

В. Ю. Карпенко, Л. А. Паутов, П. В. Хворов, А. А. Агаханов

МИНЕРАЛОГИЯ ПРОЯВЛЕНИЯ ЦАРЕГОРОДЦЕВИТА НА СЕВЕРНОМ УРАЛЕ

V. Yu. Karpenko, L. A. Pautov, P. V. Khvorov, A. A. Agakhanov

MINERALOGY OF TSAREGORODTSEVITE LOCATION ON THE NORTH URAL

Mineralogy of tsaregorodtsevite location on the North Ural is described. Associated with tsaregorodtsevite minerals are quartz, albite, chamosite, anatase, brookite, rutile, fluorapatite, monatzite-(Ce), ilmenite, xenotime-(Y) and ammonia-containing chabasite like mineral. Microprobe analyses, IR-spectra are given. Crystallomorphology of associated minerals is shown; mineral genesis stages are given on the base of mineral relation analysis. A gas-liquid inclusions are investigated by methods of the Raman spectroscopy, by gомogenization and kryometry methods as well. Final stage of mineral association origin was formed on 150—170 °C with salt concentration 7.6—8.3 % NaCl equiv. The Raman spectroscopy shows CO₂ and water solution as main components of inclusions. Decrepitation temperature maximum of vein quartz is 300 °C. The Raman spectra of fluorapatite inclusions shows presence of 2874 and 2969 cm⁻¹ strips corresponding, probably to C-H bonds. Veins with tsaregorodtsevite mineralization are typical representatives among Alpine veins.

В 1993 г. был открыт новый минерал — царегородцевит $[N(CH_3)_4][Si_2(Si_{0.5}Al_{0.5})O_6]_2$ — первый природный силикат с тетраметиламмонийным ионом (ТМА) [4]. Основу структуры царегородцевита составляет каркас из правильных Si-Al тетраэдров, в больших цеолитоподобных пустотах которого располагаются тетраметиламмонийные группировки. Взаимодействие между алюмокремнекислородным каркасом минерала и многоатомным катионом ТМА ослаблено и осуществляется, по-видимому, через систему водородных связей [7]. До открытия царегородцевита силикаты с катионом ТМА⁺ рассматривались как соединения нестойкие, быстро разлагающиеся на воздухе. Царегородцевит, являясь минералом родственном содалиту, резко отличается от других представителей группы содалита большой устойчивостью к кислотам, высокой твердостью. Свойства царегородцевита освещены в ряде публикаций [4, 7—9]; условия нахождения, ас-

социация минерала почти не описаны в литературе. Настоящая статья написана с целью частично ликвидировать этот пробел. Это стало возможным благодаря тому, что при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 00-05-79058 и № 98-05-79058) в 2000 г. была организована экспедиция на проявление царегородцевита и авторы имели возможность провести дополнительные наблюдения и сборы.

Проявление царегородцевита находится на Северном Урале в верховьях р. Щугор к северу от хребта Мань-Хамбо. Царегородцевит обнаружен в ряде крутопадающих сближенных жил субмеридионального простираения, залегающих в альбит-кварц-мусковит-хлоритовых сланцах позднего протерозоя — раннего кембрия [1]. Аксессуарными минералами сланцев являются фторапатит, ильменит, титанит, рутил, циркон. Кварцевые жилы имеют невыдержанную мощность (3—30 см) при длине 0.8—1 м и занимают чаще секущее положение к сланцам. Падение сланцев северо-северо-западное, углы падения 15—20°; непосредственно вблизи жил сланцы интенсивно деформированы, углы падения становятся вертикальными, либо даже отрицательными. Участками такие жилы переходят в зияющие трещины линзовидной формы, заполненные рыхлым материалом, состоящим в основном из червеобразных расщепленных кристаллов шамозита, а так же обломков сланцев, кристаллов кварца, анатаза, царегородцевита, пластинчатых кристаллов брукита. Стенки трещин покрыты щетками альбита, кварца, царегородцевита, анатаза, монацита-(Ce). Общая протяженность участка, на котором выявлена царегородцевитовая минерализация составляет 15 метров при максимальной ширине 5 метров.

Описание минералов

Кварц является наиболее распространенным минералом ассоциации. Нарастает на стенки трещин, а так же встречен в виде регенерированных обломков, находящихся в составе материала, заполняющего трещины. Кварцем покрыты лишь те участки трещин, которые секут породы поперек сланцеватости, что отмечалось как характерная особенность для жил альпийского типа Г. Г. Леммлейном [3]. Длина кристаллов, нарастающих на стенки трещины, не более 1—2 см при толщине до 6 мм. Кристаллы светло-дымчатые, почти прозрачные и содержат сравнительно небольшое количество включений. Кристаллы же, находящиеся в качестве обломочного материала в трещине, достигают максимальной длины 12 см (при соотношении длины к ширине 3:1 —

2:1). Как правило, эти обломки частично регенерированы, лишь изредка встречаются хорошо оформленные двухголовые кристаллы. Цвет их чайный, дымчатый. Поверхность граней блестящая и покрыта ростовой скульптурой. Кристаллы часто замутнены трещинами, газово-жидкими включениями. Часто периферийная зона кристаллов содержит включения хлорита. Нередко наблюдается лишь «рубашка» хлоритовых присыпок на поверхности сравнительно прозрачных кристаллов, которая фиксирует положение кристалла в трещине на последних стадиях роста. Помимо хлорита кварц иногда содержит включения рутила (пучки волосовидных кристаллов, сагенитовые сростки), мелких кристаллов анатаза, брукита. Срастания анатаза и кварца в краевой части кристаллов последнего свидетельствуют о синхронном росте этих минералов в момент заключительного этапа роста кварца (наблюдаются индукционные поверхности между кварцем и анатазом). В одной из трещин были найдены кристаллы царегородцевита, нарастающие на грани призмы кварца, причем исключительно на грани, покрытые присыпками хлорита. Индукционных поверхностей между кварцем и царегородцевитом не наблюдалось, что говорит о более поздней кристаллизации царегородцевита. Верхняя часть жилы сложена массивным молочно-белым кварцем, практически лишенным полостей. Изредка на кристаллы молочно-белого кварца, выступающие в полость, нарастают анатаз и царегородцевит.

Температуры гомогенизации газово-жидких включений как из кристаллов кварца, так и из молочно-белого кварца составили 150—170 °С. На декрептограмме минерала максимум пика вскрытия включений приходится на 300 °С. Методом криометрии определена концентрация солей во включениях, равная 7.6—8.3 % экв. NaCl. Во включениях методом рамановской спектроскопии был диагностирован углекислый газ по характерным линиям 1288 и 1389 см⁻¹.

Шамозит составляет основную долю материала, заполняющего трещины с царегородцевитовой минерализацией. Он образует псевдогексагональные чешуйки, таблички, призматические кристаллы темно-зеленого цвета. Часто они расщеплены и образуют причудливо изогнутые червеобразные агрегаты до 2—3 мм длиной. Помимо этого шамозит образует как включения, так и присыпки на кварце, царегородцевите (рис. 1), анатазе, бруките, монаците. На поверхности кварца наблюдаются отпечатки индукционных поверхностей от агрегатов шамозита, причем наличие довольно обильных присыпок на одних гранях кварца и отсутствие их на противоположных подтверждают гравитационный

фактор в образовании хлоритовой рубашки и говорят о синхронном росте шамозита и кварца. По составу минерал относится к магнезиально-железистым триоктаэдрическим хлоритам, что подтверждается рентгеновской диагностикой и данными химического состава (табл. 1). ИК-спектр минерала получен на приборе Spесord IR-75 и является характерным для хлоритов; кроме того, он показывает наличие небольшого количества молекулярной воды. По данным термического анализа потеря массы в диапазоне от 25 до 950 °С составляет 11.1 %.

Таблица 1

Состав шамозита (ан. 1, 2, 3), заключенного в кристалл кварца из проявления царегородцевита близ хр. Мань-Хамбо и хлорита (ан. 4) из хрусталеносного проявления на Урале [5]

Компонент	1	2	3	4
SiO ₂	25.15	23.43	24.58	28.14
TiO ₂	0.08	0.08	-	0.08
Al ₂ O ₃	21.56	20.97	22.76	20.10
Fe ₂ O ₃	не опр.	не опр.	не опр.	6,58
FeO	29.49	28.69	30.04	14.87
MnO	0.32	0.46	0.32	0.13
MgO	12.11	12.60	12.12	17.40
CaO	0.17	-	-	0.32
K ₂ O	0.11	0.06	-	-
п.п.п.	не опр.	не опр.	не опр.	11.80
H ₂ O*	11.26	11.22	11.25	не опр.
Сумма	100.25	97.51	101.07	99.51
Формульные коэффициенты, (O+OH) = 18				
Si IV	2.67	2.58	2.59	2.85
Al IV	1.33	1.42	1.41	1.15
T site	4.00	4.00	4.00	4.00
Al VI	1.37	1.30	1.42	1.25
Ti	0.01	0.01	-	0.01
Fe ³⁺	-	-	-	0.50
Fe ²⁺	2.62	2.64	2.65	1.26
Mn	0.03	0.04	0.03	0.01
Mg	1.92	2.07	1.90	2.63
Ca	0.02	-	-	0.03
K	0.01	0.01	-	-
O site	5.98	6.06	6.00	5.69
O	10.00	10.00	10.00	10.00
OH	8.00	8.00	8.00	8.00

Примечание: Анализы 1, 2, 3 — H₂O* — расчетное содержание. Анализы выполнены на рентгеновском микроанализаторе JСХА-50А с помощью энергодисперсионного спектрометра Link. Ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 40 × 10⁻⁹ А. Аналитик Л. А. Паутов. Анализ 4 — в сумму включены: Na₂O — 0.03; P₂O₅ — 0.06 %. Метод анализа и аналитик не указаны [5].

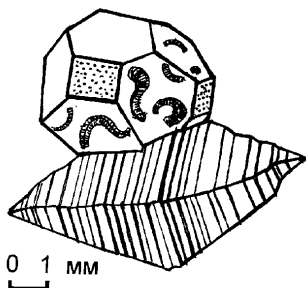


Рис. 1. Кристалл царегородцевита, нарастающий на анатаз.

На поверхности кристалла царегородцевита видны червеобразные выделения шамозита, захваченные во время роста царегородцевита (зарисовка образца)

Альбит относится к широко распространенным минералам этой ассоциации. В виде мелких кристаллов (0.1—0.5 мм) присутствует практически во всех образцах. Иногда он образует щетки прозрачных бесцветных кристаллов, как правило слегка уплощенных по *b*. Мелкие кристаллы альбита обрастают кристаллы кварца, анатаза, монацита без индукционных поверхностей, подчеркивая более раннее образование последних. В то же время на мелкие щетки альбита нарастает царегородцевит, что говорит о его более позднем происхождении. В виде очень мелких изометричных кристаллов альбит встречен и в рыхлом материале заполнения трещины.

Анатаз образует темно-синие до черного кристаллы дигипирамидального облика с характерной поперечной штриховкой и преобладающими формами $p\{111\}$ (рис. 2а), реже $v\{117\}$ (рис. 2б). Самые крупные из них достигают размера 12 мм, мелкие же не превышают 1—2 мм. На энергодисперсионных спектрах различных окрашенных зон анатаза каких-либо заметных примесей обнаружено не было. Кристаллы анатаза встречаются как на стенках трещин, так и в хлоритовой сыпучке, причем в жилах, где встречается один кварц, анатаза гораздо меньше по сравнению с таковыми, несущими царегородцевитовую минерализацию. Образует сростания с кварцем, монацитом, брукитом (срастание с брукитом охарактеризовано ниже), царегородцевитом (рис. 1), шамозитом. Сростания с монацитом-(Ce) несут индукционную штриховку. Были встречены мелкие кристаллы анатаза светлоголубого цвета, видимо, поздней генерации, нарастающие на монацит. На отпечатке срастания анатаза с царегородцевитом так же была обнаружена индукционная поверхность. Изредка встречаются фульгаровидные кристаллы с ямками голодания вдоль $[001]$.

Брукит представлен тонкопластинчатыми кристаллами темно-красного, коричневого цветов; размер в среднем 2—3 см, в

редких случаях 4—5 см (рис. 2в, г). Наиболее развита форма $a\{100\}$, менее развиты, но постоянно присутствуют $m\{110\}$, $y\{104\}$, $c\{001\}$, $\varepsilon\{134\}$. Реже встречаются формы $e\{122\}$, $t\{021\}$. Почти на всех кристаллах присутствуют характерные темноокрашенные пирамиды роста $\langle 001 \rangle$ (рис. 2г). Брукит менее распространен, чем анатаз. Скопления его кристаллов были встречены в основном в нижних частях крутопадающих трещин с царегородцевитовой минерализацией. Встречены срастания брукита с кварцем, шамозитом, царегородцевитом. Эффектны небольшие друзы и одиночные кристаллы последнего, нарастающие на брукит без индукционных поверхностей. Отметим так же наличие индукционной поверхности между брукитом и анатазом, что говорит об их совместном росте, связанном, по-видимому, с присутствием стабилизирующих примесей железа [6]. Действительно, небольшие содержания железа были зафиксированы нами на энергодисперсионных спектрах в темно- и светлоокрашенной зонах брукита. Иногда брукит образует включения мелких таблитчатых кристаллов в кварце.

Монацит-(Ce) встречен как на стенках трещин с анатазом, альбитом, царегородцевитом, так и среди сыпучки, выполняющей трещины. Он образует морковно-красного цвета блочные, слегка расщепленные кристаллы размером до 5—6 мм (рис. 3а, б).

Наиболее развиты формы $a\{100\}$ и $x\{101\}$, в меньшей степени $g\{012\}$ и $e\{011\}$. Дру-

гие формы ($v\{\bar{1}11\}$, $i\{211\}$) имеют подчиненное значение. Нередко встречаются двойники по (100) . Царегородцевит нара-

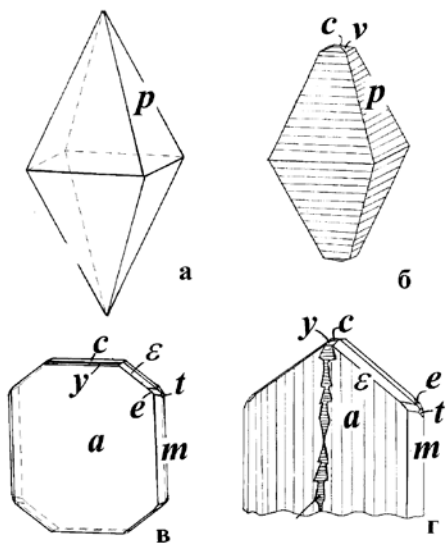
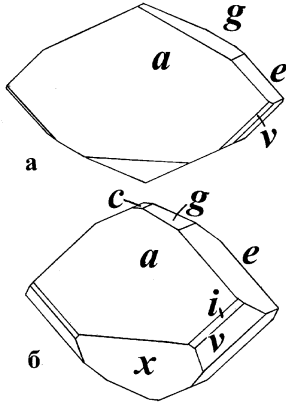


Рис. 2. Морфология кристаллов анатаза (а, б) и брукита (в, г) из трещины с царегородцевитовой минерализацией.

Рис. 3. Морфология кристаллов монацита-(Ce), нарастающих на стенке трещины с царегородцевитом.

Пояснения в тексте



тает на кристаллы монацита без индукционных поверхностей, что говорит о более ранней кристаллизации последнего. Химический состав монацита-(Ce) следующий (вес. %): ThO₂ 0.28; Ce₂O₃ 33.46; La₂O₃ 15.69; Pr₂O₃ 7.34; Nd₂O₃ 15.36; P₂O₅ 26.83; сумма 98.99 (JСХА-50А с энергодисперсионным спектрометром Link, ускоряющее

напряжение 20 кВ, ток зонда 40×10^{-9} А).

Ксенотим-(Y) встречен в единственном образце в виде желтовато-коричневых дипирамидально-призматических кристаллов длиной до 2 мм в ассоциации с альбитом, монацитом, шамозитом. Кристаллы ксенотима образованы формами $m\{010\}$, $a\{110\}$, $z\{011\}$. Помимо Y и P на энергодисперсионном спектре зафиксированы так же небольшие количества Dy и Pr.

Фторапатит встречен в виде гнезд размером до 5—6 см, которые сложены сростками толстопластинчатых индивидов белого, светло-розового цветов. Интерстиции между индивидами апатита заполнены рентгеноаморфным темно-коричневым минералом, состоящим из глобулей порядка 2 мкм и имеющим в составе устойчивые содержания Al, Mn и небольшое количество Fe (другие элементы, тяжелее натрия, отсутствуют). Отдельные пластины апатита несут на себе следы гексагональной огранки; пинакоид часто бывает покрыт вициналями со сложными индексам $\{h.0.i.l.\}$ и декорирован скульптурными элементами, придающими скелетный облик кристаллу. Минерал диагностирован по данным рентгеновского анализа, ИК-спектроскопии и по качественному составу. На ИК-спектре минерала присутствует небольшая полоса колебаний молекулярной воды. Плотность минерала несколько ниже средней для апатита и составляет 3.08 г/см³. На рамановских спектрах отдельных участков минерала наблюдаются полосы 2874 и 2969 см⁻¹, относящиеся, возможно, к колебанию связей C-H. Этот факт требует отдельного рассмотрения. Совершенно иного вида фторапатит был встречен в виде мелких бесцветных, слегка розоватых кристаллов до 0.5 мм в ассоциации с

альбитом, кварцем, царегородцевитом. Особенностью их является подвергшаяся растворению поверхность, напоминающая леденцы. Кристаллы эти таблитчатые, огранены формами $c\{0001\}$, $m\{1.0. \bar{1}.0.\}$, и, вероятно $r\{1.0. \bar{1}.2.\}$.

Ильменит образует тонкопластинчатые индивиды в ассоциации с волосовидным светло-коричневым рутилом в виде включений в молочно-белом кварце. Так же встречен в виде деформированных пластин размером 1—1.5 см по трещинам в сланце. На энергодисперсионном спектре зафиксировано небольшое количество Mn.

Недоизученный аммонийсодержащий минерал, близкий к шабазиту-(Ca), был встречен в единственном образце в виде щетки мелких (0.2 мм) ромбоэдрических кристаллов на сланце в ассоциации с альбитом. По рентгеновским данным минерал близок к шабазиту. Химический состав минерала приведен в табл. 2. На ИК-спектре минерала имеется узкая полоса в районе 1402 см^{-1} , однозначно подтверждающая наличие аммония в минерале. Минерал требует дальнейшего изучения.

Жилы, в которых был встречен царегородцевит, являются собственно жилами альпийского типа, поскольку состав вмещающих сланцев в грубом приближении реализован в виде кристаллов той или иной степени огранки в полостях. Анализ взаимоотношений между минералами показывает, что наиболее ранними минералами ассоциации являлись кварц и находящиеся в нем в виде включений ильменит и рутил. На дальнейшем этапе вместе с кварцем синхронно рос шамозит, что доказывается по наличию зональных участков, насыщенных его включениями по периферии кристаллов кварца, а так же присыпок и включений в бруките, анатазе, монаците, царегородцевите. На заключительных стадиях роста одновременно с кварцем росли анатаз и брукит. Монацит-(Ce) кристаллизовался одновременно с анатазом. Ксенохим-(Y), вероятно, близок по времени к образованию монацита. После кварца, анатаза, брукита кристаллизовался альбит, нарастая на эти минералы. Царегородцевит нарастал практически на все минералы без индукционных поверхностей. Исключение составляет лишь единичный случай с анатазом.

Таким образом, царегородцевит является наиболее поздним минералом в описанной ассоциации. Генезис его укладывается в схему возникновения жил альпийского типа. Азот, требуемый для кристаллизации царегородцевита, был заимствован из аммонийсодержащих мусковитов вмещающих пород. Это подтверждается аномальным уменьшением содержания азота в при-

Таблица 2

Химический состав аммонийсодержащего шабазита

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	Среднее
SiO ₂	52.36	50.34	50.76	51.16	51.97	51.75	50.52	51.27
Al ₂ O ₃	18.08	17.87	18.07	18.54	18.75	19.03	18.53	18.41
CaO	7.54	6.91	6.85	7.98	8.14	6.89	6.51	7.26
FeO	0.03	-	-	-	0.10	0.31	0.86	0.19
TiO ₂	-	0.11	0.11	-	-	0.38	0.31	0.13
K ₂ O	1.06	0.93	1.10	1.17	1.09	1.00	1.01	1.05
Сумма	79.07	76.16	76.89	78.85	80.05	79.36	77.74	78.31

Примечания: Анализы выполнены на рентгеновском микроанализаторе JCXA-50A с помощью энерго-дисперсионного спектрометра Link. Ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 40×10^{-9} А. Аналитик Л. А. Паутов.

зальбандовых частях жил [2] по сравнению со средними его содержаниями в сланцах на прилегающей территории. Температура образования царегородцевита, по всей видимости, не превышала 170 °С. В данных условиях вполне логично вхождение аммонийной группировки в цеолитовую структуру близкого к шабазиту минерала.

Авторы благодарят В. Б. Наумова (ГЕОХИ) за проведение криотермометрических измерений включений, С. С. Букалова (ИЭОС) и Р. Ю. Орлова (МГУ) за получение рамановских спектров, Н. В. Чуканова за ИК-спектроскопию минералов, а так же А. Иванова за помощь в полевых сборах.

Литература

1. Геология СССР. Архангельская, Вологодская области и Коми АССР. Геологическое описание. М., 1963. Т. 2, ч. 1.
2. Карпенко В. Ю., Паутов Л. А., Агаханов А. А., Хворов П. В. О содержании азота в сланцах района хребта Мань-Хамбо (С. Урал) // Уральский минералогический сборник № 11. Миасс: ИМин УрО РАН, 2001. С. 80—87.
3. Леммлейн Г. Г. О происхождении плоских кварцев с «белой полосой» // Вопросы минералогии, геохимии и петрографии. М.-Л., 1946. С. 98—109.
4. Паутов Л. А., Карпенко В. Ю., Соколова Е. В., Игнатенко К. И. Царегородцевит $[N(CH_3)_4][Si_2(Si_{0.5}Al_{0.5})O_6]_2$ — новый минерал // Записки ВМО. 1993. Ч. 122. № 1. С. 128—135.

5. Петруха Л. М., Хохлачев А. П. Минеральные парагенезисы хрусталеносных гнезд на хрусталеносных полях Урала // Минералогия и петрография Урала. 1976. Вып. 124. С. 54—57.

6. Разуменко М. В., Грунин В. С., Бойцов А. А. Выращивание кристаллов анатаза и брукита методом химических транспортных реакций // Кристаллография. 1981. Т. 26. В. 3. С. 650—651.

7. Соколова Е. В., Рыбаков В. Б., Паутов А. А. Кристаллическая структура нового природного алюмосиликата тетраметиламмония $[N(CH_3)_4][Si_2(Si_{0.5}Al_{0.5})O_6]_2$ // Докл. АН СССР. 1991. Т. 317. № 4. С. 884—887.

8. Соколова Е. В., Рыбаков В. Б., Паутов А. А., Пуцаровский Д. Ю. Структурные изменения царегородцевита // Докл. АН. 1993. Т. 332. № 3. С. 309—311.

9. Sherriff B. L., Sokolova E. V., Cramer J., Kunath-Fandrei G., Jager C., Pautov L. A. Changes in the crystal structure of tsaregorodtsevite $[N(CH_3)_4][Si_2(Si_{0.5}Al_{0.5})O_6]_2$ on heating // Am. min. 1997. V. 82. P. 405—415.