НИОБОКУПЛЕТСКИТ ИЗ МАТЧИНСКОГО МАССИВА (КЫРГЫЗСТАН)

Л.А. Паутов, В.Ю. Карпенко, А.А. Агаханов Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана, РАН, Москва, pla58@mail.ru

Ниобокуплетскит K₂Na(Mn,Fe²⁺)₇(Nb,Zr,Ti)₂Si₈O₂₆(OH)₄(O,F) из группы астрофиллита найден в альбититах Матчинского щелочного массива (Кыргызстан). В ассоциации с ним находятся: Zr-содержащий эгирин (до 3.9 мас.% ZrO₂), минерал из группы эвдиалита (предположительно Mn-аналог георгбарсановита), калишпат, циркон, эльпидит, дэлиит, монацит-(Ce), куплетскит, пирохлор (часто зональный, до 13.9 мас.% UO₂, Nb/Ta (ar.%) = 12), бастнезит-(Се), фергусонит-(Ү). Представлен пластинчатыми кристаллами и сростками зерен, размером до 1.5 мм в наибольшем измерении. Цвет золотисто-коричневый. Спайность совершенная в одном направлении по (001). Кристаллы зональные, многие сдвойникованы. Усредненные по нескольким зонам роста показатели преломления: $n_p = 1.716(3)$, $n_m = 1.736(5)$; утол $2V = -70(5)^\circ$. Ренттенограмма типична для группы астрофиллита. Химический состав (микрозонд, среднее и пределы вариаций по 33 анализам; мас.%): SiO₂ 32.54 (30.64 – 33.94), Al₂O₃ 1.49 (0.68 – 1.79), TiO₂ 2.12 (1.34 – 3.73), ZrO₂ 3.89 (2.75 – 6.42), Comparison of the second state o Nb_2O_5 9.45 (7.05 – 11.56), Ta_2O_5 2.35 (0.64 – 5.29), SnO_2 0.22 (0.00 – 0.59), HfO_2 0.00, MnO 21.02 (18.69 – 25.41), FeO 13.67 (9.18-16.18), ZnO 0.04 (0.00-0.11), CaO 0.07 (0.02-0.33), MgO 0.37 (0.18-0.62), SrO 0.06 (0.00-0.53), Cs₂O 0.14 (0.03-0.29), Rb₂O 0.30 (0.13-0.61), K₂O 5.93 (5.78-6.20), Na₂O 2.26 (1.73-2.85), F 0.33 (0.18—0.52), H₂O_(расч.) 2.58, -O=F₂-0.14, сумма 98.69. Эмпирическая формула (расчёт на Si + Al = 8 а.ф.): $(K_{1.76}Na_{0.04}Rb_{0.04}Cs_{0.01}Sr_{0.01})_{1.86}(Na_{0.98}Ca_{0.02})_{1.00}(Mn_{4.15}Fe_{2.67}Mg_{0.13}Zn_{0.02})_{6.97}(Nb_{1.00}Zr_{0.44}Ti_{0.37}Ta_{0.15}Sn_{0.02})_{1.98}(Na_{0.98}Ca_{0.98})_{1.98}(Na_{0.98}Ca_{0.98})_{1.98}(Na_{0.98}Ca_{0.98})_{1.98}(Na_{0.98})_{1.98}(Na_{0.98})_{1.98}(Na_{0.98})_{1.98}(Na_{0.98})_{1.98}(Na_{0.98})_{1.98}(Na_{0.98})_{1.98}(Na_{0.98})_{1.98}(Na_{0.98})_{1.98}(Na_{0.98})_{1.98}(Na_{0.98})_{1.98}(Na_{0.98})_{1.98}(Na_{0.98})_{1.98}(Na_{0.98})_{1.98}(Na_{0.98})_{1.98}(Na_{0.98})_{1.98}(Na_{0.98})_{1.98}(Na_{0.98})_{1.98}(Na_{0.98})_{1.98}(N$ $(Si_{7.59}Al_{0.41})_{8.00}O_{26}(OH)_{4.00}(O_{0.67}F_{0.24})_{1.01}$. Зональность и секториальность в кристаллах обусловлена изменчивостью в содержаниях Та, Nb, Zr, изоморфно замещающих Ті. В отдельных зонах определены наибольшие содержания Та, известные в группе астрофиллита (до 5.29 мас.% Nb_2O_5). Среднее Nb/Ta = 7 (ат.%), максимальное — до 3. Между Ті и Nb наряду с доминирующей схемой (Ti⁴⁺ + $F^- \Leftrightarrow Nb^{5+} + O_2^-$) имеет место изоморфное замещение по типу $Ti^{4+} + Si^{4+} \Leftrightarrow R^{5+} + Al^{3+}$ (где $R^{5+} = Nb$, Ta). В статье 9 таблиц, 10 рисунков, список литературы из 64 названий.

Ключевые слова: ниобокуплетскит, группа астрофиллита, Матчинский щелочной массив.

Ниобокуплетскит K₂Na(Mn,Zn,Fe)₇(Nb, Zr, Ti)₂ Si₈O₂₆(OH)₄(O,F) впервые описан как новый минерал из нефелино-сиенитовых пегматитов Сент-Илера (Квебек, Канада) в ассоциации с эгирином, альбитом, анальцимом, кальциоанкилитом-(Се), кальцитом, катаплеитом, эпидидимитом, флюоритом, гентгельвином, микроклином, натролитом, пирохлором, родохрозитом и вюртцитом (Piilonen, Lalonde, 2000). Позднее ниобокуплетскит выявлен в составе наружних зон лейст Zn-содержащего куплетскита из агпаитовых фонолитов Октябрьского (Мариупольского) массива (Приазовье, Украина) в ассоциации с нефелином, калиевым полевым шпатом, альбитом, содалитом, эгирином, флюоритом, катаплеитом, минералом из группы канкринита, серандитом, эвдиалитом, хендрикситом, криолитом, церитом-(Се), фторапатитом, торианитом, торитом, пирохлором и цирконом (Шарыгин, 2009; Шарыгин и др., 2009). Нами ниобокуплетскит диагностирован при изучении образцов щелочных пород Матчинского массива (Кыргызстан). Сведений о нахождении ниобокуплетскита в других объектах обнаружить в доступной литературе не удалось. В крупнейших музейных собраниях (Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН,

Москва; Смитсониановский музей естественной истории, Вашингтон, США; Национальный музей природы, Оттава, Канада) хранятся образцы ниобокуплетскита лишь из Канады — с места первого описания минерала.

Ниобокуплетскит является щелочным гетерофиллосиликатом и принадлежит к группе астрофиллита, которая на сегодняшний день насчитывает 11 минеральных видов (табл. 1) с общей формулой $A_2B_{1-2}C_7D_2$ $(T_4O_{12})_2O_2(OH)_4X_{0.2}$, где ${}^{[10]-[13]}A = Na, K, Li, Rb,$ Cs, H₃O, H₂O или \Box ; ^[10]B = Na, Ca, H₂O; ^[6]C = Mn, Fe^{+2} , Fe^{+3} , Na, Mg, Zn; $^{[6]}D = Ti$, Nb, Zr, Sn, Ta, Hf; ^[4]T = Si, Al; X = F, OH, O, H₂O, \Box . Они кристаллизуются в триклинной или моноклинной сингониях (Cámara et al., 2010; Khomyakov et al., 2011). Первые работы по расшифровке кристаллической структуры минералов этой группы выполнили Ч. Пэн и Ч. Ма (1963; 1964) и П.Дж. Вудроу (Woodrow, 1967); впоследствии структуры минералов этой группы неоднократно уточнялись (Piilonen et al., 2003; Piilonen, Lalonde, 2003; Sokolova, Cámara, 2008; Cámara et al., 2010; и др.). Основу структуры минералов группы астрофиллита составляют трёхслойные пакеты, в которых средний слой представлен октаэдрами CMO_6 ($M = Mn_1$ Fe, Mg), и, по

Название	Формула	Место первого описания	Первое описание	
	Подгруппа астрофи	иллита		
астрофиллит	$K_2Na(Fe_1Mn)_7Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F$	Låven, Лангезундфьорд,	Scheerer, 1854;	
		Норвегия	Brøgger, 1890	
ниобофиллит	$K_2Na(Fe,Mn)_7(Nb,Ti)_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4O$	Seal Lake, Лабрадор,	Nickel <i>et al.</i> , 1964	
		Канада		
магнезиоастрофиллит	$K_2Na_2Mg_2(Fe^{2+},Fe^{3+},Mn)_5Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4$	Кукисвумчорр, Хибины,	Семёнов, 1959*	
		Россия		
циркофиллит	K2Na(Fe,Mn)7 (Zr,Nb)2Si8O24(O,OH,F)7	Коргере-Дабинский м-в,	Капустин, 1972	
		Тува, Россия		
гидроастрофиллит	$(H_3O_1K_1Ca)_3(Fe^{3+},Mn)_{5-6}(Ti_1Nb)_2Ti_2Si_8(O_1OH_1F)_{31}$	щелочные пегматиты,	X-Ray laboratory, Hubei	
		пров. Сычуань, Китай	Geological College, 1974	
наливкинит	$Li_2NaFe_7Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F$	Дараи-Пиёз,	Агаханов и др., 2008	
		Таджикистан		
свайнбергеит	$Ca(Fe_{6}^{2+}Fe^{3+})Ti_{2}(Si_{4}O_{12})_{2}O_{2}(OH)_{5}(H_{2}O)_{4}$	Buer, Сандефьорд,	Khomyakov et al., 2011	
		Норвегия		
тарбагатаит	$(\mathrm{K}, \square)\mathrm{Ca}(\mathrm{Fe}, \mathrm{Mn})_{7}\mathrm{Ti}_{2}(\mathrm{Si}_{4}\mathrm{O}_{12})_{2}\mathrm{O}_{2}(\mathrm{OH})_{5}$	м-е Верх. Эспе, горы	Stepanov et al., 2012	
		Акжайляу, Казахстан		
	Подгруппа куплет	скита		
куплетскит	$K_2Na(Mn,Fe)_7Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F$	г. Лепхе-Нельм, Ловозеро,	Семёнов, 1956	
		Россия		
цезийкуплетскит	$Cs_2Na(Mn,Fe)_7Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F$	Дараи-Пиёз,	Ефимов и др, 1971	
		Таджикистан		
ниобокуплетскит	$\mathrm{K_2Na}(\mathrm{Mn},\mathrm{Fe})_7(\mathrm{Nb},\mathrm{Zr},\mathrm{Ti})_2\mathrm{Si}_8\mathrm{O}_{26}(\mathrm{OH})_4(\mathrm{O},\mathrm{F})$	Mont Saint-Hilaire,	Piilonen <i>et al.</i> , 2000	
		Квебек, Канада		

Таблица 1. Минералы группы астрофиллита

Примечание: * - первое описание свойств, без названия минерала.

образному выражению Н.В. Белова (1964), «бронирован с обеих сторон кольчутами тетраэдров» T_4O_{12} и октаэдров DO_6 , либо тетрагональных пирамид TiO₅, как это имеет место в магнезиоастрофиллите; пространство между пакетами, в которое внедряется одна из вершин октаэдра D, выступающая из наружной поверхности «кольчуги», заключает слой катионов A и B.

Особенностям химического состава и изоморфным замещениям в группе астрофиллита посвящено большое число публикаций (Бонштедт, 1931; Перчук, Зырянов, 1965; Ганзеев и др., 1969; Семенов, 1972; Капустин, 1972; Пятенко и др., 1976; Воронков и др., 1978; Моргунова и др., 2000; Бялькина и др., 2002; Пеков, 2005; Степанов и др., 2008; Macdonald, Saunders, 1973; Birkett et al., 1996; Piilonen et al., 2003; Macdonald et al., 2007; Cámara et al., 2010; Khomyakov et al., 2011; и др.). По преобладанию железа или марганца в октаэдрической позиции С минералы этой группы подразделяются на две подгруппы (Семенов, 1956; 1972): астрофиллита (Fe-доминантные минералы) и куплетскита (Мп-до-

минантные); в последнюю подгруппу входит и ниобокуплетскит. Собственно, лишь астрофиллит и его Mn-аналог, куплетскит, являются обычными минералами щелочных пород, остальные же представители этой группы редки или мало распространены (Пеков, 2005). Существуют представления, что высокожелезистые астрофиллиты преобладают в пересыщенных по кремнезёму породах (щелочных гранитах, силекситах), а высокомарганцевые представители группы астрофиллита характерны для недосыщенных кремнезёмом пород (нефелиновых сиенитов) (Перчук, Зырянов, 1965; Macdonald, Saunders, 1973). Данные последних десятилетий показывают, что на самом деле картина сложнее.

В обеих подгруппах известны ниобий-доминантные представители: в подгруппе астрофиллита — ниобофиллит (Nickel *et al.*, 1964), а в подгруппе куплетскита — ниобокуплетскит (Piilonen *et al.*, 2000). Оба минерала являются очень редкими — известны лишь единичные их находки. Намного чаще ниобий присутствует в минералах группы астрофиллита как изоморфная примесь, часто совместно с Zr, реже с Sn, Ta, Hf, замещая титан в октаэдрической позиции D. Обычно наблюдается сильная отрицательная корреляция между (Nb + Zr) ⇔ Ti, тогда как между Zr ⇔ Nb корреляционная зависимость практически не наблюдается (Piilonen, Lalonde, 2003). К настоящему времени накоплен богатый аналитический материал по содержанию ниобия в минералах группы астрофиллита (Бурова, 1936; Перчук, 1964; Ефимов и др., 1971; Семёнов, 1972; Бялькина и др., 2002; Piilonen, Lalonde, 2003; Piilonen *et al.*, 2003; Пеков, 2005; Степанов и др., 2008; Са́mara *et al.*, 2010; и др.).

При преимущественном заселении позиции D пятивалентными катионами (Nb⁵⁺, Ta⁵⁺), как это имеет место в ниобокуплетските, существует проблема способа сохранения баланса зарядов. Е.И. Семёнов (1972) одним из первых предложил изоморфизм по схеме $Ti^{4+} + F^- \Leftrightarrow Nb^{5+} + O^{2-}$, который многими исследователями не без оснований признается ведущим (Birkett et al., 1996; Piilonen et al., 2000; Piilonen, Lalonde, 2003; Piilonen et al., 2003; Macdonald et al., 2007; Cámara et al., 2010). Однако, даже полная реализация этого замещения может привести лишь к промежуточной фазе состава K₂NaC₇(NbTi) $Si_8O_{26}(OH)_4O$ (C = Mn, Fe, Mg, Zn), а при соотношении в минерале Nb+Ta/Ti > 1 и, тем более, при наличии в составе минерала F, как это имеет место в ниобокуплетските, в том числе и из Кыргызстана, требуются, видимо, дополнительные механизмы компенсации избыточного положительного заряда. Среди предложенных различными исследователями иных способов достижения баланса зарядов при замещении титана пятивалентными катионами отметим: $Nb^{5+} \Leftrightarrow Ti^{4+} + K^+(?)$ (Семёнов, 1972): Nb⁵⁺ \Leftrightarrow Ti⁴⁺ + \Box (Abdel-Rahman, 1992); $2R^{4+} \Leftrightarrow Nb^{5+} + Fe^{3+}$; $3Ti^{4+} \Leftrightarrow 2Nb^{5+}$ + (Fe²⁺, Mn²⁺); Nb⁵⁺ \Leftrightarrow Ti⁴⁺ + Na⁺ (Birkett *et al.*, 1996); Ca²⁺ + (Ti⁴⁺, Zr⁵⁺) \Leftrightarrow Na_b⁺ + (Nb⁵⁺, Ta⁵⁺) (Macdonald *et al.*, 2007). Нами в ниобокуплетските из Кыргызстана отмечена слабая положительная корреляциия между суммой пятивалентных катионов (Nb + Ta) и содержанием алюминия. Возможно, в достижение электронейтральности формулы ниобокуплетскита вносит свой вклад замещение по типу $Ti^{4+} + Si^{4+} \Leftrightarrow R^{5+} + Al^{3+}$ (где R = Nb, Ta). Реализация указанных механизмов вполне возможна, но тем не менее требует более детального изучения, и потому проблема баланса зарядов для минералов группы астрофиллита с отношением (Nb + Ta)/Ti > 1, в том числе и для ниобокуплетскита, на наш взгляд, остается открытой.

Место находки

При проведении полевых работ в восточной части Туркестанского хребта в верховьях бассейна реки Ак-Терек (левой составляющей р. Сох) и ее левого притока – реки Матча - в контурах Матчинского (Матчайского) щелочного массива нами были встречены альбитизированные нефелиновые сиенит-пегматиты с ниобокуплетскитом. Матчинский плутон неоднократно описан (Гаврилин, 1963; Перчук, 1964; Шинкарев, 1966; Ильинский, 1970; Стратифицированные..., 1982; Ненахов и др., 1987); он располагается в ядре асимметричной антиклинальной складки, сложенной сланцами силурийского возраста, метаморфизованными до амфиболитовой фации. Согласно данным В.М. Ненахова с соавторами (1987), он относится к пермскому матчайскому комплексу интузивных пород. Массив имеет в плане форму вытянутого в широтном направлении овала, площадью около 30 км², с крутопадающими контактами. Он характеризуется многофазностью и концентрическим строением, согласным со структурой рамы. Наиболее ранними породами являются лейкократовые турмалинсодержащие граниты (70%), широко распространенные по периферии массива (первая интрузивная фаза); вторая интрузивная фаза представлена щелочными и нефелиновыми сиенитами (20-30%), тяготеющими к центральной и западной частям массива. Между гранитами и щелочными сиенитами наблюдаются относящиеся к первой фазе кварцевые и кварцсодержащие сиениты (3-5%). Третья интрузивная фаза представлена лейкократовыми биотитовыми гранитами. Среди жильных образований отмечены дайки сиенит-аплитов и сиенит-пегматитов (Ненахов и др., 1987).

Характерной чертой Матчинского массива (Перчук, 1964; Шинкарев, 1966; Ильинский, 1970; Ненахов и др., 1987) является широкое развитие карбонатизированных пород и карбонатитов, наиболее полно представленных в восточном экзоконтакте массива (в обоих бортах низовьев долины р. Тутек). Протяженность наиболее крупных тел карбонатитов прослежена на 1.5-2 км (Ненахов и др., 1987). С карбонатитами и альбититами связаны открытые в конце 1940-х годов U-Th проявления Дельбек и Тутек (рис. 1). При переизучении этих объектов в них были выявлены повышенные содержания Та и Nb, связанные с пирохлором (Никоноров, 2009; и персональное сообщение В.С. Гурского). Как показано ниже, концентратора-



Рис. 1. Схема географического местоположения (a) и геологическая карта (b) района находки ниобокуплетскита (составлены с использованием Геологической карты Таджикской ССР и прилегающих территорий (1984), Геологической карты Киргизской ССР (1980), схемы Матчинского горного узла (Максимов, 1989), а также полевых материалов А.В. Березанского и В.М. Ненахова). Цифрами обозначены: а — территории Узбекистана (1), Таджикистана (2); Кыргызстана (3) и Афганистана (4); b — массивы Утренский (1), Матчинский (Матчайский)(2), Верхнедараипиозский (Дараи-Пиёзский)(3), Среднедараипиозский (4), Тутекский (5). Черными треугольниками отмечены месторождения Тутек (I и II — участки Тутек-I и Тутек-II соответственно) и Дельбек (III). Белым прямоугольником выделено место находки ниобокуплетскита (Матчинский массив). Наименования интрузивных комплексов приведены по В.М. Ненахову с соавторами (1987), в скобках приведены наименования аналогов, выделенных ранее. Условные обозначения к геологической карте:



Осадочные образования:

Нижняя-средняя юра. Пестроцветные песчаники, конгломераты, утли, глины.

- 🖷 Нижняя пермь. Кумбельская свита. Красноцветные песчаники, конгломераты, реже сланцы.
- 🥘 Средний-верхний карбон. Обизардская свита. Песчаники, алевролиты, изветняки, конгломераты.
- Нижний карбон. Турнейский-визейский ярусы. Известняки, реже сланцы.
- Нижний-средний девон. Агбалийская толша. Сланиы серицито-глинистые.
- Нижний-средний девон. Шингакская серия. Известняки с прослоями кремней, сланцы, песчаники.
- Верхний силур-средний девон. Конгломераты, песчаники, сланцы, известняки.
- 🎦 Верхний силур-девон. Сланцы, песчаники, известняки, кремни, реже порфириты, туфы.

Нижний-(средний?) силур (зеравшанская серия): песчаники, кремнисто-углистые сланцы, хлоритовые сланцы, кристаллические сланцы, гнейсы:

- Нижний-средний силур нерасчленённый.
- Нижний силур, лландоверийский ярус (верхний).
- Нижний силур, лландоверийский ярус (нижний-средний).
- Средний кембрий-ордовик. Глинистые сланцы, известняки.
- Нижний палеозой. Ягнобская серия. Нижняя часть слюдисто-хлорит-альбитовые сланцы, верхняя метапесчаники, слюдисто-хлорит-альбит-кварцевые сланцы, прослои известняков.

Интрузивные образования пермские. Матчайский комплекс:

- 3 фаза. Мелкозернистые граниты.
- 2 фаза. Щелочные и нефелиновые сиениты, сиениты, их дайки и жилы (аналог 1—2 фаз алайского комплекса (P, T,)).
- 1 фаза. Лейкократовые турмалинсодержащие граниты, кварцевые сиениты (аналог 2 фазы туркестанского комплекса (P₁)).

Интрузивные образования раннепермские. Каракызский комплекс:

2-я фаза. Гранодиориты, кварцевые диориты (аналог вадифского комплекса).

Интрузивные образования позднекаменноугольно-раннепермские. Каравшинский комплекс:

- 2 фаза. Лейкограниты и их пегматиты (аналог 1-й фазы кичикалайского комплекса (P1)).
- 1 фаза. Крупнозернистые адамеллиты,и их пегматиты (аналог 1-й фазы кичикалайского комплекса).
- Стратиграфические и интрузивные контакты.
- Тектонические контакты (1 достоверные, 2 предполагаемые).
 - 🦌 Реки и их направления.
- 🖅 Ледники.
 - Межгосударственные границы.

ми Та и Nb в Матчинском массиве являются также и минералы группы астрофиллита.

Широкое развитие карбонатитовых пород сближает этот интрузив с расположенным южнее Дараи-Пиёзским щелочным массивом (Дусматов, 1971), который, также относится к интрузивным пермским образованиям. Изучению особенностей минералов группы астрофиллита Дараи-Пиёзского массива посвящен ряд работ (Ганзеев и др., 1969; Дусматов, 1971; Ефимов и др., 1971; Моргунова и др., 2000; Агаханов и др., 2008).

Расположение щелочных массивов Туркестано-Алая, а также место находки ниобокуплетскита приведены на рисунке 1.

Методы изучения

Оптическое изучение альбитизированного сиенитового пегматита с ниобокуплетскитом проводилось в прозрачно-полированных шлифах, изготовленных с использованием смолы Petropoxy 154. Показатели преломления минералов измерялись в свете натровой лампы (589 нм) иммерсионным методом в жидкостях, показатели преломления которых контролировались на однокружном гониометре методом угла наименьшего отклонения в пустотелой призме. Рентгеновское изучение минералов проводилось на дифрактометре ДРОН-2 на CuKα-излучении или, при дефиците материала – фотометодом в камере DSK-60A на $FeK\alpha$ -излучении. Поправки вносились по отдельным снимкам с NaCl или Si.

Химический состав ниобокуплетскита и минералов, находящихся с ним в ассоциации, изучался преимущественно локальными методами электронно-зондового анализа с применением как волново-дисперсионных (WDS), так и энергодисперсионных (EDS) спектрометров. Анализ с использованием техники EDS проводился на сканирующем электронном микроскопе CamScan-4D с системой анализа ISIS при ускоряющем напряжении 20 кВ и поглощенном токе 4 нА на металлическом Со, а также на электронном микроанализаторе JCXA-733 Superprobe JEOL с системой анализа INCA при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда 2 нА. Анализы на волново-дисперсионных спектрометрах проводились на электронных микрозондах JCXA-733 Superprobe фирмы JEOL, укомплектованном пятью спектрометрами и Сатеbax-microbeam фирмы Cameca с четырьмя Измерения спектрометрами. Camebax-microbeam проводились при ускоряющем напряжении 15 кВ и токе зонда

20 нА. Время счета на пике для основных элементов - 10 с, фона - по 5 с, время счета на пике для RbLa, SrLa, TaMa, CsLa, FKa -40 с, точек фона - 20 с. В качестве образцов сравнения использовались: SiKa, CaKa — волластонит STD 097; TiKa, MnKa — MnTiO₃; ZrLa — ZrO₂; TaMα – металлический Ta; SnLα – SnO_2 ; FeKa — ильменит USNM 96189; ZnKa — ZnO; MgKa – пироп USNM 143968; SrLa – $SrSO_4$; $CsL\alpha - Cs_2Nb_4O_{11}$; $RbL\alpha - Rb_2Nb_4O_{11}$; ККа — микроклин USNM 143966; NaKα жадеит; FKa — MgF₂. Расчет концентраций выполнялся с помощью программы РАР-коррекции из матобеспечения прибора. Анализ волновых спектрометрах ЈСХА-733 Superprobe JEOL проводился при ускоряющем напряжении 15 кВ и 20 кВ и токе зонда 20 нА. Анализ на фтор проводился при ускоряющем напряжении 10 кВ и токе зонда 30 нА при расфокусированном до 20 мкм пучке. Время счета на пиках основных элементов 20 с, на точках фона – 10 с, время счета на пике для Rb $L\alpha$, Sr $L\alpha$, Ta $M\alpha$, Cs $L\alpha$, Sn $L\alpha$, Hf $M\alpha$ – 50 с, фона – по 20 с, время счета на пике FKα — 200 с, фона — 100 с. В качестве образцов сравнения использовались: SiKa, CaKa -Cr-авгит NMNH 164905; ТіКа, МпКа-MnTiO₃; ZrLa – циркон USNM 117288-3; $TaM\alpha - MnTa_2O_6$; $SnL\alpha - SnO_2$; $FeK\alpha$ - Fe_2O_3 ; ZnKa – ZnO; MgKa – пироп USNM 143968; $SrL\alpha - SrSO_4$; $CsL\alpha - Cs_2Nb_4O_{11}$; $RbL\alpha -$ Rb₂Nb₄O₁₁; *КК*а, Al*K*а — микроклин STD 107; NaKα — жадеит; FKα — фторфлогопит. Особое внимание при анализе на волновых спектрометрах уделялось корректному учету интерференционных помех: наложениям SiKa - SrL α_1 RbL α_1 Ta $M\alpha_2$ ZrL β - NbL α_2 MnK β -NbLa. Расчет концентраций проводился с использованием ZAF-коррекции, для F — полной РАР-коррекции.

Описание породы и слагающих ее минералов

Ниобокуплетскит диагностирован в образцах альбитизированного нефелинового сиенит-пегматита (рис. 2). Структура породы средне-крупнозернистая, неравномернозернистая, текстура массивная, участками — пятнистая. Главными в количественном отношении минералами являются альбит и нефелин, второстепенными — эгирин, эвдиалит, акцессорными — калиевый полевой шпат, содалит, анальцим, аннит, циркон, бадделеит, эльпидит, дэлиит, монацит-(Се), куплетскит, ниобокуплетскит, пирохлор, бастнезит-(Се), фергусонит-(Ү).



Рис. 2. Ниобокуплетскит и ассоциирующие с ним минералы: а — пластинчатые зерна золотисто-коричневого цвета ниобокуплетскита в альбите; ширина поля зрения 7 мм; b — общий вид альбитизированного нефелинового сиенита: 1 – альбит, 2 — минерал группы эвдиалита, 3 нефелин. Размер образца 4.5×4.5 см; с вид альбитизированного сиенита в прозрачном шлифе при скрещенных николях. В левой нижней четверти снимка виден мелкозернистый агрегат альбита с ниобокуплетскитом и эгирином, остальное поле снимка занимает крупнозернистый агрегат лейстовидных зерен альбита со скоплениями чешуек ниобокуплетскита и отдельными кристаллами эгирина; ширина поля зрения 5 мм; d - вид альбитизированного сиенита в прозрачном шлифе при одном николе; в правой нижней четверти снимка видно розово-фиолетовое зерно минерала из группы эвдиалита. Пластинчатые зерна коричневого цвета - ниобокуплетскит, темно-зеленые — эгирин; ширина поля зрения 7 мм.

Нефелин в породе представлен зернами размером до 2 см, изометричной формы, без признаков кристаллографической огранки. Цвет нефелина серовато-зеленый различной интенсивности. В нефелине повсеместно отмечаются ориентированные в одном направлении пластинчатые вростки аннита $K_{1.01}Fe_{1.87}^{2+}Mn_{0.24}Mg_{0.04}Ti_{0.04}Al_{1.85}Si_{2.75}O_{10}(OH)_{2.00}$ размером до 0.2 мм в наибольшем измерении, реже - микроклина. Выделения микроклина всегда отделены от нефелина каймой: обычно анальцима, реже содалита. В краевых частях некоторых зерен нефелина встречаются мирмекитоподобные обособления анальцима. Состав нефелина приведен в таблице 2.

Альбит присутствует в породе в виде двух морфологических разностей: агрегатов крупнотаблитчатых лейстовидных зерен (до 6 мм длиной) белого цвета со слабым голубоватым оттенком, составляющих основную ткань породы, и более редких средне-мелкозернистых агрегатов светло-серого цвета, в котором индивиды альбита имеют размеры от 0.2 до 0.5 мм в наибольшем измерении (рис. 2с). Крупнолейстовый альбит полисинтетически сдвойникован по альбитовому закону (6-10 индивидов в двойнике). Границы между таблитчатыми зернами альбита мелко-зубчатые, волнистые. У большей части зёрен альбита бегущее, волнистое погасание. Для крупнолейстового альбита характерна ориентировка индивидов, перпендикулярная к границе с мелкозернистым агрегатом. В мелкозернистом агрегате зерна альбита имеют часто чечевицеобразную форму с лапчатыми волнистыми границами.

Зерна эти беспорядочно ориентированы, сдвойникованы по альбитовому закону, погасание часто волнистое. По химическому составу различий между двумя морфологическими разностями альбита не выявлено обе отвечают практически чистому альбиту (содержание CaO ниже предела обнаружения электронно-зондовым анализом).

Калиевый полевой шпат встречается в породе в виде редких отдельных зерен неправильной формы с весьма изрезанными границами, заключенных в альбитовый агрегат, в зерна нефелина и, реже, в индивиды клинопироксена. В некоторых выделениях калиевого полевого шпата наблюдается микроклиновая решетка, на основании чего, по крайней мере, часть зерен калиевого полевого шпата может быть отнесена к микроклину. Вероятно, такая форма выделений калиевого полевого шпата обусловлена тем, что они представляют из себя реликты зерен более раннего калиевого полевого шпата протопороды, подвергшейся альбитизации. Состав калиевого полевого шпата рассчитывается на формулу (К_{0.97}Na_{0.04}Ba_{0.01})_{1.02}Al_{1.00}Si_{2.98}O_{8.00} (расчет на O = 8 ат.).

Эгирин образует в породе выделения двух морфологических типов. В средне-крупнозернистом агрегате альбита эгирин представлен столбчатыми черными кристаллами до 30 мм длиной и до 5 мм в поперечнике, часто имеющими субпараллельную ориентировку, совпадающую с удлинением лейст альбита. В сером мелкозернистом агрегате эгирин образует зерна размером от 0.03 до 1 мм, без кристаллографической огранки, темно-зеленого цвета. В шлифах вид-

но, что форма зерен такого пироксена неправильная, часто амебовидная с изрезанными, волнистыми границами (рис. 3). Очень часто такой эгирин срастается с ниобокуплетскитом. Обе разновидности эгирина обладают близкими оптическими характеристиками: буровато-зеленым цветом средней интенсивности при одном николе, отрицательным удлинением с небольшим углом погасания (C: $Np = 10 - 18^{\circ}$), хорошо заметным, но не ярко проявленным плеохроизмом (по Np — травяно-зеленый, по Nm буровато-зеленый, по Ng — светлый зеленовато-коричневый до желто-коричневого), схемой абсорбции: Np>Nm>Ng. При наблюдении в режиме BSE под электронным сканирующим микроскопом в мелких выделениях эгирина видна неоднородность по среднему атомному номеру, обусловленная в большей степени различием в содержаниях циркония в различных участках (рис. 3-5; табл. 3). В крупных призматических кристаллах эгирина хорошо проявляется зональность при наблюдении в скрещенных николях за счет вариаций величин двупреломления в разных зонах роста кристаллов; ещё ярче зональность проявляется при наблюдении в режиме BSE (рис. 4). В отдельных зонах роста эгирина наблюдаются скопления включений недиагностированного щелочного цирконосиликата. Участки эгирина, непосредственно примыкающие к таким выделениям цирконосиликата, оказываются резко обеднены цирконием. Возможно, это объясняется более эффективным извлечением циркония из минералообразующей среды в пределах кристаллизационных двориков растущих синхронно с эгирином индивидов щелочных цирконосиликатов. Химический состав мелких и крупных зёрен клинопироксенов довольно близок (табл. 3, 4). Характерной особенностью состава эгирина данной породы является варьирующее от одной зоны роста к другой, но в целом высокое содержание циркония (табл. 3, 4). Цирконий как примесный компонент нередко отмечается в клинопироксенах, но содержания, превышающие 0.n мас.% ZrO₂, встречаются нечасто и в основном связаны с эгирином из пород щелочного ряда. Так, по данным А.А. Кухаренко с соавторами (1960), цирконий обнаружен в породообразующих пироксенах щелочных пород Кольского полуострова в количествах 0.01-0.25 мас.% Zr; по материалам И.П. Тихоненкова, эгирин массива Гремяха-Вырмес (Кольский полуостров) содержит 1.02 мас.% Zr, эгирин из фенитов массива Чавыч (Восточный Саян) - 0.53 мас.% ZrO₂ (Геохи-

Таблица 2. Химический состав (мас.%) нефелина (1) и содалита (2)

			_
Комп.	1	2	_
SiO ₂	42.55	36.39	
Al_2O_3	33.93	31.41	
FeO	_	0.03	
MnO	0.03	0.04	
CaO	0.04	0.06	
MgO	0.03	-	
Na ₂ O	16.00	24.73	
K ₂ O	6.92	0.10	
SO3	_	0.04	
Cl	_	7.13	
$-O = Cl_2$	-	-1.64	
Σ	99.49	98.29	

Примечание: ан. 1 — нефелин, среднее по 3 анализам, $(Na_{0.75}K_{0.21})Al_{0.97}Si_{1.03}O_4$ (расчет на O = 4 а.ф.); ан. 2 — содалит, среднее по 2 анализам, $(Na_{7.86}K_{0.02})_{7.88}Al_{6.07}Si_{5.96}O_2_4Cl_{1.98}$ (расчет на O = 25 а.ф.). Здесь и далее в таблицах: « — » — компонент не определялся.

Таблица 3. Химический состав (мас.%) мелких кристаллов эгирина (1-6)

Комп.	1	2	3	4	5	6				
SiO_2	51.51	51.81	50.80	51.19	50.63	52.20				
TiO_2	0.36	0.00	0.37	0.00	0.51	0.00				
ZrO_2	1.12	0.00	2.08	0.00	2.34	0.00				
Al_2O_3	1.94	2.35	1.27	2.07	1.34	2.04				
$\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$	30.12	30.39	29.54	31.14	29.69	30.81				
MnO	0.76	0.47	1.00	0.41	1.17	0.57				
CaO	0.49	0.42	0.76	0.33	0.93	0.53				
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00				
Na ₂ O	13.1	12.85	12.82	12.98	13.41	13.87				
Σ	99.72 *	98.29	98.64	98.12	100.02	100.02				
	Количество атомов в формуле									

в расчете на сумму катионов = 4											
Si ⁺⁴	1.98	2.01	1.99	1.99	1.95	1.97					
Al^{+3}	0.09	0.11	0.06	0.09	0.06	0.09					
Ti ⁺⁴	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00					
Zr^{+4}	0.02	0.00	0.04	0.00	0.04	0.00					
Fe ⁺³	0.87	0.89	0.87	0.91	0.86	0.88					
Mn ⁺²	0.02	0.02	0.03	0.01	0.04	0.02					
Ca^{+2}	0.02	0.02	0.03	0.01	0.04	0.02					
Mg^{+2}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00					
Na ⁺¹	0.98	0.97	0.97	0.98	1.00	1.02					
O ⁻²	6.01	6.02	6.02	6.01	5.97	5.95					

Примечание: ан. 1 — 6 соответствуют точкам анализа на рис. 2a; * в сумму анализа входит 0.32 мас. % Nb₂O₃ (соответствует 0.01 а.ф. Nb); здесь и далее в таблицах: 0.00 содержание ниже предела обнаружения.





Рис. 4. Фрагмент зонального кристалла эгирина: а — изображение в проходящем свете (николи скрещены); b — тот же фрагмент, изображение в режиме СОМРО; с — детализация зонального участка того же кристалла, изображение в режиме СОМРО; цифрами обозначены номера анализов (табл. 4); светлое — недиагностированные щелочные цирконосиликаты.



Рис. 5. Зональный кристалл Zr-coдержащего эгирина среди альбита и минерала гр. эвдиалита. Изображение в режиме СОМРО (верхний левый снимок) и карты распределения в характеристическом рентгеновском излучении указанных элементов.

Таблица 4. Химический состав (мас.%) крупных зональных кристаллов эгирина

Комп.		Анализы соответствуют точкам на рис. 4b									Анализы соответствуют точкам на рис. 4с						
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	13	2	3	4	5	6
SiO_2	51.61	52.58	51.91	51.21	51.10	51.45	51.88	52.05	51.64	52.28	51.82	51.94	52.25	51.07	51.92	52.25	51.19
TiO_2	0.57	0.75	0.55	0.33	0.54	0.44	0.38	0.35	0.32	0.23	0.49	1.45	0.34	0.55	0.37	0.38	0.59
ZrO_2	1.90	1.01	2.38	2.07	2.59	2.31	0.87	0.97	1.63	0.00	0.00	1.34	0.00	3.91	1.23	0.44	1.98
Al_2O_3	1.43	2.20	1.33	1.47	1.22	1.51	2.34	1.78	1.07	1.39	0.93	2.45	1.18	1.27	1.68	3.23	1.26
$\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$	29.71	29.68	28.89	29.93	28.49	29.48	30.03	30.60	29.91	31.44	31.42	27.56	31.05	27.68	29.95	28.93	29.19
MnO	1.20	0.68	1.35	1.12	1.29	1.23	0.77	0.96	1.13	0.69	0.82	1.30	1.01	1.65	0.81	0.80	1.32
CaO	1.13	0.61	0.99	0.96	1.06	0.95	0.61	0.76	1.21	0.89	1.05	1.00	1.23	1.61	0.64	0.53	0.88
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na ₂ O	12.80	13.01	12.51	11.89	12.90	12.99	12.77	12.75	12.91	12.98	12.81	12.87	12.26	12.28	13.23	13.01	12.73
Σ	100.35	100.52	99.91	98.98	99.19	100.36	99.65	100.22	99.82	99.90	99.34	99.91	99.32	100.02	99.83	99.57	99.14
				Кол	ичество	о атомо	в в фор	рмуле в	расче	ге на су	мму ка	тионо	B = 4				
Si^{+4}	1.98	2.00	2.01	2.01	1.99	1.98	2.00	2.00	1.99	2.00	2.00	1.99	2.03	1.99	1.99	1.99	1.99
Al^{+3}	0.06	0.10	0.06	0.07	0.06	0.07	0.11	0.08	0.05	0.06	0.04	0.11	0.05	0.06	0.08	0.15	0.06
Ti ⁺⁴	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.04	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02
Zr^{+4}	0.04	0.02	0.04	0.04	0.05	0.04	0.02	0.02	0.03	0.00	0.00	0.03	0.00	0.07	0.02	0.01	0.04
Fe^{+3}	0.86	0.85	0.84	0.89	0.83	0.85	0.87	0.88	0.87	0.91	0.91	0.79	0.91	0.81	0.86	0.83	0.85
$Mn^{+2} \\$	0.04	0.02	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03	0.03	0.04	0.02	0.03	0.04	0.03	0.05	0.03	0.03	0.04
Ca^{+2}	0.05	0.02	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03	0.03	0.05	0.04	0.04	0.04	0.05	0.07	0.03	0.02	0.04
$Mg^{+2} \\$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na ⁺	0.95	0.96	0.94	0.91	0.97	0.97	0.95	0.95	0.97	0.96	0.96	0.96	0.92	0.93	0.98	0.96	0.96
O-2	6.02	6.04	6.06	6.09	6.01	6.01	6.04	6.04	6.01	6.01	6.02	6.03	6.06	6.05	6.00	6.02	6.03

мия..., 1964). Повышенные содержания циркония выявлены в эгирине из нефелиновых сиенитов и сиенитов Гренландии (мас.% ZrO₂): 0.15 - 1.18 - для секториально-зонального эгирина из Илимаусака (Shearer, Larsen, 1994); 0.39 — 6.96 — для эгирина из Мотцфельдта (Jones, Peckett, 1980), до 2.93 для эгирина из комплекса Гардинер (Nielsen, 1979). Также установлены повышенные содержания циркония (мас.% ZrO₂): в эгирине из нефелиновых сиенитов архипелага Лос (Гвинея) — до 1.73 (Moreau et al., 1996), в эгирине щелочных пегматитов массива Сент-Илер (Канада) — до 3.38 (Piilonen et al., 1998), в эгирин-авгитах калиевых монцонитов и граносиенитов Буховского массива (Болгария) — до 0.83 (Dyulgerov, Platevoet, 2006). Наиболее богатые Zr пироксены (эгирины, до 14.30 мас.% ZrO₂) встречены в субщелочных трахитах и комендиитах вулкана Варрумбангл, Австралия (Duggan, 1988). Среди причин, приводящих к обогащению пироксенов цирконием, исследователи отмечают сочетание нескольких факторов, среди которых одним из главных является повышенное содержание щелочных элементов. По результатам экспериментальных исследований, в высокощелочных средах предпочтительна [6]-координация Zr, что ведёт к кристаллизации многочисленных цирконосиликатов, а также Zr-содержащих фаз, в которых цирконий заселяет октаэдрические позиции, как, например, в группах пироксенов и амфиболов (Jones, Peckett, 1980; Linthout, 1984; Duggan, 1988; Farges et al., 1994; Piilonen et al., 1998); при этом фазы, в которых цирконий имеет более высокие координационные числа (например, ^[7]Zr в бадделеите и ^[8]Zr в цирконе), оказываются в этих условиях менее устойчивыми. Другим немаловажным фактором является низкая фугитивность кислорода, выражающаяся в повышенном отношении Fe⁺²/Fe⁺³ в минералообразующей среде, что позволяет реализовываться замещению (Fe⁺², Mq⁺²) + $Zr^{+4} \Leftrightarrow 2Fe^{+3}$, и в конечном счете входить цирконию в октаэдрические позиции пироксенов, либо амфиболов (Duggan, 1988; Farges et al., 1994).

Циркон встречается чаще всего в виде зерен без признаков кристаллографической огранки, размером от 2 до 500 мкм (рис. 6). Наблюдаются выделения циркона, приуроченные к интерстициям и границам индивидов ниобокуплетскита (рис. 6b). В некоторых зернах циркона отмечаются при



Рис. 6. Циркон и бадделеит в ассоциации с ниобокуплетскитом (все изображения в режиме СОМРО): а — зерна циркона (светло-серые) среди минерала гр. эвдиалита (серое) и эгирина (темно-серое), мелкие белые зерна в цирконе — пирохлор; b — выделения циркона (белый) в интерстициях между зональными кристаллами ниобокуплетскита; чёрный — альбит; c — графические срастания циркона (светлый) с эгирином (тёмный); d — ниобокуплетскит (Nbk) в ассоциации с альбитом (Alb), клинопироксеном (эгирином) Ргх, цирконом (Zrc), фергусонитом-(Y) (Fr), бастнезитом-(Се) (Bs). Длина маркера — 200 мкм; е — двойниковый сросток бадделеита (светлое) с аннитом (серое) и альбитом (черный); f — бадделеит (светло-серый) с каймой циркона с аннитом (темно-серое) в альбите (черное).

наблюдении в режиме BSE участки более темного тона, дающие при анализе заниженные суммы компонентов (93—96 мас.%), но при этом хорошо расчитывающиеся на формулу циркона, что связано, вероятно, с частичной метамиктизацией и гидратацией минерала. Редко встречаются графические сростки циркона с эгирином (рис. 6с). Химический состав циркона приведен в таблице 5 и рассчитывается на формулу (Zr_{0.99}Y_{0.01}Fe_{0.01})Si_{0.99}O₄ (O = 4 ат.).

Минерал из группы эвдиалита присутствует в породе в виде отдельных изометричных зерен размером от 0.5 мм до 12 мм в поперечнике без признаков кристаллографической огранки (рис. 2d, 7). Цвет эвдиалита даже в одном зерне изменчив от светло-желтого до густого красно-фиолетового. В прозрачном шлифе макроскопически желтые участки бесцветны, а фиолетовые - обладают ярко выраженным плеохроизмом от светло-желтого по Ng до фиолетово-розового по Np. Химический состав минерала приведен в таблице 6. На основании интерпретации химического состава и ИК-спектра минерала (любезно выполненной по нашей просьбе И.В. Пековым) минерал формально может быть отнесен к Mn-аналогу (с Mn > Fe в позиции Fe) георгбарсановита с идеализированной формулой Na₁₁(Mn,*REE*)₃Ca₆Mn₃ Zr₃NbSi₂₅O₇₆(OH,Cl)₂ [может быть: xH₂O]. Зерна этого минерала часто содержат обильные вростки эгирина, циркона, эльпидита и дэлиита (рис. 7g).

Бадделеит образует в породе отдельные, часто скелетные кристаллы, двойниковые сростки (рис. 6е). Отмечалось обрастание бадделеита цирконом (рис. 6f). Состав бадделеита приведен в таблице 5, рассчитывается на формулу (Zr_{0.96}Nb_{0.02}Fe_{0.01})_{0.99}O₂ (O = 2 ar.).

Пирохлор - характерный акцессорный минерал описываемой породы, в которой он представлен несколькими типами. Первый тип - хорошо оформленные мелкие (до 20 мкм) октаэдрические кристаллы, образующие облачные скопления в основной ткани породы (рис. 7а). Интересно отметить, что такие скопления одиночных кристаллов располагаются без какой-либо связи с границами индивидов породообразующих минералов и могут пересекать несколько зерен альбита, эгирина. Вероятно, скопления таких кристаллов пирохлора являются псевдоморфозами-«фантомами» по исчезнувшему в процессе альбитизации неустановленному ниобиевому минералу. Другой морфологической разновидностью пирохлора являются мелкие

 $\frac{\text{KOMII.}}{\text{Nb}_2\text{O}_5}$

 K_2O

 $-O = Cl_2$

96 42

Cl

Σ

Таблица 5. Химический состав (мас.%) дэлиита (1), эльпидита (2), циркона (3-4) и бадделеита (5)

Комп.	1	2	3	4	5
SiO ₂	62.86	59.25	31.76	32.42	_
Nb_2O_5	_	_	_	_	2.53
TiO_2	0.08	0.07	0.00	0.09	-
ZrO_2	21.14	20.29	64.53	66.83	96.09
HfO_2	0.46	0.54	0.24	0.38	0.33
ThO_2	_	_	0.28	0.05	0.66
UO_2	_	-	0.24	0.00	-
Y_2O_3	_	_	0.77	0.00	-
CaO	0.02	0.00	_	_	-
FeO	_	_	0.33	0.10	0.34
K ₂ O	15.72	0.06	_	_	_
Na ₂ O	0.08	9.91	_	_	_
H_2O	_	8.91*	_	_	_
Σ	100.36	99.03	98.17	99.87	99.96

Примечание: 1 — дэлиит, среднее по 7 анализам; 2 — эльпидит из альбитита с ниобокуплетскитом (зёрна до 100 мкм в эвдиалите); 3, 4 — циркон: 3 — мелкие зерна; 4 — циркон, показанный на рис. 6а; 5 — бадделеит; * — расчетная H₂O по стехиометрии.

(0.5 — 5 мкм) изометричные выделения без кристаллографической огранки, часто образующие сыпь в эгирине и эльпидите на границе с эвдиалитом. Следующей разновидностью пирохлора являются зональные, плохо образованные кристаллы и сростки, чаще всего находящиеся в агрегатах ниобокуплетскита и эгирина (рис. 7с — е, табл. 6). Кроме того, отмечаются случаи замещения пирохлором ниобокуплетскита (рис. 7b).

Эльпидит находится в срастании с эвдиалитом. Характер срастаний свидетельствует, возможно, о совместной кристаллизации эльпидита и эвдиалита. Химический состав эльпидита приведен в таблице 5 и рассчитывается на формулу (Na_{1.95}K_{0.01})_{1.96}(Zr_{1.00}Hf_{0.02} Ti_{0.01})_{1.03}Si_{5.99}O₁₅O₃H₂O (O = 15 ат.).

Дэлиит представлен зернами, размером 20—150 мкм, часто находящимися внутри выделений эльпидита в эвдиалите (рис. 7g). Дэлиит обладает ярким синеватым свечением под электронным пучком, что облегчает его диагностику. Химический состав минерала приведен в таблице 5, рассчитывается на формулу (K_{1.92}Na_{0.02})_{1.94}(Zr_{0.99}Hf_{0.01}Ti_{0.01})_{1.01}Si_{6.01}O₁₅ (O = 15 ат.).

Бастнезит-(Се) образует ксеноморфные по отношению к ниобокуплетскиту, эгирину выделения, размером до 150 мкм (рис. 7f). Со-

Ta_2O_5	6.67	8.79	-	-
UO_2	12.18	3.43	-	-
TiO_2	3.09	3.25	-	-
ZrO_2	1.29	2.45	10.64	10.60
SiO_2	2.79	1.14	44.65	44.48
Y_2O_3	0.39	0.55	1.03	1.16
La_2O_3	1.10	1.91	1.59	1.17
Ce_2O_3	2.20	4.05	3.12	2.57
Pr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.54
Nd_2O_3	0.43	1.23	0.51	0.77
Sm_2O_3	0.10	0.24	0.12	0.00
FeO	0.39	0.35	0.83	0.48
MnO	0.30	0.46	10.30	9.07
CaO	9.27	10.21	8.98	9.28
SrO	1.48	1.43	-	-
Na ₂ O	6.10	6.38	9.49	10.04

Таблица 6. Химический состав (мас.%) зональных кристаллов урансодержащего пирохлора (1, 2) и минералов группы эвдиалита (3, 4)

3

273

0.45

0.50

-0.12

94 82

2

50.15

1

48.64

Примечание: Ан. 3 — более светлые участки в режиме СОМРО, ан. 4 — более темные участки в режиме СОМРО.

96.02

став минерала пересчитывается на формулу $(Ce_{0.54}La_{0.30}Nd_{0.11}Pr_{0.04})_{0.99}(CO_3)F_{1.00}.$

Характеристика ниобокуплетскита

Ниобокуплетскит представлен в породе пластинчатыми кристаллами и сростками зерен, размером до 1.5 мм в наибольшем измерении. Цвет минерала золотисто-коричневый. Спайность слюдоподобная, совершенная в одном направлении по (001) в установке по П.Дж. Вудроу (Woodrow, 1967), но спайные осколки-листочки хрупкие. Блеск стеклянный, на плоскостях спайности — сильный. Удлинение отрицательное, в отличие от астрофиллита и куплетскита (Яковлевская, 1969), угол погасания относительно плоскости спайности (001) изменчив даже в пределах одного зерна, от 5° до 30°. Плоскость оптических осей практически перпендикулярна плоскости совершенной спайности (001). Плеохроизм ясный, окрас-

4

2.19

0.50

0.30

-0.07

93.08

100 µm











00 u m



20 um

100 µm

ка по Ng — красновато-коричневая, по Nm, Np — светло-коричневая. Схема абсорбции: Ng > Nm > Np. По измерениям на столике Фёдорова при 589 нм угол $2V = -70(5)^\circ$. В кристаллах ниобокуплетскита ясно проявлена сложная зональность (рис. 8), хорошо видимая благодаря различным цветам интерференции разных зон, разным углам погасания, при одном николе видна разница в показателях преломления разных зон. Следует отметить, что оптическое изучения минерала осложняется сильной дисперсией (r > v), во многих зонах роста минерала момент погасания не всегда отчетливо наблюдается даже в свете натровой лампы, плохо — с интерференционным светофильтром (589 нм) и не может быть зафиксирован с приемлемой точностью в белом свете. Многие кристаллы ниобокуплетскита на самом деле представляют из себя трудно распознаваемые двойниковые сростки. Показатели преломления минерала удалось оценить только с довольно большой неопределенностью, так как мощности отдельных зон роста в индивидах ниобокуплетскита, различающиеся по показателям преломления, слишком малы для изучения. Из-

Рис. 7. Акцессорные минералы из ассоциации с ниобокуплетскитом: а — скопления октаздрических кристаллов пирохлора в альбите; ширина поля зрения 300 мкм; проходящий свет. николи скрешены:

b — зерно пирохлора (светлое), развивающегося по ниобокуплетскиту;
с — зёрна урансодержащего пирохлора в ниобокуплетските;

d — зерно пирохлора с зональностью, обусловленной вариациями содержания урана; ядро наиболее обогащено ураном (фрагмент предыдущего снимка);

е — монацит-(Се) (белое зерно) с пирохлором (серые зональные кристаллы) в альбите (чёрное);

f — бастнезит-(Се) (белый) в ассоциации с ниобокуплетскитом (серый); темно-серый — эгирин, черный — альбит;

g — зёрна дэлиита (серые), заключенные в эльпидит (тёмно-серый) в выделениях минерала группы эвдиалита (светло-серый);

h — минерал гр. эвдиалита (светло-серый) с эльпидитом (темно-серые выделения в эвдиалите), эгирином (крупные темно-серые кристаллы), альбитом (чёрное); ширина поля зрения 1.1 мм.

b – h – изображения в режиме СОМРО.



100 µm



— 300 µm

Рис. 8. Зональные кристаллы ниобокуплетскита: a, b, d — изображение в режиме СОМРО; с изображение в проходящем свете, николи скрешены.





мерены усредненные по нескольким зонам роста минерала показатели преломления: $n_p = 1.716(3)$, $n_m = 1.736(5)$, которые оказались выше, чем у куплетскита из Ловозерского массива $n_p = 1.656$, $n_m = 1.699$ (Семенов, 1956) и довольно близки к показателям преломления ниобокуплетскита из Сент-Илера (Квебек, Канада) $n_p = 1.718(1)$, $n_m = 1.733(1)$ (Piilonen *et al.*, 2000). Ниобокуплетскит из Кыргызстана дает типичную для минералов группы астрофиллита рентгеновскую порошкограмму, сравнение ее с рентгенограммой ниобокуплетскита из Сент-Илера приведено в таблице 7.

Некоторое представление о вариациях состава ниобокуплетскита можно получить из результатов анализа химического состава (табл. 8, 9) и рентгеновских карт распределения элементов (рис. 9). Как видно из приведенных данных, наблюдаются очень незначительные вариации отношения Fe/Mn и сильная изменчивость в содержаниях Ta, Nb, Zr без какого либо отчетливого тренда от ранних зон роста кристаллов к поздним. Наиболее контрастно (как самые светлые участки), выделяются на изображениях в режиме BSE, зоны, обогащенные танталом. Заметим, что такие зоны, как правило, имеют изрезанные волнистые границы со стороны центра кристалла и ровные прямолинейные, обращенные к внешним зонам кристалла (рис. 9). Вероятно, кристаллизации высокотанталового ниобокуплетскита предшествовало частичное растворение кристаллов, которое на разных

гранях кристаллов проявлялось в разной степени. Зона ниобокуплетскита с высокими содержаниями тантала, довольно резко сменяется обедненным танталом ниобокуплетскитом, после чего содержания в более поздних зонах роста опять могут нарастать. Кроме вариаций составов ниобокуплетскита по зонам роста, в некоторых индивидах хорошо проявлена секториальность, обусловленная различиями в составе разных пирамид роста граней, иногда осложненных двойникованием.

Основной вклад в контраст изображения вносят переменные количества тантала и ниобия (рис. 9). Несмотря на тонкую сложную зональность и изменчивость содержаний ниобия от зоны к зоне, ниобий остается доминирующим элементом в позиции *D* в подавляющем большинстве проанализированных участков минерала. Встречены только очень редкие, единичные области неправильной формы, более темные на изображениях в BSE, приуроченные, как правило, к центральным или корневым участкам индивидов минерала, в которых Ti > Nb (a.ф.), то есть они отвечают по составу куплетскиту.

Усредненный состав ниобокуплетскита с Матчинского массива в сравнении с составом ниобокуплетскита из других местонахождений приведен в таблице 8.

Перед тем, как перейти к рассмотрению вариации химического состава минерала и заселенности позиций в структуре минерала (на основе данных расчета кристаллохимических формул), заметим, что сама процеду-

Мат	чинский	М	ont Saint-I	Hilaire (Piilonen <i>et al.</i> , 2000)
масс	ИВ			
I	d, Å	Ι	d, Å	hkl
10	10.35	100	10.707	001
				010
1	9.83	<5	9.883	011,012
2	5.81	5	5.840	021
1	5.29			
4	4.39	20	4.405	111, 120, 101, 121
1	4.07			
1	3.78	5	3.816	121, 112, 023
1	3.61			
10	3.53	50	3.536	003,111
2	3.31	20	3.294	113, 033
1	3.12	<5	3.147	022
		<5	3.108	122, 123
1	3.05	<5	3.047	123, 013, 131
1	2.97	<5	2.988	031
1	2.90	5	2.887	133, 014, 112
1	2.81	<5	2.824	141, 132
8	2.79	40	2.793	131, 142
1	2.69	30	2.677	211, 114, 004
1	2.64			
1	2.58	40	2.587	130, 143
1	2.51	20	2.503	212
1	2.41	10	2.409	141, 134
		10	2.322	212
1	2.308	10	2.308	131, 144
1	2.258	<5	2.254	051, 213
1	2.190	<5	2.222	241, 222, 221
3	2.136	5	2.130	142, 005
		5	2.118	140, 135
1	2.080	<5	2.056	213
1	2.040	<5	2.023	132,145
1	1.983	<5	1.995	151, 214, 232
1	1.932	<5	1.933	015, 063, 133
3	1.767	5	1.769	146, 262, 330
1	1.750	<5	1.751	215
2	1.657	5	1.660	073
2	1.628	<5	1.633	144, 127, 240, 137, 245
2	1.597	5	1.589	351, 322
		<5	1.575	253, 272, 350, 323

Таблица 7. Расчет рентгеновской порошкограммы ниобокуплетскита

Примечание: фотометод; аналитик – Л.А. Паутов.

ра расчета формулы минерала может быть выполнена несколькими способами, и от выбора способа расчета в определенной степени зависит результат вычисления количества атомов на формульную единицу. Мы рассчитывали формулы ниобокуплетскита, исходя из предположения, что алюминий заселяет совместно с кремнием только тетраэдрическую позицию, и сумма Si + Al = 8 а.ф. Расчет формулы минерала на фиксированное количество анионов представляется менее удачным в нашем случае, так как мы не располагаем информацией о соотношении Fe²⁺/Fe³⁺ и о содержании Li в минерале.

Сумма катионов позиции А составляет в усредненном анализе 1.86 а.ф., в частных анализах от 1.77 до 2.02. Более 80% от этого количества приходится на К, остальное - на Rb, Cs, Na. Рубидий легко обнаруживается и измеряется с учетом интерференции от кремния во всех анализированных точках при использовании волново-дисперсионных спектрометров, но может быть пропущен или некорректно измерен при анализе на энергодисперсионных спектрометрах. По этой причине, в таблицах результатов тех анализов ниобокуплетскита, которые были выполнены с использованием техники ЭДС, содержание рубидия не приводится. Недостаток катионов в позиции А может быть связан с несколькими причинами: аналитическими ошибками, наличием вакансии, возможным вхождением в неё Li, как это имеет место в наливкините (Агаханов и др., 2008), или, как предполагают В.Ю. Моргунова с соавторами (2000), катиона Н⁺.

Позиция В заполнена от 0.89 до 1.14 а.ф., в усредненном анализе — 1.00 а.ф. Эта позиция практически целиком заселена Na, на долю Са приходится в среднем около 2%. Заметим, что на соседнем Дараи-Пиёзском массиве в минералах из группы астрофиллита были зафиксированы составы, где Са > Na (a.ф.) (Моргунова и др., 2000; Пеков, 2005). Октаэдрическая позиция С в ниобокуплетските из Матчинского массива занята преимущественно Mn, что и определяет отнесение минерала к подгруппе куплетскита. На рисунке 10 показана корреляционная зависимость между содержанием (в а.ф.) Mn и (Fe + Mq), из которой видно, что существует два поля составов, различающихся по содержанию Mn. В изученных образцах встречаются индивиды ниобокуплетскита различной марганцовистости, в пределах же отдельных кристаллов минерала не наблюдается заметного изменения Mn/Fe-отношения в различных зонах роста и нет обычного увеличения доли

Таблица 8. Химический соста в	в (мас.%) ниобокуплетскита
--------------------------------------	----------------------------

Комп.	Матчинский массив,			Mont	Mont Saint-Hilaire, Канада (Piilonen et al., 2000)						
		Кыргызстан			1 тип		2 тип	3 тип	массив, Украина		
	Ср. по				Ср. по				(Шарыгин,		
	33 ан.	min	max		3 ан.		min	max	2009)***		
SiO_2	32.54	30.64	33.94	31.85	31.80	31.93	32.06	31.86	34.14		
Al_2O_3	1.49	0.68	1.79	1.14	1.02	1.21	1.18	1.69	1.60		
TiO ₂	2.12	1.34	3.73	1.34	1.12	1.65	1.63	1.67	3.42		
ZrO_2	3.89	2.75	6.42	3.43	2.84	4.23	4.80	3.56	4.63		
Nb ₂ O ₅	9.45	7.05	11.56	12.13	11.54	12.84	10.64	11.40	7.65		
Ta ₂ O ₅	2.35	0.64	5.29	0.63	0.44	0.74	0.48	0.25	0.14		
SnO_2	0.22	0.00	0.59	_	-	-	_	-	-		
HfO_2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	-		
MnO	21.02	18.59	25.41	26.37	26.11	26.61	26.60	30.13	27.90		
FeO	13.67	9.18	16.65	2.64	2.55	2.73	7.44	3.71	0.35		
ZnO	0.04	0.00	0.11	4.08	3.65	4.31	0.25	0.00	6.14		
CaO	0.07	0.02	0.33	0.00	0.00	0.00	0.10	0.03	0.19		
MgO	0.37	0.18	0.62	0.15	0.13	0.18	0.18	0.43	0.60		
SrO	0.06	0.00	0.53	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.01		
Cs_2O	0.14	0.03	0.29	0.12	0.10	0.13	0.00	0.00	0.06		
Rb_2O	0.30	0.13	0.61	0.82	0.81	0.84	0.66	0.91	1.89		
K ₂ O	5.93	5.71	6.29	5.97	5.92	6.03	6.04	5.76	5.27		
Na ₂ O	2.26	1.73	2.98	2.62	2.49	2.69	2.34	2.66	2.96		
F	0.33	0.18	0.52	0.14	0.00	0.43	0.34	0.29	1.11		
H_2O^{\star}	2.58			2.49			2.51	2.54	2.71		
$-O = F_2$	-0.14			-0.06			-0.14	-0.12	-0.47		
Σ	98.69			95.86			97.19	96.77	100.30		
		Ko	личество а	гомов в форм	иуле в расчё	ёте на (Si +	Al) = 8 at.				
Si	7.59			7.68			7.67	7.53	7.58		
Al	0.41			0.32			0.33	0.47	0.42		
$\sum T$	8.00			8.00			8.00	8.00	8.00		
Ti	0.37			0.24			0.29	0.30	0.57		
Zr	0.44			0.40			0.56	0.41	0.50		
Nb	1.00			1.32			1.15	1.22	0.77		
Ta	0.15			0.04			0.03	0.02	0.01		
Sn	0.02										
$\sum D$	1.98			2.00			2.03	1.95	1.85		
Na	_			0.22			0.0	0.0	_		
Mn ⁺²	4.15			5.38			5.39	6.03	5.25		
Fe ⁺²	2.67			0.53			1.49	0.73	0.06		
Zn	0.02			0.73			0.04	0.00	1.01		
Mg	0.13			0.05			0.06	0.15	0.20		
ΣC	6.97			6.91			6.99	7.00	6.52		
Na	0.98			1.00			1.09	1.22	0.95		
Ca	0.02			0.00			0.03	0.01	0.05		
$\sum B$	1.00			1.00			1.07	1.18	1.00		
Na	0.04			0.00			0.00	0.00	0.32		
Sr	0.01			0.00			0.01	0.00			
Cs	0.01			0.01			0.00	0.00	0.01		
Rb	0.04			0.13			0.10	0.14	0.27		
K	1.76			1.84			1.84	1.74	1.49		
ΣA	1.86			1.98			2.01	2.08	2.09		
F	0.24			0.11			0.26	0.22	0.78		
0**	26.67			26.76			26.88	26.66	25.65		
OH	4.00			4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00		
∠ катионов	19.81			19.89			20.10	20.21	19.48		
🔰 анионов	30.82			30.86			31.16	30.85	30.36		

Примечания: Матчинский массив — наши данные, аналитик Л.А. Паутов; * — расчетная H_2O по стехиометрии; ** — расчет O по балансу зарядов; *** — в сумму анализа входят (мас. %): $Ce_2O_3 - 0.19$ (соответствует $Ce^{+3} = 0.02 a.\phi.$; BaO - 0.01; $Li_2O - 0.01$.

Таблица 9. Химический состав ниобокуплетскита (мас.%) по точкам, отмеченным на рисунке 9b

Комп.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
SiO_2	33.35	32.88	33.83	31.34	32.55	32.84	33.01	32.63	32.22	32.34	32.75	32.17	32.5
Al_2O_3	1.03	1.00	0.96	1.43	1.40	1.02	1.23	1.71	1.62	1.66	1.59	1.61	1.15
Nb_2O_5	7.92	7.97	8.17	9.60	8.74	7.99	7.51	9.93	9.32	9.78	9.77	9.41	7.81
Ta_2O_5	1.23	1.79	1.16	3.48	5.29	1.55	1.03	2.80	2.43	2.29	2.19	2.33	2.46
TiO_2	3.24	2.66	3.56	2.01	1.98	2.68	2.92	1.87	1.83	1.86	1.87	1.66	2.67
ZrO_2	4.25	4.43	3.85	3.16	2.78	4.28	5.00	4.16	3.84	3.72	4.10	3.53	4.25
FeO	16.26	15.89	16.49	15.97	15.53	16.26	16.65	16.34	16.21	16.21	16.47	16.28	16.38
MnO	18.92	19.06	18.86	18.72	19.05	18.90	18.59	19.14	18.67	19.29	19.35	18.87	19.22
ZnO	0.06	0.00	0.06	0.08	0.00	0.00	0.07	0.03	0.07	0.07	0.03	0.04	0.00
CaO	0.10	0.00	0.09	0.04	0.00	0.00	0.13	0.06	0.04	0.03	0.05	0.02	0.00
MgO	0.38	0.42	0.38	0.35	0.44	0.41	0.4	0.33	0.36	0.32	0.32	0.37	0.00
K_2O	5.96	6.12	6.16	6.23	5.82	5.92	6.14	6.15	6.29	5.71	6.09	6.14	5.88
Na ₂ O	2.51	2.48	2.98	2.45	2.52	2.13	2.68	2.74	2.47	2.69	2.52	2.34	2.25
Cs_2O	0.15	0.00	0.10	0.12	0.35	0.00	0.13	0.13	0.14	0.13	0.10	0.13	0.00
Rb_2O	0.48	0.00	0.47	0.51	0.00	0.00	0.49	0.56	0.55	0.56	0.55	0.56	0.00
F	0.44	0.52	0.47	0.33	0.33	0.47	0.44	0.50	0.46	0.47	0.38	0.38	0.40
H_2O^{\star}	2.60	2.56	2.63	2.48	2.57	2.56	2.59	2.60	2.56	2.58	2.60	2.56	2.54
$-O = F_2$	-0.18	-0.22	-0.20	-0.14	-0.14	-0.20	-0.18	-0.21	-0.19	-0.20	-0.16	-0.16	-0.17
Σ	98.70	97.56	100.02	98.16	99.21	96.81	98.83	101.47	98.89	99.51	100.57	98.24	97.34
			Коли	чество а	гомов в ф	ормуле	в расчёте	е на (Si +	Al) $= 8$	ат.			
Si	7.72	7.72	7.74	7.59	7.61	7.72	7.66	7.53	7.55	7.54	7.57	7.55	7.68
Al	0.28	0.28	0.26	0.41	0.39	0.28	0.34	0.47	0.45	0.46	0.43	0.45	0.32
ΣT	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
K	1.76	1.83	1.80	1.93	1.74	1.77	1.82	1.81	1.88	1.7	1.8	1.84	1.77
Rb	0.07	0.00	0.07	0.08	0.00	0.00	0.07	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.00
Cs	0.01	0.00	0.01	0.01	0.03	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00
Na	0.15	0.13	0.12	0.00	0.10	0.00	0.1	0.1	0.03	0.21	0.11	0.07	0.03
ΣA	1.99	1.96	2.00	2.02	1.87	1.77	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	1.80
Na	0.98	1.00	1.16	1.15	1.00	0.97	1.11	1.13	1.09	1.01	1.02	1.00	1.00
Ca	0.02	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00
$\sum B$	1.00	1.00	1.18	1.16	1.00	0.97	1.14	1.14	1.10	1.02	1.03	1.01	1.00
Mn^{+2}	3.71	3.79	3.66	3.84	3.77	3.76	3.66	3.74	3.71	3.81	3.79	3.75	3.85
$#Fe^{+2}$	3.15	3.12	3.16	3.24	3.04	3.20	3.23	3.16	3.18	3.16	3.18	3.20	3.24
Mg	0.13	0.15	0.13	0.13	0.15	0.14	0.14	0.11	0.13	0.11	0.11	0.13	0.00
Zn	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00
Na	0.00	0.00	0.04	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ΣC	7.00	7.06	7.00	7.22	7.00	7.10	7.04	7.02	7.03	7.09	7.09	7.09	7.09
Ta	0.08	0.11	0.07	0.23	0.34	0.10	0.07	0.18	0.15	0.15	0.14	0.15	0.16
Nb	0.83	0.85	0.85	1.05	0.92	0.85	0.79	1.04	0.99	1.03	1.02	1.00	0.83
Zr	0.48	0.51	0.43	0.37	0.32	0.49	0.57	0.47	0.44	0.42	0.46	0.40	0.49
Ti	0.56	0.47	0.61	0.37	0.35	0.47	0.51	0.32	0.32	0.33	0.32	0.29	0.47
ΣD	1.95	1.94	1.96	2.02	1.93	1.91	1.94	2.01	1.90	1.93	1.94	1.84	1.95
F-	0.32	0.39	0.34	0.25	0.24	0.35	0.32	0.37	0.34	0.35	0.28	0.28	0.30
O**	26.56	26.57	26.65	27.17	26.60	26.46	26.59	26.80	26.57	26.65	26.72	26.50	26.59
OH	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
∑катионов	19.94	19.96	20.13	20.42	19.81	19.76	20.11	20.17	20.04	20.04	20.06	19.94	19.84
Σ анионов	30.88	30.96	30.99	31.42	30.84	30.81	30.91	31.17	30.91	31.00	31.00	30.78	30.89

Примечание: * – расчетная H₂O по стехиометрии; ** – расчет O по балансу зарядов.



Рис. 10. Корреляционные графики составов ниобокуплетскита (в а.ф.) между: a - Al u (Nb+Ta); b - Mn u (Fe+Mg); c - Nb u Mn; d - Ta u Nb; e - Zr u Nb; f - Ti u (Nb+Zr+Ta+Sn).

Mn от более ранних зон роста минерала к более поздним.

Характерным примесным элементом в ниобокуплетските из Кыргызстана является цинк, но его содержание заметно ниже, чем в ниобокуплетските из Сент-Илера и тем более из Октябрьского массива (табл. 8). Ранее высокие содержания цинка (4.00 мас.% ZnO) зафиксированы в цезийкуплетските из Дараи-Пиёза (Пеков, 2005). Возможно, существует довольно широкий изоморфизм между (Mn, Fe) и Zn в минералах группы астрофиллита, и в будущем можно ожидать обнаружения Zn-доминантных представителей этой группы. Магний устойчиво фиксируется в ниобокуплетските Матчи; его содержание варьирует в довольно узких пределах — 0.11—0.15 а.ф.

В минералах группы астрофиллита широко проявлен изоморфизм в октаэдрической позиции D между Ti, Nb, Zr, Ta и Sn (Ceмёнов, 1956; 1972; Пеков, 2005; Степанов и др., 2008; Nickel et al., 1964; Piilonen, Lalonde, 2000; Cámara et al., 2010; и др.). Ниобокуплетскит из Матчинского массива в среднем несколько беднее Nb, чем минерал из Сент-Илера, но богаче Nb, чем ниобокуплетскит Октябрьского массива (табл. 9). Наблюдаются не только вариации содержания ниобия по зонам роста, но еще более ярко выраженная секториальность в распределении Nb (рис. 9). Между содержаниями Ті и (Nb+ Zr+Ta+Sn) наблюдается обратная зависимость (рис. 10), что подтверждает вхождение перечисленных элементов в одну структурную позицию. Ниобокуплетскит из Кыргызстана выделяется среди других представителей группы астрофиллита наибольшими содержаниями тантала (среднее — 2.35 мас.%, максимальное — 5.29 мас.% Та₂О₅), в распределении которого ярко проявлена зональность (рис. 9). Примечательно, что в пирохлоре из ассоциации с ниобокуплетскитом отношение Nb/Ta (в ат.%) = 12 оказывается большим, чем в ниобокуплетските (среднее Nb/Ta = 7, максимальное Nb/Ta = 3), то есть тантал предпочтительней концентрируется в гетерофиллосиликате, чем в оксидной фазе. Этот случай можно считать уникальным: как правило, гетерофиллосиликаты резко обеднены танталом относительно ниобия, а минералы группы пирохлора, наоборот, обладают резко выраженным сродством к Та ввиду эквидистантности (Ta,Nb)-октаэдров; в структурах гетерофиллосиликатов эти октаэдры искажены с образованием связей D-О неравной длины, что благоприятствует вхождению Nb и Ti, но не Ta (Пятенко и др., 1999). Например, в высокоагпаитовых пегматитах Хибинского и Ловозерского массивов (Кольский полуостров), самые высокие содержания Та (>1 мас.% Та₂О₅) зафиксированы в пирохлоре, тогда как концентрация этого элемента в силикатах, даже богатых ниобием, и в других оксидах, включая не только эшинит, но и лопарит - промышленный минерал Nb и Ta в рудах редкометальных месторождений Ловозера, как минимум на порядок меньше (Пеков, 2005). Не исключено, что ниобокуплетскит Матчинского массива обладает какими-нибудь индивидуальными структурными характеристиками (геометрия *D*-полиэдров?), способствующими накоплению в нем тантала.

Как видно из вариационных диаграмм (рис. 10), не обнаруживается какой-либо отчетливой зависимости между содержаниями Nb и Ta, Nb и Zr в описываемом ниобокуплетските. Нет также часто наблюдаемой в других случаях и многократно описанной в литературе зависимости и между содержаниями Mn и Nb.

Аномально повышенные содержания тантала в ниобокуплетските важны в практическом аспекте: считавшийся до сих пор редким, этот минерал, наряду с пирохлором, может оказаться одним из нетрадиционных концентраторов не только ниобия, но и тантала на месторождениях Тутек и Дельбек.

Выводы

(1) В Матчинском щелочном массиве обнаружен не известный там ранее ниобокуплетскит. Находка этого минерала является, по-видимому, третьей в мире. Ниобокуплетскит обогащен танталом, отдельные зоны роста содержат до 5 мас.% Та₂O₅, причем отношение Ta/Nb в нем выше, чем в сосуществующим с ним пирохлоре. Такие содержания тантала в минералах группы астрофиллита наблюдаются впервые.

(2) Изучение химического состава ниобокуплетскита выявило зависимость между содержаниями (Nb + Ta) и Al (а.ф.), что позволяет предположить наряду с доминирующим механизмом замещения Ti⁴⁺ + F⁻ ⇔ Nb⁵⁺ + O²⁻, еще и изоморфимзм по схеме Ti⁴⁺ + Si⁴⁺ ⇔ Nb⁵⁺ + Al³⁺.

(3) В изученных альбитизированных нефелиновых сиенит-пегматитах встречена разнообразная циркониевая минерализация, представленная бадделеитом, цирконом, дэлиитом, эльпидитом, эвдиалитом, Zr-содержащими эгирином и ниобокуплетскитом. Появление такого разнообразия циркониевых фаз с различным соотношением Zr/Si, по видимому, связано с многостадийным процессом формирования породы на фоне повышающейся роли щелочей и, возможно, кремнезёма в минералообразующей среде.

(4) В альбитизированных нефелиновых сиенит-пегматитах Матчинского массива ниобокуплетскит наряду с пирохлором является концентратором ниобия и тантала.

Благодарности

Авторы благодарят П.В. Хворова и В.А. Муфтахова за помощь в полевых работах на Туркестано-Алае. Авторы очень признательны за обсуждения и ценные советы И.В. Пекову, Д.И. Белаковскому, В.С. Гурскому.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства образования и науки № 16.518.11.7101.

Литература

- Агаханов А.А., Паутов Л.А., Уварова Ю.А., Соколова Е.В., Хавторн Ф., Карпенко В.Ю. Наливкинит, Li₂NaFe²⁺ Ti₂(Si₈O₂₄)O₂(OH)₄F, новый минерал из группы астрофиллита с Дараи-Пиёзского массива (Таджикистан) // Новые данные о минералах. **2008**. Вып. 43. С. 5–13.
- *Белов Н.В.* Минералогия на VI международном конгрессе кристаллографов // Зап. ВМО. **1964**. Ч. 93. Вып. 3. С. 249 – 259.
- *Бонштедт Э.М.* Астрофиллит хибинских тундр // Зап. МО. **1931**. Ч. 60. Вып. 2. С. 280 — 297.
- Бурова Т.А. Ниобий в хибинских и ловозёрских минералах (титано- и цирконо-силикатах) // Материалы к гехимии Хибинских тундр. Тр. Кольской базы им. С.М. Кирова Акад. Наук. **1936**. Т. II. С. 15–38.
- Бялькина А.В., Пеков И.В., Кононкова Н.Н. Распределение Zr и Nb в минералах групп астрофиллита и лампрофиллита высокощелочных пегматитов // Минералогия и музеи. Матер. IV Межд. симпозиума. СПб: Санкт-Петербургский университет. **2002**. С. 164 – 165.
- Воронков А.А., Шумяцкая Н.Г., Пятенко Ю.А. Кристаллохимия минералов циркония и их искусственных аналогов. М.: Наука. **1978**. 182 с.
- Гаврилин Р.Д. Матчинский массив сиенитов-гранитов // Докл. АН СССР. **1963**. Т. 148. № 2. С. 403 – 405.
- Ганзеев А.А., В.Д., Ефимов А.Ф., Семенова Н.Г. Изоморфизм щелочных элементов в минералах группы астрофиллита // Геохимия. **1969**. № 3. С. 335–340.
- Геологическая карта Киргизской ССР. Масштаб 1:500 000 (под ред. С.А. Ингембердиева). Мин. геол. СССР; Акад, Наук Кирг. ССР. **1980**.
- Геологическая карта Таджикской ССР и прилегающих территорий. Масштаб 1: 500 000. (под ред. Н.Г. Власова и Ю.А. Дьякова). Мин. геол. СССР. **1984**.
- Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. Т. 1. Геохимия редких элементов. М.: Наука. **1964**. 688 с.

- Дусматов В.Д. Минералогия щелочного массива Дараи-Пиёз (Южный Тянь-Шань). Дисс. на соиск. уч. степ. канд. геол.-мин. наук. М. **1971**. 171 с.
- Ефимов А.Ф., Дусматов В.Д., Ганзеев А.А., Катаева З.Т. Цезийкуплетскит новый минерал // Докл. АН СССР. **1971**. Т. 197. № 6. С. 1394 1397.
- Ильинский Г.А. Минералогия щелочных интрузий Туркестано-Алая. Л.: ЛГУ, **1970**. 167 с.
- Капустин Ю.Л. Циркофиллит циркониевый аналог астрофиллита // Зап. ВМО. **1972**. Вып. 4. С. 459—463.
- Кухаренко А.А., Вайнштейн Э.Е., Шевалеевский И.Д. О соотношении циркония и гафния в породообразующих пироксенах и в циркониевых минералах палеозойского комплекса ультраосновных и щелочных пород Кольского полуострова // Геохимия. **1960**. № 7. С. 610-617.
- Максимов Л.А. Матчинский горный узел. М.: Физкультура и спорт. **1989**. 234 с.
- Моргунова В.Ю., Пеков И.В., Чуканов Н.В., Паутов Л.А., Агаханов А.А., Белаковский Д.И. Об астрофиллите с необычным составом межпакетных катионов // Минералогические музеи в XXI веке. Матер. Межд. симп. (26 – 30 июня). СПб: Санкт-Петербургский университет. **2000**. С. 73.
- Ненахов В.М., Абакумова Л.Н., Кузнецов Л.В., Хрестенков П.А. Легенда интрузивного магматизма Памиро-Алая (об. записка). Ош: Южно-Киргизская геологическая экспедиция. **1987**. 395 с. (на правах рукописи).
- Никоноров В.В. Рудные месторождения Кыргызстана. Бишкек: Кыргызская методическая экспедиция геолого-экономич. исслед. природ. ресурсов. **2009**. 482 с.
- Пеков И.В. Генетическая минералогия и кристаллохимия редких элементов в высокощелочных постмагматических системах. Дисс. на соиск. уч. степ. докт. геол.-минер. наук. М.:МГУ. **2005**. 652 с.
- Перчук Л.Л. Физико-химическая петрология гранитоидных и щелочных интрузий Центрального Туркестано-Алая. М.: Наука. 1964. 244 с.
- Перчук Л.Л., Зырянов К.Б. Фации щелочных астрофиллитовых пород // Докл. АН СССР. **1965.** Т. 162. № 3. С. 671 673.
- Пэн Чжи-чжун, Ма Чжэ-шэнь. Открытие новотипного ленточного кремнекислородного радикала — кристаллоструктурный анализ астрофиллита // Sci. Sinica. 1963. Vol. XII. № 2. С. 272 – 276 (на русск. яз.).
- Пэн Чжи-чжун, Ма Чжэ-шэнь. Кристаллическая структура триклинного мангано-аст-

рофиллита // Sci. Sinica. **1964**. Vol. XIII. № 7. С. 1180—1183 (на русск. яз.).

- Пятенко Ю.А., Воронков А.А., Пудовкина З.В. Минералогическая кристаллохимия титана. М.: Наука. **1976**. 156 с.
- Пятенко Ю.А., Курова Т.А., Черницова Н.М., Пудовкина З.В., Блинов В.А., Максимова Н.В. Ниобий, тантал и цирконий в минералах. М.: ИМГРЭ. **1999**. 213 с.
- Семёнов Е.И. Куплетскит новый минерал группы астрофиллита // Докл. АН СССР. 1956. Т. 108. № 5. С. 933—936.
- Семёнов Е.И. Литиевые и другие слюды и гидрослюды в щелочных пегматитах Кольского полуострова // Тр. Минерал. музея. **1959**. Вып. 9. С. 107 – 137.
- Семёнов Е.И. Новые данные о минералах группы астрофиллита // Минералогические исследования. М.: ИМГРЭ. **1972**. Вып. 2. С. 31–36.
- Степанов А.В., Бекенова Г.К., Котельников П.Е., Добровольская Е.А., Кенишбаева А.Г. Вариации химического состава астрофиллита из щелочных гранитов северных отрогов Тарбагатая // Актуальные проблемы наук о Земле. Матер. межд. науч.-практ. конф. «Сатпаевские чтения». Алматы. 2008. С. 129–137.
- Стратифицированные и интрузивные образования Киргизии. Фрунзе: Илим. **1982**. Кн. 2. 245 с.
- Шарыгин В.В. Новые минералы и минеральные разновидности Приазовья: Октябрьский массив // Наукові праці УкрНДМІ. 2009. № 5 (ч. ІІ). С. 132—139.
- Шарыгин В.В., Кривдик С.Г., Поспелова Л.Н., Дубина А.В. Zn-куплетскит и хендриксит в агпаитовых фонолитах Октябрьского массива, Приазовье, Украина // Докл. АН. **2009**. Т. 425. № 6. С. 810 – 815.
- Шинкарев Н.Ф. Верхнепалеозойский магматизм Туркестано-Алая. Л.: ЛГУ. **1966**. 150 с.
- Яковлевская Т.А. К характеристике куплетскита // Новые данные о минералах СССР. Тр. Минерал. музея им. А.Е. Ферсмана. **1969**. Вып. 19. С. 249–250.
- Abdel-Rahman A-B.M. Mineral chemistry and paragenesis of astrophyllite from Egypt // Mineral. Mag. **1992**. Vol. 56 (1). P. 17–26.
- Birkett T.C., Trzcienski W.E., Stirling J.A.R. Occurrence and compositions of some Ti-bearing minerals in the Strange Lake intrusive complex, Quebec-Labrador boundary // Can. Mineral. **1996**. Vol. 34. N 4. P. 779–801.
- Brøgger W.C. Die Mineralien der Syenitpegmatitgänge der südnorwegischen Augit- und Nephelinsyenite // Z. Kryst. Mineral. **1890**. Vol. 16. S. 200 – 216 (на нем. яз.).

- *Cámara F., Sokolova E., Abdu Y., Hawthorne F.C.* The crystal structures of niobophyllite, kupletskite-(Cs) and Sn-rich astrophyllite: revisions to the crystal chemistry of the astrophyllite-group minerals // Can. Mineral. **2010**. Vol. 48. N 1. P. 1–16.
- Duggan M.B. Zirconium-rich sodic pyroxenes in felsic volcanics from the Warrumbungle Volcano, Central New South Wales, Australia // Mineral. Mag. 1988. Vol. 52. P. 491–496.
- Dyulgerov M. M., Platevoet B. Unusual Ti and Zr aegirine-augite and potassic magnesio-arfvedsonite in the peralkaline potassic oversaturated Buhovo-Seslavtzi complex, Bulgaria // Eur. J. Mineral. 2006. Vol. 18. P. 127-138.
- Farges F., Brown G.E., Velde D. Strucrural environment of Zr in two inosilicates from Cameroon: mineralogical and geochemical implications // Amer. Mineral. 1994. Vol. 79. N 9-10. P. 838-847.
- Jones A.P., Peckett A. Zirconium-bearing aegirines from Motzfeldt, South Greenland // Contrib. Mineral. Petrol. 1980. Vol. 75. P. 251 – 255.
- Khomyakov A.P., Cámara F., Sokolova E., Hawthorne F.C. Sveinbergeite, $Ca(Fe_6^{2+}Fe^{3+})Ti_2$ $(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_5(H_2O)_{4'}$, a new astrophyllite-group mineral from the Larvic Plutonic Complex, Oslo Region, Norway: description and crystal structure // Mineral. Mag. **2011**. Vol. 75 (5). P. 899–902.
- Korobeinikov A.N., Laajoki K. Petrological aspects of the evolution of clinopyroxene composition in the intrusive rocks of the Lovosero alkaline massif // Geochem. Int. **1994**. Vol. 31. N 3. P. 69–76.
- *Linthout K.* Alkali-zirconosilicates in peralkaline rocks // Contrib. Miner. Petrol. **1984**. Vol. 86. N 2. P. 155–158.
- Macdonald R., Saunders M.J. Chemical variation in minerals of the astrophyllite group // Mineral. Mag. **1973**. Vol. 39 (1). 97 – 111.
- Macdonald R., Karup-Møller S., Rose-Hansen J. Astrophyllite-group minerals from the Ilímaussaq complex, South Greenland (contribution to the mineralogy of Ilímaussaq no. 123) // Mineral. Mag. **2007**. Vol. 71 (1). P. 1–16.
- Moreau C., Ohnenstetter D., Demaife D., Robineau B. The Los archipelago nepheline syenitering structure: a magmatic marker of the evolution of the Central and Equatorial Atlantic // Canad. Mineral. **1996**. Vol. 34. N 2. P. 281–299.
- Nielsen T.F.D. The occurrence and formation of Ti-aegirines in peralkaline syenites. An example from the Tertiary ultramafic alkaline Gardiner complex, East Greenland // Contrib. Mineral. Petrol. **1979**. Vol. 69. P. 235 – 244.

- Nickel E.H., Rowlan J.F., Charette D.J. Niobophyllite – the niobium analogue of astrophyllite: a new mineral from Seal Lake, Labrador // Can. Mineral. **1964**. Vol. 8. N 1. P. 40–52.
- Piilonen P.C., Lalonde A.E. Niobokupletskite, a new astrophyllite-group mineral from Mont Saint-Hilaire, Quebec, Canada: description and crystal structure // Can. Mineral. 2000. Vol. 38. N 3. P. 627–639.
- Piilonen P.C., Lalonde A.E. Insights into astrophyllite-group minerals. I. Nomenclature, composition and development of a standardized general formula // Can. Mineral. 2003. Vol. 41. N 1. P. 1 – 26.
- Piilonen P.C., McDonald A.M., Lalonde A.E. The crystal chemistry of aegirine from Mont Saint-Hilaire, Quebec // Can. Mineral. 1998. Vol. 36. N 3. P. 779–791.
- Piilonen P.C., McDonald A.M., Lalonde A.E. Insights into astrophyllite-group minerals. II. Crystal chemistry // Can. Mineral. 2003. Vol. 41. N 1. P. 27–54.
- Preston R. J., Hole M. J., Still J. The occurrence of Zr-bearing amphiboles and their relationships with the pyroxenes and biotites in the teschenite and nepheline syenites of a differentiated dolerite boss, Islay, NW Scotland // Mineral. Mag. 2000. Vol. 64 (3). P. 459-468.
- Reguir E.P., Chakhmouradian A.R., Evdokimov M.D. The mineralogy of a unique baratovite and

miserite-bearing quartz-albite-aegirine rock from the Dara-i-Pioz complex, Northern Tajikistan // Can. Mineral. **1999**. Vol. 37. N 6. P. 1369 – 1384.

- Scheerer T. Verhandlungen des bergmännischen vereins zu Freiberg // Berg Hütten. 1854. Zeitung 12. 389–392.
- Shearer C.K., Larsen L.M. Sector-zoned aegirine from the Ilimaussaq alkaline intrusion, South Greenland: Implications for trace-element behavior in pyroxene // Amer. Mineral. 1994. V. 79. N 3-4. P. 340-352.
- Sokolova E., Cámara F. Re-investigation of the crystal structure of magnesium astrophyllite // Eur. J. Mineral. 2008. Vol. 20. P. 253 260.
- Stepanov A.V., Bekenova G.K., Levin V.L., Sokolova E.V., Hawthorne F.C., Dobrovol'skaya E.A. Tarbagataite, (K,□)₂(Ca,Na)(Fe²⁺,Mn)₇ Ti₂(Si₄O₁₂)₂O₂(OH)₄(OH,F), a new astrophyllite-group mineral species from the Verkhnee Espe deposit, Akjailyautas mountains, Kazakhstan: description and crystal structure // Can. Mineral. **2012.** Vol. 50. N 1. P. 159–168.
- Woodrow P.J. The crystal structure of astrophyllite // Acta Crystallogr. **1967**. Vol. 22. P. 673-678.
- Wooley A.R., Platt R.G. The mineralogy of nepheline syenite complexes from the northern part of the Chilwa Province, Malawi // Mineral. Mag. **1986**. Vol. 50 (4). P. 597–610.