

В. А. КОРНЕТОВА, М. Е. КАЗАКОВА

**УРАНОВО-РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЙ ЦИРТОЛИТ
ИЗ ПЕГМАТИТОВЫХ ЖИЛ АДУН-ЧОЛОНА**

Циртолит как акцессорный минерал встречается в пегматитовых жилах Адун-Чолона. Диапазон выделения этого минерала большой. Наблюдается около трех ассоциаций, сменяющихся по мере снижения температуры одна другую.

Наиболее ранняя ассоциация — циртолит в микроклине совместно с ильменитом. Здесь облик кристаллов короткопризматический, грани матовые, цвет светло-коричневый. Очень часто встречаются сростки кристаллов со скипетровидным или черепитчатым расположением граней головки, что характерно для циртолитов вообще.

Иногда кристаллы располагаются в микроклине цепочками, выделяясь по сети трещин, возможно, перед началом альбитизации. Облик их в этом случае тетрагональный короткостолбчатый с пирамидой и призмой одного рода. Изредка встречаются розетки плоских и коротких кристалликов. Вокруг циртолита во вмещающем его минерале обычно развиты радиальные трещины.

Вторая генерация, встречающаяся совместно с акцессорными ниобатами, бериллом и монацитом в морионе жилы «Тигрица», образует радиально-лучистые сростки серовато-зеленоватых кристаллов, напоминающих наэгит. Концы кристаллов в таких сростках становятся коричневатыми.

Третья разновидность циртолита, описанию которой посвящена настоящая работа, связана с альбитизацией, с последними ее этапами или даже с первыми фазами гидротермальной деятельности пегматита.

Циртолит этой разновидности длиннопризматический, почти игольчатый, образует радиально-лучистые сростки оранжево-розовых кристаллов. В пустотках эти сростки формируют колючие «кустики». Размер таких кристаллов в сростках достигает 20 мм при толщине 0,5 мм.

С циртолитом третьей генерации очень часто ассоциирует акцессорный танталовый самарскит. Иногда возникают своеобразные взаимные прорастания этих двух минералов (Корнетова и др., 1968).

В поперечном разрезе радиально-лучистый сросток кристаллов циртолита имеет зональную окраску: центр полупрозрачен и окрашен в бледно-зеленый цвет или белый с сероватыми и даже темно-серыми пятнами, далее к периферии кристаллы розовеют, одновременно становясь все более непрозрачными и, наконец, с поверхности окрашиваются в оранжево-красный цвет. Излом сростка таких кристаллов обычно занозистый, шестоватый, обнаруживающий столбики отдельных кристаллов, но излом самого кристалла — раковистый с жирным блеском свежего скола.

М. Е. Казаковой были проанализированы буровато-розовая (плотность 5,3)* и светло-зеленоватая части (плотность 4,3) радиально-лучистого

* Плотность определялась микрометодом В. Ф. Недобой. Очень колеблется, приводится среднее из шести определений.

Химический состав цирколита из Адун-Чолона и других цирколитов

Оксиды	Красный					Зеленый		Малакон Кенит-скай, Силезия (Doelter, 1918)	Цирколит, Северная Карелия** (Рудовская, 1968, обр. 424)
	вес. %	вес. % после разделения осадка	мол. коллич.	атомн. коллич. катионов	атомн. коллич. анионов	вес. %	вес. % после разделения осадка ZrO ₂ *		
CaO	1,38	1,38	0246	0246	0246	1,96	1,96	2,14	3,00
MgO	Следы	Следы	—	—	—	Следы	Следы	0,34	Следы
Fe ₂ O ₃	2,15	2,15	0134	0286	0402	1,40	1,40	2,96	1,30
SiO ₂	27,00	27,00	4500	4500	9000	26,8	26,8	29,16	25,04
TiO ₂	Следы	Следы	—	—	—	Следы	Следы	—	Нет
ThO ₂	} 6,58	7,02	0020 (ус- лов- но)	0040	0060	} 3,78	4,25	2,06	0,06
TR ₂ O ₃								3,47 (Y ₂ O ₃)	1,50
ZrO ₂	47,43	40,49	3286	3286	6572	50,30	43,34	55,28	46,39
HfO ₂	—	6,50	0308	0308	0616	—	6,49	—	4,31
Nb ₂ O ₆	0,80	0,80	0030	0060	0150	—	—	—	—
U ₃ O ₈	7,50	7,50	0089	0267	0712	10,80	10,80	—	1,29
H ₂ O+	7,84	7,84	4355	8710	4355	5,15	5,15	5,024	7,47
С у м м а	100,68	100,68	—	—	—	100,19	100,19	101,004	99,92

* Химический состав красной и зеленой разностей цирколита после исследования методом рентгено-спектрального анализа осадков ZrO₂, который содержал примесь ThO₂ для красного 0,44, для зеленого 0,47 и HfO₂ соответственно 6,50 и 6,49.

** В сумму входят также Al₂O₃ — 2,73; MnO — 0,58; P₂O₅ — 0,52; H₂O — 4,03; п. п. п. — 1,70

сростка. Первого удалось отобрать на анализ около 400 мг, второго всего 66 мг (табл. 1).

Анализ буровато-розовой разности хорошо рассчитался на химическую формулу ZrSiO₄, где место циркония занимает сумма катионов (Zr, Hf, U, TR, Th, Nb, Fe, Ca), равная 4475, что почти соответствует атомному количеству Si = 4500.

При расчете мы не принимали во внимание H₂O+, очень возможно, что она носит абсорбционный характер и является результатом метамиктного состояния минерала. Поэтому правильнее было бы писать формулу исследуемого цирколита так: (Zr, Hf, U и др.)₁SiO_{3,94}·nH₂O.

Анализ зеленого цирколита рассчитывается несколько хуже (Zr и др.)₁Si_{0,94}O_{4,08}·nH₂O, катионная часть превышает анионную. Повидимому, это объясняется трудностью анализа урансодержащего минерала из столь ничтожной навески, как 66 мг.

В химическом составе зеленого цирколита обращает на себя внимание большее по сравнению с красным количество U₃O₈, ZrO₂ и CaO, но меньше H₂O, (TR+ThO₂) и Fe.

А. Н. Лабунцов (1939) приводит анализ цирколитов, содержащих до 3,48% U₃O₈, но относит ее за счет случайных механических включений уранинита.

В нашем случае, особенно у зеленой разности, которая полупрозрачна или местами совсем прозрачна, таких включений не наблюдается, поэтому

следует считать, что U входит как изоморфная составная часть в состав катионов этих циртолитов.

В поисках аналогов химического состава изучаемых циртолитов мы нашли старый анализ (1883 год) у Дельтера (Doelter, 1918), который более или менее близок к нашему. Им оказался коричнево-красный циркон из Силезии, Кенигсхайн, аналитик Войтшах (G. Woitschach). Сравнение анализов показывает близость содержаний CaO , TR_2O_3 , SiO_2 , H_2O^+ . Главным отличием служит большое количество U_3O_8 в нашем минерале, которая в образце из Силезии полностью отсутствует.

Известная аналогия видна также при сравнении составов изучаемого циртолита и циртолита из Северной Карелии (обр. 424, аналитик А. В. Быкова; Рудовская, 1962), однако различие в содержании U значительное.

Таким образом, большие количества U_3O_8 в циртолите Адун-Чолона составляют их первую особенность.

Вторая особенность изучаемых циртолитов — высокое содержание HfO_2 (до 6,5%), $\text{ZrO}_2 : \text{HfO}_2 = 6,23$ у красной разности и 6,67 у зеленой. Определение HfO_2 производилось двумя различными методами: в лаборатории спектрального анализа ИМГРЭ (аналитик Н. А. Коровина) в осадке ZrO_2 установлено содержание HfO_2 13,3% (красная разность) и 13,2% (зеленая) и в лаборатории рентгеноспектрального анализа ИГЕМ (аналитик Г. Н. Муравицкая) в осадке ZrO_2 установлено содержание HfO_2 13,7% (красная разность) и 12,9 (зеленая). Учитывая различные навески, можно говорить о полном совпадении результатов.

Третья особенность — высокий процент редких земель (табл. 2 и рис. 1), состав которых достаточно интересен. Определение TR производилось методом хроматографии в химической лаборатории ИГЕМ В. Павлуцкой. В составе TR преобладают элементы иттриевой группы: Tb+Y и Yb. В образце из Хета-Ламбина, который близок по химическому составу к нашему образцу, напротив, доминирует цериевый состав.

Т а б л и ц а 2

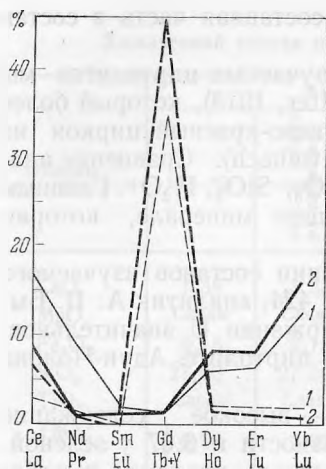
Состав редких земель в циртолитах Адун-Чолона

Окислы	% к общей сумме TR		Окислы	% к общей сумме TR	
	красный	зеленый		красный	зеленый
La_2O_3	2,8	7,1	Dy_2O_3	6,3	8,0
CeO_2	17,3	8,6	Ho_2O_3	2,0	1,3
Pr_6O_{11}	1,2	0,6	Er_2O_3	6,5	8,0
Nd_2O_3	8,9	0,8	Tm_2O_3	2,1	1,0
Sm_2O_3	2,2	0,6	Yb_2O_3	12,2	16,0
Gd_2O_3	1,5	1,3	Lu_2O_3	1,8	0,6
$\text{TR}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$	35,1	46,2			
	С у м м а . . .		99,9	100,1	

Четвертая особенность, вытекающая из предыдущих, — низкий процент ZrO_2 , который объясняется повышенными содержаниями TR, U, Th и Hf, изоморфно замещающих цирконий.

При сравнении внешней зоны радиально-лучистого сростка (красная разность) с внутренней (зеленая) обнаруживается ряд различий, которые можно объяснить, с одной стороны, изменением состава минералообразующих растворов в процессе роста сростка, а с другой, влиянием процессов окисления, затронувших наружные участки более глубоко, чем внутренние.

Покраснение наружных частей радиально-лучистого сростка кристаллов циртолита, вероятно, объясняется окислением Fe и переходом его из двух-



Содержание редких земель и иттрия в цирколите
 1 — красная разновидность;
 2 — зеленая разновидность

валентного состояния в трехвалентное, возможно, одновременно с увеличением его содержания за счет выноса других компонентов. Кроме того, в красных разностях благодаря некоторому разрушению решетки минералов вполне возможно и механическое накопление Fe_2O_3 , как это обычно имеет место при окислении урансодержащих минералов. Однако разницу в химическом составе зеленого и красного цирколита нельзя объяснить только процессом выветривания. Эта разница была с самого начала и возникла вследствие изменения состава минералообразующих растворов, из которых вырос цирколит в ходе развития пегматитового процесса. Более ранние порции этих растворов были богаче ураном, на место которого потом вступили TR и Th. Поэтому красная разность и богаче этими элементами. Произошло изменение и в составе TR: срединные (зеленые) части сростка более богаты Y и тяжелыми TR, в то время как наружные (красные) к концу процесса становятся более цериевыми и содержат больше легких TR.

При сравнении составов TR (см. рисунок) видно, что содержания меняются довольно синхронно за исключением левой части пунктирной кривой. Здесь обращает на себя внимание большая разница в содержании La, которую можно отнести и за счет выщелачивания этого элемента при процессах выветривания, как это, например, имеет место при гипергенном изменении эвдиалита (Балашов и др., 1965), но при этом идет накопление SeO_2 , что трудно объяснить только перераспределением состава TR после выноса одного элемента.

Содержание ZrO_2 несколько падает, поэтому падает и $ZrO_2 : HfO_2$ при одинаковом количестве HfO_2 . Увеличивается содержание воды. Любопытно, что сумма $U_3O_8 + H_2O = 15,34\%$ (красная разность) и $15,95\%$ (зеленая) почти одинакова. Последняя особенность, возможно, связана со степенью метамиктности вещества цирколита и как-то зависит и от процессов выветривания.

Для изучения степени метамиктного распада цирколитов — а его следовало ожидать вследствие высокого содержания радиоактивных элементов — О. Л. Свешниковой было произведено рентгеновское изучение материала в рентгеновской лаборатории Минералогического музея АН СССР.

Таблица 3
 Изменение свойств цирколита после нагревания в течение 6 час при температуре около 850 С

Цирколит	До прокаливания		После прокаливания	
	физические свойства	дифракционная картина	физические свойства	дифракционная картина
Красный	Полупросвечивает в тонких сколах, блеск жирный, излом раковистый, цвет розовато-бурый	Рентгеноаморфен	Непрозрачен, блеск тусклый, излом тонкозернистый, цвет буро-красный	Кубическая и псевдокубическая фазы, соответствующие окислам U, Th, Zr
Зеленый	Прозрачный с мутными участками, излом раковистый, блеск жирный, цвет бледно-зеленый	Очень слабые линии бадделейта	Прозрачные участки стали еще более прозрачными, а мутные совсем непрозрачными. Излом занозистый, блеск стеклянный	Тетрагональная модификация ZrO_2 и циркон

Рентгеновские данные для зеленого циртолита после прокаливания $\lambda = \text{Cu}$, 30 кВ, 3,5 ма

<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>
1	4,08	2	2,03	10	1,492
6	3,34*	1	1,923	1	1,393
10	2,98	10	1,832	4M	1,189
7	2,54*	6	1,731*	1	1,153
1	2,09	2	1,662		

Красный циртолит оказался рентгеноаморфным. После прокаливания в течение 6 час при температуре порядка 850° С получилась дифракционная картина, отвечающая кубическим и псевдокубическим решеткам окислов U, Th и Zr, которые, как и следовало ожидать, отчетливо проявились на рентгеновском снимке после нагревания, т. е. после удаления воды и укрупнения зерна окислов.

Зеленый циртолит без нагревания дал ослабленную дифракционную картину бадделита (моноклинная полиморфная разновидность ZrO_2). После прокаливания в течение 6 час при температуре около 850° С на рентгенограмме (табл. 3 и 4) проявились отчетливые линии, соответствующие тетрагональной модификации ZrO_2 , а также циркону (отмечены звездочкой).

Таким образом, рентгеновское изучение сростка циртолита подтвердило: 1) наличие глубоко зашедшего метамиктного распада; 2) большую степень разрушенности у красной разновидности; 3) принадлежность изучаемого минерала к циртолиту (зеленая разновидность восстановила после нагревания все же решетку циркона); 4) исследования Н. И. Зюзина (1964) о появлении тетрагональной модификации ZrO_2 при нагревании ниже температуры рекристаллизации.

Таким образом, описанный сросток кристаллов циртолита из пегматитов Адун-Чолона принадлежит к уран-редкоземельной разновидности этого минерала, до настоящего времени в природе не встречавшейся.

Изменение состава вещества циртолита осуществляется в пределах одного сростка и может быть объяснено быстрым изменением состава минералообразующих растворов.

Авторы благодарят С. И. Лебедеву, Н. А. Коровину, Г. Н. Муравицкую, В. И. Павлуцкую и О. Л. Свешникову за ряд важных определений.

Литература

- Балашов Ю. А., Дорфман М. Д., Туранская Н. В. Отделение церия от редкоземельных элементов при выветривании эвдиалита. — Труды Мин. музея АН СССР, 1965, вып. 16.
- Зюзин Н. И. О переходе метамиктных цирконов в кристаллическое состояние. — Докл. АН СССР, 1964, 154, № 5.
- Корнетова В. А., Александров В. Б., Казакова М. Е. Аксессуарный самарскит из пегматитов Адун-Чолона. Труды Мин. музея АН СССР, 1968, вып. 18.
- Лабунцов А. Н. Пегматиты Северной Карелии и их минералы. — Пегматиты СССР, Изд-во АН СССР, 1939, т. II.
- Рудовская Л. Н. Циртолиты из гранитных пегматитов северо-западного Беломорья. — Труды ИМГРЭ, 1962, вып. 8.
- Doelter C. Handbuch der Mineralchemie, 1918, 3.