МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

УДК (549.06:537.533.35):549.752.215

В.С. ГАЙДУКОВА, В.Т. ДУБИНЧУК, Л.К. ПОЖАРИЦКАЯ, Л.Л. ФЕСЮТИНА

О МИКРОВКЛЮЧЕНИЯХ ГИЛЛЕБРАНДИТА В МИНЕРАЛАХ ВИШНЕВОГОРСКОГО МАССИВА

Геологическое строение Вишневогорского массива детально охарактеризовано в ряде работ. Пирохлор и циркон в этом массиве встречаются в различных участках и в различных образованиях: нефелиновых пегматитах, пегматоидных обособлениях в миаскитах, деформированных и измененных миаскитах, сиенитах, а также в карбонатитах и фенитах [2, 6]. Отобранная для электронно-микроскопического исследования коллекция пирохлоров и цирконов включала образцы из разных участков массива и различных образований. В нее вошли: 1) циркон из крупного тела нефелиновых пегматитов, секущего миаскиты Центрального массива; 2) пирохлор и циркон из зоны северо-западного контакта Центрального массива, в том числе: а) пирохлор из деформированного и измененного миаскита, б) пирохлор и циркон из крупного пегматоидного обособления в тех же миаскитах, в) пирохлор из карбонатитового штокверка в тех же миаскитах; 3) пирохлор из Седловидной залежи: а) пирохлор из деформированного и измененного миаскита, б) пирохлор из карбонатитового штокверка в тех же миаскитах; 3) пирохлор из Седловидной залежи: а) пирохлор из деформированного и измененного миаскита, б) пирохлор из карбонатитового штокверка в тех же миаскитах; 3) пирохлор из Седловидной залежи: а) пирохлор из деформированного и измененного миаскита, б) пирохлор из крупного пегматоидного обособления в миаските, в) пирохлор из биотит-кальцитовой оторочки вокруг пегматоидного обособления.

П и рохлор во всех образцах представлен округлыми зернами или октаздрами со сглаженными ребрами и округленными вершинами размером 0,5–1,5 мм. В пегматите и пегматоидных обособлениях цвет его буровато-красный, в остальных образцах – светло-красный до оранжево-красного или темно-медового. В некоторых зернах видно зональное распределение окраски: периферические зоны – светлее, ядра – темнее, иногда – до темно-коричневых. По трещинам наблюдается помутнение и осветление пирохлора, на поверхности отдельных зерен видны светлые корочки вторичного пирохлора. Кроме того, в пирохлоре часто видны очень мелкие включения тонкозернисто-го светлого полупрозрачного минерала и волосовидные просечки того же материала.

Все образцы пирохлора кристаллические с размером $a_0 = 10,41-10,42$.Å, По химическому составу (см. таблицу) он близок к идеальной форме NaCaNb₂O₆F, отличается лишь присутствием заметного количества титана и H₂O. Его химический состав следующий (в мас.%): Nb₂O₅ - 66,80, Ta₂O₅ - 0,18, SiO₂ - 0,43, TiO₂ - 3,27, ThO₂ - 0,23, Al₂O₃ - 0,05, Fe₂O₃ - 0,34, TR₂O₃ - 1,05, CaO - 15,25, Sr - 0,56, Na₂O - 7,75, K₂O - 0,047, H₂O⁺ - 0,74, H₂O⁻ - 0,15, F - 5,69; сумма - 100,15. ИК-спектр пирохлора близок к стандартному.

Циркон образует дипирамидальные кристаллы (иногда со слабым развитием граней призм) размером 0,1–10 мм. В пегматоидных обособлениях он большей частью розовато-серый или розовато-бурый, часто полупрозрачный. В остальных образцах циркон прозрачный, розоватого или желтоватого оттенка. Иногда в цирконе включены зерна пирохлора.

При изучении образцов пирохлора и циркона в электронном микроскопе обращалось внимание на микростроение самого минерала (матрицы) и на наличие микровключений тех или иных минеральных фаз [1].

В пирохлорах электронно-микроскопическое изучение выявляет наличие раковис-



Рис. 1. На сильно корродированной поверхности пирохлора зерна переотложенного пирохлора (обр. 032-1), увел. 7000



Рис. 2. Сросток волокнистых кристаллов гиллебрандита в пирохлоре (обр. 032-1), увел. 7000

тых, ступенчатых и занозистых сколов. С процессами растворения и переотложения пирохлора связано появление шагреневых корродированных поверхностей и своеобразных сетчатых коррозионных структур. Обычно процессы растворения начинают развиваться по микротрещинкам, между которыми сохраняются участки неизмененного пирохлора с гладкой поверхностью.

В качестве микровключений в пирохлоре присутствуют единичные кристаллики циркона призматической формы, зерна слоистого силиката (слюды?). По микротрещинкам развиты пленки, кристаллы и радиально-лучистые сростки гётита, нередко наблюдаются скопления его тонкодисперсных частиц, среди которых видны более крупные чечевицеобразные зерна.



Рис. 3. Скопление тонкодисперсных зерныщек гиллебрандита в пирохлоре (обр. 032-1), увел. 10 000



Рис. 4. Строение волокон гиллебрандита, увел. 30 000

Очень характерно присутствие переотложенного пирохлора в виде мелких изометричных или слегка удлиненных зерен, часто образующих скопления (рис. 1). Иногда удлиненные зерна переотложенного пирохлора распределены зонально. Изредка наблюдаются срастания переотложенного пирохлора с мелкими зернами ThO₂ (по данным микродифракции).

На корродированной поверхности, иногда вместе с переотложенным пирохлором, располагаются тонкоигольчатые кристаллы, диагностированные с помощью микродифракции, как гиллебрандит, редкий водный силикат кальция. Гиллебрандит чаще всего наблюдается в виде крупных призматических кристаллов или игольчатых сростков (рис. 2), иногда образует скопления мелкозернистого агрегата, выделения остро-¹ 9. Зак. 1226





Рис. 5. Агрегаты – "метелки" гиллебрандита в цирконе (обр. 2), увел. 3000

Рис. 6. Кольцевая микродифракционная картина от скопления тонкодисперсных частичек гиллебрандита

угольной формы, дендритовидные образования и радиально-лучистые сростки волокнистых кристаллов (рис. 3). При больших увеличениях видно, что волокна гиллебрандита состоят из мельчайших частичек (рис. 4). Только в одном образце пирохлора из карбонатита (обр. 0102) не отмечено микровключений гиллебрандита, зато в нем наблюдались зерна неправильной или изометричной формы, диагностированные (по микродифракции) как кубический окисел СаО (известь).

В цирконе всех образцов лишь изредка наблюдаются гладкие слабоступенчатые сколы, поверхности большей частью щагреневые, явно корродированные. На них располагаются изометричные и пластинчатые зерна переотложенного циркона или его тонкозернистые агрегаты в срастании с гидроокислами железа. Кроме того, в качестве микровключений в цирконе отмечены тонкодисперсные выделения слоистого алюмосиликата (слюды?), единичные призматические кристаллы апатита и скопления мелких зерен кубического ZrO₂. В цирконах, которые находятся в парагенезисе с пирохлором, также постоянно присутствуют выделения гиллебрандита. Как правило, он располагается на сильно корродированной поверхности. Отмечены скопления мелких призматических зерен или игольчатых кристалликов гиллебрандита, но наиболее характерны длинно-призматические кристаллы, образующие параллельно-волокнистые сростки или своеобразные "метелки" (рис. 5).

Как видно из приведенного описания, в вишневогорских пирохлоре и цирконе в виде микровключений встречены те же фазы, которые отмечались нами в этих минералах из других месторождений: в пирохлоре — циркон, слоистый алюмосиликат, ThO₂, гётит; в цирконах — апатит (единичные зерна), слоистый алюмосиликат, кубический ZrO₂.

Уникальной особенностью вишневогорских минералов является присутствие в них очень редкого минерала — гиллебрандита $Ca_2 SiO_4 \cdot H_2 O$. В природе гидросиликаты кальция, такие, как ксонотлит, фошагит, афвиллит, гиролит, гиллебрандит, изредка в небольших количествах встречаются в скарнах вместе с кальцитом. Обычно совместно находятся два-три гидросиликата кальция, причем гиллебрандит чаще встречается совместно с фошагитом и афвиллитом. У всех гидросиликатов кальция, в том числе у гиллебрандита, сильно проявлены свойства "горной шерсти" — тонкая волокнистость.

Внимание многочисленных исследователей в разных странах было привлечено к этим минералам, когда выяснилось, что они — основные и наиболее важные компоненты твердеющих цементов [7].

Структура некоторых синтезированных гидросиликатов кальция была расшифрована Н.В. Беловым и Х.С. Мамедовым [3, 4, 5]. Если ранее считалось, что в структуре гиллебрандита основными строительными блоками являются волластонитовые кремнекислородные цепочки $3[(SiO_3)_{\infty}] = [Si_3O_9]_{\infty}^{6-}$, то этими исследователями было показано, что в основе их структур лежат более сложные сдвоенные цепочки с формулой $[Si_6O_{17}]_{\infty}^{10}$, названные ксонотлитовыми. Гиллебрандит – игольчатый и одновременно слоистый минерал с совершенной спайностью вдоль оси иголок. По данным Н.В. Белова и Х.С. Мамедова, из трех параметров гиллебрандита два точно совпадают с соответствующими параметрами ксонотлита:

КсенотлитГиллебрандитa = 16,6, b = 7,26, c = 7,0 Åa = 16,6, b = 7,26, c = 11,85 Å $Z = 2Ca_6 [Si_6O_{17}] \cdot (OH)_2$ $Z = 12 \{Ca_2 [SiO_4]\} H_2O$

Ячейка гиллебрандита составлена чередующимися слоями ксонотлита и портландита:

	Ca	Ca	Ca	1	ксонотлит
	Ca	6017 Ca	Ca		
Совершенная	0	Н	OH		
спайность	0	Н	OH		портландит
	Ca Si ₆	Ca 0 ₁₇ S	Ca i ₆ O ₁₇	1	ксонотлит
	Ca	Ca	Ca		

По середине слоя портландита проходит плоскость совершенной спайности (001). Эта структура хорошо объясняет наличие в природных и синтетических образцах закономерных срастаний (или прорастаний) гиллебрандита с портландитом по указанной плоскости: может возникнуть не один, а несколько промежуточных слоев Ca (OH)₂, а затем снова начаться рост гиллебрандита. Образуется гиллебрандит при низкотемпературном синтезе, особенно легко выпадает в условиях избытка Ca (OH)₂.

Изученный гиллебрандит дает великолепные микродифракционные картины от различных плоскостей волокон, тонкодисперсный гиллебрандит — четкие кольцевые

микродифракции (рис. 6). Просмотр большого числа микродифракционных картин показал, что некоторые из них принадлежат ксонотлиту.

Расчет дает следующие параметры элементарной ячейки:

a = 16,8, b = 7,30, c = 11,90 Å – исследуемый гиллебрандит;

a = 16,60, b = 7,26, c = 11,85 Å - справочные данные;

a = 16,8, b = 7,28, c = 7-8 Å – исследуемый к сонотлит (размытые линии);

a = 16,6, b = 7,26, c = 7,0 Å – справочные данные.

Иногда на одной микродифракционной картине отмечалось присутствие двух от-

ражений по оси $c_0 - (00l)$ и $(00\frac{2}{3}l)$, т.е. отражений двух фаз с разными значениями

 c_0 . Вероятнее всего, это результат дегидратации минерала под электронным пучком с превращением части гиллебрандита в ксонотлит. Иногда на дифракционных картинах в плоскости $a^x b^x$ наблюдаются эффекты, указывающие на возможный дефицит или неупорядоченное положение Са в слое.

Необходимо отметить, что микровключения гиллебрандита отмечены не только в вишневогорских пирохлорах и ширконах, но и в ассоциирующих с ними сфенах и ильменитах (данные Т.С. Улановой). Кроме того, обращает на себя внимание присутствие в одном из образцов пирохлора зерен кубического CaO (известь). Поскольку наблюдения показывают, что портландит под электронным пучком неустойчив и, теряя воду, превращается в CaO, не исключено, что первоначально эти зерна были портландитом.

С чем связано появление микровключений гиллебрандита и портландита (?) в акцессорных минералах Вишневогорского массива, сказать пока трудно. Не исключено, что электронно-микроскопические исследования обнаружат их присутствие и в породообразующих минералах, и это поможет установить причину и условия появления гиллебрандита.

ЛИТЕРАТУРА

- Гайдукова В.С. Электронная микроскопия для решения практических геолого-минералогических задач. М.: Недра, 1983. 224 с.
- 2. Еськова Е.М., Жабин А.Г., Мухитдинов Г.Н. Минералогия и геохимия редких элементов Вишневых Гор. М.: Наука, 1964. 319 с.
- 3. Мамедов Х.С., Белов Н.В. О кристаллической структуре гиллебрандита // Докл. АН СССР. 1958. Т. 123, № 4. С. 741-743.
- 4. Мамедов Х.С., Белов Н.В. Кристаллическая структура фощагита Са₈[Si₆O'₁₇]·(OH)₆ // Докл. АН СССР. 1958. Т. 121, № 5. С. 901– 903.
- 5. Мамедов Х.С., Белов Н.В. Кристаллическая

структура минералов группы волластонита. 1. Структура ксонотлита // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1956. Ч. 85, вып. 1. С. 13– 38.

- 6. Роненсон Б.М. Происхождение миаскитов и связь с ними редкометального оруденения // Геология месторождений редких элементов. М.: 1966. Вып. 28. 176 с.
- Торопов Н.А., Никогосян Х.С., Бойкова А.И. Синтез и исследование некоторых свойств гиллебрандита и других гидросиликатов кальция // Тр. 5-го совещ. по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. М.: Изд-во АН СССР, 1958. С. 46-54.