

УДК 553.22+553.43(470.5)

## ГИДРОКСИЛЭЛЛЕСТАДИТ И ФУКАЛИТ ИЗ ГУМЕШЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (СРЕДНИЙ УРАЛ)

*А.И. Грабежнев<sup>1</sup>, С.В. Прибавкин<sup>1</sup>, С.Г. Суставов<sup>2</sup>, Н.С. Бородина<sup>1</sup>,  
В.Г. Гмыра<sup>1</sup>, Г.В. Пальгуева<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Институт геологии и геохимии УрО РАН,*

<sup>2</sup>*Уральская государственная горно-геологическая академия*

На Гумешевском месторождении, которое генетически отвечает скарново-медно-порфировой системе [2], выявлена зона метасоматитов и секущих их прожилков, сложенных очень редко встречающимися минералами. Данная зона наблюдается в интервале 530,4-534,5 м скв. 3871, пробуренной в южной части месторождения. В настоящей статье рассматриваются минералы только верхней части зоны (инт. 530,4-531,9 м), представленной гидроксилэллестадитовым метасоматитом, содержащим трещинные фукалитсодержащие гипсовые и метасоматические фукалитовые прожилки мощностью от сотых долей миллиметра до 1-3 мм. Первичным субстратом метасоматита является мрамор, в верхней части метасоматит контактирует с эпидотизированным диоритовым порфиритом.

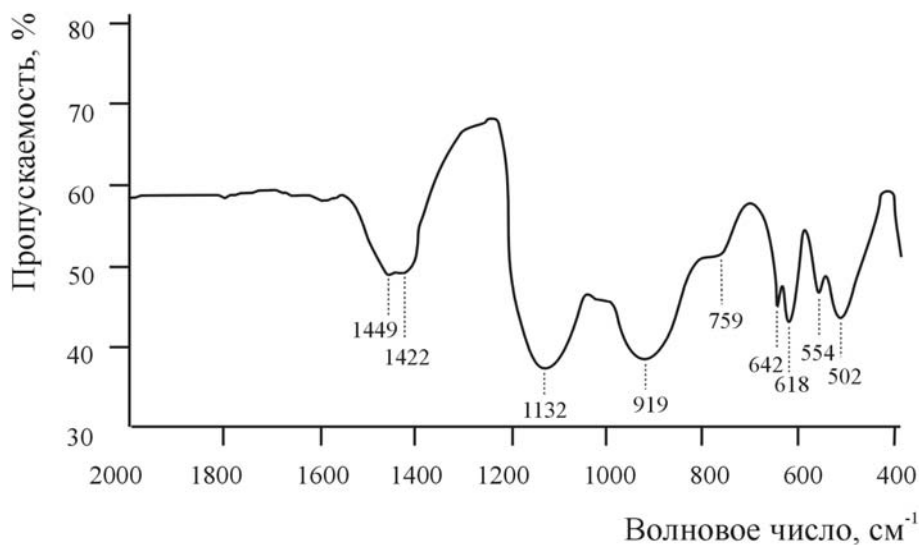
Массивный светлый голубовато-серый метасоматит на 85-90 об.% состоит из минерала, диагностируемого по микронзондовому анализу и оптическим свойствам как гидроксилэллестадит (табл.1, ан. 1, 2). На рентгеновских дифрактограммах наиболее сильно выражены рефлексы 3,45; 2,84; 2,80; 2,71; 2,64 и 1,85 Å, соответствующие минералам эллестадитовой группы [11, 14, 16]. Инфракрасная спектрограмма минерала полностью соответствует таковой же гидроксилэллестадита из Японии [11], и частично, Кубы [5]. Количество гидроксильной воды определить не удалось, судя по термограмме ее выделение, начинается при температуре 980°C. В изученных другими авторами образцах вода выделяется при температуре 1000-1200°C [14, 11], хотя небольшая ее часть может выделяться и ранее [5]. Наличие на инфракрасной спектрограмме (рис.1) двугорбового рефлекса при 1449 и 1422 см<sup>-1</sup> свидетельствует [11, 10] о присутствии в структуре минерала аниона (CO<sub>3</sub>OH)<sup>-3</sup>. Содержание в минерале CO<sub>2</sub> определялось из навески породы, обработанной при комнатной температуре 5% HCl до окончания выделения пузырьков CO<sub>2</sub>. Судя по отсутствию на инфракрасной спектрограмме рефлексов при 713 и 825 см<sup>-1</sup>, свойственных кальциту, возможная механическая примесь этого минерала в

Таблица 1

**Химические составы метасоматита (1), минералов группы эллестадиита (2-6) и фукалита (7-11), мас. %.**

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO <sub>2</sub>	18.47	17.10	17.30	15.30	17.31	17.43	28.28	29.39	27.57	28.41	29.09
TiO <sub>2</sub>	0.01	0.01	-	-	-	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.06	0.02	-	1.84	0.13	0.03	0.00	0.02	0.00	0.00	0.55
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.35	-	0.21	0.11	0.22	-	-	-	-	-	-
FeO	0.36	0.20	-	-	-	0.11	0.27	0.25	0.20	0.24	0.09
MnO	0.04	0.00	0.04	0.18	0.01	0.04	-	-	-	-	-
MgO	0.25	0.04	-	1.38	0.47	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00	0.14
CaO	53.28	55.40	54.51	55.00	55.18	57.43	54.56	56.67	53.46	54.90	54.40
SrO	-	-	0.28	-	-	-	-	-	-	-	-
Na <sub>2</sub> O	<0.05	0.14	0.34	0.33	-	0.27	0.00	0.02	0.00	0.00	0.17
K <sub>2</sub> O	<0.05	0.09	0.07	0.10	-	0.04	0.00	0.00	0.02	0.00	0.01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.06	0.12	0.66	1.31	3.06	3.33	-	-	-	-	-
CO <sub>2</sub>	2.50	1.90	1.65	0.66	0.61	5.17	-	-	-	-	10.32
SO <sub>3</sub>	-	21.60	21.56	20.75	20.69	13.22	0.12	0.39	0.26	0.26	-
S	9.03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
F	-	0.16	0.28	3.60	0.57	0.78	-	-	-	-	-
Cl	-	0.14	0.91	-	1.64	0.28	-	-	-	-	-
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	-	-	2.04	0.30	0.53	1.43	-	-	-	-	4.68
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0.80	-	0.72	-	0.10	-	-	-	-	-	-
Cu	0.06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-O=F.Cl	-	-	0.32	1.52	0.61	-	-	-	-	-	-
Сумма	86.27	96.92	100.25	99.34	99.91	99.60	83.23	86.75	81.52	83.81	99.66

*Примечание.* Химический анализ 1 и определения CO<sub>2</sub> в анализе 2 выполнены в Центральной химической лаборатории г.Екатеринбурга. Анализы 2, 6-9 сделаны В.Г. Гмыра на микрозонде JXA-5. 1 – химический анализ гидроксилэллестадиитового метасоматита (присутствует небольшая примесь кальцита, андрадита, сульфидов, талька и, возможно, гипса), перерасчет большей части общей серы в реально присутствующую сульфатную серу с учетом теоретического содержания гидроксильной воды в гидроксилэллестадиите дает близкую к 100 мас.% сумму анализа; 2 – микрозондовый анализ гидроксилэллестадиита, образец 3871-531, пояснения в тексте; 3 – гидроксилэллестадиит в ассоциации с диопсидом, волластонитом, везувианом, кальцитом из дорудного скарна, рудник Чичибу, Япония [10]; 4 – фторэллестадиит из окаменелых зон в угольных отвалах Копейского месторождения, Южный Урал [8]; 5 – хлорэллестадиит из дорудного скарна в ассоциации с диопсидом, волластонитом, везувианом, окенитом и кальцитом, Крестморе, Калифорния [13]; 6 - гидроксилэллестадиит (4 ан.) из высокотемпературных мелилитсодержащих скарнов Румынии [14], содержания CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O получены расчетным путем из кристаллохимической формулы; 7-10 – фукалит из микропрожилков в гидроксилэллестадиитовом метасоматите (образец 3871-531), соответственно три частных анализа и среднее по ним; 11 – фукалит из рудника Фука, Япония [11], в сумму анализа входят (мас. %): F – 0,32, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 0,01, -O=F<sub>2</sub> – 0,13.



**Рис. 1.** Инфракрасный спектр гидроксилэллестадиита из Гумешевского месторождения.

обработанном образце не превышает 0,5 мас.% в соответствии с экспериментами [10]. При увеличении времени обработки метасоматита кислотой эллестадиит начинает разлагаться, как это установлено и всеми другими исследователями. На инфракрасной спектрограмме хорошо выражен рефлекс при  $3572\text{ см}^{-1}$ , свидетельствующий о наличии в минерале группы  $\text{OH}^{-1}$ . По сравнению с имеющимися в литературе анализами минералов группы эллестадиита, содержащими 0,7-3,1 мас.%  $\text{P}_2\text{O}_5$  (табл.1, ан. 3-6), в нашем образце содержание фосфора не превышает 0,12 мас.%. Подобное или даже меньшее содержание фосфора установлено в кубинском эллестадите [5]. Характерно так же отсутствие или минимальное содержание титана, алюминия, марганца, магния и щелочей. В минерале не наблюдаются значимые содержания фтора и хлора.

Можно считать, что обнаружен природный конечный член эллестадиитовой группы минералов, характеризующийся полной заменой апатитового аниона  $(\text{PO}_4)^{-3}$  компенсирующими заряд анионами  $(\text{SO}_4)^{-2}$  и  $(\text{SiO}_4)^{-4}$ , а также  $(\text{CO}_3\text{OH})^{-3}$ . Вопросы изоморфизма в сульфатном ряду апатита и структура минералов эллестадиитовой группы рассмотрены в работах [1, 9, 14, 11, 17, 16 и др.]. Теоретическая кристаллохимическая формула гидроксилэллестадиита по [14, 11] –  $\text{Ca}_{10}(\text{SiO}_4, \text{SO}_4, \text{CO}_3\text{OH})_6(\text{OH})_2$ . Кристаллохимическая формула нашего минерала, рассчитанная на 16 катионов, отвечает (без учета гидроксильной воды):  $(\text{Ca}_{9.89}\text{Na}_{0.05}\text{K}_{0.02}\text{Fe}_{0.03})_{9.99}[(\text{SiO}_4)_{2.85}(\text{SO}_4)_{2.70}(\text{CO}_3\text{OH})_{0.43}(\text{PO}_4)_{0.06}]_{6.00}(\text{OH}_x\text{F}_{0.08}\text{Cl}_{0.04})$ . Отсутствие в минерале фосфора и других выше перечисленных компонентов может быть связано с чисто кальцитовым первичным составом исходного

субстрата (мрамор) для метасоматита. Отметим, что аксессуарный апатит из диоритов и руд месторождения так же содержит только следы хлора (до 0,02 мас.%), иллюстрируя крайне низкие концентрации этого компонента во флюиде.

В шлифах гидроксилэлластадит представлен агрегатом с размером зерен 0,1-1,5 мм, структура гранобластовая (иногда зерна имеют плохо выраженную таблитчатую форму). Бесцветен, показатели преломления несколько выше 1,600, двупреломление 0,013. Одноосный, отрицательный. Редко наблюдаемая спайность параллельна удлинению зерен, когда оно четко выражено. Такие зерна имеют прямое погасание. В ряде случаев в зернах гидроксилэлластадита наблюдается простое и полисинтетическое (участками “микроклиновое” и секториальное) двойникование.

В метасоматите наблюдается 1-3 об.% очень мелкого изотропного или аномального (красно-фиолетовая интерференционная окраска) граната андрадитового состава (железистость составляет 0,81-0,83 по микронзондовому анализу). По гидроксилэлластадиту, и особенно гранату иногда часто развивается кальцит. В интерстициях зерен гидроксилэлластадита иногда встречаются мелкие игольчатые зерна и сферолиты бледно-зеленого хлорита и призмы (иногда их агрегаты) пироксена, установлены единичные кристаллы сфена. Гораздо большим развитием пользуются мелкие чешуйки фукалита, размером до 0,08 мм, детально охарактеризованного ниже. Фукалит встречен также в виде небольшого агрегата зерен размером 0,3-0,8 мм. В породе присутствует до 1 об.% редкой вкрапленности пирита, халькопирита, сфалерита, валлериита. Данные сульфиды находятся в зернах или в интерстициях зерен гидроксилэлластадита. Крайне редко они наблюдаются в периферической части нижеописанных фукалитсодержащих гипсовых прожилков. Возрастные взаимоотношения сульфидов и фукалита не вполне ясны. Кроме того в метасоматите присутствует еще какая-то фаза, так как на рентгеновских дифрактограммах наблюдаются слабые рефлексy 12,6 Å, пока не получившие должной интерпретации.

Четко прослеживается близость составов гидроксилэлластадита и метасоматита, особенно после исключения из состава метасоматита примесных минералов (табл.1, ан.1, 2).

В рассматриваемом интервале гидроксилэлластадитовый метасоматит сечется многочисленными, легко выщелачивающимися гипсовыми прожилками мощностью до 1-3 мм в количестве до 5-8 об.%. В них иногда микроскопически наблюдается до 10 об.% шестоватого поперечно ориентированного к простиранию прожилков минерала с высокими показателями преломления (значительно выше канадского бальзама, примерно

1,600-1,650) и двупреломлением (0,03),  $2V=90^\circ$ . Удлинение положительное и отрицательное, спайность в одном направлении, погасание прямое. Плеохроирует от едва заметного голубоватого до бледно-розового. Обычно минерал сильно рассланцован и вытянут в виде струй по простиранию прожилков, особенно в их периферической части. Данному минералу отвечают рефлексы 3,60 и 3,66 (5), 3,08 (10), 2,95 (5 и 3), 2,87 и 2,89 (7 и 8), 2,84 и 2,86 (8 и 10), 2,72 и 2,75 (4 и 6) Å, а также более слабые линии. Рассчитанные параметры элементарной ячейки составляют:  $a_0=5,47\pm 0,01$ ,  $b_0=3,784\pm 0,002$ ,  $c_0=23,38\pm 0,02$  Å. В слабом растворе соляной кислоты минерал быстро разлагается с выделением  $CO_2$  и сохранением кремнистого каркаса. Минерал часто встречается в метасоматите и в виде самостоятельных прожилков мощностью до 0,1 мм, где он образует агрегат мелких чешуйчатых (тонкопластинчатых) зерен, ориентированных по простиранию прожилков. Обычно в нем содержатся очень мелкие округлые зерна, не диагностированного минерала. В таких рассланцованных прожилках минерал выглядит как тальк или серицит. В табл.1 (ан. 7-10) приведен состав минерала из этих прожилков. Недостаток суммы анализа отвечает углекислоте и гидроксильной воде. Указанные данные соответствуют минералу фукалиту [12], имеющему теоретическую формулу  $Ca_4[Si_2O_6](CO_3)(OH,F)_2$ . Средний анализ нашего образца отвечает  $Ca_{3,95}[Si_{1,97}O_6](CO_3)_x(OH)_x$ . Некоторые вариации содержаний кальция и кремния в анализах фукалита могут быть связаны с аналитическими погрешностями в связи с тонкозернистой структурой агрегата минерала.

Кроме вышеуказанных минералов в гипсовых прожилках присутствуют и другие минералы, точно диагностировать которые не удалось. Так, редко под микроскопом фиксируются ориентированные перпендикулярно стенкам трещин полусферолиты минерала, обладающего очень низким показателем преломления (гораздо ниже канадского бальзама и гипса) и высоким двупреломлением (0,04). Минерал имеет положительное удлинение,  $cNg=0$ ,  $2V(Np)\sim 0$ . Если наблюдающиеся на дифрактограмме очень слабые рефлексы 9,5 и 5,47 Å относятся к данному минералу, то по составу он близок к таумаситу. Не интерпретируемые на дифрактограмме довольно сильные рефлексы 4,87, 12,6 и 16,1 Å, которые не смещаются при насыщении препарата этиленгликолем и отжиге до  $550^\circ C$ , возможно отвечают макроскопически иногда наблюдающимся очень мелким зернам минерала бледно-голубой окраски.

Рассматриваемые метасоматиты могут являться составной частью первоначально единой биметасоматическо-инфильтрационной колонки, образовавшейся на контакте диоритовых порфиритов и первичных мраморов или волластонитовых скарнов.

Нам неизвестно описание тел массивных гидроксилэлластадитовых метасоматитов в литературе, кроме упоминания о наличии зон мощностью до двух и более метров гидроксилэлластадитовой породы в гранат-волластонитовых скарнах Аримао-Норте на Кубе [4, 5]. Минералы элластадитовой группы (гидроксил-, фтор- и хлорэлластадит) встречаются достаточно редко и преимущественно в известковых экзоскарнах в ассоциации с дорудными скарновыми минералами, частично перечисленными в табл. 1 [5, 11, 13-15]. В высокотемпературных тиллеит-мелилит-спуррит-волластонитовых экзоскарнах района Апусени Маунтин (Румыния) гидроксилэлластадит является наиболее поздним минералом, наблюдаясь в виде мелких интерстициальных зерен или кайм около безводных скарновых минералов [15]. Гидроксилэлластадит из этого месторождения содержит еще больше углекислоты, чем наш образец (табл. 1, ан. 6). Надо отметить, что содержание углекислоты в образце из Румынии рассчитано из кристаллохимической формулы. Фторэлластадит может являться продуктом горения угольных отвалов [9].

Нами не наблюдались реакционные взаимоотношения гидроксилэлластадита с гранатом и везувианом, но, скорее всего, гидроксилэлластадит эпигенетичен по отношению к безводным скарновым минералам и сформировался в послескарновый низкотемпературный период минералообразования. Все исследователи считают этот минерал достаточно высокотемпературным и равновесным со скарновыми минералами. Однако отметим, что в экспериментальных условиях минералы группы элластадита были получены при температуре 235°C [11]. Гистерогенное разложение скарнов и низкотемпературная перекристаллизация метасоматитов исключительно сильно выражены на Гумешевском месторождении [2]. Отметим, что в широко распространенных на Гумешевском месторождении сульфидно-кварц-карбонатных метасоматитах, образовавшихся в результате замещения мраморов, гидроксилэлластадит не наблюдается. Сульфиды, безусловно, наложены на метасоматит, однако их возрастные взаимоотношения с фукалитом окончательно не ясны. Наиболее поздним сульфидом является Fe-Mg валлериит, менее железистый, чем валлериит из родингитов Баженовского месторождения [8]. Образование гидроксилэлластадита в дорудную стадию подчеркивается и другими исследователями [11]. Развивающийся по гидроксилэлластадиту кальцит, скорее всего, отвечает стадии послерудной карбонатизации скарнов и различных метасоматитов, очень широко развитой на месторождении.

Фукалит в гидроксилэлластадитовом метасоматите является явно низкотемпературным образованием, так как входит в состав гипсовых прожилков. Отметим, что фукалит впервые был выявлен в спуррит-геленитовых скарнах районов

Фука и Михара в Японии [12]. Вероятно, нами приводится вторая находка фукалита. Негидратированные Si-Ca карбонаты (тиллит, спуррит и другие) нередко встречается в высокотемпературных (выше 700°C) известковых скарнах, измененных магнезиальных скарнах и в роговиках спуррит-мервинитовой фации контактового метаморфизма мраморов [7, 6, 15, 13 и др.].

Таким образом, установлен конечный член эллестадитовой группы минералов, почти совершенно не содержащий фосфора, что связано с образованием гидроксилэллестадита по мрамору (или продукту его скарнирования) и крайне ограниченной миграцией фосфора, алюминия и титана, характерной для относительно низкотемпературного скарнообразования на Гумешевском месторождении. Минерал образует значительное по масштабу тело гидроксилэллестадитовых метасоматитов, которые целесообразно выделить в самостоятельную метасоматическую фацию. Приводится, возможно, вторая находка в мире Si-Ca гидроксил-карбоната – фукалита, развивающегося по гидроксилэллестадиту, и присутствующего в метасоматите и гипсовых прожилках, а также в виде самостоятельных метасоматических прожилков.

*Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (проект 03-05-64206, НШ-85-2003.5). Авторы признательны Н.Н. Перцеву, Б.В. Чеснокову, Г.Б. Феритатеру, А.Е. Задову, В.В. Мурзину и В.П. Молошагу (ИГГ УрО РАН) за помощь в работе.*

### Литература

1. *Васильева З.В., Лицарев М.А., Органова Н.И.* О природном сульфатите // Доклады АН СССР. 1958. Т. 118. № 3. С. 577-580.
1. *Грабежнев А.И.* Скарны Гумешевского скарново-медно-порфирового месторождения // Петрология. 2004. № 2. (в печати).
2. *Грабежнев А.И., Сотников В.И., Боровиков А.А., Азовскова О.Б.* Генетическая типизация Гумешевского медно-скарнового месторождения (Средний Урал) // Доклады РАН. 2001. Т. 380. № 2. С. 242-244.
3. *Задов А.Е., Чуканов Н.В., Органова Н.И. и др.* Новые находки и исследования минералов группы тоберморита // ЗВМО. 1995. № 2. С. 36-54.
4. *Лицарев М.А., Органова Н.И., Хранач П.И. др.* Гидроксилэллестадит из гранат-волластонитовых скарнов Аримао-Норте (Куба) // ЗВМО. 1998. № 6. С. 68-74.

5. *Перцев Н.Н., Конников Э.Г., Кислов Е.В. и др.* Магнезиальные скарны мервинитовой фации из ксенолитов в дунитах Довыренского расслоенного массива // *Петрология*. 2003. № 5. С. 512-523.
6. Ревердатто В.В. Фации контактового метаморфизма. М.: Недра. 1970. 271 с.
7. *Спиридонов Э.М., Барсукова Н.С.* Рудные минералы – халькогениды метаморфитов Баженовского месторождения // *Минералогия родинитов Баженовского месторождения хризотил-асбеста*. Екатеринбург: Изд-во УГГГА. 1996. С. 62-81.
8. *Чесноков Б.В., Баженова Л.Ф., Бушмакин А.Ф.* Фторэллестадит  $\text{Ca}_{10}[(\text{SO}_4)(\text{SiO}_4)]_6\text{F}_2$  – новый минерал // *ЗВМО*. 1987. № 6. С. 743-746.
9. *Brophy G.P., Nash J.T.* Compositional, infrared and X-ray analysis of fossil bone // *Amer. Miner.* 1968. V. 53. N. 3-4. P. 445-454.
10. *Harada K.K., Nagashima K.N., Kato A.* Hydroxyllellestadite, a new apatite from Chichibu mine, Saitama Prefecture, Japan // *Amer. Miner.* 1971. V. 56. N. 9-10. P. 1507-1518.
11. *Henmi C., Kusachi I., Kawahara A., Henmi K.* Fukalite, a new calcium carbonate silicate hydrate mineral // *Mineral. J. (Japan)*, 1977. N. 8. P. 374-381.
12. *Marincea S., Bilal E.* Superposed parageneses in the spurrite-, nilleyite- and gehlenite-bearing skarns from Cornet Hill, Apuseni Mountains, Romania // *Canadian Mineralogist*. 2001. V. 39. N. 5. P. 1435-1453.
13. *McConnell D.* The substitution of  $\text{SiO}_4$ - and  $\text{SO}_4$ - groups for  $\text{PO}_4$ - groups in the structure of apatite; ellestadite, the end-member // *Am. Miner.* 1937. V. 22. P. 977-986.
14. *Pascal M.-L., Fonteilles M., Verkaeren J., Piret R., Marincea S.* The melilite-bearing high-temperature skarns of the Apuseni Mountains, Carpathians, Romania // *Canadian Mineralogist*. 2001. V. 39. N. 5. P. 1405-1434.
15. *Rouse R.C., Dunn P.J.* A contribution to the crystal chemistry of ellestadite and the silicate sulfate apatites // *Amer. Miner.* 1982. V. 67. P. 90-96.
16. *Sudarsanan K.* Structure of hydroxyllellestadite // *Acta Cryst.* 1980. V. 36. P. 1636-1639.