

УДК 549.1:549.514.81

МИНЕРАЛОГИЯ

Е. В. КОПЧЕНОВА, И. Г. МИНЕЕВА, Д. А. МИНЕЕВ

О КАЛЬЦИЕВОМ И НАТРИЕВОМ ЦИРТОЛИТАХ ИЗ АЛЬБИТИТОВ УКРАИНЫ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 5 VII 1973)

При изучении альбититов Украинского кристаллического щита выявлены необычайные разновидности акцессорного циртолита, отличающиеся от описанных ранее (¹⁻³) и др.) повышенным содержанием Са и Na.

Кальциевая разновидность представлена вытянутыми удлиненными выделениями (до 10 см в длину и 1 см в толщину), выполняющими субпараллельные трещины в сером крупнопластинчатом эгирии-рибекитовом альбитите (рис. 1, а, см. вкл. к стр. 408). Такие выделения, часто несколько изогнутые, прослеживаются на протяжении десятков метров вдоль зоны интенсивного нарушения. Окраска минерала красновато-бурая, блеск жирный, излом слабо раковистый, спайности не наблюдается. Уд. в. 3,355. Твердость 5,5.

В шлифе представлен тонкозернистым, неоднородным агрегатом розовато-бурых индивидов, часто мутных, полупрозрачных, оптически почти изотропных (слабо анизотропных), изредка зональных. $N=1,710$, иногда 1,720. Агрегат содержит мелкие включения эгирина, апатита, кальцита, кварца и гематита; количество включений в отдельных случаях достигает 40—45%.

Натриевая разновидность обнаружена в розоватых карбонат-хлоритовых пластинчатых альбититах (рис. 1, б), где образует крупные (до 1 см) включения изометричной или неправильной формы. Окраска неоднородная, меняется от красно-бурой до бледной розовато-бурой. Блеск жирный, излом раковистый, без спайности. Уд. в. 3,329 (для более темных индивидов), 3,270 (для светлых). Твердость 5,0. В шлифе изотропен, $N=1,714$ (варьирует от 1,710 до 1,720). Характерны мелкие включения апатита и гематита.

Кроме кальциевой и натриевой разновидностей выявлены промежуточные, кальциево-натриевые, разновидности.

Свинцовым методом, по данным В. И. Малышева, установлен близкий абсолютный возраст изученных образцов циртолита: 1750 млн лет для кальциевой разновидности и 1830 млн лет для натриевой.

Рентгенометрическое исследование разновидностей циртолита порошковым методом при железном излучении показало, что степень метамиктности их различна. На дебаграмме кальциевого циртолита слабо проявлены рефлексы, соответствующие высокодисперсному циркону, в то время как натриевая разновидность полностью рентгеноаморфна, а после прокаливании в течение 30 мин. до 900° приобретает структуру ZrO_2 . При помощи нового рентгеновского метода, разработанного Р. Л. Баринским, в кальциевом циртолите установлено координационное число циркония, равное 8, характерное для циркона.

Дифференциальные кривые нагревания циртолитов приведены на рис. 2, где для сравнения даны также термограммы циртолитов из работы В. П. Ивановой (⁴). Термограммы кальциевого и натриевого циртолитов практически идентичны термограммам других циртолитов. Растянутый эндотермический эффект при 200—250° связан с выделением воды; четкий

экзотермический эффект при 850° соответствует выделению кристаллической ZrO₂.

В табл. 1 приведены результаты химического анализа различных разновидностей цирколита. Четыре первых анализа относятся к кальциевой и кальциево-натриевой разновидностям, взятым в пределах одного рудопроявления в эгирин-рибекитовых альбититах; два последних характеризуют натриевый цирколит из карбонат-хлоритовых альбититов другого рудопроявления. Анализ № 3 для кальциево-натриевой разновидности проведен выборочно на ряд компонентов. Анализы №№ 4 и 6 выполнены при помощи рентгеновского микроанализатора.

Расчет формул минерала по катионному методу показал определенное сходство химического состава изученных разновидностей. Формулы минералов после внесения поправки на примеси апатита, эгирина и кальцита имеют следующий вид:

№ 1. $(Zr_{0,72}Ca_{0,26}Mg_{0,02}Hf_{0,01})_{1,01}(Si_{0,78}Al_{0,14}Fe_{0,04}Mn_{0,02}Ti_{0,01})_{1,00}(O_{2,74}OH_{1,78})_{4,52}$

№ 2. $(Zr_{0,70}Ca_{0,16}Mg_{0,01}Na_{0,14}K_{0,02})_{1,00}(Si_{0,90}Al_{0,01}Fe_{0,07}Mn_{0,01})_{0,99}(O_{2,80}OH_{1,52})_{4,32}$

№ 3. $(Zr_{0,76}Ca_{0,14}Na_{0,10})_{1,00}(Si_{0,81}Al_{0,08}Fe_{0,10})_{0,99}(O_{2,49}OH_{2,23})_{4,72}$

№ 5. $(Zr_{0,71}Na_{0,28}U_{0,01})_{1,00}(Si_{0,86}Al_{0,04}Fe_{0,08}Ti_{0,01})_{0,99}(O_{2,58}OH_{1,86})_{4,44}$.

Кальций и натрий замещают цирконий при одновременном замещении кремния алюминием и железом. Недостаток заряда катионов группы А (при замещении $Zr \rightarrow Ca^{2+}$) и группы В ($Si^{4+} \rightarrow Al, Fe^{3+}$) компенсируется снижением заряда аниона ($O^{2-} \rightarrow OH^{-}$).

Замещение циркония и кремния более легкими катионами кальция, натрия, алюминия, гидратация и метамиктизация приводят к существенному снижению удельного веса (3,35–3,27) и твердости (5,5–5,0) минерала.

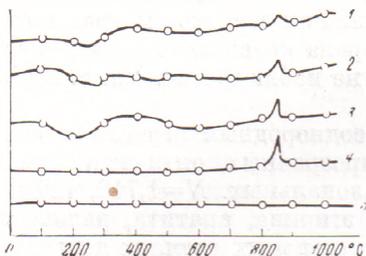


Рис. 2. Дифференциальные кривые нагревания цирколитов. 1 — Са-цирколит, 2 — Na-цирколит, 3 — цирколит метамиктный с большим содержанием воды, 4 — цирколит метамиктный безводный, 5 — циркон метамиктный

Известно, что кристаллические минералы при переходе в метамиктное состояние значительно снижают свою устойчивость по отношению к химическим и физическим воздействиям. Кристаллический циркон весьма устойчив и почти совершенно не растворяется при многократном вываривании со смесью плавиковой и серной кислот по методу Ю. М. Полежаева (⁵, ⁶), в то время как метамиктный цирколит практически полностью переходит в раствор. Обработка кальциевого цирколита и кристаллического циркона по этому методу, проведенная А. Ф. Сгибневой, дала следующие результаты:

	Содерж. ZrO ₂ в минерале, %	Содерж. ZrO ₂ в растворе, %	Растворимость минерала, %
Кристаллический циркон	67,0	2,65	4,0
Кальциевый цирколит	42,64	40,21	94,30

Кальциевый и натриевый цирколиты отличаются низким содержанием редких земель и гафния. Состав TR, по данным хроматографического анализа (аналитик А. А. Манухова):



Невысокое содержание редкоземельных элементов и гафния, относительное обогащение цериевыми лантаноидами и высокое отношение ZrO₂/HfO₂ (>70) сближают кальциевые и натриевые цирколиты с цирконами из щелочных пород. Это сходство, видимо, объясняется близостью условий образования изученных разновидностей цирколита, связанных со щелочным метасоматозом.

Степень метамиктности образцов согласуется с содержанием урана. Кальциевая разновидность, содержащая меньшее количество урана (0,43% U_3O_8), обладает более слабой степенью метамиктности, на ее дебае-граммах сохраняются слабые рефлексы кристаллического циркония. Натриевая разновидность, содержащая 1,86% U_3O_8 , полностью рентгено-аморфна.

Использование микро-радиографии позволило установить, что кроме малых количеств урана, распределенного более или менее равномерно по всему минералу, есть очень мелкие скопления высоко-радиоактивных включений, представленных, по-видимому, урановой смолкой или чернями.

Изученные циртолиты содержат, кроме того, большое количество других тонкодисперсных минеральных включений, которые практически невозможно полностью отделить. Поэтому в результаты химических анализов приходится вносить поправки на примеси.

Для изучения закономерностей распределения компонентов, составляющих минерал, А. С. Авдониным проведено зондирование циртолитов при помощи рентгеновского микроанализатора JXA-3A. Применение рентгеноспектрального метода, кроме закономерностей распределения компонентов, позволяет также уточнить химический состав циртолита. Сравнение результатов анализа, выполненных рентгено-спектральным и микрохимическим методом (см. табл. 1), показывает известное различие по содержанию Fe, Al, Ca, Zr.

Кривые распределения Zr, Ca, Si и P свидетельствуют о большей неоднородности кальциевой разновидности (рис. 3).

Наиболее однородно в обоих случаях распределение кремния. Снижение содержания последнего однозначно интерпретируется примесью апатита, так как сопровождается экстремальными высокими содержаниями Ca, P и низкими — Zr.

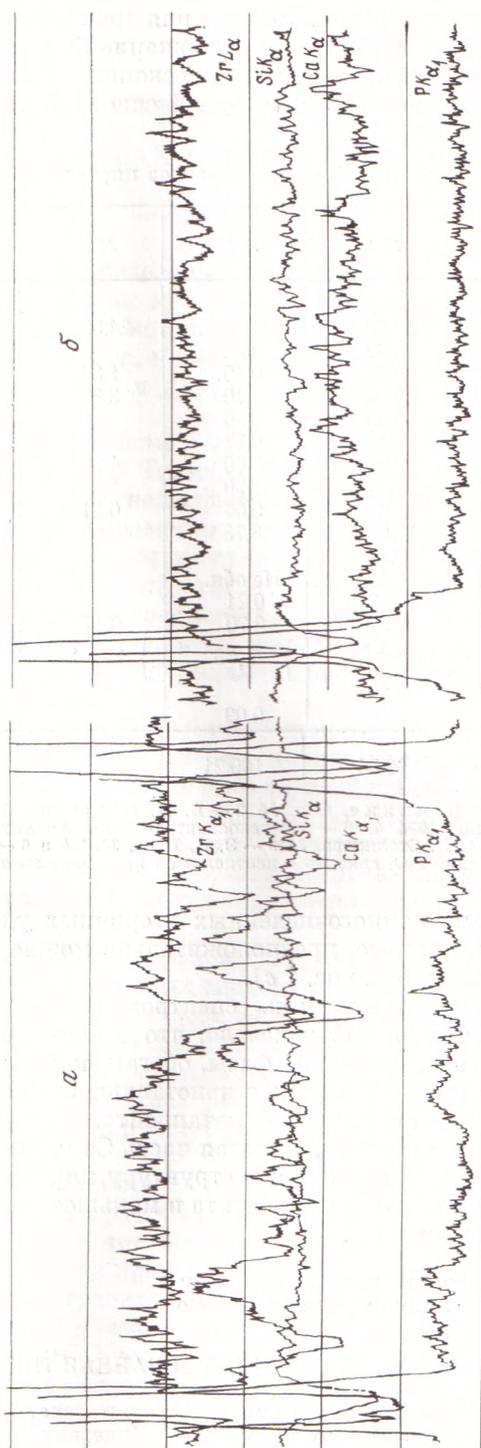


Рис. 3. Распределение основных компонентов в циртолите по данным рентгеновского микроанализатора а — Ca-разновидность, б — Na-разновидность

Для кальциево-натриевой разновидности (рис. 3, б) как будто бы намечается обратная зависимость между содержаниями Zr и Ca; в кальциевой разновидности (рис. 3, а) зависимость более сложная и часто не носит обратного характера. Корреляция между содержаниями Ca и P в целом отсутствует (повышенное содержание Ca не связано с присутствием апатита).

При электронной микроскопии кальциевого циртолита аналитиком И. Д. Беляевой в однородной основной массе минерала установлено при-

Таблица 1

Химический состав образцов циртолитов из альбититов Украины (%)

Компонент	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6
SiO ₂	26,10	30,26	24,30	29,70	27,80	27,60
TiO ₂	0,62	сл.		0,60	0,30	
Al ₂ O ₃	3,35	0,40	1,87	0,30	1,46	0,80
Fe ₂ O ₃	3,54	3,10	3,88	0,60	3,50	0,83
MnO	0,86	0,66				
MgO	0,46	0,22			Не обн.	
CaO	9,00	5,60	4,20	3,30	2,00	2,20
Na ₂ O	} 0,89	1,90	1,56		4,60	
K ₂ O		0,66	0,21		Не обн.	
ZrO ₂	42,64	48,73	46,90	52,80	46,79	51,40
HfO ₂	0,62				0,46	
TR ₂ O ₃	0,32	Не обн.				
U ₃ O ₈	0,43	0,21		0,45 UO ₃	1,86	1,63 UO ₃
P ₂ O ₅	0,98	0,70	0,17	1,20	1,69	0,30
H ₂ O ⁻	1,33	} 7,68	} 10,01		Не обн.	
H ₂ O ⁺	7,80					9,03
CO ₂	0,60					
PbO		0,09				
Сумма	99,54	100,21			99,19	

Примечание. Обр. № 2 — В. Н. Обризанова. Метод анализа: №№ 1—3, 5 — микрохимический, №№ 4, 6 — рентгеноспектральный. Аналитики: обр. № 1 — В. Н. Архангельская, № 2 — Т. И. Столярова, № 3 — Э. В. Паст, №№ 4 и 6 — А. С. Авдонин, № 5 — Н. Н. Кузнецова. Содержание P₂O₅ связано с неотделимой примесью апатита.

существование немногочисленных вторичных удлиненных пластинчатых включений, которые предположительно можно было принять за кальциевый катаплеит (см. рис. 1 в).

Исследование и.-к. спектров поглощения циртолитов, выполненное Л. С. Солнцевой, показало, что в обеих разновидностях, кроме большого количества аморфной фазы, обогащенной молекулярной водой, присутствуют по крайней мере две кристаллические фазы — циркон и в меньших количествах силикат типа катаплеита.

Таким образом, большая часть Ca и, по-видимому, Na входила изоморфно на место циркония в структуру циркона, некоторое количество Ca связано с присутствием апатита и меньшее — кальциевого и кальциево-натриевого катаплеита.

Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов
Москва

Поступило
1 VI 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Сборн. Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов, т. 2, «Наука», 1964. ² Минералы, Справочник, т. 3, в. 1, 1972. ³ И. М. Липова, Природа метамиктных цирконов, 1972. ⁴ В. П. Иванова, Зап. Всесоюз. мин. общ., № 1 (1961). ⁵ Ю. М. Полежаев, там же, № 3 (1971). ⁶ Ю. М. Полежаев, Зав. лаб., № 1 (1969).