

- нитовых пегматитах // Новые данные о минералах СССР. М., 1976. Вып. 25. С. 158-165.
3. Власов К.А., Кузьменко М.В., Еськова Е.М. и др. Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. М.: Наука, 1965. Т. I. Минералогия редких элементов. 550 с.
 4. Фельдман Л.Г., Плескова М.А. К вопросу о химизме поллуцита // Новые данные о минералах СССР. М., 1978. Вып. 26. С. 144-160.
 5. Гунзбург А.И. Поллуцит в пегматитах Калбинского хребта (Восточный Казахстан) // Докл. АН СССР. 1946. Т. 52, № 4. С. II24-II27.
 6. Nickel E.H. The chemical composition and physical properties of pollucite from Bernik Lake, Manitoba // Canad. Dep. Mines and Techn. Surv., Miner. Sci. Dif., Test. Rep. 1960. N 60-14. P. 88-96.
 7. Neuvonen K.J., Vesasalo A. Pollucite from Luolamaki, Somero, Finland // Bull. Comm. Geol. Finl. 1960. N 188. P. 71-79.

УДК 549.5

Ю.Л.Капустин

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЙ ПИРОХЛОР ИЗ АГПАИТОВЫХ ПЕГМАТИТОВ ХИБИНСКОГО МАССИВА

Минералы группы пирохлора широко распространены в щелочных породах, но обычно встречаются в образованиях, генетически связанных с миаскитовыми нефелиновыми сиенитами, а в агпаитовых нефелиносиенитовых интрузиях они редки. Для агпаитовых пород более характерно присутствие разнообразных щелочных титано- и цирконосиликатов со значительной примесью ниобия, а собственно ниобаты встречаются в ничтожных количествах.

Во всех типах нефелиносиенитовых массивов минералы группы пирохлора преимущественно концентрируются в участках альбитизации и в альбититах, обычно развивающихся в краевых зонах таких массивов, как среди самих нефелиновых сиенитов, так и среди окружающих фенитов. Локальные скопления пирохлора встречаются в пегматитах и карбонатных жилах. В Хибинском массиве пирохлор был описан ранее в качестве редкого акцессорного минерала [1,2].

Нами пирохлор в Хибинском массиве обнаружен в типичных агпаитовых нефелиносиенитовых пегматитах ущелья Ферсмана. Здесь серии многочисленных крупных линейных пегматитовых жил мощностью до 7 м залегают среди нефелиновых сиенитов. Пегматитовые жилы обычно симметрично-зональные. Их периферические части (до 10 см) мелкозернистые и обогащены эгирином (20-40%), а также содержат неравномерную примесь эвдиалита, астрофиллита, иногда энигматита, ильменита и сфена. Далее к центру жил располагаются симметричные зоны крупно- или гигантокристаллического пегматита (мощностью 0,2-2 м), состоящего из блоковых кристаллов зеленого или желтоватого микроклина (30-60%), нефелина (15-30%) и эгирина (20-30%) с размерами кристаллов до 20 см в поперечнике или до 20 см в длину (эгирина). В этой зоне неравномерно распределены также столь же крупные кристаллы энигматита, или астрофиллита и эвдиалита (в сумме до 20%).

Центральные части пегматитовых тел имеют наиболее сложное строение и состав. Они маломощны (до 1/4 мощности) в небольших пегматитовых телах, но в крупных жилах достигают 1-2 м. К центральным частям пегматитовых тел приурочены скопления крупных кристаллов эгирина, желтоватого микроклин-

пертита, астрофиллита и эвдиалита. Здесь часто встречаются сростки шестоватых кристаллов эгирина II генерации, реже – скопления канкринита, содалита, гнезда ловчоррита или скопления шестовато-пластинчатых кристаллов ринколита (до 15 см длиной), зернистые массы голубовато-зеленого апатита и сростки пектолита. Местами развита вкрапленность отдельных кристаллов ильменита, сфена, молибденита, пирротина, "карбоцера", иногда лампрофиллита, бариевого лампрофиллита и позднего эвдиалита.

В центре многих пегматитовых тел располагаются многочисленные мелкие пустоты, стенки которых покрыты друзами мелких кристаллов игольчатого эгирина III генерации, натролита, а в прилежащих частях пегматитовых тел нефелин замещен натролитом, микроклин-альбитом, первичный эгирин – поздним игольчато-волокнистым эгирином. В таких пустотах иногда встречаются редкие шестоватые кристаллы ниобиевого лабунцовита, щербаковита, ловозерита, рамзаита, марганцовистого эвдиалита и анальцима. В некоторых пегматитовых жилах наблюдаются также скопления и гнезда мелкозернистого альбита и окружающие части пегматитов неравномерно альбитизированы.

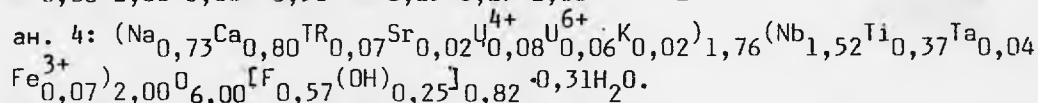
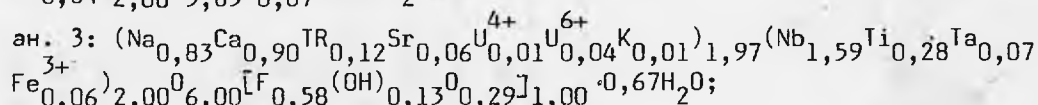
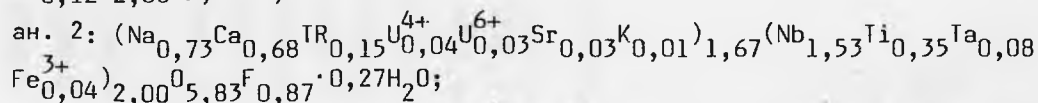
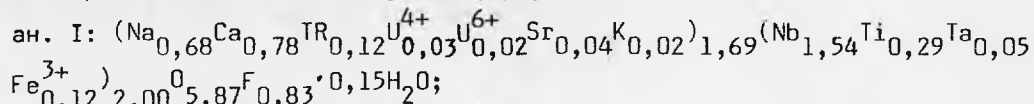
Пирохлор встречен нами в центральных зонах двух небольших пегматитовых жил мощностью 1,3 и 1,7 м. В этих жилах центральные части сложены крупнокристаллическим агрегатом микроклина, эгирина I генерации, астрофиллита с неравномерной примесью нефелина, эвдиалита, ринколита, эгирина II генерации, лепидомелана, вкрапленностью мелких кристаллов ильменита, пирротина, апатита и молибденита. В обоих пегматитовых телах неравномерно проявлена альбитизация и гнездообразные скопления альбита до 30 см в поперечнике распределены среди кристаллов ранних минералов. Вокруг гнезд альбита кристаллы микроклина альбитизированы с периферии или нацело, кристаллы черного эгирина I генерации замещены агрегатом позднего зеленого эгирина и чешуйчатого лепидомелана, между этими кристаллами развита сеть прожилков альбита, а в его массе содержатся реликты резорбированных крупных кристаллов астрофиллита и эвдиалита. Альбит сахаровидный, мелкозернистый.

Пирохлор образует относительно равномерную вкрапленность в массе альбита и представлен хорошо ограниченными октаэдрическими кристаллами размером 1–2 мм с ровными блестящими гранями. Кристаллы пирохлора окрашены в желтый, коричневый или черно-коричневый цвет, и многие из кристаллов обладают хорошо заметной четкой зональностью, с темноокрашенным ядром и светложелтой периферической зоной. Нами раздельно исследованы темные и светлые кристаллы пирохлора.

Пирохлор весьма хрупок, с сильным смолистым блеском, свойства его обычные. Плотность пирохлора 4,09–4,21 и повышается у более темных разновидностей. Под микроскопом в проходящем свете он прозрачен и чист, изотропен, $N = 2,00-2,15$ (определено в сплавах). Все изученные разновидности пирохлора оказались метамиктными, но после прокаливания до 750–800°C структура минерала восстанавливается, дебаеграммы прокаленного материала хорошего качества и идентичны дебаеграммам пирохлора из других мест. По полученным дебаеграммам нами рассчитаны параметры элементарной ячейки кристаллической решетки различных разновидностей хибинского пирохлора, меняющиеся в узких пределах: $a = 10,35-10,46 \text{ \AA}$, причем минимальный параметр характерен для желтого, а максимальный – для черного пирохлора. На кривых нагревания различных разновидностей пирохлора постоянно фиксируется эндотермический пик при 100–130°C, сопровождающийся потерей веса, точно соответствующей содержанию в минерале H_2O . При 520–550°C отмечается узкий экзотермический пик рекристаллизации минерала, не сопровождающийся изменением веса. После прокаливания первично-прозрачный пирохлор становится непрозрачным, чрезвычайно хрупким и его плотность возрастает до 4,25–2,29 г/см³.

Нами были проанализированы четыре образца пирохлора, из них два темно-

окрашенных и два желтых. Химический анализ выявил их чистоту, и в них не обнаружены SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , присутствие которых обычно обуславливается наличием в ниобатах минеральных включений ассоциирующих с ними силикатов. Состав проанализированных образцов оказался сходным. Во всех образцах обнаружено присутствие небольших количеств Ta, Th, Sr и Ba при резко повышенных содержаниях TR, U, Ti и небольшой роли H_2O (табл. I). Результаты анализов пересчитываются на следующие формулы:



При слабой общей гидратации все проанализированные образцы характеризуются постоянным дефицитом катионов, что, вероятно, обусловлено прежде всего вхождением в минерал значительных количеств высоковалентных металлов - TR и U - с сопутствующим замещением Nb на Ti и Ta. Подобная схема изоморфизма $\text{CaNb} \rightarrow \text{TRTi}$ реализуется в минералах подгруппы бетафита-эллисвортита.

Соотношение редкоземельных элементов в изученном пирокхлоре, определенное рентгеноспектральным и количественным спектральным анализами (в навеске TR_2O_3 , предварительно выделенной при химическом анализе минерала), оказалось резко сдвинутым в сторону Ce и La при ничтожной роли тяжелых лантаноидов и отсутствии Y (табл. 2). По соотношениям этих элементов пирокхлор почти идентичен более ранним ринколиту и ловчорриту и более "цериевый", чем апатит. Близкое соотношение редкоземельных элементов и в астрофиллите при содержании $\text{TR}_2\text{O}_3 = 0,11-0,16\%$ (определено в трех образцах В.Н.Архангельской).

В более темноокрашенных разновидностях хибинского пирокхлора суммарное содержание $\text{UO}_3 + \text{UO}_2$ значительно выше (5,5-10%), чем в желтом пирокхлоре, и в наиболее темном минерале U^{4+} преобладает над U^{6+} , а в светлоокрашенном, наоборот, преобладает U^{6+} . Это явление подтверждает, что черная окраска урансодержащих разновидностей пирокхлора обычно обусловлена присутствием U^{4+} , а в светлоокрашенных его разновидностях преобладает U^{6+} (вероятно, в виде уранил-катиона, имеющего светло-желтую окраску) [4]. Для светлоокрашенных разновидностей пирокхлора, обогащенного ураном, обычно характерна значительная гидратация, что связывается с гипергенным изменением минерала. Однако в изученном хибинском пирокхлоре даже при значительном преобладании U^{6+} над U^{4+} содержание H_2O не превышает 3,55%. Возможно, зональность кристаллов хибинского пирокхлора и смена в них от центра к периферии черных зон желтыми (с U^{6+}) обусловлены не гипергенным изменением, а сменой восстановительных условий на окислительные в ходе самого процесса альбитизации (пневматолит-гидротермального).

До настоящего времени в нефелиносиенитовых массивах большинство находок пирокхлора относились к типичному пирокхлору с низким содержанием $\text{Ta}_{2,05}$

Таблица I

Химический состав (в мас.%) пирохлора из Хибинского массива

Компоненты	1		2		3		4		5	6
Nb ₂ O ₅	56,92	0,4125	58,11	0,4181	55,18	0,3969	52,88	0,3836	52,63	61,05
Ta ₂ O ₅	3,35	0,0151	5,04	0,0227	3,93	0,0177	2,40	0,0109	1,96	2,04
TiO ₂	6,25	0,0781	7,74	0,0967	5,85	0,0731	7,67	0,0958	7,48	8,52
ThO ₂	0,30	0,0011	0,24	0,0009	0,31	0,0011	1,00	0,0038	-	-
UO ₂	2,00	0,0074	3,31	0,0122	0,76	0,0028	5,75	0,0203	-	-
UO ₃	1,54	0,0054	2,14	0,0075	2,43	0,0085	4,38	0,0153	4,03	-
TR ₂ O ₃	5,40	0,0327	6,75	0,0409	5,03	0,0305	2,40	0,0168	-	1,90
Fe ₂ O ₃	2,63	0,0328	0,81	0,0101	1,14	0,0142	1,47	0,0182	1,72	0,20
MnO	0,06	0,0008	0,03	0,0004	Не опр.	-	-	-	-	-
CaO	11,82	0,2111	10,35	0,1848	12,46	0,2225	11,31	0,2019	13,71	14,90
SrO	1,20	0,0115	0,79	0,0076	1,62	0,0157	0,54	0,0052	2,93	-
BaO	0,20	0,0013	0,21	0,0014	0,34	0,0022	0,37	0,0024	-	0,74
PbO	-	-	0,60	0,0022	-	-	0,98	0,0044	0,85	-

Na ₂ O	5,70	0,1839	6,22	0,2004
K ₂ O	0,14	0,0029	0,18	0,0038
H ₂ O ⁺	0,74	0,0822	0,87	0,0967
H ₂ O ⁻	-	-	0,20	0,0222
F	4,20	0,2211	4,52	0,2379

Прочие	-	-	-	-
-O = F ₂	1,76	-	1,80	=
Сумма	100,69	-	100,31	-

Аналитик Г. В. Любомилова

d	4,21	4,205
N	2,15	2,05

Примечание. ан. 5 - 0,74 SiO₂, 0,53 MgO; ан.

6,42	0,2071	5,77	0,1861	6,83	6,34
0,10	0,0021	0,45	0,0035	0,97	0,73
2,47	0,2808	1,80	0,2000	1,65	0,98
0,80	0,0889	0,20	0,0222	0,52	0,16
2,75	0,1447	2,76	0,1453	4,80	2,50
-	-	-	-	2,24	1,27
1,16	-	1,53	-	1,60	1,05
100,43	-	100,60	-	100,74	100,28
		Т.А.Капитонова		Т.А.Бурова	М.Е.Каза- кова
4,18		4,09		4,066	4,00
2,10		2,00		1,962	1,723

6 - 1,76 SiO₂, 0,48 Al₂O₃.

Таблица 2

Соотношение редкоземельных элементов в пирохлоре и ассоциирующих с ним минералах

Минерал	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
Пирохлор (1)	30	52	4,0	12,1	1,2	0,1	0,2
(2)	25	53	5,2	13,5	1,8	-	1,2
(3)	29	51	4,0	13,0	1,3	0,2	0,5
(4)	26	49	4,9	15,3	1,6	0,3	1,6
Астрофиллит	27	50	5,0	14,0	2,0	0,3	1,0
	25	52	5,4	14,2	1,5	0,2	1,0
Ринколит	22	49	4,3	20	2,1	0,3	1,7
	17	47	5,2	21,5	3,8	0,5	2,1
Апатит	23	47	4,8	16,3	2,7	0,2	0,4
	22	45	5,3	17,6	3,3	0,4	1,6

Минерал	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Y
Пирохлор (1)	-	0,2	-	0,2	-	-	-
(2)	-	0,1	-	0,1	-	0,1	-
(3)	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3
(4)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	-
Астрофиллит	-	0,7	-	-	-	-	-
	-	0,6	-	0,1	-	-	-
Ринколит	0,2	0,2	0,1	0,1	-	-	-
	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	2,0
Апатит	0,2	0,3	0,1	0,2	0,2	0,2	4,4
	0,3	0,6	0,1	0,3	-	0,2	3,3

Примечание. Анализы проведены спектральным количественным (аналитик Л.Г.Логина) и рентгеноспектральным методами (аналитик Р.Л.Баринский) из навесок TR_2O_3 , выделенных из минералов при их химическом анализе в лаборатории ИМГРЭ. Номера в скобках соответствуют номерам химических анализов в табл. I.

(<2%), TiO_2 (<4%), TR_2O_3 (<4%) и U_3O_8 (<5%), что считалось типоморфной особенностью пирохлора из этих пород. Обогащенные Ti, U и TR бетафит, менделеевит и эльзвортит описывались преимущественно из гранитных пегматитов, хотя в карбонатитах известен гатчеттолит, обогащенный U и Ti. Редкоземельный пирохлор описан из щелочных гранитов [5]. Изученный минерал из Хибинского массива представляет собой разновидность, промежуточную по составу между собственно пирохлором и минералами "группы бетафита", характерными для гранитных пегматитов [3]. Находка подобного минерала в центре Хибинского массива в агапитовых пегматитах показывает, что и в связи с нефелиновыми сиенитами могут образоваться разновидности пирохлора, обогащенные TR, Ti и U и приближающиеся по составу к типоморфным минералам редкометальных гранитоидов и пегматитов. Сходные по составу минералы (бетафит, менделеевит) ранее были описаны во многих сиенито-пегматитах фенитового поля вокруг миаскитовой интрузии Ильменских и Вишневых гор на Урале [1, 6]. Типичным элементом-индикатором, указывающим на генетическую связь изученного пирохлора с ультращелочными породами, остается Sr, количество которого во всех проанализированных нами образцах высокое.

Таким образом, для альбититов, генетически связанных с нефелиновыми сиенитами, характерен пирохлор и во многих случаях при образовании пирохлора фиксируется несомненный привнос ниобия (и Ta) в процессе альбитизации. Однако в изученных хибинских пегматитах при альбитизации происходит растворение астрофиллита, ринколита и эвдиалита, из которых выносятся Ti, TR, Zr, Th, Ta, Sr и U. В проанализированных нами пяти образцах астрофиллита из реликтов в альбитизированном пегматите установлено содержание Nb_2O_5 0,78-1,64%, Ta_2O_5 0,02-0,08%, а количество TiO_2 в астрофиллите обычно составляет 8-13%. Эти компоненты при растворении астрофиллита в ходе альбитизации вполне могли фиксироваться в пирохлоре. Точно так же и TR могли заимствоваться из замещаемого в этом же процессе ринколита, а Sr - из апатита (содержание Sr в раннем апатите из пегматитов 3,11-5,73%).

Литература

1. Минералогия, геохимия и типы месторождений редких элементов / Под ред. К.А.Власова, М.В.Кузьменко. М.: Наука, 1965. Т. 3: Минералогия редких элементов. 656 с.
2. Костылева Е.Е., Боруцкий В.Б., Соколова М.П. и др. Минералогия Хибинского массива. М.: Наука, 1976. Т. 2. 278 с.
3. Дэна Дж.Д., Дэна Э.С., Пэлач Ч. и др. Система минералогии. М.: Изд-во иностр. лит., 1954. Т. I, полумт 2. 590 с.
4. Капустин Ю.Л. Минералогия коры выветривания карбонатитов. М.: Наука, 1973. 245 с.
5. Минеев Д.А., Скоробогатова Н.И. О составе минералов группы пирохлора из редкометальных апогранитов // Докл. АН СССР. 1965. Т. 164, № 2. С. 399-402.
6. Минералы. М.: Наука, 1967. Т. II, вып. 2. 335 с.