

З. В. ВАСИЛЬЕВА, Е. В. СВЕШНИКОВА

## НОВЫЕ ДАННЫЕ О МЕЛАНОЦЕРИТЕ

Среди минералов пегматитовой жилы полевошпатового состава, залегающей в нефелиновом сиените (Енисейский кряж), был обнаружен неизвестный минерал темно-коричневого цвета, внешне напоминающий бриллит.

Массив штокообразной формы сложен лейкократовыми нефелиновыми сиенитами, которые в узкой эндоконтактной зоне обогащены эгирином и акцессорными минералами — флюоритом, сфеном, ловенитом. Широко развиты жилы нефелин-полевошпатовых и полевошпатовых пегматитов с разнообразной акцессорной минерализацией. Послемагматические преобразования широко распространены среди интрузивных пород, пегматитов, а также вмещающих известняков.

Выделяют три стадии метасоматического изменения пород: калиевого метасоматоза (развитие микроклина, лепидомелана, арфведсонита и др.), натриевого метасоматоза (парагенезис альбита, эгирина, астрофиллита, оксилепидомелана и многочисленных акцессорных минералов) и натриево-кальциевого метасоматоза (новообразования канкринита, кальцита, цеолитов, лепидомелана, сульфидов железа, свинца, цинка и др.).

Описываемый минерал в виде акцессорной примеси образовался в полевошпатовом пегматите в стадию натриевого метасоматоза наряду с альбитом и лепидомеланом. Он наблюдается в виде пластинчатых выделений темно-коричневого (почти черного) цвета длиной до 3 см и толщиной 2—3 мм. Минерал имеет раковистый излом и яркий смолистый блеск. В тонких сколах прозрачный, окрашен в коричневый цвет. Окраска распределяется неравномерно — от светло-коричневой до темно-коричневой. Твердость около 5, удельный вес 4,184. Оптически изотропный. Показатель преломления  $1,734 \pm 0,004$ .

Минерал рентгеноаморфный. После прокаливания при  $800^\circ\text{C}$  в течение 30 мин получена отчетливая дебаеграмма (табл. 1).

По химическому составу описываемый минерал представляет собой боросиликат редких земель, тория и кальция. В нем содержатся также существенные количества  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  и другие компоненты (табл. 2). При выводе химической формулы минерала бор и алюминий были отнесены к анионам в группу кремния и фосфора, поскольку по химическим свойствам и ионным радиусам они ближе к данным элементам, чем к кальцию и редким землям. Расчет химического анализа на формулу минерала приводит к следующим соотношениям: (P, Si, B, Al) : (Ca, Sr, Mn, Mg, Th, TR, Fe, K, Na, Pb, Zr) = 4086 : 5090 = 1 : 1,25 = 4 : 5. (P, Si, B, Al) : O = 4086 : 14 237 = 1 : 3,48 = 4 : 13,92. (Ca, Sr, Mn, Mg, Th, TR, Fe, K, Na, Pb, Zr) : O = 5090 : 14 237 = 1 : 2,8 = 5 : 14.

Таблица 1

Межплоскостные расстояния прокаленного минерала из Енисейского кряжа (1), непрокаленного бритолита из Восточной Сибири (2) и непрокаленного лессингита (3) (Gay, 1957)

1*		2		3	
<i>l</i>	<i>d, kX</i>	<i>l</i>	<i>d, kX</i>	<i>l</i>	<i>d, kX</i>
—	—	—	—	3	4,72
—	—	—	—	3	4,19
—	—	—	—	—	3,99
—	—	—	—	5	3,58
—	—	—	—	5	3,54
3	3,45	—	—	—	—
—	—	—	—	5	3,34
—	—	—	—	3	3,26
10	3,13	6	3,17	5	3,16
4	2,83	10	2,83	10	2,89
—	—	—	—	8	2,86
3	2,72	6	2,76	7	2,79
1	2,29	—	—	2	2,32
—	—	—	—	2	2,25
3	2,12	—	—	3	2,12
—	—	—	—	2	2,10
—	—	—	—	2	2,05
—	—	—	—	2	1,019
—	—	—	—	5	1,995
1	1,961	7	1,967	3	1,941
7	1,916	6	1,909	3	1,894
—	—	—	—	5	1,890
4	1,861	7	1,858	3	1,855
—	—	4	1,832	3	1,827
3	1,807	4	1,807	5	1,802
2	1,778	6	1,772	2	1,769
2	1,743	4	1,731	—	—
9	1,635	—	—	—	—
2	1,569	—	—	2	1,577
—	—	—	—	2	1,547
—	—	4	1,520	2	1,516
—	—	3	1,492	2	1,495
1	1,467	6	1,468	2	1,470
—	—	4	1,449	—	—
3	1,359	—	—	—	—
1	1,343	—	—	—	—
—	—	4	1,281	2	1,271
—	—	6	1,269	—	—
8	1,249	7	1,253	2	1,255
—	—	6	1,239	—	—
7	1,217	—	—	—	—
1	1,191	—	—	—	—
2	1,152	—	—	—	—
9	1,113	—	—	—	—
10	1,047	—	—	—	—
5	1,012	—	—	—	—

\* Условия съемки: Fe-излучение;  $2R=57,3$  мм;  $d=0,6$  мм.

Химический состав боросиликатов редких земель и кальция

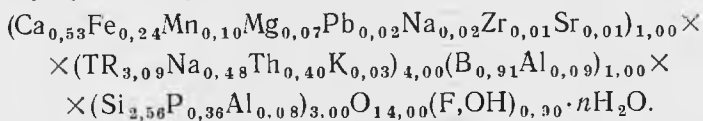
Компоненты	1		2	3	4	5	6	7
	вес. %	атомн. колич.						
SiO <sub>2</sub>	15,68	2611	13,07	12,97	13,54	13,59	19,21	19,16
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,62	369	1,29	0,86	—	—	2,36	—
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,23	928	3,19	4,70	7,31	8,37	0,02	3,80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,91	178	0,83	0,87	1,18	0,88	0,55	—
CaO	3,00	535	8,62	7,37	7,04	6,97	11,59	6,00
SrO	0,11	11	—	—	—	—	0,45	—
MnO	0,75	106	1,22*	0,66*	0,67*	0,34*	0,95	—
MgO	0,28	69	0,14	0,17	—	—	Нет	—
PbO	0,50	22	—	—	—	—	Не опр.	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,96	245	2,09	1,36	1,67	1,55	0,19	—
TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	51,44	3147	54,22	44,02	47,19	48,30	61,84	69,80
ThO <sub>2</sub>	10,70	405	1,66	13,64	9,51	8,58	0,74	—
Na <sub>2</sub> O	1,56	503	1,45	1,42	1,40	0,71	0,60	—
K <sub>2</sub> O	0,15	32	—	—	—	—	0,06	—
H <sub>2</sub> O <sup>±</sup>	5,97	—	3,01	4,77	6,40	6,48	0,49	—
F	1,92	1011	5,78	5,63	4,29	3,15	2,10	2,10
ZrO <sub>2</sub>	0,19	15	0,46	0,47	1,09	1,03	Нет	—
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Нет	—	3,65	3,11	1,15	1,11	»	—
CO <sub>2</sub>	Не опр.	—	1,75	0,35	—	—	»	—
—O=F <sub>2</sub>	100,97		102,43	102,37**	102,44	101,06	101,15	100,86
	0,81		2,43	2,37	1,81	1,33	0,88	0,86
Сумма	100,16		100,00	100,00	100,63	99,73	100,27	100,00
Удельный вес	4,184		4,129	4,295	4,178	4,045	4,68	
Аналитик	З. В. Васильева		Клеве		Энгстрем		З. В. Васильева	

\* В оригинале дается в виде Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

\*\* Сумма в оригинале дана неправильно.

1 — минерал из полевошпатовой жилы (Енисейский край); 2 — меланцерит из пегматитовой жилы месторождения Лангезундфиорд (Южная Норвегия); 3 — карноцерит из пегматитовой жилы месторождения Лангезундфиорд (Южная Норвегия); 4 — тритомит из месторождения Бревик (Южная Норвегия); 5 — тритомит из месторождения Варкевик (Южная Норвегия); 6 — бритолит из Восточной Сибири; 7 — теоретический состав меланцерита.

В результате формула минерала получает такой вид:



Сокращенно ее можно написать двойко: CaTR<sub>4</sub>BSi<sub>3</sub>O<sub>14</sub>(F,OH) или (Ca, TR)<sub>5</sub>(B, Si)<sub>4</sub>O<sub>14</sub>(F,OH) · nH<sub>2</sub>O.

Состав редких земель минерала из Енисейского края, разделение которых было выполнено Г. М. Варшал хроматографическим методом, следующий (в %):

$\text{La}_2\text{O}_3$	34,66	$\text{Gd}_2\text{O}_3$	2,07
$\text{CeO}_2$	40,32	$\text{Y}_2\text{O}_3$	7,78
$\text{Pr}_6\text{O}_{11}$	2,42	$\text{Dy}_2\text{O}_3$	2,03
$\text{Nd}_2\text{O}_3$	7,46	$\text{Ho}_2\text{O}_3$	0,66
$\text{Sm}_2\text{O}_3$	1,88	$\text{Er}_2\text{O}_3$	0,71

Редкие земли в основном представлены La и Ce. В заметных количествах содержатся Nd и Y.

Из известных боросиликатов редких земель и кальция наиболее близкими по составу являются меланоцерит (Brögger, 1887), кариоцерит (Brögger, 1890) и тритомит (Brögger, 1890). Для них характерно высокое содержание  $\text{TR}_2\text{O}_3$  и  $\text{ThO}_2$  (55,72—57,38%), относительно низкое — кальция (6,97—8,62%),  $\text{SiO}_2$  (12,57—13,59%), бора (3,19—8,37%).

Химические анализы названных минералов, очень сложных по составу, относятся к 1860—1880 гг., когда точные методы определения таких редких элементов, как редкие земли, торий, ниобий, тантал, цирконий и другие, еще не были известны. Поэтому при рассмотрении химического состава упомянутых минералов всегда следует учитывать возможную неточность в определении отдельных компонентов. Вызывает, например, большое сомнение наличие в меланоцерите, кариоцерите и тритомите значительного количества  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  и  $\text{ZrO}_2$ , поскольку в составе данных минералов трудно найти изоморфные аналоги названным элементам. По-видимому, их неправильно определили, или это механическая примесь. Первое предположение более правдоподобно. Клеве, который производил химические анализы меланоцерита и кариоцерита, отмечал, что определение  $\text{SiO}_2$ , выполненное из одной навески с F, было очень трудным и сложным и поэтому, возможно, оно не абсолютно точно (Brögger, 1890).

Учитывая сказанное, нельзя на основе химических анализов редкоземельных минералов, выполненных 80—90 лет назад, вывести их точную химическую формулу. Поэтому при сопоставлении химических составов описываемого минерала и приведенных выше боросиликатов редких земель и кальция заметно, что минерал из полевошпатовой жилы (Енисейского края) по химическому составу ( $\text{V}_2\text{O}_5$  3,29 и 3,19%) и удельному весу (4,184 и 4,129) стоит ближе к меланоцериту, чем к кариоцериту и тритомиту. На этом основании он определен как меланоцерит. В отличие от меланоцерита Южной Норвегии он значительно обогащен торием и содержит меньше кальция.

Кроме подробно описанного Брэггером (Brögger, 1890) меланоцерита из месторождения Лангезундфиорд в Южной Норвегии, в литературе до сих пор не встречалось детального описания этого минерала. В работах Е. И. Семенова (1963), И. И. Куприяновой, Г. А. Сидоренко, М. А. Кудриной (1966) приводятся анализы минералов, содержащих бор и огнененных к меланоцериту, но условия их нахождения и свойства не приведены. Указанные этими авторами содержания  $\text{V}_2\text{O}_5$  — 1,40% (Е. И. Семенов) и 1,70% (И. И. Куприянова и др.) значительно ниже, чем у меланоцерита из Южной Норвегии и Енисейского края, и едва ли достаточно оснований для отождествления их с меланоцеритом.

За последнее время появилось много работ (Куприянова и др., 1962; Семенов, 1963; Куприянова, Сидоренко, 1963; Куприянова и др., 1966, и др.), в которых меланоцерит, главным образом на основе данных рентгеновского анализа, относят к силикату редких земель и кальция со структурой апатита-бритолита.

Сопоставление дебаеграмм прокаленного меланоцерита из Енисейского края и непрокаленных бритолита из Восточной Сибири и лессингита с Урала (см. табл. 1) показывает, что меланоцерит сильно отличается от бритолита как по интенсивности, так и по межплоскостным расстояниям. К сожалению, недостаток материала не позволил провести дополнительные опыты по нагреванию меланоцерита, определению его физических констант и содержанию таких компонентов, как В, F и  $H_2O$ , после нагревания. Но уже при наблюдении прокаленного в течение 30 мин при  $800^\circ C$  минерала под бинокулярной лупой видно, что он становится неоднородным. Отчетливы по крайней мере три новообразования: светло-желтое прозрачное стекло, темно-бурые, почти черные, металлического вида, непрозрачные и светлые, серовато-желтые сахаровидные образования. Это свидетельствует о разложении меланоцерита при нагревании, которое наблюдалось также и у спенсита (Jaffe, Molinski, 1962). Поэтому сопоставление данных рентгеновского анализа прокаленных боросиликатов редких земель и кальция с бритолитом, как это делают упомянутые выше авторы, невозможно.

По химическому составу меланоцерит также сильно отличается от бритолита (см. табл. 2) прежде всего наличием в нем бора и более низким содержанием кремния и кальция. Естественно, что и полученная для меланоцерита формула  $CaTR_4BSi_3O_{14}(F,OH)$  не соответствует формуле бритолита  $Ca_2TR_3Si_3O_{13}(F,OH)$ . По удельному весу (4,184 и 4,68) и показателю преломления (1,734) меланоцерит также отличается от бритолита, для которого, по данным Е. Г. Проценко (1967),  $n_p=1,767-1,773$ ;  $n_g=1,780-1,785$ .

Таким образом, приведенные данные свидетельствуют о том, что меланоцерит имеет отличную от бритолита формулу и его структура не соответствует структуре бритолита.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Куприянова И. И., Сидоренко Г. А. О минералах группы бритолита. — Докл. АН СССР, 1963, 148, № 4.
- Куприянова И. И., Сидоренко Г. А., Кудрина М. А. Минералы группы бритолита. — Геол. месторожд. редких элементов, 1966, вып. 26.
- Куприянова И. И., Сидоренко Г. А., Столярова Т. И. Об одном минерале из группы бритолита. — Записки Всес. мин. об-ва, 1962, ч. 91, вып. 5.
- Проценко Е. Г. Редкоземельные минералы из альбититов Восточной Сибири. — В кн. «Минералогия пегматитов и гидротермалитов щелочных массивов». Изд-во «Наука», 1967.
- Семенов Е. И. Минералогия редких земель. Изд-во АН СССР, 1963.
- Brögger W. C. Foreløbig meddelelse om mineralerne på de sydnorske augit-og nefelinsyeniters grovkornige gange. — Geol. Fören. i Stockh., Förhandl., 1887, 9, H. 4.
- Brögger W. C. Die Mineralien der Syenitpegmatitgänge der Südnorwegischen Augit- und Nephelinsyenite. — Zeit. Krist. Mineral., 1890, 16.
- Gay P. An X-ray investigation of some rare-earth silicates: cerite, lessingite, beckelite, britholite and stillwellite. — Min. Mag., 1957, 21, № 237.
- Jaffe H. W., Molinski V. I. Spensite, the yttrium analogue of tritomite from Sussex County, New-Jersey. — Amer. Min., 1962, 47, № 1—2.