

Е. В. Свешникова, Д. Н. Князева,
М. Т. Дмитриева

МЕТАМИКТНЫЕ ТОРИТЫ ИЗ НЕФЕЛИН-СИЕНИТОВОГО КОМПЛЕКСА ПОРОД ЕНИСЕЙСКОГО КРЯЖА

Акцессорные ториты нередко встречаются в щелочных пегматитах и щелочных метасоматических породах (Ловозеро, Вишневые горы, Алайский хребет и др.). В нефелин-сиенитовом комплексе Енисейского кряжа акцессорные ториты распространены в разнообразных по составу породах. Редкая вкрапленность бурого и желтого торита отмечена в эндоконтактной зоне нефелин-сиенитовой интрузии. В жилах щелочных пегматитов, залегающих в пределах интрузии, изредка встречается темно-коричневый торит. Жилы щелочных пегматитов, распространенные в известняках вмещающих толщ, довольно часто содержат акцессорные ториты черного или кирпично-красного цвета. В процессе послемагматической альбитизации нефелиновых сиенитов и щелочных пегматитов образовались новые оранжево-желтые ториты (оранжиты). Все эти ториты несколько отличаются друг от друга как по составу, так и по другим признакам.

Акцессорный торит эндоконтактных нефелиновых сиенитов образует мелкие (диаметром 0,1—0,5 мм) неправильной формы зерна оранжево-бурого цвета с отдельными бесцветными и прозрачными участками. Минерал изотропный, встречаются мелкие анизотропные пятна тонкозернистого агрегатного строения. Показатель светопреломления колеблется в широких пределах (1,750—1,848). Торит метамиктный; дебаеграмма образца, прокаленного при 800° в течение 30 мин., показала, что в его структуре преобладают элементы, свойственные кубическому тоританиту. Однако по данным спектрального анализа, наряду с торием, в минерале присутствует значительное количество кремния. По-видимому, тоританитовая структура появилась в минерале вследствие разложения его на окислы при метамиктизации. В торите обнаружены также примеси железа, свинца и урана (порядка 0,3—0,5%). Полный химический анализ не производился из-за малого количества материала.

Среди торитов, распространенных в пегматитах, выделяются четыре разновидности. Из них черный ферриторит образует в эндоконтактной части пегматитовой жилы вкрапленность зерен неправильной формы размером 0,3—0,5 мм. Цвет черный, излом плоско-раковистый, блеск тусклый смолистый. Твердость около 5, удельный вес 4,284. Минерал прозрачный, в шлифе просвечивает и имеет темно-бурый цвет, содержит очень много пылевидных непрозрачных включений. Ферриторит метамиктный, по оптическим свойствам изотропный. Характерны пестрая окраска и неоднородный состав зерен: перемежаются темные, почти непрозрачные участки с показателем преломления 1,745—1,748 ($\pm 0,005$) и светло-бурые участки

Химический состав, удельный вес и показатели преломления торитов

Компоненты	Ферриторит						Оранжевый торит (4)	
	черный (1)		черный (2)		кирпично-красный(3)		вес. %	атомные отношения
	вес. %	атомные отношения	вес. %	атомные отношения	вес. %	атомные отношения		
SiO ₂	16,27	271	14,90	248	16,40	273	16,69	278
TiO ₂	0,11	1	0,07	1	0,07	1	0,17	3
Al ₂ O ₃	2,29	46	2,87	56	2,78	54	2,08	42
Fe ₂ O ₃	9,83	123	9,33	117	9,88	124	0,27	4
MnO	2,07	30	—	—	—	—	—	—
CaO	2,30	41	1,60	29	2,43	44	Следы	—
Na ₂ O	Следы	—	0,10	4	—	—	0,20	6
K ₂ O	Следы	—	0,14	6	—	—	0,04	1
H ₂ O ⁻	2,81	312	2,78	308	3,30	366	1,12	124
H ₂ O ⁺	5,88	652	5,91	656	5,29	587	3,60	400
ΣTR ₂ O ₃	3,07	18	3,11	18	1,99	12	2,39	14
ThO ₂	51,86	196	51,41	194	52,81	200	69,40	266
Nb ₂ O ₅	0,61	4	0,04	—	0,09	—	0,18	—
P ₂ O ₅	1,35	19	1,48	22	1,18	16	1,88	26
UO ₃	0,42	1	0,12	—	0,11	—	1,32	5
PbO	0,64	3	0,91	4	0,64	3	0,75	3
ZnO	0,05	—	0,01	—	0,03	—	0,02	—
F	2,01	105	3,00	158	2,12	111	1,17	61
ZrO ₂	—	—	0,37	3	0,72	6	—	—
SO ₃	—	—	1,35	17	—	—	—	—
S	—	—	4,19	131	—	—	—	—
С у м м а за вы- четом —O = F ₂	100,73		100,33		98,96		100,78	
Si : Th	—	1,4	—	1,3	—	1,4	—	1,0
Уд. вес	4,284		4,311		4,345		5,296	
Показатели преломления	Темные участки 1,745 Светлые участки 1,737		Буро-жел- тые участ- ки 1,688 Бесцвет- ные участ- ки 1,675		Густоокрашен- ные участки 1,786 Слабоокра- шенные участки 1,730		1,777— 1,722	

с показателем преломления $1,737 \pm 0,003$. Химический состав (табл. 1, анализ 1) отличается повышенным содержанием окислов железа, что позволяет отнести данный минерал к ферриторитам. В нем содержится также значительное количество примесей редких земель, ниобия, свинца и урана. Пересчет анализа на атомные количества и структурную формулу показал, что примерно $\frac{1}{3}$ минерала имеет состав торрианита, а $\frac{2}{3}$ — торита. Кроме того, присутствует значительное количество воды и фтора. Этими особенностями состава, по-видимому, объясняются пониженные удельный вес и показатели светопреломления минерала, по сравнению с неизменным анизотропным торитом. Такой торит, по данным Б. И. Омеляненко и Н. А. Сиротининой (1959), имеет $N_e = 1,805-1,769$, $N_o = 1,762-1,74,5$ уд. вес 5,55.

Термический анализ черного ферриторита (рис. 1а, б) выявил, что потеря в весе (до 9,9%) происходит непрерывно от 20 до 1000°, что выражено на графике почти прямой линией. Дифференциальная кривая нагревания указывает на длительный экзотермический эффект от 20 до 980°. На этом фоне заметны небольшие пики при температуре 100°, 300° и 800—840°. Эта сложная кривая, по-видимому, вызвана наряду с потерей воды и фтора изменением соотношений в твердых фазах (табл. 2) и одновременным (?) переходом минерала из метамиктного в кристаллическое состояние. Эндотермический эффект при 1000°, по-видимому, характеризует гомогенизацию кристаллов.

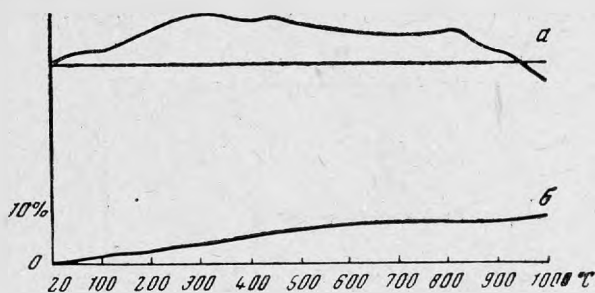


Рис. 1. Кривая нагревания (а) и потери веса (б) черного ферриторита

Черный ферриторит второй разности встречается в виде редкой вкрапленности в пегматитовых жилах и экзоконтактно-измененных известняках вблизи этих жил. По внешнему виду он аналогичен черному ферриториту первой разности, имеет близкий удельный вес (4,311), метамиктный и изотропный, отличается пониженными показателями преломления (1,688—1,675±0,003). В химическом составе (см. табл. 1) обнаружено большое количество серы, которая, по мнению Д. Н. Князевой, в форме сульфата целиком должна входить в состав минерала. Следовательно, этот черный ферриторит является серноокислой разновидностью. Известен сульфат-торит хиблит (Хибла, Онтарио), описанный как продукт сульфатного выветривания торита под действием окисляющегося пирита (Elsworth, 1927). Установлены две разности хиблита: α-хиблит (белый непрозрачный с показателем преломления 1,540—1,545) и β-хиблит (желто-бурый непрозрачный с показателем преломления 1,605—1,610). Описываемый черный сульфат — ферриторит не несет заметных следов выветривания. Он замещается кирпично-красной разновидностью ферриторита, в котором сульфат отсутствует.

Кирпично-красный ферриторит непрозрачный, излом неровный, блеск яркий смолистый. Твердость около 5, уд. вес 4,345. Минерал метамиктный. В шлифе наблюдается неоднородное строение изотропных зерен, наполненных пылевидными непрозрачными включениями: слабоокрашенные участки с показателем преломления 1,730±0,005 перемежаются с густоокрашенными красно-бурыми участками, имеющими показатель преломления 1,786±0,004. Химический состав кирпично-красного ферриторита близок составу черного ферриторита (см. табл. 1), в состав минерала входит также торинант (около 1/3 от общего состава).

О р а н ж и т распространен в виде аксессуарной примеси в интенсивно альбитизированных нефелиновых сиенитах и щелочных пегматитах в ассоциации с поздним эгирином и астрофиллитом. Он образует мелкие ксеноморфные выделения (размером от 0,05 до 0,7 мм) оранжевого, буровато-желтого или кремового цвета. Встречаются почковидные образования, имеющие тонкополосчатое сложение — перемежаются полоски оранжевого, светло-желтого или даже белого цвета шириной 0,1—0,01 мм. Излом

раковистый, блеск тусклый сургучный или смолистый, твердость около 4, удельный вес 5,296. Микроскопически это светло-желтый или бесцветный тонкозернистый анизотропный агрегат с показателем преломления, меняющимся в широких пределах: от 1,790 до 1,665 ($\pm 0,005$). По данным химического анализа (см. табл. 1), в составе оранжита очень мало железа (0,27%), имеются примеси редких земель, урана, свинца, а также алюминия и фосфора.

Проведем сравнение четырех анализированных торитов по химическому составу. Первые три разновидности — это ферриториты с отношением $Si : Th = 1,3-1,4$ и $Fe : Th = 0,6$. Ферриториты содержат в виде примеси окись кальция, редких земель, алюминия и фосфора. Первая разновидность

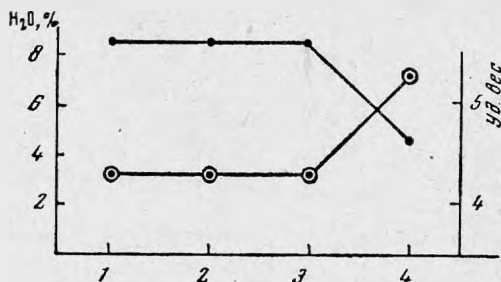


Рис. 2. График зависимости удельного веса метамиктных торитов от содержания воды:

1 — черный ферриторит первой разновидности; 2 — черный ферриторит второй разновидности; 3 — кирпично-красный ферриторит; 4 — торит (оранжит)

ерного ферриторита имеет также повышенное количество марганца и ниобия. Черный ферриторит второй разновидности необычного состава с большим содержанием сульфата ($Si : S = 2:1$). Третий ферриторит (кирпично-красный) по составу близок первой разновидности, он несет примесь циркония, как и сульфат ферриторита. Оранжит существенно отличается от ферриторитов небольшим содержанием железа (отношение $Si : Th = 1$), отмечено наиболее высокое содержание урана. Воды меньше, чем у ферриторитов, значительно выше удельный вес (рис. 2).

Общие химические черты анализированных торитов: постоянные примеси фосфора, фтора и воды, а также алюминия, редких земель, урана, свинца, ниобия, цинка, титана. В составе редких земель ферриторитов, который анализировался хроматографическим методом, отмечается главный максимум на иттрий (27—49% от общей суммы TR^{4+}), второстепенные максимумы на церий и неодимий.

Состав редких земель оранжита и ферриторитов отличается тем, что $Nd > Ce$, $La > Ce$ и имеется ясный максимум на диспрозий (рис. 3). Прежде чем перейти к выводу химических формул анализированных минералов, обратимся к их рентгенометрическим данным.

Исследованные нами метамиктные ториты без прокаливания не дают достаточно четких линий на дебаграммах (в качестве примера приведены результаты рентгеновского анализа черного ферриторита первой разновидности — табл. 2).

Дебаграммы метамиктных торитов, прокаленных при 800° в течение 30 мин., показали, что в составе рассматриваемых торитов присутствуют две-три твердые фазы: тетрагональная фаза торита, кубическая — торинита и моноклинная — хюттонита¹ (см. табл. 2). Количественные соотно-

¹ По мнению Г. А. Сидоренко, любезно просмотревшей дебаграммы енисейских торитов, хюттонитовая фаза, по-видимому, образовалась в результате прокаливания образцов и вряд ли существует в этих природных образованиях.

Таблица 2

Порошкограммы торитов

Ферриторит										Торит						Торшанит (Михеев, 1957)		Хюттонит (FrondeI, 1958)			
черный (хим. анализ 1), не прокаленный		черный (хим. анализ 1), прокаленный			черный (хим. анализ 2), прокаленный			кирпично-красный (хим. анализ 3), прокаленный			оранжевый (оранжит, хим. анализ 4), прокаленный			оранжево- желтый, прокаленный		Froudel (1958)		I	d _α	I	d _α
I	d _α	I	d _α	hkl	I	d _α	hkl	I	d _α	hkl	I	d _α	hkl	I	d _α	I	d _α	I	d _α	I	d _α
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7ш	7,21	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	1	5,16	—	—	—	—	1	5,16	—	—	—	—	—	—	—	3	5,29
—	—	4	4,67	011	6	4,70	011	2	4,63	011	5	4,71	011	—	—	90	4,69	—	—	5	4,71
—	—	—	—	—	1	4,19	—	—	—	—	1	4,04	—	—	—	—	—	—	—	6	4,23
—	—	—	—	—	1	3,90	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4	4,08
—	—	10	3,54	200	8	3,54	200	9	3,52	200	7	3,53	200	—	—	100	3,56	—	—	4	3,53
—	—	7ш	3,17	111*	4	3,25	—	8	3,16	—	2	3,24	—	8	3,17	—	—	10	3,216	6	3,29
—	—	2	3,07	—	5	3,07	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8	3,09
—	—	1	2,94	—	4	2,95	—	—	—	—	1	2,94	—	2	2,98	—	—	—	—	3	2,98
—	—	3дв	2,83	121	7	2,85	121	6	2,82	121	3	2,85	121	—	—	70	2,84	8	2,776	7	2,89
—	—	—	2,78	200*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	2,67	10	2,67	112	8	2,67	112	6	2,66	112	7	2,66	112	6	2,73	80	2,66	—	—	3	2,65
1	2,50	3	2,51	220	4	2,52	220	4	2,50	220	2	2,50	220	—	—	50	2,52	—	—	3	3,48
—	—	—	—	—	2	2,46	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	2,44
1	2,19	3	2,21	—	7	2,22	—	6	2,20	—	4	2,22	—	—	—	10	2,22	—	—	4	2,19
—	—	2	2,17	—	3	2,16	—	—	—	—	—	—	—	1	2,15	—	—	—	—	2	2,16
—	—	4	2,01	013	2	2,07	—	—	—	—	5	2,02	013	—	—	50	2,01	—	—	3	2,11
—	—	4ш	1,967	220*	7	2,02	013	—	—	—	1	1,976	—	—	—	—	—	10	1,964	—	—
—	—	—	—	—	4	1,943	—	8	1,940	—	—	—	—	10	1,967	—	—	—	—	4	1,953
—	—	4ш	1,925	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4	1,922	—	—	—	—	—	—
—	—	1	1,867	321	6	1,872	321	—	—	—	3	1,886	321	—	—	60	1,89	—	—	3	1,893
1	1,827	10	1,817	312	10	1,832	312	9	1,820	312	10	1,832	312	2	1,827	100	1,84	4	1,846	2	1,857
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	1,810
—	—	—	—	—	4	1,766	400	—	—	—	2	1,780	400	—	—	40	1,781	—	—	2	1,784
—	—	1	1,747	123	—	—	—	—	—	—	2	1,750	123	—	—	60	1,749	—	—	4	1,749

Таблица 2 (продолжение)

Ферриторит											Торит						Торианит (Михеев, 1957)		Хютгонит (FrondeI, 1958)		
черный (хим. анализ 1), не прокаленный		черный (хим. анализ 1), прокаленный			черный (хим. анализ 2), прокаленный			кирпично-красный (хим. анализ 3), прокаленный			оранжевый (оранжит, хим. анализ 4), прокаленный			оранжево-желтый, прокаленный		Froudel (1958)		I	d _α	I	d _α
I	d _α	I	d _α	hkl	I	d _α	hkl	I	d _α	hkl	I	d _α	hkl	I	d _α	I	d _α	I	d _α	I	d _α
10	1,692	7ш	1,692	311*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	1,692
—	—	7ш	1,665	411	6	1,673	411	8	1,659	411	3ш	1,667	411	10	1,677	30	1,672	10	1,675	2	1,646
—	—	4	1,581	004	6	1,581	004	3	1,588	004	2ш	1,576	004	4	1,560	50	1,599	4	1,603	2	1,603
—	—	—	—	222*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	40	1,571	—	—	3	1,550
—	—	1	1,538	—	3	1,538	—	—	—	—	1	1,583	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	1,483	3	1,478	332	7	1,480	332	3	1,478	332	3ш	1,478	332	—	—	60	1,486	—	—	—	—
—	—	3дв	1,435	024	7	1,444	024	3	1,440	024	4	1,441	024	—	—	70	1,438	—	—	—	—
2	1,452	2ш	1,387	431	2	1,390	431	3	1,384	431	2	1,390	431	2	1,400	60	1,396	2	1,392	—	—
—	—	7	1,330	224	10	1,339	224	3	1,334	224	5	1,336	224	—	—	80	1,336	—	—	—	—
—	—	1	2,287	152	3	1,295	—	—	—	—	1	1,295	—	7ш	1,287	—	—	—	—	—	—
—	—	7	1,273	440	10	1,279	152	—	—	—	6	1,275	152	—	—	70	1,282	8	1,277	—	—
—	—	2ш	1,241	—	3	1,240	—	—	—	—	2ш	1,248	—	7ш	1,250	—	—	6	1,249	—	—
—	—	4ш	1,176	600	10	1,178	—	5р	1,182	600	9ш	1,176	600	4	1,185	70	1,182	2	11,182	—	—
—	—	4ш	1,137	532	10	1,140	—	5р	1,136	532	5дв	1,137	532	73ш	1,138	30	1,145	4	1,441	—	—
—	—	4ш	1,119	244	10	1,119	—	—	—	—	8ш	1,119	^{244, 305}	1	1,114	70	1,123	—	—	—	—
—	—	1ш	1,092	—	—	—	—	—	—	—	1	1,081	—	7	1,074	—	—	—	—	—	—
—	—	1ш·р	1,074	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8	1,074	—	—
—	—	1ш·р	1,057	—	4	1,061	—	—	—	—	2	1,063	—	—	—	5	1,059	—	—	—	—
—	—	1ш·р	1,041	—	3	1,046	—	—	—	—	2	1,047	—	—	—	5	1,049	—	—	—	—
—	—	1ш·р	1,028	^{116, 631}	8	1,030	—	—	—	—	5	1,030	—	—	—	30	1,024	—	—	—	—
—	—	—	—	—	4	1,019	—	—	—	—	4	1,021	—	—	—	5	1,016	—	—	—	—
—	—	—	—	—	3	1,009	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>a</i> k ^x		<i>a</i> ⁺ 5,54±0,02 <i>a</i> ₀ = 7,10±0,02			7,15±0,03			7,10±0,03			7,14±0,02										
<i>c</i> ₀ kx		6,28±0,02			6,32±0,02						6,31±0,02										

Примечание: ш — широкая, р — размытая, hkl — индексы торитовой фазы, hkl* — индексы торианитовой фазы.

шения между твердыми фазами торита и торинита установить трудно. Наличие торинитовой фазы в торите отмечал Пабст (Pabst, 1952), который установил на основании прокаливании при разных температурах и фазового анализа образца из Бревига (Норвегия) следующее соотношение фаз: при более низких температурах преобладает торинитовая фаза, а при более высоких (850°С) отмечается преимущественно торитовая тетрагональная фаза. Во всех анализированных енисейских минералах преобладает торитовая фаза.

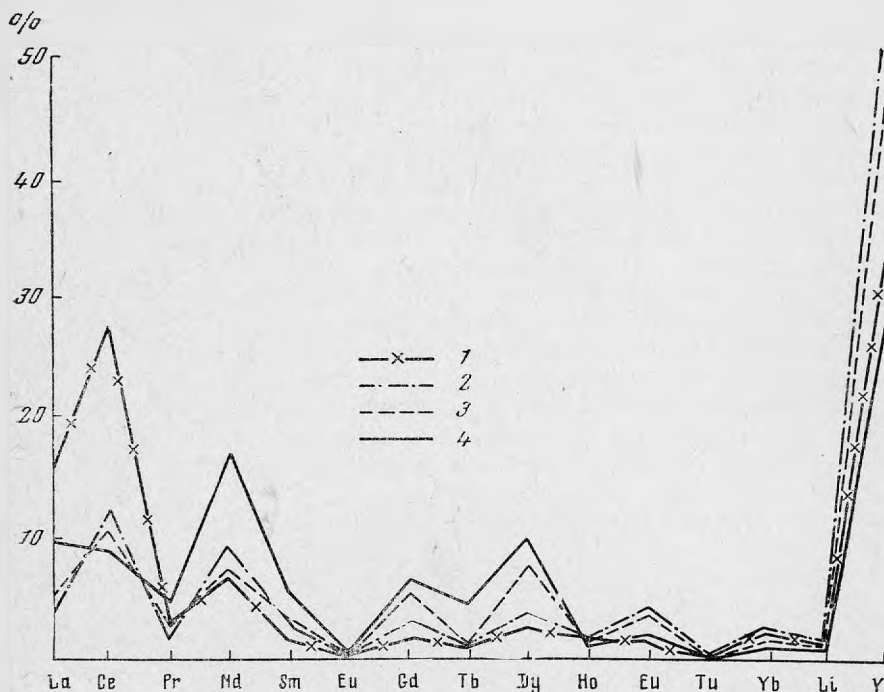
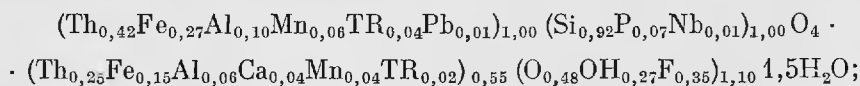


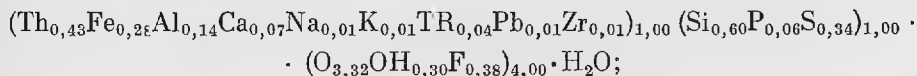
Рис. 3. Состав редких земель торитов.

Условные обозначения см. рис. 2

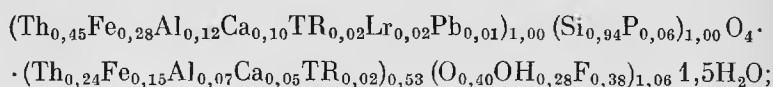
Значительное количественное содержание торинита в первом из указанных образцов (черный ферриторит) позволило проиндцировать рефлекс торинитовой фазы и определить параметр элементарной ячейки торинита. Для других образцов (ферриторит-сульфат и торит-оранжит) определены параметры преобладающей торитовой фазы, а по оставшимся не проиндцированным рефлексам определены фазы примеси торинита и хюттонита. Эти результаты вполне сопоставимы с данными химического анализа, которые более точно определяют количественные соотношения твердых фаз. Таким образом, химические формулы исследованных метамиктных торитов (с некоторой долей условности из-за данных рентгеноструктурного анализа прокаленных, но не природных образцов) можно представить в следующем виде: черный ферриторит



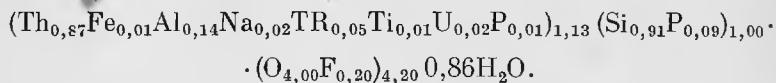
черный сульфат-ферриторит



кирпично-красный ферриторит



оранжит



Из изложенного можно сделать следующие выводы.

1. Енисейские аксессуарные ториты являются частично или полностью метамиктными, оптически изотропными и рентгеноаморфными или дающими слабую интерференционную картину.

2. Среди торитов нефелин-сиенитового комплекса обнаружены ферриториты ($\text{Fe}:\text{Th} = 0,6$), распространенные в пегматитах, и оранжит с незначительным содержанием железа, рассеянный в альбитизированных нефелиновых сиенитах и пегматитах.

3. Среди ферриторитов обращает на себя внимание сульфатная разность. Подобный минерал был описан в 1927 г. Эльсуортом как продукт сульфатного изменения торита и назван им хиблитом. Сульфат-ферриторит Енисейского кряжа представляет собой первичный аксессуарный минерал в щелочном пегматите и замещается вторичным кирпично-красным ферриторитом, не содержащим сульфатной составной части. Сульфат-ферриторит имеет более крупные размеры элементарной ячейки по сравнению с обычным торитом (см. табл. 2).

4. Исследованные ферриториты представляют собой смесь двух твердых фаз (торианит — ториты). Структурное взаимоотношение их еще не изучено. Наличие двух фаз (тетрагональной с $a_0 = 7,10 \pm 0,02$ и $c_0 = 6,28 - 6,32 \pm 0,02$, кубической с $a = 5,54 \pm 0,01$) установлено рентгенометрическим методом и подтверждено химическими анализами минералов. По данным последних, в ферриторитах содержится около $2/3$ торитовой и $1/3$ торианитовой фазы.

5. На материале изученных метамиктных торитов подтверждаются выводы А. Пабста о присутствии торианитовой фазы в этих минералах, прокаленных при невысокой температуре (800°C).

ЛИТЕРАТУРА

- Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. Изд-во АН СССР, 1957.
- Омельяненко Б. И., Сироткина Н. А. Аксессуарные минералы в щелочных породах р. Ходжа-Ачкан.— В кн. «Материалы по геологии рудных месторождений». Изд-во АН СССР, 1959.
- Elsworth H. V. Alfa and beta hylite.— new sulfatic alteration products of the Hybla thorite.— Amer. Mineralogist, 1927, 12, № 6—12.
- Fron del Cl. Systematic mineralogy of uranium and thorium.— Geol. Surv. Bull, 1958, № 1063.
- Pabst A. The metamict state.— Amer. Mineralogist, 1952, 37, № 314.