

ОБ АКЦЕССОРНЫХ МИНЕРАЛАХ ГРУППЫ БРИТОЛИТА В ЩЕЛОЧНЫХ ПОРОДАХ ТУВЫ

Бритолит и другие силикаты TR (меланоцерит, роуландит, тритомит, кариоцерит, гадолинит) известны в щелочных массивах Урала, Сибири, Кольского полуострова, Скандинавского полуострова, Гренландии и Северной Америки. Эти минералы содержат преимущественно в пегматитах нефелиновых и щелочных сиенитов, реже — пневматолито-гидротермальных образованиях (альбититах, фенитах и флюоритовых жилах). Особенно характерен бритолит для пегматитов гастингситовых и диопсид-геденбергитовых нефелиновых сиенитов, часто содержащих акцессорные минералы Ti, Zr и TR (Лангезундфиорд в Норвегии, Норра Керр в Швеции, Бурпала в СССР). К этому же типу относятся и многочисленные щелочные массивы Восточной и Северо-Восточной Тувы. Акцессорный бритолит здесь ранее был известен в массивах Улан-Эрге и Дугду [5—7]. Нами бритолит и близкие к нему силикаты TR обнаружены еще в шести массивах: Коргеретаба, Пичехоль, Терехоль, Чавач, Кадырос и Эрзин. Находка этих минералов во многих массивах в различных генетических образованиях и в ассоциации с разными минералами позволила детально изучить свойства и состав силикатов TR и проследить их эволюцию при образовании пород.

В изученных нефелино-сиенитовых массивах выделяется ряд последовательных генераций силикатов TR. К наиболее ранней (1-й) генерации относится бритолит, образующий выделения до 3 см в блоковых зонах жильных и шлировых нефелин-полевошпатовых и полевошпатовых пегматитов, содержащих эгирин, гиортдалит, лепидомелан, реже — ринколит и астрофиллит в массивах Коргеретаба, Пичехоль, Терехоль и Дугду [4]. Ко 2-й генерации отнесен близкий к бритолиту минерал, развитый в виде уплощенных лепешковидных или плохо ограниченных призматически-ромбических кристаллов размером до 1,5 X 1 X 0,5 см. Этот минерал встречен в центральных лейкократовых зонах пегматитов в массивах Коргеретаба, Пичехоль, Терехоль и Дугду в ассоциации с ранним крупнокристаллическим катаплеитом, пироксеном и астрофиллитом 2-й генерации и ранним акцессорным лейкофаном 1-й генерации. Аналогичный силикат TR (3-я генерация) присутствует в альбитизированных участках пегматитов и в самостоятельных телах альбититов в массивах Коргеретаба, Пичехоль, Терехоль и Дугду в ассоциации с флюоритом, молибденитом, цирконом и мелинофаном, часто формируя крупные (до 1 см) пойкилообласты, включающие мелкие кристаллы альбита и биотита. По условиям образования к альбититам близки флюоритовые или кальцит-альбит-флюоритовые жилы и метасоматиты, также содержащие акцессорный бритолит или силикаты TR.

Наиболее поздняя, 4-я генерация силикатов TR в нефелино-сиенитовых пегматитах отмечена в их цеолитизированных участках и в кальцит-натролитовых жилах в массивах Коргеретаба, Улан-Эрге и Дугду в ассоциации с поздним лейкофаном, андрадитом, циркофиллитом, пектолитом, поздним флюоритом и галенитом. В этих жилах бритолитоподобный минерал представлен плохо ограниченными пластинчатыми или уплощенно-призматическими кристаллами ромбического сечения.

В массивах Кадырос, Кадраус, Кундус и Дугду редкая вкрапленность мелких кристаллов акцессорных силикатов TR встречается спорадически в амазонитовых и кварц-полевошпатовых пегматоидных жилах среди гранитов и фенитов, в ассоциации с магнетитом, бетафитом, чевкинитом, цирконом, реже — гадолинитом, фергусонитом, церитом [5]. Бритолитоподобные минералы формируются здесь на ранней стадии, но встречаются и в альбитизированных участках. Эти образования близки к пегматитам щелочных гранитов Кольского полуострова, из которых нами дополнительно изучен абукумалит. Условия нахождения и ассоциации рассматриваемых минералов приведены в табл. 1.

В массивах Тувы силикаты TR не образуют хорошо ограниченных кристаллов и представлены ксеноморфными выделениями, а бритолитоподобный минерал — также уплощенными и клиновидными или ромбически-призматическими кристаллами с неровной поверхностью и грубой индукционной скульптурой (рис. 1).

Т а б л и ц а 1

Условия нахождения и ассоциации минералов группы бритолита в щелочных породах Тувы

Минерал	Генетическое образование	Ассоциирующие минералы	Цвет минерала	Морфология выделений и размеры	Массив
Бритолит I	Пегматиты нефелиносиенитовые, блоковые зоны	Микроклин, нефелин, эгирин, лепидомелан, эвдиалит, астрофилит, альбит, гиордалит	Коричневый	Неправильные, чистые, неизменные; до 3 см	Коргередаба, Улан-Эрге, Пичехоль, Дугду
	Пегматиты щелочно-сиенитовые, блоковые зоны	Микроклин, геденбергит, лепидомелан, магнетит, циркон, ортит, бетафит, спенсит	Красный, оранжевый, бурый	Неправильные, чистые; до 1 см	Кадырос, Карахоль
	Фениты пегматоидные	Микроклин, лепидомелан, эгирин-авгит, магнетит, циркон, бетафит	Красный, оранжевый	Неправильные, с периферии измененные; до 0,5 см	Дугду, Кадырос, Тарбагатай, Билия
Абукумалит I	Пегматиты амазонитовые и кварц-полевошпатовые жилы	Амазонит, микроклин, кварц, биотит, арфведсонит, магнетит, бетафит, циркон, спенсит, гадолинит	Красный, желтый, буроватый	Шестоватые, призматические, с периферии осветленные и измененные; до 0,5 см	Кадырос, Кундус, Баян-Кол, Оруктыг, Каргы
Бритолитоподобный II	Пегматиты нефелиносиенитовые, блоковые центральные зоны	Микроклин, эгирин, астрофилит, катаплеит, лейкофан, анальцит, бетафит	Коричневый	Уп্লощенные лепешковидные и неправильные, чистые, неизменные; до 4 см	Коргередаба, Дугду
Бритолитоподобный III	Альбититизированные породы; альбит-флюоритовые жилы	Альбит, флюорит, торит, молибденит, циркон, мелинофан или аминовит, везувиан	Красно-коричневый, оранжевый	Неправильные пойкилобласты, шестовато-призматические с грубой продольной штриховкой, часто измененные с периферии; до 2 см	Пичехоль, Дугду, Чавач, Билия, Улан-Эрге, Тоскул
Бритолитоподобный IV	Гнезда цеолитов в пегматитах и кальцит-цеолитовые жилы	Натролит, анальцит II, флюорит, пектолит, галенит, хлорит, лейкофан II, андрадит, пирит	Красно-бурый	Неправильные выделения, пластинчатые и шестоватые, плохо ограненные кристаллы (ромбического сечения)	Коргередаба, Улан-Эрге, Дугду, Баян-Кол, Тарбагатай

В изученных случаях собственно бритолит характерен только для ранних стадий кристаллизации нефелиносиенитовых пегматитов (1-я генерация). В щелочно-гранитных пегматитах встречены гадолинит, абукумалит и спенсит, а на поздних стадиях развития в щелочных пегматитах и альбититах образуется бритолитоподобный минерал.

Все изученные минералы группы бритолита макроскопически коричневого цвета, без спайности, с раковистым или неровным изломом, весьма хрупкие. Под микроскопом они однородные и однофазные, прозрачные, слабо окрашены в коричневый цвет в проходящем свете, без плеохроизма. Все изученные образцы типичного бритолита и абукумалита оказались рентгеноаморфными, бритолитоподобный минерал также рентгеноаморфен или дает иногда слабую дифракционную картину. На его дифрактограммах выделяется до 10 слабых линий, по которым минерал диагностировать не удается (рис. 2, а). После прокаливания кристаллическая структура этого минерала не восстанавливается и он распадается, превращаясь в иные вещества.

На кривых нагревания тувинского бритолита и абукумалита фиксируется небольшой эндотермический пик при 150–200°С, обусловленный выделением гидроксильной воды и сопровождающийся потерей веса до 1–2% (рис. 3). Экзотермический эффект рекри-

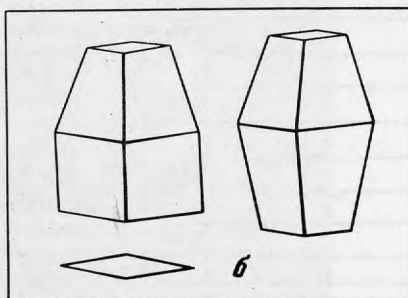


Рис. 1. Морфология выделений бритолитоподобного минерала в пегматитах Коргеретабинского и Дугдинского массивов

а — пластинчатые кристаллы (серое) в полевом шпате (прозрач. шп., николь II, увел. 30); б — идеализированная форма кристаллов

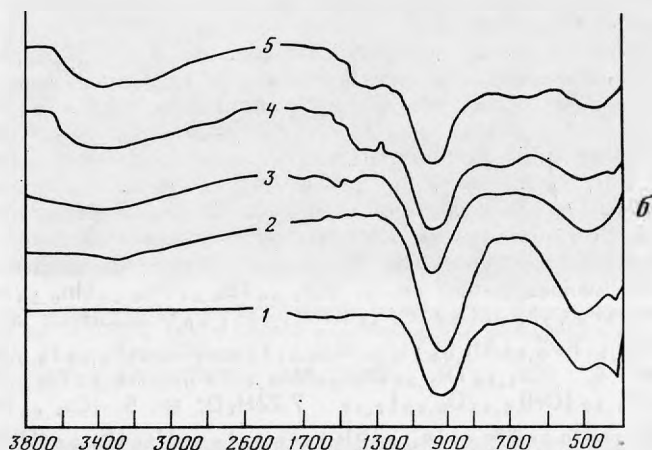
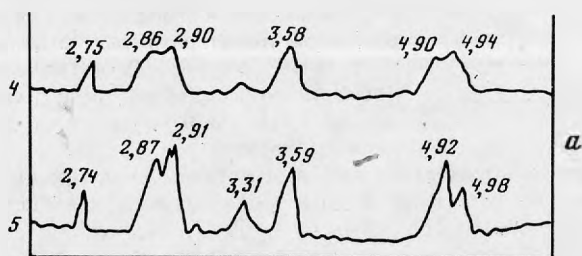


Рис. 2. Дифрактограммы бритолитоподобного минерала (а), полученные А.С. Бултером в лаборатории физических методов МГРИ, и ИК-спектры минералов группы бритолита, полученные в лаборатории академика А.С. Поваренных в ИГФМ АН УССР (б)

1—2 — типичный бритолит; 3 — абукумалит; 4—5 — бритолитоподобный минерал из массивов Коргеретаба (1, 4), Бурпала (2), Кадырос (3), Дугду (4)

сталлизации метамиктного бритолита невелик и отмечается при 600–680°С. Кривые нагревания бритолитоподобных силикатов TR поздних генераций имеют более сложный вид (см. рис. 3). На них постоянно фиксируется значительный эндотермический эффект при 100–120°С, отвечающий выделению кристаллизационной воды; эффект рекристаллизации заметен слабо, при 700–900°С происходит распад минерала и фиксируется еще один эндотермический пик. Эти термограммы сходны с термограммами спенсита.

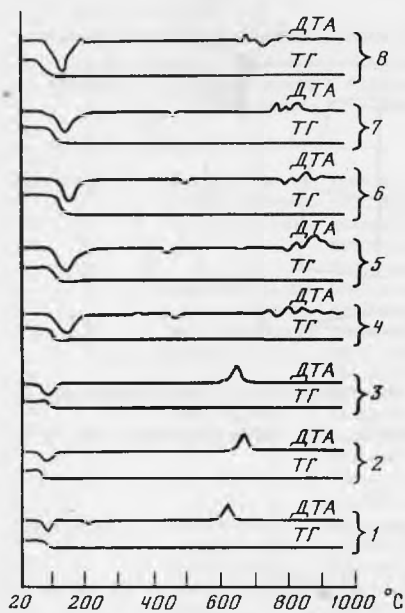


Рис. 3. Кривые нагревания (ДТА) и потери веса (ТГ) минералов группы бритолита
 1–2 — типичный бритолит из массивов Коргеретаба (1) и Бурпала (2); 3 — абукумалит из Кадыросского массива; бритолилоподобный минерал (4–7) и спенсит (8) из массивов Коргеретаба (4, 5), Дугду (6, 8) и Пичехоль (7). Лаборатория ИМГРЭ, аналитик Н.С. Горохова

Продукты прокаливания всех изученных силикатов TR представляют собой непрозрачное светло-коричневое вещество, хрупкое, с плотностью 4,30–4,45 г/см³; дебаграммы продуктов прокаливания бритолита и абукумалита близки к дебаграммам апатита. Продукты прокаливания бритолилоподобного минерала постоянно неоднородны и состоят из двух изотропных фаз. В основной фазе с $N = 1,710$ – $1,720$ содержится пылевидная фаза с $N > 1,9$. Иногда обнаруживается и третья (анизотропная) фаза, также образующая тонкую пылевидную вкрапленность, которая даже под электронным микроскопом имеет размеры отдельных кристаллов < 1 мкм (рис. 4). Дебаграмма этих продуктов прокаливания содержит линии, свойственные кубической La_2O_3 , и отличается от дебаграмм прокаленного бритолита.

Типичный бритолит и абукумалит из Тувы оптически однородны, изотропны, бритолилоподобный минерал изотропен и анизотропен. В последнем случае он двуосный, отрицательный, $N_g = 1,750$ – $1,755$; $N_m = 1,750$ – $1,754$; $N_p = 1,748$ – $1,752$; $2V = +56^\circ$, $r > v$. ИК-спектр бритолилоподобного минерала сходен с ИК-спектром спенсита и отличается от ИК-спектра типичного бритолита или абукумалита наличием широкой полосы поглощения в интервале 2400 – 3600 см⁻¹, обусловленной присутствием значительного количества воды (рис. 2, б).

Химический состав изученных минералов неодинаков. В них вибрируют количества TR, Th и воды. Данные анализа типичного бритолита (№ 1 в табл. 2) пересчитываются на обычную для этого минерала типовую формулу апатита: ан. 1. $(Ca_{3,43}TR_{6,28}Th_{0,13} \cdot Mn_{0,16})_{10,00}(Si_{5,10}P_{0,83}Al_{0,07})_{6,00}O_{24,65}[F_{1,90}(OH)_{0,10}]_{2,00} \cdot 1,27H_2O$ — с содержанием воды 1,3 единицы. Состав образцов бритолилоподобного минерала характеризуется повышенным содержанием Fe^{3+} , Al и H_2O^* при необычно низком содержании Ca (менее 9% вместо 11–13% в бритолите, см. табл. 2). При пересчете результатов химического анализа этих образцов на типовую формулу апатита дефицит катионов значителен и коэффициент при группе (Ca, TR) близок к 9 даже при введении в эту группу всех металлов, что маловероятно: ан. 2. $(Ca_{2,64}TR_{4,65}Th_{0,21}Mn_{0,24}Fe_{0,66}Al_{0,75} \cdot Ti_{0,04})_{9,19}(Si_{5,08}P_{0,92})_{6,00}O_{24}[F_{0,76}(OH)_{1,10}]_{1,86} \cdot 7,35H_2O$; ан. 3. $(Ca_{1,42} \cdot TR_{5,42}Th_{0,70}Mn_{0,25}Fe_{0,45}Al_{1,06}Ti_{0,01}Mg_{0,01})_{9,32}(Si_{5,42}P_{0,58})_{6,00}O_{24,13}F_{2,41} \cdot 7,70H_2O$; ан. 4. $(Ca_{1,56}TR_{5,24}Th_{0,66}Mn_{0,30}Fe_{0,96}Al_{0,54}Ti_{0,04})_{9,33}(Si_{5,46} \cdot P_{0,54})_{6,00}O_{24}[F_{1,82}(OH)_{0,95}O_{0,40}]_{3,17} \cdot 7,22H_2O$; ан. 5. $(Ca_{1,64}TR_{5,10}Th_{0,60} \cdot Fe_{0,42}Mn_{0,24}Al_{1,10}Ti_{0,04}Na_{0,02})_{9,16}(Si_{5,42}P_{0,58})_{6,00}O_{24}[F_{1,26}(OH)_{1,52}]_{2,78} \cdot 7,40H_2O$.

Непосредственный изоморфизм Al, Fe^{3+} и Ti с Ca и TR в таких масштабах маловероятен, так как в большинстве хорошо изученных силикатов часть Al, а иногда также Fe и Ti входят в группу Si или же Al, Fe^{3+} и Ti занимают самостоятельные структурные позиции (в пироксенах, амфиболах, гранатах, везувиане, слюдах, цоизите). Если же в приведенных выше формулах Al и Ti ввести в группу (Si, P), коэффициент при группе (Ca, TR) уменьшится до 7–8 даже при сохранении в этой группе Fe^{3+} . В изученных минералах Fe^{3+} резко преобладает над Fe^{2+} и Fe^{2+} часто вообще отсутствует. Если предположить, что в первоначально образовавшемся минерале присутствовал Fe^{2+} а Fe^{3+} появляется лишь за счет его окисления при метамиктизации минерала, дефицит катионов в группе (Ca, TR) остается значительным даже при введении в него всего Fe. Весьма необычно и высокое содержание воды в бритолилоподобном минерале, мало меняющееся в различных массивах.

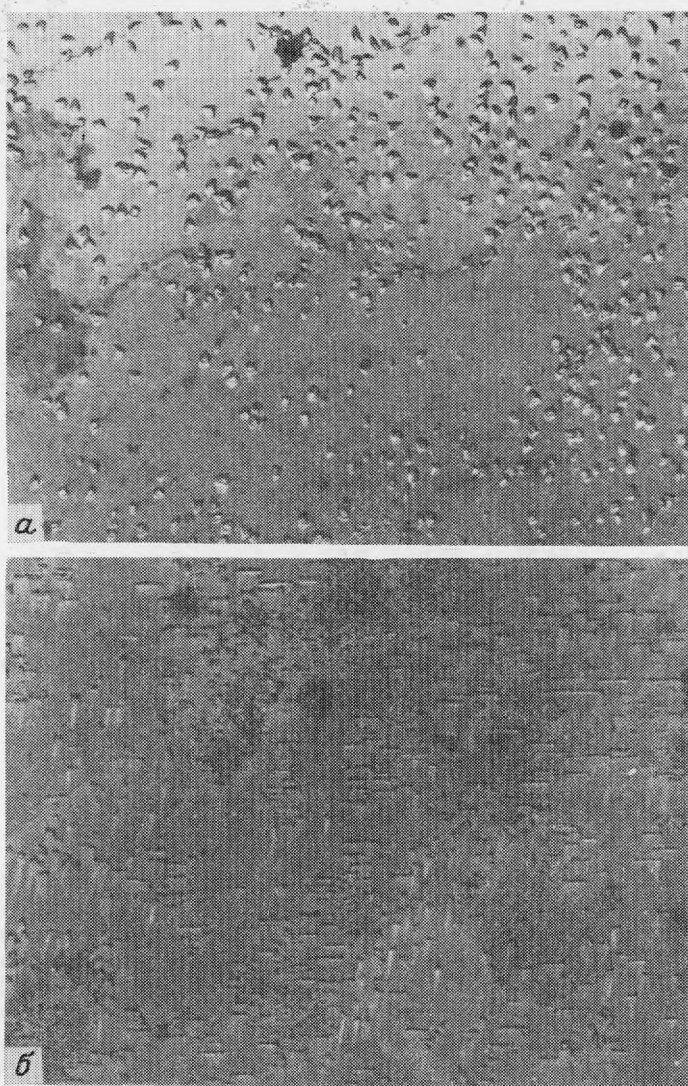


Рис. 4. Двухфазное строение бритолитоподобного минерала из Коргеретабинского массива, прокаленного до 850 (а) и 1050°C (б), с тонкой вкрапленностью мельчайших кристаллов новообразованной фазы (La₂O₃?) в основной массе

Снято под электронным микроскопом, увел. 13 000

При пересчете результатов химического анализа бритолитоподобного минерала на формулы с выделением не одной, а двух групп катионов: (Ca, TR) и (Al, Fe³⁺, Ti) на 1 (Si, P) — получены следующие результаты: ан. 2. (Ca_{0,44}TR_{0,77}Th_{0,03}Mn_{0,04})_{1,28} · (Fe³⁺_{0,11}Al_{0,13}Ti_{0,01})_{0,25}(Si_{0,84}P_{0,16})_{1,00}O₄[F_{0,13}(OH)_{0,18}]_{0,31} · 1,23H₂O; ан. 3. (Ca_{0,24}TR_{0,90}Th_{0,11}Mn_{0,04})_{1,29}(Al_{0,18}Fe³⁺_{0,07}Ti_{0,01})_{0,26}(Si_{0,90}P_{0,10})_{1,00}O_{4,10} · F_{0,38} · 1,28H₂O; ан. 4. (Ca_{0,27}TR_{0,87}Th_{0,11}Mn_{0,05})_{1,30}(Fe³⁺_{0,16}Al_{0,09}Ti_{0,01})_{0,26} · (Si_{0,91}P_{0,09})_{1,00}O₂₄[F_{0,30}(OH)_{0,25}]_{0,55} · 1,32H₂O; ан. 5. (Ca_{0,27}TR_{0,85}Th_{0,10} · Mn_{0,04}Na_{0,01})_{1,26}(Al_{0,18}Fe³⁺_{0,07}Ti_{0,01})_{0,26}(Si_{0,90}P_{0,10})_{1,00}O₄[F_{0,21}(OH)_{0,26}]_{0,47} · 1,23H₂O.

Полученные формулы минералов из разных массивов и ассоциаций оказались удивительно сходными и близки к общему виду: A_{1,3}B_{0,25}SiO₄F, OH_{0,3} · 1,3H₂O, где А — Ca, TR, Th, Mn, Na; В — Fe³⁺, Al. При учетверении дробных коэффициентов в этой

Таблица 2

Химический состав бритолита и близких к нему силикатов TR (в мас.%)

Компоненты	Бритолит	Бритолитоподобный минерал			
	1	2	3	4	5
SiO ₂	18,48 (0,3080)	18,60 (0,3100)	17,76 (0,2960)	18,37 (0,3061)	18,60 (0,3100)
TiO ₂	0,25 (0,0031)	0,17 (0,0021)	0,24 (0,0030)	0,15 (0,0018)	0,19 (0,0024)
ThO ₂	1,87 (0,0081)	3,53 (0,0133)	10,33 (0,389)	10,00 (0,0373)	9,45 (0,0353)
TR ₂ O ₃	60,44 (0,3777)	46,70 (0,2838)	49,82 (0,3019)	48,46 (0,2936)	48,51 (0,2934)
Al ₂ O ₃	0,21 (0,0041)	2,33 (0,0457)	3,01 (0,0590)	1,60 (0,0313)	3,20 (0,0627)
Fe ₂ O ₃	0,33 (0,0041)	3,36 (0,0420)	1,93 (0,0241)	4,25 (0,0531)	1,96 (0,0254)
FeO	Нет —	Нет —	Нет —	Нет —	— —
MnO	0,72 (0,0101)	1,00 (0,0141)	1,2 (0,0143)	1,18 (0,0166)	0,96 (0,0136)
MgO	Нет —	Нет —	0,12 (0,0030)	Нет —	— —
CaO	11,52 (0,2058)	9,02 (0,1610)	4,43 (0,0791)	4,92 (0,0878)	5,30 (0,0946)
Na ₂ O	Нет —	Нет —	Нет —	Нет —	0,11 (0,0010)
H ₂ O	1,46 (0,1622)	8,65 (0,9611)	6,93 (0,7700)	7,70 (0,8555)	7,50 (0,8333)
P ₂ O ₅	3,58 (0,0504)	4,48 (0,0631)	2,27 (0,0319)	2,23 (0,0314)	2,41 (0,0340)
F	2,19 (0,1152)	0,84 (0,0442)	2,41 (0,1268)	2,00 (0,1052)	2,34 (0,01265)
—O=F ₂	0,92 —	0,34 —	0,01 —	0,88 —	1,00 —
Прочие	— —	1,32 —	0,56 —	— —	— —
Сумма	100,13 —	99,66 —	99,82 —	99,98 —	100,02 —
Аналитик	А.В. Быкова	М.Е. Казакова	З.Т. Катаева	А.В. Быкова	
Плотность, г/см ³	4,66	4,09	4,11	4,24	4,14
<i>N_g</i>	1,750	1,750	1,746	1,755	1,762
<i>N_p</i>	—	1,748	—	1,752	1,750

формуле она приближается к $A_5B(SiO_4)_4F \cdot 5H_2O$, или $CaTR_4(Fe^{3+}, Al)[(Si, P)O_4]_4F \cdot 5H_2O$, или $(A_5B)_6(SiO_4)_4F \cdot 5H_2O$, значительно отличающаяся от типовой формулы апатита, которая не может быть получена из первой формулы умножением формульных коэффициентов. Полученные формулы близки по типу к формулам роуландита $Y_4Fe^{2+}(Si_2O_7)_2F_2$ и "силиката TR", описанного Е.Г. Проценко и др. [13]: $(TR, Ca, Na, Mn, Fe, Th)_2(Si, P)O_4F_2$; при разделении в этом минерале группы $(TR, Ca...)$ на две группы с выделением (TR, Ca) и (Fe, Al) и учетверении коэффициентов формула "силиката TR" принимает вид $(TR_{5,52}Ca_{1,41}Na_{1,00}Mn_{0,44}Th_{0,04})_{8,41}(Fe_{0,68}Al_{0,36} \cdot Mg_{0,04})_{1,08}(Si_{0,86}P_{0,14})_4O_{16}$, отличающаяся от формул тувинских образцов коэффициентами и отсутствием воды. Тувинские минералы роуландит и "силикат TR" имеют формулы близкого типа, в которых могут быть выделены две группы катионов: (Ca, TR, Th, Mn) и (Al, Fe^{3+}) , как это имеет место во многих железистых силикатах и алюмосиликатах.

Между бритолитом и бритолитоподобным минералом заметны различия. В бритолите соотношение $CaO : TR_2O_3$ меняется мало и близко к 0,2 (включая в количество TR_2O_3 также и ThO_2); соотношения атомных количеств $Ca : (TR + Th) = 0,67$. В бритолитоподобном минерале это соотношение иное и $Ca : TR = 0,5-0,25$ (в роуландите $Ca : TR = 0,04$). Различаются эти минералы и по составу TR: в бритолитоподобном минерале резко преобладают Ce и La, количество иттриевых TR незначительно; в "силикате TR" состав TR комплексный и роуландит имеет резко иттриевый состав TR (табл. 3).

Иттриобритолит-абукумалит из Тувы по свойствам и составу аналогичен абукумалиту из пегматитов Кольского полуострова и Японии (см. табл. 2). Пересчет результатов анализа тувинского абукумалита приводит к обычной для него формуле (типа апатита): ан. б. $(Ca_{4,10}TR_{5,58}Mn_{0,10}Na_{0,15}Fe_{0,16}Mg_{0,10})_{10,25}[(Si_{0,86}P_{0,11}Al_{0,03})_{6,00} \cdot O_{24}]F_2$. Вновь проанализированный нами образец абукумалита из пегматитов Коль-

Бритолит							
6	7	8	9	10	11	12	13
20,19 (0,3365)	17,64	16,77	19,85	19,50	17,13	19,03	17,28
Нет —	—	—	—	—	—	—	—
1,10 (0,0041)	0,69	—	0,64	4,13	—	9,77	—
55,44 (0,3644)	60,80	60,54	61,91	54,47	62,56	40,89	56,96
0,73 (0,0143)	—	—	0,26	0,17	0,30	—	—
1,17 (0,0146)	0,31	0,43	0,65	0,88	—	0,92	2,41
Нет —	—	—	—	—	—	—	—
0,56 (0,0073)	3,24	—	0,88	0,08	0,07	0,13	—
0,30 (0,0075)	0,15	0,13	0,17	—	—	—	—
15,00 (0,2678)	10,17	11,28	11,71	13,31	15,46	14,80	11,51
0,30 (0,0097)	1,77	1,85	0,08	0,14	0,78	0,75	1,50
1,11 (0,1233)	1,80	1,27	1,94	1,60	0,99	3,00	6,40
3,02 (0,0425)	3,27	6,48	1,13	3,66	—	4,52	3,84
2,36 (0,1242)	—	1,33	0,54	2,61	—	1,88	—
1,00 —	—	0,56	0,23	1,05	—	0,78	—
— —	0,52	—	—	0,76	2,98	4,10	—
100,28 —	100,35	99,52	99,53	100,26	100,18	99,01	99,90
	О.Б. Беггилд		Ю.П. Кни- пович	Л.Б. Ту - милович	А.В. Бы- кова	Т.И. Ухи- на	И.Д. Бор- неман
4,24	4,77	4,45	4,694	4,519	4,15	3,94	4,062
1,734	1,775	1,777	1,785	1,778	1,81	1,72	1,776
1,727	—	—	—	1,770	—	—	1,772

ского полуострова имеет близкую формулу: ан. 7. $(Ca_{3,87}TR_{5,72}Mn_{0,37}Na_{0,21} \cdot Th_{0,16})_{10,38} [(Si_{0,89}Po_{,10}Al_{0,01})_{6,00}O_{24}] [F_{1,35}(OH)_{0,65}]_{2,00} \cdot 1,18H_2O$ — без дефицита катионов.

Таким образом, в тувинских щелочных массивах встречены типичные бритолит и абукумалит, а также своеобразный бритолитоподобный водный силикат TR, отличающийся по составу от всех известных в настоящее время силикатов TR (природных). Этот минерал образует уплощенные ромбически-призматические кристаллы и, вероятно, не принадлежит к структурному типу бритолита-апатита гексагональной сингонии. К сожалению, постоянная аморфность или полуморфность этого минерала не позволила получить его четких рентгенограмм, после прокаливания минерал разрушается и его структура не восстанавливается.

По свойствам, составу, термограмме и ИК-спектру бритолитоподобный минерал сходен не столько с бритолитом, сколько с минералами группы спенсита, хотя В в нем отсутствует.

В настоящее время обширная группа природных силикатов TR насчитывает большое число соединений, содержащих близкое количество SiO_2 (16–23%) и TR_2O_3 (45–60%). Большинство их метамиктно. В последнее время синтезирован ряд силикатов TR с различными соотношениями TR : Si и Si : O, преимущественно безводных, частью с дополнительными катионами — Na, Ca, Mg [17, 19]. В системе $TR_2O_3-SiO_2-H_2O$ в гидротермальных условиях при температуре $\sim 450^\circ C$ получены следующие соединения: TR_2SiO_4O ; $TR_{9,6}(SiO_4)_6O_2$; $NaTRSiO_4$; $TR_2Si_2O_7$; $TR_4(Si_3O_{10})(SiO_4)$; $Na_3TRSi_2O_7$; $NaTR_2Si_2O_7(OH)_2$. Среди них установлены фазы тетрагональные, тригональные, ромбические и моноклинные (табл. 4).

Таким образом, в настоящее время синтезировано и изучено большое число разнообразных силикатов TR, что подтверждает возможность нахождения в природе соединений

Таблица 2 (продолжение)

Компоненты	Бритолит		Абукумалит				
	14	15	16	17	18	19	20
SiO ₂	20,10	19,21	20,04(0,3340)	17,88	21,80	20,38	21,98
TiO ₂	—	—	Нет —	—	0,04	—	—
ThO ₂	5,00	0,74	3,33(0,0088)	0,32	1,55	0,94	0,70
TR ₂ O ₃	56,70	60,08	56,78(0,3594)	56,44	54,41	59,54	55,90
Al ₂ O ₃	0,10	0,55	0,31(0,0060)	0,49	0,72	0,45	—
Fe ₂ O ₃	0,70	0,19	— —	—	0,69	1,23	1,70
FeO	—	—	— —	—	0,50	—	—
MnO	0,28	0,95	1,64(0,0230)	0,62	0,66	—	0,70
MgO	—	—	Нет —	0,11	0,07	—	—
CaO	12,62	11,59	13,59 (0,2427)	12,64	13,51	11,40	—
Na ₂ O	—	0,60	0,41(0,0132)	—	0,20	0,24	0,23
H ₂ O	3,90	0,49	1,02(0,1133)	4,86	1,35	1,55	2,10
P ₂ O ₅	—	2,36	2,56(0,0360)	2,56	2,98	3,25	2,10
F	—	2,10	1,60 (0,0842)	2,38	1,48	—	2,61
—O=F ₂	—	0,88	0,67 —	1,00	0,62	—	1,10
Прочие	—	0,53	— —	2,82	0,48	0,44	0,45
С у м м а	99,40	100,27	99,99 —	100,12	99,82	99,42	100,27
Аналитик	А.В. Быкова	М.Е. Казакова	А.В. Быкова	М.И. Волкова	Н.А. Епина	М.Е. Казакова	Б.Я. Лунца
Плотность, г/см ³	4,319	4,68	4,27	4,08	4,25	—	—
<i>N_g</i>	1,77	1,785	1,735	1,756	1,732	—	—
<i>N_p</i>	—	1,773	—	—	1,728	—	—

П р и м е ч а н и е. Анализы приведены по данным: автора (№ 1–6, 16); О.Б. Беггилда [18] (№ 7, 8); Е.И. Семенова [16] (№ 9) и [15] (№ 10); И. Морозевича [21] (№ 11); М.А. Кудриной и др. [7] (№ 12, 25, 26); И.А. Нечаевой и И.Д. Борнеман-Старынкевич [10] (№ 13); И.В. Белькова и др. [15] (№ 17); В.И. Коркина и др. [6] (№ 14); Е.Г. Прощенко и др. [13] (№ 15, 19, 27); Н.И. Плетневой и др. [11] (№ 18); Б.Я. Лунца [9] (№ 20–22); Омори и Хасагава [22] (№ 23, 24); Е.Г. Прощенко и др. [12] (№ 28) и Е.Г. Прощенко и др. [14] (№ 30–31); В.Е. Хиддена и В.Ф. Хилле-

Таблица 3

Соотношение редкоземельных элементов в минералах группы бритолита ($\Sigma TR_2O_3 = 100\%$)

№п/п	Минерал		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
1	Бритолит	(1)	30	46	3,3	8,5	1,5	0,1
2	"		31	48	4	9	2	0,1
3	Бритолитоподобный	(2)	29	44	3,5	9,5	1,2	0,1
4	"	(3)	27	40	5	14	2	0,2
5	"	(4)	28	46	3	10	2	0,6
6	"	(5)	31	43	4	13	1,4	0,2
7	Абукумалит	(6)	18	17	3	9	4,8	0,5
8	"	(7)	5	12	2	7,9	4,9	0,5
9	Иттробритолит	(23)	5	12,2	2	8,6	4,8	0,2
10	"	(24)	9,1	26	5,3	14	6,1	0,4
11	Бритолит	(11)	21,8	42	6	20	2	0,2
12	Роуландит	(30)	3,7	12	1,3	5,4	4,2	0,4
13	"	(31)	3,1	10,6	1,2	4,7	3,5	0,3
14	"Силикат TR"	(29)	10,3	22,6	3,9	15,2	5	—

П р и м е ч а н и е. 1–8 выполнены спектральным методом Л.Г. Логиновой (ИМГРЭ); номера в скобках отвечают номерам в табл. 2.

Абукумалит				"Алюмобритолит"			Силикат TR	Роуландит			
21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	
21,85	26,75	22,70	20,84	19,02	21,93	23,26	14,00	26,04	27,86	26,80	
—	—	—	—	—	—	0,99	0,14	0,39	0,51	0,60	
0,50	4,72	0,52	0,90	9,25	4,76	2,80	0,93	0,59	1,43	1,37	
54,15	45,03	57,14	52,43	32,32	27,58	38,87	60,67	62,10	57,14	58,66	
1,17	1,45	0,75	1,05	9,45	14,91	7,39	1,26	—	—	—	
1,10	2,11	0,79	2,10	0,42	5,42	0,95	3,70	0,09	Нет	Нет	
—	—	1,44	—	—	0,32	—	—	4,39	7,70	6,30	
0,80	—	3,67	1,13	—	—	0,08	2,15	0,67	1,70	2,00	
—	—	0,10	0,22	0,34	—	0,43	0,20	1,62	Нет	Нет	
—	9,90	9,58	13,53	22,55	17,34	17,11	5,60	0,50	0,96	0,75	
0,35	—	—	—	0,13	0,30	—	2,11	0,28	—	—	
0,30	6,32	0,83	0,74	1,15	0,70	1,09	2,00	0,24	—	1,10	
0,28	0,33	1,73	5,48	1,87	3,96	3,64	2,83	—	Нет	—	
1,43	1,40	0,50	0,45	1,44	1,66	1,12	7,85	3,87	3,81	3,87	
0,60	0,59	0,21	0,18	0,60	0,69	0,47	3,30	1,63	1,42	1,63	
3,38	1,71	0,10	0,10	2,26	2,61	2,00	—	0,34	—	0,10	
98,69	99,31	99,63	98,79	99,60	99,80	99,26	100,14	99,49	99,69	99,92	
Б.Я. Лунц		С. Хазесава		З.В. Васильева		Т.И. Иванова	М.Е. Казакова	А.В. Быкова	К.Фронделл	А.В. Быкова	
—	—	—	—	—	3,95	4,25	4,72	4,54	4,56	4,54	
—	—	—	—	1,77	1,72	1,737	1,734	1,726	—	1,726	
—	—	—	—	—	—	1,727	1,728	—	—	—	

бренда [20] (№ 29). Образцы из щелочных массивов: Коргеретаба (№ 1, 3, 4), Пичехоль (№ 2), Дугду (№ 5, 6), Улан-Эрге (№ 14) в Туве, СССР, Кольского полуострова, СССР (№ 16, 17, 30, 31), Украины (№ 11), Тувы, СССР (№ 12, 13, 24, 25), Урала, СССР (№ 9), Восточной Сибири, СССР (№ 15, 18, 19, 27, 28), Юго-Восточной Азии (№ 10), Гренландии (№ 7, 8), Японии (№ 23, 24) и США (№ 29). В скобках — атомные количества. В минералах № 25 и 26 впоследствии химическим анализом был обнаружен В, и они, вероятно, относятся к спенситу.

Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Y	Местонахождение
1,3	0,2	1,5	—	0,5	—	0,2	7	Коргеретаба
2	0,4	2	0,2	1,1	—	0,2	—	Пичехоль
—	—	—	—	—	—	—	—	„
1,5	0,4	1,6	0,4	1,6	0,4	0,6	6,7	Коргеретаба
2,2	0,5	0,8	0,2	0,4	0,1	0,2	6	„
2,1	—	0,8	—	0,3	—	0,2	5	Дугду
6	1,4	8,9	1,3	5,9	0,2	4,6	29,4	„
6,7	1,1	11,1	1,2	6,6	1,3	5,9	34,8	СССР
6,2	10,5	1,4	6,3	6,3	1,4	6,3	34,3	СССР [11]
5,8	0,6	4,2	0,5	1,4	0,2	1,5	25,2	Сибирь [13]
2	—	1	0,1	0,5	—	—	4,4	СССР [15]
5	1,7	11	2,8	5,5	0,7	1,8	44,5	СССР [16]
3,8	1,5	11	3,1	7,3	1	4,3	44,6	СССР [14]
6,9	0,2	5,8	2,4	2,8	0,1	2,2	23,1	Сибирь [14]

Таблица 4

Характеристика некоторых синтетических силикатов TR

Формула	Сингония	Параметры элементарной ячейки				Пространственная группа
		a_0	b_0	c_0	α, β, γ	
NaErSiO_4	Ромбическая	5,12	6,38	11,12	—	$\text{Pna}2_1$
$\text{Na}_2 \text{NdSi}_2 \text{O}_{17} (\text{OH})_2$	"	7,68	19,6	15,44	—	$\text{Pna}2_1$
NaEuSiO_4	Тетрагональная	5,62	—	11,5	—	I4/m
$\text{La}_2 \text{SiO}_4 \text{O}$	Моноклинная	9,420	7,398	7,028	$\beta = 108,21^\circ$	$\text{P}2_1 \text{ k}$
$\text{Na}(\text{Ce}, \text{La}) \text{SiO}_4$	Ромбическая	20,00	9,26	5,45	—	$\text{Pna}2_1$
$\text{Eu}_4 \text{Si}_3 \text{O}_{10} \text{SiO}_4$	Триклинная	6,623	6,685	12,10	$\alpha = 93,97^\circ$ $\beta = 89,85^\circ$ $\gamma = 91,55^\circ$	$\text{P}1$
$\text{La}_2 \text{Si}_2 \text{O}_7$	Тетрагональная	6,794	24,87	—	—	$\text{P}4_2 22$
$\text{CaTR}_4 (\text{SiO}_4) \text{O}$	Гексагональная	9,63	7,03	7,03	—	$\text{P}63/\text{m}$
$\text{Ca}_4 \text{TR}_6 (\text{SiO}_4)_6 (\text{OH})_2$	"	9,60	—	7,08	—	$\text{P}63/\text{m}$
$\text{Na}_3 \text{YSi}_2 \text{O}_7$	Ромбическая	5,354	9,347	13,09	—	Pbnm
$\text{K}_3 \text{Eu}_4 \text{Si}_2 \text{O}_7$	Гексагональная	9,98	—	14,44	—	$\text{P}6\text{c}2?$

Примечание. Данные для первых трех соединений приведены по [17], для остальных — по [19].

близкого типа. Возможно, одним из таких соединений, сходным с бритолином, с одной стороны, и с боросиликатами TR — с другой, и является бритолиноподобный минерал из Тувы. Химически не изученные минералы такого типа упоминались в щелочных гранитах Монголии [2].

ЛИТЕРАТУРА

1. Бельков И.В., Волкова М.И. Редкоземельный кальциевый фосфат-силикат. — Изв. Карел. и Кольского ФАН СССР, 1958, № 2, с. 23—28.
2. Владыкин Н.В., Коваленко В.И., Дорфман М.Д. Минералогические и геохимические особенности Хан-Богдинского массива щелочных гранитов (МНР). М.: Наука, 1981. 136 с.
3. Калита А.П. Пегматиты и гидротермалиты щелочных гранитов Кольского полуострова. М.: Недра, 1974. 140 с.
4. Капустин Ю.Л. Особенности строения, состава и распределения редкометалльной минерализации в пегматитах нефелиновых сиенитов Восточной Тувы. — В кн.: Закономерности распределения редкометалльной минерализации в пегматитах. М.: Наука, 1969, с. 195—222.
5. Капустин Ю.Л. Первая находка спенсита в СССР. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1975, вып. 5, с. 589—597.
6. Коркин В.И., Пятенко Ю.А., Быкова А.В. О бритолите из щелочных пород Юго-Восточной Тувы. — Тр. ИГЕМ АН СССР, 1969, вып. 4, с. 41—44.
7. Кудрина М.А., Кудрин В.С., Сидоренко Г.А. Бритолит и алюмобритолит из щелочных пегматитов Сибири. — Геология месторождений редких элементов, 1961, вып. 9, с. 108—120.
8. Куприянова И.И., Сидоренко Г.А., Кудрина М.А. Минералы группы бритолита. — Геология месторождений редких элементов, 1966, вып. 26, с. 23—65.
9. Лунц Б.Я. Минералогия, геохимия и генезис редкоземельных пегматитов Северо-Запада СССР. М.: Недра, 1972. 176 с.
10. Нечаева Е.А., Борнеман-Старынкевич И.Л. Бритолит в скарнах Западного Забайкалья. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1956, вып. 4, с. 509—514.
11. Плетнева Н.И., Елина Н.А., Денисов А.П., Гаврилов А.П. Акцессорный редкоземельный силикат-апатит из пегматитов. — В кн.: Материалы по минералогии Кольского полуострова. Апатиты, 1962, сб. 2, с. 123—128.
12. Проценко Е.Г., Баталиева Н.Г., Быкова А.В. Фторсиликат редких земель из пегматитов Сибири. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1966, вып. 3, с. 339—345.
13. Проценко Е.Г. Редкоземельные минералы из альбититов Восточной Сибири. — В кн.: Минералогия пегматитов и гидротермалитов щелочных массивов. М.: Наука, 1967, с. 160—181.
14. Проценко Е.Г., Волженкова А.Я., Быкова А.В., Кривокоцева Г.К., Рыбакова Л.И. Первая находка роуландита в СССР. — Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1972, вып. 21, с. 119—126.
15. Семенов Е.И. Минералы группы апатита в пегматитах Ловозерского щелочного массива. — Тр. ИМГРЭ, 1962, вып. 9, с. 73—81.
16. Семенов Е.И. Минералогия редких земель. М.: Наука, 1963. 412 с.
17. Федосова С.П. Гидротермальный синтез TR-силикатов, германатов и их ИК-спектро-

- копия: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. М.: Ин-т кристаллографии АН СССР, 1975. 29 с.
18. *Böggild O.B.* The mineralogy of Greenland. — *Miner. Greenlandika*, 1953, vol. 149, N 3, p. 450.
19. *Felsche J.* The crystal chemistry of rare-earth silicates. — *Struct. and Bond.*, 1973, vol. 13, p. 200.
20. *Hidden W.E., Hillebrand W.F.* Description of rowlandite. — *Amer. J. Sci.*, 1893, vol. 46, p. 78–86.
21. *Morosewicz J.* Über Beckelith, ein Cero-Lanthano-Dydim-Silicat von Calcium. — *Tschermaks miner. und petrogr. Mitt.*, 1905, Bd. 24, S. 26–35.
22. *Omori K., Hasegawa S.* Yttrialite and abukumalite from Jisaka village, Fukushima Prefecture. — *Sci. Rep. Tohoku Univ. Ser. 3*, 1953, vol. 4, N 3, p. 86–94.

УДК 550.89:549.5:543

В.В. КОМОВА, Е.И. ЗУБКОВА, Г.Л. АХМЕТОВА, В.Г. БАЛАКИРЕВ

МИНЕРАЛОГО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И ВОЗМОЖНОСТИ ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ КРЕМНЕЙ РЯДА РАЙОНОВ СССР

Скрытокристаллические разновидности минералов кремнезема — кремни, агаты, халцедоны и др. — благодаря высокой твердости, хорошей полируемости и красоте рисунка широко используются в ювелирном и камнерезном деле. Особенно повысился интерес к ним в последние годы, что привело к увеличению их добычи. Наряду с кондиционным сырьем встречаются значительные количества некондиционного материала блеклых тонов и со слабо проявленным рисунком. Это снижает художественно-декоративные качества сырья, а иногда вообще исключает возможность использования его для изготовления ювелирно-подделочных изделий. Окраска и контрастность рисунка указанных разновидностей скрытокристаллического кремнезема может быть изменена или усилена путем химической и физической обработки исходных образцов, что может существенно повысить эффективность геологоразведочных работ.

В данной работе речь пойдет только о кремнях. Для исследований были выбраны разнообразные кремни из Дмитровского (Подмосковье) и Онежского (Архангельская обл.) месторождений, а также из карьера Брыковы горы (Владимирская обл.). Ниже приводятся макро- и микроскопические характеристики отобранных образцов, результаты их рентгенографического, термографического и электронно-микроскопического исследований, а также обсуждается влияние минералогических, текстурно-структурных и других факторов на возможности повышения художественно-декоративных качеств кремней при их термохимической обработке.

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ, ТЕКСТУРА И СТРУКТУРА КРЕМНЕЙ

Дмитровские кремни. По составу и текстурно-структурным особенностям среди Дмитровских кремней выделяются 3 группы: халцедоновые кремни; карбонатно-халцедоновые кремни, частично природноокрашенные; карбонатные породы с различной степенью окремнения.

К I группе — халцедоновым кремням — относят кремни светло-серого цвета, обычно полосчатые, с отчетливо слоистой текстурой, обусловленной чередованием белых, серых и серовато-белых полос. Излом плотный, гладкий. Под микроскопом они весьма однородны и представлены равномерно-зернистой халцедоновой массой с вкраплением одиночных сферолитов или их скоплений (без видимой закономерности); в ряде прослоек наблюдаются мелкие пустотки, заполненные зернистым кварцем. Как правило, кристаллики кварца оторочены каемкой лучистого халцедона, образуя коллоидную структуру (рис. 1). Обычно число кварцевых зерен увеличивается в центральной части желваков. Слои отличаются друг от друга по величине зерен: отмечается чередование тонко- и микрозернистого халцедона (рис. 2). Показатели преломления халцедона, определенные иммерсионным методом, следующие: $N_g = 1,539$; $N_p = 1,533$. Прослойки серого и рыжеватого цвета пропитаны пелитоморфным карбонатом и гидроокислами железа. Количество карбонатного материала от периферии к центру уменьшается. Карбонат (1–2%) представлен кальцитом.