

14. U e - l s n e r O. Über ein vorkommen von coffinit im sächsischen Erzgebirge und methoden zu seiner erkennung // Geologie. 1961. Bd.10. N. 7. S. 818-823.
15. Барсуков В.Л. Кварцево-кальцит-настурановые жилы Рудных гор и место в них коффинита (опыт онтогенетического анализа) // Вопросы прикладной радиогеологии. М.: Атомиздат, 1967. С. 150-194.
16. Д у б а к и н а Л.С., С т р е л к и н а Е.М. К минералогии кварцево-карбонатно-айкинито-настурановой ассоциации Рудных гор//Минералы и парагенезисы минералов рудных месторождений. Л.: Наука, 1973. С. 55-61.
17. М и х е е в В.И. Рентгенометрический определитель минералов. М.: Госгеолтехиздат, 1957. 867 с.
18. B e r g r y L.G., T h o m p s o n R.M. X-ray data for ore mineral; the Peacock atlas // Geol. Soc. Amer. Mem. 1962. Vol. 85. 281 p.
19. Ч в и л е в а Т.Н., Б е з с м е р т н а я М.С., С п и р и д о н о в Э.М. и др. Справочник-определитель рудных минералов в отраженном свете. М.: Недра, 1988. 504 с.

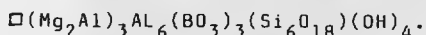
УДК 549.612

П.В.Осипов, В.Н.Столповская

ЩЕЛОЧНОДЕФЕКТНЫЙ ХРОМ-АЛЮМИНИЕВЫЙ ДРАВИТ - НОВАЯ РАЗНОВИДНОСТЬ ТУРМАЛИНА ИЗ МАССИВА САРЫКУЛБОЛДЫ

В турмалинах из ультраосновных массивов распространенной изоморфной примесь является хром [4,10,13 и др.], но лишь в отдельных случаях он входит в структуру минерала в значительном количестве [II]. Описана разновидность с аномально высоким содержанием оксида хрома (31,6 мас.%), найденная в слюдистых метасоматитах [8]. Показано, что хром может замещать любой из катионов в Y - и Z - позициях, следовательно, хромсодержащие разности возможны практически среди всех типов в группе турмалинов [I,3,8,II].

Найденный и изученный нами турмалин является неизвестной хромсодержащей разновидностью. Минерал щелочнодефектный, богатый хромом и алюминием, по кристаллохимическим свойствам близкий к синтезированным бесщелочным алюминиевым дравитам [14, 15], состав которых может быть в общем представлен формулой



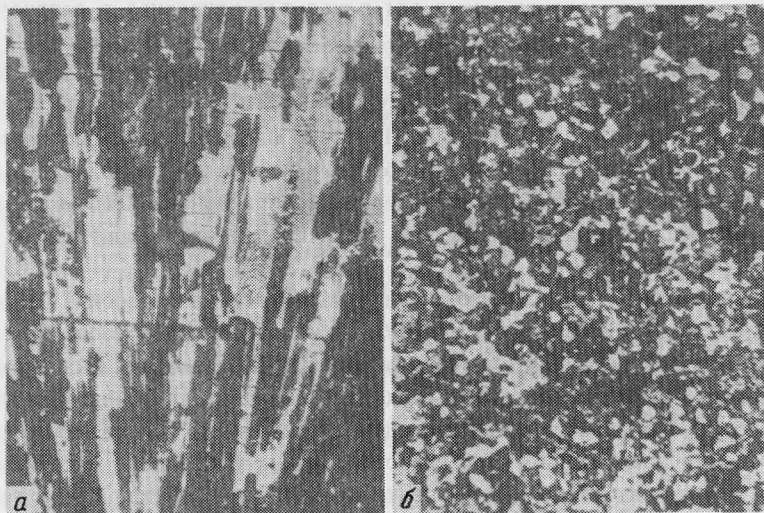
Появление турмалина в ордовикском дунит-гарцбургитовом массиве Сарыкулболды (Центральный Казахстан) связано с длительной историей преобразования его пород. На ранних этапах автometасоматического замещения ультрамафиты были локально серпентинизированы. Наиболее глубокие их изменения вызвало внедрение гранитной интрузии карбонового возраста, полукольцом опоясывающей массив. Преимущественно углекислый состав эволюционирующих гидротермальных растворов, отделившихся от гранитоидов, обусловил площадную серпентинизацию гипербазитов, по которым впоследствии при воздействии вторичных процессов формировались породы качественно нового и отличающегося от первичного состава. В основании колонки метасоматитов распространены магнезиально-карбонатные породы, выше - тальк-лимонитовые и венчают разрез кремнисто-лимонитовые разности. Наиболее значительные изменения ультрабазиты претерпели в зонах долгоживущих нарушений северо-западного простирания, где на различных стадиях гидротермального метаморфизма образовались метасоматиты существенно хлоритового состава с шерлом-дравитом, кварцевые жилы с зеленым турмалином, жилы преимущественно магнетитового состава, происходило дробление пород, их оталькование и образование талькитов. Минералого-петрографи-

ческая характеристика пород и структурно-геологические особенности интрузива подробно рассмотрены в специальных работах [5, 6 и др.].

Кварцевые жилы с турмалином встречаются в южной части массива и представлены чаще всего глыбовыми развалами. Располагаются они в осевой части разлома, где прослеживаются по простиранию на расстояние до 100 м. Мощность тел не превышает 0,2-0,3 м. Кварц - основной минерал жил, серого цвета; его ксеноморфные зерна интенсивно катаклазированы, что подчеркивается их мозаично-облачным и волнистым погасанием в шлифах в поляризованном свете. На участках дробления кварц цементируется халцедоном и тальком.

В качестве акцессорного минерала в жилах присутствует магнетит, часто образующий скопления зернистых агрегатов.

Турмалин является вторым по распространенности минералом в кварцевых жилах. Его игольчатые кристаллы 6-8 мм длиной и 0,05-0,25 мм в поперечном сечении образуют радиально-лучистые розетковидные срастания. Окраска минерала яркая, травяно-зеленого цвета. Подобно кварцу, турмалин катаклазирован, в шлифах видно, что его кристаллы изогнуты и трещиноваты, трещины "залечены" пластинчато-чешуйчатыми агрегатами талька или волокнистым халцедоном. Более значительные изменения турмалина выявлены в аншлифах, где в отраженном свете хорошо видно (рис. 1, а, б), что его кристаллы интенсивно корродированы, от них сохраняется каркас причудливых форм (см. рис. 1, б) с заполнением пустот растворения тальком.



Р и с. 1. Щелочно-дефектный хром-алюминиевый дравит в параллельном (а) и перпендикулярном (б) удлинению кристаллов сечении

Корродированные зерна турмалина (светло-серое), растворенное пространство которых заполнено тальком (черное). Аншлиф, николи II, увел. 240

Твердость минерала измерялась на приборе ПМТ-3 в двух сечениях: перпендикулярном удлинению кристалла и параллельном ему при нагрузке 50 г и в течение 10 с. Вычисленные средние значения из 10 замеров составили в первом сечении 1134,5 кгс/мм², во втором - 1328,8 кгс/мм².

Оптически минерал одноосный, отрицательный, показатели преломления, измеренные в иммерсии, $n_o = 1,634$, $n_e = 1,610$; слабо плеохроирует $n_o > n_e$: n_o - бледно-зеленый, n_e - бледно-желтый.

Химический состав турмалина изучен микронзондовым анализом (ИГиГ СО АН СССР, аналитик Л.Н.Поспелова) в 10 точках. В качестве эталонов на основные компоненты использовались диопсид, альбит, ортоклаз и гранаты разного состава. Этим же методом выполнен анализ на Ni, Co, Zn и V, показавший их отсутствие в минерале. О слабой насыщенности турмалина элементами-примесями свидетельствуют результаты полуколичественного спектрального анализа, которым обнаружены в небольшом количестве Mn ($1 \cdot 10^{-2}\%$), Ti ($4 \cdot 10^{-2}\%$), Zr ($5 \cdot 10^{-3}\%$) и Sc ($3 \cdot 10^{-3}\%$).

Данные микрорентгено-спектрального анализа представлены в табл. I, из которой следует, что хром и прочие катионы распределены по кристаллу относительно равномерно. Пересчет результатов анализа (по среднему значению) проведен на 15 катионов, в итоге кристаллохимическая формула турмалина имеет следующий вид: $(Na_{0,24}Ca_{0,01})_{0,25}(Mg_{1,72}Al_{0,79}Cr_{0,48}Fe_{0,01}^{2+})_{3,00}Al_{6,00}B_{3,00}(Si_{5,87}Al_{0,13})_{6,00}O_{27,00}(O_{0,64}OH_{3,36})_{4,00}$. Она соответствует щелочнодефектному дравиту, в котором магний более чем на треть замещен трехвалентными алюминием и хромом, а компенсация зарядов осуществляется главным образом по схеме $Na + Mg^{2+} \leftarrow \square + (Al^{3+} + Cr^{3+})$, т.е. по щелочнодефектному типу.

Структурные особенности турмалина изучались методами рентгенографии и ИК-спектроскопии. Рентгенограмма (табл. 2) получена на приборе ДРОН-3 с использованием CuK_{α} -излучения и графитового монохроматора. Параметры элементарной ячейки, рассчитанные по рефлексам 051 и 122 с использованием NaCl в качестве внутреннего стандарта, имеют значения: $a_0 = 15,89$ и $c_0 = 7,13$ Å. Их низкие величины объясняются присутствием в Y-октаэдрах значительного количества алюминия, элемента с малым размером ионного радиуса.

Т а б л и ц а I

Состав (в %) турмалина по данным микронзондового анализа

№ п/п	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
1	35,53	0,02	35,35	4,07	0,06	0,03	7,13	0,02	0,88	Не обн.
2	35,54	0,03	36,07	3,33	0,07	0,03	7,23	0,03	0,82	"
3	35,81	0,02	35,69	3,96	0,05	0,02	6,86	0,02	0,72	"
4	35,75	0,02	36,24	3,56	0,04	0,03	7,02	0,02	0,76	"
5	36,10	0,03	36,49	2,43	0,04	0,01	7,39	0,01	0,58	"
6	35,94	0,02	35,27	4,15	0,13	0,03	7,16	0,04	0,85	"
7	35,93	0,02	35,33	4,08	0,10	0,02	7,06	0,03	0,66	"
8	36,09	0,02	35,86	4,08	0,03	0,02	6,92	0,02	0,82	"
9	36,08	0,03	36,21	3,50	0,08	0,03	6,84	0,02	0,81	"
10	35,93	0,02	35,75	3,83	0,07	0,02	6,91	0,02	0,86	0,01
Среднее	35,82	0,02	35,83	3,70	0,07	0,03	7,05	0,02	0,78	-

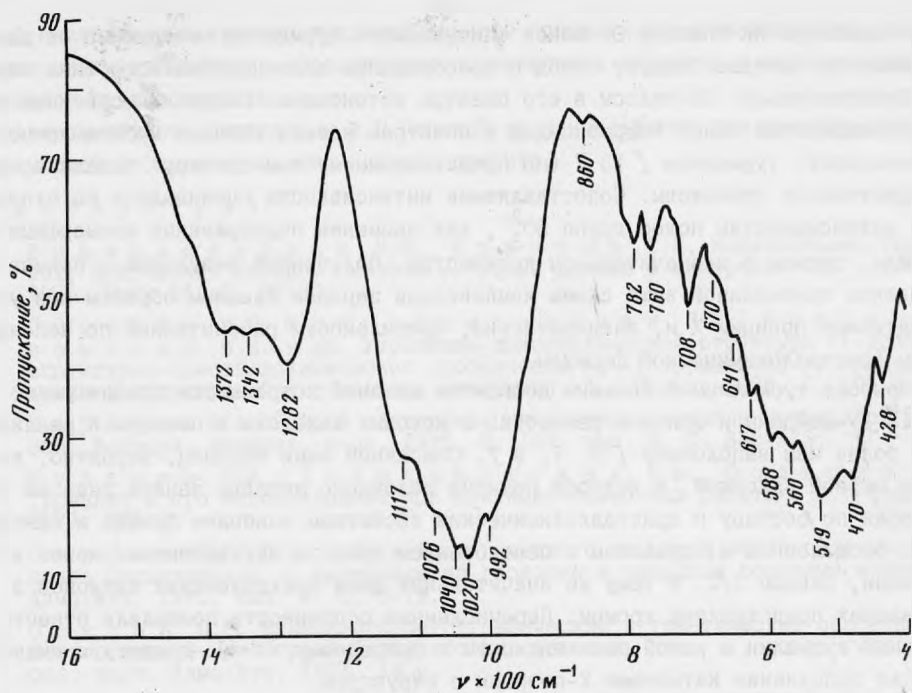
Порошковые дифракционные данные щелочнодефектного хром-алюминиевого дравита

$d, \text{Å}$	I/I_0	$d, \text{Å}$	I/I_0	$d, \text{Å}$	I/I_0
7,98	6	2,485	1	1,914	6
6,36	6	2,473	1	1,899	2
4,98	4	2,385	2	1,869	2
4,60	10	2,368	3	1,847	3
4,22	11	2,341	7	1,820	<1
3,98	100	2,298	1	1,773	1
3,46	9	2,184	2	1,737	1
3,38	4	2,161	4	1,685	1
3,12	14	2,131		1,654	3
3,01	8	2,117	2	1,639	5
2,950	9	2,107	1	1,591	10
2,894	1	2,036	7	1,583	1
2,638	<1	2,018	3		
2,573	29	1,991	2		

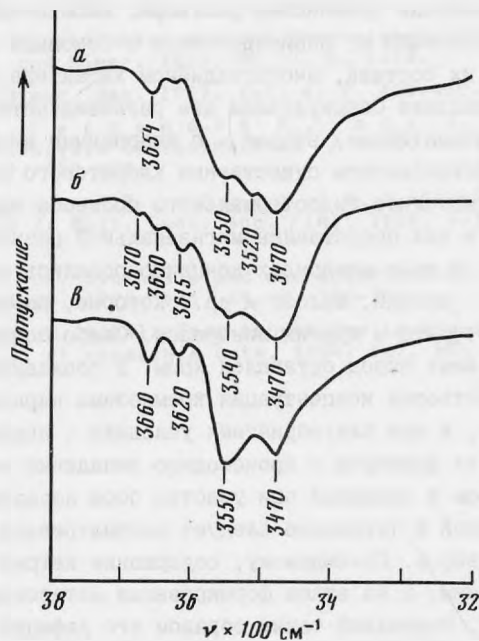
П р и м е ч а н и е. Рефлексы талька в таблицу не занесены.

На рис. 2 представлен ИК-спектр исследуемого турмалина в области 400-1600 см^{-1} . Спектр записан на спектрофотометре "Specord 75IR" по методу компенсации. Образцы готовились в виде таблеток с KBr. В пучок сравнения помещалась таблетка с тальком, концентрация которого подбиралась так, чтобы интенсивности полосы 3678 см^{-1} , принадлежащей почти исключительно тальку, в спектрах обеих таблеток были сопоставимы. Опираясь на приведенные в [4] по турмалину результаты детального анализа ИК-спектров весьма представительной коллекции образцов, включая и литературные данные, можно сделать некоторые заключения о структурных свойствах изученного минерала. Многочисленность полос поглощения в области 400-1400 см^{-1} при небольшой их ширине является следствием преимущественно упорядоченного распределения октаэдрических катионов по структурным позициям, в данном случае октаэдров Y, ибо Z-октаэдры целиком заняты алюминием. Об этом свидетельствуют, в первую очередь, появление дополнительных полос в области 550-670 см^{-1} , где проявляются колебания, связанные с участием октаэдрических группировок (YO_6), а также расщепление на два компонента - 760 и 782 см^{-1} - полосы поглощения, обусловленной колебанием $\text{D}_5(\text{Si-O-Si})$ цикла Si_6O_{18} с измененной симметрией.

Недавно проведено тщательное исследование спектров турмалинов разного состава в области OH-валентных колебаний и предложена модель идентификации полос поглощения в этой области частот [12]. Авторы модели продемонстрировали ее на бесщелочных Al-дравитах, спектры которых мало отличаются в области OH-полос от спектра исследованного нами турмалина (рис. 3). Поэтому по аналогии в спектре последнего два самых сильных компонента с частотами 3470 и 3550 см^{-1} приписываются нами OH-ионам, координированным самыми многочисленными в октаэдрах Y и Z группировками соответственно AlAlAl и AlAlMg . Нечеткое разрешение этих основных компонентов является следствием положения полос с промежуточными частотами и участием хрома.



Р и с. 2. ИК-спектр щелочно-дефектного хром-алюминиевого дравита С-І в области 400-1600 см⁻¹



Р и с. 3. ИК-спектры турмалинов в области ОН-валентных колебаний

а - образец С-І; б - щелочно-свободный АІ-дравит [14]; в - щелочно-свободный турмалин [15]

Из характера ИК-спектра ОН-ионов описываемого турмалина независимо от данных о химическом составе следует вывод о преобладании щелочнодефектного типа замещения. Действительно, ОН-полосы в его спектре интенсивны. Полуколичественная оценка интенсивностей полос гидроксидов в спектрах нашего образца и бесщелочного синтетического турмалина [15] (по представленному там спектру) показала, что они практически одинаковы. Сопоставляемые интенсивности оценивались по отношению к интенсивностям полос групп BO_3^{3-} , как наименее подверженных изоморфным замещениям, причем в незначительном количестве. Полученный результат - прямое подтверждение приведенной выше схемы компенсации зарядов главным образом при участии катионов позиции X и, следовательно, правильности рассчитанной по неполным данным кристаллохимической формулы.

В природе турмалины с большим дефицитом щелочей встречаются крайне редко [7, 15]. Найдены и описаны разновидности, в которых вакансии в позиции X реализуются не более чем наполовину [2, 7, 9]. Описанный нами образец, вероятно, является первой находкой, в которой позиция щелочного металла занята лишь на 1/4 и которая по составу и кристаллохимическим свойствам наиболее близка к синтетическим бесщелочным Al-дравитам с соотношением трех- и двухвалентных ионов в Y-позиции, равным 1/2. К тому же значительная доля трехвалентных катионов в Y-октаэдрах представлена хромом. Перечисленные особенности позволили отнести описанный турмалин к новой разновидности - природному Cr-Al -дравиту с низкой степенью заполнения катионами X-позиции в структуре.

Анализ геологической обстановки, в условиях которой кристаллизовался турмалин, позволил проследить взаимосвязь состава минерала и особенностей минералообразующей среды. Источником растворов была топарская гранитная интрузия, полукольцом опоясывающая ультрабазитовый массив Сарыкулболды и имеющая с ним на отдельных участках активные взаимоотношения. Генерируемые гранитами высококонцентрированные кремнистые растворы, насыщенные минерализаторами (Fe, B, Mg и др.), мигрировали и, взаимодействуя с боковыми породами, эволюционировали. Об изменении их состава, многостадийном характере минерогенеза свидетельствуют найденные на массиве Сарыкулболды две разновидности турмалина: первая из них связана с метасоматитами, вторая - с кварцевыми жилами.

Метасоматиты существенно хлоритового состава формировались на ранних этапах пневматолито-гидротермального процесса вдоль тектонически ослабленных зон. Хлорит в них представлен магниезальной разновидностью, а турмалин является шерлом-дравитом. В этих минералах концентрировались основные компоненты растворов - алюминий, магний, железо и др., которые, по-видимому, частично были заимствованы из форстерита и других минералов. Слабо подвижным на ранних этапах изменения ультраосновных пород оставался хром. В последующие периоды гидротермального процесса в растворах концентрация кремнезема нарастала; они насыщались хромом и алюминием, и при благоприятных условиях - падении давления, снижении температуры и других факторов - происходило выпадение из растворов кремнезема в виде кварца, а хром и алюминий при участии бора образовывали хром-алюминиевый дравит. Дефицит щелочей в турмалине следует рассматривать в общей эволюции минералообразующих растворов. По-видимому, содержание натрия в них было изначально относительно невысоким, и на этапе формирования метасоматитов он был связан в минерале шерл-дравите. Возникший таким образом его дефицит в гидротермах не мог быть восполнен за счет выноса из боковых пород, дунитов массива, характеризующихся крайне низкими содержаниями натрия. Это и явилось, по нашему мнению, основной причиной образования щелочнодефицитного турмалина.

С последующими этапами гидротермального процесса следует связывать частичное растворение турмалина с образованием коррозионных структур и заполнением образовавшихся пустот тальком.

Авторы глубоко благодарны М.Г.Горской за консультации при расчете кристаллохимической формулы хром-алюминиевого дравита.

Л и т е р а т у р а

1. Воскресенская И.Е., Иванова Т.Н. Исследование турмалинов, полученных методом синтеза // Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1975. Вып. 24. С. 20-30.
2. Горская М.Г., Франк-Каменецкая О.В., Рождественская И.В. и др. Уточнение кристаллической структуры Al^I -дравита; структурно-кристаллохимические особенности $Mg-Al$ -турмалинов // Кристаллохимия и структурный типоморфизм минералов. Л.: Наука, 1985. С. 105-114.
3. Корнетова В.А. О классификации минералов группы турмалинов // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1975. Ч. 103, вып. 3. С. 332-336.
4. Кузьмин В.И., Добровольская Н.В., Солнцева Л.С. Турмалин и его использование при поисково-оценочных работах. М.: Недра, 1979. 269 с.
5. Осипов П.В. Особенности геологического строения месторождения хризопраза Сарыкулболды // Материалы по геологии и нерудным полезным ископаемым. Алма-Ата, 1975. Вып. 3. С. 6-13.
6. Осипов П.В. Минералого-петрографические и генетические особенности месторождения хризопраза Сарыкулболды: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Алма-Ата, 1977. 19 с.
7. Перетяжко И.С., Шмакин Б.М., Загорский В.Е., Бобров Ю.Д. Богатые алюминием дравиты из пегматитов Непала и Центрального Забайкалья // Докл. АН СССР. 1986. Т. 289, № 2. С. 475-479.
8. Румянцева Е.В. Хромдравит - новый минерал из Карелии // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1983. Ч. 112, вып. 2. С. 222-226.
9. Соколов П.Б., Горская М.Г., Гордиенко В.В. и др. Оленит $Na_{1-x}Al_3Al_6B_3Si_6O_{27}(OH)_4$ - новый высокоглиноземистый минерал из группы турмалинов // Там же. 1986. Ч. 115, вып. 1. С. 119-123.
10. Cossa A., Arzruni A. Chromturmalin aus den Chromeisenlagern des Urals // Ztschr. Kristallogr. und Miner. 1883. Bd. 7. S. 1-16.
11. Dunn P.I. Chromium in dravite // Miner. Mag. 1977. Vol. 6. P. 408-410.
12. Bonzalez-Cargreno T., Fernandez M., Sanz J. Infrared and electron microprobe analysis of tourmalines // Phys. and Chem. Miner. 1988. Vol. 15, N 5. P. 452-460.
13. Peltola E., Vuorelainen Y., Hökli T.A. A chromian tourmaline from Outokumpu, Finland // Bull. Geol. Soc. Finl. 1968. Vol. 40. P. 35-38.
14. Rosenberg P.E., Foit F.F. Synthesis and characterization of alkali-free tourmaline // Amer. Miner. 1979. Vol. 64. P. 180-186.
15. Weidling G., Schreier W. Alkali-free tourmaline in the system $MgO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2-H_2O$ // Geochim. et cosmochim. acta. 1984. Vol. 48, N 6. P. 1331-1344.