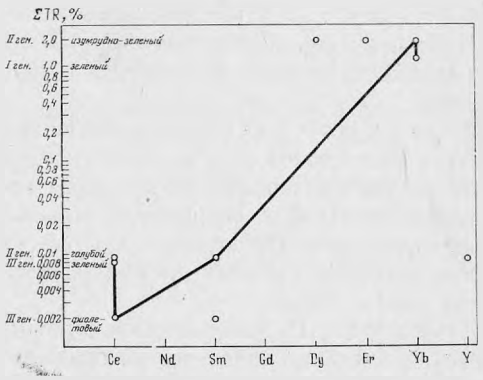


Рис. 5. Возрастание роли TR_{Ce} с уменьшением ΣTR в иттриевых минералах (флюорит из пегматита II группы)

среды минералообразования следует объяснять сдвиг максимумов лантаноидов во флюоритах влево к концу гидротермального этапа. Эта причина кажется нам более вероятной, так как совместно с разностями флюорита, наиболее обогащенными TR цериевой группы (тела II группы), кристаллизуется значительное количество собственно иттриевых минералов (см. табл. 1).

Следует, однако, иметь в виду, что в некоторых телах промежуточной группы зависимость эта обратная. Здесь флюориты имеют существенно цериевый состав и играют роль комплексного минерала (фиолетовый флюорит II имеет даже состав селективного цериевого минерала), чем, вероятно, и вызвано изменение зависимости на обратную, характерную для селективных цериевых минералов (Хомяков, 1963).

Интересно, что при достаточно резких различиях в количестве и составе редких земель во флюоритах ранних генераций, взятых из различных тел (табл. 7 и 8), флюорит III в пегматитовых телах разных генетических групп и в кварц-флюоритовых жилах очень сходен. Он характеризуется резко выраженным La-Ce и Y максимумами и несколько повышенными содержаниями Sm. Самариевый пик, не характерный вообще для флюоритов, во флюоритах Кента наблюдается в большинстве случаев. Во флюорите из тел I и промежуточной групп Sm по значению занимает второе место среди собственно лантаноидов.

Абсолютное содержание TR во флюоритах III в телах различного генезиса также сходно (табл. 7). Все это подтверждает генетическую связь всех поздних флюоритов месторождения с флюоритом кварц-флюоритовых гидротермальных жил.

Акцессорные минералы

Как уже упоминалось ранее, акцессорная минерализация Кента чрезвычайно разнообразна и с научной точки зрения, несмотря на крайне ничтожные количества, представляет наибольший интерес. На место-

рождении присутствует значительное (в численном, а не количественном отношении) число минералов титана, ниобия, циркония, а в некоторых телах также бериллия, редких земель, тория и скандия. Для минералогической характеристики выделенных групп пегматитов, отличающихся друг от друга наличием различных минеральных комплексов, акцессорные минералы сгруппированы по геохимическому признаку. Ниже приводится характеристика соединений Be, Sc, TR, Th, Ti, Zr и Nb, а также ассоциирующих с ними минералов [1].

Минералы бериллия. В настоящее время на месторождении известно семь бериллиевых минералов. Распространены они только в пегматитах II группы и в грейзенах. В отдельных участках пегматитовых и грейзеновых тел бериллиевые минералы образуют небольшие скопления. Общее количество их на месторождении ничтожно.

Ф е н а к и т — наиболее часто встречающийся бериллиевый минерал. Распространен очень неравномерно. В телах II группы встречается часто, в пегматитах I группы его нет. На месторождении известны две генерации фенакита.

Ф е н а к и т I — более распространенный. Встречается он только в хрусталеносных полостях пегматитовых тел. Обычно фенакит I наблюдается в виде включений в зональных кристаллах кварца на границе между темно-дымчатой и бесцветной зонами. Образует мелкие (0,05—0,7 *см*) кристаллы ромбоэдрического и реже короткопризматического габитуса. Обычно фенакит I белый, непрозрачный. Прозрачные кристаллы встречаются очень редко.

Ф е н а к и т II распространен менее широко, чем фенакит I. Выделения его обычно наблюдаются на границе зон бесцветного (IV) и белого (V) кварцев или в самой внутренней зоне белого кварца. В некоторых телах фенакит II метасоматически развивается совместно с фиолетовым флюоритом по микроклину пегматоидной зоны. В хрусталеносных полостях наблюдается обрастание им зерен рутила.

Фенакит II образует кристаллы различного габитуса. Обычно сначала появляются длиннопризматические кристаллы, собранные в радиально-лучистые агрегаты. Они наблюдаются как на границе кварца IV и кварца V, так и в измененном микроклине пегматоидной зоны. Размеры выделений достигают 1 *см*. Затем происходит изменение габитуса кристаллов фенакита и радиально-лучистые сростки обрастают кристаллами ромбоэдрической формы, сходными с образованиями фенакита I. От последнего они отличаются только комплексом ассоциирующих минералов и почти повсеместной пространственной связью с радиально-лучистыми сростками.

Б е р и л л — второй по времени образования (Чистякова, 1968) и распространению бериллиевый минерал месторождения. Он обнаружен только в виде включений в кварце IV и флюорите II. Время образования его ограничено первой половиной среднетемпературной гидротермальной стадии.

Размер кристаллов берилла колеблется от 0,4—0,5 *см* до 1,5 *см* в длину при поперечном сечении у длиннопризматических кристаллов 0,1—0,15 *см*, у игольчатых — доли миллиметров. Кристаллы берилла имеют зональное строение, причем зональность прослеживается как перпендикулярно, так и вдоль удлинения кристалла. Вначале образуются тонкие, часто волосовидные кристаллы бесцветного берилла, затем на них (включая основания кристаллов, вросшие в кварц) нарастает периферическая зона голубого берилла. Результаты исследования физических свойств бесцветного и голубого бериллов помещены в табл. 9, химический анализ приведен в табл. 10.

Как видно из приведенного анализа минерала, состав изучаемого берилла весьма своеобразен. По количеству и составу щелочей он попадает

[1] Описание некоторых минералов уже имеется в литературе, в связи с чем в настоящей работе данные их изучения приводятся сокращенно.

Таблица 9

Физические свойства берилла

Цвет	n_0	n_e	Плеохроизм	Уд. вес. *	a_0 в Å**	c_0 в Å**	Микротвердость *** на призме	Электромагнитность
Бесцветный	1,579	1,572	—	2,71	9,221± ±0,007	9,173± ±0,007	851—897 *кг/мм²*	Не электромагнитен
Голубой	1,588	1,580	По n_0 — бесцветный По n_e — голубой	2,74	9,267± ±0,005	9,202± ±0,005		Электромагнитен

* Определен микрометодом С. И. Лебедевой.
** Вычислены З. П. Размановой.
*** Определена С. И. Лебедевой.

Таблица 10

Химический анализ бериллиевых минералов Кента, в вес. %

Окислы	Берилл	Баццит	Миларит	Гентгельвин
SiO_2	64,00	58,80	72,43	30,30
TiO_2	0,12	—	—	—
Al_2O_3	15,64	0,25	3,85	0,20
Sc_2O_3	—	14,14	—	—
Fe_2O_3	2,84	2,21	0,13	—
FeO	—	3,68	—	0,68
MnO	—	1,58	0,47	2,50
MgO	1,34	0,82	—	Следы
CaO	Не обн.	—	11,15	—
ZnO	0,20	—	—	51,23
BeO	12,52	12,19	5,85	12,68
Li_2O	0,1146	Не обн.	—	—
Na_2O	1,17	2,82	0,17	—
K_2O	0,056	0,22	4,65	—
Rb_2O	Не обн.	0,037	—	—
Cs_2O	0,0391	0,31	—	—
H_2O^+	2,00	2,60	1,43	—
H_2O^-	Не обн.	Не обн.	0,18	—
S	—	—	—	5,50
—O=S	—	—	—	—2,75
Сумма	100,03	100,66	100,31	100,34
Аналитик	В. А. Молева		Г. А. Осолодкина	В. А. Молева

в группу щелочных натриевых бериллов, высокое же содержание MgO (1,34%) позволяет отнести его к щелочноземельным разностям. Интересной особенностью описываемого берилла является также необычно высокое содержание в нем железа (2,84% Fe_2O_3). До настоящего времени образцы бериллов с высоким содержанием железа и магния были известны лишь в пегматитах «линии скрещения», залегающих в сланцах и гибридных породах. Имеющиеся же в литературе очень редкие анализы берилла из хрусталеносных полостей пегматитов свидетельствуют о невысоком содержании в нем щелочей и других примесей.

В поздние этапы формирования месторождения берилл подвергается растворению, а иногда и замещению желто-зеленым глинистым материалом. Интересно, что более поздние бериллиевые минералы по бериллу не развиваются.

Б а ц ц и т является третьим (Чистякова, 1968) по времени образования бериллиевым минералом. Выделения его приурочены к периферическим частям зоны кварца IV и внутренней части зоны V. Образует он призматические и игольчатые кристаллы, внешне неотличимые от берилла. Цвет голубой, реже зеленоватый, бесцветный. Уд. вес 2,77. Размеры элементарной ячейки: a_0 — 9,521 Å, c_0 — 9,165 Å. Под микроскопом отличается от берилла только более высокими показателями преломления: n_0 — 1,622—1,636; n_e — 1,602—1,618. Химический анализ (табл. 10) пересчитан на кристаллохимическую формулу: $Be_{3,06}(Sc_{1,26}Fe^{3+}_{0,17}Al_{0,03}\cdot Fe^{2+}_{0,31}Mn_{0,13}Mg_{0,12})_{2,02}\ (Na_{0,55}K_{0,03}Cs_{0,01})_{0,59}[(Si_{5,93}Be_{0,07})_6O_{18}]\cdot 0{,}88H_2O$.

М и л а р и т (Чистякова и др., 1964) наблюдается совместно с эпидотом в виде включений в светло-дымчатом кварце IV. Образуется он в небольшом числе тел. По времени кристаллизации близок к бериллу, однако образуются они всегда в разных телах.

Миларит наблюдается в виде длиннопризматических кристаллов с характерным строением «песочных часов». Цвет от желто-зеленого до травяно-зеленого. Уд. вес из различных пирамид роста 2,47 и 2,52. Параметры элементарной ячейки, соответственно, a_0 — 10,395 Å, c_0 = 13,804 Å и a_0 = 10,394 Å, c_0 = 13,825 Å.

Под микроскопом выявлена очень сложная структура анизотропии. Показатели преломления n_0 = 1,545, n_e = 1,542. Химический состав (табл. 11) при пересчете дает кристаллохимическую формулу, близкую к стехиометрической.

Б е р т р а н д и т образуется в низкотемпературную стадию гидротермального этапа. Находится он в ассоциации с белым кварцем V и фиолетовым флюоритом III. Наблюдается также в своеобразном кварц-бертрандит-флюоритовом агрегате, метасоматически развивающемся по микроклину.

Кристаллы бертрандита имеют длиннопризматический, короткопризматический, пластинчатый и почти изометричный габитус. Размер кристаллов колеблется от долей миллиметра до 1 *см* в длину. Цвет белый.

Минерал оптически двуосный, отрицательный $n_g = 1{,}613 \pm 0{,}002$, $n_m = 1{,}604 \pm 0{,}002$, $n_p = 1{,}587 \pm 0{,}002$, $n_g - n_p = 0{,}026 \pm 0{,}002$.

Спектральный анализ бертрандита, помимо основных элементов, дает примеси Fe — 0,4%, Zn — 0,01, Al — 0,07, Y — 0,05, Ca, Mg — 0,03, Mn, Ge — 0,005, Cu — 0,001.

Г е н т г е л ь в и н образуется (Чистякова, Молева, 1966) в низкотемпературную гидротермальную стадию. Наблюдается в виде кристаллов тетраэдрического габитуса, заключенных в периферическую зону мутного полосчатого кварца и находящихся в ассоциации с гематитом и сфалеритом, а также нарастающих в мелких пустотах на кристаллы кварца, флюорита и бертрандита. В редких случаях встречается флюорит-слюдисто-гентгельвиновый агрегат, развивающийся по микроклину.

Размер кристаллов гентгельвина обычно менее 0,1 *см*. Лишь в редких случаях наблюдаются кристаллы, достигающие 0,4—0,5 *см*. Почти все кристаллы зональны. Центральная часть их окрашена обычно в буровато-желтый, внешняя — в более светлый розовато-желтый цвет. Уд. вес его 3,60. Размер элементарной ячейки a_0 = 8,1367 Å. Внутренняя зона имеет n = 1,729, внешняя — 1,740. От ранее известных гентгельвинов, помимо высокого содержания ZnO, отличается тем, что является почти чистым представителем ряда гентгельвин — гельвин. Это представляется особенно интересным в связи с тесной ассоциацией его с гематитом. По-видимому, наличие окисленных форм железа свидетельствует об отсутствии

двухвалентного железа в растворе при кристаллизации гентгельвина, чем и объясняется столь необычный состав нашего образца.

Минерал типа гадолинита, ближе не определенный, является наименее распространенным бериллиевым минералом на месторождении. Наблюдается в виде мелких (доли миллиметра) бесцветных кристаллов. Минерал двуосный. Показатели светопреломления колеблются в пределах 1,747—1,770. Такие низкие значения n для гадолинита не известны. Однако минерал дает рентгенограмму гадолинита. Микроспектральным анализом в нем установлены Be, Y, Fe, Si, Ca (последний элемент, вероятно, является примесью). Возможно, описываемый минерал близок к натрийбериллиевым минералам группы датолита, описанным Е. И. Семеновым (1963). Образуется в низкотемпературную гидротермальную стадию в пустотах растворения в изумрудно-зеленом флюорите II в ассоциации с чёрчитом.

Минералы редких земель и тория. Редкоземельная минерализация и минералы тория встречаются на месторождении в незначительном количестве, но пространственно развиты достаточно широко. В различных группах тел они распространены неравномерно. Если минералы тория известны в обеих группах тел, то редкоземельные соединения практически встречаются только в пегматитах II группы и в грейзенах. В пегматитах I группы из минералов, содержащих TR, известен лишь пирохлор. Во II группе пегматитов присутствуют монацит, ксенотим, ортит, флюоцерит, смирновскит, чёрчит, гадолинит (?), бастнезит.

Монацит является наряду с ксенотимом (Чистякова, Казакова, 1968) наиболее широко распространенным редкоземельным минералом пегматитов II группы. Небольшие выделения его известны почти во всех этих телах и в грейзенах района. Находится он в ассоциации с темно-дымчатым кварцем III, ильменитом, флюоцеритом и апатитом. Кристаллизуется в высокотемпературную стадию гидротермального этапа.

Монацит образует выделения неправильной формы, а также находится в виде хорошо ограненных кристаллов, достигающих иногда 2,5 *см* в длину. Цвет меняется от светло- до темно-оранжевого. Блеск стеклянный. Полупрозрачен. Уд. вес его 5,12 (определен методом гидростатического взвешивания). Спектральным анализом, помимо P и TR, обнаружены примеси Mn 0,08%, Nb 0,05, Pb, Ca 0,02, Mg, Al, Fe 0,002, W 0,0002. По составу редких земель (табл. 11) и тория описываемый монацит близок к монациту из гидротермалитов Стинкемпскрааль (близ Ван-Рейсдорпа, Южно-Африканская Республика) (Семенов, 1963), отличаясь от последнего, в основном, лишь более низким содержанием Nd, что, видимо, вообще характерно для большинства казахстанских монацитов.

Ксенотим присутствует в большинстве тел второй группы (Чистякова, Казакова, 1968). Образуется в высокотемпературную гидротермальную стадию одновременно с монацитом, ильменитом, цирконом и другими минералами. Образует он выделения неправильной формы, а также характерные для этого минерала кристаллы тетрагонального габитуса. Размер кристаллов колеблется от микроскопических до 2—3 *см* в длину. Цвет желтый. Блеск стеклянный. Прозрачен. Уд. вес 4,69. Спектральным анализом установлены примеси Pb — 0,02%, Mn, Al, Fe, Ca — 0,005%, Sc, Mg, Be — 0,002%. Состав редких земель, помещенный в табл. 11, близок к среднему составу TR в ксенотимах (Семенов, 1963) и характеризуется диспрозиевым и иттербиевым почти равновеликими максимумами.

Ортит (Чистякова, Казакова, 1968) встречается в незначительном количестве тел II группы. Обнаружен он только в виде включений в бесцветном кварце IV и голубом флюорите II.

Ортит образуется в виде игольчатых кристаллов, вытянутых вдоль оси b. Кристаллы достигают 1,0 *см* в длину при поперечном сечении менее 0,01 — 0,03 *см*.

Таблица 11

Содержание редких земель в монаците, ксенотиме и ортите (в % от суммы TR_2O_3)

Компоненты	Монацит	Монацит	Ксенотим	Ортит
La_2O_3	25,9	33,0	1,5	24,9
CeO_2	53,2	57,0	2,5	53,3
Pr_6O_{11}	4,8	2,8	0,3	4,4
Nd_2O_3	10,7	6,0	2,1	13,8
Sm_2O_3	2,7	0,7	1,0	1,9
Gd_2O_3	1,2	0,3	4,2	0,7
$(Y, Tb)_2O_3$	1,2	0,2	62,8	1,0
Dy_2O_3	0,3		8,2	—
Ho_2O_3	—	—	1,2	—
Er_2O_3	—	—	7,5	—
Tu_2O_3	—	—	0,3	—
Yb_2O_3	—	—	8,7	—
Lu_2O_3	—	—	0,12	—
TR_2O_3, вес. %	66,35	66,16	62,52	20,44
ThO_2, %	6,25	4,84	1,98	

Аналитик Г. М. Варшалл.

Таблица 12

Химический состав ортита и флюоцерита, в %

Компоненты	Ортит	Флюоцерит	Компоненты	Ортит	Флюоцерит
CaO	13,52	0,54	ΣTR_{Ce}	20,18	82,44
MnO	1,21	—	ΣTR_Y	0,36	0,16
MgO	0,22	Следы	H_2O^+	0,70	—
Al_2O_3	17,30	—	H_2O^-	0,17	—
Fe_2O_3	4,78	0,14	F	—	25,27
FeO	7,85	—	$O = F_2$	—	—10,64
SiO_2	32,57	—			
TiO_2	0,47	—			
ThO_2	0,30	1,56	Сумма	99,63	99,47

Аналитик М. Е. Казакова.

Цвет темно-коричневый, в тонких сколах светло-коричневый, прозрачный. Блеск стеклянный. Уд. вес 3,89.

Под микроскопом прозрачен. Плеохроирует в зеленовато-коричневых тонах. Схема абсорбции $n_g > n_m > n_p$. Показатели преломления — $n_g = 1{,}780 \pm 0{,}002$; $n_m = 1{,}765$; $n_p = 1{,}754$; $n_g - n_p = 0{,}026$. Плоскость оптических осей параллельна (010); (—) $2V \approx 69°$.

Химический состав приведен в табл. 12. Содержание редких земель см. в табл. 11

Флюоцерит встречается на месторождении редко (Чистякова, Казакова, 1969). Находится он в ассоциации с монацитом, ильменитом, кварцем, флюоритом.

Чистый флюоцерит окрашен в слабый зеленовато-желтый цвет. Блеск его стеклянный. Прозрачен. Наблюдается в нем несовершенная спайность по дипирамиде. Излом у этого минерала раковистый. Микротвердость 390 *кг/мм*². Уд. вес 5,93. Неизмененный флюоцерит встречается чрезвычайно редко. Обычно он разбит густой сетью трещин, по которым развивается тонкозернистый флюорит. При этом флюоцерит теряет прозрачность и блеск и приобретает розовато-желтую, зеленовато-серую или серо-коричневую окраску.

Под микроскопом минерал прозрачен, бесцветен. Одноосный, отрицательный. Показатели светопреломления $n_0 = 1{,}609$, $n_e = 1{,}603$.

Химический анализ неизмененного флюоцерита см. в табл. 12. Состав редких земель — в табл. 13.

Таблица 13

Относительные содержания редкоземельных элементов в свежем и измененном флюоцеритах (в % от суммы $TR_2O_3 + Y_2O_3$)

Компоненты	Флюоцерит		Компоненты	Флюоцерит	
	Свежий	Измененный		Свежий	Измененный
La_2O_3	50,2	24,0	Sm_2O_3	0,2	0,6
CeO_2	41,2	68,7	Gd_2O_3	0,1	—
Pr_6O_{11}	4,5	1,3	(Tb, Dy, Y)$_2O_3$	0,1	0,3
Nd_2O_3	3,7	5,1			

Аналитик В. И. Павлуцкая.

Чёрчит — очень редкий минерал. На месторождении встречен только в одном теле II группы пегматитов. Образуется как вторичный продукт в полостях растворения во флюорите II. Первичный минерал не сохранился. Наблюдается в виде мелких (доли миллиметра) бочонковидных кристаллов. Кристаллы прозрачны, бесцветны. Показатели светопреломления: $n_g = 1{,}658$—$1{,}660$; $n_m = n_p = 1{,}621$; $n_g - n_p = 0{,}039$. Рентгенограмма чёрчита близка к эталонной (табл. 14).

Торит в пегматитовых телах встречается редко. Небольшие скопления его наблюдаются в грейзеновых телах района.

В пегматитах торит кристаллизуется в высокотемпературную стадию гидротермального этапа. Он находится в ассоциации с ильменитом, цирконом, пирохлором. Торит образуется в виде зерен неправильной формы. Размер выделений до 0,5 *см* в поперечнике. Цвет буро- и темно-коричневый. Блеск смоляной.

Рентгенограмма торита соответствует эталонной.

Химическим анализом в торите установлено 36,58% $ThO_2 + TR_2O_3$. Состав TR_2O_3 : La_2O_3 14; CeO_2 20, Pr_6O_{11} 2; Nd_2O_3 5; Sm_2O_3 3; Gd_2O_3 5; Er_2O_3 3; $Y_2O_3 + Tb_2O_3$ 48% ($\Sigma TR_2O_3 = 100\%$).

Торит из грейзенов содержит 54,54% ThO_2 и лишь следы La и Y. Торит из пегматитовых тел имеет комплексный состав TR, что до сих пор для этого минерала не отмечалось. Описанные в литературе образцы имеют селективный цериевый (для щелочных гранитов и гидротермалитов) и иттриевый (для гранитных пегматитов) состав (Семенов, 1963).

Торогуммит. На месторождении был найден лишь один образец торогуммита в виде хорошо образованного кристалла. Периферическая часть его разбита серией радиальных трещин. Цвет минерала светло-коричневый, участками ярко-оранжевый. Непрозрачен.

Под микроскопом — одноосный, положительный. Показатели светопреломления у светло-коричневой части $n_e = 1{,}710$; $n_0 = 1{,}692$; $n_e - n_0 = 0{,}018$, у ярко-оранжевой $n_e = 1{,}706$, $n_0 = 1{,}694$, $n_e - n_0 = 0{,}012$.

Таблица 14

Межплоскостные расстояния чёрчита

Кент		Корнуолл, Англия (Claringbull, Hey, 1953)		Кент		Корнуолл, Англия (Claringbull, Hey, 1953)	
I	*d/n*	*I*	*d/n*	*I*	*d/n*	*I*	*d/n*
—	—	9	7,50	4	1,96	5	1,97
3	5,24	5	5,22	4	1,922	1	1,94
5	4,64	6	4,70	6	1,867	6	1,861
10	4,20	10	4,21	5	1,811	5	1,825
4	3,70	6	3,74	8	1,771	6	1,776
2	3,50	—	—	6	1,634	5	1,634
1	3,29	—	—	5	1,595	5	1,600
1	3,13	—	—	2	1,558	2	1,560
9	2,99	9	3,02	2	1,488	2ш	1,499
8	2,81	8	2,82	5	1,438	4	1,440
8	2,59	6	2,62	5р	1,394	4	1,397
—	—	5	2,51	3	1,342	4ш	1,324
5	2,46	5	2,46	3	1,309	4ш	1,306
5	2,36	5	2,39	3	1,247	4	1,253
3	2,26	—	—	2	1,216	4	1,222
7	2,15	6	2,17	2	1,161	2ш	1,163
6ш	2,04	5ш	2,05	2	1,120	5	1,123

Условия съемки: Cu-излучение, $D = 57{,}3$ *мм*, 35 *ква*, 11 *ма*.
Рентгенолог О. Л. Свешникова.

Таблица 15

Межплоскостные расстояния торогуммита

Кент		Техас (Frondel, 1953)		Кент		Техас	
I	*d/n*	*I*	*d/n*	*I*	*d/n*	*I*	*d/n*
8	4,65	9	4,65	3	1,728	1	1,740
3	3,90	—	—	3	1,660	1	1,653
10	5,53	10	3,54	3	1,592	—	—
6	2,82	4	2,82	—	—	2	2,565
9	2,63	6	2,65	5	1,476	2	1,469
4	2,51	3	2,50	4	1,422	3	1,431
—	—	0,5	2,33	3	1,388	2	1,379
7	2,21	4	2,20	4	1,326	3	1,326
4	1,975	4	2,00	4	1,270	2	1,267
6	1,880	3	1,869	—	—	4ш	1,172
10	1,817	6	1,818	1	1,131	1ш	1,130
3	1,771	1	1,767	2	1,109	2	1,112

Условия съемки: Cu-излучение, $D = 57{,}3$ *мм*, 30 *ква*, 3,5 *ма*.
Рентгенолог О. Л. Свешникова.

Рентгенограмма торогуммита приведена в табл. 15. Она аналогична эталонной.

Смирновскит был обнаружен только один раз в грейзенизированном граните. Образует он зерна неправильной формы размером до 1—1,5 *мм*. Смирновскит находится в ассоциации с дымчатым кварцем.

Таблица 16

Межплоскостные расстояния смирновскита

Кент		Этыка, Забайкалье (Григорьев, Доломанова, 1957)		Кент		Этыка, Забайкалье (Григорьев, Доломанова, 1957)	
I	*d/n*	*I*	*d/n*	*I*	*d/n*	*I*	*d/n*
2	3,94	—	—	—	—	1	1,723
—	—	6	3,56	10	1,680	10	1,686
2	3,34	—	—	3	1,609	4	1,610
8	3,19	10	3,21	2	1,540	—	—
2	3,05	7	3,03	1	1,397	—	—
—	—	7	3,82	8ш	1,283	—	—
5	2,77	7	2,77	—	—	1ш	1,328
1	2,68	—	—	—	—	7	1,277
1	2,51	1ш	2,47	7ш	1,250	7	1,250
1	2,35		2,35	5	1,187	2	1,185
3	2,16	4	2,17	1	1,163	—	—
—	—	2	2,13	8ш	1,142	10	1,145
10	1,969	10	1,964	8ш	1,072	10	1,076
3	1,851	8ш	1,848	2	1,041	—	—

Условия съемки: Fe-излучение, $D = 57{,}3$ *мм*, 30 *ква*, 3,5 *ма*.
Рентгенолог О. Л. Свешникова.

Цвет минерала красновато-коричневый. В тонких сколах прозрачен. Кварц вокруг зерен смирновскита разбит системой мелких радиальных трещин.

Под микроскопом смирновскит изотропен. Прозрачен. Неравномерно окрашен в светло-коричневый цвет, $n = 1{,}700$. Он рентгеноаморфен. После прокаливания при 900° С в течение 2 часов получена рентгенограмма, близкая к эталонной (табл. 16).

Бастнезит развивается по ортиту. Встречается очень редко. Самостоятельные образования неизвестны. Сохраняет форму замещаемых кристаллов ортита. Цвет псевдоморфоз бурый. Определен рентгенографически.

Кроме перечисленных минералов, редкие земли в небольших количествах присутствуют в эпидоте и кальците (табл. 17).

Минералы титана. Минералы титана — широко развитые акцессории в пегматитовых телах обеих групп. Некоторые из них характерны также и для грейзенов. Абсолютное содержание минералов титана на месторождении незначительно.

Таблица 17

Состав рекоземельных элементов в эпидоте и кальците, (в % от суммы $TR_2O_3 + Y_2O_3$)

Окислы	Эпидот	Кальцит	Окислы	Эпидот	Кальцит	Окислы	Эпидот	Кальцит
La_2O_3	15,1	2,7	Gd_2O_3	5,1	0,5	Er_2O_3	4,0	4,9
CeO_2	17,4	5,3	Tb_2O_3	32,6	73,3	Tu_2O_3	0,1	1,2
Pr_6O_{11}	3,5	0,1	Y_2O_3			Yb_2O_3	0,3	8,6
Nd_2O_3	10,9	0,3	Dy_2O_3	5,2	1,6	Lu_2O_3	—	0,5
Sm_2O_3	5,6	0,5	Ho_2O_3	0,2	0,5			

Аналитик В. И. Павлуцкая.

И л ь м е н и т широко распространен на месторождении. Он представляет собой характерный акцессорный минерал всех пегматитовых тел и обнаружен почти во всех грейзеновых проявлениях. Отсутствует ильменит лишь в поздних кварц-флюоритовых жилах.

Образование ильменита происходило в высокотемпературную гидротермальную стадию. Расположен он в краевых зонах пегматитов, развиваясь по трещинам спайности в микроклине и выполняя трещины дробления в ранних минеральных комплексах, а также в хрусталеносных полостях — в срастании с дымчатым кварцем и в виде кристаллов в нем. Образует кристаллы пластинчатого и таблитчатого габитуса.

Ассоциация минералов, кристаллизующихся совместно с ильменитом, различна в пегматитах разных групп. В пегматитах I группы он находится в ассоциации с колумбитом, цирконом, пирохлором, торитом, магнетитом. В пегматитах II группы, кроме того, с монацитом, ксенотимом, флюоцеритом и, редко, с апатитом.

По данным спектрального анализа, на месторождении присутствуют как железистые, так и марганцовистые разности ильменита. Химически анализированные образцы оказываются средними в ряду ильменит — пирофанит с соотношением MnO : FeO = 1,07. Уд. вес их 4,59—4,62.

В конце гидротермального этапа ильменит многих тел месторождения интенсивно замещен рутилом, брукитом и анатазом [1].

И л ь м е н о р у т и л — минерал, очень редко встречающийся на месторождении. Обнаружен в пегматоидной зоне тел, подвергшихся интенсивной гидротермальной переработке. Наблюдается в виде выделений неправильной формы и редких длиннопризматических кристаллов. Находится он в ассоциации с кварцем и мелкочешуйчатой гидрослюдой, с которыми образует тесные срастания, а также с монацитом, цирконом и флюоритом. Ассоциация и взаимоотношения минералов свидетельствуют об образовании ильменорутила в гидротермальный этап. Высокий удельный вес минерала (4,63) и увеличение параметров его элементарной ячейки $a_0 = 4{,}62 \pm 0{,}00n$ Å; $c_0 = 2{,}98 \pm 0{,}00n$ Å связаны с вхождением в него большого количества ниобия (Nb_2O_5 21,37%).

Минералы циркония. В описываемых пегматитах обнаружено два циркониевых минерала, имеющих весьма различное распространение. Если циркон является одним из самых характерных акцессорных минералов пегматитов обеих групп, то второй минерал — астрофиллит чрезвычайно редок и был встречен лишь в двух телах I группы, связанных с фацией рибекитовых гранитов.

Ц и р к о н — распространенный акцессорный минерал пегматитов обеих групп. Образование его происходило в первой половине высокотемпературной гидротермальной стадии. Находится он в ассоциации с кварцем, колумбитом, пирохлором, ильменитом, торитом. В тех телах, где широко проявились процессы метасоматоза, он в значительных количествах присутствует в краевых зонах пегматитов, замещая, совместно с кварцем, микроклин.

Циркон образует хорошо ограненные кристаллы короткопризматического и, реже, дипирамидального габитуса. Размер кристаллов от долей миллиметра до 1 *см*. Цвет от желтовато-коричневого до бурого.

Спектральные анализы цирконов свидетельствуют о значительном количестве примесей в них. Наибольшие содержания зарегистрированы для P, Fe, Al, Y, Hf, Th, что свидетельствует о значительном замещении основных компонентов минерала.

Состав редких земель цирконов из различных тел приведен в табл. 18.

Цирконы из различных тел весьма сходны по составу редких земель. Все они являются селективными иттриевыми минералами и имеют Er-Yb

[1] Подробное описание ильменита и продуктов его изменения будет опубликовано отдельно.

Таблица 18

Состав редкоземельных элементов в цирконах из различных тел (в % от суммы $TR_2O_3 + Y_2O_3$)

Компоненты	Пегматиты				Компоненты	Пегматиты			
	I группа			II группа		I группа			II группа
	1	2	3	4		1	2	3	4
La_2O_3	0,3	2,5	1,3	0,6	Ho_2O_3	2,3	2,7	1,0	1,8
CeO_2	1,7	6,4	3,1	2,0	Er_2O_3	11,8	8,3	14,9	10,4
Pr_6O_{11}	0,1	0,2	0,2	0,1	Tu_2O_3	3,5	3,3	1,3	1,6
Nd_2O_3	0,3	5,1	0,8	1,5	Yb_2O_3	37,7	28,6	30,7	28,3
Sm_2O_3	0,1	0,3	0,2	5,0	Lu_2O_3	4,7	5,0	7,8	2,8
Gd_2O_3	0,2	0,5	0,4	1,3	$(Y, Tb)_2O_3$	31,6	30,8	34,3	38,8
Dy_2O_3	5,7	6,3	4,0	5,8	TR_2O_3 вес. %	2,62	2,82	0,30	2,44

Аналитик В. П. Павлуцкая.

максимумы, что вообще характерно для цирконов. Кентские цирконы отличаются необычно высоким содержанием Yb_2O_3 — 28—38% от ΣTR_2O_3 (что составляет 0,69—0,98% общего состава минерала). До сих пор наиболее значительный максимум на Yb отмечался в тортвейтите (31% от ΣTR). Для цирконов самый большой максимум на Yb до сих пор составлял 27% от ΣTR (Семенов, 1963).

Астрофиллит встречается очень редко и только в телах, пространственно связанных с фацией рибекитовых гранитов. Наблюдается он в виде игольчатых кристаллов, заключенных в дымчатый кварц III. Длина кристаллов достигает нескольких сантиметров. Кристаллы астрофиллита совместно с эгирином были встречены также в пегматоидных участках рибекитовых гранитов. Цвет минерала золотисто-желтый. Под микроскопом прозрачен. $n_g = 1{,}745 \pm 0{,}002$; $n_p = 1{,}714 \pm 0{,}002$; $n_g - n_p = 0{,}031 \pm 0{,}004$.

Минералы ниобия. В кентских пегматитах встречено два ниобиевых минерала — колумбит и мариньякит. Колумбит, хотя и в ничтожных количествах, распространен повсеместно, являясь характерным акцессорным минералом пегматитов обеих групп. Мариньякит был обнаружен только в двух пегматитовых телах I группы.

Колумбит наблюдается в альбитизированном микроклине пегматоидной зоны (Чистякова и др., 1973). Образует он скопления неправильной формы и, реже, призматические кристаллы. Кентские колумбиты характеризуются очень высоким содержанием MnO (до 16,56%) и Nb_2O_5 (до 72,19%) при одновременном присутствии значительных количеств железа ($Fe_{общ}$ 5,89—13,63%). Железо и марганец, по полученным данным, находятся как в двух-, так и в трехвалентном состоянии. Характерно присутствие значительных (до 2,65%) количеств TiO_2. Уд. вес колумбита 5,30—5,32.

Мариньякит — редкая разновидность пирохлора встречен лишь в двух телах. Образует он мелкие скопления неправильной формы и октаэдрические кристаллы. Ассоциирует с ильменитом торитом, цирконом. Цвет минерала черный, блеск смоляной. Мариньякит рентгеноаморфен. Содержит он TR_2O_3 10,91% и UO_3 13,78%. Уд. вес мариньякита 4,28.

НЕКОТОРЫЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КЕНТСКИХ ПЕГМАТИТОВ

Различные этапы формирования пегматитов отличаются один от другого значением роли отдельных элементов. На Кентском месторождении это различие усиливается в связи с разницей в процессах становления пег-

матитов, находящихся в различных геологических условиях, и особенно в зависимости от расположения их по отношению к зонам тектонических нарушений. Благодаря наложению внепегматитовых гидротермальных растворов, пегматиты II группы обогащены элементами, нехарактерными для пегматитов месторождения как таковых. Поэтому небезынтересным представляется рассмотрение некоторых особенностей поведения отдельных элементов в процессе становления различных групп пегматитов.

Редкие щелочи. Для характеристики поведения редких щелочей в процессе минералообразования были изучены два тела из различных групп пегматитов. Из табл. 19 видно, что общая картина поведения изучаемых

Таблица 19

Содержание редких щелочей в минералах различных этапов пегматитообразования, вес. %

Группа пегматитов	Компоненты	Этапы					
		кристаллизация из расплава			кристаллизация из надкритических растворов	гидротермальные стадии высоко- и среднетемпературные	
		биотит	микроклин ранний	микроклин поздний	альбит	слюды	гидрослюды
Первая	Li_2O	1,311	0,0025	0,0031	<0,0005	5,4700—2,9600	0,0188—0,0051
	Rb_2O	0,296	0,0719	0,2160	0,0054	0,4690—0,3370	0,2280—0,1090
	Cs_2O	0,0017	0,0005	0,0010	0,0003	0,0060—0,0107	0,0045—0,0038
Вторая	Li_2O	—	<0,0005	0,0008	0,0004	0,0052—0,0085	0,032
	Rb_2O	—	0,0648	0,0705	0,0020	0,1540—0,1770	0,1030
	Cs_2O	—	0,0006	0,0005	0,0001	0,0032—0,0040	0,0020

Аналитик С. И. Гундиенкова.

элементов в обоих телах сходна и не отличается от описанных в литературе для пегматитового процесса (Гинзбург, 1955, 1957; Солодов, 1962). В течение процесса минералообразования происходит накопление редких щелочей. Уже в период кристаллизации из расплава, при переходе от ранних микроклинов к более поздним, наблюдается увеличение редких щелочей, особенно Rb и Cs. Значительные количества их содержатся также в биотите. В процессе альбитизации происходит вынос редких щелочей из микроклина. Небольшая часть их фиксируется в альбите, основная же масса осаждается в поздних слюдах, образующихся частично в период альбитизации и главным образом в процессе грейзенизации (высоко и среднетемпературные стадии гидротермального этапа). Хотя общее количество поздних слюд на месторождении крайне незначительно, они являются главными носителями редких щелочей. В гидрослюдах, образующихся в низкотемпературную стадию гидротермального этапа, количество редких щелочей снижается.

Высокие содержания Li_2O — 2,96% — отмечаются в поздней слюде, замещающей микроклин; в ней же Rb_2O составляет 0,469%, в биотитах — 0,367 — 0,242%. Наибольшие количества Cs_2O обнаружены в бацците — 0,31% и в берилле — 0,039%.

При общей тенденции к накоплению редких щелочей в конечные стадии процесса пегматитообразования в обеих группах тел наблюдаются резкие различия в абсолютных их содержаниях в минералах из пегматитов I и II групп (табл. 20).

При сравнении содержаний лития, рубидия и цезия в одних и тех же минералах из тел различных групп оказывается, что наиболее обогащены этими элементами минералы из пегматитов первой группы. Минералы из

Таблица 20

Пределы содержаний редких щелочей в минералах пегматитов двух генетических типов, вес. %

Этап	Минерал	Li_2O		Rb_2O		Cs_2O	
		пегматит		пегматит		пегматит	
		I группы	II группы	I группы	II группы	I группы	II группы
Магматический	Микроклин	0,0013—0,0031	0,0005—0,0008	0,0719—0,0160	0,0648—0,0705	0,0005—0,0021	0,0005—0,0006
	Биотит	1,058—1,311	—	0,242—0,367	—	0,0014—0,0017	—
	Рибекит	0,758	—	<0,0012	—	<0,0009	—
Кристаллизация из надкритического раствора	Альбит	0,0005—0,0019	0,0004	0,0025—0,0054	0,0020	0,0003—0,0007	0,0001
Гидротермальный	Слюда	0,319—2,960	0,0045—0,016	0,1470—0,3370	0,0963—0,1770	0,0041—0,0107	0,0027—0,0043
	Берилл	—	0,1146	—	—	—	0,0391
	Баццит	—	—	—	0,0370	—	0,310
	Миларит	—	0,0037	—	0,0144	—	—

Таблица 21

Соотношения щелочей в минералах пегматитов различных групп

Группа пегматитов	Отношения щелочных элементов	Этапы							
		Магматический		Кристаллизация из надкритических растворов (альбитизация)	Гидротермальные стадии				
					Грейзенизация, высоко- и среднетемпературная			Низкотемпературная	
		Микроклин ранний	Микроклин поздний	Альбит	Слюды			Глинистые минералы	
I (без наложения)	K/Rb	104,870	46,57	101,85	—	30,86	—	37,71	70,83
	Li/Rb	0,0347	0,0143	0,0909	—	8,783	—	0,0824	0,0467
	Rb/Cs	143,90	216,00	18,00	—	31,49	—	50,66	28,68
	Li/Na	0,0004	0,0008	0,000	—	21,15	—	0,370	0,050
II (с наложением)	K/Rb	142,59	132,60	145,00	61,15	62,73	55,38	62,81	—
	Li/Rb	0,0077	0,0113	0,20	0,0331	0,0471	0,0493	0,0310	—
	Rb/Cs	108,00	141,00	20,00	38,50	49,69	42,14	51,50	—
	Li/Na	0,0001	0,0001	0,000	—	—	—	0,0355	—

тел второй группы, особенно поздние слюды, содержат значительно меньшие количества редких щелочей. Сходные их количества наблюдаются в слюдах из поздних кварц-флюоритовых жил. В целом нижние пределы содержаний редких щелочей в пегматитах I группы соответствуют верхним пределам содержаний их в тех же минералах пегматитов II группы (см. табл. 20). Это связано, по-видимому, с воздействием на пегматиты II группы поздних грейзенизирующих растворов, не связанных с собственно пегматитовым процессом.

Если сравнивать поведение лития, рубидия и цезия между собой, то оказывается, что в телах первой группы преимущественное накопление отмечается для Li, в телах второй группы большую роль в поздние стадии пегматитообразования играет Rb.

Для характеристики процесса минералообразования принято рассматривать не столько поведение отдельных щелочных элементов, сколько изменение соотношений их, считающихся индикаторными для определения колебаний щелочности минералообразующей среды. В табл. 21 приведены некоторые из этих отношений для пегматитовых тел из различных групп. Как следует из приведенных данных, в пегматитах I группы от ранних микроклинов к поздним происходит увеличение щелочности среды (увеличение отношений Li/Na и уменьшение K/Rb и Li/Rb); увеличение отношения Rb/Cs связано, по-видимому, с трудностью вхождения крупного иона Cs в решетку микроклина (Ставров, 1966). При альбитизации происходит уменьшение щелочности (возрастание величины K/Rb, Li/Rb, уменьшение Li/Na). Резкое уменьшение величины Rb/Cs, противоречащее общему ходу изменения взаимоотношений щелочей, связано, вероятно, с интенсивным выносом K и, соответственно, Rb при альбитизации. При грейзенизации роль щелочей уменьшается еще больше.

В телах II группы течение процесса кристаллизации в пределах магматического этапа также приводит к некоторому повышению щелочности среды (по K/Rb отношению) или она остается примерно той же (по Li/Rb). В дальнейшем ходе процесса щелочность постепенно падает.

Таким образом, для обеих групп пегматитовых тел месторождения наблюдается общая направленность в изменении pH минералообразующей среды.

Вообще следует отметить, что щелочи (не только редкие, но и K, и Na) играют большую роль только в первые этапы образования пегматитовых тел. При этом, если калиевые минералы (главным образом микроклин) слагают мощные зоны во многих телах, то натрий играет в них сравнительно незначительную роль. В пегматитах I группы натриевый метасоматоз проявлен очень слабо. Происходит лишь частичное замещение микроклина альбитом по сети мелких трещин. В целом же микроклин краевых зон и кристаллы его в полостях остаются нетронутыми этим процессом.

В пегматитах II группы, в которых поздние процессы (гидротермальный этап) привели к полному исчезновению микроклина в минерализованных полостях, калиевый полевой шпат краевых зон только слабо альбитизирован. Лишь в редких телах присутствуют значительные массы альбита.

В минерализованных полостях пегматитов обеих групп минералы K и Na практически отсутствуют. Здесь встречены лишь в качестве акцессориев поздний мусковит и калиевый полевой шпат, но и эти минералы обнаружены далеко не во всех телах. Редкие же щелочи (Li, Rb, Cs) присутствуют только в виде примесей в этих акцессорных минералах, а также в берилле, бацците и миларите.

Таким образом, из изучения поведения редких щелочей можно сделать следующие выводы.

1. С течением процесса минералообразования в пегматитах обеих групп происходит увеличение роли редких щелочей. При этом для пегматитов I группы преимущественное возрастание отмечается для лития.

В телах II группы литий играет меньшую роль, большее значение приобретает Rb.

2. Различие в физико-химических условиях формирования пегматитов I и II групп сказывается на содержании редких щелочей в минералах: наибольшее обогащение редкими щелочами отмечается для минералов пегматитов I группы (не претерпевших воздействия наложенных гидротермальных растворов).

3. В целом щелочные металлы играют значительную роль только в первые этапы минералообразования. В гидротермальный этап роль K и Na в минералообразовании резко падает. Относительные количества редких щелочей при этом растут, хотя абсолютные значения их продолжают оставаться ничтожными.

4. При общем относительном увеличении количества редких щелочей в поздних минералах отмечается наиболее резкое увеличение Rb, в связи с чем изменение величин K/Rb и Rb/Cs в течение процесса минералообразования обратно.

Бериллий. Этот элемент присутствует на месторождении в ничтожном количестве. Однако во всех группах пегматитовых тел и в грейзенах он отмечается в минералах в виде примеси. На месторождении известно также несколько собственно бериллиевых акцессорных минералов.

Бериллиевые минералы в пегматитовых телах распространены неравномерно. В пегматитах II группы и в грейзенах они встречаются часто, в пегматитах I группы — полностью отсутствуют. Неравномерно распределены они и в разновозрастных минеральных комплексах пегматитов.

Зоны, образовавшиеся в ранние этапы формирования, лишены бериллиевых минералов. В магматический этап и в этап кристаллизации из надкритических растворов бериллий рассеивается в породообразующих минералах в количествах, обычных для гранитных пегматитов: микроклин содержит Be от тысячных до сотых долей процента, рибекит — тысячные доли.

Ограниченная способность бериллия входить в виде изоморфной примеси в породообразующие минералы ранних пегматитовых комплексов является главным фактором концентрации его в расплаве, что приводит к обогащению бериллием внутренних зон пегматитов — блоковой и ядра (Беус, 1960). В кентских же пегматитах собственно бериллиевые минералы не образуются вплоть до гидротермального этапа минералообразования. Как показали исследования последних лет (Гинзбург, и др., 1965; 1973), это объясняется тем, что в субщелочных гранитах, особенно при высоком содержании фтора и незначительном количестве минералов, в которые бериллий может входить изоморфно, образование бериллиевых минералов из магматического расплава не происходит. Бериллий совместно с фтором накапливается в поровых растворах, и кристаллизация бериллиевых минералов происходит в постмагматических гидротермальных образованиях.

Гидротермальный процесс в кентских пегматитах протекает различно для тел I и II групп. В пегматитах I группы бериллиевые минералы не образуются и в это время. В виде ничтожных примесей Be обнаружен в кварце и акцессорных минералах (до сотых долей процента). В пегматитах II группы во время гидротермального этапа Be также входит в виде примеси в различные минералы, но также образует и собственные соединения. Здесь известны семь минералов бериллия — фенакит, берилл, бацдит, миларит, бертрандит, гентгельвин, гадолинит (?).

В гидротермальный этап пегматиты II группы подвергаются воздействию растворов, чрезвычайно насыщенных фтором и содержащих различные редкие элементы. Как известно, перепос бериллия часто связан с фтором (Беус, 1960), чем и можно объяснить появление его на месторождении именно в это время. На Кенте, судя по геохимической обстановке, это мог быть фторид бериллия или фторбериллат кальция.

В течение почти всей высокотемпературной гидротермальной стадии в пегматитах II группы бериллий входит в минералы только в виде примеси. Он содержится в ильмените, колумбите, цирконе, монаците, ксенотиме, кварце и флюорите (от тысячных до сотых долей процента). Кристаллизация собственно бериллиевого минерала — фенакита происходит в самом конце высокотемпературной гидротермальной стадии.

В начале среднетемпературной стадии в пегматиты II группы продолжают поступать насыщенные фтором растворы. В это время выпадает очень большое количество флюорита и кварца. Во вторую половину стадии, наряду с ними, кристаллизуются некоторые акцессорные минералы, содержащие примесь бериллия (эпидот — тысячные доли процента) и собственно бериллиевые минералы — берилл и, затем, бацит. В некоторых телах вместо берилла образуется миларит.

В низкотемпературную гидротермальную стадию бериллий в незначительном количестве входит в кварц, поздний мусковит и в продукты изменения ильменита — рутил, брукит и анатаз (десятитысячные и тысячные доли процента). Из собственно бериллиевых минералов образуются бертрандит, гентгельвин и гадолинит (?). В некоторых телах вместо бертрандита и гентгельвина кристаллизуется фенакит II.

Из числа гипергенных минералов бериллий содержат α-тридимит и псиломелан (десятитысячные — тысячные доли процента).

Таким образом, практически вся бериллиевая минерализация кентских пегматитов связана с гидротермальной деятельностью в телах II группы, располагающихся, как говорилось ранее, в пределах тектонических зон северо-западного направления. Аналогичное развитие бериллиевой минерализации в грейзенах района (см. табл. 1), связанных с системой той же северо-западной трещиноватости, говорит о генетической связи бериллиевой минерализации пегматитов и грейзенов.

Состав, области распространения и парагенетические ассоциации отдельных бериллиевых минералов свидетельствуют о кристаллизации их из среды, почти не содержащей алюминия. Из семи бериллиевых соединений только два имеют в своем составе Al (если не считать бацит, в котором обнаружено 0,25% Al_2O_3). В ассоциации с ними образуются лишь незначительные количества ортита, эпидота (среднетемпературная стадия) и мусковита (низкотемпературная стадия). Некоторое повышение содержания Al в растворе, необходимое для образования этих минералов, а также берилла и миларита, связано, по-видимому, с частичным замещением флюоритом микроклина ранних зон.

К концу гидротермального этапа в минералообразующем растворе при очень низком содержании двухвалентного железа концентрируется некоторое количество серы, входящей в состав гентгельвина и сфалерита.

Из вышесказанного можно сделать следующие выводы:

1. Кентские пегматиты очень сильно отличаются по роли и значению бериллия в их формировании. В пегматитах I группы бериллий играет роль рассеянного элемента и не образует концентраций, необходимых для кристаллизации собственных соединений. В пегматитах II группы развита акцессорная бериллиевая минерализация.

2. Бериллиевая минерализация отсутствует в ранних зонах пегматитов обеих групп и связана исключительно с гидротермальной деятельностью. Появление бериллиевой минерализации Кентского месторождения в постмагматических образованиях и четкая связь ее с редкоземельными соединениями обусловлены повышенной щелочностью материнских гранитов и высоким содержанием фтора в магматическом очаге.

3. Отсутствие собственно бериллиевых минералов в пегматитах I группы и значительное количество их в пегматитах II группы и в грейзеновых проявлениях района свидетельствует о генетической связи пегматитовой и грейзеновой бериллиевой минерализации и о наложении грейзенизирующих растворов на пегматиты II группы.

4. Состав и парагенетические ассоциации последовательно образующихся бериллиевых минералов свидетельствуют о значительном постоянстве состава минералообразующей среды и о незначительной роли в ней многих широко распространенных элементов, в частности Al^{3+} и Fe^{2+}. Это привело к образованию лишь незначительных количеств наиболее обычного бериллиевого минерала пегматитов — берилла и к осаждению большей части бериллия в фенаките, бертрандите, бацците и гентгельвине.

Алюминий. Интересной особенностью Кентского месторождения является резкое изменение роли алюминия на протяжении процесса минералообразования. В первые два этапа становления пегматитов роль алюминия очень велика. В это время образуются огромные количества полевых шпатов, биотит, а в некоторых телах и рибекит, являющийся второстепенным породообразующимся минералом. В следующий затем гидротермальный этап минералообразования роль алюминия резко падает. Породообразующие минералы гидротермального этапа — кварц и флюорит — содержат лишь примесь алюминия (десятые и сотые доли %). Акцессорные минералы этого времени представлены силикатами, фосфатами, окислами, фторидами. В тех случаях, когда образуются минералы, содержащие Al (берилл, миларит, бацит), он в значительной степени замещен другими катионами (в берилле и миларите на $^1/_4$, в бацците практически весь). Именно незначительной ролью алюминия в процессе минералообразования в гидротермальный этап объясняется кристаллизация фенакита, бертрандита, бацита и гентгельвина, а также крайне ограниченное количество поздних слюд в пегматитах и полное отсутствие на месторождении топаза — минерала, характерного для пегматитов, насыщенных фтором.

Как известно, в рудообразующих растворах повышенной щелочности алюминий образует растворимые алюминаты и не связывается в форме силикатов (Гинзбург и др., 1965; Назарова, 1969; Галецкий и др., 1970). Поскольку кентские пегматиты и грейзены связаны с субщелочными гранитами, щелочность гидротермальных растворов также была достаточно высока, что и привело, по-видимому, к отсутствию алюминия в минералах, образующихся в это время.

Скандий. Как уже указывалось в литературе (Семенов, 1966), характерной чертой кварц-флюоритовых пегматитов Казахстана является повышенное количество скандия. Кент не является исключением. Более того, высокое содержание скандия характерно не только для пегматитов месторождения, но и для многочисленных грейзеновых проявлений района, в которых был установлен собственно скандиевый минерал — тортвейтит (Кроль, 1966).

Пегматитовые тела Кента резко отличаются между собой по содержанию скандия: в некоторых из них был обнаружен скандиевый аналог берилла — бацит, в других почти нет минералов даже с примесью скандия.

Ранние зоны пегматитов, образующиеся в магматический и пневматолитовый этапы кристаллизации, почти не содержат минералов, в которых мог бы концентрироваться скандий. В это время он входил лишь в биотит (до 0,08%) и рибекит ($\sim$0,03%), причем, если биотит в небольших количествах присутствует во всех пегматитовых телах, то рибекит встречается чрезвычайно редко.

Основная масса акцессорных минералов с примесью Sc образуется в гидротермальный этап, когда кристаллизуются все минералы, содержащие редкие земли, цирконий, двухвалентное железо, марганец. В это время в тех или иных количествах скандий входит в большое число минералов и даже образует собственный минерал — бацит (табл. 22).

В высокотемпературную гидротермальную стадию развития пегматитового процесса скандий в количестве 0,001—0,8% Sc_2O_3 входит в циркон, ильменит, колумбит, торит, образующиеся в пегматитовых телах обеих групп. В дальнейшем история образования минералов, содержащих Sc,

Таблица 22

Последовательность образования минералов, в которых присутствует скандий, в продолжение гидротермального этапа и содержание в них Sc_2O_3, в % (по данным спектрального анализа) *

Стадии		
высокотемпературная	среднетемпературная	низкотемпературная
Колумбит 0,001—0,8 (0,15) Ильменит 0,015 (0,15) Пирохлор ~0,5 (0,08) Циркон 0,08—0,8 (0,08) [0,367] Торит 0,003 (0,05) Флюорит 0,001 (1,0) Ксенотим 0,002 (1,5)	Берилл 0,005 (0,2) Ортит 0,3 (0,8) Кальцит 0,001 Эпидот 0,003 (0,01)	Баццит Гентгельвин 0,008 (0,1) Мусковит 0,03 (0,6) Рутил, Брукит, Анатаз } 0,03 Ильменорутил 0,008 (0,3)

* Цифры в круглых скобках — максимальное содержание для данного минерала по Л. Ф. Борисенко (1964), в квадратных — по Е. И. Семенову (1966).

связана почти исключительно с пегматитами II группы. Во вторую половину высокотемпературной стадии в них кристаллизуются флюорит и ксенотим, содержащие до 0,002% Sc. Кристаллизующиеся в это время здесь же цериевые редкоземельные минералы скандия не содержат.

В среднетемпературную стадию начинается кристаллизация основной массы флюорита II. В нем содержится до 2% редких земель существенно иттриевого состава, но Sc в этом флюорите отсутствует. Все минералы, находящиеся в ассоциации с флюоритом II — берилл, ортит (в некоторых телах эпидот и кальцит) — содержат в тех или иных количествах Sc. Наиболее обогащен скандием ортит ~ 0,3 % Sc_2O_3. В самом конце среднетемпературной гидротермальной стадии кристаллизуется скандиевый берилл — баццит.

В низкотемпературную стадию после окончания кристаллизации баццита происходит рассеивание скандия в минералах, содержащих железо и титан (рутил, брукит, анатаз, ильменорутил, гентгельвин, мусковит).

В процессе гипергенеза скандий на месторождении не концентрируется. Из большого количества пиролюзита лишь в двух случаях обнаружено содержание 0,3 и 0,003% Sc_2O_3.

Как известно, концентрация скандия в различных минералах объясняется изовалентным изоморфизмом его с Y, Lu и Yb, менее с Al и Fe^{3+}. Близость ионного радиуса приводит к легкому гетеровалентному замещению Mg, Fe^{2+}, отчасти Mn и Zr (Щербина, 1960; Борисенко, 1964).

На Кентском месторождении практически нет Mg и ограничено количество Fe^{2+} (о последнем свидетельствует вхождение большого количества Fe^{3+} в колумбит, ильменит, карфолит, а в более позднее время — образование почти идеального гентгельвина в ассоциации с гематитом). Минера-

лы TR, Mn и Zr в ранних зонах пегматитов отсутствуют. Этим обусловлено малое рассеяние скандия в первые этапы становления пегматитов и накопление его к началу гидротермальной деятельности.

В высокотемпературную гидротермальную стадию образуется значительное количество минералов, в том или ином количестве содержащих Fe^{2+}, что приводит к значительной концентрации в них скандия. Содержание скандия в растворе было, по-видимому, в это время весьма значительным, так как во многие минералы он входит в повышенном количестве.

В дальнейшем, в средне- и низкотемпературную стадии все минералы, имеющие в своем составе Fe^{2+}, также оказываются обогащенными скандием (ортит, гентгельвин).

В течение высокотемпературной стадии гидротермального этапа происходило некоторое накопление скандия в цирконе, широко распространенном на месторождении. Вхождение Sc в циркон сопровождалось появлением в последнем редких земель.

Минералы, содержащие TR_Y в отличие от вышеупомянутых железистых, почти не содержат скандия. В ксенотиме и флюорите I Sc_2O_3 присутствует в количестве лишь тысячных долей процента. Остальные анализированные иттриевые минералы (флюориты различных генераций из различных тел) вообще лишены Sc. Среди редкоземельных минералов высоким содержанием Sc характеризуются цериевые соединения, что связано с замещением в них скандием двухвалентного железа (пирохлор, ортит), а не TR.

На вхождение Sc в редкоземельные минералы не за счет TR, а за счет Fe^{2+} и, возможно, Ti указывает Е. И. Семенов (1966). Кентский материал подтверждает этот вывод как поведением скандия в редкоземельных минералах, так и вхождением его в титановые соединения (рутил, брукит, анатаз) в продолжение низкотемпературной гидротермальной стадии.

Наибольшая концентрация скандия в берилле, приведшая к образованию его скандиевого аналога — бацита связана, по-видимому, не столько с легкостью замещения скандием алюминия в структуре берилла, сколько с незначительной ролью Al при гидротермальном минералообразовании, малым количеством минералов Fe^{2+} и неспособностью скандия замещать в силу каких-то причин Y и Yb в образующемся в это время флюорите II. Действительно, среди кристаллизующихся в течение гидротермального этапа минералов практически нет соединений Al. Исключение составляют лишь ортит, в котором, однако, более $^1/_3$ Al замещено другими элементами, и берилл, в котором четверть позиций алюминия также занята изоморфными примесями. В то же время к концу среднетемпературной гидротермальной стадии относительная концентрация скандия в растворе должна была значительно возрасти, поскольку к этому времени выделилось огромное количество флюорита II, не содержащего скандий, а те минералы, в которые скандий и вошел в виде примесей (ортит, берилл, эпидот, кальцит) — образовались лишь в ничтожных количествах.

Высокая концентрация бериллия и скандия в растворе при отсутствии минералов, в решетку которых они могли бы войти в качестве примесей, привели к образованию чрезвычайно редкого собственно скандиевого минерала — бацита. Кристаллизация его длится очень короткое время (конец высоко- и начало низкотемпературной стадии), после чего концентрация Sc упала [1] и образование бацита прекратилось. Бериллий при этом выпал в виде бертрандита гентгельвина, в некоторых случаях — фенакита II, а скандий снова рассеивался в виде ничтожной примеси в различных минералах. Самые высокие концентрации его в это время связаны с мусковитом и с различными модификациями TiO_2. Замещение Ti^{4+} (r_i = 0,64 Å) на Sc^{3+} (r_i = 0,83 Å)] должно компенсироваться

[1] В это время в пегматиты второй группы поступали растворы, образовавшие в районе месторождения низкотемпературные кварц-флюоритовые жилы. Как показало изучение последних, растворы эти не содержали повышенных количеств скандия.

вхождением в минерал иона, близкого по размеру к Ti и имеющего больший заряд, то есть Nb или Ta. Действительно, все модификации TiO_2 на Кенте содержат повышенные количества Nb.

Вопрос об источнике скандия на месторождении в связи с недостаточностью имеющегося материала решить трудно. Как известно, во многих случаях источником его в гранитных пегматитах оказываются породы основного состава, вмещающие пегматитовые поля. Для некоторых месторождений указывается возможность ассимиляции скандия из вмещающих пород непосредственно пегматитовым расплавом (Schaller a. o., 1962; Борисенко, 1964). В других случаях образование скандийсодержащих минералов пегматитов связывают с накоплением Sc в остаточном расплаве (Борисенко, 1964).

В Кентском интрузиве обогащение скандием пегматитов вряд ли можно связывать с ассимиляцией гранитным расплавом вмещающих пород. Пегматитовые тела располагаются непосредственно в теле материнской интрузии и, хотя и находятся, главным образом, вблизи контакта с кровлей, не обнаруживают закономерности между расстоянием от вмещающих пород и степенью обогащения скандием.

Возникновение большого числа поздних скандийсодержащих минералов только в пегматитах II группы и широкое развитие в пределах Кентского пегматитового поля грейзеновых проявлений, обогащенных скандийсодержащими минералами, в том числе и тортвейтитом, заставляет считать, что скандийсодержащие минералы, присутствующие только в пегматитах II группы, генетически связаны с наложенными на пегматиты гидротермальными растворами. Таким образом, и появление собственно скандиевого минерала — бацита — связано с деятельностью этих гидротермальных растворов.

Изложенное можно суммировать следующим образом:

1. Обогащение пегматитовых тел Кента скандием связано с геохимической спецификой пегматитоносных гранитов и не зависит от влияния вмещающих пород.

2. В ранние этапы пегматитообразования скандийсодержащие минералы образуются в очень незначительном количестве. Основная масса их кристаллизуется в гидротермальный этап минералообразования. При этом в пегматитах I группы минералы, содержащие скандий, в гидротермальный этап кристаллизуются практически только в первую половину высокотемпературной стадии. В дальнейшем история образования их связана почти исключительно с пегматитами II группы.

3. Возникновение большого числа поздних скандийсодержащих минералов только в пегматитах II группы и широкое развитие их в грейзеновых проявлениях района свидетельствует о генетической связи поздней скандиевой минерализации пегматитов с наложенными гидротермальными растворами.

4. Вхождение Sc в виде примеси в минералы изучаемых пегматитов связано, главным образом, с замещением им Fe и Ti.

5. Образование собственно скандиевого минерала—бацита обусловлено, наряду с высокой концентрацией Sc и Be, незначительной ролью Al в минералообразующем процессе.

Редкие земли и иттрий. Редкоземельные элементы, хотя и в очень незначительных количествах, распространены на месторождении достаточно широко и в некоторых телах играли заметную роль в процессе минералообразования. Они образуют как собственные минералы, так и входят во многие соединения в виде примесей. На месторождении насчитывается 20 минералов, содержащих TR (табл. 23). Наибольшим распространением они пользуются в пегматитах II группы, в телах I группы — почти неизвестны. Как видно из списка, в пегматитах I группы присутствует лишь один собственно редкоземельный минерал, в пегматитах II группы их девять.

Таблица 23

Распределение минералов, содержащих редкие земли, в пегматитах I и II групп

Пегматиты I группы	Пегматиты II группы	Пегматиты I группы	Пегматиты II группы
Фториды		Фосфаты	
Флюорит	Флюорит		Монацит *
	Флюоцерит *		Ксенотим *
Окислы			Чёрчит *
Колумбит	Колумбит		Апатит
Мариньякит *	Мариньякит * (?)		Смирновскит *
Силикаты		Карбонаты	
Циркон	Циркон		Кальцит
Торит	Торит (?)		Бастнезит *
	Гадолинит *		
	Торогуммит		
	Эпидот		
	Ортит *		
	Баццит		

* Собственно редкоземельные минералы. Вопросительный знак поставлен рядом с минералами, нахождение которых в данной группе находится под сомнением.

Среди минералов, содержащих редкие земли, наибольшее число относится к классу силикатов, несколько меньшее — к фосфатам. Однако по степени развития на месторождении отдельных минералов среди собственно редкоземельных соединений на первом месте стоит монацит, а среди минералов с примесью TR — флюорит. Последний достаточно широко распространен в пегматитах (особенно II группы), что, по-видимому, является основным концентратором редких земель на месторождении. Собственно же редкоземельные минералы являются акцессорными и играют подчиненную роль.

На Кентском месторождении появление TR-содержащих минералов происходит практически лишь в начале гидротермального этапа. Ранние зоны пегматитов редкоземельных минералов не содержат. Возможно, это связано с тем, что, как считают некоторые авторы (Гинзбург, Журавлева, 1959), в щелочных гранитах в условиях повышенной щелочности редкие земли образуют легко растворимые комплексные соединения и накопление их происходит лишь в течение пневматолитово-гидротермального и гидротермального процесса. Кроме того, в этот период не образуются минералы, в которые редкие земли могли бы входить в виде примесей.

Широкое развитие минералы, содержащие TR, приобрели в гидротермальную стадию. Наиболее ранними среди них являются колумбит, пирохлор, торит, циркон и ильменит, кристаллизовавшиеся в первую половину высокотемпературной стадии. Эти минералы присутствуют в пегматитах обеих групп. Во вторую половину высокотемпературной стадии редкоземельная минерализация возникла лишь в пегматитах II группы, где появляется флюорит I и находящиеся в ассоциации с ним монацит, ксенотим, флюоцерит.

Редкоземельные минералы высокотемпературной гидротермальной стадии (исключая ксенотим) содержат TR цериевого состава. Минералы с примесями редких земель имеют иттриевый и, реже, комплексный (торит) состав.

В течение высокотемпературной стадии выпадала основная масса редких земель. В это время в значительном количестве образовались

собственно редкоземельные минералы, содержащие от 11 до 85% TR_2O_3. В кристаллизовавшемся совместно с ними флюорите I содержится от 1 до 5,5% TR_2O_3.

В среднетемпературную гидротермальную стадию в телах I группы минералы, содержащие редкие земли, не образовывались. В телах II группы в первую половину среднетемпературной гидротермальной стадии собственно редкоземельные минералы также не известны. В это время происходила кристаллизация очень большого количества флюорита II, в который вошли редкие земли. Он содержит 1,5—2% TR_2O_3 (изумрудно-зеленый, см. табл. 7). Во второй половине среднетемпературной гидротермальной стадии кристаллизовался лишь один собственно редкоземельный минерал — ортит, имеющий цериевый состав. Флюорит, находящийся с ним в ассоциации, содержит всего лишь тысячные доли процента TR. В этот же период времени, лишь несколько позже, кристаллизовался баццит (в нем комплексный состав TR с преобладанием Ce-группы), а в других телах — кальцит (содержащий TR Y-группы) и эпидот (в котором Ce $\approx$ Y).

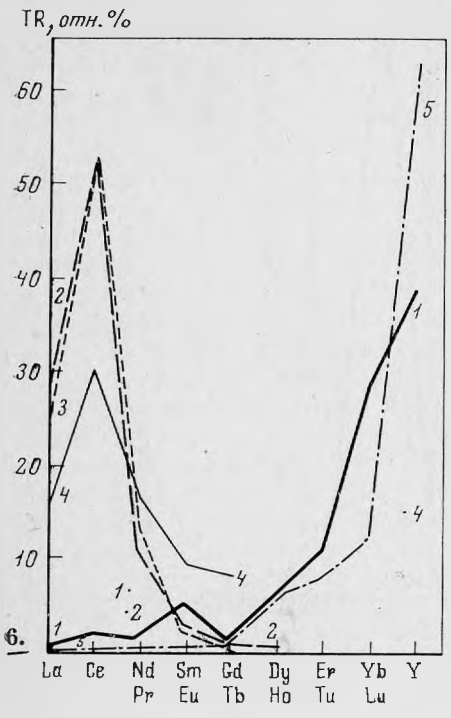
В низкотемпературную стадию гидротермального этапа в пегматитах I группы образовалось лишь незначительное количество флюорита III, содержащего сотые и тысячные доли процента TR_2O_3. В телах II группы образовалось несколько редкоземельных минералов — чёрчит, гадолинит и бастнезит, из которых только в бастнезите TR имеют цериевый состав. Флюорит III, кристаллизовавшийся здесь в это время, имеет состав TR с бо́льшим процентом элементов цериевой группы, чем его ранние генерации.

Распределение редкоземельных элементов в минералах различных тел приведено на графиках — рис. 6—10. В большинстве тел присутствуют редкоземельные минералы с TR и цериевого и иттриевого состава. Исключение составляет тело из промежуточной группы пегматитов (см. рис. 4), где не были обнаружены минералы иттриевого состава, и одно тело I группы, где нет минералов, содержащих TR цериевой группы. Особенно резко отличается пегматит промежуточной группы, где даже флюориты имеют цериевый состав (см. табл. 8).

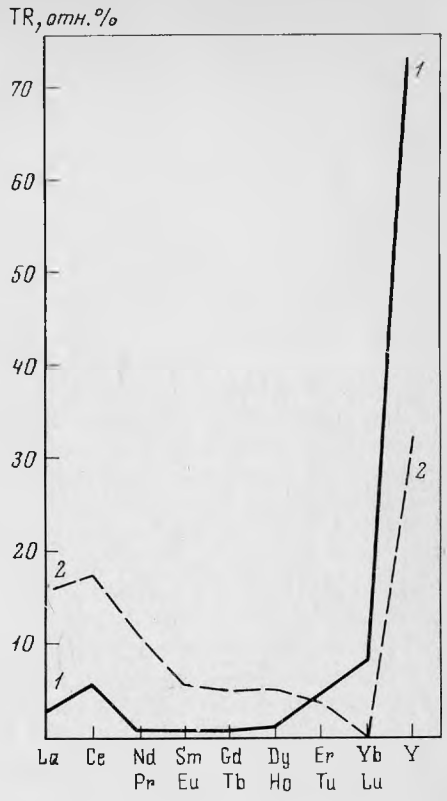
В целом на Кенте главная масса редкоземельных минералов обогащена элементами иттриевой группы, что является отличительной чертой редкоземельной минерализации гранитов (Гинзбург, Журавлева, 1959). Цериевые минералы, хоть и преобладают среди собственно редкоземельных минералов, в целом на месторождении играют подчиненную роль.

Как уже отмечалось при описании флюорита, в селективных минералах существует зависимость состава редкоземельных элементов от их суммарного содержания. Во флюорите, который в большинстве тел играет роль селективного иттриевого минерала, с уменьшением абсолютного содержания редкоземельных элементов повышается роль элементов цериевой группы (см. рис. 5). Неизученность всей гаммы иттриевых минералов месторождения не дает возможности судить о выдержанности этой зависимости для всех иттриевых соединений Кента. Достаточно четко она выражена в селективных цериевых минералах. Уменьшение суммы TR в минерале приводит к уменьшению роли цериевых земель (см. рис. 10), как это было установлено А. П. Хомяковым (1963). Исключением является лишь монацит одного из тел, содержащий несколько пониженное количество TR цериевой группы (97% от суммы TR_2O_3). Это, по-видимому, объясняется более высоким содержанием в нем Th (Хомяков, 1963).

На протяжении процесса минералообразования на месторождении происходило изменение состава редкоземельных минералов. Если в начале гидротермального этапа наряду с иттриевыми минералами кристаллизовалось значительное количество цериевых (пирохлор, монацит, флюоцерит), то в среднетемпературную стадию из цериевых минералов образовался только ортит, а в низкотемпературную — цериевые минералы



6.



7.

Рис. 6. Распределение редкоземельных элементов в редкоземельных минералах пегматитов II группы

1 — циркон, *2* — монацит, *3* — ортит, *4* — баццит, *5* — ксенотим-II

Рис. 7. Распределение редкоземельных элементов в минералах пегматитов II группы

1 — кальцит, *2* — эпидот

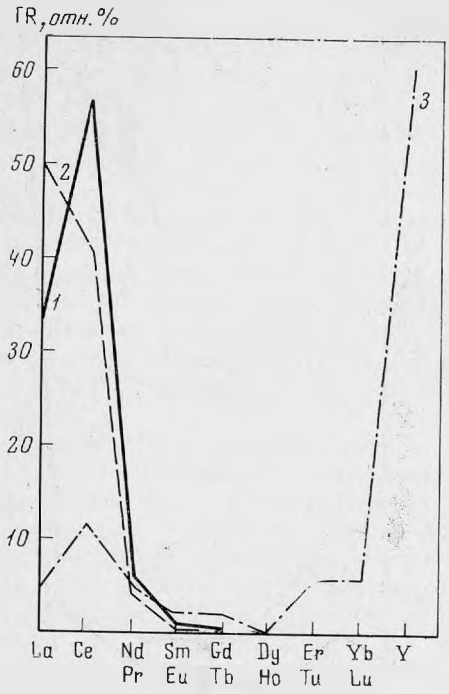
практически не возникали (появился лишь бастнезит, развивавшийся по ортиту).

Такая последовательность в смене составов редкоземельных минералов характерна для гранитных пегматитов и отмечается многими исследователями (Вайнштейн и др., 1956; Гинзбург, Журавлева, 1959; Минеев, 1963; Семенов, 1963; и др.).

Состав селективных цериевых и иттриевых минералов месторождения имеет обычный для редкоземельных минералов характер: цериевые минералы содержат практически только цериевую группу TR, иттриевые же характеризуются полным составом лантаноидов.

Состав редких земель в цериевых минералах, образовавшихся в разное время в одном и том же теле и в разных телах, в общем постоянен. Он характеризуется сложным La-Ce-Nd максимумом почти для всех изученных образцов. В иттриевых минералах (собственно редкоземельных) состав редких земель в течение процесса минералообразования меняется также очень незначительно. Все они обладают сложными Dy-Er-Yb-Y максимумами.

Гораздо ярче изменение относительных количеств редкоземельных элементов, происходившее параллельно с ходом процесса минералообразования, наблюдается в минералах с примесями TR. Наиболее широко распространенным минералом с примесью редких земель на месторождении является флюорит, кристаллизующийся в течение всего гидротермального этапа и образующий несколько генераций. Изменение относительных



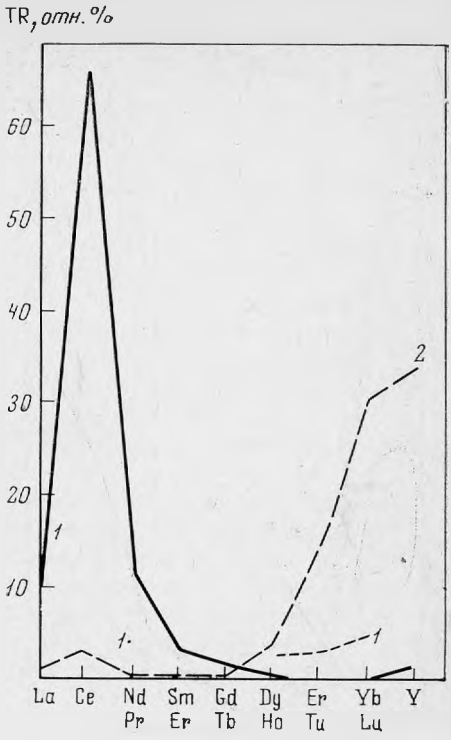


Рис. 8. Распределение редкоземельных элементов в минералах флюоритовой ассоциации пегматитов II группы

1 — монацит, *2* — флюоцерит, *3* — флюорит

Рис. 9. Распределение редкоземельных элементов в минералах пегматита I группы

1 — мариньякит, *2* — циркон

количеств TR во флюорите было рассмотрено ранее (см. описание флюорита). Во всех изученных телах происходит уменьшение отношения $\Sigma Ce/\Sigma Y$ от внутренних зон флюорита одной генерации к внешней и увеличение этого отношения при переходе от одной генерации к другой. В целом же намечается общая тенденция увеличения отношения $\Sigma Ce/\Sigma Y$ во флюоритах в последние стадии минералообразования.

Таким образом, в телах II группы в изменении состава редкоземельных элементов наблюдается как будто две тенденции. С одной стороны, акцес-

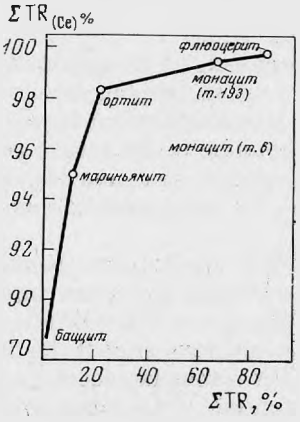


Рис. 10. Уменьшение роли TR_{Ce} параллельно со снижением суммы редкоземельных элементов в цериевых минералах

сорные редкоземельные минералы и большинство акцессорных минералов, содержащих примеси TR, к концу процесса минералообразования приобретали более ярко выраженный, чем в начале процесса, иттриевый состав. С другой — состав TR во флюорите, кристаллизовавшемся на протяжении всего гидротермального этапа, к концу процесса становился более цериевым. При этом в пределах различных гидротермальных стадий наиболее иттриевые разности флюорита находятся в ассоциации, как правило, с цериевыми минералами и наоборот. В целом, поскольку основная масса редких земель на месторождении содержится во флюорите, следует, по-видимому, считать, что, несмотря на более или менее постоянный «средний» состав редкоземельных элементов, выпадавших в различные гидротермальные стадии, к концу гидротермального процесса в общем выпадало больше цериевых земель, чем иттриевых.

Взаимоотношения редкоземельных минералов Кентского месторождения и поведение их в ходе гидротермального процесса свидетельствует о большой роли кристаллографического фактора разделения TR, основанного на различии ионных радиусов редкоземельных элементов. О влиянии кристаллографического фактора на образовании редкоземельных минералов различного состава нет единого мнения. Одни авторы придают ему большое значение (Щербина, 1959; Павленко, 1959; Семенов, 1963, Хомяков, 1967 и др.), другие отрицают его и все изменения состава редкоземельных элементов в минералах связывают с химической дифференциацией, основанной на различной способности цериевых и иттриевых редких земель к комплексообразованию и различной степени устойчивости этих комплексов при изменении кислотности минералообразующей среды (Минеев, 1963). На Кентском месторождении при увеличении роли иттриевых резкоземельных минералов к концу гидротермального процесса, свидетельствующем как будто об увеличении кислотности среды и о химической дифференциации редкоземельных элементов, происходящей в связи с этим, происходила одновременная кристаллизация селективных цериевых и селективных иттриевых минералов — мариньякита и циркона, монацита и ксенотима. Если учитывать также и минералы с примесями редких земель, то число одновременно образующихся минералов с резко различным составом TR значительно увеличится:

мариньякит + циркон + торит (+ колумбит + ильменит),
монацит + ксенотим + флюорит,
ортит + флюорит + баццит,

что свидетельствует о преимущественном вхождении элементов Y или Ce — группы TR в тот или иной минерал. При этом состав TR в минералах одной парагенетической ассоциации очень различен и различия эти гораздо больше, чем различия составов TR в разных генерациях одного и того же минерала (например, флюорита). Кроме того, как уже говорилось, увеличение роли иттриевой группы TR в собственно редкоземельных минералах к концу гидротермального этапа сопровождалось ослаблением ее в главном концентраторе TR на месторождении — флюорите. При вхождении примеси редких земель в минералы происходило преимущественное накопление иттриевой группы TR в минералах кальция (флюорит, кальцит), ниобия (колумбит), циркония (циркон). Следует, однако, отметить, что баццит хоть и содержит значительное количество Y, в целом имеет, против ожидания, цериевый состав, а торит сильно обогащен иттрием. Это объясняется, по-видимому, уже геохимическим фактором распределения редких земель в минералах, поскольку торит кристаллизовался в начале высокотемпературной гидротермальной стадии, когда образовывались, главным образом, иттриевые минералы, а баццит — в конце среднетемпературной стадии, вскоре после Ce-содержащего ортита.

Все вышеизложенное можно суммировать следующим образом:

1. Несмотря на присутствие на месторождении значительного числа акцессорных редкоземельных минералов, основная масса TR содержится

во флюорите, образующем во многих пегматитовых телах большие скопления.

2. Редкоземельные минералы и минералы с примесями редких земель почти неизвестны в пегматитах I группы и широко распространены в пегматитах II группы, расположенных в пределах зон тектонических нарушений.

3. Образование минералов, содержащих редкие земли, происходило только в гидротермальный этап становления пегматитов и связано в основном с воздействием на пегматитовые тела наложенных гидротермальных растворов, образовавших также собственно грейзеновые месторождения района.

4. Главная масса редких земель выпадала в высокотемпературную и в первую половину среднетемпературной гидротермальной стадии. В более позднее время количество обнаруженных редкоземельных минералов и содержание TR в них резко снижено.

5. Минералы, содержащие редкие земли, характеризуются в основном селективными составами. Комплексный состав TR на месторождении редок.

6. Состав селективных цериевых минералов на месторождении в целом постоянен как для минералов, образующихся в разные стадии процесса в одном теле, так и в разных телах и характеризуется La-Ce-Nd сложным максимумом. В то же время в них существует зависимость между абсолютным содержанием редкоземельных элементов и их составом. Уменьшение содержания TR в минерале сопровождается некоторым уменьшением в нем роли цериевых земель.

7. Состав селективных иттриевых минералов также достаточно постоянен для минералов, образовавшихся в одну и ту же стадию гидротермального процесса и характеризуется Dy-Er-Yb-Y максимумом. Состав же последовательно образовавшихся иттриевых минералов становился более цериевым с течением гидротермального процесса (флюорит), что могло быть вызвано как уменьшением абсолютного количества TR в минерале, так и уменьшением кислотности минералообразующей среды и падением ее температуры.

8. В целом состав собственно редкоземельных минералов в течение гидротермального этапа изменялся от цериевого в высокотемпературную стадию к иттриевому — в низкотемпературную.

9. Изменение состава редких земель в одном минерале на протяжении процесса минералообразования (например, во флюорите) не всегда может быть основой для геохимических построений и суждений об изменении кислотности минералообразующей среды, если, помимо этого минерала, образуются другие редкоземельные соединения. Кроме того, изменение состава TR в различных генерациях одного и того же минерала может быть связано не только с изменением кислотности, но и другими параметрами среды (возможно, с температурой, наличием тех или иных химических элементов), а также с кристаллохимическими особенностями редкоземельных соединений.

10. В дифференциации редких земель на Кентском месторождении большую роль играл кристаллохимический фактор. На фоне общего повышения роли иттриевых TR в собственно редкоземельных минералах к концу процесса, что может быть связано с химическим разделением редких земель при изменении кислотности минералообразующей среды, происходит одновременная кристаллизация иттриевых и цериевых селективных минералов. При этом состав TR у одновременно образующихся минералов отличается гораздо больше, чем у различных генераций одного и того же минерала.

Титан очень широко распространен на месторождении. Он является постоянной примесью всех минералов самых различных по времени образования комплексов — от магматических до гипергенных. Из соб-

ственно титановых минералов широко распространен только ильменит, присутствующий почти во всех изученных телах. Кроме того, образуются рутил, брукит, анатаз, ильменорутил, пирохлор, астрофиллит, но они встречаются редко.

В продолжении магматического этапа и этапа кристаллизации из надкритических растворов значительное количество титана рассеивалось в породообразующих минералах, особенно в биотите. По данным спектральных анализов, в кварце содержатся сотые доли процента Ti; в микроклине от тысячных до сотых, а в биотите — целые проценты. Рибекит, образовавшийся лишь в небольшом числе тел, содержит десятые доли процента Ti.

Собственно титановые минералы появились в гидротермальном этапе кристаллизации. В течение высокотемпературной стадии кристаллизовалось значительное количество ильменита. В редких случаях обнаруживаются пирохлор (мариньякит) и ильменорутил, а в телах, расположенных на контакте с рибекитовыми гранитами — астрофиллит. Происходило также накопление титана в колумбите (до целых процентов TiO_2). Сотые доли процента Ti содержат циркон, торит, ксенотим и карфолит, тысячные — монацит и флюорит.

В продолжение среднетемпературной гидротермальной стадии титан продолжал входить практически во все образующиеся в это время минералы. Небольшое количество его содержится в ортите и гематите (десятые доли процента). В еще меньшем количестве он присутствует в слюде, берилле, гентгельвине, эпидоте (сотые доли процента), кальците, бисмутите, фенаките, галените, сфалерите (тысячные доли процента). Кварц и флюорит содержат Ti от сотых до тысячных долей процента.

В условиях низкотемпературной гидротермальной стадии кристаллизовались рутил, брукит и анатаз. Однако образование их происходило за счет титана, содержавшегося в ильмените, то есть выпавшего в твердую фазу еще в высокотемпературную стадию.

Из гипергенных минералов повышенную концентрацию титана имеют окислы Mn (от сотых до целых процентов Ti).

Таким образом, собственно титановая минерализация, образовавшаяся за счет интенсивного выделения титана из раствора, появилась практически только в условиях высокотемпературной фазы гидротермального периода. В остальное время формирования пегматитовых тел происходило рассеяние титана среди породообразующих и акцессорных минералов.

Тантал и ниобий. Кентские пегматиты содержат мало танталониобатов. Здесь обнаружены только колумбит и пирохлор (мариньякит). Колумбит является обычным минералом пегматитов обеих групп, пирохлор встречается редко. Помимо тантало-ниобатов, Ta и Nb в значительных количествах содержатся в титановых минералах — ильменорутиле, ильмените, рутиле, бруките, анатазе. В виде ничтожных примесей они присутствуют во многих минералах месторождения.

В условиях магматического этапа и этапа кристаллизации из надкритических растворов ниобий в количестве тысячных долей процента иногда входит в решетку микроклина, сотых и десятых долей процента в биотит. Кварц, кристаллизовавшийся в это время, содержит тысячные и десятитысячные доли, рибекит — тысячные доли процента Nb.

Собственно тантал-ниобиевые минералы появились в течение гидротермального этапа кристаллизации. В первой половине высокотемпературной гидротермальной стадии образовались колумбит и пирохлор. Характерной чертой их состава является резкое преобладание ниобия над танталом (табл. 24). Изученные колумбиты близки к крайним ниобиевым членам. Близкий по времени выделения к нему пирохлор также характеризуется преобладанием Nb, однако Ta/Nb отношение в нем гораздо выше, чем в колумбитах.

Таблица 24

Отношение Ta/Nb в различных минералах пегматитов

Стадия гидротермального этапа	Минерал	Ta/Nb	Стадия гидротермального этапа	Минерал	Ta/Nb
Высокотемпературная	Колумбит	0,015	Низкотемпературная	Рутил черный	0,017
	То же	0,027		Рутил красный	0,002
	»	0,029		Лейкоксен	— *
	Пирохлор	0,060		Брукит черный	— *
	Ильменорутил	0,059		Брукит желтый	0,050
				Анатаз	0,070

* Ta отсутствует, содержится лишь Nb.

В виде примеси ниобий содержится в образовавшихся в это время ильменитах (от десятых долей до первых процентов). В незначительных количествах присутствует в кварце и флюорите (десятитысячные и тысячные доли процента).

В среднетемпературную стадию Nb в виде примесей фиксировался в голубом берилле, бацците (тысячные доли процента), кварце и флюорите (десятитысячные и тысячные доли процента).

В низкотемпературную стадию образовался ильменорутил, характеризующийся, как и более ранние минералы, резким преобладанием Nb над Ta. В заметных количествах Nb и Ta фиксируются также в титановых минералах, развитых по ильмениту — рутиле, бруките и анатазе. Среди различных модификаций TiO_2 наиболее богатой ниобием разностью оказался рутил черного цвета, содержащий более 7% Nb_2O_5. При дальнейшем развитии процессов замещения и переходе к другим полиморфным модификациям TiO_2 — брукиту и анатазу — количество Nb уменьшается, а Ta — несколько повышается. Ничтожные примеси Nb обнаружены в кварце V, флюорите III (тысячные и десятысячные доли процента), гематите (сотые доли).

Проследить изменение отношения Ta/Nb для собственно тантал-ниобиевых соединений, происходившее в процессе минералообразования на месторождении, невозможно, так как эти минералы образуются в продолжение одной стадии. В титановых минералах, последовательно образовавшихся в низкотемпературную гидротермальную стадию, к концу процесса наблюдается увеличение содержания Ta (см. табл. 24).

В процессе гипергенеза небольшое количество Nb отлагалось в псиломеланах (до сотых долей процента). Однако не во всех телах и не все образцы одного и того же тела содержат его.

Из вышеизложенного вытекают следующие выводы:

1. Кентское пегматитовое месторождение характеризуется незначительным числом минералов, содержащих Ta и Nb.

2. Собственно ниобиевые минералы и минералы, содержащие его в виде значительных примесей, образовались в условиях гидротермального этапа кристаллизации.

3. Все минералы, содержащие Ta и Nb, характеризуются резким преобладанием Nb над Ta.

4. Отношение Ta/Nb в целом на месторождении увеличивалось к концу процесса минералообразования.

Марганец. Этот элемент распространен на месторождении достаточно широко и играет существенную роль в образовании акцессорной минерализации. Его роль в различных этапах минералообразования весьма неравнозначна.

В продолжение магматического этапа и этапа кристаллизации из надкритических растворов собственно марганцевые минералы не образо-

вывались, но в виде примеси Mn входил в значительных количествах в биотит и рибекит (целые проценты).

В условиях гидротермального этапа кристаллизации, главным образом его ранней стадии, среди акцессориев образовалось значительное количество марганцовых минералов. В высокотемпературную стадию все минералы, в которые Mn мог входить в качестве основного компонента, представлены высокомарганцовистыми разностями — колумбит (11,60—16,56%), ильменит (24,37—26,70%), карфолит (11,59—16,11%). В течение среднетемпературной стадии марганцовые минералы не образовывались, марганец же в виде примесей входил в миларит, ортит, баццит, мусковит. В условиях низкотемпературной гидротермальной стадии роль Mn еще больше падает — образовался гентгельвин, содержащий лишь 2,5% MnO, а по высокомарганцовистым ильменитам — различные модификации TiO_2, содержащие лишь доли процента Mn. Гематит, кристаллизовавшийся в это же время, также содержит лишь десятые доли процента марганца, ильменорутил — следы. Только в самый последний период этапа кристаллизации из гидротермальных растворов, в конце низкотемпературной его стадии и, возможно, частично в гипергенный этап, появились значительные количества пиролюзита, а также вернадит и псиломелан. Марганец для их образования поступал, по-видимому, из минералов, подвергавшихся изменениям в течение гидротермальной стадии, главным образом из ильменита и в меньшей степени из рибекита и биотита.

Таким образом, роль марганца и общее количество минералов его уменьшаются от ранних этапов кристаллизации к поздним. Наибольшее количество Mn выпадало в продолжение этапа кристализации из надкритических растворов и в условиях высокотемпературной стадии гидротермального этапа. В поздние стадии гидротермального этапа марганцовые минералы подверглись изменениям, в результате которых Mn высвобождался и лишь в самое позднее время осаждался в виде окислов.

О ГЕНЕЗИСЕ ХРУСТАЛЕ- И ФЛЮОРИТОНОСНЫХ ПЕГМАТИТОВ КЕНТА

Несмотря на то, что пегматиты очень давно привлекают внимание исследователей и о них написано много фундаментальных работ, вопрос о генезисе их все еще дискуссионен. Наибольшие разногласия существуют по поводу образования ранних зон пегматитов. Большинство исследователей считает, что ранние зоны пегматитов кристаллизуются из остаточного расплава — раствора (Ферсман, 1960; Камерон и др., 1951; Гинзбург, 1952; Власов, 1955; Петров, 1969; и др.).

Другие утверждают, что пегматиты образуются путем постмагматической кристаллизации жильных магматических пород и дальнейшего их метасоматического преобразования (Заварицкий, 1945; Николаев, 1956; Никитин, 1958; Дмитриев, 1958, 1966; и др.).

Процесс образования хрусталеносных пегматитов в настоящее время достаточно полно освещен в литературе. Большинство авторов принимает точку зрения А. Е. Ферсмана о наличии магматического этапа в процессе формирования пегматитов (Ермаков, 1960; Долгов, 1969; Захарченко и др., 1966; Труфанов, 1969; и др.). Лишь незначительная часть исследователей считает образование хрусталеносных пегматитов, и в частности кентских, метасоматическим (Дмитриев, 1966).

Существование пневматолитового этапа в процессе формирования пегматитов также подвергается сомнению многими исследователями (Смит, 1954; Ингерсон, Маккин, 1961). Это мнение основано главным образом на данных, полученных для воды и углекислоты, которые в условиях нормальных геотермобар имеют плотность выше критической и на всех глубинах находятся в жидком состоянии. В последнее время на основании

экспериментальных данных было высказано мнение, что пневматолитовый процесс минералообразования возможен только в случае высокого содержания CO_2 и при давлении более 1000 *атм* (В. Б. Наумов). Однако существует предположение, что это справедливо лишь в случае спокойного эволюционного остывания участка земной коры, не подвергавшегося тепловому воздействию интрузива. В областях внедрения интрузивов температурный режим резко меняется и создаются условия для образования газовых растворов (Долгов, 1969).

Данные по термометрии и фазовому составу включений в минералах Кентских пегматитов (Мельников, 1965; Плескова, Балицкий, 1966; Захарченко и др., 1966; В. С. Балицкий и др., 1966) — наличие раскристаллизованных включений, представляющих собой герметизированные капли расплава, газовые и существенно газовые включения, высокая температура гомогенизации свидетельствуют о наличии в процессе формирования описываемых пегматитов магматического этапа и этапа кристаллизации из надкритических растворов. В телах, где процесс пегматитообразования проявился наиболее полно, большую роль играли гидротермальные растворы.

В связи с вышеизложенным и учитывая, что исследователи, занимающиеся изучением физико-химических условий образования хрусталеносных пегматитов, признают существование периода кристаллизации из пневматолитовых растворов, в процессе формирования кентских пегматитов выделено три этапа: I) магматический этап; II) этап кристаллизации из надкритических (существенно газовых) растворов; III) гидротермальный этап.

К настоящему времени во многих телах проявились процессы гипергенеза, однако сколько-нибудь значительной роли они не играют.

Изучение вещественного состава Кентского пегматитового месторождения — выяснение распределения различных минеральных комплексов в телах различных групп, взаимоотношений этих комплексов и смены их во времени в одном и том же теле, изменение состава и свойств в различных генерациях минералов и пр.— показало, что описываемые пегматиты имеют чрезвычайно сложную историю формирования, зависящую, помимо характерных для хрусталеносных пегматитов условий (удаленности от кровли массива, степени экранированности породами кровли, величины и формы тела и пр.), от размещения по отношению к системам тектонических трещин, рассекающих материнские граниты.

Этап магматический

Фактический материал, полученный различными исследователями при изучении геологии Кентского месторождения, позволяет утверждать, что образование периферических зон пегматитовых тел происходило параллельно с кристаллизацией мелкозернистых гранитов дополнительной интрузии. Об этом говорит непосредственная и косвенная (в виде проводников, общих контролирующих структур и др.) связь большинства пегматитовых тел с гранитами дополнительной интрузии, отсутствие пересечений пегматитов последними и т. д. Аналогичная связь хрусталеносных пегматитов с мелкозернистыми гранитами дополнительных интрузий известна и в других пегматитоносных массивах Казахстана (Коптев-Дворников, 1952; Долгов, 1963; Бескин, Эфрос, 1969; Лукашев, 1969).

Зарождение пегматитов происходило из дифференциата расплава дополнительной интрузии в структурах, способствующих накоплению летучих компонентов. При этом в зависимости от степени герметизации системы могут возникать или крупные хорошо дифференцированные пегматиты (в условиях хорошего экранирования породами кровли в участках их структурного осложнения), или слабо- и недифференцированные тела

(в случае недостаточного экранирования и транзита летучих в системах трещин контракции, вблизи небольших ксенолитов, кровли, в участках морфологического осложнения тел дополнительных интрузий). Расположение пегматитовых тел подчинено системам трещин контракции, с которыми связано внедрение дополнительной интрузии мелкозернистых гранитов (личное сообщение О. Е. Чижика, 1970г.)

Исследования в области термо- и барометрии включений, в том числе затвердевших и кристаллофлюидных включений из периферических зон пегматитов, позволяют утверждать, что в начальный этап становления пегматитов кристаллизация происходила из магматического расплава. Замеры температуры гомогенизации включений в графической зоне кентских пегматитов дают 820—850° С (Мельников, 1965). Гранитное стекло, по Горансону (Goranson, 1931), содержащее 6,25% воды, плавится при давлении 987 *атм* и температуре 720° С. А. И. Захарченко с соавторами (1966) для определения температуры начала образования пегматитов производил плавление гранитов и пегматитов в присутствии растворов, аналогичных зафиксированным во включениях (хлориды и бикарбонаты щелочей). Температура, определенная им для начала пегматитообразования, 700—800° С.

В течение магматического этапа в пегматитах Кента кристаллизовались мелкозернистая, графическая и, возможно, частично пегматоидная зоны. В это время образовались кварц I и микроклин I, а из второстепенных минералов — биотит и в некоторых телах рибекит.

Этап кристаллизации из надкритических растворов

В этот этап заканчивается формирование основных зон пегматитовых тел. Кристаллизуются пегматоидная, полевошпатовая зона и кварцевое ядро.

Результаты экспериментальных работ и данные термобарометрии свидетельствуют об образовании блоковых и пегматоидных зон, а также кварцевого ядра хрустале- и флюоритоносных пегматитов из пневматолитово-гидротермальных растворов при температуре 720—560° С и давлении не ниже 650 *атм* (по некоторым данным до 1430 *атм*) (Бакуменко, 1968; Базаров, 1968). В конце этого периода кристаллизации температура падает ниже точки инверсии кварца, что отчетливо фиксируется образованием сотовой его структуры. О переходе раннего кварца (I и II) через точку инверсии свидетельствует и характерное его двойникование, выявленное методом травления фтористого-водородной кислотой, по Г. П. Барсанову и Э. Я. Гурьевой (1964).

Резкое охлаждение минералообразующей среды, происходящее в связи с полиморфным превращением кварца (Долгов, 1957), сказалось на температуре гомогенизации включений в нем. Первичные включения в сотовом кварце (II) обычно гомогенизируются при температуре более 575° С. По И. Т. Бакуменко (1968), она равна 600° С при давлении 6000 *атм*. Газовые включения в сотовом кварце из краевых зон кентских пегматитов, по данным А. И. Захарченко с соавторами (1966), гомогенизируются при температуре $>$ 600° С. Вторичные газово-жидкие включения — при температуре 450—316° С (Мельников, 1965) и 430—200° С (Захарченко и др., 1966).

При переходе точки инверсии кварц претерпел усадку (сокращение объема), что привело к возникновению незаполненного пространства внутри пегматитовых тел. В это время частично формировались остаточные полости, на стенках которых и образовались друзы кристаллов дымчатого и аметистовидного кварца II, имеющего сотовую или сетчатую структуру, и микроклина II.

О происшедших в пределах пегматитовых тел подвижках в связи

с усадкой кварца свидетельствуют наблюдающиеся на границе сотового (II) и следующей генерации кварца (III) присыпки мелких кристаллографически неоформленных зерен микроклина.

Пегматиты, формирование которых ограничивалось только магматическим или магматическим и этапом надкритических растворов, сложены комплексом ранних минералов массивной текстуры, не имеют крупных хрусталеносных полостей. В них отсутствуют поздние генерации минералов, в связи с чем они не имеют практической ценности.

В конце этапа надкритических растворов в пределах пегматитового поля происходили крупные тектонические надвижки, в результате которых были приоткрыты системы трещин северо-восточного и северо-западного простираний.

Гидротермальный этап

Гидротермальный этап явился главным в процессе формирования и заполнения хрусталеносных полостей. В это время интенсивно развивались процессы растворения, перекристаллизации и переотложения вещества с образованием крупных кристаллов в хрусталеносных полостях. В течение гидротермального этапа образовались пьезо- и оптические минералы месторождения.

В настоящее время все исследователи, занимающиеся изучением пегматитов с минерализованными полостями, особенно хрусталеносных, признают решающую роль гидротермальных растворов в процессе образования и заполнения полостей. Дискуссионным является вопрос о природе этих растворов — являются ли они авто- или аллогенными. Подавляющее большинство исследователей считает, что процессы перекристаллизации и метасоматоза, интенсивно проявленные во всех пегматитах с полостями, происходят в результате воздействия автогенных гидротермальных растворов, образовавшихся в пределах пегматитовых тел (Ермаков, 1955; Солодов, 1969; и др.). Лишь небольшое число ученых считает, что основная часть растворов, вызывающих гидротермальную переработку пегматитовых тел, наложена (Захарченко и др., 1966).

Изучение кентских хрусталеносных пегматитов — их положения по отношению к тектоническим зонам, взаимоотношений с грейзеновыми проявлениями и поздними гидротермальными жилами, широко развитыми в районе распределения минеральных комплексов в различных пегматитовых телах — позволяют прийти к выводу о существовании в пределах месторождения различных групп пегматитов, в которых проявилась деятельность гидротермальных растворов неодинаковой природы.

Кентский гранитный массив, как уже упоминалось ранее, разбит большим количеством трещин преимущественно северо-восточного и в меньшей степени северо-западного направлений. Трещины северо-восточного простирания неоднократно приоткрывались в процессе формирования интрузива, и в различных участках месторождения выполнены различными магматическими и постмагматическими образованиями.

В конце пневматолитового этапа образования пегматитов происходили тектонические подвижки, в результате которых часть трещин северо-восточного и северо-западного простираний приоткрывалась. Эти трещины явились путями движения высокотемпературных гидротермальных растворов, поднимавшихся из глубин остывающего интрузива, воздействие которых на граниты привело к появлению многочисленных грейзеновых тел, располагающихся в пределах пегматитового поля. Часть пегматитовых тел, оказавшаяся в тектонических зонах, также претерпела воздействие этих растворов и по характеру минерализации является «комплексной», так как содержит минералы, характерные для собственно пегматитов, и минералы грейзенов.

Из литературы известно (Захарченко и др., 1966), что кентские пегма-

титы являются совмещенными телами, в которых на собственно пегматитовые образования наложена деятельность гидротермальных растворов. Также упомянуто, что все пегматиты с крупными камерами, в которых имеются пьезооптические минералы, претерпели воздействие аллогенных грейзенизирующих растворов и несут грейзеновую минерализацию. Как показало наше изучение вещественного состава пегматитов и грейзенов района, а также расположения их в гранитном массиве, так однозначно трактовать этот вопрос нельзя. Кентские хрусталеносные пегматиты очень различны по структурному положению и минерализации. Среди них на месторождении, как уже говорилось, нами выделены две группы пегматитов:

I группа. Собственно пегматитовые тела, образовавшиеся в спокойной тектонической обстановке. В этих телах гидротермальный процесс проявился очень интенсивно, но источником гидротермальных растворов были либо сами остывающие пегматитовые тела, как это предполагает Н. П. Ермаков (1955) для выделенных им камерных пегматитов, либо это были так называемые «поровые» растворы, пропитывающие весь гранитный массив. Более вероятным представляется первое предположение.

Пегматиты этой группы характеризуются простым минеральным составом, хрусталеносные полости их заполнены почти исключительно кварцем. Здесь образуются крупные чистые кристаллы кварца, имеющие пьезооптические свойства.

II группа. Пегматитовые тела, расположенные в тектонических зонах северо-восточного простирания и в узлах пересечения их с трещинами северо-западного простирания. Пегматиты этой группы претерпели воздействия наложенных извне гидротермальных растворов, под влиянием которых образовались грейзены. Они характеризуются богатой и разнообразной наложенной минерализацией, отсутствующей в собственно пегматитовых телах I группы.

В период поздней гидротермальной деятельности происходили также тектонические подвижки, в результате которых вновь приоткрывалась часть трещин северо-восточного простирания. Эта система трещин явилась путем проникновения поздних гидротермальных растворов, из которых кристаллизовались минералы кварц-флюоритовых жил. Большая часть пегматитов II группы и некоторые тела I группы оказались в зонах поздней системы трещиноватости северо-восточного простирания, что привело к появлению в них поздней кварц-флюоритовой минерализации. Такие пегматиты I группы представляют собой промежуточную группу тел, кристаллизующихся в течение большей части гидротермального процесса в условиях относительно замкнутой, а затем в условиях открытой системы.

На основании изучения взаимоотношений минералов и их комплексов, а также различных генераций одного и того же минерала, гидротермальный этап кристаллизации разбит на три стадии: высоко-, средне- и низкотемпературную.

В связи с тем, что история формирования пегматитов I и II групп в гидротермальный этап различна, описание процесса дается для каждой группы отдельно.

Высокотемпературная стадия гидротермального этапа. В пегматитах I группы в период высокотемпературной стадии образовался кварц III. Обычно он окрашен в тот же цвет, что и кварц II, но лишен сотовой или сотовидной трещиноватости. Одновременно с ним кристаллизовались ильменит и циркон. В редких случаях появлялись мелкие кристаллы магнетита и астрофиллит, наблюдающиеся в виде включений в кварце.

В ранних зонах пегматитовых тел происходила альбитизация микроклина и одновременно развитие по нему кварца III. При этом образовались сложные «метакристаллы», в которых зоны кварца чередуются с мелкозернистым кварц-полевошпатовым агрегатом.

По трещинам в пегматоидной и полевошпатовой зонах отлагались колумбит, торит, пирохлор, циркон, ильменит.

Пегматиты II группы в высокотемпературную стадию гидротермального процесса оказались открытой системой, в которую поступали аллогенные грейзенизирующие растворы, насыщенные элементами, не характерными для собственно пегматитовых тел месторождения или присутствующими в них в ничтожных количествах, главным образом редкоземельными и бериллием.

Как и в пегматитах I группы, главным минералом, кристаллизовавшимся в эту стадию, является кварц III дымчатого цвета. Одновременно с ним кристаллизовались минералы, распространенные в пегматитах I группы, и, кроме того, ильменорутил, а в конце стадии — флюорит I, минералы TR, Be, P и Bi, отсутствующие в пегматитах I группы. Значительная часть этих минералов образует включения в кварце III и лишь некоторые присутствуют в виде самостоятельных выделений.

Наиболее ранними акцессорными минералами оказываются колумбит и циркон. Они, как правило, встречаются по трещинам в микроклине и реже в кварце периферических зон пегматитов. Лишь редко циркон наблюдается в хрусталеносных полостях. Затем появился очень близкий к ним по времени образования, но начинающий кристаллизоваться чуть позже ильменит, а в конце его образования — монацит и ксенотим (в очень редких случаях также флюоцерит, апатит и карфолит). Несколько позже, но еще в период роста этих минералов начинается образование флюорита I и, вероятно, в это же время кристаллизовался висмутин, располагающийся в периферических частях зоны темно-дымчатого кварца III. Все эти минералы, кроме висмутина, очень часто дают тесные срастания друг с другом. Поверхность их раздела часто имеет индукционный характер.

Самым поздним минералом этой стадии является фенакит I. Основания его кристаллов врастают в зону темнодымчатого кварца III и имеют с ним индукционную поверхность раздела. Верхняя часть кристаллов заключена в следующую зону кварца IV и флюорита II, образовавшихся в следующую стадию.

Примерная температура гидротермальных растворов этой стадии (по данным гомогенизации включений) — 480—285° С (Мельников, 1965; Захарченко и др., 1966; Балицкий и др., 1966).

Включения газового, газово-жидкого и существенно жидкого состава в кварцах из грейзенов района гомогенизируются при близких указанным температурах — 450—300° С (Захарченко и др., 1966).

Пегматитовые тела, в которых проявилась высокотемпературная стадия, являются источником пьезооптического кварца; флюорит, образующийся в это время, непрозрачен, практического значения не имеет.

Среднетемпературная стадия гидротермального процесса. В пегматитах I группы продолжалась кристаллизация кварца дымчатой окраски различной интенсивности (кварц IV). Одновременно образовались находящиеся в нем в виде мелких и редких включений хлорит и галенит. В некоторых телах отлагалось, по-видимому, некоторое количество кальцита, о чем свидетельствуют псевдоморфозы по нему гидроокислов железа и характерные «надпилы» в кристаллах кварца. В краевых зонах пегматитов продолжалось развитие метасоматического кварца по полевым шпатам (микроклину и альбиту).

В пегматитах II группы в эту стадию кристаллизовался светло-дымчатый, а затем бесцветный кварц IV (иногда цитрин), образующий, как правило, зону в крупных кристаллах кварца и в редких случаях встречающийся самостоятельно. Помимо акцессорных минералов, присутствующих в пегматитах I группы, здесь кристаллизовалось огромное количество флюорита II, а также возникли бериллиевые и редкоземельные минералы.

В среднетемпературную гидротермальную стадию образовалась основная масса флюорита, присутствующего на месторождении. Совместно со

светло-дымчатым кварцем IV кристаллизовался флюорит II изумрудно-зеленого цвета, содержащий, как и флюорит I, повышенное количество редких земель (TR_2O_3 до 2%). Одновременно с бесцветным кварцем IV образовался голубой флюорит II, содержащий ничтожную примесь TR_2O_3. В редких случаях наблюдается бесцветная разность этого флюорита.

Бесцветный кварц IV (или одновременный с ним цитрин), а также голубой и бесцветный флюорит образовались в ассоциации значительного количества минералов, не известных в пегматитах I группы. Наиболее ранним акцессорным минералом этой стадии является берилл. Он начал кристаллизоваться еще во время отложения светло-дымчатого кварца. Несколько позже берилла появился ортит, который в дальнейшем кристаллизовался совместно с бериллом. После выпадения берилла и ортита последовательно кристаллизовались мусковит, галенит и хлорит.

Следует отметить, что если зона бесцветного кварца имеет значительную мощность (более 3 *см*), то ясно видно, что все указанные выше минералы образовались в пределах внутренней части этой зоны. Центральная и периферическая части зоны бесцветного кварца не содержат включений других минералов. Лишь в самый конечный момент формирования ее началось образование баццита.

Кристаллы кварца, одновременно содержащие берилл и баццит, обнаружены не были. Однако постоянная приуроченность берилла к внутренней части бесцветного кварца, а баццита — к внешней и к следующей за ней белой мутной зоне кварца V позволяет предполагать наличие перерыва во времени образования берилла и баццита.

В некоторых случаях вместо берилла и ортита образовались миларит и эпидот, взаимоотношения которых очень сходны с взаимоотношениями берилла и ортита. Миларит и эпидот одновременны и образуют срастания друг с другом, с кварцем и флюоритом. Являются ли они одновременными с бериллом и ортитом — сказать трудно. О близости их кристаллизации во времени свидетельствует лишь образование обеих указанных пар минералов непосредственно вслед за фенакитом I.

В ранних зонах пегматитов II группы в среднетемпературную гидротермальную стадию происходило замещение полевых шпатов кварцем, флюоритом и слюдами с образованием грейзенов соответствующего состава, содержащих в незначительном количестве берилл и баццит.

Температура образования минералов в это время, по данным гомогенизации существенно жидких многофазовых включений, в кварце — 350—177° С (Мельников, 1965; Захарченко и др., 1966), во флюорите — 340—196° С (Мельников, 1965; Плескова, Балицкий, 1966).

Следует отметить, что значения температур гомогенизации включений в кентских минералах среднетемпературной гидротермальной стадии очень близки к измеренным в минералах микроклин-флюорит-фенакитового агрегата (Архипчук, Кузьмин, 1968) из флюорит-фенакит-бертрандитовых грейзеновых месторождений — 300—260° С.

Пегматитовые тела, в которых проявлена среднетемпературная гидротермальная стадия, являются источником пьезоэлектрических минералов. Пегматиты I группы содержат кварц, характеризующийся большой чистотой. В пегматитах II группы кварц образует менее крупные кристаллы, содержит много минеральных включений, часто сдвойникован и свиливат. В этих телах присутствует значительное количество флюорита.

На границе между средне- и низкотемпературной стадией на месторождении происходили интенсивные тектонические подвижки, в результате которых образовались системы трещин северо-восточного направления.

Низкотемпературная гидротермальная стадия. В телах I группы, залегающих в тектонически спокойных участках месторождения, продолжал кристаллизоваться кварц V, не отличимый по внешнему виду от кварца предыдущей стадии. Совместно с ним в низкотемпературную гидротермальную стадию кристаллизовалось ничтожное количество флюорита,

наблюдающегося как в виде самостоятельных выделений между кристаллами кварца, так и в виде мельчайших включений в последнем.

В телах этой группы, которые оказались в тектонических зонах северо-восточного простирания и подверглись воздействию низкотемпературных гидротермальных растворов, давших начало кварц-флюоритовым жилам района, в это время образовался белый непрозрачный кварц V. Он кристаллизовался в виде гребенчатых агрегатов мелких кристаллов и образовал так называемую «рубашку» на прозрачных кристаллах кварца. Одновременно с ним выпадало значительное количество зеленого и фиолетового флюорита III, аналогичного флюориту из гидротермальных жил и по цвету, и по содержанию в нем редких земель. В ассоциации с кварцем и флюоритом в это время кристаллизовалась мелкочешуйчатая слюдка типа серицита.

В краевых зонах пегматитов I группы и во вмещающих гранитах на контакте с пегматитами происходило метасоматическое развитие кварца, флюорита и слюды по полевым шпатам. Происходило также замещение флюоритом кварца гранитов.

Пегматиты II группы, располагающиеся в тектонических зонах северовосточного простирания, в начале низкотемпературной гидротермальной стадии также подверглись воздействию растворов, из которых образовались кварц-флюоритовые жилы месторождения. Наблюдаются случаи пересечения краевых зон пегматитов II группы кварц-флюоритовыми жилами.

Прозрачные кристаллы кварца в низкотемпературную стадию гидротермального этапа покрывались белой мутной «рубашкой» (генерация V). Одновременно кристаллизовался флюорит III зеленого, фиолетового, реже белого и розового цветов. Продолжали кристаллизоваться бериллиевые и редкоземельные минералы. По ильмениту развивались рутил, брукит и анатаз.

Среди акцессориев самым ранним минералом, кристаллизовавшимся в период низкотемпературной гидротермальной стадии, был бацдит. Начав кристаллизоваться еще в среднетемпературную стадию, он образовывался и во время происшедшего на границе стадий тектонического нарушения. Об этом свидетельствует ассоциация его с белым непрозрачным кварцем V и фиолетовым флюоритом III, а также проникновение его совместно с этими минералами по трещинам в зоны более раннего кварца и флюорита. Закончилась кристаллизация баддита в самом начале низкотемпературной гидротермальной стадии.

Первым среди собственно низкотемпературных гидротермальных минералов является рутил, замещающий ильменит и лишь в редких случаях наблюдающийся в виде самостоятельных выделений.

Следующим по времени образования оказывается фенакит II, причем сначала образовались длиннопризматические кристаллы его, собранные в радиально-лучистые агрегаты и сферолиты, а затем короткопризматические и ромбоэдрические кристаллы, нараставшие на длиннопризматические их агрегаты. Наблюдаются случаи обрастания зерен рутила сферолитом фенакита II.

Фенакит II кристаллизовался сравнительно редко и в большинстве тел отсутствует. Вместо него, может быть с некоторым запаздыванием во времени, возникал бертрандит. Призматические кристаллы его врастали своими основаниями в один из наиболее ранних прослоев, слагающих периферическую зону кварца V, и в соответствующий ей по времени выделения фиолетовый флюорит II.

После выпадения основной массы бертрандита начал кристаллизоваться гентгельвин. Его возникновение относится еще ко времени отложения бертрандита — мелкие кристаллы гентгельвина совместно с мелкочешуйчатой слюдкой врастают в периферическую часть кристаллов бертрандита. Однако основная масса гентгельвина кристаллизовалась позже бертрандита совместно с кварцем, флюоритом и слюдой.

После образования гентгельвина, одновременно со следующим прослоем кварца V кристаллизовался гематит. Еще ближе к периферической части описываемой зоны кварца наблюдается клейофан, а затем мелкочешуйчатая зеленоватая слюдка типа серицита.

Процесс замещения ильменита поздними продуктами, начавшись с образования рутила, протекал, по-видимому, в течение всей низкотемпературной стадии. К концу ее происходила очень близкая по времени кристаллизация брукита и анатаза. Как и рутил, эти минералы практически отсутствуют вне псевдоморфоз по ильмениту, в связи с чем период их образования невозможно сопоставить со временем кристаллизации других минералов.

Наиболее поздней акцессорной минерализацией гидротермального этапа является группа вторичных редкоземельных минералов, развитых по неизвестному (несохранившемуся) минералу высоко- или среднетемпературной гидротермальной стадии. Минералы эти расположены в пустотах растворения в изумрудно-зеленом флюорите II, который вокруг пустот приобрел фиолетовую окраску и ячеистое строение.

Ассоциация минералов, развитая здесь, образовалась после окончания кристаллизации кварца V и флюорита II. Стенки пустот растворения обычно покрыты тонким слоем α-тридимита, который начал кристаллизоваться еще до появления редкоземельных минералов.

Температура гомогенизации газово-жидких включений в кварце этой стадии 155—128° С; во флюорите — 212—115° С (Мельников, 1965).

По данным А. И. Захарченко с соавторами (1966), существенно жидкие и реже трехфазовые включения в кварце и флюорите этой стадии гомогенизируются при температуре 250—100° С. Температура гомогенизации аналогичных включений в гидротермальных кварц-флюоритовых жилах месторождения 250—80° С.

Эти данные близки к температурам гомогенизации включений во флюорит-бертрандитовом агрегате микроклин-фенакит-бертрандитовых грейзеновых месторождений — 250—160° С (Архипчук, Кузьмин, 1968).

Состав водных вытяжек из кварца, кристаллизовавшегося в низкотемпературную гидротермальную стадию (V генерация), изучался А. И. Захарченко и др. (1966). Как следует из результатов анализов, состав растворов из включений зависит от положения минерала в процессе минералообразования. Если в ранних кварцах (II и частично III) преобладают хлориды щелочных и щелочно-земельных элементов, то в поздних — бóльшую роль играют сульфидные и бикарбонатные соединения.

В низкотемпературную гидротермальную стадию только в пегматитах I группы, расположенных в тектонически спокойных участках месторождения, продолжал кристаллизоваться пьезооптический кварц. В основной же массе пегматитовых тел месторождения прозрачные разности кварца и флюорита не образовывались.

Из изложенного следует, что процесс заполнения хрусталеносных камер в пегматитах I и II групп имеет как сходные, так и отличные черты. Обычно полости в хрусталеносных пегматитах делят по способу образования на остаточные, растворения и зон дробления (Захарченко, Соколов, 1958, 1960; Дмитриев, 1958, Труфанов, 1960).

В описываемых пегматитах к остаточным полостям, вероятно, можпо отнести лишь небольшие погреба мелких пегматитовых тел со слабо проявленным гидротермальным процессом, а также редкие занорыши в краевых зонах крупных пегматитовых тел, выполненные щетками мелких кристаллов кварца и микроклина.

Крупные хрусталеносные камеры в полнозональных пегматитовых телах, если и возникли как остаточные, в дальнейшем подверглись интенсивной гидротермальной обработке, в связи с чем они не могут считаться остаточными, в строгом понимании этого термина. Об этом свидетельствуют большие объемы полостей, богатая минерализация многих из них,

следы растворения и переотложения кварца. Крупные камеры пегматитов, несущие пьезооптические минералы, являются полостями растворения и в зависимости от генезиса гидротермальных растворов, в результате воздействия которых шли процессы растворения, переотложения и кристаллизации вещества в них, делятся на две группы: *А* — полости растворения, образовавшиеся и заполнившиеся благодаря воздействию автогенных гидротермальных растворов, возникших в ходе эволюции магматического расплава, из которого образовалось данное пегматитовое тело (пегматиты I группы). *Б* — полости растворения, формирование и заполнение которых шло при участии аллогенных гидротермальных растворов, наложенных на пегматитовые тела в процессе грейзенизации пермских гранитов.

Гипергенный процесс

Процесс гипергенеза развит на месторождении незначительно. В это время подверглись изменению некоторые ранние минералы — галенит, ильменит, — и возникло небольшое количество новообразований. По галениту образовался церуссит и штольцит. В пустотах между более ранними минералами, главным образом в хрусталеносных полостях, отлагались иногда значительные количества пиролюзита. Образовались псевдоморфозы пиролюзита и лимонита по карбонату. Марганец и железо для этих соединений, по-видимому, поступали из ильменита, подвергавшегося замещению различными модификациями TiO_2 в конце низкотемпературной гидротермальной стадии. В некоторых телах образовались гипс и мирабилит — последний иногда встречается в значительных количествах. Сера для образования этих минералов могла поступать из галенита при замещении его поздними минералами.

В процессе гипергенеза образовалось также некоторое количество флюорита V и опала, кристаллизовавшихся совместно и наблюдавшихся в виде корок на кристаллах кварца и раннего флюорита.

Таким образом, среди кентских пегматитов лишь незначительное количество тел являются собственно пегматитовыми, то есть пегматитами «чистой линии» в определении А. Е. Ферсмана (1960). Большинство тел, несущих кварцевую и флюоритовую минерализацию, не являются пегматитами в строгом понимании этого термина, а представляют собой сложные образования, в которых типичные пегматитовые минеральные ассоциации сопровождаются наложенными минеральными комплексами грейзеновых и кварц-флюоритовых гидротермальных жил, широко развитых в пределах пегматитового поля.

А. Е. Ферсман (1960) считал, что, связанные генетически, пегматиты и пневматолиты пространственно разобщены. Однако при описании пегматитов линии скрещения он подробно останавливается на случаях совмещения пегматитов и пневматолитов. При этом возможны два случая: автопневматолиз, когда «скрещение как бы первично, вследствие того, что высокое местное давление не позволило пегматиту... выделить избыточные летучие компоненты». В этом случае, в сущности, остается пегматит чистой линии, но с избытком SiO_2, сульфидов и проч. «Но гораздо чаще обогащение пневматолитом происходит п о з д н е е и скрещение идет повторно в различные моменты общего процесса остывания» (Ферсман, 1960, стр. 229). К пегматитам такого рода А. Е. Ферсман относил Шерловогорское месторождение — Восточное Забайкалье, Циновец — Чехословакия, Натас-Майн — Юго-Западная Африка. Изучение этих месторождений в более позднее время показало, что большинство из них является типичными грейзеновыми образованиями.

Процессы автопневматолиза и поздней автогидротермальной переработки, как уже упоминалось ранее, отмечаются всеми исследователями

пегматитов, особенно хрусталеносных. Процессы же наложения грезенизирующих и поздних гидротермальных растворов на пегматитовые тела почти не освещены в литературе. Вероятно, это в значительной степени объясняется геохимической общностью генетически различных минеральных тел, связанных с единым интрузивным комплексом, в связи с чем минералого-геохимические критерии не дают убедительных доказательств наложения одних типов процессов на другие.

«В каждом пегматитовом поле имеется прямая связь между степенью дифференциации пегматитовых тел и концентрацией в них редких элементов, а также скоплениями редкометальных элементов. В большинстве пегматитовых тел, содержащих редкометальные минералы, в отличие от несодержащих таковые, сильнее проявлены процессы замещения...» (Власов, 1955, стр. 56). Это положение справедливо не только в отношении редкометальных пегматитов. В хрусталеносных пегматитах накопление редкометальных минералов (если они вообще присутствуют) происходит также главным образом в поздние этапы (или стадии) минералообразования. Примером этого являются хрусталеносные пегматиты Украины, Забайкалья.

На Кенте пегматиты I группы, даже наиболее замещенные (то есть имеющие крупную хрусталеносную полость, содержащую большое количество кварца), не несут редкометальной минерализации. Собственно пегматитовым телам месторождения она несвойственна. Вся редкометальная и редкоземельная минерализация, генетически связанная с пермским интрузивом, концентрируется в грейзеновых образованиях района. В пегматитах она присутствует только в тех телах, которые оказались в тектонически нарушенных участках поля, несущих собственно грейзеновую, отличную от пегматитовой, минерализацию. При этом минеральными комплексами, генетически связанными с грейзенами, обогащаются не только пегматитовые тела с ярко проявленными поздними стадиями пегматитового процесса, с которыми можно было бы связать появление редкометальной минерализации в пегматитах Кента, поскольку именно в процессе заполнения полостей кристаллизуется почти вся гамма редкометальных и редкоземельных минералов. Эти поздние комплексы содержатся также в телах, где проявились только ранние этапы пегматитообразования, что само по себе свидетельствует о генетической чужеродности их по отношению к пегматитам, в которых они наблюдаются.

Таким образом, особенностью Кентского месторождения является резко выраженная геохимическая специализация остаточного расплава, давшего начало пегматитовым телам, и высокотемпературных пневматолитово-гидротермальных растворов, с которыми связано образование грейзеновых проявлений и кварц-флюоритовых жил района.

Несмотря на большую близость во времени отщепления от материнского очага, продукты дифференциации, давшие начало грейзенам, содержали, очевидно, значительно большие количества летучих компонентов, особенно F, а также ощутимые количества редких элементов, практически отсутствовавших в пегматитовом расплаве (или содержавшихся в нем в очень небольших количествах) — Be, TR, Sc, P, Bi, Zn. Это обусловлено связью пегматитов и грейзенов с гранитами повышенной щелочности, в которых, как показали работы последнего времени (Гинзбург, 1973), Be, TR и некоторые другие элементы (особенно в присутствии большого количества фтора) отделяются от магматического расплава в составе растворов, образующих гидротермальные месторождения. Особое структурное положение части пегматитовых тел, расположенных в тектонических зонах, являющихся путями миграции гидротермальных дифференциатов, послужило причиной появления в них несвойственной для Кентских пегматитов (в строгом понимании этого термина) минерализации.

ВЫВОДЫ

I. Кентское хрустале- и флюоритоносное месторождение представлено классическим типом внутригранитных хрусталеносных пегматитов, имеющих, однако, некоторые специфические черты:

1) Связь пегматитов с аляскитовыми гранитами повышенной щелочности, 2) Различное геологическое положение пегматитов, благодаря чему они четко делятся на две группы: а) пегматиты I группы, формировавшиеся в спокойных тектонических условиях, б) пегматиты II группы, внедрявшиеся в области периодически повторявшихся тектонических нарушений.

II. Кентские пегматиты, как показало изучение парагенетических ассоциаций минералов, а также термометрические исследования, формировались в три этапа:

1. Магматический этап. Из магматического расплава образовалась аплитовидная, графическая и, возможно, частично пегматоидная зоны. Температура становления графической зоны — 700—800° С.

2. Этап кристаллизации из надкритических растворов. Заканчивалась кристаллизация основных зон пегматитов — пегматоидной, полевошпатовой и кварцевого ядра. Температура кристаллизации снизилась примерно до 500° С.

3. Гидротермальный этап. В это время происходило заполнение хрусталеносных полостей и метасоматическая переработка периферических зон пегматитов. Температура кристаллизации, по данным гомогенизации включений, менялась от 500 до 80° С. В продолжение гидротермального этапа образовались все важные в промышленном отношении минералы и основная масса акцессорных минералов.

III. Геохимическая характеристика пегматитов I и II групп, в связи с разным геологическим положением, различна.

Пегматиты I группы образовывались в тектонически спокойных участках месторождения, в условиях относительно замкнутой системы.

Пегматиты II группы, формировавшиеся в областях повторяющихся тектонических нарушений, в течение гидротермального этапа минералообразования кристаллизовались в условиях открытой системы и испытали воздействие гидротермальных растворов, имеющих отличную от пегматитов геохимическую специализацию. Это обусловило обогащение пегматитов II группы F, Be, TR, Sc, P, Bi, Zn, практически отсутствующими в пегматитах I группы.

В целом для кентских пегматитов характерны следующие геохимические черты:

1. Незначительная роль летучих элементов в процессе кристаллизации краевых зон пегматитов и огромное значение их (главным образом фтора) для гидротермального этапа (особенно в пегматитах II группы).

2. Незначительная роль щелочей в процессе гидротермального минералообразования.

3. Полное отсутствие таких характерных для пегматитов элементов, как B и Sn.

4. Повышенное содержание Mn.

5. Высокое содержание трехвалентного железа в гидротермальных растворах, отразившееся на составе Fe-содержащих минералов и в образовании ассоциации гентгельвина с гематитом.

6. Незначительная роль алюминия в продолжение гидротермального этапа минералообразования (особенно в хрусталеносных полостях), в связи с чем среди минералов этого времени почти отсутствуют алюмосиликаты.

7. Резкое преобладание Nb над Ta, сохранившееся в течение всего процесса минералообразования, хотя отмечается тенденция увеличения Ta/Nb отношения к концу процесса.

8. Повышенное содержание Be, TR, Sc, P, Bi и Zn в пегматитах

II группы и образование в связи с этим чрезвычайно разнообразной акцессорной минерализации. Для последней, в свою очередь, характерно:

а) кристаллизация только в условиях гидротермального этапа минералообразования;

б) для редкоземельной минерализации характерно последовательное изменение состава от цериевого к иттриевому у собственно редкоземельных минералов к концу гидротермального процесса и параллельное увеличение роли редких земель цериевой группы во флюорите, являющемся основным концентратором TR на месторождении;

в) характерной чертой скандиевой минерализации (минералов, содержащих скандий в виде примеси, а не собственно скандиевых, из которых известен один только бацдит) является связь скандия, главным образом, с железом и титаном.

IV. Минеральный состав пегматитов II группы, благодаря различному течению процесса минералообразования в гидротермальный этап, сильно отличается от минерализации пегматитов I группы. Особенностью минерализации пегматитов II группы является наличие значительных количеств флюорита, а также ассоциаций минералов, характерных для гидротермальных месторождений, связанных с субщелочными и щелочными гранитоидами (ассоциация минералов Be с минералами TR, Th, Zn, S; почти полное отсутствие Al-содержащих минералов).

В пегматитах обеих групп в течение гидротермального этапа кристаллизовалось большое количество кварца, альбит, а также ничтожные количества магнетита, колумбита, циркона, пирохлора, ильменита, торита, галенита, серицита, кальцита, брукита, анатаза и гематита. В пегматитах II группы образовались, кроме того, акцессорные монацит, ксенотим, флюорит, апатит, торогуммит, висмутин, фенакит, берилл, миларит, ортит, эпидот, бацдит, ильменорутил, бертрандит, гентгельвин, сфалерит, чёрчит и бастнезит.

V. Геологическое положение, минеральный состав и взаимоотношения с постмагматическими образованиями пегматитов I группы являются типичными для камерных пегматитов. По классификации А. Е. Ферсмана они представляют собой образец пегматитов «чистой линии». Полнозональные тела этой группы являются источником пьезооптического кварца.

Пегматиты II группы, располагающиеся в зонах тектонических нарушений, характеризующиеся особой геохимической специализацией и наличием минеральных комплексов, не свойственных собственно пегматитовым телам месторождения и широко развитых в гидротермальных образованиях района, относятся к редко встречающемуся типу пегматитов «линии скрещения», по А. Е. Ферсману, когда скрещение идет повторно в различные моменты общего процесса. Наиболее крупные пегматитовые тела II группы, обладающие хрусталеносными полостями, содержат, помимо кварца, большое количество флюорита.

VI. Разделение пегматитов на две группы в зависимости от геологического положения и соответственно от течения процесса минералообразования дает возможность прогнозировать нахождение ценных в практическом отношении минералов (кварц или кварц + флюорит) в пегматитовых телах различных участков месторождения. Это же позволяет судить о качестве кварца (о размерах кристаллов, количестве твердых включений, свиливатости и др.) во вновь открываемых пегматитовых телах.

Литература

Архипчук Р. З., Кузьмин И. Я. К характеристике природы минералообразующих растворов флюорит-фенакит-бертрандитовой минерализации.— Изв. Зап.-Сиб. фил. Геогр. общ-ва СССР», 1968, 4, № 1.

Базаров Л. Ш. Изменение физико-химический условий в процессе формирования пегматитов Центрального Казахстана. В кн. «Минералогическая термометрия и барометрия». Т. 1. М., «Наука», 1968.

Бакуменко И. Т. О процессах образования высокотемпературных зон пегматитов. В кн. «Минералогическая термометрия и барометрия». Т. 1. М., «Наука», 1968.
Балицкий В. С., Самойлович М. И., Новожилов А. И., Ступаков Г. П. О влиянии температурных условий образования кварца на содержание структурной примеси алюминия.— Мин. сборник Львовск. ун-та, 1966, № 20, вып. 3.
Барсанов Г. П. Принципы современной классификации минералов.— Труды Минер. музея АН СССР, 1959, вып. 9.
Барсанов Г. П., Гурьева Э. Я. О значении и методах исследования α-β превращения природного кварца.— Труды Минер. музея АН СССР, вып. 15.
Безмен И. Л., Громов А. В., Мельников Ф. П. О возможных причинах упорядоченности калиевых полевых шпатов гранитов. В кн. «Тезисы совещания Московского общества испытателей природы по новым методам исследования». М., 1967.
Бескин С. М., Эфрос Б. Д. Основы классификации пегматитов формации малых глубин и методика выделения продуктивных объектов. В кн. «Условия образования пьезооптических минералов в пегматитах». М., «Недра», 1969.
Беус А. А. Геохимия бериллия и генетические типы бериллиевых месторождений. М., Изд-во АН СССР, 1960.
Борисенко Л. Ф. Скандий.— В сб. «Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов». Т. 1. М., «Наука», 1964.
Вайнштейн Э. Е., Тугаринов А. И., Туранская Н. В. О закономерностях в распределении редких земель в некоторых минералах.— Геохимия, 1956, № 2.
Василькова Н. Н., Соломкина С. Г. Типоморфные особенности флюорита и кварца. М., «Недра», 1965.
Власов К. А. Генезис редкометальных гранитных пегматитов.— Изв. АН СССР, серия геол., 1955, № 5.
Галецкий Л. С., Мельник Ю. М., Разумеева Н. П. Условия образования гентгельвина.— Мин. сборник Львовск. ун-та, 1970, № 24, вып. 2.
Гинзбург А. И. О некоторых группах гранитных пегматитов, образовавшихся в различных геологических условиях и их оценке.— Разведка недр, 1952, № 2.
Гинзбург А. И. К вопросу о химическом составе берилла.— Труды Минер. музея АН СССР, 1955, вып. 7.
Гинзбург А. И. Некоторые особенности геохимии лития.— Труды Минер. музея АН СССР, 1957, вып. 8.
Гинзбург А. И. Геохимия бериллия. В сб. «Бериллиевые минералы перспективных типов месторождений». М., 1973.
Гинзбург А. И., Журавлева Л. Н. Генетические типы месторождений редкоземельных элементов.— В кн. «Геология месторождений редких элементов», вып. 3. М., «Госгеолтехиздат», 1959.
Гинзбург А. И., Заболотная Н. П. Бертрандит-фенакитовые месторождения — новый тип бериллиевого сырья. В кн. «Геология месторождений редких элементов». Вып. 27. М., «Недра», 1965.
Григорьев И. Ф., Доломанова Е. И. Смирновскит — новый минерал из группы водных фторо-силикато-фосфатов тория.— Записки Всес. мин. общ-ва, 1957, ч. 86, № 5.
Дмитриев С. Д. Структуры гранитных пегматитов Прибалхашья и некоторые особенности их формирования. Записки Всес. мин. общ-ва, 1958, ч. 87, вып. 2.
Дмитриев С. Д. Метасоматический пегматит массива Кент.— Вестник Ленингр. ун-та, 1966, № 6, сер. Геол. и геоф., вып. 1.
Долгов Ю. А. Включения сетчатых кварцев в пегматитах Волыни и данные термозвукового анализа.— Труды Всес. научно-исслед. ин-та пьезооптич. минер. сырья, 1957, вып. 2.
Долгов Ю. А. Термодинамические особенности генезиса камерных пегматитов. В сб. «Материалы по генетической и экспериментальной минералогии». Новосибирск, Изд-во АН СССР, 1963.
Долгов Ю. А. Становление гранитных интрузий и образование камерных пегматитов. В кн. «Условия образования пьезооптических минералов в пегматитах». М., «Недра», 1969.
Ермаков Н. П. Происхождение гранитных пегматитов камерного типа.— В кн. «Доклады Юбилейной сессии МГУ». М., 1955.
Ермаков Н. П. Гранитные пегматиты, силекситы и кварцолиты Казахстана.— В кн. «Минералогия и генезис пегматитов».— Труды XXI сессии Междунар. геол. конгр., проблема 17. М., Изд-во АН СССР, 1960.
Заварицкий А. Н. Основной вопрос физической химии процесса образования пегматитов.— Изв. АН СССР, серия геол., 1945, № 5.
Захарченко А. И., Венедиктов С. Н., Соколов Я. Н. Особенности характера и генезиса пегматитов с кристаллами пьезооптического кварца.— Сов. геология, 1958, № 8.
Захарченко А. И., Соколов Я. Н. Хрусталеносные и флюоритоносные пегматиты и их основные генетические типы.— Бюллетень ВСЕГЕИ, 1960, вып. 2.
Захарченко А. И. О физико-химических условиях и процессах формирования гранитных пегматитов.— Геохимия, 1964, № 11.

Захарченко А. И., Москалюк А. А., Гуревич М. Г., Овчинников И. М. Температурный режим и состав растворов в процессе образования флюорит-кварцевых жил, грейзенов и пегматитов массива Кент. В сб. «Исследование минералообразующих растворов». М., «Недра», 1966.

Ингерсон И., Маккин Дж. Х. Происхождение рудообразующих флюидов района Айрон Сиринга, Юта. В сб. «Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд». т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1961.

Камерон Е. П., Джанс Р. Г., Мак-Нейр А. Г., Пейдж Л. Р. Внутреннее строение гранитных пегматитов. М., ИЛ, 1951.

Коптев-Дворников В. С. К вопросу о некоторых закономерностях формирования интрузивных комплексов гранитоидов на примере Центрального Казахстана.— Изв. АН СССР, серия геол., 1952, № 4.

Кроль О. Ф. Редкоземельно-ториево-железная минерализация в Казахстане.— В сб. «Геология, геохимия и минералогия редких элементов Казахстана». Алма-Ата, 1966.

Кулаков М. П. Минералого-геохимические особенности кварц-флюоритовых пегматитов.— В сб. «Геохимия и минералогия пегматитов», Алма-Ата, «Наука», 1971.

Лукашев Е. П. Структурное положение камерных пегматитов в Кентском гранитном массиве (Центральный Казахстан). В кн. «Условия образования пьезооптических минералов в пегматитах». М., «Недра», 1969.

Лукашев А. И., Абланов Б. Ф. Рибекит из пегматитов Кентского гранитного массива и некоторые вопросы его генезиса.— Записки Всес. мин. общ-ва, 1971, ч. 100, вып. 2.

Мельников Ф. П. О строении и генезисе пегматитовых тел Центрального Казахстана.— Вестник МГУ, серия IV — геол., 1965, № 3.

Минеев Д. А. Геохимическая дифференциация редкоземельных элементов.— Геохимия, 1963, № 2.

Мокиевский В. А., Ян Фэн Цзюнь. Новое о твердых включениях в кристаллах.— Записки Всес. мин. общ-ва, 1961, ч. 90, вып. 5.

Назарова А. С. Особенности метасоматоза во флюорит-фенакит-бертрандитовом месторождении.— Труды Минер. музея АН СССР, 1969, вып. 19.

Никитин В. Д. Строение и генезис письменных гранитов в пегматитовых жилах.— Записки Ленингр. Горн. ин-та, 1958, вып. 2.

Николаев В. А. К вопросам теории процессов эндогенного минералообразования.— В кн. «Вопросы геохимии и минералогии». М., Изд-во АН СССР, 1956.

Павленко А. С., Вайнштейн Э. Е., Туранская Н. В. О некоторых закономерностях поведения редких земель и иттрия в магматических и постмагматических процессах.— Геохимия, 1959, № 4.

Петров В. П. Теория генезиса пегматитовых жил в свете данных Д. Кеннеди о системе кремнекислота — вода. В кн. «Условия образования пьезооптических минералов в пегматитах». М., «Недра», 1969.

Плескова М. А., Балицкий В. С. Типоморфные особенности и условия образования флюорита в пегматитах Центрального Казахстана.— Мин. сборник Львовск. ун-та, 1966, № 20, вып. 4.

Плескова М. А. Термолюминесценция различных генераций флюорита из хрусталеносных пегматитов Кента (Центральный Казахстан).— Труды VII конференции ВИМС. М., 1969.

Плескова М. А. Геохимические особенности флюорита пегматитов Казахстана. В кн. «Условия образования пьезооптических минералов в пегматитах». М., «Недра», 1969.

Плескова М. А. Редкие земли во флюорите из пегматитовых тел Центрального Казахстана.— Труды Минер. музея АН СССР, 1971, вып. 20.

Семенов Е. И. Минералогия редких земель. М., Изд-во АН СССР, 1963.

Семенов Е. И., Кулаков М. В., Костюнина Л. П., Казакова М. Е., Дудыкина А. С. О содержании Sc в кварц-флюоритовых пегматитах Казахстана.— Геохимия, 1966, № 2.

Смит Ф. Г. Обзор физико-химических свойств надкритических флюидов. В кн. «Экспериментальные исследования в области петрографии и рудообразования», М., ИЛ, 1954.

Солодов Н. А. Внутреннее строение и геохимия редкометальных гранитных пегматитов. М., Изд-во АН СССР, 1962.

Солодов Н. А. Роль автометасоматоза и сингенетической перекристаллизации в процессе формирования пегматитов.— В кн. «Условия образования пьезооптических минералов в пегматитах». М. «Недра», 1969.

Ставров О. Д. Новые данные о содержании цезия в минералах.— В кн. «Геология месторождении редких элементов», вып. 30. М. «Недра», 1966.

Труфанов В. Н. Минералогия и термодинамика хрустальных полостей гранитных пегматитов. Ростов-на-Дону, Изд-во Ростов. унив., 1969.

Ферсман А. Е. Пегматиты.— В кн. «Академик Ферсман. Избранные труды». Т. 6. М., Изд-во АН СССР, 1960.

Хомяков А. П. О взаимосязи между содержанием и составом редких земель в минералах.— Геохимия, 1963, № 2.

Хомяков А. П. О роли химического и кристаллохимического фактора в распределени редких земель.— Геохимия, 1967, № 2.
Чистякова М. Б. Берилл и бацит из хрусталеносных полостей гранитных пегматитов Казахстана.— Труды Минер. музея АН СССР, 1968, вып. 18.
Чистякова М. Б., Осолодкина Г. А., Разманова З. П. Миларит из Казахстана.— Докл. АН СССР, 1964, **159**, № 6.
Чистякова М. Б., Молева В. А. Гентгельвин из хрусталеносных полостей кантского гранитного массива (Центральный Казахстан).— Труды Минер. музея АН СССР, 1966, вып. 17.
Чистякова М. Б., Казакова М. Е. Редкоземельные минералы из хрусталеносных полостей гранитных пегматитов (Центральный Казахстан).— Труды Минер. музея АН СССР, 1968, вып. 18.
Чистякова М. Б., Казакова М. Е. Флюорит из Казахстана. Труды Минер. музея АН СССР, 1969, вып. 19.
Чистякова М. Б., Казакова М. Е. Находка карфолита в СССР Докл. АН СССР, 1970, **195**, № 6.
Чистякова М. Б., Казакова М. Е., Свешникова О. Л. Акцессорный колумбит из пегматитов Кента (Центральный Казахстан). Труды Минер. музея АН СССР, 1973, вып. 22.
Щербина В. В. Геохимические основы разделения редкоземельных элементов. В кн.: «Геология месторождений редких элементов», вып. 3. М., Госгеолтехизат, 1959.
Щербина В. В. Особенности геохимии скандия и типы его месторождений.— В сб. «Геология месторождений редких элементов», вып. 8. М., Госгеолтехиздат, 1960.
Claringbull G. F., Hey M. H. A re-examination of churchite.— Mineral. Mag., 1953, **20**.
Frondel C. Hidroxyl substitution in thorite and zircon.— Am. Mineral., 1953, **38**, No 11—12.
Goranson R. W. The solubility of water in granite magmas.— Amer. J., Sci., 1931, No 22.
Schaller W. T., Stevens R. F., Jahns R. H. An usual beryl from Arisona.— Am. Mineral. 1962, **47**. No 5—6.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО МУЗЕЯ им. А. Е. ФЕРСМАНА

Вып. 23 1974

Ответственный редактор д-р геол.-мин. наук *Г. П. Барсанов*

М. Е. ЯКОВЛЕВА

О НАУРУЗОВСКОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ ЯШМЫ (Башкирская АССР)

Дер. Наурузово расположена на левом берегу р. Урал в 25 *км* выше г. Верхне-Уральска. Яшмы обнажены на южном склоне крутой горы, у подножья которой раскинулась деревня, а также на склоне соседней горы, омываемой р. Урал. В первом участке яшмы очень хорошо вскрыты в виде естественных выходов, а также большим количеством свежих канав, а во втором — несколькими старыми заброшенными выработками.

По данным, сообщенным В. Г. Маловым и Т. В. Подольской, вмещающие породы представлены альбитофирами и их туфами, отнесенными к карамалыташской свите. Яшмы образуют линзовидные и пластовые тела и подразделены на два типа: ленточные и однотонные или неяснополосчатые.

Ленточные яшмы развиты в западной части месторождения. Это пластовое тело красно-бурой полосчатой яшмы, в висячем боку которого прослеживается прослой контрастной голубовато-коричневой ленточной яшмы, носящей название «кошкульдинской». Полосы параллельные, иногда слабо волнистые, ширина их 1—10 *мм*, чаще около 5 *мм*. Местами в зеленых полосах точечная вкрапленность гематита и пирита, размером 1—3 *мм*. А. Е. Ферсман (1922, 1954, 1960) о кошкульдинской яшме писал как об исключительно красивом поделочном камне, составляющем одну из достопримечательностей Урала. Особенность ее проявляется в чередовании темно-красных до вишневых и буровато-красных полос с серовато- или голубовато-зелеными и густо или ярко-зелеными, что создает красивые ленточные рисунки.

Однотонные и неяснополосчатые яшмы более широко развиты, чем ленточные. Преобладают неяснополосчатые яшмы с чередованием темно-зеленых и сургучно-красных нечетких расплывчатых полос. Ширина зеленых полос от нескольких миллиметров до 10—18 *см*, но зеленая окраска, как правило, неоднородна и в ней наблюдается чередование светло- и темно-зеленых полос шириной 0,5 *см*. Красные полосы обычно имеют ширину 0,5—2,0 *см*, редко 10—12 *см*. Переход зеленых тонов в бурые постепенный. Отдельные участки сложены однотонной разновидностью сургучно-красного цвета — шоколадные яшмы. Встречаются также однотонные яшмы голубовато-зеленой расцветки.

В обнажениях яшм местами хорошо выражена складчатость с простиранием слоев СВ·20° (рис. 1). Контакты яшмовых тел с вмещающими породами резкие, причем в некоторых обнажениях наблюдалось дробление и перетирание по контакту как самих яшм, так и вмещающих пород.

Нами яшмы подразделены по цвету на три группы: буровато-красные (сургучные), зеленые и серые. В каждой группе наблюдаются различные оттенки, а также более тонкая полосчатость, хорошо проявляющаяся на

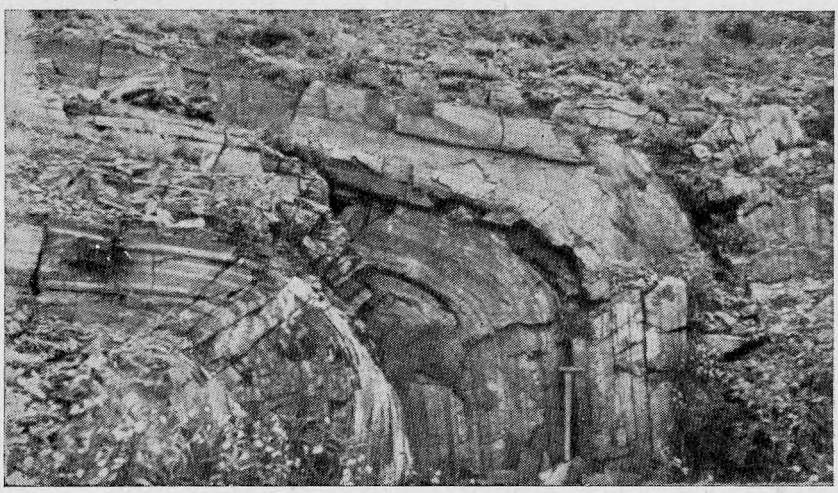


Рис. 1. Коренное обнажение яшмы Наурузовского месторождения

плоскостях выветривания. Иногда в сургучных и зеленых полосах присутствуют белые или кремовые прослойки, а в зеленых, кроме того, халцедоновидные обособления.

Яшмы слабо пиритизированы, причем кубики пирита иногда достигают 2 *мм*. Местами они пронизаны тонкими кварцевыми, кварц-эпидотовыми и кварц-пренит-эпидотовыми прожилками.

Макроскопически полосы сургучного цвета имеют афанитовый облик, а зеленого и серого как афанитовый, так и тонкозернистый. При микроскопическом исследовании установлено, что афанитовые разности представляют собой яшмы, а тонкозернистые — туфы. Среди сургучных разностей туфы не встречены.

Интересно отметить, что на крутом склоне горы, омываемой р. Урал, встречено небольшое тело мясокрасной неоднородно окрашенной яшмы с характерной коломорфно-плойчатой текстурой. Такие образования И. В. Хворова (1968) рассматривает как своеобразные подводные «кремнистые травертины».

Ниже изложены результаты исследования минералогического состава яшм наурузовского месторождения, основанные на данных полуколичественного спектрального анализа [1] (28 анализов), рентгеновского изучения [2] (21 дифрактограмма), микроскопического исследования (23 шлифа) [3] и термографии (4 термограммы до 1000° С).

Яшма зеленого цвета. Яшма (образцы М30016, М30023, М30020) сложена преимущественно криптокристаллическим халцедоном и кварцем, редко встречаются зерна размером 2—3 *мк*. Более крупнозернистый халцедон выполняет округлые и миндалевидные образования, имеющие до 0,2 *мм* в диаметре. В них он не замутнен примесями и поэтому эти миндалины четко выделяются на общем фоне породы. Хлорит (образцы М30016, М30023) пользуются широким развитием. Он равномерно рассеян в породе в виде чешуек, размером не более 3—7 *мк*, а также выполняет округлые и миндалевидные обособления, в которых иногда различимы более крупные чешуйки ярко-зеленого пеннина. Количество округлых и миндалевидных обособлений или «глазков», выполненных хлоритом, очень непостоян-

[1] Спектральные анализы и кривые нагревания выполнены в ИГЕМ АН СССР.
[2] Дифрактограммы сняты на кафедре кристаллографии МГУ.
[3] Краткое петрографическое исследование кошкульдинской ленточной яшмы приведено у А. Е. Ферсмана (1922).

но; но иногда они составляют около 10%. По-видимому, это поры, образовавшиеся при усыхании коллоидного кремнезема, заполненные хлоритом при перекристаллизации породы. Эпидот представлен то скелетными формами, напоминающими обрывки волокон, то неправильными зернами до 0,5 *мм*. Распределен неравномерно. В отдельных слоях его сравнительно много, и он достаточно четко проявляется на дифрактограммах. Пумпеллиит встречается в виде мелких светло-зеленого цвета зерен и также иногда дает четкие пики на дифрактограммах. Гранат обнаружен на двух дифрактограммах в виде трех (400, 420, 642) четковыраженных небольших пиков (обр. М30015; 2,9737, 2,6629, 1,5959 Å; обр. М30024; 2,9702, 2,6681, 1,5945 Å), что отвечает $a_0 = 11{,}91$ Å, т. е. гроссуляру. Присутствует пирит, кубики которого достигают 2 *мм* (обр. М30018). Кальцит очень редок; ксенобласты его достигают 1 *мм*. Гидраргиллит (обр. 35456) образует чешуйки до 0,02 *мм* в длину, хорошо различимые благодаря высокому двупреломлению и параллельной ориентировке. Микроскопически он устанавливается не во всех образцах, но положительный результат реакции окрашивания спиртовым раствором ализарина дают также и те образцы, где он не различим. На некоторых дифрактограммах присутствуют небольшие, но четкие пики 3,18 и 4,00 Å, принадлежащие альбиту.

Породы рассечены тонкими кварцевыми, иногда с кальцитом, кварцево-эпидотовыми и эпидотовыми прожилками.

Химический анализ хлорит-халцедоновой зеленой яшмы приведен в табл. 1. Спектральным анализом обнаружены: десятые доли процента Cr, сотые — Ni, V, тысячные — Ba, Zr, Co, Zn, Cu, Nb, Pb, Mo.

Таблица 1

Химический состав зеленой яшмы (обр. М. 30016)

Компоненты	Вес.%	Компоненты	Вес.%	Компоненты	Вес.%
SiO_2	87,69	MnO	0,19	H_2O^+	1,54
TiO_2	0,08	MgO	1,82	H_2O^-	0,51
Al_2O_3	4,89	CaO	0,22	S	2,00
Fe_2O_3	Не обн.	Na_2O	0,02	—O=S	1,00
FeO	2,25	K_2O	0,02		
				Сумма	100,23

Аналитик Г. А. Осолодкина.

Форма нахождения серы не установлена. Возможно, она входит в состав тонкодисперсного пирита, не различимого под микроскопом.

На дифрактограмме анализированного образца хорошо проявлены пики кварца и слабо хлорита. Межплоскостные расстояния последнего 4,69, 3,54, 2,40, 1,51 Å. На кривой нагревания яшмы очень полого и слабо проявлено модификационное превращение кварца, что характерно для халцедона и свидетельствует о его преобладании над кварцем.

Приближенный пересчет приведенного химического анализа на минералогический состав с учетом данных рентгеновского исследования и термики дал следующее (вес. %): халцедона с примесью кварца 85, хлорита 7,5, гидраргиллита 4, пирита 3,5.

Таким образом, анализированная яшма является в основном халцедоновой, а примесь хлорита окрашивает ее в зеленый цвет, на который в отдельных более тонких слоях накладывается коричневый оттенок, обусловленный тонкораспыленной примесью гематита.

В тонкополосчатой «кошкульдинской» яшме (обр. 35455, М30015, М30019, 3М0018) зеленые слои окрашены в более яркие тона. В их составе наряду с халцедоном, кварцем и хлоритом присутствуют альбит, гранат и

пумпеллиит. Последний также способен вызвать зеленую окраску, как это установлено для яшмы из Ташаула (Яковлева, Путалова, 1971; Яковлева, 1973).

Яшма буровато-красная. Эта яшма (обр. 6328 ПДК), чередующаяся с зеленой, состоит также в основном из крипто- и микрокристаллического халцедона с подчиненной примесью кварца, что подтверждается двумя кривыми нагревания, на которых модификационное превращение кварца проявлено недостаточно резко, но более четко, чем в зеленой яшме. Кроме того, в описываемой яшме широким развитием пользуется гематит (обр. М 30025) в виде тончайшей пыли и мельчайших комочков, придающий ей буровато-красную окраску. Судя по дифрактограммам гематит бывает как плохо раскристаллизованный, так и достаточно хорошо. Последний образует ряд четких пиков с межплоскостными расстояниями 3,672, 2,694, 2,513, 1,835, 1,656, 1,464 Å. Встречается хлорит, ярко-зеленые чешуйки которого совместно с более крупнозернистым халцедоном выполняют округлые, почти лишенные гематита образования до 0,3 *мм* в диаметре. Различим эпидот в виде мелких зерен и скелетных форм, подобных скрученным волокнам. Хлорит и реже эпидот в некоторых слоях буровато-красной яшмы составляют проценты и проявляются в виде четких пиков на дифрактограммах. Гидраргиллит образует тончайшие чешуйки. Иногда в округлых более зернистых образованиях «глазках» присутствует пумпеллиит. Альбит микроскопически не различим, но проявляется на некоторых дифрактограммах в виде небольшого, но четкого пика 3,18 Å.

Данные 5 спектральных анализов свидетельствуют, что в одних разностях буро-красной яшмы Mg составляет целые проценты, а Ca десятые доли, в других наоборот и в третьих и Mg и Ca представлены долями процента. Al представлен процентами, причем самое низкое содержание его — 1%. При низком содержании Mg и Ca и высоком Al последний входит в состав гидраргиллита, что подтверждено реакцией окрашивания спиртовым раствором ализарина. Окрашивание порошка проявляется четко, несмотря на наличие его собственной окраски. Количество Na в яшмах от 0,1 до 1% и в пересчете на альбит составляет максимально около 8%. Содержание Fe во всех случаях высокое.

В некоторых разностях буровато-красной яшмы под микроскопом различимы тонкие спикулы губок, выполненные чистым более крупнозернистым кварцем и поэтому очень четко выделяющиеся на гематитовом фоне.

Резко отличается от вышеописанной яшмы неполосчатая мясокрасная, неоднороднокрашенная яшма с коломорфно-плойчатой текстурой (обр. М 30022), встреченная на горе, омываемой р. Урал. Она состоит из кварца и гематита и обладает неоднородной зернистостью. Кварц изометричный с прямолинейными контурами образует кучные скопления то очень мелких зерен размером около 0,01 *мм*, то более крупных до 0,16 *мм*. Кварц присутствует как чистый, прозрачный, так и переполненный пылевидным гематитом. Гематит пылевидный и чешуйчатый. Чешуйки его размером около 3—5 *мк*, просвечивают красным цветом. Они образуют вместе с кварцем скопления округлой формы размером до 0,1 *мм* в диаметре, которые в свою очередь создают кучные скопления, макроскопически различимые в виде черных участков на красном фоне, обусловливающих своеобразную текстуру. Спектральным анализом в составе яшмы, кроме преобладающих Si и Fe, установлены десятые доли процента P и сотые доли— Mn, Ni, Mg, Al, Cr и Ca.

Особый интерес вызывают встречающиеся в мясокрасной яшме светло-розовые участки неправильной формы с четкими, но нерезкими очертаниями (обр. М 30026). Структура этих участков такая же, как и окружающей мясокрасной яшмы, но состав их отличается меньшим содержанием гематита и широким развитием граната. Гранат представлен глобулями от 2 до 8 *мк*, которые в свою очередь вместе с кварцем создают округлые скопления до 0,08 *мм* в диаметре. На дифрактограмме хорошо проявлены пики

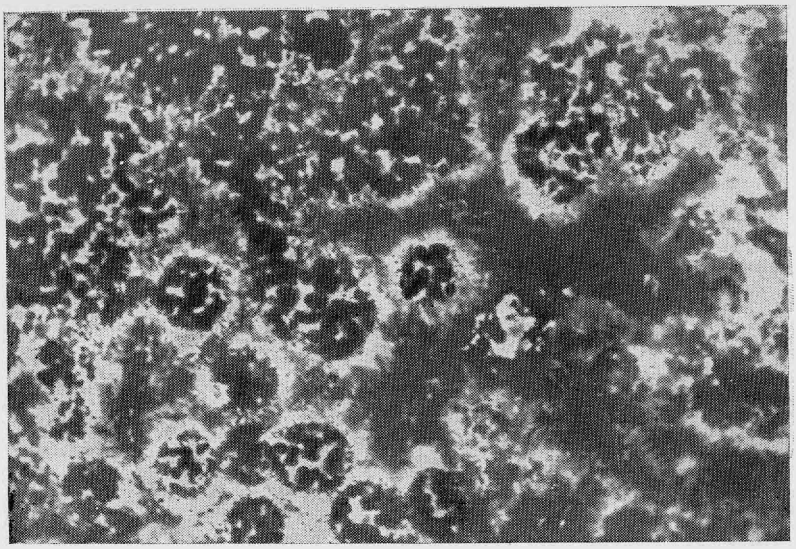


Рис. 2. Андрадитсодержащая яшма (обр. 30021 М). Без анализатора, увел. 150
Светлое — кварц, черные округлые образования — андрадит, черный фон — гематит

кварца, гематита и граната. Межплоскостные расстояния последнего приведены в табл. 2.

Спектральным анализом установлено, что кроме преобладающих Si, Fe, Ca в составе розовых участков присутствуют Al (десятые доли процента), Mg, Na, Mn (сотые), Ti, Nb, Cr, Ba (тысячные) и Ga, Mo, Cu, Ni (десятитысячные).

Таблица 2

Межплоскостные расстояния граната, установленные по дифрактограмме (обр. М 30021)

hkl	*I*	*d*	a_0, Å	*hkl*	*I*	*d*	a_0, Å
400	6	3,003	12,01	620	1	1,905	12,05
420	10	2,694	12,04	642	7	1,610	12,05
431	1,5	2,364	12,05	800	1,5	1,505	12,04
521	1,5	2,200	12,05	840	1,5	1,348	12,05
611	2,5	1,956	12,05	842	1,5	1,314	12,04

a_0 (сред.) = 12,04 Å. Условия съемки: Cu-излучение.

Таким образом, все изложенное свидетельствует о том, что гранат в розовых участках яшмы имеет состав андрадита. Структура описываемой яшмы и характер выделений андрадита отражены на рис. 2.

Яшма серая кремнеподобная состоит из халцедона с примесью кварца. Зерна с зазубренными очертаниями. В одних разностях их размер не превышает 2 *мк*, в других от 0,01 до 0,06 *мм*. В криптокристаллических разностях (обр. 35456) присутствует тонкочешуйчатый, равномерно распределенный гидраргиллит размером не более 0,03 *мм* в длину. Порошок яшмы хорошо окрашивается спиртовым раствором ализарина. Хорошо окрашиваются также и те образцы, у которых микроскопически гидраргиллит не распознается. Спектральный анализ показал, что Al во всех случаях составляет единицы процентов, тогда как другие элементы (кро-

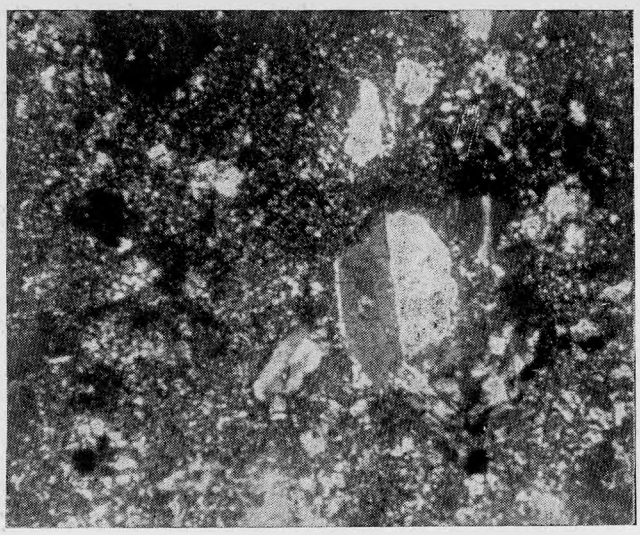


Рис. 3.
Туф.
Николи +.
Увел. 90

ме Si) — десятые и сотые доли. В некоторых разностях серой яшмы присутствует большое количество остатков радиолярий до 0,16 *мм* в диаметре, выполненные более крупнозернистым кварцем и халцедоном и редко халцедоном и эпидотом.

Встречаются в серых яшмах редкие зерна эпидота, кальцита и комочки органического вещества до 0,07 *мм*. На дифрактограммах наблюдаются только пики кварца.

Яшма белого цвета. Яшма (обр. 6317 ПДК) обладает зеленоватым или желтоватым оттенком в зависимости от цвета окружающей яшмы. Образует то тонкие прослойки, то неправильные участки. Халцедон и кварц — преобладающие минералы в составе белой яшмы, образуют крипто- и микрокристаллический агрегат с величиной зерен не более 2 *мк*. Кроме того, присутствует эпидот в виде зерен и дендритов; количество его иногда достигает 17%. Некоторые разности содержат ксенобласты пренита (обр. М 30017) до 0,8 *мм*. Гидраргиллит развит в виде тончайших чешуек до 7 *мк* в длину.

Спектральным анализом установлено преобладание в яшме Si, Al, Fe, Ca; десятые доли процента Na, Mg, P; сотые — Mn, Zn, Ti, Zr, Sr.

На дифрактограммах, кроме пиков кварца, хорошо проявлены в одних случаях пики эпидота, а в других — пренита.

Туфы. Зеленого цвета тонкозернистые туфы состоят из угловатых обломков минералов, разложенного стекла и горных пород. Размер обломков в одних разностях не превышает 0,17 *мм*, а в других 0,65 *мм*. Более развиты туфы, содержащие неотсортированный материал (рис. 3), но встречены также разности, состоящие из обломков, близких по размерам. Преобладают кристаллокластические туфы, состоящие из обломков кварца и альбита, редких зерен авгита, амфибола, апатита и циркона. Среди обломков горных пород более развиты сложенные лейстовидным альбитом. Цементирующая масса представлена хлоритом и реже селадонитом. Некоторые разности туфов обогащены эпидотом. Редко встречаются зерна пумпеллиита и кальцита. Присутствуют комочки органического вещества. Гидраргиллит установлен только путем реакции окрашивания порошка.

Получены данные спектрального анализа 5 образцов туфов. В них преобладают Si, Al, Fe, Mg. Содержание Ca колеблется от целых процентов до десятых долей процента. Количество Na также варьирует от десятых долей до целых процентов. Пламенной фотометрией в одном из образцов

установлено Na_2O 3,63% и K_2O 6,54%, что в пересчете на полевые шпаты соответствует 30% альбита и 38% калиевого полевого шпата.

На дифрактограммах хорошо проявлены пики кварца, достаточно четко альбита, адуляра и хлорита. В одном случае получены четкие пики селадонита, что хорошо согласуется с содержанием в данном образце 0,64% Na_2O и 1,63% K_2O (обр. М 30055).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наурузовские яшмы по минералогическому составу образуют самостоятельную группу. В них широко развиты халцедон и хлорит, реже те же минералы с примесью эпидота и пумпеллиита в зеленых слоях, и халцедон с гематитом в буро-красных. Перемежающиеся с яшмами туфовые прослойки также имеют зеленую окраску, которая обязана присутствию хлорита и реже селадонита. Макроскопически туфы почти не отличимы от яшм или отличаются шероховатостью поверхности излома. Весь комплекс минералов как в яшмах, так и в туфах свидетельствует о весьма низкотемпературном метаморфизме, который претерпели эти породы. Однако присутствие гроссуляра в зеленых яшмах и андрадита в мясокрасных указывает на то, что в обоих случаях условия метаморфизма были близки описанным для яшм Орского и Старо-Муйнаковского месторождений (Яковлева, 1970, 1972, 1973). Отличие заключается в различном химическом составе первоначальных осадков, подвергшихся метаморфизму. В Орском и Старо-Муйнаковском районах накопление кремнезема сопровождалось одновременным выпадением осадка, обогащенного кальцием, а в районе дер. Наурузово он был обогащен магнием, и только в подчиненных прослоях яшмы и в участках отложения «кремнистых травертин» была незначительная примесь кальция. Выпадавшие вместе с кремнеземом алюминий и железо вошли в состав хлорита, эпидота, пумпеллиита. Избыточный алюминий представлен гидраргиллитом, а железо — гематитом. Оба минерала широко развиты в наурузовских яшмах.

Литература

Ферсман А. Е. Драгоценные и цветные камни России. Т. I. Пг., РАН, 1922.

Ферсман А. Е. Очерки по истории камня, т. I. М., Изд-во АН СССР, 1954.

Ферсман А. Е. Путешествия за камнем. М., Изд-во АН СССР, 1960.

Хворова И. В. Кремненакопление в геосинклинальных областях прошлого.— Труды Геол. ин-та АН СССР, 1968, вып. 195.

Яковлева М. Е., Путалова Л. С. О минералогическом составе некоторых яшм.— Труды Минер. музея АН СССР, 1971, вып. 20.

Яковлева М. Е. Гранатсодержащие пестроцветные яшмы Южного Урала.— Докл. АН СССР, 1970, 191, № 5.

Яковлева М. Е. Минералогический состав некоторых разностей пестроцветной яшмы Южного Урала.— Труды Минер. музея АН СССР, 1972, вып. 21.

Яковлева М. Е. Яшмы дер. Старо-муйнаково Учаменского района Южного Урала.— Труды Минер. музея АН СССР,1973, вып. 22.

Яковлева М. Е. О минералогическом составе Мулдакаевской, Аушкульской и Ташауловской яшмы, Башкирской АССР.—Труды Минер. музея АН СССР, 1973, вып. 22.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО МУЗЕЯ им. А. Е. ФЕРСМАНА

Вып. 23 1974

Ответственный редактор д-р геол.-мин. наук *Г. П. Барсанов*

Л. К. ЯХОНТОВА, Г. А. СИДОРЕНКО

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ОХР ИЗ ЗОНЫ ОКИСЛЕНИЯ АРСЕНИДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Академик С. С. Смирнов (1951) в свое время указывал на необходимость изучения «несульфидного» лимонита — охр, свойственных конечному этапу формирования зоны окисления рудных месторождений с несульфидной первичной минерализацией. Эта потребность, к сожалению, остается на сегодняшний день и является особенно острой, когда речь идет о первичных рудах железистого сульфоарсенидного (арсенопиритового), арсенидного (леллингитового, саффлоритового) и смешанного сульфоарсенидно-арсенидного состава. Именно в этих случаях охры из зоны окисления обладают внешними признаками, сходными с «сульфидным» лимонитом, природу которого, как известно, определяют гидроокисно-железистый (гётит, гидрогётит) и сульфатный (ярозит) компоненты.

Понятно, что макроскопическое сходство охр на месторождениях с различной первичной минерализацией затрудняет их использование в качестве индикатора на характер оруденения и тем самым дезориентирует в вопросах оценки последнего при поисковой работе по окисленным выходам.[1]

Лимонитоподобные охры из зоны окисления арсенопиритовых руд сравнительно недавно были детально изучены В. Н. Дубининой (1966). Для них был показан преимущественно скородитовый, т. е. железисто-мышьяковый состав. Эти данные являются первыми в исследовании минеральной природы «сульфоарсенидного» лимонита.

В настоящей работе приведены данные по изучению охр, развитых в зоне окисления Ховуаксинского месторождения (Тува), где они связаны с конечным этапом окисления железистых и железосодержащих никель-кобальтовых арсенидов — леллингита, саффлорита (до 10% Fe) и шмальтина (до 5% Fe) и, следовательно, служат примером «арсенидного» лимонита.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНОЙ ПРИРОДЫ ОХР

В литературе отмечалось (Яхонтова, 1961; Яхонтова, Сергеева, 1972), что образование охр в зоне окисления арсенидных никель-кобальтовых месторождений, в том числе и на Ховуаксинском связано с дальнейшим преобразованием более раннего продукта окисления арсенидов — ховахсита, являющегося метастабильным по химизму и свойствам арсенатным образованием, близким к гелевым системам.

Среди охр в ховуаксинской зоне окисления широким распространением пользуются два их типа: 1) «структурные» охры, представленные псевдоморфозами по изолированным (в карбонате) кристаллам и зернам арсени-

дов (в основном, шмальтина), наследующими псевдоморфную же природу более раннего ховахсита, и 2) «неструктурные» охры в виде гнезд, корок и неправильных скоплений, которые развиваются на месте ховахсита, образующегося по саффлориту и смешанным шмальтин-саффлоритовым агрегатам.

«Структурные» охры. В составе «структурных» охр месторождения главная роль принадлежит смольяниновиту, нами открытому и детально исследованному (Яхонтова, 1956; Яхонтова, Сергеева, 1972; Яхонтова и др., 1973). Этот арсенат был также описан из Карагемского и Владимировского рудопроявлений Горного Алтая (Баженов, 1958; Шишкин, 1958).

Как показали проведенные исследования, кристаллохимическая формула смольяниновита $Fe_2^{III}CaR_3^{II}[AsO_4]_4 + O \cdot 11H_2O$, где R — Ni, Co, Mg, характеризуется переменным содержанием отмеченных трех элементов, изоморфно замещающих друг друга. По общему химическому составу $Fe_2O_3 \cdot CaO \cdot 3RO \cdot 2As_2O_5 \cdot 11H_2O$ смольяниновит близок к арсениосидериту — $2Fe_2O_3 \cdot 3CaO \cdot 2As_2O_5 \cdot 8H_2O$ и к его разности — юконите $3Fe_2O_3 \cdot 2{,}5\ CaO \cdot 2As_2O_5 \cdot 16H_2O$, являясь возможным никель-кобальтовым аналогом этих арсенатов (табл. 1).

Таблица 1

Химические анализы типичных охр, арсениосидерита и юконита (в вес.%)

Компоненты	«Неструктурные» охры		«Структурные» охры	Арсениосидерит (Дэна и др., 1954)	Юконит (Traill, 1970)
	порошковатая, мягкая	комковатая, грубая	смольяниновит		
SiO_2	10,9	10,2	Не обн.	—	—
Al_2O_3	2,6	2,3	1,2	—	—
Fe_2O_3	13,4	24,5	9,8	30	36
CaO	9,2	11,3	3,4	16	10
MgO	4,3	0,8	3,2	—	—
CoO	3,6	1,6	8,6	—	—
NiO	3,9	0,9	9,1	—	—
CO_2	1,1	1,0	Не обн.	—	—
AS_2O_5	35,2	30,5	38,5	42	34
$H_2O \pm$	15,2	17,4	23,7	12	20
Нер. ост.	Не обн.	Не обн.	2,6	—	—
Сумма	99,4	100,5	100,1	100	100

Аналитик Г. А. Арапова (ИГЕМ АН СССР).

В упомянутой выше работе (Яхонтов и др., 1973) показано не только химическое, но и рентгенографическое родство между смольяниновитом и арсениосидеритом. Для минерала допущена слоистая, упорядоченная только в слое структура с параметрами ромбической ячейки a_0 6,4, b_0 11,7 и c_0 21,9 А (табл. 2).

Смольяниновиту свойственны псевдоморфозы по кристаллам и зернам хлоантит-шмальтина или по отдельным хлоантит-шмальтиновым зонам в саффлорит-шмальтиновых зональных агрегатах, предварительно ховахситизированных. В псевдоморфозах арсенат охряно-желтый тонко пластинчатый. Каждая пластинка, отвечающая отдельной микрозоне зонального кристалла арсенида, имеет волокнистое строение. Длина волоконец-кристаллов составляет доли микрона.

Таблица 2

Рентгеновская характеристика охр и арсениосидерита

hkl	Арсениосидерит (Михеев, 1957)		«неструктурные охры»				Смольяниновит (Яхонтова и др., 1973)	
			комковатая, грубая		мягкая, порошковатая			
	d/n	*I*	*d/n*	*I*	*d/n*	*I*	*d/n*	*I*
001	8,95	10	15,13	5ш	21,94	5ш	21,94	10
010	—	—	—	—	11,90	4ш	11,58	8
—	7,11	2	—	—	—	—	—	—
100	—	—	—	—	6,68	5ш	—	—
020	5,64	7	5,57	5	—	—	—	—
—	(3,55)	4	(3,54)	1	—	—	(3,51)	2
—	—	—	—	—	3,35	5	—	—
200	3,261	7	3,25	5	3,25	2	3,20	6
003	2,953	8	—	—	—	—	—	—
040	2,768	10	2,778	4ш	2,80	2	2,92	5
—	2,644	8	—	—	—	—	—	—
—	2,608	5	—	—	—	—	2,59	1
006	—	—	2,581	1	—	—	—	—
—	2,502	9	—	—	—	—	—	—
050	—	—	2,246	1	—	—	—	—
004	2,202	7	—	—	—	—	—	—
—	1,835	5	—	—	—	—	—	—
—	—	—	(1,794)	1	—	—	(1,797)	1
—	1,761	7	—	—	—	—	—	—
—	1,693	8	—	—	—	—	—	—
400	1,636	7	1,632	3	—	—	1,642	5
—	1,486	10	—	—	—	—	—	—
080	1,447	10	—	—	—	—	1,486	2
0010	—	—	1,507	1	—	—	—	—
a_0, Å	6,54		6,52		6,68		6,40	
b_0, Å	11,18		11,18		11,12		11,72	
c_0, Å	8,45		15,25		22,2		21,9	

По причине генетической связи с арсенидами и внешнему сходству с обычным («сульфидным») лимонитом смольяниновитовые охры были названы «арсенидным» лимонитом. Морфологические особенности этих охр позволили их отнести к типу «структурных» охр зоны окисления.

Практический интерес к «структурным» охрам заключается в высокой концентрации в их составе главных рудных элементов месторождения — Co и Ni (до 9% каждого).

«Неструктурные» охры. Этот тип охр значительно шире распространен в зоне окисления Ховуаксинского месторождения. Их образования в виде неправильных гнезд и скоплений тонкого порошковатого или грубого комковатого сложения в еще большей степени проявляют сходство с лимонитом из «железных шляп» сульфидных и железорудных месторождений.

В «неструктурных» охрах всегда содержатся видимые глазом механические примеси таких минералов, как кварц, эритрин, остаточный ховахсит, кальцит, арсенат — беловит. Предварительно из образцов была выделена пелитовая фракция (метод простого отмучивания в воде), составившая 85% от исходного веса пробы в тонких мягких охрах и 70% в грубых ком-

коватых. В дальнейшем эта фракция, однообразная под лупой и микроскопом, детально исследовалась.

При микроскопическом исследовании в пробах обнаружены неправильные тонкозернистые агрегаты желтой окраски без плеохроизма с очень низким двупреломлением ($ng - np = 0{,}002—0{,}006$ и колеблющимся средним (агрегатным) показателем преломления ($n = 1{,}635—1{,}670$). Установлено также присутствие редких зерен халцедоновидного кварца. Под электронным микроскопом (метод суспензии) видно, что охры сложены неправильными слабо просвечивающими зернами размером в 0,1—0,5 *мк*.

Спектральным анализом в образцах определены такие главные элементы, как Si, Al, Ca, Mg, As, Fe, Co, Ni (целые %), а также разнообразные примеси: Ba, Sr, V, Ti, Cr (от десятых до сотых долей %), Cu и Bi (до 0,1%), Ag (0,01—0,001), Pb, Mo, Sb, Sc (следы). Эти данные интересны в том отношении, что показывают наличие в составе «неструктурных» охр примесей рудогенных (Co, Ni, Fe, Pb, Cu, Sb, Bi и др.) и литогенных (Ba, Sr, V, Cr и др.) элементов, что свидетельствует о формировании охр в условиях одновременного глубокого окисления рудных минералов и выветривания вмещающих оруденение пород.

Восемь полных химических анализов пелитовой фракции охр, выполненных нами, разделились на две группы в соответствии с их морфологическими разностями. В табл. 1 приведены два типичных анализа, характеризующих мягкие порошковатые и грубые комковатые «неструктурные» охры.

Результаты химических анализов оказались близкими между собой и уложились в общую формулу $(0{,}7 \cdot 1{,}7)Fe_2O_3 \cdot (1—1{,}5)CaO \cdot (1{,}3—0{,}3) \cdot [(Mg, Ni, Co)O] \cdot As_2O_5 \cdot (6—7)H_2O$ с дробными переменными коэффициентами. При этом формулы с левыми коэффициентами характеризуют химический состав мягких охр, а с правыми — грубокомковатых.

Согласно химическим данным основа «неструктурных» охр принадлежит кальций-железистому арсенатному веществу, приближающемуся по составу к таким образованиям зоны окисления, как смольяниновит, арсениосидерит, юконит (табл. 1). При расчете анализов на формулы SiO_2, CO_2 и часть CaO отнесены на примесь кварца и кальцита.

Различия в составе охр заключаются в заметном колебании количества Fe_2O_3 (16—30%), CoO (0,2—4%) и NiO (0,8—4%), т. е. главных рудных элементов. Характерно всегда высокое и более постоянное содержание в них As_2O_5 (до 40%), CaO (9—13%) и H_2O (18—20%). Мягкие порошковатые охры оказались более близкими к смольяниновиту и служат, как и этот арсенат, высокими концентраторами Co и Ni. Грубые комковатые «неструктурные» охры, наоборот, имеют химическое родство с арсениосидеритом — юконитом. Содержание Co и Ni в их составе ограничено 1—1,5%.

Химизм «неструктурных» охр находится под контролем обстановки их формирования — минеральным составом первичных рудных агрегатов (сочетание шмальтина, саффлорита и леллингита) и вмещающих пород (карбонатизированные скарны и карбонатное выполнение жил), а также характером ховахситизации арсенидов. Большое значение имеет конечная стадия развития зоны окисления, когда совершается выравнивание составов первичных минеральных комплексов. Отсюда сложилась химическая однотипность охр, возник единый уровень их карбонатизации (по расчету 2—3% $CaCO_3$) и кремнеземистости (SiO_2 около 10%).

Для выяснения природы «неструктурных» охр и определения в них возможных минеральных примесей были выполнены ИК-спектроскопические, термические и рентгенографические исследования пелитовых фракций типовых образцов.

Инфракрасные спектры (рис. 1) были записаны с помощью спектрофотометра UR-10 в диапазоне 3000—400 $см^{-1}$ (аналитик Л. С. Солнцева, ВИМС). Они отразили несомненно арсенатную основу охр (колебания

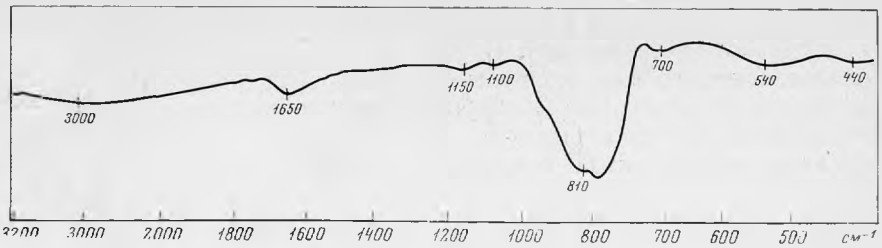


Рис. 1. ИК-спектры «неструктурных» охр

440 и 810 $см^{-1}$ отвечают валентным колебаниям арсенатного аниона) и наличие в них воды молекулярного типа (деформационное колебание 1650 $см^{-1}$). Характер спектра, наличие в нем дополнительных слабых колебаний 1150, 1100, 700 и 540 $см^{-1}$ позволяют предполагать содержание в пробах примеси аморфизированного «кварцевого» опала (Плюснина и др., 1970). Общая диффузность спектра и слабое расщепление главной (арсенатной) полосы поглощения свидетельствуют о тонкодисперсной природе охр и слабой упорядоченности их структурной основы.

Типичная термограмма описываемых охр, полученная из навески 10—15 *мг* на пирографе Сыромятникова со скоростью нагревания 66°/мин. (аналитик Л. И. Рыбакова, ВИМС), приведена на рис. 2. Она содержит

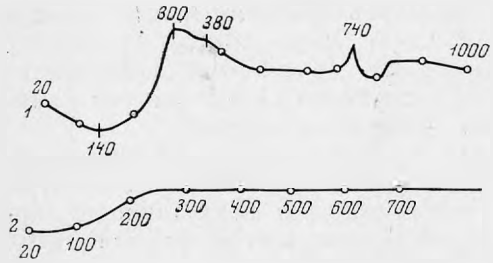


Рис. 2. Термограмма (1) и дегидратационная кривая (2) «неструктурных» охр

широкий эндотермический эффект при 140° С (потеря воды, соответствующая весовой потере на дегидратационной кривой) и два эндотермических эффекта (300—380 и около 740° С), первый из которых соответствует гелевым частью или полностью аморфизированным системам (Mackenzie, 1957), а второй — арсенатам и связан с разрушением их кристаллической решетки. Таким образом, результаты термического и ИК-спектроскопического исследований «неструктурных» охр оказались в полном согласии.

Осталось проанализировать рентгеновские данные, представленные в табл. 2. Рентгенограммы получены с использованием рентгеновской камеры типа РКГ. Съемка проводилась с применением нефильтрованного излучения железного антикатода. Рассмотрение результатов этого исследования показывает:

1 Все образцы «неструктурных» охр принадлежат к очень тонкодисперсной плохо раскристаллизованной, но одной фазе — многие линии на порошкограммах широкие, диффузные, а вся дифракционная картина очень слабая.

2 Индицирование порошкограмм выявило только базальные отражения, что свойственно двумерно упорядоченным слоистым веществам. Возможна ромбическая сингония. Параметры «*a*» и «*b*» во всех случаях оказались одни и те же, но «толщина слоя» у мягких порошковатых охр составила около 22, а у грубых — около 15 Å, т. е. была различной.

3) «Неструктурные» охры по характеру рентгенограмм легко сопоставляются с арсениосидеритом, в порошкограмме которого их отражения определяют «нулевые» линии. Возникает представление скорее о ромби-

ческой, а не тетрагональной или гексагональной сингонии арсениосидерита и о трехмерно упорядоченной слоистой структуре этого минерала с теми же, что и у охр, базальными параметрами (6,5 и 11 Å), но с межслоевым расстоянием, уменьшенным до 9 Å.

4) Мягкие порошковатые охры проявили особо большое сходство со смольяниновитом, который, по-видимому, составляет их основу. Грубокомковатые разности «неструктурных» охр по общей рентгеновской картине и по «толщине слоя» (15 Å), наоборот, заметно приближены к собственно арсениосидериту.

ВЫВОДЫ

1) Охры из зоны окисления арсенидных никель-кобальтовых месторождений, так называемый «арсенидный лимонит», представлены «структурными» (псевдоморфозы по кристаллам и зернам арсенидов, и «неструктурными» (неправильные скопления, гнезда) разностями.

2) «Структурные» охры сложены смольяниновитом — водным арсенатом Fe^{3+}, Ca, Co и Ni.

3) «Неструктурные» охры имеют также кальций-железисто-арсенатный, но переменный химический состав. При этом более однородные порошковатые охры проявили химическое и рентгеновское родство со смольяниновитом, а грубокомковатые разности их — с арсениосидеритом.

4) Смольяниновитовый тип охр представляет собой высокий концентратор Co и Ni.

Литература

Баженов А. И. Смольяниновит из Горного Алтая. Изв. Томского политехн. инст. 1958, 90.

Дубинина В. Н. Мышьяковые руды зоны окисления месторождений Восточного Забайкалья.— В сб. «Вопросы генезиса и закономерности размещения эндогенных месторождений». М., «Недра», 1966.

Дэна Дж. Д., Дэна Э. С., Пэлач Ч., Берман Г., Фрондель К. Система минералогии. Т. II, полутом 2. М., ИЛ, 1954.

Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. М., Госгеолтехиздат, 1957.

Плюснина И. И., Малеев М. Н., Ефимова Г. А. Исследование скрытокристаллических разновидностей кремнезема методом ИК-спектроскопии.— Изв. АН СССР, серия геол., 1970, № 9.

Смирнов С. С. Зона окисления сульфидных месторождений. М., Изд-во АН СССР, 1951.

Шишкин Н. Н. Минералогическое изучение Владимировского кобальтового месторождения.— Сборник техн. информ. Гипроникель, 1958, № 1—2.

Яхонтова Л. К. Новый минерал — смольяниновит. Труды МГРИ, 1956, 29.

Яхонтова Л. К. Бурые и желтые продукты окисления шмальтина и саффлорита.— Труды Минер. музея АН СССР, 1961, вып. 12.

Яхонтова Л. К., Сергеева Н. Е. Электронномикроскопическое изучение ховахсита и смольяниновита.— Труды Минер. музея АН СССР, 1972, вып. 21.

Яхонтова Л. К., Сидоренко Г. А., Сергеева Н. Е., Рыбакова Л. И. Новые данные для смольяниновита.— В сб. «Конституция и свойства минералов», т. 7. Киев, «Наукова думка», 1973.

Mackenzie R. C. The differential thermal investigation of clays. London, 1957.

Traill R. A catalogue of canadien minerals. Ottawa. Ed. Geol. Surv. of Canada, 1970.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО МУЗЕЯ им. А. Е. ФЕРСМАНА

Вып. 23 1974

Ответственный редактор д-р геол.-мин. наук *Г. П. Барсанов*

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

Е. А. АКОПЯН

ПЕРВЫЕ НАХОДКИ РАНЕЕ ИЗВЕСТНЫХ МИНЕРАЛОВ НА ТЕРРИТОРИИ СССР (1968—1972)

Агвиларит [1]. *Берман Ю. С., Казаринова Е. И.* Первая находка агвиларита в СССР.— Докл. АН СССР, 1968, 183, № 6. 1406—1409. Чукотка, в золотосеребряном рудопроявлении; физ. св., опт. св., сп. дбгр.

Андорит. *Натаров А. Г., Свешникова О. Л., Галюк В. А.* Первая находка андорита в СССР.— Докл. АН СССР, 1972, 206, № 1. 189—192. Дальний Восток, м-ние Тетюхинского рудного поля; в кварц-сульфидной жиле полиметаллического м-ния; физ. св., опт. св., хим. сост. (эл. з.), дбгр, пар. э. я.

Брандтит. *Каюпова М. М.* Первая в СССР находка брандтита.— Докл. АН СССР, 1972, 205, № 5. 1198—1200. Казахстан, прожилки и зернистые скопления в мраморизованном известняке; физ. св., опт. св., хим. сост. (локальн. и полуколич. сп., хим. ан. породы, в которой развит брандтит), дбгр.

Бромеллит. *Клементьева Л. В.* О находке бромеллита в СССР.— Докл. АН СССР, 1969, 188, № 5. 1134—1136. В штуфе из бериллиевого м-ния; физ. св., опт. св., хим., сп., терм., дбгр., пар. э. я.

Брюстерит. *Хомяков А. П., Катаева З. Т., Бурова Т. А., Рубницкая Е. С., Смольянинова Н. Н.* Брюстерит — первая находка в СССР. Докл. АН СССР, 1970, 190, № 5. 1192—1195. Сев. Прибайкалье; в зоне трещиноватости, рассекающей аплиты и альбитизированные сиениты; физ. св., гон., опт. св., хим., терм., ИК, дбгр, пар. э. я.

Бакабаяшилит. *Груздев В. С., Степанов В. И., Шумкова Н. Г., Черницова Н. М., Юдин Р. Н., Брызгалова И. А.* Галхаит $HgAsS_2$ — новый минерал из мышьяково-сурьмяно-ртутных месторождений СССР.— Докл. АН СССР, 1972, 205, № 5. 1194—1197. Якутия (м-ние Гал-Хая), Киргизия (м-ние Хайдаркан); упоминание в рудах.

Виллиамит. *Сахарова М. С., Кривицкая Н. Н.* О находке виллиамита и брейтгауптита в Забайкалье.— Докл. АН СССР, 1970, 193, № 3. 687—689. Забайкалье, Дарасунское м-ние, в золото-пирротин-халькопиритовых рудах; опт. св., хим. сост. (эл. з.).

[1] Принятые сокращения: гон — гониометрия; дбгр — дебаеграмма; ИК — инфракрасная спектроскопия; микрохим.— микрохимический анализ; опт. св.— оптические свойства; пар. э. я.— параметры элементарной ячейки; пок. пр.— показатель преломления; сп.— спектральный анализ; терм.— термический анализ; уд. в.— удельный вес; физ. св.— физические свойства; хим.— химический анализ, хим. сост. (эл. з).— анализ; электронным зондом.

Гольдманит. *Шепель А. Б., Карпенко М. В.* Первая находка гольдманита в СССР.— Докл. АН СССР, 1970, 193, № 4. 906—908. Западная Сибирь, в участках мраморов среди вмещающих пород железорудных м-ний; физ. св., опт. св., микрохим., дбгр.

Гоннардит. *Андрусенко Н. И.* Минералогия и генезис исландского шпата Сибирской платформы. М., «Недра», 1971. 163—164. Сибирь, в сфероидах шаровых лав на м-ниях исландского шпата; физ. св., опт. св., сп., дбгр.

Джерфишерит. *Генкин А. Д., Тронева Н. В., Журавлев Н. Н.* Первая находка в рудах сульфида калия, железа и меди — джерфишерита.— Геол. рудных месторождений, 1969, XI, № 5, 57—64. Норильский р-н, Талнахское м-ние, в медно-никелевых рудах; опт. св., хим. сост. (эл. з.), дбгр, пар. э. я.

Илимаусит. *Соколова М. Н., Органова Н. Н., Казакова М. Е., Рудницкая Е. С.* Первая находка илимаусита в СССР.— Докл. АН СССР, 1968, 182, № 5. 1178—1181. Кольский п-ов, Хибинский массив; среди эгирина и натролита в пегматите; физ. св., опт. св., хим., сп., ИК, дбгр., пар. э. я.

Ишикаваит. *Макарочкин Б. А.* Об ишикаваите (первая находка в СССР).— Записки Всес. мин. общ-ва, 1972, ч. 101, вып. 4. 474—475. Урал, в жилах гранитных пегматитов, в полосе развития гнейсов и сиенитов; гон., уд. в., опт. св., хим.

Каппеленит. *Шиповалов Ю. В., Степанов А. В.* Каппеленит из Казахстана.— В сб. «Исследования в области химических и физических методов анализа минерального сырья». Алма-Ата, КазНИИМС, 1971. 180—183. Казахстан, в метасоматических породах; физ. св., опт. св., хим., дбгр, пар. э.я.

Карфолит. *Чистякова М. Б., Казакова М. Е.* Находка карфолита в СССР.— Докл. АН СССР, 1970, 195, № 6. 1423—1426. Центральный Казахстан, в грейзеновых телах и в пегматите; физ. св., опт. св., хим., сп., терм., дбгр.

Кентролит. *Каюпова М. М., Марзуванов В. Л.* Кентролит и коронадит.— Записки Всес. мин. общ-ва, 1969, ч. 98, вып. 5, 586—592. Центральный Казахстан, в рудах железа и марганца; опт. св., сп., дбгр.

Кёхлинит. *Юшкин Н. П.* Кёхлинит. Первая находка в СССР.— Докл. АН СССР, 1969, 189, № 4, 852—855. Приполярный Урал, в зоне окисления висмут-молибден-вольфрамового м-ния; физ. св., гон., хим. (с примес.), терм., ИК, дбгр.

Кирштайнит (кирштейнит). *Конев А. А., Ущаповская З. Ф., Лебедева В. С.* Магнезиальный кирштейнит — первая находка в СССР.— Докл. АН СССР, 1970, 190, № 4. 932—935. Тажеранское м-ние, в скарнах; опт. св., дбгр.

Коннеллит. *Сахор Д. А.* О находке коннеллита на месторождении Наукат (УзССР).— Докл. АН УзССР, 1969, № 9. 46—47. Узбекистан, в зоне окисления медистых песчаников; физ. св., опт. св., хим., сп., дбгр.

Коринит. *Рябоконь С. М., Гаева И. М.* Находки коринита в тальк-карбонатных породах Верховцевского района.— Мин. сборник Львовск. ун-та, 1969, № 23, вып. 1. 93—94. Украина, в кварц-карбонатных и связанных с ними тальк-карбонатных породах; опт. св., хим., дбгр.

Лазаревичит. *Афанасьева Е. Л., Вяльсов Л. Н., Ильин Н. П.* О первой находке лазаревичита в СССР.— Докл. АН СССР, 1972, 202, № 1, 169—171. Армения, Кафанское м-ние, в медных рудах; физ. св., опт. св., хим. сост. (эл. з.), дбгр (с примесью пирита).

Леноблит. *Смыслова И. Г., Шитов В. А.* Леноблит из Кызылкумов — вторая находка в мире. Записки Всес. мин. общ-ва, 1971, ч. 100, вып. 4. 488—491. Средняя Азия, в нижнепалеозойских, верхне-протерозойских отложениях, углеродисто-кремнистой формации; опт. св., хим., терм., ИК, дбгр., пар. э. я.

Моихукит. *Муравьева И. В., Евстигнеева Т. Л., Филимонова А. А.,*

Малов В. С. Первая находка моихукита в медно-никелевых рудах Октябрьского месторождения (Норильский район).— Геол. рудных месторождений, 1972, XIV, № 3. 94—97. Норильский р-н, в медно-никелевых рудах; опт. св., хим. сост. (эл. з.), дбгр, пар. э. я.

Моусонит. *Куличихина Р. Д., Вяльсов Л. Н.* О находке моусонита в СССР.— Докл. АН СССР, 1970, 192, № 2. 410—413. Рудный Алтай, в колчеданно-полиметаллическом м-нии; физ. св., опт. св., хим. сост. (эл. з.), дбгр.

Несквегонит. *Писарский Б. И., Конев А. А.* О находке несквегонита в Забайкалье.— Докл. АН СССР, 1971, 200, № 6. 1423—1425. Забайкалье, в шахте золоторудного м-ния, на стенках выработок; физ. св., опт. св., хим., дбгр.

Норденшельдин. *Маршукова Н. К., Сирина Т. Н., Павловский А. Б.* Первая находка норденшельдина в СССР.— Записки Всес. мин. общ-ва, 1968, ч. 97, вып. 6. 695—698. Восточная Киргизия, в оловорудном м-нии; физ. св., опт. св., хим., дбгр, пар. э. я.

Отавит. *Бурьянова Е. З., Касатов Б. К., Трифонов Н. П.* Новые данные об отавите.— Записки Всес. мин. общ-ва, 1969, ч. 98, вып. 3. 308—316. Оренбургское Приуралье, в верхнепермских песчаниках и гравелитах татарского яруса; опт. св., фазовые рентг., терм., сп. анализы отдельных зон микроскопических размеров; синтез.

Пандаит. *Еськова Е. М., Казакова М. Е., Лебедева С. И., Быков В. П., Юркина К. В.* О первой находке пандаита в СССР.— Докл. АН СССР, 1971, 200, № 6. 1415—1418. Урал, в щелочноапоэффузивных метасоматитах; физ. св., опт. св., хим., (L), эл. з., пар. э. я.

Пиростильпнит, мышьяковый. *Анненкова Г. А., Добровольская М. Г., Полковский Г. Ф.* Первая находка мышьяковой разновидности пиростильпнита в СССР.— Труды Минер. музея АН СССР, 1972, вып. 21. 168—173. В пустотке анкеритовой жилы гидротермального м-ния, приуроченного к гранито-гнейсовой толще; физ. св., опт. св., сп., дбгр.

Псевдобрукит. *Жаров Э. В., Халезова Е. Б.* Первая находка псевдобрукита в СССР.— Докл. АН СССР, 1968, 178, № 6. 1388—1391. Центральный Сахалин, в гидротермально измененных эффузивах; физ. св., гон., опт. св., дбгр., пар. э. я.

Рокезит. *Яренская М. А., Слюсарев А. П.* Первая в СССР находка рокезита.— Докл. АН СССР, 1970, 191, № 5. 1138—1141. Центральный Казахстан, в колчеданно-барито-полиметаллическом м-нии; опт. св., хим. сост. (эл. з.).

Роуит, магниевый. *Малинко С. В., Столярова Т. И., Шашкин Д. П.* Первая находка магниевого роуита, его парагенезисы и продукты замещения.— Записки Всес. мин. общ-ва, 1972, ч. 101, вып. 4. 465—473. Бурятская АССР, в боратовых рудах контактово-метасоматического м-ния; физ. св., опт. св., хим., ИК, терм., дбгр., пар. э. я.

Роуландит. *Прощенко Е. Г., Волженкова А. Я., Быкова А. В., Кривоконева Г. К., Рыбакова Л. И.* Первая находка роуландита в СССР.— Труды Минер. музея АН СССР, 1972, вып. 21. 119—126. Кольский п-ов, в постмагматических жильных образованиях, связанных с гранитами; физ. св., опт. св., хим., терм., дбгр.

Рузвельтит. *Николаева Э. П., Панасенко Ф. Н., Григоренко В. А., Ахмедов М. А.* О находке рузвельтита на юго-западном склоне Чаткальского хребта.— Записки Узб. отд. Всес. мин. общ-ва, 1970, вып. 23. Средняя Азия, в рудопроявлении, среди туфов, туфобрекчий, верхнепермского — нижнетриасового возраста; физ. св., опт. св., сп., дбгр.

Станноидит. *Пшеничный Г. Н., Шадлун Т. Н., Вяльсов Л. Н., Тронева Н. В., Басова Г. В.* Сульфиды олова, меди и железа — станноидит и моусонит в колчеданных рудах Южного Урала.— Геол. рудных месторождений, 1972, XIV, № 5, 106—111. Южный Урал, в борнитсодержащих медноколчеданных рудах; физ. св., опт. св., хим. сост. (эл. з.), дбгр.

Стихтит. *Москалева В. Н., Иванова В. П.* Минералы группы гидротальката в серпентинитах.— Записки Всес. мин. общ-ва, 1968, ч. 97, вып. 2. 172—184. Казахстан, в серпентинитах; опт. св., хим., терм., дбгр.

Тинкалконит. *Сребродольский Б. И.* Тинкалконит из грязевых сопок Керченского полуострова.— Докл. АН СССР, серия геол., 1970, **193**, № 3. 690—691. Керченский п-ов, в грязевых сопках; пок. пр., хим., дбгр.

Трипугиит. *Синицина Ю. А.* О находке трипугиита в зоне окисления Джижикрутского месторождения.— Записки Всес. мин. общ-ва, ч. 97, вып. 2. 216—218. Средняя Азия, Гиссарский хр., в зоне окисления сурьмяного м-ния; опт. св., дбгр., пар. э. я.

Фрудит. *Генкин А. Д., Евстигнеева Т. Л., Лапутина И. П., Участе Ф. Э.* Первая находка фрудита ($PdBi_2$) в СССР.— Докл. АН СССР, 1972, **203**, № 5. 1160—1162. Норильский р-н, в жильных пентландит-пирротин-халькопиритовых рудах; опт. св., хим. сост. (эл. з.), дбгр, пар. э. я.

Хаммарит. *Повилайтис М. М., Мозгова Н. Н., Бородаев Ю. С., Сендерова В. М., Ронами Г. Н.* Первая находка хаммарита в СССР.— Докл. АН СССР, 1969, **187**, № 4. Забайкалье, в кварцевом прожилке, в молибдено-вольфрамовом м-нии; физ. св., опт. св., хим., эл. э., дбгр, пар. э. я.

Хеггит. *Сидоренко Г. А., Шарков А. А.* Хеггит. Первая находка в СССР.— Докл. АН СССР, 1972, **206**, № 5, 1194—1197. Юго-восточный склон Воронежской антеклизы, в пестроцветных верхнепермских отложениях; ИК, терм., дбгр, пар. э. я.

Хедлиит. *Нечелюстов Г. Н.* О проявлении висмутовой минерализации в скарново-шеелитовом месторождении Угат (Западный Узбекистан).— В сб. «Геохимия и геология некоторых рудных месторождений». М., «Наука», 1970. 85—87. Западный Узбекистан, в кварц-сульфидных линзах, в скарнах; физ. св., опт. св., дбгр.

Хоулиит. *Еникеев М. Р.* О новой находке хоулиита.— Записки Узб. отд. Всес. мин. общ-ва, 1970, вып. 23, 112—114. Средняя Азия, м-ние Алтын-Топкан, в зоне окисления свинцово-цинковых руд; физ. св., опт. св., сп., дбгр, пар. э. я.

Хуанхит. *Капустин Ю. Л.* Первая находка хуанхита в СССР.— Докл. АН СССР, 1972, **202**, № 2. 422—425. Сибирь, в карбонатитах; опт. св., физ. св., дбгр, пар. э. я., сп., хим.

Церулеолактит. Коллектив авторов под ред. И. Х. Хамрабаева. Рудные формации и основные черты металлогении золота в Узбекистане. Ташкент, «Фан», 1969. 260. Центральные Кызылкумы, натечные корки на сланце физ. св., опт. св., сп., терм.

Чемберсит. *Билонижка П. М., Вынар О. Н., Мельников В. С., Вовк П. К.* Первая находка чемберсита в СССР.— Докл. АН СССР, 1970, **191**, № 5. 1127—1129. Прикарпатье, в нерастворимых остатках калийно-магнезиальных соляных пород; физ. св., гон., опт. св., дбгр, пар. э. я.

Эвлитин. *Бальтер Б. Л., Куропаткина В. П.* Минералогия редкометальных пегматитов одного из районов Западной Сибири.— В сб. «Проблемы геологии и полезных ископаемых Кузбасса и Алтая». Новокузнецк, 1970. 270—284. Западная Сибирь, в пегматите, в зоне альбитизации; физ. св., сп., пар. э. я.

Эрионит. *Белицкий И. А., Букин Г. В.* Первая находка эрионита в СССР.— Докл. АН СССР, 1968, **178**, № 1, 169—172. Сибирь, бассейн левого притока Нижней Тунгуски, в горизонте шаровых лав трапповой формации; опт. св., хим., сп., ИК, терм., дбгр., пар. э. я.

Ярлит. *Ножкин А. Д., Молева В. А., Чубукова Т. П.* Первая находка ярлита в СССР.— Записки Всес. мин. общ-ва, 1970, ч. 99, вып. 4. 458—462. Сибирь, во флюоритовой жиле, залегающей среди кварц-слюдяных сланцев; физ. св., опт. св., хим. сп., терм., дбгр.

Для следующих минералов, отмеченных как «первые находки» на территории СССР, в действительности имеются описания или указания в ранее опубликованных статьях.

Базалюминит. *Сребродольский Б. И.* О первой находке базалюминита в СССР.— Докл. АН СССР, 1968, **180**, № 1. 193—194. Куйбышевская обл., в окисленной зоне Водинского серного м-ния; опт. св., хим., терм., дбгр.

Примечание: базалюминит с Урала описан в статьях — *Гладковский А. К., Руднова М. Я.* Строение и состав зоны выветривания месторождений бокситов Южноуральского бассейна.— Труды ИГ Уральск. фил. АН СССР, 1964, вып. 64. 41—57. Южный Урал, в зоне выветривания бокситов; физ. св., опт. св., хим., терм., дбгр. *Фоминых Н. Г.* Базалюминит из вторичных кварцитов Калучинского месторождения на Среднем Урале.— Труды ИГ Уральск. фил. АН СССР, 1965, вып. 70, 193—195; опт. св., сп., терм., дбгр.

Берриит. *Лурье Л. М., Тронева Н. В., Цепин А. И., Вяльсов Л. Н.* Берриит из месторождения Тары-Экан (первая находка в СССР).—Докл. АН СССР, 1972, **204**, № 4. 937—940. Средняя Азия, в рудах полиметаллического м-ния; опт. св., хим. сост. (эл. з.), дбгр.

Примечание: несколько раньше *Бородаев Ю. С., Мозгова Н. Н., Свешникова О. Л.* в статье — Группа сульфосолей состава Ag—Cu—Pb—Bi — S.— Изв. АН СССР, серия геол., 1971, № 4. 76—87 — приводят краткое описание берриита из руд м-ний Средней Азии; хим. сост. (эл. з.), дбгр.

Вейссит. *Тимофеевский Д. А.* Находка в СССР гипогенных теллуридов меди.- Докл. АН СССР, 1969, 184, № 2. 425—428. Восточное Забайкалье, Дарасунское м-ние; в пирротин-халькопиритовых и пирротин-халькопирит-арсенопиритовых рудах; физ. св., опт. св., дбгр.

Примечание: краткое описание вейссита из Армении приводит *Амирян Ш. О.* К минералогии золотых месторождений.— Докл. АН Арм. ССР, 1960, № 1. 43—48. Армения, Зодское м-ние, в рудах; опт. св., микрохим., сп.

Олигонит цинковый. *Щибрик В. И., Таранушич Ф. Ф.* Первая находка цинкового олигонита в СССР.— Докл. АН СССР, 1971, **197**, № 5. 1161—1164. Центральный Казахстан, в глинисто-кремнисто-карбонатных породах, в м-нии железо-марганцевых руд; физ. св., опт. св., хим. (смеси), терм., дбгр, пар. э. я.

Примечание: в 1961 г. опубликована статья — *Чухров Ф. В.* Цинксодержащий олигонит из Шерловой горы.— Докл. АН СССР, 1961, **138**, №2. 429—430. Забайкалье, в турмалиновой породе; физ. св., опт. св., хим., терм., дбгр.

Риккардит. *Тимофеевский Д. А.* Находка в СССР гипогенных теллуридов меди.— Докл. АН СССР, 1969, 184, № 2. 425—428. В Забайкалье, в пирротин-халькопиритовых и пирротин-халькопирит-арсенопиритовых рудах; физ. св., опт. св., дбгр.

Примечание: риккардит из Средней Азии описан в статье — Аполлонов В. Н. Рикардит и некоторые другие минералы Чаткальского хребта.— Записки Узб. отд. Всес. мин. об-ва, 1966, вып. 18. 155—159. Средняя Азия, в полуокисленной медно-теллуро-висмутовой руде; опт. св.

Для предотвращения повторения подобных ошибочных «первых находок» рекомендуем авторам, в дальнейшем, при подготовке статей к публикации пользоваться материалами имеющейся в ИГЕМ АН СССР картотеки литературы по минералам, в которой, начиная с двадцатых годов, собраны и данные, касающиеся первых находок минералов на территории СССР.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО МУЗЕЯ им. А. Е. ФЕРСМАНА

Вып. 23 1974

Ответственный редактор д-р геол.-мин. наук *Г. П. Барсанов*

И. Г. ЖИЛЬЦОВА, Л. Н. КАРПОВА, Г. А. СИДОРЕНКО, В. Г. КРУГЛОВА

ОБ ОБРАЗОВАНИИ ФЕРРИМОЛИБДИТА

Ферримолибдит — $Fe_2(MoO_4)_3 \cdot 8H_2O$ водный молибдат железа представляет собой характерный минерал зоны окисления ураномолибденовых месторождений, где он встречается в ассоциации с моуритом и замещает его (Скворцова и др., 1969). Это изменение моурита $(UO_2 + UO_3) \cdot 3Mo_2O_5 \cdot 6H_2O$, конечным продуктом которого является ферримолибдит, характеризует собой процесс превращения соединения существенно четырехвалентного урана с пятивалентным молибденом, каковым является моурит, в полностью окисленный молибдат железа, не содержащей урана по следующей предположительной реакции:

$$(UO_2 + UO_3) \cdot 3Mo_2O_5 \cdot 6H_2O + 12FeCl_3 + 8H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow 2Fe_2(MoO_4)_3 \cdot 8H_2O + 2UO_2Cl_2 + 8FeCl_2 + 16HCl$$

$$\left.\begin{array}{l} 6Mo^{5+} - 6\bar{e} \rightarrow 6Mo^{6+} \\ U^{4+} - 2\bar{e} \rightarrow U^{6+} \end{array}\right| - 8\bar{e}$$

$$8Fe^{3+} + 8\bar{e} \rightarrow 8Fe^{2+} \mid + 8\bar{e}$$

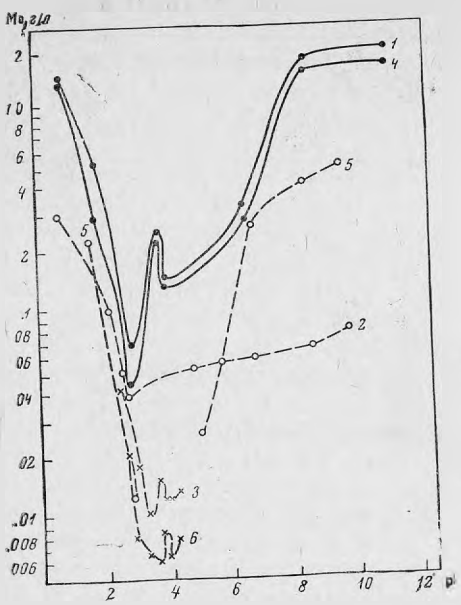
Судя по наблюдениям за природными образованиями и данным растворимости природного и синтезированного ферримолибдита, образование его происходит в узком интервале кислых растворов при pH $\sim$ 3 (рис. 1).

На основании приведенных выше данных был осуществлен синтез ферримолибдита при обработке моурита 1%-ным раствором хлорного железа, имеющим pH 2,60 в течение одного месяца.

При этом на зернах моурита образовались тонкие корочки желтого цвета, состоящие из мельчайших игольчатых кристаллов, размером в десятые доли миллиметра. Синтезированный ферримолибдит (обр. 121) имеет удельный вес 4,12, природный из рудопроявлений Кудикан (Восточное Забайкалье) — 4,21. Под микроскопом в проходящем свете синтезированный ферримолибдит плеохроирует от светло- до темно-желтого, двупреломление высокое, погасание прямое, показатели преломления n_g 1,876, n_m 1,767, $n_p < 1{,}737$. Природный ферромолибдит характеризуется следующими оптическими свойствами: $n_g = 1{,}98$, $n_p = 1{,}83$ удлинение положительное, плеохроизм по n_g яркожелтый, по n_p бледно-желтый, погасание прямое.

В табл. 1 приводятся химические анализы природного и синтезированного ферримолибдита. Последний не удалось полностью отделить от исходного моурита, поэтому сделан пересчет, исходя из предположения, что весь уран смеси входит в состав моурита, который содержит: UO_3 6,39%, UO_2 17,27, MoO_3, 65,36, H_2O 8,88, пе/оп. — 2,08.

Таким образом, синтезированный ферримолибдит, имеющий состав $Fe_2(MoO_4)_3 \cdot 12H_2O$ отличается от природного — $Fe_2(MoO_4)_3 \cdot 8H_2O$ только



Зависимость растворимости ферримолибдита от pH исходного раствора

Синтезированные образцы:
1 — обр. 121,
2 — данные В. И. Виноградова (1957),
3 — данные Сарафьяна (Sarafian, Furbish, 1965).
Природные образцы:
4 — обр. 104,
5 — данные В. И. Виноградова (1957),
6 — данные Сарафьяна (Sarafian, Turbish, 1965)

повышенным содержанием воды. С этим, по-видимому, связаны его пониженные показатели преломления и удельный вес.

Ранее выполненные рентгенографические исследования природных ферримолибдитов различных месторождений (Jones, Milne, 1954; Kerr a. o., 1963) обнаруживают удивительное непостоянство порошковых картин, проявляющееся в колебаниях значений межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей отражений. Изучение поведения ферримолибдита при нагревании показало, что потеря воды при температуре 90—100° С вызывает некоторые изменения в структуре минерала. Последнее позволяет предполагать взаимосвязь структурных характеристик ферримолибдита с содержанием в нем воды. Низкая симметрия минерала

Таблица 1

Химические анализы природного и синтезированного ферримолибдита, в %

Компоненты	Природный				Синтезированный				
	весовые, %	пересчет на 100%	молекулярные количества	молекулярное отношение	весовые, %	Молекулярные количества			Молекулярное отношение
						смеси	моурита	ферримолибдита	
MoO_3	57,28	61,78	4290	3,354	59,70	4140	2270	1870	2,91
Fe_2O_3	18,92	20,41	1279	1	10,30	644	—	644	1
H_2O^-	11,63	12,55	9894	7,73	18,00	1000	2470	7530	11,7
H_2O^+	4,88	5,26							
UO_2	—	—	—	—	11,70	433	433	—	—
SiO_2	5,73	—	—	—	—	—	—	—	—
Сумма	98,44	100,00	—	—	99,70	—	—	—	—
Формула	$Fe_2O_3 \cdot 3,3MoO_3 \cdot 7,7H_2O$				$Fe_2O_3 \cdot 29MoO_3 \cdot 11,7H_2O$				
Аналитики	А. Ф. Сгибнева				С. Б. Федорова				

Таблица 2

Значения межплоскостных расстояний синтезированного и природного ферримолибдитов, и молибдата железа

Синтезированный ферримолибдит, обр. 121			Природный ферримолибдит (Kerr a. o., 1963)		$Fe_2(MoO_4)_3$ (Клевцов, 1965)	
hkl	*d/n*	*I*	*d/n*	*I*	*d/n*	*I*
—	10,20	5	—	—	—	—
211	9,84	10	—	—	—	—
—	(9,04)	3	—	—	—	—
310	8,24	8	8,3	10	—	—
—	(7,32)	2	7,6	1	—	—
321	6,67	7	6,81	6	6,39	Средняя
411	6,124	3	6,00	1	—	—
420	5,778	2	—	—	5,79	Средняя
422	5,34	4	5,08	1	—	—
511	4,901	5	—	—	—	—
—	—	—	4,58	1	4,58	Слабая
600	4,306	2	4,23	1	4,21	Средняя
611	4,164	2	—	—	—	—
620	4,061	6	4,07	1	4,07	Средняя
622	3,935	1	—	—	3,87	Очень сильная
444	3,683	5	—	—	3,74	Очень сильная
—	—	—	3,56	3	3,57	Слабая
642	3,472	6	—	—	3,45	Средняя
731	3,342	8	3,34	5	—	—
—	—	—	3,27	3	—	—
800	3,203	6	—	—	3,23	Средняя
—	(3,093)	1	—	—	3,14	Очень слабая
822	3,021	6	3,07	4	2,95	Слабая
661	2,923	4	2,99	1	2,85	»
841	2,785	7	2,71	3	2,83	»
—	(2,709)	2	—	—	2,73	Очень слабая
844	2,649	3	—	—	2,62	Средняя
—	(2,569)	2	2,57	2	—	—
10 20	2,515	3	—	—	2,50	Слабая
10 22	2,469	4	—	—	2,44	Очень слабая
10 40	2,415	4	—	—	2,39	То же
10 42	2,327	7	—	—	2,24	»
10 60	2,222	2	—	—	2,21	Средняя
10 62	2,163	3	—	—	2,17	Слабая
12 20	2,105	8	—	—	2,14	Очень слабая
12 40	2,060	2	—	—	2,08	То же
12 82	2,004	3	1,981	1	2,01	»
—	1,964	1	—	—	1,954	»
—	—	—	—	—	1,934	»
—	1,906	2	—	—	1,893	Слабая
—	1,867	1	—	—	1,868	»
—	(1,828)	1	—	—	1,827	Очень слабая
—	(1,798)	3	—	—	1,801	То же
—	—	—	—	—	1,776	»
—	—	—	—	—	1,766	»
—	1,734	3	1,720	1	1,736	Средняя
—	1,697	2	—	—	1,707	Очень слабая
—	1,668	4	1,666	1	1,686	Слабая

Таблица 2 (окончание)

Синтезированный ферримолибдит. обр. 121			Природный ферримолибдит Керг а. о., 1963		$Fe_2(MoO_4)_3$ (Клевцов, 1965)	
hkl	*d/n*	*I*	*d/n*	*I*	*d/n*	*I*
—	—	—	—	—	1,649	Очень слабая
—	1,627	8	1,631	1	1,634	Слабая
—	1,606	3	1,604	1	1,601	Очень слабая
—	—	—	—	—	1,591	Слабая
—	—	—	—	—	1,558	»
—	1,536	2	—	—	1,545	Очень слабая
—	—	—	—	—	1,523	То же
—	—	—	—	—	1,506	»
—	1,491	1	—	—	1,492	Слабая
—	1,472	1	—	—	1,475	Очень слабая
—	—	—	—	—	1,463	Слабая
—	—	—	—	—	1,455	Очень слабая
—	—	—	—	—	1,432	То же
—	—	—	—	—	1,424	»
—	1,419	1	—	—	1,410	Средняя
—	—	—	—	—	1,396	Очень слабая
—	—	—	—	—	1,374	Слабая
—	—	—	—	—	1,364	Очень слабая
—	—	—	—	—	1,349	То же
—	1,340	2	—	—	1,337	»
—	—	—	—	—	1,316	»
—	1,306	1	—	—	1,303	»

и отсутствие монокристальных образований не позволили расшифровать его кристаллическую структуру, однако опубликованные данные о симметрии и размерах элементарной ячейки кристаллической структуры молибдата железа $Fe_2(MoO_4)_3$ (Клевцов и др., 1965) позволяют судить о ней. Описанное соединение имеет моноклинную элементарную ячейку с параметрами: a_0 15,5 Å, b_0 9,2 Å, c_0 18,1 Å, β 125°, причем, судя по дебаеграмме безводного молибдата железа и ферримолибдита, при удалении из последнего воды размеры ячейки, по-видимому, не меняются, а дебаеграмма молибдата железа хорошо индицируется в кубической ячейке с параметром равным полупериоду псевдокубической ячейки (12,87 Å).

Проведенное нами рентгенографическое исследование синтезированного ферримолибдита с повышенным содержанием воды и сопоставление полученных данных с характеристикой природного минерала и безводного молибдата железа позволили провести диагностику синтезированного ферримолибдита и показать влияние воды на структурную характеристику минерала.

Съемка дебаеграмм осуществлялась в камере РКУ-114 на медном нефильтрованном излучении (40 *кв* 14 *ма*); промер дебаеграмм выполнен с точностью $\pm$0,1 *мм*. В табл. 2 сопоставлены значения межплоскостных расстояний синтезированного нами соединения с образцом природного ферримолибдита (Керг а. о., 1963) и безводным молибдатом железа. Данные подтверждают принадлежность синтезированного молибдата к ферримолибдитам и показывают сходство (но не идентичность) дифракционных картин синтезированного ферримолибдита с $Fe_2(MoO_4)_3$. Сопоставление параметров элементарных ячеек затруднено отсутствием в работе П. В. Клевцова с соавторами (1965) индексов отражений в таблице меж-

плоскостных расстояний, что исключило сопоставительное индицирование дебаеграммы ферримолибдита с целью определения параметров его моноклинной ячейки. Предпринятая нами попытка графического индицирования порошкограммы $Fe_2(MoO_4)_3$ по его «монокристальным» параметрам не увенчалась успехом. Удачным оказалось определение параметра псевдокубической элементарной ячейки синтезированного ферримолибдита, который оказался равным $25{,}74 \pm 0{,}09$ Å (т. е. полупериод = = 12,87 Å такой же, как у безводного молибдата железа); при вдвое меньшем параметре дебаеграмма ферримолибдита полностью не индицируется. В псевдоячейке размещается 6 молекул $Fe_2(MoO_4)_3 \cdot 8H_2O$ (при $d = 4{,}18$); при $z = 6$ рентгеновская плотность равна 4,29, что хорошо согласуется с экспериментом.

Таким образом, рентгенографическое изучение синтезированного ферримолибдита показало, что по кристаллической структуре он идентичен природному ферримолибдиту и структуре, но близок к безводному молибдату железа, о чем свидетельствует равенство псевдокубической элементарной ячейки ферримолибдита удвоенной ячейке молибдата железа. Поскольку дебаеграмма ферримолибдита индицируется лишь при параметрах в 25,74 Å, можно предположить влияние на периодичность в кристаллической структуре воды, что выражается в удвоении периода по сравнению с безводным молибдатом железа.

Рентгенографическое изучение продуктов прокаливания природного ферримолибдита показало, что удаление воды аморфизует его, а экзотермическая реакция на дифференциально-термографической кривой соответствует кристаллизации $Fe_2(MoO_4)_3$.

ВЫВОДЫ

1. Ферримолибдит образуется в зоне окисления урано-молибденовых месторождений при окислении урано-молибденовых, минералов (моурита) под действием кислых растворов (pH = 2,6), содержащих ионы трехвалентного железа.

2. Синтезированный ферримолибдит аналогичен природному по физическим, оптическим свойствам, химическому составу и кристаллической структуре и структурно близок к безводному молибдату железа, причем вода влияет на периодичность в кристаллической структуре ферримолибдита.

Литература

Виноградов В. И. О растворимости вторичных молибденовых минералов в слабых растворах H_2SO_4 и Na_2CO_3.— Геохимия, 1957, № 3.

Клевцов П. В., Клевцов Р. Ф., Кефели Л. М., Плясова Л. М. Формы роста и симметрии кристаллов молибдата железа $Fe_2(MoO_4)_3$.— Неорганические материалы, 1965, 1, № 6.

Скворцова К. В., Копченова Е. В., Жильцова И. Г. Условия образования урано-молибденовых минералов в зоне неполного окисления.— Записки Всес. мин. общва, 1969, ч. 98, № 1.

Jones L. H. P., Milne A. A. Ferrimolybdite.— Austral. J. Sci., 1954. 17, N 3.

Kerr P. F., Thomas A. W., Langer A. M. The nature and synthesis of ferrimolybdite.— Amer. Mineral., 1963, 48, N 1—2.

Sarafian P. G., Furbish N. J. Solubilities of natural and synthetic Ferrimolybdite.— Amer. Mineral., 1965, 50, N 1—2.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО МУЗЕЯ им. А. Е. ФЕРСМАНА

Вып. 23 1974

Ответственный редактор д-р геол.-мин. наук *Г. П. Барсанов*

Т. Н. ИВАНОВА, О. С. ФИЛИПЕНКО, В. Г. ФЕКЛИЧЕВ

О МИНЕРАЛОГИИ И КРИСТАЛЛОГРАФИИ ИСКУССТВЕННОГО α-СПОДУМЕНА И ГИДДЕНИТА

Искусственный α-сподумен и его разновидность — хромсодержащий сподумен — гидденит были получены путем гидротермального синтеза в Институте кристаллографии АН СССР (Кузнецов и др., 1970; Штернберг, 1968; Штернберг и др., 1972). Нами выполнено минералогическое и кристаллографическое исследование искусственного сподумена и гидденита.

Сподумен и гидденит состоят из сростков и отдельных пластинчато-призматических удлиненных по оси *c* кристаллов размером от долей *мм* до 1—2 *мм* в длину (рис. 1). В иммерсионном препарате под микроскопом отдельные зерна сподумена и гидденита представлены уплощенными по первому пинакоиду кристаллами, на которых видны грани форм, относящихся к основному призматическому поясу. При больших увеличениях в некоторых кристаллах сподумена наблюдаются редко встречающиеся твердые и газово-жидкие включения.

На оптическом гониометре ГД-1 было измерено 15 монокристаллов сподумена и гидденита. Из-за малых размеров измеряемых кристаллов (0,2—0,5 *мм*) и вициальности граней качество сигналов от большинства граней не было удовлетворительным, поэтому точность измерения сфери-

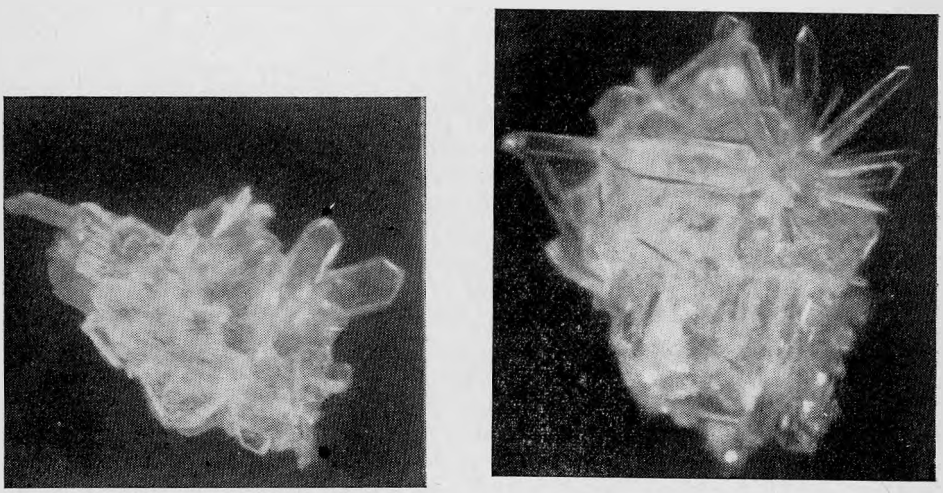


Рис. 1. Сростки искусственных кристаллов: *а*— сподумена, *б* — гидденита, увел. 20

ческих координат ϱ и φ не превышала 30′ — 1°. Юстировка кристаллов проводилась по зоне [001]. Гониометрическая установка была выбрана в соответствии с рентгеновской установкой для ячейки с указанными параметрами.

Плоскопризматический габитус кристаллов сподумена и гидденита (рис. 2) определяется хорошо развитыми гранями первого пинакоида и ромбической призмы {110}, узкие грани второго пинакоида иногда отсутствуют, третий пинакоид не наблюдается. Общими для сподумена и гидденита оказались также ромбические призмы зоны [001]. Призма

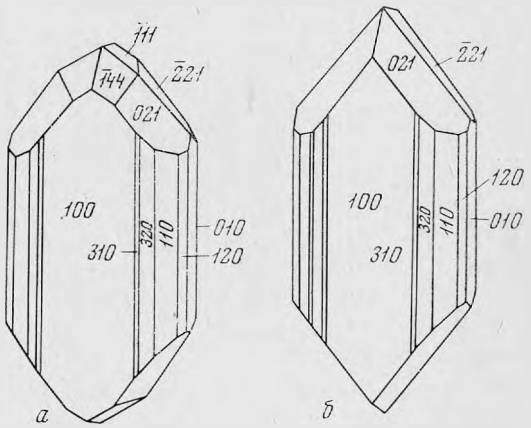


Рис. 2. Простые формы искусственных кристаллов: *а* — сподумена, *б* — гидденита

{110} —характерна для всех, без исключения, кристаллов, далее по степени встречаемости следуют: {310}, {320}, {120}, {140}, {210} (табл. 1).

Головки кристаллов сподумена обычно формируются поочередными комбинациями ромбических призм {021} и {$\bar{1}$21}, {$\bar{1}$11} и {$\bar{1}$44}, {121} и {$\bar{2}$21}, {021} и {111} (рис. 2, а). Монокристаллы гидденита ограняются в комбинации с гранями зоны [001] ромбическими призмами {021} и {$\bar{2}$21} (рис. 2, б). Характерные для сподумена сочетания в одной комбинации ромбических призм {021} и {$\bar{1}$21}, {$\bar{1}$11} и {$\bar{1}$44}, {121} и {$\bar{2}$21}, придают кристаллам псевдоромбический облик. Анализ стереографических проек-

Таблица 1

Результаты гониометрических измерений сподумена и гидденита

Символ грани	$\rho_{измер.}$	$\varphi_{измер.}$	$\rho_{вычисл.}$	$\varphi_{вычисл.}$
010	90°	0°	90°	0°
140	90°	13°	90°	13°12′
120	90°	25°30′	90°	25°14′
110	90°	43°20′	90°	43°19′
320	90°	56°	90°	54°44′
210	90°	62°	90°	62°03′
310	90°	71°40′	90°	70°32′
100	90°	90°	90°	90°
144	34°	19°30′	33°30′	19°30′
$\bar{1}$11	34°	—19°30′	33°38′	—20°42′
021	52°	17°	52°45′	6°30′
$\bar{1}$21	52°	—16°	51°42′	—10°00′
121	56°	34°	57°32′	37°30′
$\bar{2}$21	56°	—34°	56°10′	—32°58′

Таблица 2

Межплоскостные расстояния искусственного сподумена

№ линии	d_α/n	I	№ линии	d_α/n	I
1	6,075	25	16	1,567	10
2	4,422	89	17	1,557	9
3	4,191	6	18	1,522	6
4	3,046	10	19	1,500	2
5	2,916	6	20	1,488	4
6	2,782	100	21	1,481	32
7	2,445	1	22	1,461	4
8	2,350	3	23	1,331	12
9	2,219	55	24	1,311	1
10	2,141	6	25	1,288	2
11	2,034	10	26	1,255	22
12	1,926	2	27	1,241	3
13	1,843	17	28	1,234	6
14	1,738	23	29	1,214	5
15	1,669	3			

Условия съемки: Cu-излучение, Ni-фильтр.

ций позволил считать, что симметрия как сподумена, так и гидденита — $L_2PC(2/m)$.

Межплоскостные расстояния искусственного сподумена и гидденита, рассчитанные по дифрактограммам, снятым на дифрактометре TuRM62 не различаются. Результаты расчета для чистого сподумена приведены в табл. 2.

Физические свойства искусственного сподумена и гидденита незначительно отличаются от свойств природного сподумена (табл. 3).

Искусственный сподумен и гидденит ни в ультрафиолетовых лучах (λ — 365 *нм*), ни после облучения рентгеновскими лучами в течение 8 часов не люминесцировали.

Определение параметров элементарной ячейки сподумена и гидденита проводилось на монокристаллах в одинаковых условиях. По результатам рентгеновских исследований параметры элементарных ячеек почти одинаковы, хотя наблюдается тенденция к увеличению параметров и объема элементарной ячейки у гидденита. Также следует отметить, что кристаллы гидденита имеют более совершенное (рентгеновски) строение.

На искусственно приготовленных аншлифах на полированной поверхности кристаллов сподумена и гидденита была измерена микротвердость и вычислен коэффициент анизотропии твердости (табл. 4).

Наибольшая величина микротвердости получилась на грани (100), а наименьшая — на срезе $\perp$ оси *c*. Анизотропия твердости I рода (Лебедева, 1963) в пределах одной грани (100) выражена слабо, практически отсутствует, а анизотропия твердости II рода проявляется значительно, коэффициент анизотропии $K_{H_2} > 1{,}2$.

По химическим анализам сподумена и гидденита в них нет воды, а примеси Fe, Na, K достигают лишь незначительных количеств, которые могли присутствовать в реактивах, использованных для синтеза (табл. 5).

Содержание Cr в гиддените незначительно (0,5%). Анализы сподумена и гидденита пересчитывались на кристаллохимические формулы, по сумме катионов:

сподумен $(Li_{1,012}Na_{0,002}K_{0,001})_{1,015}(Al_{1,012}Fe_{0,003})_{1,015}Si_{1,969}O_{5,967}$;

гидденит $(Li_{1,014}Na_{0,003}K_{0,002})_{1,019}(Al_{0,981}Cr_{0,011})_{0,992}Si_{1,989}O_{5,976}$.

Таблица 3

Физические свойства искусственного сподумена, гидденита и природного сподумена *

Константы	Светопреломление				Оптическая характеристика		Размеры элементарной ячейки					Удельный вес	
	n_g	n_p	n_m	$n_g - n_p$	$+2V$, *град*	$c:Ng$, *град*	a_0, Å	b_0, Å	c_0, Å	β	V, Å^3	измер.	вычисл.
Сподумен (бесцветный, прозрачный)	1,674	1,661	1,666	0,013	63	27	9,466	8,390	5,2184	110°10′	389,0386	3,146	3,163
Гидденит (голубовато-зеленый, прозрачный)	1,677	1,663	1,668	0,014	62	28	9,468	8,391	5,2193	110°11′	389,1928	3,155	3,168
Природный сподумен (Восточная Сибирь)	1,678	1,660	1,668	0,018	60—63	25	9,466	8,405	5,221	110°04′	390,1773	3,165	3,20

* Оптические свойства, измеренные на приборе ППМ-1 и на Федоровском столике, даны для желтого света с точностью ±0,001, 1°. Параметры элементарной ячейки искусственного сподумена и гидденита определялись В. И. Пономаревым на дифрактометре ДРОН-1 с точностью a, $b_0 \pm 0{,}002$, $c_0 \pm 0{,}0005$, $\beta \pm 01'$. Удельный вес определен методом гидростатического взвешивания с точностью ±0,005.

Таблица 4

Микротвердость (H, *кГ/мм*^{2}) и анизотропия твердости сподумена и гидденита*

Минерал	H на плоскости ∥ (100)				H на срезе ⊥ оси c		$H_{ср.}$ (100) — $H_{ср.}$ (⊥ оси c)	Коэффициент анизотропии II рода K_{H_2}
	диагонали отпечатка ∥ и ⊥ оси c	диагонали отпечатка под ∠45° к оси c	$H_{ср.}$	по шкале Мооса	$H_{ср.}$	по шкале Мооса		
Сподумен	1172	1184	1178	7,4	956	6,9	222	1,232
Гидденит	1197	1210	1204	7,5	980	7,0	224	1,228

* Микротвердость измерялась на приборе ПМТ-3 с точностью ±10 *кГ/мм*^{2}.
Нагрузка 100—150*г*, время выдержки нагрузки 5 сек.

Таблица 5

Химический состав искусственного сподумена и гидденита

Компоненты	Сподумен			Гидденит		
	вес.%	атомное количество катионов	число атомов катионов	вес.%	атомное количество катионов	число атомов катионов
SiO_2	63,80	1062	1,969	63,85	1063	1,989
Al_2O_3	27,84	546	1,012	26,72	524	0,981
Fe_2O_3	0,10	2	0,003	—	—	—
Cr_2O_3	—	—	—	0,50	6	0,011
Na_2O	0,03	1	0,002	0,03	1	0,003
K_2O	0,02	0,4	0,001	0,04	0,8	0,002
Li_2O	8,15	546	1,012	8,10	542	1,014
H_2O^+	не обн.	—	—	не обн.	—	—
H_2O^-	то же	—	—	то же	—	—
Сумма	99,94			99,24		

Аналитики В. А. Молева, Л. С. Абрамова, Г. Е. Калинчук (определение щелочей)

Характерной особенностью искусственных сподуменов является псевдоромбический облик кристаллов. У α-сподумена и гидденита не развит третий пинакоид. У гидденита в сравнении со сподуменом несколько повышены показатели преломления, плотность и твердость. Дебаеграммы искусственного сподумена и гидденита одинаковы, но по сравнению с дебаеграммами природных сподуменов (Михеев, 1957) беднее линиями. Искусственный сподумен и гидденит отличаются от природных сподуменов полным отсутствием воды. Физические свойства и дебаеграмма искусственного α-сподумена, изученного (Barren, White, 1951), сильно отличаются от полученных нами, а также от констант природных сподуменов. Вероятно, полученные ими образцы α-сподумена относятся к сильно железистой его разности.

Автор выражает признательность А.А. Штернбергу и В. А. Кузвецову за предоставленные образцы и внимание к работе.

Литература

Кузнецов В. А., Штернберг А. А., Иванова Т. К. Гидротермальная кристаллизация литиевых силикатов. Синтез сподумена.— В сб. «Исследование процессов кристаллизации в гидротермальных условиях». М., «Наука», 1970.

Лебедева С. И. Определение микротвердости минералов. М., Изд-во АН СССР, 1963.

Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. М., Госгеолтехиздат, 1957.

Штернберг А. А. Экзоклав на 700° С и 3000 *атм.*— В сб. «Гидротермальный синтез кристаллов». М., «Наука», 1968.

Штернберг А. А., Иванова Т. И., Кузнецова В. А. Сподумен — минерал-профундометр. Докл. АН СССР, 1972, 202, № 1.

Barren R. M., White E. A. D. The hydrothermal chemistry of silicates. Synthetic lithium aluminosilicates. — J. Chem. Soc., London, 1951, 1267.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО МУЗЕЯ им. А. Е. ФЕРСМАНА

Вып. 23 1974

Ответственный редактор д-р геол.-мин. наук *Г. П. Барсанов*

Ю. Л. КАПУСТИН, А. М. ПОРТНОВ

О ВЕЗУВИАНЕ ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ ПОРОД СИБИРИ

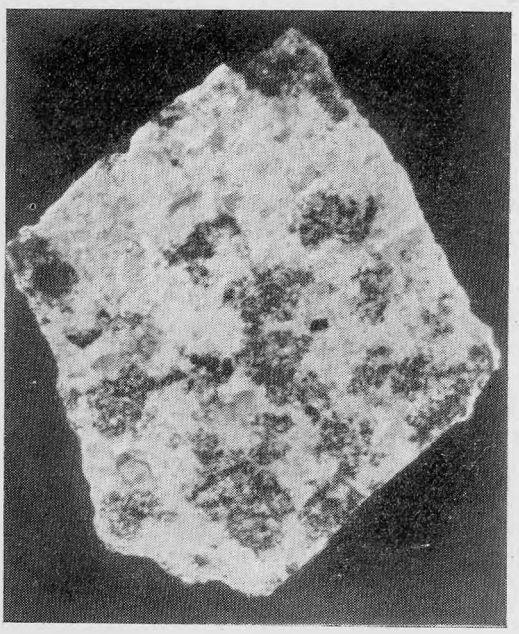
Везувиан — характерный минерал известковых скарнов, генетически связанных с интрузиями кислого состава. В последнее время он обнаружен в щелочных массивах Швеции и Норвегии (Quensel, 1915; Barth, 1927), Кореи (Inoue, Miyashiro, 1951), Кольского полуострова (Курбатов, 1946; Кухаренко и др., 1965). Ю. Л. Орловым и Н. Н. Мартьяновым (1961) и В. А. Кононовой (1960) в щелочных породах Енисейского кряжа и Тувы обнаружен метамиктный везувиан, содержащий TR, Th и U. Нами в нескольких массивах нефелиновых сиенитов Тувы и Северного Прибайкалья встречено несколько разновидностей везувиана, отличающихся по свойствам и составу.

В Туве в настоящее время насчитывается свыше 30 щелочных массивов палеозойского возраста, прорывающих протерозойскую сланцево-карбонатную толщу. Среди них преобладают трахитоидные гастингситовые или пироксеновые нефелиновые сиениты; известны единичные мелкие массивы ийолитов, щелочных сиенитов и щелочных гранитоидов. В Северном Прибайкалье также известен ряд щелочных массивов. Сыннырский массив (в котором встречен везувиан) сложен, в основном, нефелиновыми сиенитами, среди которых в центральной части развиты кварцевые сиениты и псевдолейцитовые породы — «сынныриты» (Жидков, 1962; Дудкин и др., 1964). Нефелиновые сиениты Северного Прибайкалья и Тувы представляют собой группу пород промежуточного состава между типично миаскитовыми и агпаитовыми комплексами, с повышенным содержанием Ca и коэффициентом агпаитности близким к 1.

Везувиан встречен в нескольких массивах и в различных генетических образованиях: в интрузивных нефелиновых сиенитах, их пегматитах, ортоклазитах, канкринитовых жилах, скарнах и жилах с флюоритом. В качестве акцессорного минерала везувиан обнаружен в эндоконтактовых фациях нефелиновых сиенитов массива Улан-Эрге и многих дайках верховий р. Чахыртой. Здесь везувиан присутствует в эндоконтактовых зонах нефелиновых сиенитов, обладающих резко повышенной меланократовостью. Они содержат 40—70% пироксена и биотита, 15—20 микроклина и до 40 плагиоклаза (№ 25—35), гораздо более основного, чем в типичных нефелиновых сиенитах центра массива (№ 10—15). В меланократовых фациях постоянно присутствуют также андрадит, кальцит, графит и реликты незамещенных полосчатых графитистых известняков и карбонатных сланцев. Количество везувиана в породах эндоконтактовых фаций переменно. В дайках оно более выдержанно. Везувиан образует мелкие (1—2 *мм*) призматические коричневые пойкилокристаллы, ориентированные осью *c* в направлении трахитоидности породы. Часто эти кристаллы переполнены включениями кальцита и альбита. В наиболее меланократо-

вых участках везувиан выполняет промежутки между кристаллами пироксена, образуя бесформенные скопления и выделения до 2—3 *см*. В лейкократовых пегматоидных шлирах из даек везувиан местами является единственным темноцветным минералом и образует идиоморфные тетрагональнопризматические кристаллы размером до 3 × 3 *см* в поперечном сечении.

В канкринитовых пегматитах и жилах везувиан встречен, кроме Дахунура (Кононова, 1960), также в Хунчольском (Семенов, 1966), Улапэргинском, Чахыртойском и Агашском массивах. Пегматитовые тела в них (мощностью до 120 *м*) зональны. Зальбанды их сложены блоковым агрегатом микроклина, нефелина и гастингсита, а ядро — почти мономинеральным гигантокристаллическим каникринитом. Везувиан в пегматитах находится в ассоциации с андрадитом, образуя крупные (до 10 *см*) бесформенные пойкилитовые выделения между пластинами микроклина, переполненные мелкими идиоморфными кристаллами альбита (рис. 1 и 2), или квадратно-пластинчатые кристаллы (размером до 5 × 5 × 1 *см*) с плохо образованными, неровными гранями призмы и подавляющим развитием базопинакоида. Везувиан из канкринитовых пегматитов зеленобурого или черного цвета. Зелено-бурый минерал обладает кристаллическим строением, черный — обычно метамиктен. Отдельные кристаллы везувиана зональны. Центральная часть их метамиктна и интенсивно окрашена в черный цвет, лишь слабо просвечивая в проходящем свете под микроскопом. Периферическая кайма зелено-бурого цвета и сложена параллельно-шестоватым агрегатом индивидов, ориентированных перпендикулярно граням кристалла и обладающих кристаллическим строением. Кристаллический везувиан развивается вокруг метамиктного в альбитизированных участках. В них альбитизирован микроклин, канкринит мусковитизирован и иногда присутствуют отдельные мелкие (до 3—5 *мм*), хорошо образованные кристаллы зелено-бурого везувиана с развитыми гранями призмы и пирамиды.



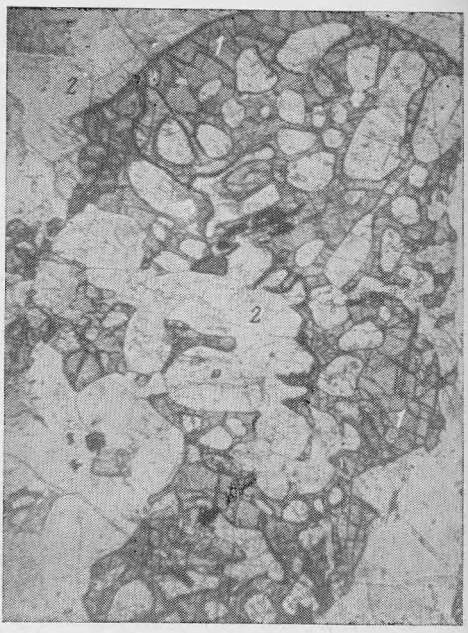


Рис. 1. Пойкилокристаллы везувиана (темное) в канкринит-полевошпатовом пегматите массива Улап-Эргас. Штуф, 1/2 натур. вел.

Рис. 2. Кристаллы везувиана (1) в полевом шпате (2), увел. 12, без анализатора

Ортоклазовые прожилки мощностью до 20 *см* в массиве Улан-Эрге распространены довольно широко и пересекают нефелиновые сиениты и вмещающие их фенитизированные сланцы. Эти прожилки сложены розовым микроклином с незначительной примесью альбита и арфведсонита и содержат до 30—40% везувиана. Везувиан образует короткопризматически-пинакоидальные пластинчатые кристаллы (размером до $2 \times 2 \times 1$ *см*). Он смоляно-черного цвета, метамиктен и по свойствам аналогичен минералу из канкринитовых жил.

Наиболее интересен везувиан из скарнов, генетически связанных с нефелиновыми сиенитами (Коргередабинский, Дугдинский и Сыннырский массивы). Скарны приурочены к непосредственному контакту нефелиновых сиенитов с мраморами и залегающими в них нижнепалеозойскими гранитоидами. Скарны массивны или полосчаты. Полосчатость в них фиксирует первичную реликтовую слоистость. Они сложены андрадитом или гроссуляр-андрадитом, везувианом, диопсидом и волластонитом. В Дугдинском массиве скарны зональны. Участки, прилежащие к гранитам, сложены гранатом и везувианом, а участки, прилежащие к мраморам, содержат до 50% волластонита, 30—40% диопсида и всего 10—20% везувиана и андрадита. В Дугдинском массиве скарны и мраморы поблизости от них неравномерно флюоритизированы. В Коргередабинском массиве скарны альбитизированы. Везувиан в скарнах образует сплошные массы зеленовато-бурого цвета, выполняет промежутки между кристаллами диопсида и андрадита и лишь в пустотах породы встречены его плохо образованные кристаллы.

В Дугдинском массиве среди скарнированных зон обнаружены жилы, сложенные флюоритом и содержащие сульфиды, натролит, канкринит, альбит, пренит, акцессорные бериллиевые минералы и везувиан. Везувиан в них образует мелкие (до 5 *мм*) бесформенные выделения или хорошо ограненные призматические кристаллы с развитыми гранями дипирамид. Бесформенные выделения его слабо метамиктны и обычно линии на его дебаеграммах диффузны. Эти выделения замещаются с периферии акцессорным аминовитом. Кристаллы везувиана дают наиболее четкие дебаеграммы.

По физическим свойствам и составу везувиан из щелочных пород можно разделить на 2 группы: кристаллический, состав которого близок к теоретическому, и метамиктный, обогащенный TR, U и Th. Для метамиктного минерала характерно уменьшение удельного веса и показателей светопреломления (табл.). Везувиан из нефелиновых сиенитов обогащен Ti, TR, Be, а из канкринитовых пегматитов — также Th и U. Состав TR в везувиане комплексный. Хотя в целом постоянно преобладают TR церовой группы, но и содержание иттровых TR достаточно велико:

1. $La_{27}Ce_{45}Nd_8Pr_2Sm_{2,5}Eu_{0,3}Gd_{2,6}Tb_{0,2}Dy_{0,7}Ho_{0,3}Er_{1,6}Y_{10}$ (Улан-Эрге);
2. $La_{25}Ce_{35}Nd_6Pr_2Sm_4Eu_{1,2}Gd_4Tb_1Dy_4Ho_{0,8}Er_{0,7}Yb_{1,2}Y_{15,1}$(Дахунур);
3. $La_{30}Ce_{47}Nd_9Pr_2Sm_3Gd_6Tb_{0,4}Dy_{1,3}Er_{0,8}Yb_{0,5}$ (Дугду);
4. $La_{25}Ce_{45}Nd_7Pr_2Sm_3Gd_{4,8}Tb_{0,8}Dy_{1,4}Ho_{0,3}Er_{1,2}Yb_{0,5}Y_9$ (Сынныр).

Наиболее обогащен TR везувиан из пегматитов, а Be-везувиан из скарнов и флюоритовых жил. Минерал же из нефелиновых сиенитов содержит эти элементы в малых количествах, преимущественно концентрируя Ti. В целом везувиан из щелочных пород и генетически связанных с ними образований обогащен комплексом элементов: Ti, TR, Th, U, Be типоморфных и для нефелиновых сиенитов Тувы и Северного Прибайкалья. Везувиан из скарнов содержит также Be, что характерно для везувиана из скарнов, связанных с берилиеносными гранитоидами (Беус, 1957).

Химический состав везувиана укладывается в структурную формулу, предложенную Уорреном и Моделлом (Warren, Modell, 1931) —

Химический состав и свойства везувиана из различных генетических образований

Компоненты	Сиенит	Нефелиновый сиенит			Пегматиты			Ортоклазит		Жила флюорита	
	1	2	3		4	5	6	7		8	
	вес. %		в ес, %	атомные количества	вес. %			вес %	атомные количества	вес %	атомные количества
SiO_2	36,16	34,59	36,04	0,6007	35,40	34,62	34,83	34,69	0,5761	34,95	0,5825
TiO_2	2,49	3,88	3,75	0,0469	2,88	4,62	2,58	3,78	0,0472	1,87	0,0234
U_3O_8	—	—	—	—	1,00	—	—	0,04	0,0001	0,02	—
TR_2O_3	—	4,31	0,45	0,0029	0,67	4,03	—	3,49	0,0211	2,25	0,0145
Al_2O_3	17,59	12,47	17,08	0,3349	14,52	11,01	19,11	14,02	0,2749	14,21	0,2789
Fe_2O_3	3,91	3,06	3,52	0,0440	4,98	4,39	2,77	5,67	0,0708	8,50	0,1062
FeO	1,80	5,60	1,91	0,0267	3,59	6,25	2,75	5,21	0,0733	—	—
MnO	0,34	0,32	—	—	0,18	0,15	0,67	0,28	0,0039	0,36	0,0051
MgO	0,81	1,42	1,56	0,0390	1,19	0,75	0,19	0,21	0,0052	1,90	0,0475
CaO	33,67	30,84	33,08	0,5907	32,00	30,10	32,77	29,84	0,5328	31,65	0,5651
BeO	—	—	0,09	0,0036	—	—	—	—	—	1,04	0,0416
Na_2O	0,86	0,53	0,53	0,0171	0,87	0,60	0,85	1,01	0,0325	0,25	0,0080
K_2O	0,13	0,15	0,16	0,0021	0,18	0,30	0,23	0,21	0,0045	0,73	0,0190
H_2O	2,10	2,24	1,00	0,1111	1,96	0,29	2,29	1,59	0,1766	1,09	0,1211
F	—	—	—	—	0,47	—	0,97	—	—	1,66	0,0873
Прочие	—	0,12	—	—	0,53	1,47	—	0,33	—	0,15	—
$-O=F_2$	—	—	—	—	0,20	—	0,41	—	—	0,69	—
Сумма	99,86	99,53	99,17	—	100,22	98,58	99,60	100,37	—	99,94	—
Уд. вес	—	3,10	3,23		3,013	3,16	—		3,03	3,19	
n_0	1,7311	1,684	1,730		1,660		1,730		1,734	1,732	
n_e	1,7269		1,727				1,722		1,722	1,723	

1 — Енисейский кряж, аналитик Г. А. Варшал (Орлов, Марьянов 1961); 2 — Альмюнге, Швеция, аналитик Р. Маузелиус (Quensel, 1915); 3 — Тува, аналитик Г. И. Черепивская, данные авторов; 4 — Тува, аналитик К. П. Соколова (Кононова, 1960); 5 — Тува, аналитик З. Т. Катаева (Е. И. Семенов, 1966); 6 — Корея (Inoue, Miyashiro, 70, 1951); 7 — Тува, Т. А. Капитонова, данные авторов; 8 — Тува, аналитик З. Т. Катаева, данные авторов; 9 — Тува, аналитик Г. И. Черепивская,

$Ca_{10}Al_4(Fe,Mn)_2Si_9O_{35}(OH)_4$ или Махачки (Machatschki, 1953) — $Ca_{19}(Al, Mg, Fe, Ti)_{13}(SiO_4)_{10}(Si_2O_7)_4(OH)_8$. Th, U и TR, входящие в структуру везувиана, вероятно, изоморфно замещают Ca, а Mn и Zn — Fe^{2+}. Не вполне ясно положение Fe^{3+} и Ti, которые, возможно, частично замещают Fe^{2+}, а частично — Al, как это имеет место в близких по структуре изоморфных сериях гранатов. А. А. Беус (1957) предполагал вхождение Be в группу Si ($SiO_4 \rightarrow BeO_4$). Однако заметна обратнопропорциональная зависимость между содержанием Be и Al, что позволяет предположить замещение бериллием не кремния, а алюминия по схеме: $AlO_4^{5-} \rightarrow BeO_4^{6-}$ или $AlO \rightarrow BeF$. Близость амфотеров Al и Be весьма характерна, хотя их ионные радиусы (соответственно, 0,57 и 0,34 Å) отличаются значительно. Возможно, при замещении играет роль сходство групп AlO_4^{5-} и BeO_4^{6-}.

На примере везувиана можно проследить появление метамиктных разновидностей и зависимость степени метамиктности от состава минерала. Везувиан, стерильный от Th, U и TR, хотя и обогащенный Ti, Be (из нефелиновых сиенитов и скарнов), во всех случаях имеет кристаллическое

Жила флюорита		Скарны								
9		10		11		12	13	14	15	16
вес.%	атомные количества	вес.%	атомные количества	вес. %	атомные количества	вес. %				
34,88	0,5813	35,61	0,5936	36,00	0,6000	39,10	36,61	34,83	34,25	34,28
1,45	0,0812	0,82	0,0102	0,94	0,0117	—	—	—	—	4,63
—	—	—	—	0,23	0,0008	—	—	—	—	—
1,59	0,0096	0,21	0,0013	2,53	0,0151	—	—	—	—	4,80
14,68	0,2879	15,95	0,3128	16,87	0,3308	16,40	16,67	12,98	9,70	12,40
5,40	0,0675	7,17	0,0896	2,11	0,0264	6,32	3,31	5,69	—	4,63
4,06	0,0572	1,96	0,0276	—	—	—	—	—	—	5,42
0,26	0,0037	0,26	0,0037	0,04	0,0006	1,69	3,28	0,24	4,48	—
1,81	0,0452	1,86	0,0465	3,26	0,0815	2,79	2,87	2,91	3,17	0,86
32,83	0,5861	35,46	0,6332	33,41	0,5964	32,29	33,64	33,84	33,15	30,66
0,61	0,0024	0,08	0,0032	0,23	0,0092	0,77	1,56	3,95	9,20	—
0,26	0,0084	0,51	0,0164	0,22	0,0070	—	0,17	0,86	—	—
0,19	0,0040	0,23	0,0046	—	—	—	0,26	0,08	—	—
1,30	0,1444	0,18	0,0200	2,56	0,2844	—	0,68	0,86	1,31	1,53
1,33	0,0700	—	—	—	—	1,24	0,91	3,07	—	1,08
—	—	—	—	1,34	—	—	0,14	—	4,86	0,06
0,56	—	—	—	—	—	0,53	0,38	1,29	—	0,45
100,08	—	100,30	—	99,74	—	100,07	99,72	98,02	100,12	99,90
3,22		3,24		3,02	—	—	—	—	—	3,12
1,738		1,73								
1,730		1,72		1,668	—	—	—	—	—	1,670

данные авторов: 10 — Тува, аналитик Г. И. Черепивская, данные авторов; 11 — Прибайкалье, аналитик Т. И. Ухина, данные авторов; 12 — Казахстан (Беус, 1957); 13 — Франклин (США), аналитик Ф. Х. Гонье (Hurlbut, 1955); 14 — Франклин (США), аналитик Ф. Х. Гонье (Hurlbut, 1955); 15 — Франклин (США), (Palache, Bauer, 1930); 16 — Якутия: аналитик А. Б. Быкова (Хвостова, Кумскова, 1964).

строение. Везувиан же из канкринитовых пегматитов и жил и ортоклазитов, повсеместно обогащенный TR, Th и U, постоянно метамиктен. При вторичном изменении его и очищении от этих элементов восстанавливается и кристаллическая структура минерала. Метамиктизация везувиана несомненно имеет вторичный характер, так как его выделения имеют кристаллическую огранку, и развивается без воздействия внешних посторонних агентов (минерал не изменен). Вероятно, метамиктизация в этом случае обусловлена разрушением структуры минерала под воздействием естественной радиоактивности входящих в значительных количествах в его состав Th и U, что также препятствует стабилизации его структуры. При вторичных же изменениях, наоборот, структура минерала восстанавливается (возможно вследствие выноса Th, U и TR). При метамиктизации везувиан гидратируется, понижаются его удельный вес и показатели преломления, грани кристаллов искривляются, вспучиваются .Его кристаллы несомненно увеличиваются в объеме, порога вокруг них растрескивается, как и вокруг прочих метамиктных минералов.

При прокаливании емтамиктный везувиан теряет низкотемпературную воду при 100—120° С, а при 600—650° С рекристаллизуется. Полное обезвоживание его происходит при 750—850° С; при 900° (иногда — при 950—1000°) он иногда приобретает структуру граната, а в редкоземельных разновидностях отмечается появление фазы ортита (по данным рентгенографического анализа). В единичных случаях в трещинах альбитизированного и регенерированного везувиана из канкринитовых пегматитов Улан-Эрге и Духунура нами обнаружены мелкие (до 0,1 *мм*) кубические или квадратные, листовидные кристаллы уранинита.

Формулы анализированных образцов везувиана:

2. $(Ca_{8,65}Na_{0,26}Fe^{2}_{0,39}\ Mg_{0,57})_{9,87}\ (Fe^{3}_{0,65}Ti_{0,69}Al_{0,66})_{2,00}(Al_{3,94}\ Be_{0,06})_{4,00}(Al_{0,25}Si_{8,75})_{9,00}O_{35}[(OH)_{1,69}O_{1,00}]_{2,60}$;

6. $(Ca_{8,46}Na_{0,48}Fe^{2}_{0,80}Mg_{0,26})_{10,00}(Fe^{2}_{0,46}Fe^{3}_{0,90}Ti_{0,64})_{2,00}(Al_{3,62}\ Ti_{0,38}(_{4,00}Si_{9,00}O_{35}[(OH)_{0,54}O_{1,85})]_{2,39}$;

7. $(Ca_{8,35}Na_{0,22}K_{0,23}TR_{0,20}Fe^{3}_{0,33}Mg_{0,67})_{10,00}(Fe^{3}_{1,21}Ti_{0,32}Al_{0,47})_{2,00}\ (Al_{3,44}Be_{0,60})_{4,04}(Si_{8,76}Al_{0,24})_{9,00}O_{35}[(OH)_{1,18}F_{0,84}O_{0,93}]_{2,95}$;

8. $(Ca_{8,76}Na_{0,30}TR_{0,22}Fe^{2}_{0,06}Mg_{0,66})_{10,00}(Fe^{2}_{0,79}Fe^{3}_{1,02}Ti_{0,19})_{2,00}\ Al_{4,26}(Ti_{0,30}Si_{8,70})_{9,00}O_{35}[(OH)_{2,20}F_{1,08}O_{0,41}]_{3,69}$;

9. $Ca_{9,11}Na_{0,30}Fe^{2}_{0,40}Mn_{0,06}Mg_{0,13})_{10,00}(Mg_{0,52}Fe^{3}_{1,28}Ti_{0,15}Al_{0,05})_{2,00}\ Al_{4,00}(Si_{8,70}Al_{0,30})_{9,00}O_{35}[(OH)_{0,33}O_{1,20}]_{1,53}$;

10. $(Ca_{8,58}Na_{0,11}TR_{0,23}Tb_{0,08}Mg_{1,00})_{10,00}(Mg_{0,16}Fe^{3}_{0,38}Al_{1,25}Ti_{0,16})_{1,95}\ (Al_{3,75}Be_{0,13})_{4,88}(Si_{8,84}Al_{0,16})_{9,00}O_{34,60}(OH)_{4,28}$.

Везувиан — типичный полигенный минерал, образующийся вместе с различными ранними породообразующими ассоциациями. Он характерен не только для образований, связанных с гранитоидами, но для различных генетических образований в связи с щелочными породами. В то же время, обладая значительной изоморфной емкостью по отношению к различным группам элементов: TR, Th и U; Be, Ti он является характерным минералом-индикатором, отражающим геохимическую специализацию процесса, в котором он кристаллизуется. В бериллиеносных скарнах везувиан является одним из наиболее ранних бериллиевых минералов. Более поздние собственные минералы Be появлялись в постскарновую стадию, при грейзенизации, окварцевании или флюоритизации. При этом ранний везувиан перекристаллизовывался и Be из него выносился. В гранитоидных скарнах на этой стадии появлялись фенакит, хризоберилл, Be-маргарит, иногда — бертрандит. В изученных нами скарнах на постскарновых стадиях образовались преимущественно минералы группы лейкофана — аминовита, в единичном случае (Коргередаба) диагностирован бертрандит. Из всех породообразующих минералов в рассмотренных образованиях везувиан преимущественно концентрирует указанные элементы. Содержание Be, TR, U, Th, Ti в породообразующих пироксенах, амфиболах и слюдах ниже, чем в везувиане на 1—3 порядка (обычно: Be — 0,0001—0,005%; TR $<$ 0,05%; U $<$ 0,001%; Th $<$ 0,005%; TiO_2 — 0,1—1%). В канкринite, нефелине и полевых шпатах содержание этих элементов незначительно и обычно ниже, чем в темноцветных минералах. Поэтому везувиан является одним из немногих комплексных концентраторов редких элементов, что определяет особую важность его изучения.

Везувиан не характерен для нефелиновых сиенитов агпаитового или миаскитового рядов, но присутствует в породах промежуточного состава с коэффициентом агпаитности около 1. При этом везувиан четко тяготеет к участкам пород, обогащенным Са или ассимилировавшим вмещающие известковистые породы. Он образовался на магматической стадии вместе с ранними породообразующими минералами. На более поздних пневматолитогидротермальных стадиях он перекристаллизовался или замещался другими минералами (амфиболом, биотитом, хлоритом).

Литература

Беус А. А. О бериллиевом везувиане.— Труды Минер. музея АН СССР, 1957, вып. 8.

Дудкин О. Б., Зак С. И., Горстка В. Н. Ассоциация минералов в крайних калиевых и натриевых дифференциатах щелочных интрузий (на примере Хибинского и Сыннырского массивов).— Записки Всес. мин. общ-ва, 1964, ч. 95, вып. 5.

Жидков А. Я. Сложная Сыннырская интрузия сиенитов Северо-Байкальской щелочной провинции.— Геология и геофизика, 1962, № 9.

Кононова В. А. О метамиктной разновидности везувиана из шелочного пегматита Юго-Восточной Тувы.— Докл. АН СССР, 1960, **130**, № 2.

Курбатов С. М. Везувианы из месторождений СССР. М., Изд-во АН СССР, 1946.

Кухаренко А. А., Орлова М. П., Булах А. Г., Багдасаров Э. А., Римская-Корсакова О. М., Нефедов Е. И., Ильинский Г. А. Сергеев А. С., Абакумова Н. Б. Каледонский комплекс ультраосновных щелочных пород и карбонатитов Кольского полуострова и Северной Карелии. М., «Недра», 1965.

Орлов Ю. Л., Мартьянов Н. Н. Редкоземельный везувиан из Енисейского кряжа.— Труды Минер. музея АН СССР, 1961, вып. 11.

Семенов Е. И. Минералогия канкринитовых пегматитов и гидротермалитов Тувы. В кн.: «Минералогия гидротермалитов и пегматитов щелочных массивов». М., «Наука», 1966.

Хвостова В. А., Кумскова Н. М. О редкоземельном везувиане Южной Якутии.— Труды Минер. музея АН СССР, 1964, вып. 17.

Barth T. Die Pegmatitgänge der Kaledonischen Intrusivgesteine im Seiland-Gebiete.— Skrift. Norske Videnskaps Akad. Oslo. J. Mat. Naturw. Klasse, 1927, **123**, N 8.

Hurlbut C. Berilland idocrase from Franklin, New Jersey.— Amer. Mineral., 1955, 40, N 1—2.

Inoue T., Miyashiro A. Occurence of vesuvianite in nepheline — syenitic rocks of the Fukushinzan district, Korea; with general consideration of the relation between the composition and occurence of vesuvianite.— J. Geol. Soc. Japan, 1951, 57, N 665.

Machatschki F. Spezielle Mineralogie auf geochemischer Grundlage. Wien, 1953.

Palache Ch., Bauer L. H. On the occurence of beryllium in the zink deposits of Franklin, New Jersey.— Amer. Mineral., **15**, 1930.

Quensel P. Vesuvian und Hastingsit aus dem Nephelinsyenit von Almunge.— Cbl. f. Miner., Geol., Paläontol., 1915, 201.

Warren B. E., Modell D. I. The strucktur of vesuvianite.— Zeit. f. Krist., 1931, **78**.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО МУЗЕЯ им. А. Е. ФЕРСМАНА

Вып. 23 1974

Ответственный редактор д-р геол.-мин. наук Г. П. Барсанов

И. В. КОВАЛЕНКО, А. Н. ЛУКАШЕВ

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ГЕЙЛАНДИТЕ ИЗ БАЗАЛЬТОВ СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ

В месторождениях исландского шпата Сибирской платформы гейландит встречается очень часто. При исследовании гейландита из этих месторождений нами выявлены оптические свойства, не нашедшие еще отражения в справочниках и монографиях (Винчелл, Винчелл, 1953; Дир и др., 1966; Трегер, 1968; Сендеров, Хитаров, 1970; Андрусенко, 1971).

Образцы гейландита отобраны из центральной части линзы шаровых лав, залегающей в основании четвертого покрова базальтов (считая от основания лавовой толщи), обнажающейся в правом борту долины р. Гончак в 10—11 *км* от впадения ее в р. Нижняя Тунгуска. В распределении минералов в пределах описываемой линзы шаровых лав, имеющей размеры в плане 500 × 700 *м* и мощность более 10 *м*, намечается вертикальная зональность: в нижней ее части преобладает кальцит с морденитом, в средней части — кальцит с гейландитом, в верхней — анальцим с гейландитом при подчиненном количестве кальцита. Желтоватый прозрачный кальцит и бесцветный полупрозрачный гейландит развивались совместно (иногда образуя сростки) в промежутках между глыбами шаровых лав по дресве, реликты которой в виде точечных включений изредка сохраняются вдоль границы кристаллов кальцита и гейландита (рис. 1).

Внешний облик исследованных кристаллов, наличие спайности, физические свойства являются типичными для гейландита. Рентгенограмма его соответствует эталонной, приведенной Э. Э. Сендеровым и Н. И. Хитаро-

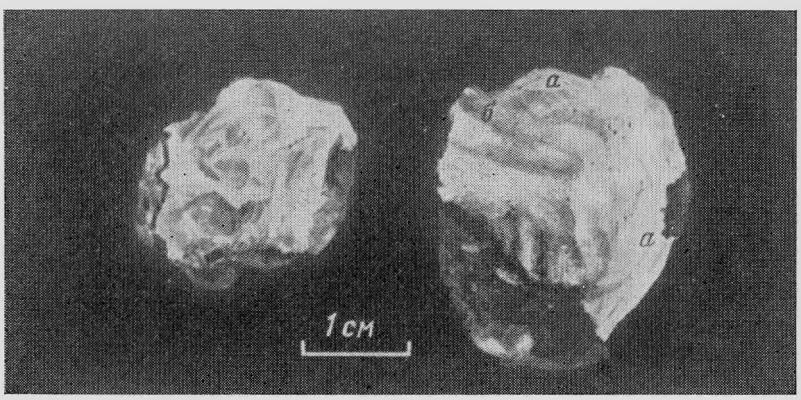


Рис. 1. Гейландит (*а*) с кальцитом (*б*)

вым (1970). Химический состав исследуемого гейландита отвечает теоретическому, отличаясь в тоже время от приведенных в таблице разновидностей из других районов и типов пород пониженными содержаниями алюминия и кальция при относительно высоком содержании натрия и повышенном магния.

Химический состав гейландита

Компоненты	1	2	3
SiO_2	58,90	55,62	57,28
TiO_2	—	следы	—
Al_2O_3	15,99	17,29	17,76
Fe_2O_3	0,08	0,16	—
CaO	4,84	6,73	7,18
MgO	0,74	0,30	—
MnO	0,01	—	—
Na_2O	2,14	2,20	2,95
K_2O	0,53	0,92	—
BaO	—	0,11	—
SrO	—	0,17	—
п.п.п.	16,30	15,95	15,42
Сумма	99,53	99,45	100,59

1 — Гейландит из шаровых лав, р. Нижняя Тунгуска, правый борт долины р. Гончак: 2 — Гейландит из месторождений штокового типа. Интрузивные траппы Сибирской платформы (Андрусенко, 1971): 3 — Гейландит из миндалекаменного базальта. Ланакаи-Хиллс, Гавайские острова (Дир, Хауи и Зусман, 1966).

Большинство оптических свойств гейландита также обычны: оптически положительный, $2V n_g = 55—56°$, $a \quad n_p = 0$; $n_m = 1{,}489$. Вместе с тем, выявились ранее не отмечавшаяся аномальная интерференционная окраска (индигово-синяя и бурая). Также установлено зональное строение кристаллов гейландита (до 4 зон), что, по-видимому, связано с повышенным содержанием кальция в сравнении с натрием в центральных зонах. В исследуемом минерале наблюдаются двойниковообразные срастания (рис. 2), похожие на полисинтетические двойники в плагиоклазах.

Такой же гейландит, обладающий аномальными цветами интерференции, зональностью и двойниковообразными срастаниями, встречается

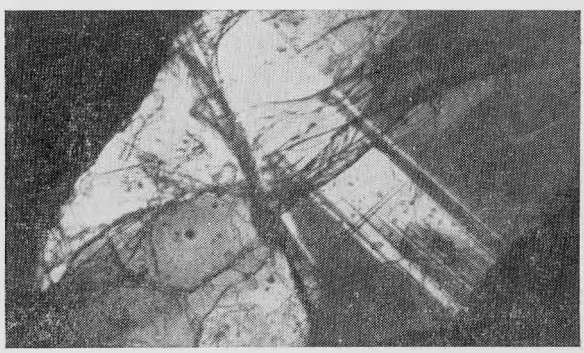


Рис. 2. Двойниковообразные срастания в гейландите. Увел. 37, ник. +

в линзах шаровых лав других участков лавовой толщи Сибирской платформы. Это говорит о том, что указанные свойства для гейландитов данной провинции обычны.

Литература

Андрусенко Н. И. Минералогия и генезис исландского шпата Сибирской платформы. М., «Недра», 1971.

Винчелл А. Н., Винчелл Г. Оптическая минералогия. М., ИЛ, 1953.

Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. т. 4. М, «Мир», 1966.

Сендеров Э. Э., Хитаров Н. И. Цеолиты, их синтез и условия образования в природе. М., «Наука», 1970.

Трегер В. Е. Оптическое определение породообразующих минералов. М., «Недра», 1968.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО МУЗЕЯ им. А. Е. ФЕРСМАНА

Вып. 23 1974

Ответственный редактор д-р геол.-мин. наук *Г. П. Барсанов*

Р. В. ЛЕБЕДЕВА

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПИРОКСЕНА, КРИСТАЛЛИЗУЮЩЕГОСЯ В СИСТЕМЕ $CaO - Fe_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$

При исследованиях в системе $CaO - Fe_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$ в точке, соответствующей заданному составу $8CaO \cdot 2Fe_2O_3 \cdot 2Al_2O_3 \cdot 9SiO_2$, был получен пироксен с интересными оптическими свойствами.

Исходные материалы и методика синтеза. В качестве исходных материалов для синтеза использовались реактивные $CaCO_3$, Al_2O_3, щавелевокислое железо и тонко истертый кварц. Составляющие шихту реактивы в суммарном количестве, равном 20 *г*, перемешивали в течение часа, затем готовую шихту помещали в алундовый тигель, уплотняли и плавили в вертикальной силитовой печи при температуре 1400° С, выдерживая эту температуру 2 часа Затем тигель вынимали и охлаждали быстрым погружением в воду. Полученное стекло измельчали, засыпали в алундовую лодочку и переплавляли. Лодочку с расплавом помещали в предварительно нагретую градиентную печь с интервалом температур от 850° до 1100° С, где и выдерживали 3 часа Полученный после охлаждения в печи материал исследовали под бинокулярным микроскопом и иммерсионным методом.

В области близкой к 1100° С стекло частично закристаллизовалось с образованием темно-зеленого минерала. Для получения же хорошо кристаллизованного образца тигель с расплавом медленно охлаждали от 1400° до 1200° С, с последующей выдержкой при 1200° С в течение 5 час. в силитовой печи. В результате образовались хорошо образованные кристаллы

Данные рентгенографического излучения синтезированного пироксена

№ линии	*I*	$\frac{d}{n_\alpha}$	$\frac{d}{n_\beta}$	№ линии	*I*	$\frac{d}{n_\alpha}$
1	0,5	4,76	4,30	13	1	1,613
2	1	3,37	3,05	14	3 *	1,535—1,516
3	1	3,18	2,87	15	0,5	1,460
4	10	2,97		16	5	1,421
5	4	2,56		17	5	1,402
6	7	2,50		18	3	1,332
7	1	2,33		19	3	1,247
8	1	2,25		20	2	1,070
9	4	2,12		21	1	1,052
10	4	2,03		22	0,5	1,028
11	1	1,970		23	0,5	1,000
12	2	1,725		24	0,5	0,9662

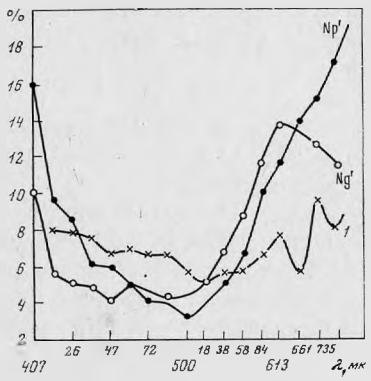
* — двойная линия.

Условия съемки: Cu-излучение; Ni-фильтр.

темно-зеленого пироксена, а в интерстициях — бесцветное стекло. Его показатель светопреломления 1,631 ± 0,002.

Пироксен. Образованный пироксен окрашен в темно-зеленый цвет, обладает хорошей спайностью. Кристаллы его длиннопризматические, в верхней части тигля — дендритовидные. Под микроскопом он интенсивно окрашен в зеленый цвет с ясным плеохроизмом в тонких осколках по схеме: n_p — темно-зеленый, n_g — зелено-желтый, светлый. Минерал обладает резко выраженной дисперсией двупреломления. Интерференционная окраска аномальная от индиго-синей до грязно-желтой. Оптически двуосный, отрицательный: c: $n_p = 24°$, $-2V = 55° \pm 2$. Показатели светопреломления выше 1,7. Рассчитанная дебаеграмма близка авгиту (см. табл.).

Кривые поглощения исходного стекла и синтезированного пироксена



Кривые поглощения исходного стекла (*1*) и синтезированного пироксена (*np'* и *ng'*)

приведены в рисунке. Очевидно, что в пироксене содержится значительное количество закисного железа, появившегося в расплаве при разложении части окисного. Подобное явление отмечал в своих опытах и А. И. Цветков (1951), но здесь оно имело незначительный масштаб. Интересно полное отсутствие в наших опытах магнетита, в отличие от продуктов синтеза А. И. Цветкова. Скорее всего это можно объяснить отсутствием в изучаемой нами системе Mg или других двухвалентных ионов, способных имитировать его в структуре.

Тот факт, что стекло из интерстиций бесцветно, свидетельствует о полном вхождении всего железа в пироксен. Следует отметить, что смесь заданного состава расплавляется полностью уже при 1350° С (раскисление железа и тут имеет место). Проведенный частичный химический анализ образца показал, что отношение $-Fe^{II}/Fe^{III} = 1{,}3$. В исходной шихте все железо было в окисной форме (21,11% Fe_2O_3), после же опыта обнаружено 10,8% FeO.

Пироксен подобного состава синтезирован впервые. Образуется он также в ассоциации с анортитом в образцах иного состава той же системы

Литература

Цветков А. И. Изоморфные замещения в группе бесщелочных пироксенов.— Труды ИГН АН СССР. 1951, вып. 138.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО МУЗЕЯ им. А. Е. ФЕРСМАНА

Вып. 23 1974

Ответственный редактор д-р геол.-мин. наук *Г. П. Барсанов*

И. И. МОРОЗ

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТАНТАЛОВОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ОДНОГО ИЗ ГРАНИТНЫХ МАССИВОВ СИБИРИ

Минералы тантала неоднократно обращали на себя внимание исследователей своей практической значимостью. Однако нередко изучение их, в связи с несовершенством методик, требовавших большого количества минералов, было затруднено. Автор этого исследования использовал комплекс физических методов, которые позволили ему получить интересную информацию о минералах из группы колумбита-танталита даже при наличии незначительного количества минерала.

Танталовое оруденение, послужившее основой для исследований, приурочено к куполовидному выступу одного из гранитных массивов Восточной Сибири. Танталоносная зона локализуется в приконтактовых участках среди криофиллит-амазонит-альбитовых метасоматически измененных гранитов. В них эти процессы получили максимальное развитие. Чрезвычайно характерна интенсивная альбитизация породы. Содержание криофиллита возрастает по направлению к контакту интрузивного тела с вмещающими породами, где образуется сплошная оторочка крупночешуйчатого криофиллита. Рудные минералы представлены колумбит-танталитом (в отличие от тантало-колумбита нижележащих зон) и микролитом. Среди колумбит-танталитов апикальной части купола по цвету выделяются три разновидности: черная, коричневая и красная. Черная, наиболее распространенная, развита в зоне амазонит-альбитовых метасоматически измененных гранитов с криофиллитом. Две другие встречаются преимущественно в криофиллит-альбитовых измененных гранитах, причем их количество значительно уступает (в 5—10 раз) черной разновидности.

В связи с недостаточным количеством акцессорного колумбит-танталита исследование его разновидностей ограничилось лишь применением физических методов.

Лазерным микроанализом (аналитик Васильева Г. Л., ИГЕМ АН СССР) установлено, что все три разновидности колумбит-танталита являются существенно марганцовистыми; количество марганца в них убывает по мере ослабления интенсивности окраски (от черной к красной). В том же направлении убывает количество тантала. Во всех трех разновидностях обнаружены примеси магния и титана; максимальная концентрация последнего установлена в черной разновидности (по всей вероятности, хромофором является Ti^{3+}). Характерная геохимическая особенность описанных разновидностей — присутствие в них скандия. Магний, скандий и титан являются изоморфными примесями. Примесь ряда петрогенных элементов (кремния, алюминия, кальция) связана, вероятно, с присутствием микровключений породообразующих минералов, так же как это было установлено автором при исследовании танталит-колумбита из

Средней Азии с помощью рентгеновского микроанализатора. Расчет дебаеграмм указанных разностей подтвердил их принадлежность к структурному типу колумбита-танталита. Дифрактограммы черной и коричневой разностей, снятые в интервале углов $\Theta = 7 - 35°$, что соответствует межплоскостным расстояниям 7—1,7 А, оказались идентичными (рис.1). Параметры элементарной ячейки, приведенные в таблице и вычисленные по пинакоидальным отражениям, несколько увеличены.

Параметры элементарной ячейки исследованных разновидностей группы колумбита-танталита

Разновидности	Параметры элементарной ячейки		
	a	*b*	*c*
Черная	5,76	14,57	5,07
Коричневая	5,75	14,49	5,11
Красная	5,74	14,43	5,10

Сравнение приведенных в таблице параметров элементарной ячейки с параметрами ячейки синтетических соединений колумбитового типа, исследованных Брандтом (Brandt, 1943), позволяет автору объяснить увеличение параметров элементарной ячейки минералов группы колумбита-танталита присутствием значительного количества марганца,

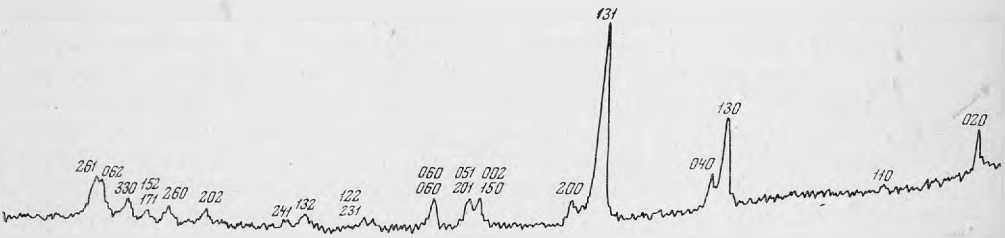


Рис. 1. Дифрактограмма колумбит-танталита

что подтверждается исследованием химического состава наших разновидностей, свидетельствующим о принадлежности последних к сильно марганцовистым колумбит-танталитам.

По графику зависимости параметров элементарной ячейки колумбитов от размера среднего ионного радиуса катионов группы А (Сидоренко и др., 1971) определены соотношения Mn/Fe в черной, коричневой и красной разновидностях, равные соответственно: 2 : 1, 2 : 1, 1 : 1.

Удельный вес (В. Ф. Недобой, ИМГРЭ) для черной разновидности равен 6,6, для красной — 5,8, что позволяет, согласно диаграмме В. М. Кузнецова (1945), предполагать содержание в них Ta_2O_5 в пределах 44—55% и 15—27%, соответственно, а Nb_2O_5 в пределах 27—37 и 54—63%, что подтверждает данные лазерного микроанализа.

Для исследуемых минералов Л. С. Солнцевой на спектрофотометре UR — 10 (Цейсс, ГДР) в области 4000—400 $см^{-1}$ и на спектрофотометре F-1 (Хитачи, Япония) в области 500—60 $см^{-1}$ и получены ИК-спектры. Они оказались сходными (рис. 2) и характеризуются следующими основными полосами поглощения ($см^{-1}$): 840, 720, 645, 580, 505, 450, 348, 284, 240—250 и 200. На основании полученных данных эти образцы можно отнести к преимущественно марганцевым колумбит-танталитам, что согласуется с данными других анализов. Однако интенсивность этих полос на фоне общего поглощения увеличивается от черного колум-

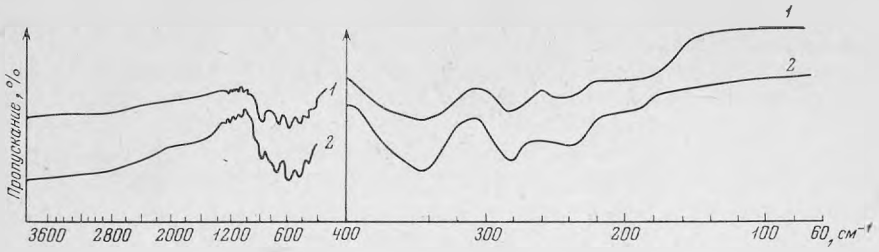


Рис. 2. ИК-спектры черной (*1*) и коричневой (*2*) разностей колумбо-танталита

бит-танталита к коричневому, что свидетельствует, по мнению Г. А. Сидоренко и Л. С. Солнцевой (1971), об увеличении степени упорядоченности в слое $Mn(Fe)O_6$-октаэдров кристаллической структуры колумбит-танталита; это может быть связано с уменьшением содержания железа в данном направлении в соответствии с предположением о наличии определенного места в рассматриваемом слое для железа и марганца.

Проведенные исследования позволили выявить некоторые до последнего времени не отмечавшиеся особенности строения этой интересной и практически значимой группы минералов. Приведенные данные позволяют утверждать, что комплекс физических методов исследования может дать ценную информацию о минерале, даже при небольшом его количестве.

В заключение, автор пользуется случаем выразить глубокую благодарность Е. И. Доломановой, М. Д. Дорфману и Н. В. Максимовой за ценные консультации, а также — Г. Л. Васильевой, В. Ф. Недобой, Л. С. Солнцевой, которые любезно помогли автору в проведенном исследовании.

Литература

Кузнецов В. И. К вопросу об экстраполяции содержания пятиокисей тантала и ниобия в зависимости от удельного веса у членов изоморфного ряда колумбит — танталит.— Цветные металлы, 1945, № 6.

Мороз И. И. Особенности распределения редких элементов в экзоконтактовых ореолах метасоматически измененных танталоносных гранитов (на примере одного из месторождений Сибири). —Изв. Высш. учебн. завед.— Геол. и разв., 1969, № 3.

Сидоренко Г. А., Солнцева Л. С., Горжевская С. А. Кристаллохимическое изучение минералов серии колумбит — танталит.— Труды Минер. музея, 1971, вып. 20.

Brandt K. X-ray studies of ABO_4 — compounds of rutile type and AB_2O_6 — compounds of columbite type.— Arkiv. Kemi, 1943, **17A**, N 15.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО МУЗЕЯ им. А. Е. ФЕРСМАНА

Вып. 23 1974

Ответственный редактор д-р геол.-мин. наук *Г. П. Барсанов*

Б. С. ПАНОВ, М. Д. ДОРФМАН, Н. Н. СМОЛЬЯНИНОВА

О НАШАТЫРЕ ИЗ ДОНЕЦКОГО БАССЕЙНА

Нашатырь на Украине впервые был обнаружен в 1970 г. в Донецком бассейне в терриконах угольной шахты 7/8 им. М. И. Калинина, где он образовался в результате псевдофумарольной деятельности, вызванной окислением пород. Терриконы сложены, в основном, углисто-глинистыми породами отработанных угленосных пластов. Изученный нашатырь происходит из отвалов пластов h_7 (Смольяновский) и h_8 (Прасковьевский) свиты C_2^3. В настоящее время поверхностное горение прекратилось, и источник тепла сохранился только в глубине терриконов.

Из минералов, кроме нашатыря, в отвалах в значительных количествах встречены пирит и новообразованная сера.

Нашатырь осаждается в местах выходов горячих газов в виде порошковатых налетов, спутанноволокнистых агрегатов, плотных корочек и хорошо образованных кристаллов. Он покрывает обломки обгорелых пород и выполняет пустотки и трещинки в них.

Наиболее интересны корочки нашатыря, в строении которых можно различить более плотное основание и направленные к центру пустот и трещин хорошо образованные кристаллы. Основание корочек, прилегающее непосредственно к субстрату, мелкокристаллическое, отдельные кристаллы (не более 1 *мм*) представлены правильными тетрагон-триоктаэдрами с гранями *n*. Мелкокристаллическое основание корочек обычно сильно загрязнено пылевидными частичками породы, имеет грязно-серый цвет, иногда, в результате частичного растворения, превращено в губчатую, ячеистую массу.

Из мелкокристаллического основания как бы вырастают более крупные кристаллы (от 2—3 *мм* до 1 *см*), которые образуют друзовидные щеточки. Кристаллы прозрачные, не загрязненные частичками породы, бесцветные, реже светло-желтые от тонких включений серы; желтая окраска равномерная, иногда зональная. Среди этих кристаллов отмечено два типа: 1) изометричные — правильные тетрагон-триоктаэдры, тетрагонального облика, вытянутые по оси 4-го порядка, с неравномерно развитыми гранями *n*: в зоне $\rho = 65°54'$ грани *n* (211) и (121) сильно вытянуты, а в зоне $\rho = 35°16'$ грани *n* (112), притупляющие вершинки кристаллов, небольшие или отсутствуют совсем, в последнем случае кристаллы остроконечные. Иногда на псевдопирамидальных кристаллах имеются грани ромбо-додекаэдра *d* (110) и пентагон-триоктаэдра *s* (321). Форма кристаллов нашатыря в природном их развитии приведена на рис. 1.

[1] Образцы нашатыря обнаружены В. А. Сургиловым, студентом Донецкого политехнического института.

На псевдопирамидальных кристаллах часто наблюдаются ступенчатые фигуры роста (рис. 2), иногда кристаллы расщеплены на вершине — многоголовые, иногда скипетровидные или с двумя индивидами, расположенными друг над другом вдоль оси 4-го порядка и имеющими одинаковую ориентировку граней. В небольшом количестве встречены очень мелкие сложные скелетные сростки —«елочки», подобные описанным П. В. Покровским (1949) из месторождения бурых углей в Монголии. В этих сростках по отношению к главному лучу боковые кристаллы расположены в 3 ряда под углом 120° друг к другу.

Кристаллы часто корродированы. Особенно характерный вид после частичного растворения приобретают скипетровидные кристаллы. Их основания превращены в тонкие ножки, а головки или сохранили свой первоначальный вид плоскогранного кристалла или, также подвергшись частичному растворению, стали округлыми с занозистой поверхностью, покрытой точечными ямками и мелкими бороздками; в последнем случае получились грибовидные еобразования (см. рис. 2).

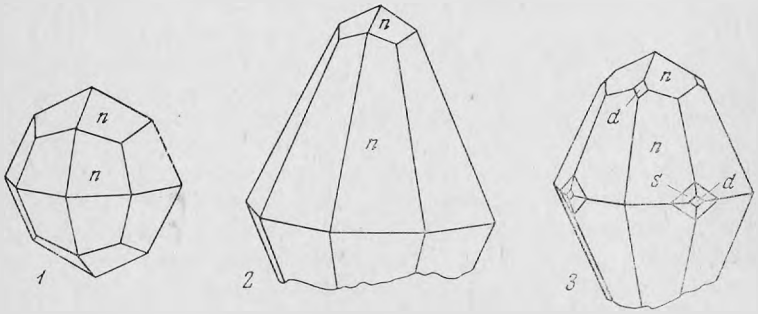


Рис. 1. Формы кристаллов нашатыря в природном их развитии

1 — изометричная; *2*, *3* — псевдопирамидальные

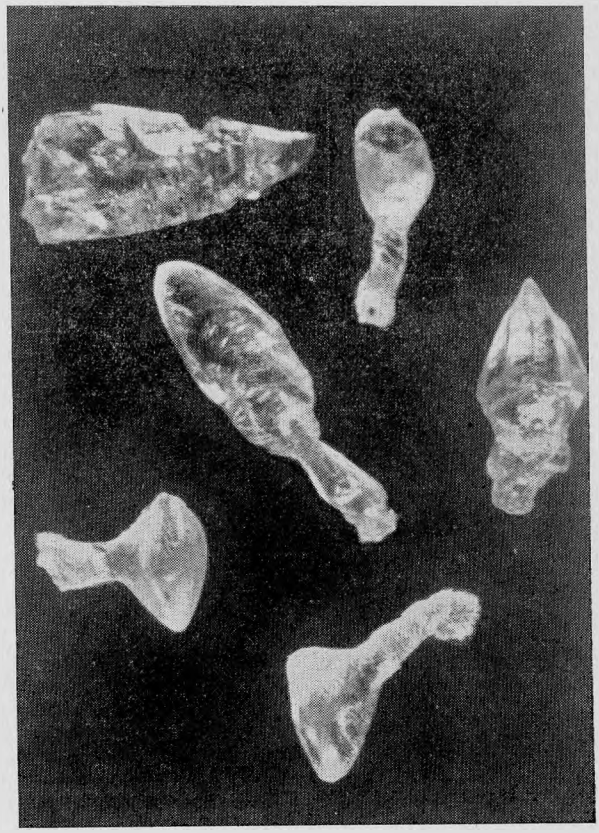


Рис. 2. Формы роста и растворения кристаллов нашатыря, увел. 8

Признаков существенного перерыва во времени при образовании основания корочек нашатыря и более крупных его кристалликов во внутренних частях полостей не наблюдалось. Процесс, очевидно, был в общем единовременным лишь с характерными для кристаллизации из газовой фазы местными замедлениями или ускорениями его, с явлениями прерывистого роста и доращивания кристаллов, что выразилось в разной степени кристалличности нашатыря и в появлении скипетровидных и других сложных форм выделения.

Химический анализ нашатыря, выполненный в Институте геологических наук АН УССР, дал следующие результаты (вес. %): NH_4 33,74, Cl 66,48, Br 0,134, J 0,001. Спектральным анализом установлены следы Mg, Si, Ca, Ti, Fe, Mn, Al, связанные, вероятно, с механической примесью породы.

Термическими исследованиями (рис. 3), выполненными Г. О. Пилояном, установлено, что при температуре 185 ± 5° С происходит фазовый переход структуры типа CsCl в структуру типа NaCl. По литературным данным (Hovi, 1970), температура перехода равна 183,1° С. Второй эндотермический эффект связан с двумя процессами: разложением и сублимацией NH_4Cl. Этот эффект регистрируется в интервале 200—420° С.

ИК-спектры поглощения природного NH_4Cl, полученные Е. С. Рудницкой, характеризуются двумя интенсивными полосами: одной в области 3600—2800 $см^{-1}$ с максимумом около 3140 $см^{-1}$, отвечающей валент-

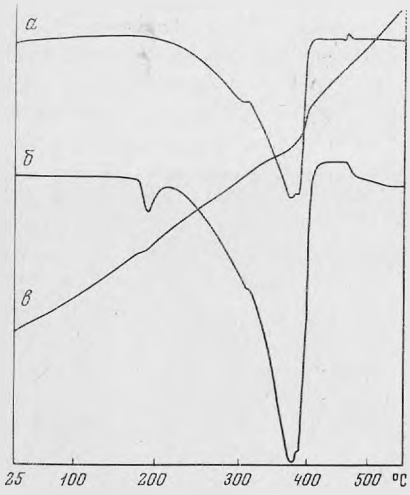


Рис. 3. Дериватограмма нашатыря

а — дифференциально - термогравиметрическая (ДТГ);
б — дифференциально-термографическая (ДТА);
в — термографическая

ным колебаниям N — H, и второй в области 1400 —1280 $см^{-1}$ с максимумом 1405 $см^{-1}$, соответствующей деформационным колебаниям связей N — H.

С целью уточнения типа модификации структуры нашатыря был определен параметр элементарной ячейки, оказавшийся равным a_0 = 3,84 ± 0,02 Å, который отвечает типу структуры CsCl, т. е. низкотемпературной модификации. Высокотемпературная разновидность обладает структурой типа NaCl с a_0 = 6,54 Å (Справочник «Минералы», 1963).

Терриконы, в которых обнаружен нашатырь, насыщены углистым веществом, способным, как известно, адсорбировать кислород и вступать с ним в химическое взаимодействие. Такая реакция сопровождается выделением тепла. Окисление пирита, находящегося в угленосных породах, также способствует повышению температуры. С глубиной температура пород резко возрастает. В приповерхностных частях терриконов (на глубине всего нескольких сантиметров) температура пород составляет 90—110° , на глубине 20—40 *см* она достигает уже 325°. Если образующееся

тепло достаточно быстро не рассеивается, то может произойти самовозгорание углей, раскаливание и оплавление пород в терриконах. Температура в зоне горения доходит до 800—1200° С. Процесс этот сопровождается выделением значительного количества газов. Температура таких выходящих газов 240—245° С. Их химический состав приведен в таблице

Химический состав выходящих газов из террикона *
(данные О. М. Орлова)

Компоненты	Вес. %	Компоненты	Вес. %
CH_4	25—27	H_2S	0,026
CO_2	5,2	HCl	0,055
CO	0,025—0,018	NO_2	нет
SO_2	0,0064	NO	нет
NH_3	0,052—0,070		

* Пробы отбирались зимой на глубине до 0,5 *м*.

При отборе и изучении проб газа обратило на себя внимание резкое (в 40 раз) снижение содержания NH_3 от 0,070—0,052 до 0,0013% в газовых струях при охлаждении от +245° до —10° С, что связано с образованием нашатыря. Этот минерал (Глинка, 1971) может образовываться путем непосредственного соединения газообразных аммиака и HCl по схеме: $NH_3 + HCl = NH_4Cl + 42$ *ккал*. Реакция экзотермическая, сопровождается заметным выделением тепла, способствующего нагреванию пород в местах образования нашатыря до 100° С и более. Образование NH_3 в очагах горения, где температура достигает нескольких сот градусов, может идти по схеме: $N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3 + 22$ *ккал*. Присутствие катализаторов в виде окислов Fe,Al и K усиливает этот процесс. Водород и азот постоянно входят в состав углей, где их количества достигают, соответственно, 4—6 и 1,2—1,7%. Газообразный HCl также, очевидно, образуется при разложении углей, в состав которых входит некоторое количество хлора.

Из новообразований, кроме нашатыря, в терриконах в местах выходов горячих газов встречается самородная сера. Основная масса ее в виде сплошных корочек толщиной до 2—3 *см* наблюдается в приповерхностных участках терриконов, где породы нагреты до 90—110°.

Можно полагать, что нашатырь и сера являются не единственными образованиями современного процесса минералообразования в терриконах угольных шахт. Внимательное изучение сублиматов в местах псевдофумарольной деятельности в терриконах может привести к обнаружению и других минеральных видов, в первую очередь нитратов.

Литература

Глинка Н. Л. Общая химия. М., «Химия», 1971.

Покровский П. В.— Нашатырь из месторождения бурых углей Хамарин-Хурал-Хид в Монгольской Народной республике.—Записки Всес. мин. общ-ва, 1949, ч. 78, вып. 1.

Справочник «Минералы», т. II, вып. 1. М., Изд-во АН СССР, 1963.

Hovi V. Fase transition in ammonium and deutero-ammonium haldes.— In: Nonmetallic kristals. London — New York, 1970,

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО МУЗЕЯ им. А. Е. ФЕРСМАНА

Вып. 23 1974

Ответственный редактор д-р геол.-мин. наук *Г. П. Барсанов*

В. Т. ШИХТОВНИКОВ, Е. И. СЕМЕНОВ, М. Б. ЧИСТЯКОВА

НОВАЯ НАХОДКА СКАНДИЕВОГО ПЕРРЬЕРИТА

Разновидность перрьерита, резко обогащенная скандием, впервые установлена Е. И. Семеновым с соавторами (1966) в камерных пегматитах Тарбагатая (Акжайляу). Нами эта же разновидность обнаружена и описывается из другого района Казахстана — Кентского поля хрусталеносных камерных пегматитов.

Ранее описанные кентские пегматиты залегают в пределах гранитного массива. Они связаны с мелкозернистыми гранитами дополнительной интрузии (Лукашев, 1969; Лукашев и др., 1971) и характеризуются более или менее изометричной формой. Кроме того, в последнее время на Кенте были обнаружены крутопадающие жильные тела, генетически также связанные с мелкозернистыми гранитами дополнительной интрузии, но пространственно приуроченные к корневым частям даек мелкозернистых миаролитовых гранитов фации эндоконтакта во вмещающих породах. Эти пегматиты являются, таким образом, слабо перемещенными за пределы материнского интрузива. Перемещенные пегматиты имеют четкое зональное строение. От периферии к центру прослеживаются зоны: мелкозернистая, письменная, пегматоидная (кварц-микроклиновая), кварцевая (ядро) и хрусталеносная (полость). Под кварцевым ядром отмечается интенсивное гидротермальное изменение пегматоидной зоны с замещением микроклина альбитом, эпидотом, каолинитом. Эпидотизация, окварцевание и, частично, альбитизация прослеживаются и во вмещающих породах. Среди акцессорных минералов указанных тел известны биотит, флюорит, ильменит, магнетит, циркон и перрьерит.

Наибольший интерес среди перечисленных минералов представляет перрьерит, ранее на месторождении не известный. Он был обнаружен в верхней части пегматоидной зоны двух пегматитовых тел, где наблюдался в виде крупных выделений неправильной формы (до 20 *см* в поперечнике) и уплощенных кристаллов. Цвет минерала черный, блеск смоляной, излом раковистый. Твердость около 8. Уд. вес 4,06 (определен пикнометрически). Минерал рентгеноаморфный (подобно другим минералам этой группы, обогащенным Fe^{3+}, Th и U). После прокаливания получена рентгенограмма, отвечающая минералу группы чевкинита — перрьерита (табл. 1).

Химический состав кентского перрьерита представлен в табл. 2. Он близок к образцам этого минерала из Акжайляу и имеет формулу, близкую к $CaCe_3ScFe_2Ti_2Si_4O_{22}$. Из формулы обычного перрьерита она выводится замещениями $Si \rightarrow Fe^{III}$ и $CaFe^{III} \rightarrow CeFe^{II}$.

Состав редкоземельных элементов в описываемом минерале — $La_{31,8}Ce_{46,2}Pr_{2,4}Nd_{6,7}Sm_{0,4}Gd_{0,4}Dy_{0,3}Eu_{0,01}Yb_{0,01}$. От Sc-перрьерита Тар-

Таблица 1

Рентгеновские данные Sc — перрьерита

I	*d/n*	*I*	*d/n*	*I*	*d/n*	*I*	*d/n*
5	3,14	9	2,71	10	2,95	7	2,22
10	2,98	4	2,51	7	2,85	5	1,998

Условия съемки: Cu-излучение, 35 *ква*, 12 *ма*. Рентгеновский анализ выполнен О. Л. Свешниковой.

Таблица 2

Химический состав Sc-перрьерита из Кента

Компонент	Вес. %	Атомные количества	Компонент	Вес. %	Атомные количества
TR_2O_3	36,84	0,223	MgO	0,20	0,005
Sc_2O_3	3,50	0,051	CaO	3,56	0,063
ThO_2	3,09	0,012	SrO	0,19	0,002
SiO_2	19,13	0,318	ZrO_2	Не обн.	—
TiO_2	13,61	0,170	UO_2	То же	—
Nb_2O_5	4,07	0,031	UO_3	»	—
Ta_2O_5	0,30	0,001	HO_2^+	0,90	—
Fe_2O_3	7,72	0,097	H_2O^-	Не обн.	—
FeO	5,85	0,081			
MnO	0,15	0,002	Сумма	99,11	

Аналитик М. Е. Казакова.

багатая он отличается лишь несколько большим содержанием La и меньшим — Ce.

Новая находка Sc-перрьерита дает основание предполагать, что несмотря на редкость находок, он наряду с другими Sc-содержащими соединениями является характерным акцессорным минералом особой группы хрустале- и флюоритоносных пегматитов Казахстана, залегающих, как правило, во вмещающих породах [1].

Литература

Лукашев А. Н. Структурное положение камерных пегматитов в Кентском гранитном массиве (Центральный Казахстан).— Труды ВНИИСИМС, 1969, 11.

Лукашев А. Н., Колтин Б. А., Чижик О. Е. О происхождении гранитных пегматитов малых глубин.— Изв. АН СССР, серия геол., 1971, № 1,

Семенов Е. И., Кулаков М. П., Костюнина Л. П., Казакова М. Е., Дудыкина А. С. О содержании скандия в кварц-флюоритовых пегматитах Казахстана.— Геохимия, 1966, № 2.

[1] Пегматиты с перрьеритом на Акжайляу также залегают за пределами собственно пегматитов — во вмещающих гранодиоритах (устное сообщение Е. Ф. Климовицкой).

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО МУЗЕЯ им. А. Е. ФЕРСМАНА

Вып. 23 1974

Ответственный редактор д-р геол.-мин. наук Г. П. Барсанов

В. А. ХВОСТОВА, В. С. СЛЕСАРЧУК, И. П. ЛАПУТИНА

ПЕРВАЯ НАХОДКА СТАРИНГИТА В СОВЕТСКОМ СОЮЗЕ

Старингит впервые обнаружен Бурке, Кифтом, Фелиусом и Адусумилли в коллекции минералов группы танталита-колумбита из редкометальных пегматитов северо-восточной Бразилии с помощью рентгеновского микроанализатора и описан ими в 1969 г. Минерал образует включения в тапиолите. Сингония тетрагональная. Параметры решеток $a = 4{,}742$ и $c = 9{,}535$ Å.

Нами старингит обнаружен с помощью рентгеновского микроанализатора при изучении танталовых минералов и касситерита из пегматитовых жил Восточной Сибири.

Старингит образует мелкие, чаще всего вытянутые выделения в тапиолите, реже в воджините. Он также обнаружен на границе воджинита с тапиолитом (рис. 1). Наиболее крупные выделения старингита встречены в темных разностях касситерита (рис. 2). Под микроскопом в отраженном свете старингит серый, анизотропен, внутренние рефлексы в иммерсии имеют окраску от желтой до темно-красной. Микротвердость, измеренная на приборе ПМТ-3, равна 1025—1150 *кГ/мм*^{2}; у тапиолита микротвердость ниже — 800 *кГ/мм*^{2}, у воджинита — от 800 до 1080 *кГ/мм*^{2}. Отражательная способность старингита ($R_p = 12{,}0\%$; $R_g = 13{,}8$) несколько выше, чем у изученного нами тапиолита, для которого $R_p = 11{,}4\%$; $R_g = 14{,}2$ (Хвостова, Архангельская, 1970). В отдельных участках старингит и тапиолит из Восточной Сибири имеют практически одинаковую отражательную способность. Старингит из северо-восточной Бразилии, наоборот, по отражательной способности резко отличается от находящегося в ассоциации с ним тапиолита. Такое различие между тапиолитом из Восточной Сибири и из Бразилии объясняется повышенным содержанием марганца в первом из них (Хвостова, Архангельская, 1970) и высоким содержанием железа во втором (Burke a.o., 1969).

Анализ старингита выполнялся на микроанализаторе с электронным зондом *MS*-46 фирмы «Cameca». В качестве аналитических линий использовалось рентгеновское излучение элементов TaL_{α_1}, NbL_{α_1}, SnL_{α_1}, TiK_{α_1}, FeK_{α_1}, MnK_{α_1} при ускоряющем напряжении 20 *кв*, а также рентгеновское излучение TaM_{α_1}, NbL_{α_1}, SnL_{α_1} при ускоряющем напряжении 10 *кв*. В качестве эталонов были использованы как чистые металлы, так и минерал воджинит, по химическому анализу (Хвостова, Максимова, 1969) содержащий (в %): Ta_2O_5 67,50, Nb_2O_5 7,09, SnO_2 10,26, FeO 3,06, MnO 10,91. Диаметр зонда 1 *мк*. Расчет истинных концентраций выполнен по модифицированной программе Шпрингера (Springer, 1967 с использованием массовых коэффициентов по Хейнриху (Heinrich, 1966).

Данные химических анализов двух выделений старингита, полученные с использованием описанной выше методики, и бразильского образ-

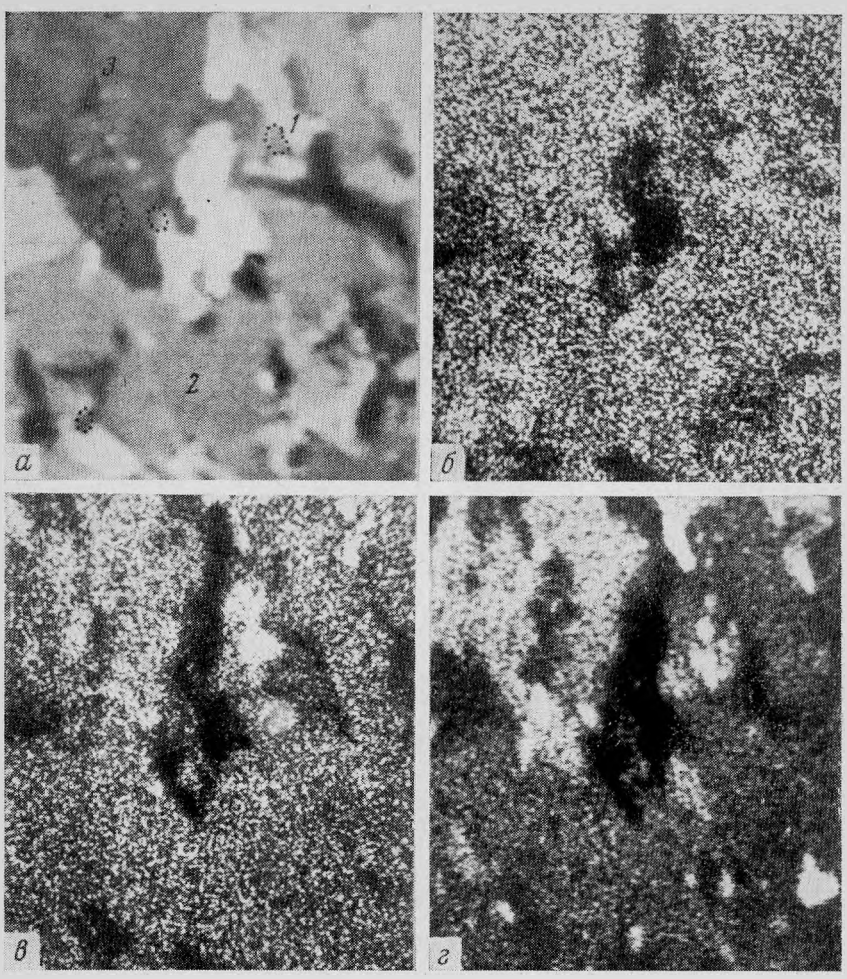


Рис. 1. Изображение участка сканирования аншлифа, содержащего старингит, увел. 400

а — в токе поглощенных электронов: *1* — старингит, *2* — таниолит, *3* — воджинит; в рентгеновском излучении: *б* — тантал, *в* — ниобий, *г* — олово. (Бо́льшая плотность расположения белых точек соответствует более высокому содержанию элемента)

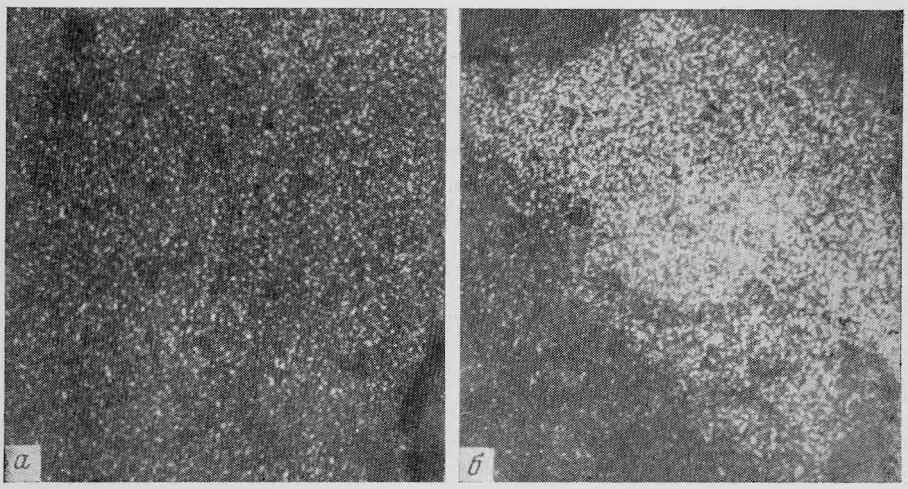


Рис. 2. Распределение тантала и олова в старингите из касситерита

а — олово, *б* — тантал

Химический состав старингитов

Компоненты	I					II	III
	вес. %	Молекулярные количества	Атомные количества катиона	Атомные количества кислорода	Кратные отношения	Весовые %	
Ta_2O_5	23,0	52	104	260	0,95	22,8	21,5
Nb_2O_5	1,6	6	12	30	0,11	4,6	1,8
SnO_2	70,0	464	464	928	4,25	64,0	73,3
TiO_2	0,3	4	4	8	0,03	1,6	0,03
Fe_2O_3	3,1	20	40	60	0,36	4,3	3,7
MnO	2,0	23	23	23	0,21	2,3	0,3
Сумма	100,0	—	—	1309,00	—	99,6	100,6

$1309 : 12 = 109{,}00$

I и II — образцы из Восточной Сибири; III — бразильский образец (Burke a. o., 1969). Пересчет химических анализов приводит к следующим формулам:

I. $(Fe^{III}_{0,36}Mn_{0,21})_{0,57}(Sn_{4,25}Ti_{0,03})_{4,28}(Ta_{0,95}Nb_{0,11})_{1,06}O_{12}$;

II. $(Fe^{III}_{0,48}Mn_{0,28})_{0,76}(Sn_{3,79}Ti_{0,18})_{3,97}(Ta_{0,90}Nb_{0,30})_{1,20}O_{12}$.

Для бразильского старингита Бурке с соавторами (Burke a. o., 1969) приводят подобную же формулу:

III. $(Fe^{III}_{0,47}Mn_{0,04})_{0,51}(Sn_{4,47}Ti_{0,004})_{4,47}(Ta_{0,90}Nb_{0,12})_{1,02}O_{12}$.

ца приведены в таблице. Содержание олова в восточно-сибирских образцах ниже, чем в бразильском, количества же тантала и марганца — более высокое.

На электронном микроанализаторе было также изучено распределение тантала, ниобия и олова (см. рис. 1) в тапиолите, старингите,воджините и распределение тантала и олова в старингите из касситерита (рис. 2).

Результаты исследования показывают, что старингит может формироваться как за счет танталовых минералов, так и в результате воздействия танталоносного раствора на касситерит. Старингит представляет собой один из промежуточных членов ряда касситерит — тапиолит.

Литература

Хвостова В. А., Максимова Н. В. О минералах группы танталит — колумбита.— Мин. сборник Львовск. ун-та, 1969, № 23, вып. 1.

Хвостова В. А., Архангельская В. Н. Находка марганцевой разновидности тапиолита.— Докл. АН СССР, 1970, 194, № 3.

Burke E. A. J., Kieft C., Febius R. O., Adusumilli Maria S. Staringite, a new Sn — Ta mineral from north — eastern Brazil.— Mineral. Mag., 1969, 37, N 288.

Heinrich K. F. J. X-rey absorption uncertainby.— In: «The Electron microprobe». N.-Y.. 1966.

Springer G. Die Berechnung von Korrektiren fur die quantitative Elektronenstrahlmikroanalise.— Fortschr. f. Mineral., 1967, 45, N 1.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО МУЗЕЯ им. А. Е. ФЕРСМАНА

Вып. 23 1974

Ответственный редактор д-р геол.-мин. наук *Г. П. Барсанов*

А. П. ХОМЯКОВ, Е. Г. ПРОЩЕНКО

НАХОДКА СТИЛВЕЛЛИТА В ЩЕЛОЧНЫХ ПЕГМАТИТАХ СЫННЫРСКОГО МАССИВА

Стилвеллит — редкий боросиликат цериевых земель состава $TRBSiO_5$ впервые описан в 1955 году в гранат-диопсидовых скарнах месторождения Мери Кетлин, Австралия (MacAndrew, Scott, 1955). Позднее он был встречен в пегматитах и гидротермальных жилах, связанных с щелочными породами Алайского хребта (Таджикистан), Инаглинского массива (Якутия) (Дусматов и др., 1963) и Лангезундфиорда (Neumann a.o., 1966).

В 1969 г. этот минерал обнаружен авторами в кварц-микроклиновых пегматитах Сыннырского массива (Северное Прибайкалье). Пегматиты генетически связаны с кварцсодержащими пуласкитами. Отдельные участки пегматитовых тел интенсивно альбитизированы. Помимо микроклина, альбита и кварца в составе пегматитов установлен эгирин и акцессорные: сфен, торит, титаномагнетит, эвколит. Характеристика пегматитов и перечисленных минералов приведена в работе С. М. Кравченко и Е. Г. Прощенко (1966).

Стилвеллит встречен в протолочной пробе пегматита [1], где он представлен изометричными зернами и кристаллами размером до 1 *мм* в поперечнике. На некоторых гранях наблюдается штриховка. Цвет стилвеллита бледно-розовый. Спайность отсутствует. Минерал прозрачен, обладает стеклянным (на гранях) и жирным (на изломе) блеском.

Оптически одноосный или слабо двуосный, положительный. Показатели преломления, удельный вес (определен микрометодом В. Ф. Недобой) и параметры элементарной ячейки (монокристальный метод, камера РКОП, аналитик Н. Г. Шумяцкая) соответствуют эталонным (табл. 1).

В отличие от большинства находок, сыннырский стилвеллит дает четкую дебаеграмму в естественном состоянии. Дифракционная картина полностью совпадает с таковой для эталонных образцов как по межплоскостным расстояниям, так и по интенсивности отражений.

Ограниченное количество материала не позволило произвести полный химический анализ стилвеллита. Методом прямого количественного спектрального анализа в нем расшифрован состав TR и определено содержание тория (0,52 вес.% ThO_2). Небольшое количество тория (от 0,06 до 1,80% ThO_2), изоморфно замещающего редкие земли, отмечалось ранее в составе австралийского, таджикского и якутского стилвеллита. В составе редких земель минерала резко преобладают элементы цериевой группы (табл. 2).

По условиям нахождения (приуроченность к кварцсодержащим разностям щелочных пород) сыннырский стилвеллит напоминает находки

[1] Эта проба была использована для выделения мономинеральной фракции акцессорного эвколита, описанного С. М. Кравченко и Е. Г. Прощенко (1966).

Таблица 1

Удельный вес, показатели преломления и параметры элементарной ячейки стилвеллита

Местонахождение	Удельный вес	n_e	n_o	a_0, Å	c_0, Å
Сынныр	4,7	1,80	1,78	6,83	6,71
Австралия (MacAndrew, Scott, 1955)	4,58	1,78	1,76	6,85	6,64
Таджикистан (Дусматов и др., 1963: Воронков, Пятенко, 1967)	4,60	1,787	1,778	6,85	6,70
Якутия (Дусматов и др., 1963)	4,7	1,787	1,778	—	—
Лангезундфиорд (Neumann a. o., 1966)	4,612	1,782	1,765	—	—

Таблица 2

Состав редких земель стилвеллита (в % от суммы TR + Y)

Местонахождение	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Er	Yb	Y
Сынныр	38,4	48,3	3,8	8,6	0,7	0,1	—	—	—	0,01	0,22
Австралия	28	55	4,8	8,3	0,2	—	0,1	0,1	1,2	0,1	(2)
Таджикистан	31,2	52,3	3,6	11,6	0,8	0,1	0,3	0,1	—	—	—
Якутия	24,6	51,2	4,4	16,6	2,1	0,4	0,6	0,1	—	—	—

Примечание: Для сыннарского минерала данные количественного спектрального анализа, лаборатория ИМГРЭ; для австралийского, таджикского и якутского — данные рентгеноспектрального анализа, лаборатория ИМГРЭ (таджикский и якутский материал получен из коллекции А. Ф. Ефимова).

этого минерала в других районах. Вероятно, стилвеллит пользуется распространением во многих щелочных массивах с борной минерализацией. Он может быть встречен, в частности, в расположенном южнее Сынныра массиве Бурпала, где к настоящему времени описаны боросиликат редких земель меланоцерит (Портнов и др., 1969) и борат бериллия гамбергит (Семенов, Быкова, 1965).

Литература

Воронков А. А., Пятенко Ю. А. Рентгенографическое исследование атомной структуры стилвеллита CeBo [SiO_4].— Кристаллография, 1967, **12**, № 2.

Дусматов В. Д., Ефимов А. Ф., Семенов Е. И. Первые находки стилвеллита в СССР.— Докл. АН СССР, 1963, **153**, № 4.

Кравченко С. М., Прощенко Е. Г. Акцессорный эвколит из пегматитов Сыннырского массива (Северное Прибайкалье).— Мин. сборник Львовск. ун-та, 1966, № 20, вып. 2.

Портнов А. М., Сидоренко Г. А., Дубинчук В. Т., Кузнецова Н. Н., Зиборова Т. А. Меланоцерит из Северного Прибайкалья.— Докл. АН СССР, 1969, **185**, № 4.

Семенов Е. И., Быкова А. В. Борат бериллия — гамбергит — в щелочных пегматитах Прибайкалья.— Докл. АН СССР, 1965, **161**, № 6.

MacAndrew J., Scott T. R. Stillwellite, a new rare-earth mineral from Queensland.— Nature, 1955, **176**, N 4480.

Neumann H., Bergstol S., Nilssen B. Stillwellite in the Langesundfiord nepheline syenite pegmatite dykes.— Norsk Geol. Tidsskr., 1966, **46**, N 3.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО МУЗЕЯ им. А. Е. ФЕРСМАНА

Вып. 23 1974

Ответственный редактор д-р геол.-мин. наук *Г. П. Барсанов*

М. Е. ЯКОВЛЕВА

ТЕХНИЧЕСКИЕ ЯШМЫ ЮЖНОГО УРАЛА

Яшмы Южного Урала, используемые в технических целях, добываются на месторождениях Калканском и Казахчикканском. Минералогический состав их первоначально изучался на единичных образцах из коллекции Минералогического музея им. А. Е. Ферсмана АН СССР (Яковлева, Путалова, 1971), затем был собран полевой материал, результаты исследования которого излагаются ниже.

КАЛКАНСКАЯ ЯШМА

Месторождение серой калканской яшмы расположено вблизи южного берега оз. Калкан, рядом с высоковольтной линией на горе Сабинде. Вмещающими породами являются сильно рассланцованные змеевики. Естественные выходы представлены крупными глыбами, а искусственные — каменоломнями, одна из которых имеет более 6 *м* глубины.

Калканская яшма, вскрытая каменоломнями, представлена слоистым туфом. Простирание слоистости меридиональное, падение на запад под углом 80°. Порода темно-серого цвета, плотная, афанитовая до мелкозернистой. Иногда среди туфов встречаются участки, содержащие скопления угловатых более светлоокрашенных обломков размером до 1,5 *см*. Туфы содержат тончайшие полевошпатовые прожилки, с мелкими зернышками пирита.

Под микроскопом хорошо выражено обломочное строение (рисунок). Преобладающий размер обломков от 0,05 до 0,8 *мм*. Они представлены альбитом, пироксеном, светлыми тонкораскристаллизованными обломками пород, сложенными параллельно ориентированными лейстами альбита, и обломками буроватого цвета очень тонкоагрегатного сложения, вероятно раскристаллизованного стекла. Из минералов различимы также хлорит, эпидот, пренит, актинолит в различных количественных соотношениях.

На пяти дифрактограммах туфов наиболее четко проявлены пики альбита, на трех из них также четко отражены пики адуляра. Пики пироксена и актинолита проявляются менее резко и совсем слабо отражены пики хлорита и пренита. Кварц не обнаружен ни на одной дифрактограмме. Таким образом, подтверждено ранее сделанное заключение о том, что калканская яшма представляет собой туф, подвергшийся альбитизации, адуляризации, хлоритизации, актинолитизации, пренитизации и эпидотизации (Яковлева, Путалова, 1971).

Химический анализ туфа, приведенный в таблице, свидетельствует о принадлежности его магме среднего состава, что также подтверждается

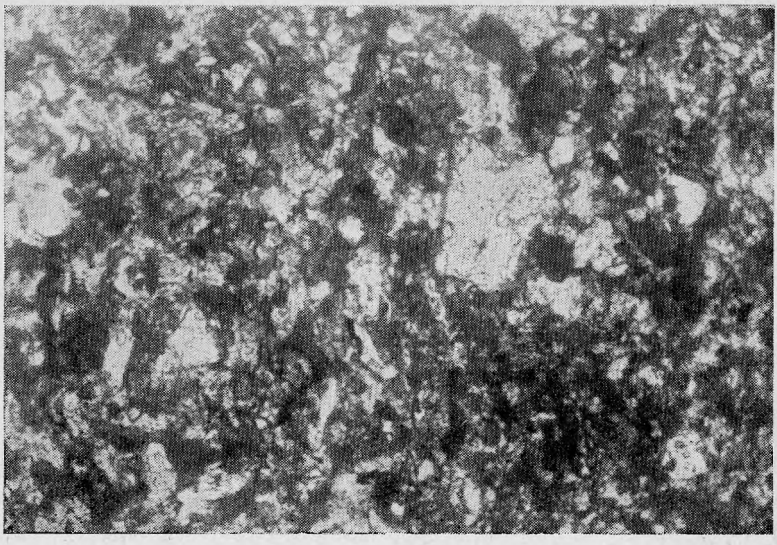


Рис. 1. Структура Калканского темно-серого туфа, увел. 90, без анализатора

сохранившимися обломками авгита. Наложенные вторичные процессы не позволяют точнее определить их первоначальный химический состав.

Спектральным анализом установлены десятые доли Р в обоих анализах и Ва в обр. 35448.

По химическому составу, по Дели, обр. 35448 близок к группе щелочноземельного трахита, а обр. М 30053 попадает в группу риолита, но пересыщен глиноземом.

Пересчет химического анализа обр. 35448 на минеральный состав показал, что две трети породы составляют полевые шпаты (29,3% альбита и 37,3% адуляра) и третью часть — актинолит, хлорит, пренит и авгит. Как свидетельствуют дополнительные анализы на содержание щело-

Химические анализы технических яшм, вес. %

Компоненты	1	2	3
SiO_2	59.16	68,46	73,39
TiO_2	0,40	0,20	0,33
Al_2O_3	18,74	17,17	14,43
Fe_2O_3	Не обн.	Не обн.	2,96
FeO	4,19	1,56	Не обн.
MnO	0,09	0,16	0,05
MgO	2,38	0,32	0,76
CaO	4,00	2,66	1,45
Na_2O	3,48	4,14	2,53
K_2O	6,27	4,71	3,46
П.п.п.	1,36	0,56	0,86
Сумма	100,07	99,94	100,22

Аналитик Г. А. Осолодкина.

1 — Калканская темно-серая, обр. 35448. В других образцах того же цвета содержание Na_2O равняется 3,63; 7,01; 4,54; K_2O 5,74; 1,17; 3,41; 2 — Калканская светло-серая, обр. М30053. В других образцах того же цвета содержание Na_2O равняется 5,45; 4,65; 4,14; K_2O 5,11; 2,31; 4,81; 3 — Казахчикканская темно-зеленовато-серая, обр. М30048.

чей, количество полевых шпатов в туфах колеблется от 58 до 68%, при этом альбита от 31 до 59%, а адуляра от 7 до 34%.

Среди глыб яшмы, образующей естественные выходы, встречаются как описанные выше темно-серые породы, так и отличающиеся от них цветом и составом. Последние значительно более плотные, сливные афанитовые породы, окрашенные в светло-серые и серые цвета, однотонные, мелкопятнистые и полосчатые. В мелкопятнистых разновидностях присутствуют округлые обособления до 1 *мм* в диаметре более светлой окраски, чем содержащая их порода, представляющие собой, в основном, скопления эпидота и пренита. В полосчатых разностях присутствуют значительно более темноокрашенные полосочки шириной от волосовидных до 2 *мм*, четко выделяющиеся на более светлом фоне; в их составе преобладает пренит. Последний так же иногда слагает неправильные участки размером до 6 *см* по длинной оси. В минералогическом составе данной группы участвуют: полевые шпаты, кварц, диопсид, пренит, актинолит, бемит, эпидот. Под микроскопом породы очень тонкозернистые. Диагностика минералов чрезвычайно трудна. В одних образцах различима обломочная структура (обр. М 30054) при величине обломков от тысячных до сотых долей миллиметра, и только в подчиненных прослойках до 0,3 *мм*. Представлены обломки преимущественно альбитом, редко кварцем и очень редко пироксеном. Породы, следовательно, принадлежат туфам; в других — обломки совершенно не распознаются, и порода может быть принята за девитрифицированное стекло (обр. М30053); в третьих — структура аналогична эффузиву с микровкрапленниками альбита и кварца и тонкораскристаллизованной основной массой (обр. М30052); порода может быть отнесена к кварцевому альбитофиру. В четвертых же образцах основной составной частью является кварц с незначительной примесью альбита и хлорита и порода представляет собой полностью окварцованную разность (обр. 35446).

Химический анализ образца (М30053) приведен в таблице. Это мелкопятнистая, причем пятна более светлые, чем основная масса, порода принадлежит закристаллизованному стеклу.

Пересчет химического анализа на минеральный показал, что в составе породы присутствует 63% полевых шпатов, из них 35% альбита и 28% калиевого полевого шпата. На дифрактограмме хорошо проявлены пики полевых шпатов и кварца. Под микроскопом четко распознаются равномерно рассеянные иголочки актинолита, зерна эпидота и пренита, выполняющие округлые обособления. При обработке порошка породы спиртовым раствором ализарина получено характерное розовое окрашивание. Это свидетельствует о присутствии гидрата глинозема, вероятно, в виде бемита, что согласуется с наличием на дифрактограмме слабо выраженных пиков около 6,2 и 2,36 Å, близких к бемиту, а также с избытком глинозема в химическом анализе породы. Однако не все разности яшмы, объединенные в данной группе, дают окрашивание.

Таким образом, описываемая группа серых и светло-серых пород в отличие от темно-серых туфов является неоднородной и более метаморфизованной, причем окварцевание в ней имеет место, и в отдельных редких случаях кварц полностью замещает породу.

Технической яшмой и яшмой, применяемой как поделочный камень, является темно-серый туф, в котором отсутствует свободная SiO_2, группа же серых и светло-серых пород, в различной степени окварцованная, обладает большой трещиноватостью и, вероятно, по этой причине применения не имеет.

В заключение необходимо отметить, что существующее мнение о том, что калканская яшма является окремнелым порфиритовым туфом (Ферсман, 1922, 1954) не совсем точно. Это действительно порфиритовый туф, но подвергшийся, в основном, альбитизации, адуляризации, хлоритизации и актинолитизации. Кварц в нем отсутствует. В силу этого из него

нельзя изготавливать химические ступки, а также нельзя применять в технических целях в тех случаях, когда щелочи или глинозем являются нежелательными.

КАЗАХЧИККАНСКАЯ ЯШМА

Месторождение казахчикканской яшмы расположено в 17 *км* к северо-востоку от г. Орска и в 4 *км* к север-северо-востоку от ж.-д. ст. Круторожино, Оренбургской железной дороги. Оно находится на пологом восточном склоне горы Казах-Чиккан — восточном отроге Губерлинских гор.

По данным Б. М. Соколова 1968 г., пласт технической яшмы является маркирующим и относится к бугулыгырскому горизонту (D_2). Он подстилается сильно трещиноватой грязновато-зеленой породой с тонкими пропластками глины, с небольшой примесью песчаного материала. Кровлей является сильно выветрелая яшма. Пласт технической яшмы смят в антиклинальную складку с опущенной по двум субмеридиональным сбросам шарнирной частью. Ось складки вытянута в субмеридиональном направлении. Мощность пласта не менее 6,4 *м*.

Техническая яшма — это макроскопически однотонная темная зеленовато-серая афанитовая порода. Под микроскопом в ее составе различимы альбит, пренит, хлорит, пумпеллиит, карбонат, гематит. Преобладающий размер зерен около 4—8 *мк*, а максимальный до 0,03—0,06 *мм*. Очень редко встречаются идиоморфные выделения альбита, размером до 0,13—0,2 *мм*. На дифрактограмме четко проявлены пики кварца, который микроскопически не обнаруживается и, вероятно, представлен халцедоном, а также пики полевых шпатов. Порошок хорошо окрашивается спиртовым раствором ализарина, что свидетельствует о присутствии гидратов глинозема. Порода сечется альбитовыми прожилками шириной не более 0,03—0,05 *мм*.

Химический анализ яшмы, приведенный в таблице (М30048), свидетельствует о том, что порода тяготеет к группе дацита, но пересыщена глиноземом. Очень приближенный пересчет анализа на минеральный состав дал следующие цифры (вес. %); 43,0 халцедона, 21,0 альбита, 20,5 калиевого полевого шпата, 5,0 пренита, 3,0 хлорита, 5,5 бемита, 2,0 гематита.

Из изложенного следует, что казахчикканская техническая яшма представляет собой подвергшееся кристаллизации стекло, в котором редкие микропорфировые выделения альбита представляют собой реликты первичных минералов.

На месторождении иногда встречаются куски яшмы темно-зеленого цвета с более светлыми пятнышками (обр. М 30047) округлых и близких к ним очертаний размером 1—3 *мм*, составляющих около 30% породы. Под микроскопом в составе пятен присутствуют те же минералы, что и в основной массе, но количество цветных — пренита, пумпеллита и хлорита — в них меньше, чем в окружающей массе. Очертания светлых пятен под микроскопом четкие, но не резкие. Структуру описываемой разности можно сравнить со структурой снежных хлопьев в высоко стекловатых породах пепловых потоков (Anderson, 1969), где она рассматривается как результат первичной девитрификации кислого стекла, вероятно, в условиях повышенной концентрации летучих. Lofgren (1970) экспериментально исследовал условия девитрификации риолитового стекла и установил, что текстура снежных хлопьев может возникнуть при взаимодействии стекла со щелочными растворами при давлении 0,5 — 4 *кб* и при температуре 240 — 700° С, при этом изменения в текстуре протекают очень постепенно и не могут быть связаны с более точными температурами и давлениями.

Если структуру пятнистой яшмы можно отождествить со структурой снежных хлопьев, то образование самых светлых пятен надо отнести к бо-

лее раннему периоду девитрификации, а развитие пренита и хлорита — к более позднему.

Данные химического и минерального состава казахчикканской технической яшмы показывают, что высокое содержание в ней щелочей, входящих в состав полевых шпатов, делает ее, как и яшму калканскую, непригодной для изготовления химических ступок, а также для работы в условиях, когда щелочи нежелательны.

Литература

Ферсман А. Е. Драгоценные и цветные камни, т. I. Пг, 1922.
Ферсман А. Е. Очерки по истории камня, т. I. М., Изд-во АН СССР, 1954.
Яковлева М. Е., Путалова Л. С. О минералогическом составе некоторых яшм и о причинах их окраски.— Труды Минер. музея АН СССР, 1971, вып. 20.
Anderson J. E. Development of snowflake texture in a welded tuff, Davis Mountains, Taxas.— Bull. Geol. Soc. Amer. 1969, 80, N 10.
Lofgren G. Experimental devitrification of rhyolite glass.— Bull. geol. Soc. Amer., 1970, 81, N 2.

СОДЕРЖАНИЕ

Барсанов Г. П.
К 90-летию со дня рождения академика А. Е. Ферсмана 3

Владыкин Н. В., Дорфман М. Д., Коваленко В. И.
Минералогия, геохимия и генезис редкометальных топаз-лепидолит-альбитовых пегматитов Монгольской Народной республики 6

Воробьев Ю. К.
Метасоматические шаровидные скопления пирита в гипогенном халькопирите 50

Гинзбург И. В.
Новое в кристаллохимии пироксенов 58

Горжевская С. А., Сидоренко Г. А.
Продукты изменения самарскита 72

Дунин-Барковская Э. А., Арапова Г. А., Вяльсов Л. Н., Лебедева С. И., Бородин Ю. В.
Тетрадимит и условия его образования в Средней Азии 78

Комов И. Л., Мельникова Е. М., Кокарев Г. Н.
Некоторые типоморфные особенности акцессорного монацита из гидротермальных кварцевых жил и измененных пород Памира и Урала 87

Сердюченко Д. П., Жабин А. Г., Молева В. А.
Ильмениты и титаномагнетиты из комплексов ультраосновных, щелочных и карбонатитовых пород 94

Солодова Ю. П., Коток А. Д., Кулаков В. М., Литвин, Л. Т., Подольских Л. Д., Самойлович М. И.
Типоморфные особенности одной из разновидностей кристаллов алмаза . . . 104

Чистякова М. Б.
Минералогия и генетические особенности хрусталеносных пегматитов Кента (Центральный Казахстан) 113

Яковлева М. Е.
О наурузовском месторождении яшмы (Башкирская АССР) 177

Яхонтова Л. К., Сидоренко Г. А.
Минеральный состав охр из зоны окисления арсенидных месторождений . . . 184

Минералогические заметки

Акопян Е. А.
Первые находки ранее известных минералов на территории СССР (1968—1972) 190

Жильцова И. Г., Карпова Л. Н., Сидоренко Г. А., Круглова В. Г.
Об образовании ферримолибдита 195

Иванова Т. Н., Филипенко О. С., Фекличев В. Г.
О минералогии и кристаллографии искусственного α-сподумена и гидденита 200

Капустин Ю. Л., Портнов А. М.
О везувиане из щелочных пород Сибири 205

Коваленко И. В., Лукашев А. Н.
Новые данные о гейландите из базальтов Сибирской платформы 212

Лебедева Р. В.
Синтез и свойства пироксена, кристаллизующегося в системе $CaO—Fe_2O_3—Al_2O_3—SiO_2$ 215

Мороз И. И.
Некоторые особенности танталовой минерализации одного из гранитных массивов Сибири 217

Панов Б. С., Дорфман М. Д., Смольянинова Н. Н.
О нашатыре из Донецкого бассейна 220

Пихтовников В. Т., Семенов Е. И., Чистякова М. Б.
Новая находка скандиевого перрьерита 224

Хвостова В. А., Слесарчук В. С., Лапутина И. П.
Первая находка старингита в Советском Союзе 226

Хомяков А. П., Прощенко Е. Г.
Находка стилвеллита в щелочных пегматитах Сыннырского массива 229

Яковлева М. Е.
Технические яшмы Южного Урала 231

К 90-летию со дня рождения академика А. Е. Ферсмана. Барсанов Г. П.— В кн. «Новые данные о минералах СССР», вып. 23, Изд-во «Наука», 1974.

В 1973 г. исполнилось 90 лет со дня рождения А. Е. Ферсмана, создателя обширной школы советских минералогов-геохимиков, зачинателя множества новых направлений и центров горной и перерабатывающей промышленности.— Это — лучшее свидетельство его таланта и его энергии. За время, прошедшее со дня его смерти наука ушла вперед, но А. Е. Ферсман остается примером отношения к науке, примером ответственности перед наукой и Родиной. Илл. 1.

УДК 553.064 : 546.614 : 549.623.5

Минералогия, геохимия и генезис редкометальных топаз-лепидолит-альбитовых пегматитов Монгольской Народной республики. Владыкин Н. В., Дорфман М. Д., Коваленко В. И. — В кн. «Новые данные о минералах СССР». Вып. 23. Изд-во «Наука», 1974.

В работе рассматриваются минералогические и геохимические особенности нового типа топаз-лепидолит-альбитовых пегматитов. По количеству породообразующих минералов выделяются 5 групп пегматитов. Детально описываются главные минералы пегматитов. В работе приводятся 24 оригинальных химических анализа литиевых слюд из этих пегматитов, 4 анализа берилла, 4 анализа турмалина, 4 анализа топаза и один анализ манганапатита, а также содержания в минералах щелочей и редких элементов. Дается краткая геохимическая характеристика отдельных групп данного типа пегматитов в сравнении со сподуменовыми пегматитами и редкометальными литий-фтористыми гранитами. В конце работы приводится парагенетическая схема минералов пегматитов и делается вывод о генезисе данного типа пегматитов и его близости к литийфтористым гранитам. Табл. 23. Библ. 41 назв. Илл. 14.

УДК 549.324.31; 351.12; 07

Метасоматические шаровидные скопления пирита в гипогенном халькопирите. Воробьев Ю. К.— В кн. «Новые данные о минералах СССР». Вып. 23. Изд-во «Наука», 1974.

Описаны шаровидные скопления пирита в халькопирите из Дарасунского месторождения (Восточное Забайкалье). В процессе экспериментального изучения перехода порядок — беспорядок в халькопирите в синтетических продуктах наблюдались аналогичные пиритовые образования. С большой вероятностью можно считать, что своеобразные природные скопления пирита имеют то же происхождение, что и искусственные, то-есть являются результатом неравновесной сульфуризации высокотемпературного халькопирита. Табл. 1. Библ. 5 назв. Илл. 7.

УДК 549.542. 1/2/3. 548. 33/32

Новое в кристаллохимии пироксенов. Гинзбург И. В.— В кн. «Новые данные о минералах СССР». Вып. 23. Изд-во «Наука», 1974.

Недавно опубликованные данные о кристаллохимической структуре пироксенов показали, что имеются различия внутри их кристаллохимического типа. Межатомные расстояния могут изменяться у каждого катиона. Средние значения межатомных расстояний в пироксеновой структуре возрастает в той же последовательности, как и средние ионные радиусы соответствующих катионов. Сопряженные изменения размером M2, M1, T — полиэдров и конфигурации их цепочек определяют две сингонии, семь пространственных групп симметрии и пределы колебания параметров ячейки этих минералов. Вариации пироксеновой структуры при полиморфизме и при изоморфизме оказались подобными: преобразования морфологии каждого сорта полиэдров и трех их цепочек приводят к изменениям параметров ячейки, пространственных групп симметрии и даже сингонии. Табл. 6. Библ. 10 назв. Илл. 2.

УДК 549.752.223

Продукты изменения самарскита. Горжевская С. А., Сидоренко Г. А.— В кн. «Новые данные о минералах СССР». Вып. 23. Изд-во «Наука», 1974.

Привлечение комплекса методов (химический анализ, оптическое изучение, рентгенография) к исследованию ампангабеита и приазовита показывает, что названные минералы являются продуктами изменения самарскита и различаются некоторыми особенностями состава. Табл. 2. Библ. 7 назв.

УДК 549.31 : 553.065 + 553.064.32'34 (575)

Тетрадимит и условия его образования в Средней Азии. Дунин-Барковская Э. А., Арапова Г. А., Вяльсов Л. Н., Лебедева С. И. Бородин Ю. В.— В кн. «Новые данные о минералах СССР». Вып. 23. Изд-во «Наука», 1974.

Тетрадимит в Средней Азии встречается преимущественно в эндогенных гидротермальных месторождениях W, Mo, Pb и Zn, Cu и Au скарнового, грейзенового и гидротермального генетических типов. В них ведущей является золото-висмут-тетрадимитовая минеральная ассоциация, образующаяся в поздние стадии гидротермального процесса. Максимальные скопления тетрадимит образует в связи с процессами гидротермальной пропилитизации, турмалинизации, калишпатизации и гематитизации эффузивных и интрузивных пород. Здесь продуктивной является ассоциация тетрадимита с сульфидами меди: халькопиритом, айкинитом или блеклой рудой, а их жильных — калишпатом, кварцем, хлоритом. Тетрадимит в этой ассоциации может представлять самостоятельный интерес на висмут и теллур. Приводятся данные по физическим свойствам тетрадимита (спектры отражения, микротвердость), его химическому составу и рентгенометрические характеристики. Тетрадимит рудопроявлений Кошмансай II и Верхняя Куянда отнесен к очень редкой свинец- и селеносодержащей разновидности, ранее не известной в Советском Союзе. Табл. 4. Библ. 20 назв. Илл. 5.

УДК 549.752.143 : 552.3

Некоторые типоморфные особенности акцессорного монацита из гидротермальных кварцевых жил и измененных пород Памира и Урала. Комов И. Л., Мельникова Е. М., Кокарев Г. Н. В кн. «Новые данные о минералах СССР». Вып. 23. Изд-во «Наука», 1974.

Приводятся результаты изучения акцессорного монацита из гидротермальных хрусталеносных кварцевых жил некоторых районов Памира и Урала. Образование монацита связано с гидротермальными растворами, поступавшими из магматического очага и обогащенными редкоземельными компонентами. Изменение формы кристаллов и состава редких земель в монаците разных генераций отражают смену физико-химических условий процесса хрусталеобразования. Наличие этого минерала в кварцевых жилах и измененных породах предлагается считать одним из поисковых признаков на хрусталеносность. Табл. 4. Библ. 4 назв. Илл. 3.

УДК 549.641.23, 731.14

Ильмениты и титаномагнетиты из комплексов ультраосновных, щелочных и карбонатитовых пород. Сердюченко Д. П., Жабин А. Г., Молева В. А.— В кн. «Новые данные о минералах СССР». Вып. 23. Изд-во «Наука», 1974.

В работе систематизированы немногочисленные, имеющиеся в литературе, сведения об ильменитах и титаномагнетитах из ультраосновных — щелочных пород и карбонатитов, последние из которых имеют первичномагматическое или метаосадочное происхождение. Приводятся новые данные (парагенезисы, химические составы, оптический и электронномикроскопический облик, физические свойства) низкотемпературных ильменитов, главным образом из гидротермальножильных образований этого генетического ряда. Анализы пересчитаны на составляющие компоненты, среди которых значительную роль играют пирофанит и гейкилит. Приведена общая стехиометрическая формула однофазового прототитаномагнетита и показан дальнейший процесс и минеральные продукты распада твердого раствора по мере понижения температуры. Табл. 2. Библ. 28 назв. Илл. 4.

УДК 549, 211.

Типоморфные особенности одной из разновидностей кристаллов алмазов. Солодова Ю. П., Коток А. Д., Кулаков В. М., Литвин Л. Т., Подольских Л. Д., Самойлович М. И. В кн. «Новые данные о минералах СССР», Вып. 23. Изд-во «Наука», 1974.

Детально исследованы серые кристаллы алмаза кубического габитуса: внешняя и внутренняя морфология, аномальное двупреломление, люминесценция, оптическое поглощение. При исследовании применялись методы электронной микроскопии, рентгеновской топографии, электронного парамагнитного резонанса и другие. В результате изучения авторы делают некоторые выводы по условиям образования кристаллов данных алмазов. Табл. 1. Библ. 10 назв. Илл. 10.

УДК 549; 550; 553.064

Минералогия и генетические особенности хрусталеносных пегматитов Кента (Центральный Казахстан). Чистякова М. Б.— В кн. «Новые данные о минералах СССР». Вып. 23. Изд-во «Наука», 1974.

Описан вещественный состав месторождения. Приводятся данные о поведении некоторых элементов в процессе минералообразования. На основании различий минерального состава и геологического положения, пегматитовые тела месторождения разделены на две группы: 1) залегающие в спокойной тектонической обстановке и характеризующиеся простым минеральным составом; 2) залегающие в зонах тектонической трещиноватости и отличающиеся богатым минеральным составом, сходным с составом собственно грейзеновых тел месторождения. Делается вывод о наложении гидротермальных растворов, генетически не связанных с процессом пегматитообразования, на пегматиты II группы.
Табл. 24. Библ. 75 назв. Илл. 10.

УДК 549.553.89/234.853

О наурузовском месторождении яшмы (Башкирская АССР). Яковлева М. Е. В кн. «Новые данные о минералах СССР». Вып. 23. Изд-во «Наука», 1974.

Наурозовские яшмы состоят из буровато-красных, зеленых и серых полос, в составе которых главными минералами являются халцедон и кварц. Кроме того в буровато-красных полосах присутствует гематит, а в зеленых — хлорит, пумпеллиит, эпидот, альбит и гранат. Широко развит гидраргиллит. Яшмы переслаиваются хлоритизированными и иногда селадонитизированными туфами. Редко встречаются неполосчатые мясокрасные яшмы с коломорфио-плойчатой текстурой, сложенные кварцем и гематитом и содержащие небольшие светло-розовые обособления, состоящие из кварца, андрадита и гематита. Табл. 2. Библ. 8 назв. Илл. 3.

УДК 549.752/.757.553.0.68.41

Минеральный состав охр из зоны окисления арсенидных месторождений. Яхонтова Л. К., Сидоренко Г. А.— В кн. «Новые данные о минералах СССР». Вып. 23. Изд-во «Наука», 1974.

Лимонитоподобные охры из зоны окисления арсенидных никель-кобальтовых месторождений соответствуют конечному этапу ее формирования. Образуются при окислении шмальтина, саффлорита и леллингита, предварительно замещенных ховахситом. Представлены «структурными» (в виде псевдоморфоз по кристаллам арсенидов) и «неструктурными» (неправильные агрегаты) разностями. «Структурные» охры сложены смольяниновитом. «Неструктурные» охры имеют полиминеральный состав, но их основу (75—85%) составляет или тонкодисперсный смольяниновит или кальцийжелезистый арсенат, близкий по химизму и рентгенографическим данным к арсениосидериту. Смольяниновитовые охры в своем составе концентрируют Co и Ni. Табл. 2. Библ. 13 назв. Илл. 2.

УДК 549.1

Первые находки ранее известных минералов на территории СССР (1968—1972). Акопян Е. А.— В кн. «Новые данные о минералах СССР». Вып. 23. Изд-во «Наука», 1974.

На основе просмотра опубликованных статей приводятся данные для 53 ранее известных минералов, впервые обнаруженных на территории СССР.

УДК 549.761.6 : 553.2 + 549.057

Об образовании ферримолибдита. Жильцова И. Г., Карпова Л. Н., Сидоренко Г. А. Круглова В. Г.— В кн. «Новые данные о минералах СССР». Вып. 23. Изд-во «Наука», 1974.

В результате окисления моурита ($UO_2 + UO_3$)·$3Mo_2O_5$·$6H_2O$ под действием кислых (pH = =2,6) растворов, содержащих ионы трехвалентного железа, образуется ферримолибдит, близкий к природному по физическим, оптическим свойствам, химическому составу и кристаллической структуре. Показано влияние воды на периодичность в кристаллической структуре ферримолибдита. Табл. 2, Библ. 6 назв. Илл. 1.

УДК 550.89 : 549.642.27

О минералогии и кристаллографии искусственного α-сподумена и гидденита. Иванова Т. Н., Филипенко О. С., Фекличев В. Г.— В кн. «Новые данные о минералах СССР». Вып. 23, 1974.

Физические свойства (светопреломление, твердость, удельный вес, параметры элементарной ячейки) искусственного α-сподумена и гидденита почти не отличаются от свойств природного сподумена. Искусственный сподумен и гидденит отличаются от природных сподуменов полным отсутствием воды. Характерной особенностью искусственных сподуменов является псевдоромбический облик кристаллов. У гидденита в сравнении со сподуменом несколько повышены показатели преломления, плотность и твердость, дебаеграммы их одинаковы. Табл. 5. Библ. 6 назв. Илл. 2.

УДК 548.736. 6 : 552. 23 (57)

О везувиане из щелочных пород Сибири. Капустин Ю. Л., Портнов А. М.— В кн. «Новые данные о минералах СССР». Вып. 23. Изд-во «Наука», 1974.

Везувиан — типичный минерал известковых скарнов, обнаружен в ряде массивов нефелиновых сиенитов Тувы и Прибайкалья, обогащенных Са. Везувиан образуется на магматической, пегматитовой и гидротермальной стадиях; он в различных генетических комплексах различается свойствами и составом, в чем и отражается геохимическая специфика процесса, и может служить геохимическим индикатором. Табл. 2. Библ. 16 назв. Илл. 2.

УДК 549.674.1

Новые данные о гейландите из базальтов Сибирской платформы. Коваленко И. В., Лукашев А. Н.— В кн. «Новые данные о минералах СССР». Вып. 23. Изд-во «Наука», 1974.

При исследовании гейландитов установлены новые оптические свойства: аномальные цвета интерференции и зональное строение кристаллов (полисинтетические двойники). Содержание кальция в центральных зонах более высокое. Табл. 1. Библ. 5 назв. Илл. 2.

УДК. 549.642 2/4

Синтез и свойства пироксена, кристаллизующегося в системе $CaO—Fe_2O_3 — Al_2O_3 — SiO_2$. Лебедева Р. В.— В кн. «Новые данные о минералах СССР». Вып. 23. Изд-во «Наука», 1974.

При работе в системе $CaO — Fe_2O_3 — Al_2O_3 — SiO_2$ получен железистый пироксен, темно-зеленый длиннопризматический, в шлифе окрашеный в зеленый цвет; плеохроизм ясный *Np* — темно-зеленый, *Ng* светлый. зелено-желтый; с : *Np* —24°; —2V = 55 ± 2°; дисперсия двупреломления резко выражена; окраска двупреломления аномальная от индиго-синей до грязно-желтой. Дебаеграмма близка к дебаеграмме авгита. Отношение $Fe^{'}/Fe^{''} = 1,3$. Образуется в сочетании с бесцветным стеклом или анортитом. Магнетит отсутствует. Табл. 1. Библ. 1 назв. Илл. 1.

УДК 549.22

Некоторые особенности танталовой минерализации одного из гранитных массивов Сибири. Мороз И. И.— В кн. «Новые данные о минералах СССР». Вып. 23. Изд-во «Наука», 1974.

С помощью комплексов физических методов исследования установлены некоторые особенности внутреннего строения минералов группы колумбита-танталита. Табл. 1. Библ. 7 назв. Илл. 2.

УДК 549.451.4

О нашатыре из Донецкого бассейна. Панов Б. С., Дорфман М. Д., Смольянинова Н. Н.— В кн. «Новые данные о минералах СССР». Вып. 23. Изд-во «Наука», 1974.

Сообщаются данные о морфологии, ИК-спектрах, химическом составе и генезисе новой находки нашатыря и угольных терриконах Донецкого бассейна. Табл. 1. Библ. 4 назв. Илл. 3.

УДК. 549

Новая находка скандиевого перрьерита. Пихтовников В. Т., Семенов Е. И., Чистякова М. Б.— В кн. «Новые данные о минералах СССР». Вып. 23. Изд-во «Наука», 1974.

Sc-перрьерит обнаружен в хрусталеносных пегматитах Кента (Центральный Казахстан). Ассоциирует с кварцем, эпидотом, альбитом, флюоритом, ильменитом. Образуется в виде уплощенных кристаллов и выделений неправильной формы. Химический состав близок с Sc-перрьериту из Акжайляу; удельный вес 4,06, рентгеноаморфен. Приводятся межплоскостные расстояния прокаленного образца. Табл. 2. Библ. 3 назв.

УДК 549.752.32

Первая находка старингита в Советском Союзе. Хвостова В. А. Слесарчук В. С., Лапутина И. П.— В кн. «Новые данные о минералах СССР». Вып. 23. Изд-во «Наука», 1974.

Открытый в 1969 г. в Бразилии старингит из группы танталита — колумбита обнаружен среди минералов пегматитовых жил Восточной Сибири. Найден он в ассоциации с тапиолитом и воджинитом, иногда с касситеритом. Образует микроскопические включения. Химический анализ, выполненный на рентгеновском микроанализаторе, позволил рассчитать формулу: $(Fe_{0,36}Mn_{0.21})_{0,57}(Sn_{4,25}Ti_{0.03})_{4,28}(Ta_{0.95}Nb_{0,11})_{1.06}O_{12}$, которая близка вычисленной для бразильского образца.

Старингит представляет собой один из промежуточных членов ряда касситерит — тапиолит. Табл. 1. Библ. 5 назв. Илл 2.

УДК 549.6 (571.54)

Находка стилвеллита в щелочных пегматитах Сыннырского массива, Хомяков А. П., Прощенко Е. Г.— В кн. «Новые данные о минералах СССР». Вып. 23. Изд-во «Наука», 1974.

Стилвеллит является акцессорным минералом альбитизированных кварцмикроклиновых пегматитов, в которых он встречается совместно с эвколитом. Плотность 4,7, одноосный или слабо двуосный, положительный; $n_0 = 1,78$; $n_e = 1,80$. Параметры элементарной ячейки: $a = 6,83$ Å, $c = 6,71$ Å. Содержит 0,52% ThO_2. Состав TR: $La_{38.4}Ce_{48.3}Pr_{3,8}Nd_{8,6}$, $Sm_{0,7}Eu_{0,1}$ · $Yb_{0.01}Y_{0.22}$. Табл. 2. Библ. 7 назв.

УДК 549.553.89/234.253

Технические яшмы Южного Урала. Яковлева М. Е.— В кн. «Новые данные о минералах СССР». Вып. 23. Изд-во «Наука», 1974.

Калканская яшма — темно-серый туф порфирита, подвергшийся альбитизации, адуляризации, хлоритизации и эпидотизации. Казахчикканская яшма — девитрифицированное стекло кислого состава. Яшмы обогащены щелочами и глиноземом, в силу чего не могут быть применены для изготовления химических ступок. Табл. 1. Библ. 5 назв. Илл. 1.

Новые данные о минералах СССР
Вып. 23

Утверждено к печати
Минералогическим музеем им. А. Е. Ферсмана

Редактор **К. М. Феодотьев**
Редактор издательства **Т. Б. Гришина**
Технический редактор Л. И. Куприянова

Сдано в набор 13/XI-1973 г. Подписано к печати 20/III-1974 г. Формат 70×108¹/₁₆. Усл. печ. л. 21 Уч.-изд. л. 20,7. Тираж 1000 экз. Тип. зак. 3196. Бумага типографская № 2. Т-01785. Цена 2 р. 07 к.

Издательство «Наука», 103717 ГСП, Москва, К-62, Подсосенский пер., 21

2-я тип. издательства «Наука», 121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

ОПЕЧАТКИ И ИСПРАВЛЕНИЯ

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
10	11 сн.	причем у розового	причем у белого лепидолита содержание лития и фтора несколько ниже, чем у розового
60	6 сн.	Чермакит (искусственный)	«Молекула чермака»
76	11 св.	U	U_3O_8
136	26 св.	табл. 11	табл. 10
153	27 сн.	что	и
183	4 сн.	Учаменского	Учалинского
185	13 св.	$[As_4]_4 + O.11H_2O$	$[AsO_4]_4O.11H_2O$