

Т. Б. ЗДОРИК

О ЦИРКОНИЕВОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ КАРБОНАТИТОВ
ОДНОГО ИЗ МАССИВОВ ВОСТОЧНОЙ СИБИРИ

Цирконий подобно ниобию и танталу — типоморфный «аксессуарный» элемент карбонатитов. Однако в отличие от остальных редких элементов его концентрация в виде собственных минералов (или «автокристаллизация», по А. А. Кухаренко) происходит на протяжении всего карбонатитового процесса — от стадии к стадии сменяются лишь минералы-концентраторы циркония. Это позволяет рассмотреть некоторые черты эволюции минеральных форм концентрации циркония, иногда характерные и для остальных элементов-комплексобразователей (Ti, Ta, Nb).

Весьма благоприятным объектом для решения поставленной задачи является один из карбонатитовых массивов Восточной Сибири, в котором карбонатитовый процесс развит исключительно полно. На современном эрозионном срезе карбонатиты слагают 87% эллипсоидного выхода массива. Силикатные породы, представленные гигантозернистыми пироксенитами, мельтейгитами и нефелиновыми сиенитами, слагают лишь реликтовые тела неправильной формы размером от 1 до 200 м².

Процесс образования карбонатитов четко подразделяется на четыре стадии, каждая из которых характеризуется определенным минеральным парагенезисом породообразующих и аксессуарных, в том числе редкоземельных, минералов.

Кальциртит

Как видно из табл. 1, на первой стадии карбонатитового процесса цирконий концентрируется в составе кальциртита (Здорик, 1961). В исследуемом массиве в ассоциации с ним, помимо породообразующих минералов — кальцита, форстерита, апатита и магнетита, — встречен дизаналит. В форстерит-кальцитовых карбонатитах отмечается отчетливая приуроченность дизаналита к магнетиту, а кальциртита — к форстериту. Во флогопит-кальцитовых и часто кальцитовых карбонатитах, т. е. в центральных зонах метасоматической колонки, развивающейся в породах этой стадии (Пожарицкая, Эшштейн, 1964), происходит резорбция кальциртита — вплоть до полного растворения.

Кальциртит кристаллизуется в тетрагональной сингонии. Его монокристаллы имеют дипирамидально-призматический облик с соотношением осей c и a (b) приблизительно 2,5 : 1. Гониометрическое изучение (проведено Ж. А. Федотовым) показало, что внешняя симметрия монокристаллов кальциртита соответствует дитетрагонально-дипирамидальному классу симметрии. Габитусными гранями являются грани призмы и дитетрагональной пирамиды, т. е. по морфологическому типу они близки «клас-

Таблица 1
Классификация карбонатитовых пород и их минеральные парагенезисы

Последовательность формирования постмагматических анигнербитовых пород и их минеральные парагенезисы (по данным Е. М. Эплитейна, И. Г. Волкодава, Т. Б. Здорик, Е. А. Нечаевой и И. И. Паньшина)

Таблица 1

Этап формирования	Тип карбонатов	Стадия формирования	Разновидности карбонатитов	Минеральные ассоциации		Структура и текстура пород	Форма тел	Способ образования	Площадь развития		
				Породообразующие минералы					Редкометалльные минералы	км ²	% от площади карбонатитов
				главные	второстепенные						
Карбонатитовый	Кальцитовый	I	Авгит-диопсид-кальцитовые, форстерит-кальцитовые, биотит-кальцитовые, кальцитовые	Кальцит, авгит-диопсид, форстерит, биотит, магнетит, апатит	Сфен (гранат)	Дизаналит, кальциртит	Крупнозернистые, массивные, атакситовые, реже полосчатые	Кольцевые, штокообразные или неправильной формы штокервовые тела, жилы	Метасоматическое замещение силикатных пород, в меньшей мере — выполнение полостей	0,66	14,4
		II	Диопсид-кальцитовые, форстерит-кальцитовые, флогопит-кальцитовые, кальцитовые	Кальцит, диопсид, хризолит, флогопит, магнетит, апатит	Пирротин	Бадделейт, циркелит, Та-пироклор, дизаналит	Средне- и крупнозернистые, обычно полосчатые, реже массивные, атакситовые	Кольцевые тела, штокервовые, реже штокообразные тела	Метасоматическое замещение ранее сформировавшихся карбонатитов и силикатных пород, в меньшей мере — выполнение полостей	2,28	49,6
		Те же	Кальцит, диопсид, хризолит, тетрафлогопит, магнетит, апатит	Пирротин	Циркелит, TR-пироклор	Среднезернистые до гигантозернистых, часто пегматоидные, массивные, редко полосчатые	Кольцевые серповидные жилы, линзообразные тела	0,14	3,0		
Кальцит-доломитовый	Доломит-анкеритовый	III	Амфибол-кальцитовые, амфибол-доломитовые, флогопит-доломитовые, доломитовые	Кальцит, доломит, серпентин, тремолит, анкерманит, магнезильный арфведсонит, тетрафлогопит, пирит	Рихтерит, эгирин, хондродит, брусит, тальк, апатит, магнетит, ильменит, сфен	Пироклор (линдокит), луешит, ферсмит, пирокон	Мелко- и среднезернистые, массивные, атакситовые, пятнистые, реже полосчатые	Штокервовые тела, жилы, штокообразные тела	—	0,99	21,5
		IV	Эгирин-доломитовые, амфибол-анкеритовые, альбит-анкеритовые, анкеритовые	Доломит, анкерит, эгирин, арфведсонит, альбит, апатит	Хлорит, пирит, сфен	Пироклор, колумбит, пирокон, бербанкит, карбоцернаит	Те же	Та же	Выполнение полостей; в меньшей мере метасоматическое замещение карбонатитов и силикатных пород	0,53	11,5
		Анкеритовые	Анкерит	Сидерит, флюорит, пирит, ильменит, сфалерит, галенит, молибденит, барит, стронцианит, рутил, апатаз	Бастнезит, монацит	Гигантозернистые	—	—	—	—	—
		Барит-анкеритовые	Анкерит-барит	Пирит, кварц	—	Тонкозернистые, массивные	Жилы	Итого — карбонатиты	4,60	100,0	
Послекарбонатитовый	Кальцитовые, альбит-кальцитовые, флюорит-кварц-кальцитовые	Кальцит, барит-кальцит, альбит, гематит, кварц, цеолиты	Флюорит, биотит, крокидолит, рутил, цеолиты, эпидот	Анкерит, ортит	Крупно- и среднезернистые	Прожилки, жезолы	Выполнение полостей	—	—		

Примечание. В скобках — названия мало распространенных минералов.

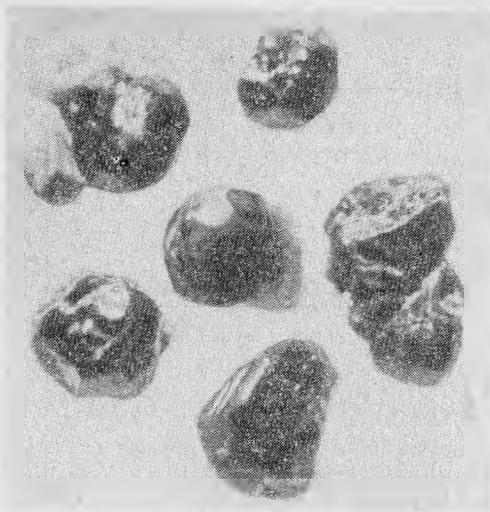


Рис. 1. Сrostки кальцитита псевдокубического габитуса (в срastании с форстеритом)

сическим» кристаллам циркона или рутила. Монокристаллы кальцитита встречаются очень редко. Значительно характернее для него различного типа сrostки и блок-кристаллы.

В изучаемом массиве распространены сrostки 1-го типа (Булах, Шевалеевский, 1962) — толстотаблитчатые двойники с квадратным сечением, представляющие собой закономерные срastания взаимоперпендикулярных индивидов, ориентированных по осям b и c . Без дополнительного оптического изучения подобные сrostки могут быть приняты за монокристаллы. Однако чаще встречаются сложные многогранники, представляющие комплексные двойниковые сrostки с изометричным развитием и четко проявленной ложнокубической внешней симметрией. Характерно развитие небольших пирамидок на гранях призм. При интенсивном развитии подобных пирамидок могут возникать комплексные кристаллы, имеющие форму многогранных сфероидов. В прозрачных шлифах для сrostков кальцитита типично секториальное погасание.

Таким образом, наиболее характерная черта морфологии кальцитита — четко выраженное стремление минерала к повышению внешней симметрии до кубической в результате двойникования, что служит примером известного кристаллографического принципа, согласно которому при двойниковании получают устойчивые формы миметических многогранников, обладающих более высокой симметрией, нежели их неделимые (Вернадский, 1907).

Цвет минерала обычно темно-коричневый. Блеск на гранях алмазный, в изломе — жирный. Спайность отсутствует. Излом раковистый или неровный. Твердость 956 ± 150 кг/мм² по микровдавливанию, что соответствует твердости 6—7 по шкале Мооса. Удельный вес 5,01. Диэлектрическая постоянная 5,03. В катодных лучах обнаруживает рубиново-красное свечение, переходящее после прокалывания в огненно-красное; в ультрафиолетовых лучах не люминесцирует. Перед паяльной трубкой не плавится. В окислительном пламени сильно светлеет. Растворяется в кислотах (H₂SO₄, H₃PO₄, HCl) очень слабо (лишь в концентрированных и при нагревании).

В прозрачных шлифах минерал окрашен в бурые, золотисто-бурые, реже в красно-бурые тона. Не плеохроирует. Оптически одноосный, положительный. Показатели преломления измерены в серо-селеновых средах: $n_o = 2,23 \pm 0,04$; $n_e = 2,33 \pm 0,03$; $n_e - n_o = 0,08 - 0,18$. Отражательная способность: $Re = 16,4$; $Ro = 15,0$ (на приборе ПМТКО). Дву-

отражение $\Delta R = 9\%$ (рассчитанное), наблюдается только в иммерсии. Эффект анизотропии резкий. Внутренние рефлексии сильные, красно-бурые.

Монокристалльные рентгеноструктурные исследования нашего минерала Ю. А. Пятенко и З. В. Пудовкиной (1961) установили его тетрагональную сингонию с параметрами $a_0 = 15,30 \pm 0,06$ и $c_0 = 10,20 \pm 0,04$ Å; кратными размерами ячейки кубической модификации ZrO_2 ($a_0 = 5,10$ Å), $z = 8$. Названными авторами предложена модель структуры кальцитрита, согласно которой в его решетке существуют три сорта полиэдров: октаэдры, заполненные Ti (Nb, Fe³⁺); семивершинники, в которых находится 32 из 41,27 атомов Zr, приходящихся на элементарную ячейку; и кубы, восемь из которых заполнены кальцием, а 16 — статистически кальцием и цирконием. Размещены полиэдры следующим образом: восемь атомов Ca заполняют кубы, которые вдоль осей $\bar{4}$, параллельных Z, чередуются с пустыми полиэдрами того же сорта. В слое, параллельном (100), к такой Ca-колонке примыкают две колонки из чередующихся пустых и заполненных семивершинников. В направлении [100] к рассмотренному слою структуры примыкает стенка круглого типа. Она образована указанными колонками из семивершинников и колонками из заполненных октаэдров Ti и кубов Ca или Zr (Пятенко, Пудовкина, 1961).

Из краткого описания структуры кальцитрита следует, что более 75% атомов циркония — все атомы, находящиеся в самостоятельной структурной позиции (с координационным числом 7), — выполняют анионные функции, т. е. входят в состав комплексного анионного радикала (наряду с титаном), и лишь менее 25% атомов (находящихся вместе с кальцием в шестерной координации) играют в решетке роль катионов. Таким образом, кальцитрит следует рассматривать как титано-цирконат кальция и циркония. Исследование структуры кальцитрита позволило авторам вывести формулу минерала, учитывая кристаллографически неэквивалентные позиции атомов: $Ca(Ca, Zr)Zr_4(Ti, Fe)_2O_{16}$.

Рассмотрение химического состава кальцитрита (табл. 2) показывает, что CaO и TiO₂ присутствуют в минерале в практически равных молекулярных количествах, а молекулярное количество ZrO₂ почти втрое превосходит эту величину. Однако исследование позднейших находок этого минерала выявило некоторые колебания в его составе; в частности, содержание Nb₂O₅ достигает 2,5—3%, а Ta₂O₅ — 1%.

Помимо примесей Na, K, Mn, TR, установленных химическим анализом в количестве десятых долей процента, полуколичественным спектральным анализом семи проб кальцитритов из различных участков месторождения выявлены незначительные примеси стронция (0,1%), скандия (0,01%), олова (0,001—0,01%), свинца (0,03%) и алюминия (0,03—0,1%). Соотношение циркония и гафния 30 : 1.

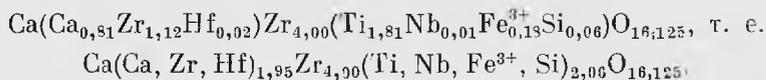
Пересчет химического анализа кальцитрита проводили (табл. 3) с учетом параметров элементарной ячейки и удельного веса минерала. Коэффициент пропорциональности (фактор K) при расчете числа атомов из атомных количеств вычисляли по формуле:

$$K = \frac{0,006023 \cdot a_0^2 c d}{8} = \frac{15,30^2 \cdot 10,20 \cdot 5,01 \cdot 0,006023}{8} = 9,0062;$$

$$V = a_0^2 c = 2387,718 \text{ \AA}^3.$$

В качестве «эталонной» формулы принята структурная формула, предложенная Ю. А. Пятенко и З. В. Пудовкиной (1961).

После приведения весовых процентов к стехиометрическим отношениям формула кальцитрита приобретает следующий вид:



Химический состав кальцитита, бадделеита, циркелита (в вес. %)

Компоненты	Кальцитит		Бадделеит	Циркелит		
CaO	11,26	12,62	—	11,28	9,42	15,57
MgO	—	—	—	0,43	0,40	—
FeO	—	—	—	4,53	3,71	4,27
Fe ₂ O ₃	1,64	1,39	0,50	3,39	4,0	7,26
Al ₂ O ₃	—	—	—	Не обн.	1,76	0,43
TR ₂ O ₃	Не обн.	0,44	—	4,62	5,19	1,83
ThO ₂	—	—	—	2,50	3,26	0,34
UO ₃	—	—	—	0,86	0,56	Не обн.
ZrO ₂	70,56	61,63	97,47	32,32	32,20	26,98
TiO ₂	16,02	15,80	1,21	22,04	23,45	20,02
SiO ₂	0,41	2,93	—	0,76	1,33	1,04
Nb ₂ O ₅	0,10	2,40	1,27	13,65	11,91	19,09
Ta ₂ O ₅	Не обн.	1,01	0,31	1,75	0,82	0,43
MnO	—	0,08	—	0,32	0,38	0,27
Na ₂ O	—	0,35	—	0,19	0,26	Не обн.
K ₂ O	—	0,20	—	0,1	0,06	» »
H ₂ O ⁻	Не обн.	1,06	—	0,12	Не обн.	» »
H ₂ O ⁺	» »	—	—	1,26	0,85	1,87
Сумма . .	100,12	99,91	100,76	100,12	99,56	99,40
Аналитики	Быкова А. В.	Ухина Т. А.	Папкова В. Н.	Дорофеева К. А.	Ухина Т. А.	Столярова Т. И.
Уд. вес	5,01	5,03	5,82	4,87	4,85	4,96

Таблица 3

Расчет химической формулы кальцитита *

Окислы	Содержание, вес. %	Мол. колич. катионов	Атомн. колич. катионов	Формульн. колич. катионов
CaO	11,26	0,201	0,201	1,810
ZrO ₂	70,12	0,569	0,569	5,125
HfO ₂	0,44	0,002	0,002	0,018
TiO ₂	16,04	0,201	0,201	1,810
Nb ₂ O ₅	0,10	0,004	0,0008	0,007
Fe ₂ O ₃	1,64	0,01027	0,0205	0,185
SiO ₂	1,41	0,0074	0,007	0,063
Н.п.п.	0,17	—	—	—
Сумма	100,18	—	—	—

* Аналитик А. В. Быкова.

Как видно из результатов пересчета химического анализа (см. табл. 2, 3), формула минерала хорошо согласуется с теоретической структурной формулой кальцитрита.

Вторая стадия карбонатитового процесса знаменуется широким развитием ниобиевых минералов (см. табл. 1). Цирконий на второй стадии частично кристаллизуется в форме бадделента, однако основная его масса концентрируется в форме циркониевого ниоботитаната — циркелита.

Бадделент

Бадделент приурочен к форстерит-кальцитовым карбонатам II стадии. В ассоциации с ним, помимо форстерита и кальцита, отмечаются зеленый флогопит, магнетит, апатит, бурый пироклор и циркелит.

Наиболее характерной формой выделения бадделента являются короткие уплощенные кристаллы с закругленными плоскими головками и сильно развитой гранью пинакоида. Эта грань иссечена резкой штриховкой, параллельной длинному ребру, и часто имеет ступенчатую скульптуру. Нередки двойники прорастания по (110), реже коленчатые двойники. Окраска светло-коричневая с серым оттенком, обычно неравномерная. Блеск алмазный, в изломе жирный. Удельный вес 5,8; $cNp = 12^\circ$; $-2V = 30^\circ$. Дисперсия $r > v$.

Состав минерала изучала В. Е. Панкова в микрохимической лаборатории ВИМС; анализ выполнен из навески 8 мг (см. табл. 2). Состав может быть интерпретирован в виде формулы:



С пироклором бадделент образует эпитаксические сростания, аналогичные описанным Н. З. Евзиковой (1960), О. М. Римской-Корсаковой и И. Б. Динабург (1964). Очевидно, оба минерала выделяются примерно в одно время. Иной характер носят взаимоотношения бадделента с циркелитом — обычно наблюдаются псевдоморфозы облекания циркелита по бадделенту, реже неупорядоченное нарастание мелких кристаллов циркелита на пинакоидальную грань бадделента.

Циркелит

Широко распространен в форстерит-кальцитовых и диопсид-кальцитовых карбонатах II стадии. В диопсид-кальцитовых карбонатах явно тяготеет к шлирам диопсида, часто нарастает на его грани, концентрируется в пустотках между отдельными кристаллами диопсида. В форстерит-кальцитовых карбонатах, отличающихся обычно четкполосчатой текстурой, распределение циркелита в породе подчинено общей полосчатости; в отдельных прослоях его содержится 10—15%.

В чисто кальцитовых зонах наблюдается перекристаллизация циркелита, который здесь образует толстотаблитчатые блок-кристаллы, достигающие 0,5—0,8 см. К участку диопсид-кальцитовых карбонатов II стадии приурочен кристаллический циркелит, тесно ассоциирующий с красным флогопитом, диопсидом и пироклором. Отдельные анизотропные участки встречаются и в метамиктных циркелитах.

Кристаллы циркелита имеют форму плоских треугольных или шестиугольных табличек, основная габитусная грань которых — (10 $\bar{1}$ 1) по Блейку — всегда хорошо выражена и имеет гладкую блестящую поверхность, в то время как остальные грани обычно присутствуют лишь в виде притуплений и имеют гребенчатую или грубо исштрихованную параллельно ребрам поверхность. Чередование телесных выступающих и входящих углов на боковых гранях за счет поставленных на ребро пластинок

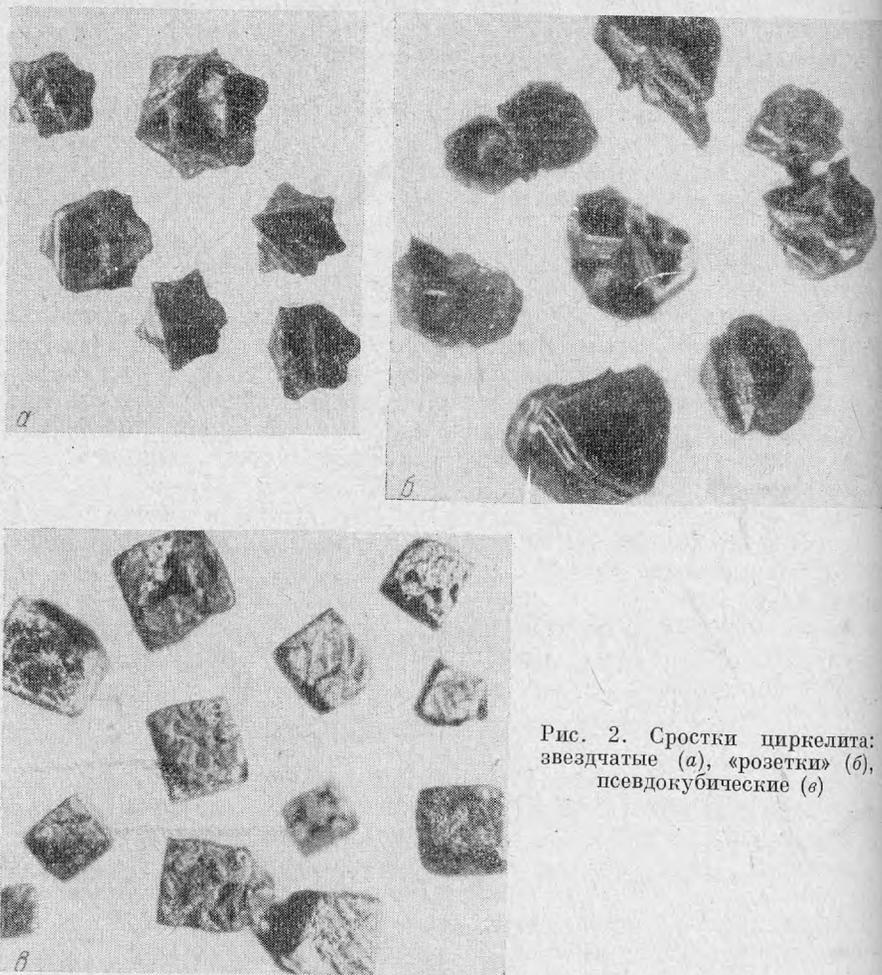


Рис. 2. Сrostки циркелита: звездчатые (а), «розетки» (б), псевдокубические (в)

чатых индивидов позволяет трактовать подобные кристаллы как полисинтетические двойники, плоскостью двойникования которых служит базисная грань. Среди мелких кристаллов (0,1—0,2 мм) встречаются монокристаллы, представленные сочетанием ромбоэдра и двух пинакоидов, или простые двойники, боковые грани которых образуют один входящий угол.

Часто наблюдаются звездчатые блок-кристаллы циркелита, в которых одна система полисинтетических двойников повернута относительно другой на 120° (рис. 2, а). Не менее часты срастания полисинтетических пластинок, псевдооси L_3 которых образуют между собой угол $70^\circ 32'$. Срастание 3—4 подобных пластинок образует розетковидные агрегаты (рис. 2, б). Наконец, полисинтетическое двойникование в двух взаимноперпендикулярных направлениях может приводить к возникновению блок-кристаллов псевдокубического габитуса с диагональной штриховкой на гранях (рис. 2, в). Известно, что подобные сложные кристаллографические формы могут образовываться двойным путем: как за счет полисинтетического двойникования индивидов низших сингоний, так и за счет скелетного роста многогранников более высокой сингонии (Шафрановский, 1963). Установленная позже истинная «моноклиническая псевдоромбоэдрическая сингония» кристаллов синтетического соединения $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ (Шятенко, Пудовкина, 1964) позволяет видеть в этих формах двойниковые

блок-кристаллы, которые, подобно описанным сросткам кальцитита, представляют хороший пример повышения внешней симметрии сростка за счет двойникования.

Цвет минерала на гранях стально-серый, в изломе — черный, смоляно-черный, реже темно-бурый. Измененные разности окрашены в светло-коричневые тона. Блеск на гранях тусклый (у метамиктной разности) и сильный полуметаллический (у кристаллической), в изломе жирный. Излом раковистый. Твердость 705 кг/мм^2 (по микровдавливанию). Удельный вес $4,87-4,96$. Под микроскопом кристаллы циркелита, как правило, изотропны; окраска красновато-бурая. Анизотропные разновидности представлены мелкими пластинчатыми кристаллами с прямым угасанием (относительно следа базисной грани) и положительным удлинением. Интерференционная окраска минерала, достигающая красной I порядка, сильно маскируется его интенсивной красно-бурой собственной окраской.

Как упоминалось выше, циркелит — большей частью метамиктный минерал. Лишь в последнее время в карбонатитах описываемого массива была найдена его кристаллическая разновидность. До сих пор структуру циркелита исследовали, изучая поликристаллические фазы, образующиеся при прокаливании минерала (Булах и др., 1960; Бородин и др., 1960). Нами для метамиктного минерала были получены аналогичные данные, т. е. при $t = 800^\circ \text{C}$ на порошкограмме фиксируется появление кубической фазы, приблизительно соответствующей структурному типу флюорита — церианита, с параметром элементарной ячейки ($a_0 = 5,07$), близким параметру кубической модификации ZrO_2 ($a_0 = 5,10 \text{ \AA}$). Следует отметить, что в некоторых случаях линии, соответствующие кубической решетке, удавалось выявить и на непрокаленном материале; это давало основание некоторое время предположительно относить циркелит к кубической сингонии (Булах, Шевалеевский, 1962).

Однако кубическая фаза метастабильная, и, как показали дальнейшие исследования, прокалывание циркелита при температуре $1200-1300^\circ \text{C}$ приводит к появлению нового комплекса отражений, который в основном соответствует гексагональной элементарной ячейке с параметрами $a_0 = 7,25$; $c_0 = 8,36 \text{ \AA}$. Совпадение порошкограммы циркелита, прокаленного при 1300°C , с порошкограммой, полученной без прокалывания для недавно найденного автором анизотропного циркелита, позволило считать, что при температуре 1300°C не формируется новая фаза, а восстанавливается истинная структура минерала. Лауэграмма, полученная для тонких пластинчатых кристаллов (Cu, $K_{\alpha\beta}$; 40 кв , 14 ма) при съемке вдоль перпендикуляра к базисной грани, обнаружила бедную отражениями дифракционную картину, близкую симметрии L_3 . Однако на ней присутствуют лишь два отражения с углом 120° , что, скорее, может соответствовать псевдосимметрии. Наличие на порошкограмме ряда линий, которые не могли быть индцированы в гексагональной сингонии, также заставляло с осторожностью подходить к определению истинной симметрии минерала и рассматривать ее как псевдогексагональную, в основе которой лежит деформированный мотив флюоритовой структуры с параметром $a_0 = 5,07 \text{ \AA}$. Впоследствии этот вывод подтвердило установление (Пятенко, Пудовкина, 1964; Пудовкина, Пятенко, 1964) моноклинной, весьма близкой к ромбоэдрической, метрики кристаллов $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ — соединения, предположительно рассматриваемого как синтетический аналог циркелита, а также результаты гониометрических измерений природных кристаллов (Пудовкина, Пятенко, 1966).

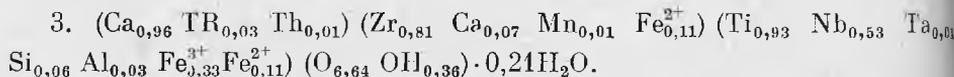
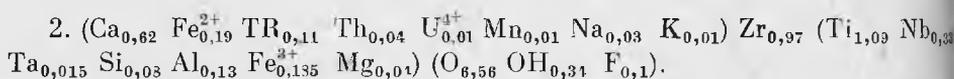
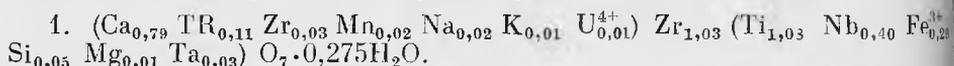
Термические исследования метамиктного циркелита показали, что на дифференциальной кривой нагревания надежно фиксируются резкий экзотермический эффект при $t = 730-850^\circ$, соответствующий рекристаллизации минерала с появлением метастабильной фазы кубической структуры, и более плавный пик в интервале $1150-1200^\circ \text{C}$, который можно

интерпретировать как окончательное восстановление минералом структуры с псевдогексагональной метрикой.

По химическому составу среди изученных циркелитов отмечаются (см. табл. 2) разности с содержанием 12—13% Nb_2O_5 , 32% ZrO_2 и 22—23% TiO_2 , а также разность, обогащенная ниобием (Nb_2O_5 — 19—20%), которая содержит повышенное количество кальция и пониженное титана, редкоземельных элементов и циркония. Именно эта последняя разновидность, существенно обедненная также и радиоактивными элементами, обнаруживает кристаллическое строение.

Анализы циркелита рассчитывали на кристаллохимические формулы, исходя из типовой формулы вероятного синтетического аналога $CaZrTi_2O_7$. Содержание окислов редкоземельных элементов достигает 5,19% в метамиктной разности циркелита и снижается до 1,83% в кристаллической. Их состав по данным рентгеноспектрального анализа характеризуется перий-неодимовым максимумом: La_2O_3 9,2%, Ce_2O_3 32,8%, Pr_2O_3 6,0%, Nd_2O_3 34,5%, Sm_2O_3 7,0%, Gd_2O_3 5,53%, Dy_2O_3 0,85%, Y_2O_3 2,52% (аналитик С. Е. Ромашов, ВИМС).

Получены следующие формулы циркелитов:



Устанавливаются четкие взаимоотношения циркелита с более ранними циркониевыми минералами, кальциртитом и бадделеитом; циркелит нарастает на грани этих минералов, иногда в виде щеточек пластинчатых кристаллов.

При постоянной ассоциации циркелита с пироклорами разных генераций характер взаимоотношений этих минералов чрезвычайно разнообразен. Морфологически можно выделить три типа циркелит-пироклоровых сростков:

1) обрастание раннего пироклора циркелитом: пластинки циркелита часто прилегают к граням пироклора «плашмя», так что октаэдрическая грань пироклора и базальная грань циркелита совпадают;

2) тесные сростания розетковидных кристаллов циркелита с пироклором: пироклор, зарастая во входящие углы, как бы «доставляет» скелетный псевдооктаэдр циркелита (в подобных образованиях время кристаллизации обоих минералов, очевидно, чрезвычайно близко);

3) нарастание мелких кристаллов более позднего пироклора на грани циркелита: в первую очередь залечиваются двойниковые швы и входящие углы простых двойников циркелита; далее октаэдрические кристаллики пироклора постепенно закрывают всю поверхность пластинки, создавая тонкоагрегатные псевдоморфозы.

Сложность подобных взаимоотношений объясняется более длительным образованием различных минералов группы пироклора, ранние генерации которого образуются несколько раньше или совместно с циркелитом, а поздние — отчетливо позже.

Циркон

На третьей стадии карбонатитового процесса цирконийсодержащим минералом является циркон. На этой стадии характерно широкое образование псевдоморфоз циркона по всем более ранним циркониевым минералам.



Рис. 3. Зональная псевдоморфоза циркона по кальцитриту

При этом бадделейт и кальцитрит замещаются тонкозернистым агрегатом кристаллов сиренево-розового циркона. Иногда в псевдоморфозах удается различить внутреннюю зону, сложенную толстотаблитчатым цирконом, и внешнюю, состоящую из мелкозернистого циркона. Внешняя форма псевдоморфоз циркона по кальцитриту почти шарообразная. Но чаще циркелит, содержащий, помимо циркония, значительные количества ниобия, тантала и кальция, замещается тонким агрегатом циркона, пирохлора и сфена или циркона, пирохлора и рутила.

В более поздних минеральных ассоциациях — как правило, в эгирин-доломитовых и амфибол-доломитовых карбонатитах IV стадии — циркон образует бипирамидальные кристаллы сероватого или буровато-розового цвета размером до 3—4 мм. Физические свойства и химический состав циркона специально не изучали.

Заклучение

Таким образом, в изучаемом месторождении карбонатитов наблюдается такая последовательность образований цирконийсодержащих минералов:



Подобная эволюция циркониевой минерализации определяется общим изменением режима кислотности — щелочности минералообразующих растворов в ходе карбонатитового процесса.

Расчеты кислотно-основных характеристик по методу В. А. Жарикова (1967) показали, что величина этих характеристик возрастает от

I стадии к III и IV. Соответственно кислотно-основная характеристика y^1 равна для кальцитита 178, бадделейта — 180, циркелита — 183—184, циркона — 203.

На примере циркония, наиболее основного из типоморфных для карбонатитов редких элементов-комплексообразователей (Zr, Ti, Nb, Ta) ясно прослеживается постепенное изменение роли элемента-амфотера в решетках последовательно образующихся минералов с анионной в катионную в зависимости от режима кислотности минералообразующей среды. Действительно, из наиболее щелочных (основных) растворов кристаллизуется кальцитит — минерал, где анионная роль циркония проявлена наиболее четко; относительное «покисление» растворов приводит к постепенной смене кальцитита через «нейтральный» бадделейт к циркелиту и далее к циркону — минералу с наиболее четкой катионной функцией циркония. Вероятно, та или иная функция элементов-амфотеров (в первую очередь циркония и титана) в решетке минералов может являться одним из критериев изменения кислотности — щелочности (основности) минералообразующих растворов.

ЛИТЕРАТУРА

- Бородин Л. С., Быкова А. В., Капитонова Т. А., Пятенко Ю. А. Новые данные о цирконолите и его пиколевой разности. — Докл. АН СССР, 1960, 134, № 5.
- Булах А. Г., Ильинский Г. А., Кузаренко А. А. Циркелит из месторождений Кольского полуострова. — Записки Всес. мин. об-ва, 1960, ч. 89, вып. 3.
- Булах А. Г., Шевалеевский И. Д. К минералогии и кристаллографии кальцитита в щелочных породах и карбонатитах. — Записки Всес. мин. об-ва, 1962, ч. 91, вып. 1.
- Вернадский В. И. К физической теории кристаллических двойников. — Изв. АН СССР, 1907, серия 2,6 (перепзд. 1951).
- Евзикова Н. З. Об ориентированном нарастании и изменении облика кристаллов пирохлора. — Записки Всес. мин. об-ва, 1960, ч. 89, вып. 6.
- Жариков В. А. Кислотно-основные характеристики минералов. — Геол. рудн. месторожд., 1967, № 5.
- Здорик Т. Б., Сидоренко Г. А., Быкова А. В. Новый титано-цирконат кальция — кальцитит. — Докл. АН СССР, 1961, 137, № 3.
- Здорик Т. Б. Эволюция редкометалльной минерализации в карбонатитах. — Материалы конф. молодых специалистов ВИМС, 1967.
- Пожарицкая Л. К., Эпштейн Е. М. Петрохимические особенности процесса образования карбонатитов. — В сб. «Происхождение щелочных пород». Изд-во «Наука», 1964.
- Пудовкина З. В., Пятенко Ю. А. Рентгенографическое исследование цирконолита и его синтетического аналога. — Рентгенография мин. сырья, 1964, № 4.
- Пудовкина З. В., Пятенко Ю. А. О цирконолите и его кристаллографических характеристиках. — В сб. «Новые данные о минералах СССР», 1966, вып. 17.
- Пятенко Ю. А., Пудовкина З. В. О кристаллической структуре кальцитита — новой производной структурного типа $\text{CaF}_2 - \text{CeO}_2$. — Кристаллография, 1961, 6, вып. 2.
- Пятенко Ю. А., Пудовкина З. В. О метрике решетки кристаллов $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$. — Кристаллография, 1964, 9, вып. 1.
- Римская-Корсакова О. М., Динабург И. Б. Баделейт в массивах ультраосновных и щелочных пород Кольского полуострова. — Минералогия и геохимия. Изд-во ЛГУ, 1964, вып. 1.
- Шафрановский И. И. Дополнительные замечания к кристалломорфологии двойников. — Записки Всес. мин. об-ва, 1963, ч. 92, вып. 6.

¹ Расчет проведен по формуле:
$$y = \frac{\sum_k (n_k I_k + n_{an} E_{an})}{\sum_k (n_k + n_{an})} \text{ ккал},$$
 где:

I_k — потенциал ионизации катиона (в ккал); E_{an} — сродство к электрону анионного радикала (в ккал); n_k и n_{an} — числа отдельных катионов и анионов в химической формуле минерала.