

ПРАВИТЕЛЬСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ» (СПбГУ)

Институт Наук о Земле

Кафедра минералогии

Мельянцов Никита Олегович

**Турмалины из редкометальных пегматитов Колмозеро – Воронья Тундра
(Кольский полуостров)**

Магистерская диссертация
по направлению 05.04.01 «Геология»

«К ЗАЩИТЕ»

Научный руководитель:
к.г.-м.н., ст.преп. Пономарёва Н.И.

« ___ » _____ 2020

Заведующий кафедрой:
д.г.-м.н., проф. Брусницын А.И.

« ___ » _____ 2020

Санкт-Петербург

2020

Содержание

Введение	3
Глава 1. Краткий геологический очерк района месторождения редкометальных пегматитов Колмозеро – Воронья тундра	5
Глава 2. Внутреннее строение пегматитовых жил района Колмозеро – Воронья тундра.....	9
Глава 3. Минералы пегматитовой жилы №2 горы Охмыльк.....	15
Глава 4. Исследования турмалина из пегматитовой жилы № 2 горы Охмыльк.....	21
4.1. Методы исследования.....	21
4.2. Морфологические особенности турмалина	21
4.3. Химический состав турмалина	24
4.4. Рентгеноструктурные особенности турмалина	25
4.4. Включения в турмалине	29
Глава 5. Физико-химические условия образования турмалина в редкометальных пегматитах Колмозеро-Воронья.	39
5.1. Оценка температурного режима	39
5.2. Оценка кислотности-щелочности минералообразующей среды при формировании турмалина.....	46
Заключение	56
Литература.....	57

Введение

Тема настоящей магистерской работы – «Турмалины из редкометальных пегматитов района Колмозеро - Воронья (Кольский п-ов, Россия)».

Работа выполнена на основе каменного материала, собранного В.В. Гордиенко, и переданного автору научным руководителем. Коллекция образцов, находившаяся в распоряжении автора, насчитывает 10 небольших образцов, размером 2-5 см и 5 мономинеральных проб турмалина из пегматитовой жилы №2 г. Охмыльк. Эта работа посвящена исследованию турмалина рассматриваемых пегматитов и условиям его формирования.

Редкометальные пегматиты района Колмозеро-Воронья достаточно хорошо изучены (Соседко, 1961; Гордиенко, 1970; Волошин и др., 1977; Соколов и др., 1986; Гордиенко, 1996; Гавриленко и др., 2002; Морозова, 2018). Однако, информация о разновидностях турмалина, установленных в этих жилах, в литературных источниках практически отсутствует. Поэтому подробное изучение турмалина в редкометальных пегматитах района Колмозеро-Воронья является актуальным и представляет научный интерес.

Целью работы являлось:

1. детально изучить возрастные взаимоотношения турмалина с сопутствующими минералами;
2. изучить состав турмалина;
3. выполнить оценку физико–химических условий формирования турмалина в редкометальных пегматитах:
 - определить температуры и давление минералообразующей среды различными методами;
 - определить щелочность – кислотность среды минералообразования и влияние изменения активностей ионов на соотношение полей устойчивости минералов.

В процессе исследований были использованы следующие минералогические методы:

- макро- и микроскопическое изучение образцов и двустороннеполированных пластинок минералов с одновременной фотосъёмкой с использованием стереомикроскопа МБС-10; поляризационного оптического микроскопа ПОЛАМ Р-211; поляризационного микроскопа Leica DM4500 Р, снабжённого цифровой камерой Leica DFC 495, в РЦ «Геомодель»;
- микронзондовый анализ разновидностей турмалина и сосуществующих с ними минералов для характеристики химического состава;
- сканирующая электронная микроскопия (электронный микроскоп Hitachi S-3400N, РЦ «Микроскопии и микроанализа», СПбГУ);
- рамановская спектроскопия (спектрометр Horiba LabRam HR800, РЦ «Геомодель», СПбГУ);

- рентгенофазовый анализ для определения параметров турмалина в РЦ «Рентгендифракционные методы исследования»;
- методы реконструкции условий среды минералообразования на основе геохимических геотермобарометров и расчетов минеральных равновесий. Расчёт минеральных равновесий проводился на кафедре минералогии Института наук о Земле СПбГУ под руководством руководителя с использованием программы: Visual Basic for Application.

Автор выражает искреннюю благодарность за помощь при выполнении работы: Н.В. Платоновой, В.Н. Бочарову, С.Ю. Янсон, Н.С. Овчинниковой, Н.С. Власенко, В.В. Шиловских, М.В.Никитиной и научному руководителю Н.И. Пономарёвой.

Глава 1. Краткий геологический очерк района месторождения редкометальных пегматитов Колмозеро – Воронья тундра

Пегматитовое поле Колмозеро – Воронья тундра, известное с конца 1940-х гг., находится на Кольском полуострове, в Мурманской области России, в северо-восточной части Балтийского щита (рис. 1).



Рис. 1. Расположение месторождений редкометальных пегматитов Колмозеро – Воронья тундра (красные кружки)

Район распространения пегматитов сложен преимущественно породами, метаморфизованными в западной части в условиях ставролит–андалузитовой субфации амфиболитовой фации ($T = 550 - 600^{\circ}$, $P = 3.0 - 3.5$ кбар); в восточной – в условиях кианит–силлиманитовой субфации амфиболитовой фации, когда P возрастает до $5.2 - 8.5$ кбар (Соседко, 1961; Гордиенко, 1970; Гавриленко и др., 2002; Пеков, Коненкова, 2010).

В разрезе структуры выделяются следующие свиты:

1 – нижняя терригенная толща гранат–биотитовых и биотитовых гнейсов – лязозерская свита – прослеживается почти непрерывной полосой шириной до 100 м по южному краю структуры и лишь отдельными фрагментами в северном крыле;

2 – нижняя вулканогенная толща – метавулканиды коматиит–толеитовой и толеитовой серий, представленные сланцеватыми, полосчатыми, овоидными и другими разновидностями

плагиаамфиболитов с прослоями карбонатных пород и железистых кварцитов – полмостундровская свита мощностью до 1200 м;

3 – верхняя вулканогенная толща – метавулканиды базальт–андезит–риолитовой серии, представленные биотит–амфиболовыми, гранат–биотит–амфиболовыми и другими гнейсами, биотитовыми и двуслюдяными сланцами, лептитамы – вороньтундровская свита мощностью до 800 м;

4 – верхняя терригенная толща биотитовых с андалузитом (кианитом), ставролитом, гранатом, кордиеритом гнейсов и сланцев, включая их углеродистые разновидности – червуртская свита мощностью до 1000 м (рис. 2 и 3).

Интрузивные породы в районе распространения пегматитов представлены олигоклазовыми гнейсо–гранитами и турмалиновыми гранитами, распространёнными на всём протяжении зоны Колмозеро–Воронья и залегающими среди вулканогенно–осадочных толщ. Характерной особенностью олигоклазовых гнейсо–гранитов является их интенсивная мигматизация и микроклинизация, приводящие в отдельных участках к образованию микроклиновых гранитов. Абсолютный возраст неизменённых (немигматизированных) олигоклазовых гнейсо–гранитов определён калий–аргоновым методом по биотиту (Полканов, Герлинг, 1961) и отвечает 3500–3100 млн. лет, что позволяет рассматривать их как архейские образования. Возраст турмалиновых гранитов составил 2558 ± 6 млн лет. (Гавриленко и др., 2002).

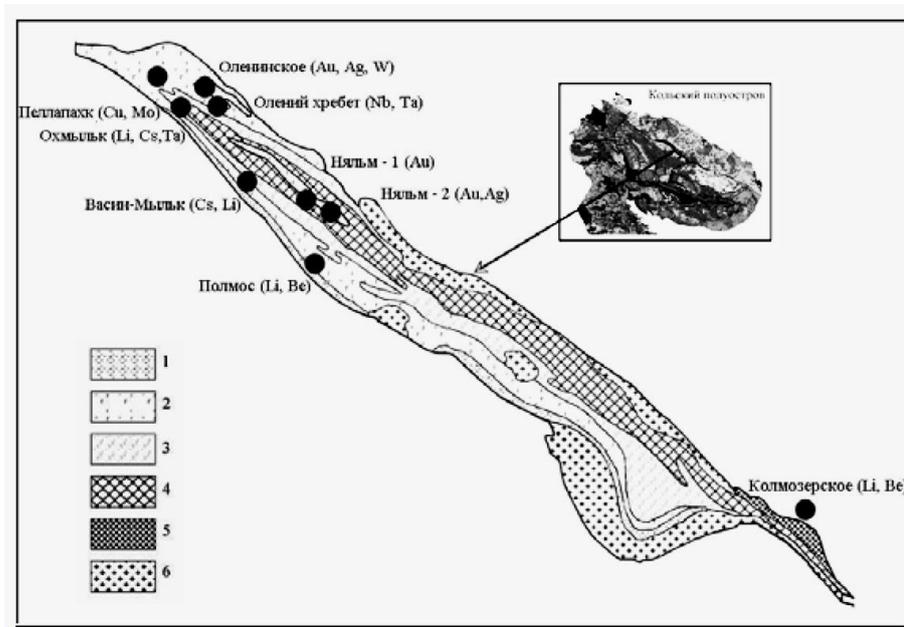


Рис.2. Схема пространственного размещения основных месторождений и рудопоявлений зоны Колмозеро- Воронья (Гавриленко и др., 2002).

1- гранат-биотитовые гнейсы; 2- амфиболиты; 3- амфибол-биотитовые и двуслюдяные гнейсы; 4- глиноземистые гнейсы и сланцы; 5- габбро-анортозиты; 6- граниты и гранодиориты

В пределах региона все пегматиты приурочены к синклинали нижней протерозойской зоне и локализуются либо среди эффузивно-осадочных пород, слагающих эту зону, либо в прорывающих её интрузивных массивах. В породах архейского фундамента типичные пегматиты неизвестны.

В пределах зоны Колмозеро-Воронья тундра установлены четыре поля, в которых жилы располагаются в одних и тех же породах, имеют сходство в химическом и минералогическом составе и в структуре, но имеют и свои особенности

Наиболее изученными являются два участка, которые в работе А.Ф. Соседко названы: Северо-Западное и Южное пегматитовые поля (рис. 3).

Пегматитовые жилы Южного пегматитового поля детально изучались В. В. Гордиенко в период с 1957 по 1964 гг. Это Колмозерское месторождение редкометальных пегматитовых, которое является наиболее крупным месторождением лития в России (Быховский, Архипова, 2016). Оно было открыто в 1947 г. сотрудниками Кольского филиала АН СССР А.А. Чумаковым и И.В. Гинзбург, при этом они установили, что альбит-сподуменовые пегматиты Колмозерского литиевого месторождения пространственно ассоциируют с пегматитами мусковит-полевошпатового и полевошпатового типа.

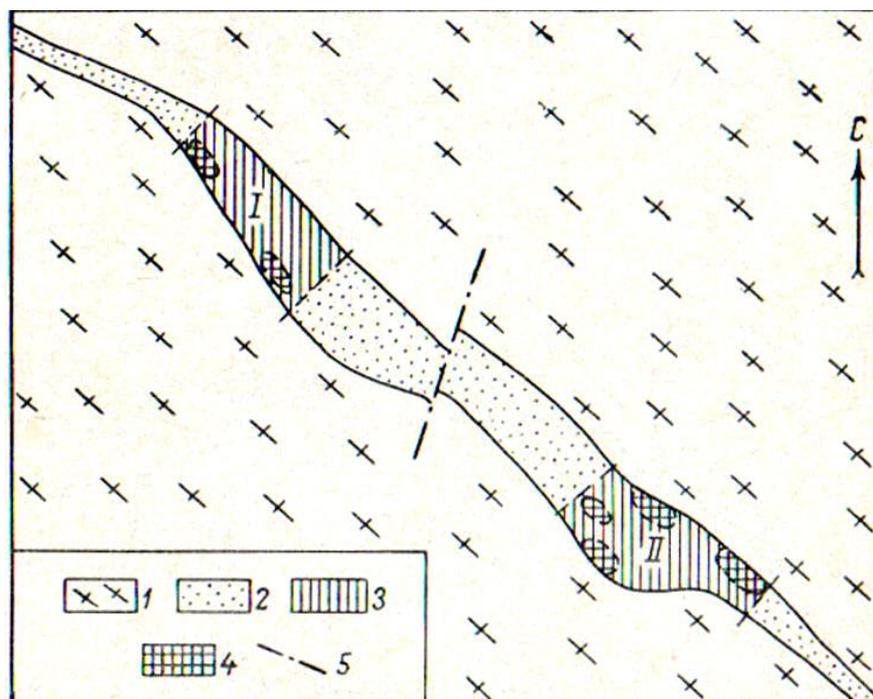


Рис. 3. Расположение пегматитовых полей в пределах нижней протерозойской подвижной зоны (Гордиенко, 1970).

I – Северо-Западное пегматитовое поле, *II* – Южное пегматитовое поле.
 1 – архейские гнейсо-граниты; 2 – породы нижней протерозойской геосинклинальной зоны;
 3 – площади пегматитовых полей; 4 – площади пегматитовых кустов; 5 – региональный разлом палеозойского возраста

Редкометальные пегматиты горы Охмыльк относятся к Северо-Западному пегматитовому полю (Вороньетундровскому) и находятся на правобережье реки Воронья, в среднем ее течении (Соседко, 1961; Пеков, 2010). Они расположены в грабен-синклинории, сложенной верхнеархейскими породами зеленокаменного пояса Колмозеро-Воронья: первично-осадочными, эффузивными и интрузивными, метаморфизованными в условиях амфиболитовой фации. Пегматиты, связанные с двуслюдяными пегматоидными гранитами, имеют позднеархейский возраст. Они образуют жилы, залегающие главным образом в параамфиболитах.

Глава 2. Внутреннее строение пегматитовых жил района Колмозеро – Воронья тундра

Пегматитовые жилы района Колмозеро - Воронья тундра по содержанию породообразующих минералов могут быть подразделены на три типа (рис.4) (Соседко, 1961; Гордиенко, 1970; Гордиенко,1996).

1. Пегматиты полевошпатового типа с высоким содержанием полевых шпатов (60–70%), причём микроклин (30–60%), как правило, преобладает над плагиоклазом (10–30%), а на долю кварца и мусковита приходится 30–40% и около 1 % соответственно. Из акцессорных минералов наиболее часто встречаются биотит, турмалин – шерл, гранат – спессартин, магнетит и ильменит. В отдельных жилах содержатся в очень небольшом количестве берилл, ильменорутил, пироксенолор, молибденит и колумбит.

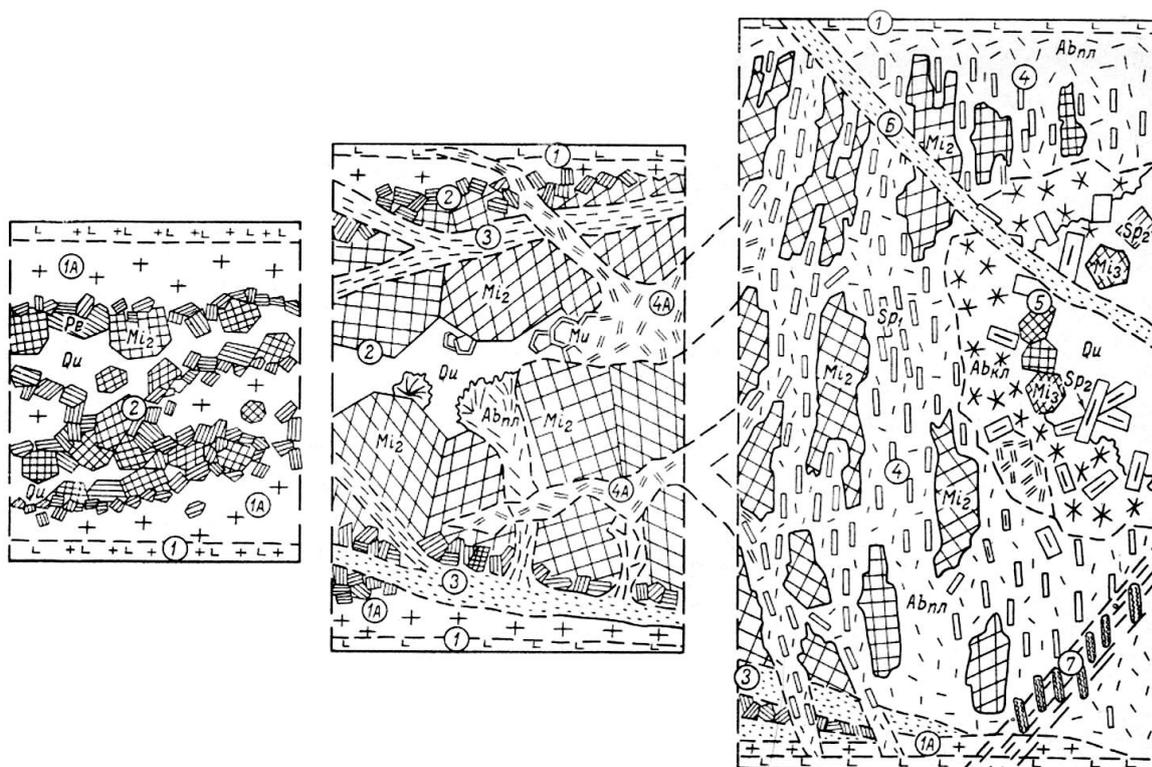


Рис. 4. Схема внутреннего строения трёх выделенных типов пегматитов: I – полевошпатовый, II – мусковит - полевошпатовый, III – сподуменовый (Гордиенко, 1970).

1 – аплитовая оторочка; 1А – равномерно-среднезернистый агрегат гранитной структуры; 2 – неравномерно-грубозернистый агрегат пегматоидной и блоковой структуры; 3 – мелкозернистый альбитовый агрегат (сложен мелко-пластинчатым альбитом); 4 – среднезернистый кварцево-сподумено-альбитовый агрегат; 4А – кварцево-мусковитовый агрегат; 5 – грубозернистый кварц-сподумено-полевошпатовый агрегат блоковой структуры; 6 – мелкозернистый альбитовый агрегат (вторичные аплиты); 7 – трещиноватые зоны с выщелоченным сподуменом (кавернозный пегматит). Qu – кварц; $P1$ – таблитчатый плагиоклаз; $Ab_{пл}$ и $Ab_{кл}$ – пластинчатый альбит и клеветландит; Mi_2 и Mi_3 – блоковый микроклин II и III генераций; Sp_1 и Sp_2 – сподумен I и II генераций; Mu – мусковит

В большинстве пегматитовых жил этого типа редкометалльные минералы вообще не установлены.

2. Пегматиты мусковит-полевошпатового типа довольно близки по минералогическому составу к пегматитам предыдущего типа. Главное же их отличие заключается в высоком содержании мусковита – от 5 до 10–12%. Около 35–50% здесь составляет микроклин, 25–30 – кварц и 15–30% приходится на долю плагиоклаза (альбита). Характерно присутствие в качестве второстепенных минералов турмалина–шерла (до 1–3%) и сине-зелёного марганцевого апатита (0,5–1%). Берилл и колумбит – танталит являются типичными аксессуарными минералами пегматитов этого типа.

3. Пегматиты сподуменового типа характеризуются высоким содержанием сподумена (18–20%), который играет здесь роль породообразующего минерала: кварц составляет 30–35%; на долю альбита №0–6, микроклина и мусковита приходится соответственно 30 – 33% , 10 – 25% и 5–7% .

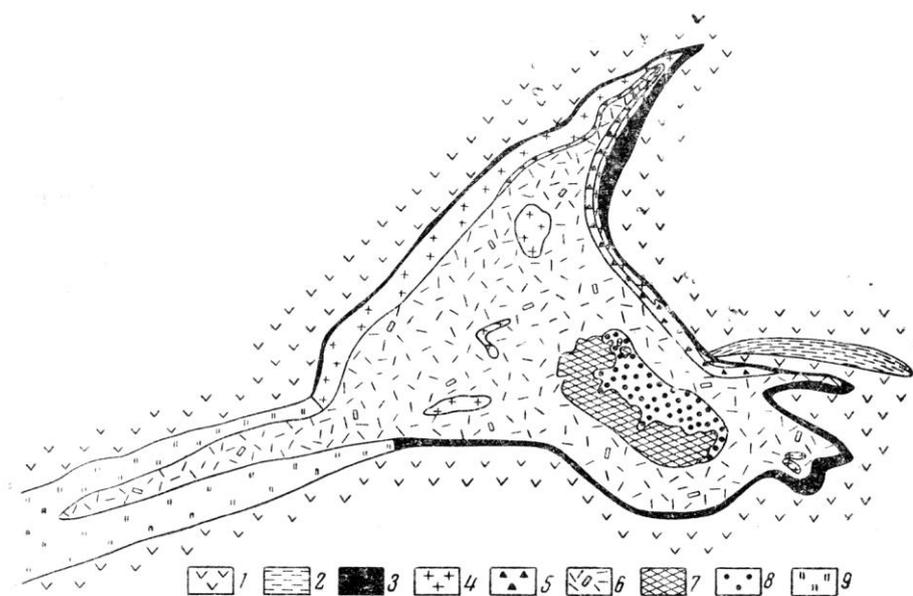


Рис. 5. Схема строения пегматитовой жилы сподуменового типа (Соседко, 1961).

1 – сланцеватый амфиболит; 2 – турмалиновая порода; 3 – приконтактная кварц- альбитовая зона средне- и мелкозернистой структуры; 4 – кварц-альбитовая зона мелкозернистой структуры с микроклином; 5 – кварц-альбитовая зона, обогащенная шерлом; 6 – кварц-альбитовая зона неравнозернистой структуры со сподуменом, мусковитом, танталитом и бериллом; 7 – зона блокового кварц - микроклинового пегматита с участками мусковитового грейзена; 8 – кварцевое ядро; 9 – нерасчлененный пегматит

Из второстепенных и акцессорных минералов наиболее распространёнными являются: турмалин, сине-зелёный марганцевый апатит, гранат – спессартин, берилл, колумбит– танталит и трифилит–литофилит. На их долю приходится около 1%.

Более редки сульфиды (сфалерит, пирит), вторичные фосфаты, бавенит, цеолиты и др.

А.Ф. Соседко отметил, что отчётливая концентрическая зональность, характерная для большинства редкометальных гранитных пегматитов (Соседко, 1961; Солодов, 1962), в сподуменовых жилах района практически отсутствует (рис. 5).

Строение пегматитов весьма выдержанно как по простиранию, так и по падению. Отличия отдельных жил друг от друга заключаются главным образом в содержании, размерах и форме выделений микроклина, а также в степени развития гигантозернистого кварцево-сподумен-полевошпатового агрегата блоковой структуры. По мере изменения и усложнения минералогического состава пегматитов усложняется их внутреннее строение. Одни структурные разновидности пегматита (парагенетические ассоциации) уступают место другим, при этом в жилах более сложного состава пегматитовые породы, свойственные жилам более простого состава, обычно сохраняются в виде реликтов.

Различия типов пегматитов. Каждый из выделенных по минералогическому составу типов пегматитов помимо особенностей внутреннего строения отличается рядом других признаков.

Размеры пегматитовых тел увеличиваются от пегматитов полевошпатового типа к пегматитам сподуменового типа. Так, протяжённость тел полевошпатового пегматита составляет десятки метров, редко до 100–150 м, при мощности, не превышающей 10 м. Длина пегматитовых тел мусковит-полевошпатового типа достигает первых сотен метров при мощности до 15 м. Протяжённость жильных тел сподуменового типа составляет многие сотни, а их мощности – десятки метров. В то же время форма пегматитовых тел почти не зависит от их принадлежности к тому или иному типу. В большинстве случаев они представляют собой плитообразные, дайкоподобные тела с редкими раздувами и пережимами. Форма жил меньшего размера приближается к линзовидной. Все пегматитовые тела являются продольно секущими по отношению к элементам залегания вмещающих их пород.

Устанавливается зависимость типа пегматита от состава вмещающих пород. Пегматиты полевошпатового типа могут располагаться среди пород любого состава, но встречаются преимущественно в амфибол-биотитовых гранодиоритах или в биотитовых и гранат-биотитовых гнейсах. Значительно реже они залегают в габбро-анортозитах или пластовых амфиболитах и амфиболовых гнейсах.

Пегматиты мусковит-полевошпатового типа не встречаются в амфибол-биотитовых гранодиоритах. Они приурочены главным образом к амфиболитам и амфибол-биотит-гранатовым гнейсам, значительно реже встречаются среди биотитовых гнейсов и габбро-анортозитов. В.В. Гордиенко отмечено, что жилы с наиболее высоким содержанием бериллия, тантала и ниобия связаны исключительно с амфиболитами или амфиболовыми гнейсами. Часто в пределах одного пегматитового тела, пересекающего как амфиболиты, так и биотитовые гнейсы, берилл и колумбит–танталит приурочены к участкам жилы среди амфиболитов. В участках жил, располагающихся среди гнейсов, содержание этих минералов значительно ниже или они вообще отсутствуют.

Пегматиты сподуменового типа залегают только среди пород основного состава – габбро-анортозитов и амфиболитов – и не встречаются среди других пород.

Пегматиты трёх выделенных типов пространственно взаимосвязаны друг с другом. На отдельных участках пегматитового поля наблюдались непосредственные переходы одного типа в другой, часто в пределах одного жильного тела. Так, постепенный переход полевошпатового пегматита в мусковит-полевошпатовый наблюдался повсеместно там, где пегматиты этих двух типов сосредоточены на небольших по площади участках. Он заключался в постепенном увеличении количества мусковита, а также в увеличении роли крупно- и гигантозернистого кварцево-полевошпатового агрегата блоковой структуры за счёт равномерно-среднезернистого кварцево-полевошпатового пегматита гранитной структуры. Отмечены и постепенные переходы по простиранию пегматитов мусковит-полевошпатового типа в сподуменовый, что отражалось в смене по простиранию кварцево-мусковитового агрегата кварцево-сподумен-альбитовым с сохранением всех структурно-текстурных особенностей породы.

Пространственная взаимосвязь пегматитов трёх различных типов в пределах сравнительно небольших по площади участков, а также их постепенные взаимопереходы друг в друга по простиранию часто в пределах одного крупного тела, несомненно, отражают их генетическую общность (Гордиенко, 1970). Единый генетический ряд начинается относительно простыми полевошпатовыми пегматитами, близкими к типичным керамическим пегматитам, и заканчивается редкометальными пегматитами натриево-литиевого типа (Гордиенко, 1996.).

Исследованные нами турмалины приурочены к пегматитам редкометальной формации, Li–Cs – комплексной подформации (Гордиенко, 1996). В частности они установлены в пегматитовой жиле №2 г. Охмыльк (Соседко, 1961).

Описание пегматитового тела приведено в работе А.Ф. Соседко (1961) и характеризуется им как наиболее сложное по структуре и особенно богатое по минерализации. Пегматитовая

жила имеет неправильную форму, северо-восточное простирание и падение на юго-восток под углом 25–30°. Мощность её непостоянна.

По минералогическому составу и структуре в пегматитовом теле выделены по направлению от контакта к центру тела следующие зоны:

- зона кварц-плагиоклазовая с шерлом; структура ее мелкозернистая до среднезернистой;
- зона блокового микроклина;
- зона кварц-альбитовая со сподуменом, мусковитом, бериллом, танталитом; структура среднезернистая до грубозернистой (зона замещения);
- зона кварц-альбитовая с поллуцитом, лепидолитом, сподуменом, бериллом, амблигонитом, танталитом, розовым и полихромным турмалином; структура грубозернистая (зона замещения).

На контакте пегматитового тела с вмещающими породами – рассланцованными амфиболитами – наблюдается оторочка черного турмалина мощностью от 0,2 до 0,8–1 см, близ которой часто наблюдается большое количество кристаллов шерла, расположенных иногда почти перпендикулярно контакту.

Кварц-плагиоклазовая зона с шерлом располагается близ контакта пегматитового тела с амфиболитами, оконтуривая пегматитовое тело в виде неровной каймы. Минералогический состав зоны следующий: плагиоклаз, кварц, шерл, манганотанталит и редко мусковит.

Основную массу зоны составляет плагиоклаз серовато-белого цвета (90%); кварц серого цвета наблюдается в виде мелких отдельных зерен и в виде небольших участков. Шерл присутствует в виде кристаллов, ориентированных перпендикулярно контакту с амфиболитом. Здесь же встречаются редкие неправильной формы зёрна (до 0,6 x 0,6 см) манганотанталита и мелкие чешуйки мусковита.

Зона блокового микроклина располагается непосредственно за краевой кварц-плагиоклазовой зоной с шерлом в виде участков неправильной формы. В микроклине встречаются мелкие вроски кварца. В некоторых участках микроклин частично альбитизирован.

Зона кварц-альбитовая со сподуменом, мусковитом, бериллом, танталитом прослеживается в виде полосы в лежащем боку пегматитового тела на границе с кварц-плагиоклазовой зоной и блоковым микроклином, а также в виде прожилков и участков неправильной формы среди блокового микроклина. Местами в описываемой зоне сохраняются реликты блокового микроклина. Здесь же местами встречается сподумен, а также иногда мусковит в виде отдельных скоплений. В альбите наблюдаются мелкие пластинки черного танталита.

Кварц-альбитовая зона с поллуцитом, лепидолитом, сподуменом, амблигонитом, симпсонитом, танталитом, розовым турмалином, мусковитом, в виде прерывистых участков неправильной формы, расположена на границе блокового микроклина с кварц-альбитовой-сподуменной зоной, а также среди блокового микроклина. Зона образовалась в результате замещения микроклина, сохраняющегося в виде реликтов среди таблитчатого альбита и кварца. Эльбаит образует скопления мелких кристаллов совместно с мусковитом.

Глава 3. Минералы пегматитовой жилы №2 горы Охмыльк

Каменный материал, предоставленный автору работы, не позволяет сделать детальный обзор минералов, слагающих пегматитовую жилу №2 горы Охмыльк, поэтому ниже приводится их описание по данным А.Ф. Соседко (1961) и В.В.Гордиенко (1996), причём в данной главе рассмотрены минералы, ассоциирующие с турмалином. Исследованию турмалину посвящена глава 4.

Биотит $K(Mg,Fe^{2+})_3(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$ Высокожелезистые слюды (ряд биотита-протолитионита) в изученной пегматитовой жиле относятся к наиболее ранним минеральным парагенезисам, приуроченным к приконтактовым частям жилы (Гордиенко, 1996). Биотит ассоциирует с плагиоклазом – олигоклазом, шерлом, амфиболом и холмквиститом.

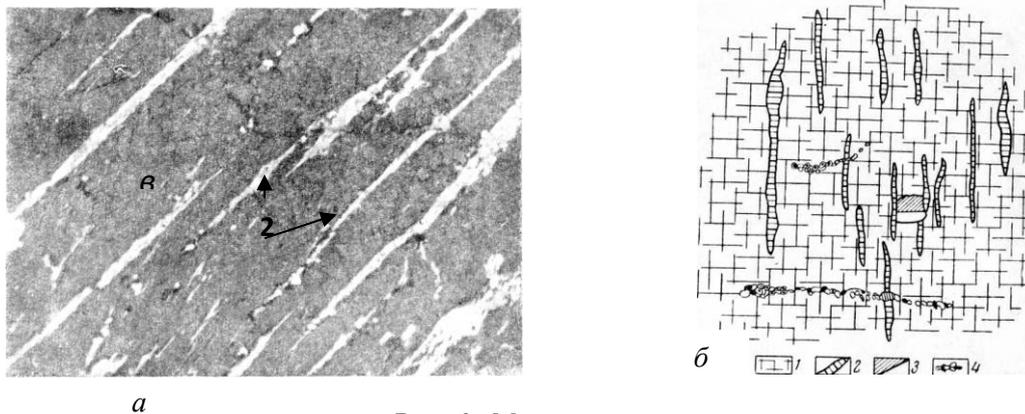
Холмквистит $Li_2(Mg,Fe)_3(Al,Fe)_2(Si_8O_{22})(OH)_2$ – ромбический минерал из группы амфиболов (Кривовичев, 2008) широко развит в приконтактовых частях редкометальных пегматитовых жил, где он ассоциирует с биотитом и шерлом. Порода с холмквиститом имеет своеобразную серовато-фиолетовую окраску. Холмквистит содержит до 3,53% Li_2O (Гордиенко, 1970).

Калиевый полевой шпат (микроклин) $K\{AlSi_3O_8\}$ является одним из главных породообразующих минералов пегматитовой жилы, содержание которого варьирует от 1-2 до 40 %. Форма зёрен – ксеноморфная (размер – от 0,5 до 1 см), порфириовидная (несколько см), идиоморфная и субидиоморфная (от нескольких см до нескольких м).

Химический состав микроклина (КПШ) весьма изменчив по содержанию малых элементов из-за разнообразия изоморфных замещений в структурной позиции калия. Наиболее часто встречающимися в КПШ элементами являются: Na, Li, Rb, Cs, Ba, Sr, Pb и Tl.

В приконтактовых частях жил КПШ всегда встречается в парагенезисе с шерлом. От периферии к центру жилы выделения микроклина увеличиваются в размере, появляются многочисленные вростки кварца. Далее к центру КПШ образует крупные блоки, вростки кварца в нём исчезают, но наблюдаются тонкие прожилки, заполненные агрегатом кварца, альбита, а также сподумена, монтебразита, поллуцита.

Под микроскопом микроклин представляет собой микроклин-пертит (рис. 6). Пертиты представлены альбитом, образующим отдельные зерна, параллельные ленты (в среднем 0,1 мм), прожилки альбита, пересекающие микроклин. Как правило, они являются пертитами замещения.



а

Рис. 6 Микроклин-пертит.

а - фотография шлифа; б - зарисовка шлифа А.Ф. Соседко:
 1 – микроклин; 2 – пертитовые вросстки альбита; 3 – включения альбита;
 4 – мелкозернистый агрегат кварца, альбита и сподумена

Микроклин в описываемой жиле по данным химического и спектрального анализов содержит повышенное количество Rb и Cs, причем намечается зависимость содержаний этих щелочей от местоположения микроклинов в жиле (Гордиенко, 1996). Содержание лития в микроклине варьирует от 0,013 до 0,039%, рубидия – от 0,35 до 2,8 %, концентрация цезия в нём изменяется в пределах 0,04-0,23%.

Плагиоклаз $n(\text{Na}\{\text{AlSi}_3\text{O}_8\}) \cdot (1-n)(\text{Ca}\{\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8\})$ – является распространенным породообразующим минералом. По данным А.Ф. Соседко в рассматриваемых редкометальных пегматитах выделяются олигоклаз и альбит – клевеландит.

Олигоклаз встречается в виде мелких блоков белого цвета. Номер плагиоклаза соответствует №15-18. Олигоклаз ассоциирует с микроклином, биотитом и шерлом.

Микроскопическое изучение олигоклаза показало, что он интенсивно замещается алюмолитиевой слюдой, «лепидолитом», по составу соответствующей трилитионит-полилитиониту.

Альбит – клевеландит образует субидiomорфные зерна (0,1-0,5 см) и более крупные (до 2-3 см) лейсты голубого цвета, которые часто группируются в розетковидные агрегаты.

Альбит ассоциирует с микроклином, поллуцитом, амблигонитом, алюмолитиевой слюдой, розовым эльбаитом, кварцем.

При микроскопическом исследовании выявлено, что границы между зернами плагиоклаза и микроклина неровные, извилистые. Плагиоклаз, как правило, интенсивно замещает микроклин – петалитовый пегматит.

Сподумен $\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ – литиевый пироксен, является главным литиевым силикатом гранитных пегматитов. В рассматриваемых пегматитах он встречается в виде уплощенно-призматических (дошчатых) по форме кристаллов желтовато-белого цвета в ассоциации с альбитом, лепидолитом, розовым турмалином III, кварцем.

В виде изоморфной примеси в сподумене присутствуют Na, K, Mg, Ca.

Сподумен представлен несколькими генерациями. Наиболее ранние генерации, ассоциирующие с микроклином, кварцем, шерлом, мусковитом, плагиоклазом, установлены в промежуточной зоне между приконтактной и центральной зонами.

Более поздние генерации сподумена приурочены к центральным зонам пегматитовых жил, характеризующимся большим разнообразием минералогического состава. Он встречается в виде удлиненных кристаллов различных размеров и образуется вместе с серым кварцем, поллуцитом, эльбаитом, лепидолитом, монтебразитом.

Ранняя генерация сподумена содержит большее количество железа, по сравнению с более поздними его генерациями. Из других химических элементов в сподумене отмечены во всех анализах олово и галлий, а в некоторых – германий и бериллий. В виде следов в нём присутствуют: Cu, Ti, Sr, Ni, Ba, Cs, Pb, В.

Петалит $\text{Li}(\text{AlSi}_4\text{O}_{10})$ – алюмосиликат с содержанием Li_2O около 4%. Петалит был найден в небольших количествах в виде округлых включений. Выделения петалита представляют собой монокристаллы, однако каких-либо кристаллографических форм в них не наблюдается. Они заключены в агрегат тонкочешуйчатого и микроскопически чешуйчатого лепидолита. Здесь же наблюдаются пластинки голубоватого клевеландита, а также мелкие дипирамидальные кристаллы касситерита.

Петалит находится в ассоциации с лепидолитом, эльбаитом, сподуменом, клевеландитом, касситеритом.

Поллуцит $(\text{Cs},\text{Na})\{\text{AlSi}_2\text{O}_6\}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ – единственный собственный минерал цезия в гранитных пегматитах. Он образует непрерывный изоморфный ряд с анальцимом - $\text{Na}\{\text{AlSi}_2\text{O}_6\}\cdot \text{H}_2\text{O}$ (минералом группы цеолитов) и в природе в чистом виде практически не встречается. Большинство природных образцов содержат от 18 до 32% анальцима (Гранитные пегматиты, 1997).

Поллуцит приурочен к центральным частям раздувов жил, располагается в промежутках между блоками микроклина, петалита, кварца и замещает их. Цвет поллуцита белый, беловато-серый.

Внешне поллуцит похож на кварц, и визуально определить его довольно сложно.

По данным химического анализа поллуцита (Соседко, 1961) кроме основных элементов, в нём обнаружены: Li, Be, Mg, Ca, Fe, Ga, Mn, K, Sr, Ti, Cu, Sn, Ni.

Количество лития в поллуцитах колеблется от 0,013 до 0,34%, большая часть его связана с мельчайшими включениями сподумена в поллуците, которые обнаруживаются под микроскопом. Содержание рубидия в поллуците в среднем составляет 0,35%.

Апатит $(Ca, Mn)_5[PO_4]_3(F, OH)$ распространен довольно широко встречается как в зальбандах жилы, так и в центральных её частях. Однако чаще всего он в виде мелких зерен концентрируется в приконтактной зоне пегматитовой жилы. Апатит характеризуется тёмно-зеленой, голубой и розовой окраской.

Темно-зеленый апатит наблюдается в кварц-плагиоклазовой зоне с шерлом в приконтактных частях пегматитовой жилы.

Зёрна голубого апатита приурочены к кварц-альбитовому пегматиту со сподуменом.

Розовый апатит наблюдается только как продукт замещения литиофосфата. Мелкие кристаллы этого апатита в виде тонких жилок пронизывают литиофосфат в направлениях, параллельных спайности первичного минерала. По данным спектрального анализа для розового апатита, помимо высокого содержания марганца, характерно повышенное содержание стронция. Розовый апатит относится к группе гидроксилapatитов.

Спектральным анализом установлено присутствие следующих элементов: Mn, Ca, P, Si, Al, Fe, Pb, Y, Na, Sr, Be; иногда; La, Li, Cu, Ba, Ti, As, Sn, Bi.

Монтебразит $(Li, Na)Al[PO_4](OH, F)$: крайний член изоморфного ряда монтебразит-амблигонит: $LiAlPO_4(OH) - LiAlPO_4F$.

Монтебразит широко распространен в пегматитовой жиле и приурочен к её центральным зонам, где он ассоциирует со сподуменом, лепидолитом, клевеландитом, эльбаитом, поллуцитом, кварцем и касситеритом. Вместе с поллуцитом он образует поллуцит – монтебразит – амблигонитовый агрегат, что подтверждено рентгенофазовым анализом (Гордиенко, 1996). Монтебразит – амблигонит образует фарфоровидные неправильные выделения белого, светло – желтого, светло – розового цвета до 15–20 см в поперечнике или мелкие (1–2 см) включения в минералах. Часто кристаллы монтебразита окружены тоненькой черной «рубашкой» окислов марганца. Под микроскопом в монтебразите наблюдаются двойники. Микроскопические исследования показали, что монтебразит – амблигонит образует пятнообразные выделения, интенсивно корродируя микроклин – сподуменовый пегматит.

Мусковит $K(Al, Fe, Mg)_2\{AlSi_3O_{10}\}(OH)_2$ характерен для участков жилы, где присутствует сподумен. В центральных альбитизированных частях жилы мусковит имеет характерный зеленый цвет и находится в ассоциации с поллуцитом и монтебразитом.

Алюмолитиевая слюда $\text{KLi}_2\text{Al}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ - $\text{KLi}_2\text{Al}(\text{Si}_3\text{O}_{10})\text{F}_2$ – ряда полилитионит – трилитионита (лепидолит) широко распространен в пегматитовой жиле №2. Она относится встречается с альбитом и кварцем в виде мелкочешуйчатого агрегата, замещающего микроклин – петалитовый пегматит (Соседко, 1961). Иногда он образует розетки размером от 0,5 до 2 см в диаметре в ассоциации с альбитом и кристаллами эльбаита

Окраска литиевой слюды серебристо – розовая, лилово – розовая, вызванная присутствием элемента – хромофора Mn (в позиции алюминия).

Эвкриптит LiAlSiO_4 установлен в этих пегматитах В. В. Гордиенко (1957). По цвету минерал белый, серый, иногда слабо-коричневый, полупрозрачный, с мелко-раковистым или неровным изломом, совершенно лишен спайности и по внешнему виду напоминает халцедон. Встречается в виде неправильных выделений вместе с клевеландитом, сподуменом,

Эвкриптит при облучении ультрафиолетовым светом длиной волны 2700–2800 Å интенсивно светится карминово-красным цветом; в порошке люминесцирует более интенсивно. Темная разность эвкриптита светится менее интенсивно.

Минералы тантала и ниобия $(\text{Fe},\text{Mn})(\text{Ta},\text{Nb})_2\text{O}_6$ являются акцессорными минералами. Танталит приурочен к альбиту в центральной части пегматитовой жилы.

Танталовые минералы (симпсонит, стибитанталит и микролит) по данным А.Ф. Соседко (1961) установлены только в центральных частях жил вместе с манганотанталитом, лепидолитом, поллуцитом, эльбаитом, где образуют отдельные вкрапленники или гнезда в альбите, кварце, лепидолите или в петалит - поллуцит – амблигонитовом агрегате.. Манганотанталит характеризуется высоким содержанием тантала и низким содержанием ниобия. Цвет танталита угольно-серый до черного. Танталит образует таблитчатые кристаллы. Состав его (в вес.%): Ta_2O_5 70,53; Nb_2O_5 13,14; SnO_2 0,82; FeO 14,30; MnO 1,20.

Симпсонит AlTaO_4 - очень редкий минерал. Он встречен в виде единичных кристаллов и агрегатов величиной от долей до 3–5 мм. Цвет минерала кремовый до белого, блеск жирный; по внешнему виду напоминает шеелит. Спайность хорошая в двух направлениях. Некоторые кристаллы с поверхности покрыты тонкой оторочкой коричневатого цвета. Состав его (в %): Al_2O_3 36,47; Ta_2O_5 68,32; Nb_2O_5 3,65.

Спектральным анализом установлены следующие элементы: Sn, Nb, Si, Ca, Mn, Mg, Sr, Cu.

Симпсонит встречается в парагенезисе с клевеландитом, сподуменом, монтебразитом, поллуцитом, петалитом, эвкриптитом, эльбаитом, манганотанталитом, стибитанталитом и слабо-розовой слюдой.

Группа микролита $(\text{Na}, \text{Ca})_2(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_6(\text{O}, \text{OH}, \text{F})$ наблюдалась в виде изометрических кристалликов диаметром 0,5–1 мм, обычно округлой формы со слабо выраженными гранями, в свежем сколе хорошо виден раковистый излом. Вокруг темных кристаллов, как правил, отмечались характерные для радиоактивных минералов плеохраичные дворики. Минерал ассоциирует с лепидолитом, кварцем, сподуменом, альбитом, танталитом, симпсонитом.

В формуле микролита $(\text{Na}, \text{Ca})_2\text{Ta}_2\text{O}_6(\text{O}, \text{OH}, \text{F})$ – Ta и Nb могут замещаться некоторым количеством Ti, Si, Sn, Fe и др.; Na и Ca – редкими землями, ураном, торием, марганцем. По наличию тех или иных элементов выделяется ряд разновидностей микролита: гатчеттолит – с повышенным количеством урана, эльсвортит – содержащий титан и уран, мариньякит – с редкими землями.

Холтит $(\text{Ta}_{0,6-0,4}\text{Al}_6\text{BSi}_3\text{O}_{18})$ первоначально был обнаружен в пегматитовой жиле Вороньей тундры еще в 1955 г. (Волошин и др., 1977). Пластинчатые агрегаты тонкопризматических кристаллов холтита очень похожи на сподуменом, а сам он интенсивно замещался стибитотанталитом и содержит тончайшие чешуйки лепидолита. Данные анализов не позволили в то время идентифицировать холтит как самостоятельный танталсодержащий минерал. Новые находки более чистого материала позволили в 1969 г. А. В. Волошину предварительно определить минерал как боросиликат тантала, но его полное всестороннее исследование оказалось возможным лишь после 1974 г., когда были обнаружены крупные скопления, а кристаллы были практически лишены механических вростков. Результаты изучения минерала были изложены в работе А. В. Волошина и его соавторов (1977)

Холтит находится в центральной части пегматитовой жилы, где он ассоциирует с альбитом, сподуменом, поллуцитом, лепидолитом, амблигонитом и розовым турмалином (Волошин и др., 1977).

Подводя итог всему выше сказанному, можно выделить две существенно различающиеся минеральные ассоциации для турмалина жилы №2 г. Охмыльк.

Шерл наблюдается совместно с биотитом, холмквиститом, олигоклазом, микроклином.

Для эльбаита характерна ассоциация с альбитом, микроклином, сподуменом, «лепидолитом», поллуцитом, монтебразитом - амблигонитом, холтитом и минералами тантала-ниобия.

Глава 4. Исследования турмалина из пегматитовой жилы

№ 2 горы Охмыльк

4.1. Методы исследования.

Изучение различных морфологических разновидностей турмалина, а также агрегатов, окаймляющих кристаллы шерла, проведено с помощью поляризационного микроскопа Leica DM4500 P, снабженного цифровой камерой Leica DFC 495.

Химический состав минералов определен на растровом оптическом микроскопе-микроанализаторе SEM-501 в ресурсном центре «Геомодель» аналитиками Н.С. Власенко и В.В.Шиловских.

Исследования состава включений проводились под руководством В.Н. Бочарова на рамановском спектрометре Horiba LabRam HR800 при 50-кратном увеличении объектива. Регистрация спектров комбинационного рассеяния выполнена в спектральном диапазоне 4000-100 см⁻¹. Источником возбуждения служил аргоновый лазер 514,5 нм с мощностью 1-50Вт. Калибровка прибора осуществлялась по Si-эталону (520,7 см⁻¹). Использовалась дифракционная решетка 1800 ш/мм, диаметр конфокального отверстия 300 мкм. Время накопления данных от 2 до 10 сек. с количеством повторов от 2 до 15.

Кроме того, детальные исследования турмалина и микроанализ присутствующих в нём включений выполнено на электронном микроскопе Hitachi TM 3000 и Quanta 3D в РЦ Микроскопии и микроанализа под руководством С.Ю. Янсон.

Рентгеновские исследования произведены в РЦ Рентгенодифракционные методы исследования под руководством Н.В. Платоновой на автоматическом порошковом дифрактометре UltimaIV (Rigaku). Излучение рентгеновской трубки - CuK α_{1+2} , длины волн $\lambda_{CuK\alpha 1} = 1.54059 \text{ \AA}$ и $\lambda_{CuK\alpha 2} = 1.54443 \text{ \AA}$, режим работы трубки 40 кВ / 30мА, позиционно-чувствительный детектор, геометрия на отражение, схема фокусировки Брегг-Брентано, скорость вращения образца 20 оборотов в минуту, T = 25°C, атмосфера – воздух. Идентификация фаз проводилась с использованием программного комплекса PDXL2 (Rigaku) с использованием базы порошковых дифракционных данных PowderDiffractionFile (PDF-2, 2016).

4.2. Морфологические особенности турмалина

В редкометальных пегматитах Вороньей тундры встречаются как черные (шерл), так и красные (элбаит), и розовые турмалины (оленит), в отличие от пегматитов Колмозерского месторождения, где установлен только шерл (Соседко, 1961; Гордиенко, 1970; Соколов и др., 1986). Каждая разновидность турмалина приурочена к определенной минеральной ассоциации и характерна для определенной зоны пегматитового тела.

Шерл, как правило, приурочен к краевым зонам пегматитовой жилы, где он образует кристаллы, располагающиеся перпендикулярно к поверхности контакта. Размеры кристаллов шерла самые разнообразные – от микроскопических выделений до кристаллов 20 – 30 см.

Шерл ассоциирует с микроклином, плагиоклазом, холмквиститом, биотитом кварцем и иногда с магнетитом.

К центру жилы шерл постепенно изменяет свой цвет и переходит в темно-синюю или темно-зеленую разновидность. Наряду с изменением цвета турмалина от краевых частей пегматита к его центру несколько меняется и парагенетический состав пегматитового тела – биотит совершенно исчезает, появляется сподумен.

Эльбаит, как правило, встречается в центральной части жилы в ассоциации с лепидолитом, поллуцитом, монтебразитом, танталсодержащими минералами.

Оленит установлен в центральной части жилы, где он образует игольчатые бледно-розовые хорошо ограненные кристаллы размером 0.5х3.0 мм в агрегате мелкопластинчатого альбита (Соколов и др., 1986)

В образцах, имеющих у автора работы, выделено три морфологические разновидности турмалина (Мельянцов и др., 2019).

Турмалин I представлен кристаллами шерла, центральные части которых окрашены в темно-зелёный до чёрного цвета, периферические участки их имеют голубовато-зелёный оттенок (рис. 7 и 8).

Турмалин II представлен ярко-розовым до красного эльбаитом, образующим одиночные кристаллы либо шестоватые их агрегаты (рис. 9)

Турмалин III, отнесённый автором к третьей разновидности, наблюдается в виде розовых зёрен, которые совместно с кварцем и альбитом образуют мелкозернистый агрегат вокруг кристаллов шерла (рис. 8). Микроскопические наблюдения показали, что зёрна турмалина разноориентированы, а сам агрегат, содержит мельчайшие зёрна танталсодержащих минералов. Розовые зёрна турмалина в ассоциации с альбитом и кварцем очень похожи на оленит (рис. 11).

Таким образом, изучение взаимоотношений выделенных морфологических разновидностей позволяет отнести турмалин I - шерл к наиболее ранней, первой генерации минерала.

Турмалин II - эльбаит, ассоциирующий с кварцем, сподуменом, поллуцитом, монтебразитом, лепидолитом, танталсодержащими минералами, является более поздней – второй генерацией турмалина в изученных пегматитах, связанной с проявлением интенсивной редкометальной минерализации.

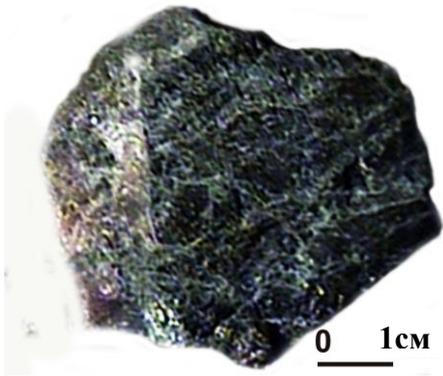


Рис. 7. Кристалл шерла

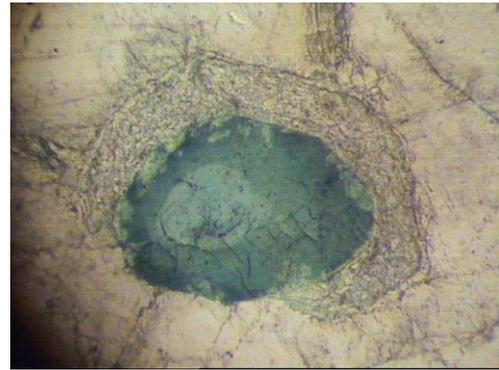


Рис. 8. Кристалл шерла (1) и агрегат зёрен, окаймляющий его (2), размер кристалла 0,5 см.

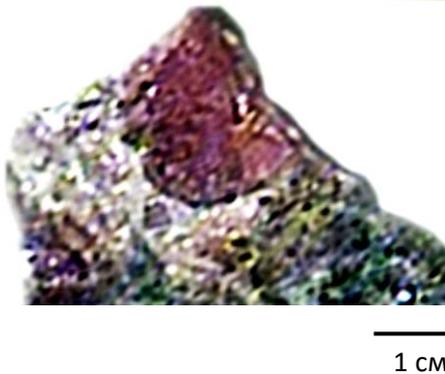


Рис. 9 Кристалл турмалина – эльбаита в ассоциации с альбитом и лепидолитом

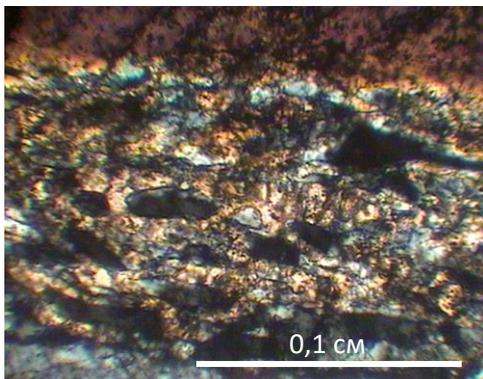


Рис.10. Кварц-турмалиновый агрегат, окаймляющий кристалл шерла на рис. 8. Николи скрещены. Чёрные и белые зёрна-кварц, розовые и серые – турмалин.

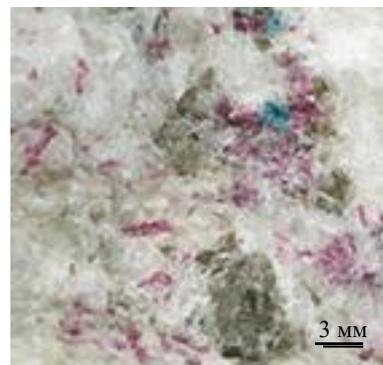


Рис. 11. Кристаллы турмалина – оленита в ассоциации с альбитом, ярко-синим манганоапатитом и серым кварцем. Сборы Карташова П.М. до 1989 г. (<https://www.mindat.org/photo-395918.html>).

Морфологическая разновидность - турмалин III, представлена розовым турмалином в кварц-турмалиновом агрегате, окаймляющем кристаллы шерла. По-видимому, этот турмалин относится к наиболее поздней генерации минерала. Сходство же этого агрегата с минеральной

ассоциацией, характерной для оленита, позволяет предположить, что он тоже может быть отнесён к олениту.

4.3. Химический состав турмалина

Анализ литературных источников, посвященных минералогическим особенностям редкометальных пегматитов района Колмозеро-Воронья (Соседко, 1961; Гордиенко, 1970; Гордиенко, 1996; Гранитные пегматиты, 1997; Быховский и др., 2002; Пеков, Кононкова, 2010; Архипова, 2016; Морозова, 2018) показал, что турмалины этого района практически не изучены. Ранее состав турмалинов в пегматитовой жиле г. Охмыльк изучался только методом спектрального анализа (Соседко, 1961). Исключение составляет оленит, впервые найденный здесь и исследованный достаточно детально (Соколов и др., 1986).

В настоящей работе приведены средние результаты 35 микрозондовых анализов шерла и 32 анализов эльбаита (табл. 1). Определение лития произведено расчётным методом (Соколов, 1985).

Содержание породообразующих элементов в шерле варьирует в следующих пределах (вес. %): $35,5-39,5 \text{ Al}_2\text{O}_3$; $6,0 - 11,0 \text{ FeO}$; MnO $0,7-0,8$; $1,4-2,4 \text{ Na}_2\text{O}$; $0,09-0,26 \text{ Li}_2\text{O}$. При этом, внутренние зоны кристаллов, имеющие тёмно-зелёный до чёрного цвет, содержат повышенные количества FeO (в среднем $10,42 \text{ вес.}\%$), Na_2O (до $2,5 \text{ вес.}\%$) и характеризуются низкими содержаниями лития (в среднем $0,09 \text{ вес}\% \text{ Li}_2\text{O}$) В периферических участках кристаллов с голубовато–зелёным оттенком установлены пониженные концентрации железа (в среднем до $6,47 \text{ вес.}\% \text{ FeO}$), натрия (до $1,4 \text{ вес.}\% \text{ Na}_2\text{O}$) и заметно большие количества лития (до $0,5 \text{ вес.}\% \text{ Li}_2\text{O}$). Во внешних зонах кристаллов заметно, увеличивается концентрация кальция и цинка. Расчёт формул турмалина произведён по известным методам: по части катионов на 6 атомов (Si и Ti) (Булах, 1967). Коэффициенты в кристаллохимических формулах турмалина приведены в табл. (табл. 1).

Пересчёт химического состава шерла на его минеральный состав (табл.1) показал, что шерловый минерал составляет от $49,55\%$ до $30,02\%$, при этом наименьшие значения характерны для внешних зон кристаллов. Самые низкие содержания эльбаитового минерала установлены в центральных участках кристаллов до $6,42\%$.

Анализ данных для кристаллов эльбаита (табл. 1) показал, что все они обладают достаточно однородным химическим составом.

В результате расчёта по методу П.Б. Соколова содержания Li_2O в эльбаите варьируют от $0,64$ до $1,32 \text{ масс.}\%$.

Кристаллы эльбаита характеризуется высоким содержанием алюминия (в среднем до 41,33 вес.% Al_2O_3), повышенной концентрацией марганца (в среднем до 1,28 вес % MnO), лития (в среднем до 1,1 вес.% Li_2O) и низким содержанием железа (в среднем 0,14 вес.% FeO).

Эльбаит из кварц-эльбаитового агрегата практически похож по составу на выше описанный эльбаит кристаллов, но отличается от него заметно большим содержанием кальция, железа, натрия и магния. Сравнение его состава с данными, приведенными для оленита (Соколов и др., 1986), показали, что эльбаит из кварц-турмалинового агрегата содержит заметно меньше алюминия, марганца и цинка, но существенно больше натрия и кальция. Особенно отчётливо видна разница при сравнении минального состава эльбаита и оленита. Исследованный эльбаит, представленный в виде кристаллов либо в виде зёрен в кварц –турмалиновом агрегате характеризуется высоким содержанием эльбаитового минала (46,12%) и низким содержанием алюмобергиритового (оленитового) минала - 43-47%, в то время как в олените на долю эльбаитового минала приходится 21,45 %, алюмобергиритового (оленитового) 71,42% .

Таким образом, розовый эльбаит из кварц-турмалинового агрегата не является оленитом, а представляет собой более позднюю генерацию эльбаита.

В кристаллах шерла по результатам анализа редких элементов, полученных методом ICP-MS, видно, что внешние зоны значительно обогащены такими элементами как никель, кобальт и галлий. Концентрации всех остальных элементов существенно ниже, за исключением тантала, содержание которого практически не варьирует и не превышает ~ 8 г/т. (табл. 2).

Для эльбаита характерны низкие содержания никеля, кобальта и заметно более высокие концентрации галлия (до 416 г/т). Количество тантала и ниобия в эльбаите существенно ниже, чем в шерле (от 2 до 5 раз меньше Nb и в 2 раза меньше Ta).

4.4. Рентгеноструктурные особенности турмалина

Рентгеновские исследования проводились на автоматическом порошковом дифрактометре UltimaIV (Rigaku), излучение рентгеновской трубки - $\text{CuK}\alpha_{1+2}$, длины волн $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1.54059 \text{ \AA}$ и $\lambda_{\text{CuK}\alpha 2} = 1.54443 \text{ \AA}$, режим работы трубки 40 кВ / 30мА, позиционно-чувствительный детектор, геометрия на отражение, схема фокусировки Брегг-Брентано, скорость вращения образца 20 оборотов в минуту, $T = 25^\circ\text{C}$, атмосфера – воздух.

Идентификация фаз проводилась с использованием программного комплекса PDXL2 (Rigaku) с использованием базы порошковых дифракционных данных PowderDiffractionFile (PDF-2, 2016). Расчёт параметров элементарной ячейки турмалинов проводился методом Паули

в программном комплексе TOPAS 5 с использованием структурных данных для каждой из фаз из базы ICSD 2017/1 (InorganicCrystalStructureDatabase).

В таблице 3 приведены полученные параметры элементарных ячеек для кристалла шерла (внешняя его зона) и эльбаита - ярко-розового и светло-розового зёрен.

Таблица 1

Средний химический состав исследованных образцов турмалина

Компоненты	Содержание компонентов в вес % (1) и их коэффициенты в кристаллохимической формуле (2)											
	Шерл (n=24)		Шерл, кристалл				Эльбаит, кристалл (n=30)		Эльбаит, кварц –эльбаитовый агрегат (n=2)		Оленит (Соколов и др., 1986) (n=4)	
			внутренняя зона (n=5)		внешняя зона (n=5)							
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2		
SiO ₂	34,69	6,0	35,55	6,0	35,62	5,99	37,92	6,00	38,80	6,00	37,66	6,00
TiO ₂	0	0	0	0	0,053	0,01	0	0,00	0	0,00	0,02	0,00
Al ₂ O ₃	36,86	7,52	37,43	7,45	39,04	7,74	41,33	7,71	40,70	7,42	43,13	8,10
Fe ₂ O ₃	0	0,000	0	0,00	0	0,000	0	0,00	0	0,00	0,39	0,05
FeO	10,68	1,54	10,42	1,47	6,47	0,91	0,14	0,02	1,58	0,20	0,00	0,00
MnO	0,78	0,11	0,78	0,11	0,81	0,11	1,28	0,17	0,38	0,05	1,50	0,20
MgO	0	0	0	0,00	0,1	0,01	0	0,00	0,20	0,05	0,01	0,00
CaO	0	0	0	0,00	0,12	0,02	0,35	0,06	1,88	0,31	0,30	0,05
Li ₂ O	0,26	0,16	0,09	0,06	0,51	0,35	1,04	0,66	1,09	0,66	0,90	0,57
Na ₂ O	1,75	0,59	2,43	0,80	1,41	0,46	1,79	0,11	2,01	0,60	1,58	0,49
K ₂ O	0	0	0	0,00	0,18	0,04	0,01	0,36	0,04	0,01	0,03	0,01
ZnO	0	0	0	0,00	0,24	0,03	0	0,00	0,06	0,01	0,26	0,03
*Сумма	85,24		86,7		84,51		83,86		85,63		85,76	
<i>Минальный состав турмалина</i>												
Elb	11,46		6,42		19,63		46,09		46,12		21,45	
Sh	49,55		48,34		30,02		0,65		7,33		0,00	
Dr	0,00		0,00		0,83		0,00		1,65		0,08	
Ts	3,67		3,67		3,81		6,01		1,79		7,05	
Alb (Ol)	35,33		41,58		45,72		47,24		43,11		71,42	
Сумма	100,00		100,00		100,00		100,00		100,00		100,00	
Примечание. * Сумма дана без учёта бора и H ₂ O. Аналитики: В.В Шиловских и Н.С. Власенко;. n – количество анализов; содержание Li ₂ O и минальный состав турмалина рассчитаны по методу П.Б. Соколова (1985). Elb – эльбаит, Sh – шерл, Dr – дравит, Ts – тсилазит, Alb (Ol) – алюмобергерит (оленит)												

Таблица 2

Содержание элементов-примесей в турмалине (в г/т)

Элементы	Разновидности турмалина		
	Шерл, внутренняя зона кр-ла	Шерл, внешняя зона кр-ла	Эльбаит
Ni	116	1150	15
Co	27	851	3,3
Sc	28	14	2,9
V	193	64	5
Cr	204	5,5	6,7
W	6	1,37	0,96
Nb	21	7,2	4,2
Ta	8,7	8,3	4,72
Cu	144	38	26
Ga	61	218	416
Y	6,8	3,6	1,8
Ce	17	3,14	1,47
Yb	0,85	0,41	0,26
La	10	1,47	0,62
Pr	2,08	0,44	0,17
Nd	не опр	1,86	0,87
Sm	2,27	0,71	0,26
Eu	0,682	0,166	0,059
Gd	2,22	0,79	0,33
Tb	0,34	0,19	0,06
Dy	1,77	0,98	0,39
Ho	0,3	0,15	0,08
Er	0,84	0,37	0,25
Tm	0,12	0,079	0,038
Lu	0,14	0,073	0,040
Sn	44	не опр	не опр
Sr	112	»	»
Th	5,8	»	»
U	7,1	»	»
Bi	45	»	»
Pb	51	»	»
Zr	52	»	»
Hf	1,9	»	»
Mo	7	»	»
Ag	9,5	»	»
As	300	»	»

Состав турмалинов и параметры их элементарных ячеек

Компоненты	Шерл (чёрный)	Эльбаит (ярко-розовый)	Эльбаит (светло-розовый)	Оленит (Соколов и др., 1986)
Fe ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	$\frac{0,39}{0,05}$
FeO	$\frac{*6,47}{0,91}$	$\frac{0,39}{0,05}$	$\frac{1,03}{0,14}$	0,00
MnO	$\frac{0,81}{0,12}$	$\frac{1,29}{0,16}$	$\frac{1,16}{0,16}$	$\frac{1,50}{0,20}$
MgO	$\frac{0,06}{0,02}$	0,00	0,00	0,01
CaO	$\frac{0,12}{0,02}$	0,00	$\frac{0,56}{0,10}$	$\frac{0,30}{0,05}$
Li ₂ O	$\frac{0,51}{0,35}$	$\frac{0,57}{0,36}$	$\frac{0,58}{0,38}$	$\frac{0,90}{0,57}$
<i>a</i> (Å)	15,95	15,96	15,85	15.803
<i>c</i> (Å)	7,13	7,13	7,10	7.086
Примечание. * над чертой – вес.%, под чертой – коэффициенты в кристаллохимической формуле				

Параметры элементарной ячейки *a* и *c* (Å) шерла и эльбаита ярко-розового практически не различаются. Светло-розовый эльбаит характеризуется пониженными значениями этих параметров, которые по величине приближается к значениям, приведенным для оленита.

4.4. Включения в турмалине

Микроскопические исследования турмалинов показали, что в них присутствуют в основном многочисленные минеральные и довольно мелкие флюидные включения.

В результате микрондогового исследования и рамановской спектроскопии в турмалине установлены: магнетит, танталит, касситерит, микролит, симпсонит, циркон, поллуцит, монтебразит, апатит, мусковит, альбит, биотит, при этом в шерле наблюдаются в основном биотит и магнетит, а остальные перечисленные включения характерны для эльбаита.

При исследовании полированной пластинки шерла с помощью Hitachi TM 3000 были установлены таблички, размером 10-20 мкм (рис. 12). Полученный спектр (рис. 13) соответствует биотиту. Кроме биотита в шерле довольно часто отмечаются мелкие кристаллики, размером 10-20 мкм (рис. 14), по составу отвечающие *магнетиту*.

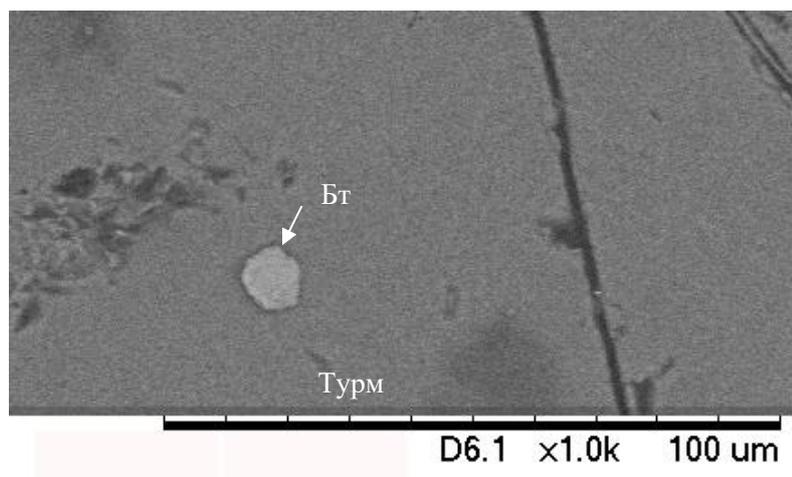


Рис.12. Кристалл биотита в шерле (в отражённых электронах).

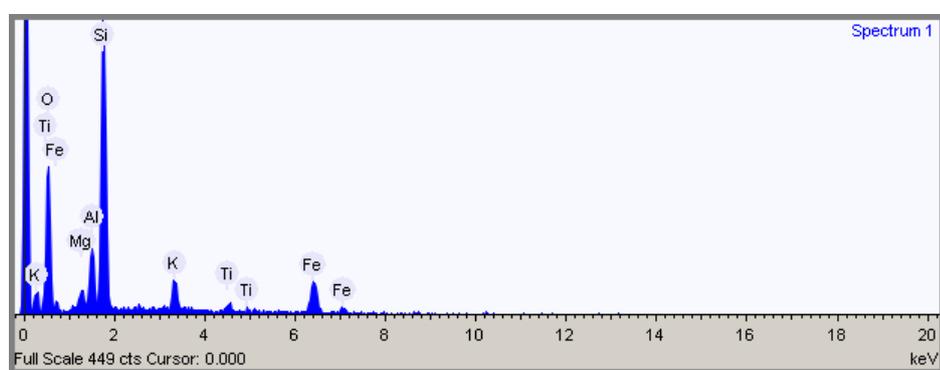


Рис. 13 Спектр биотита, полученный на Hitachi

Как видно на рис. 15, магнетит очень неоднороден, это подтверждается при исследовании на растровом оптическом микроскопе-микроанализаторе SEM-501 (рис. 15). Состав отдельных зон приведен в табл 4.

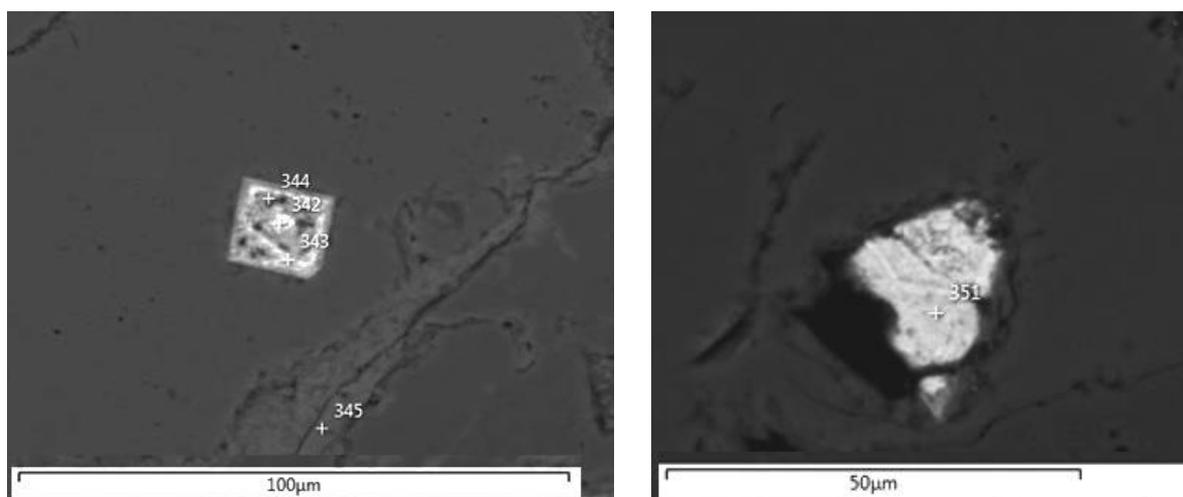


Рис. 14. Включения магнетита в шерле, изображение получено на растровом оптическом микроскопе-микроанализаторе SEM-501

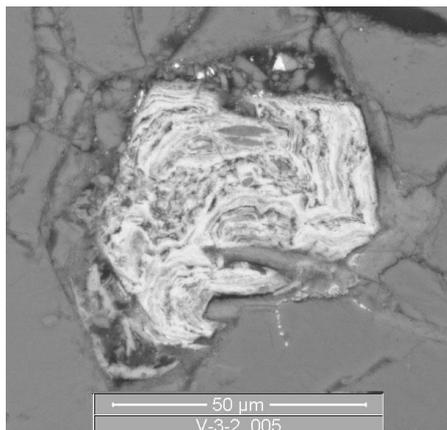


Рис. 15. Включение магнетита в шерле, изображение получено на микроанализаторе Quanta 3D

Таблица 4

**Состав включений магнетита, полученный на растровом оптическом
микроскопе-микроанализаторе SEM-501**

№№ точек	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	FeO	As ₂ O ₅	PbO	Bi ₂ O ₃	сумма
342		0,67	3,32	1,07		67,75	1,09	0,67	2,76	77,33
343		2,85	6,94	3,14		54,02	3,59	0,86	3,67	75,07
344		2,91	5,52	2,44	0,14	48,84	2,03	0,65	2,52	65,05
351	0,33	1,1	2,66	1,22		70,88	0,74		4,48	81,41

Как видно из табл. 4, магнетит содержит примеси висмута, мышьяка и свинца, а также постоянно фиксируются SiO₂, Al₂O₃ и P₂O₅, возможно, это пока неустановленные минералы, замещающие магнетит.

Изучение эльбаита с помощью электронной микроскопии позволило установить в нём многочисленные минеральные включения. Наиболее часто наблюдаются танталит и касситерит, которые образуют сростания (рис.16)

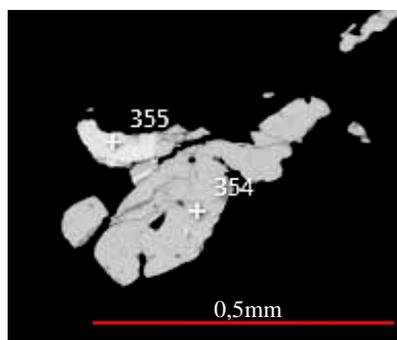


Рис. 16. Включения касситерита (точка 354) и танталита точка (355).
Изображение получено на растровом оптическом микроскопе-микроанализаторе SEM-501

Состав включения касситерита танталита в эльбаите

Номер спектра	Содержание компонентов (вес.%)								
	SiO ₂	CaO	MnO	FeO	Nb ₂ O ₅	SnO	Ta ₂ O ₅	PbO	UO ₂
354			1,42		0,71	86,82	11,04		
355	6,58	0,42	2,3	0,35	11,64	1,59	50,08	5,88	10,28

Как видно в табл. 5 в касситерите (спектр 354) присутствуют примеси тантала, марганца и ниобия.

В минерале-включении (спектр 355) преобладает тантал. Кроме того, в нём установлен уран – 10,28% UO₂, ниобий – 11,64%, свинец – 5,88% и в небольших количествах - марганец и олово. Возможно, минерал - включение является разновидностью уранмикролита, характерного для жилы №2 (Соседко, 1961). Присутствие кремния пока не ясно.

Как показало изучение включений, содержащих преимущественно тантал, они очень неоднородны, в отражённых электронах напоминают сростки зёрен рис. 17, а. Состав этих зёрен различен рис. 17 (спектры б, в, г). Центральные части включения (рис. 17, а, точки 1, 3) содержат примеси Nb, Mn, Hf (рис.17, б, г). Как правило, по границе с минералом-хозяином включения имеют оторочку серого или светло-коричневого цвета (рис. 17, а, точка 2), состоящую практически только из оксида тантала и алюминия (рис. 17, в). По-видимому, это симпсонит, также характерный для пегматитовой жилы №2.

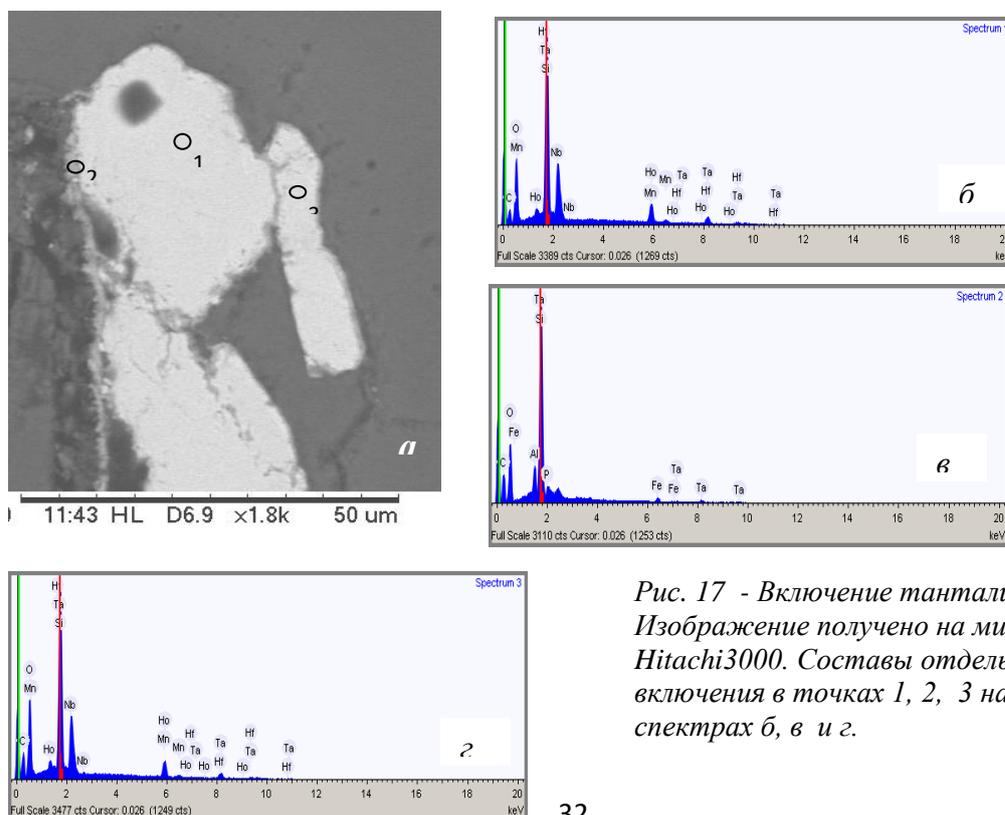


Рис. 17 - Включение танталита в эльбаите . Изображение получено на микроанализаторе Hitachi3000. Составы отдельных участков включения в точках 1, 2, 3 на рис. а даны на спектрах б, в и г.

Многочисленные более детальные исследования включений в эльбаите подтвердили первоначальное наблюдение о неоднородности их строения и состава. Даже в таких случаях, когда включение имеет призматическую форму и выглядит, как кристалл, оно очень неоднородно (рис. 18, табл. 6). Границы кристалла-включения с эльбаитом очень неровные, иногда прерывистые. По контакту всегда наблюдается коричневатая-серая кайма с затёками внутрь кристалла и короткими ответвлениями в сторону эльбаита.

На микроанализаторе Quanta 3D включение было изучено в участках, различающихся в отраженных электронах по цвету: сером (точка 1), тёмно-сером (точка 2) и светлом (точка 3). Как видно в табл. 6, составы этих участков довольно сильно различаются, во-первых, по содержанию тантала. В светлом участке (точка 3) – наименьшее его содержание 37,77 вес.% , но здесь в большом количестве отмечен свинец - 27,81% Pb, кальций - 7,20 вес. % Ca и барий - 5,04 вес.% Ba.

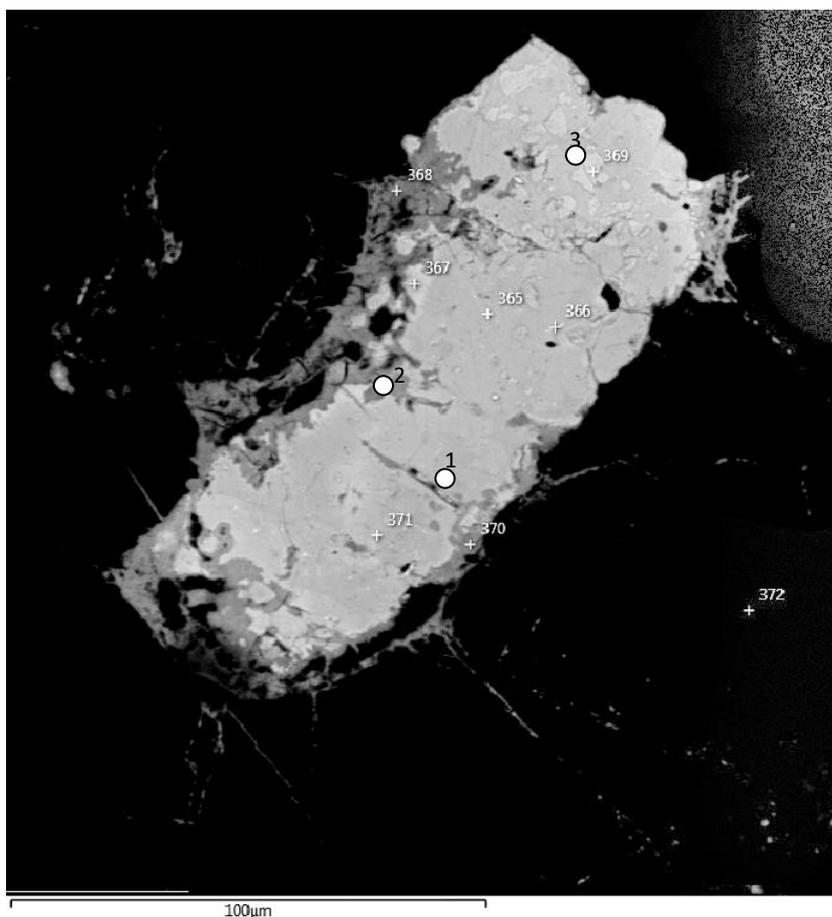


Рис. 18. Включение танталита в эльбаите. Изображение получено на микроанализаторе Quanta 3D (точки 1-3) и на растровом оптическом микроанализаторе SEM-501 (точки 365-372).

Таблица 6

Состав включения танталита в эльбаите, полученный на микроанализаторе Quanta 3D

№№ точек и цвет зерна	Содержание элементов в вес. %													
	O	Al	Nb	U	K	Na	Ca	Ba	Mn	Fe	Pb	Ta	P	Сумма
Точка 1, серый	19,73	0,51	3,97	7,89	0,23		4,38		0,50	0,47	0	62,33		100
Точка 2, тёмно-серый	24,78	3,52	1,88	2,86		0,65	0,62			2,62	8,97	52,38	1,72	100
Точка 3, светлый	17,20			4,85	0,14		7,20	5,04			27,81	37,77		100

Самое высокое содержание тантала определено в сером участке (точка 1) – 62,33 вес.% Та. Здесь же установлен ниобий -3,97 вес. % Nb. В точке 2 темно-серого участка включения содержится 52,38 вес.% Та, довольно много свинца – 8,98 вес.% Pb, алюминия–3,62 вес. %Al. Во всех точках включения установлен уран от 2,86 (точка 2) до 7,89 вес.% U в точке 3.

Таблица 7.

Состав включения, полученный на растровом оптическом микроскопе - микроанализаторе SEM-501

Компоненты	Номера исследованных точек на рис. 18								
	365	366	367	368	369	370	371	372	
Na ₂ O						0,36		1,84	
Al ₂ O ₃				3,69		3,96		41,33	
SiO ₂				14,31		14,27		37,63	
P ₂ O ₅				4,35		4,35			
SO ₃		18,66					12,96		
CaO	5,7	2,17	7,02	0,57		0,59	2,95	0,29	
MnO	0,51	0,34	0,97		15,28			1,24	
FeO	0,86	0,73	1,17	2,43		3,07			
SrO			3,5						
Nb ₂ O ₅	2,32		1,5	2,93	2,05	2,72			
Sb ₂ O ₃				0,46		0,53			
BaO							4,84		
Ta ₂ O ₅	68,55	31,5	67,58	32,13	82,42	31,63	43,47		
HgO							1,74		
PbO	1,82	52,99	3,82	5,9		5,94	37,87		
Bi ₂ O ₃				8,75		8,77			
UO ₂	7,72	2,55	7,45	2,86		2,52	6,06		
Примечание. Спектр 372 соответствует эльбаиту. Аналитик Н.С.Власенко.									

Неоднородность состава кристалла-включения была подтверждена исследованиями на растровом оптическом микроскопе - микроанализаторе SEM-501 (табл. 7). Состав включения варьирует от мангантанталита с рассчитанной формулой $Mn_{1,09}(Ta_{1,89}Nb_{0,08})_{1,97}O_6$ (точка 369) до уранмикролита $(Ca_{0,88}U_{0,22}Ta_{0,51}Sr_{0,13}Fe_{0,11}Pb_{0,09}Mn_{0,08})_{2,02}(Ta_{1,89}Nb_{0,11})_2O_6(OH,F)$ (точки 365, 367). Отмечается присутствие микровключения галенита в исследуемом кристалле. В точках 368 и 370 отмечено повышенное содержание висмута и свинца и наименьшее содержание тантала.

В эльбаите, кроме танталита, как об этом было сказано выше, присутствует **касситерит**, который представлен мелкими кристалликами (5-10 мк) (рис. 19).

Состав его приведён в табл. 8. Касситерит не содержит практически элементов-примесей, не считая незначительного количества кремния и алюминия.

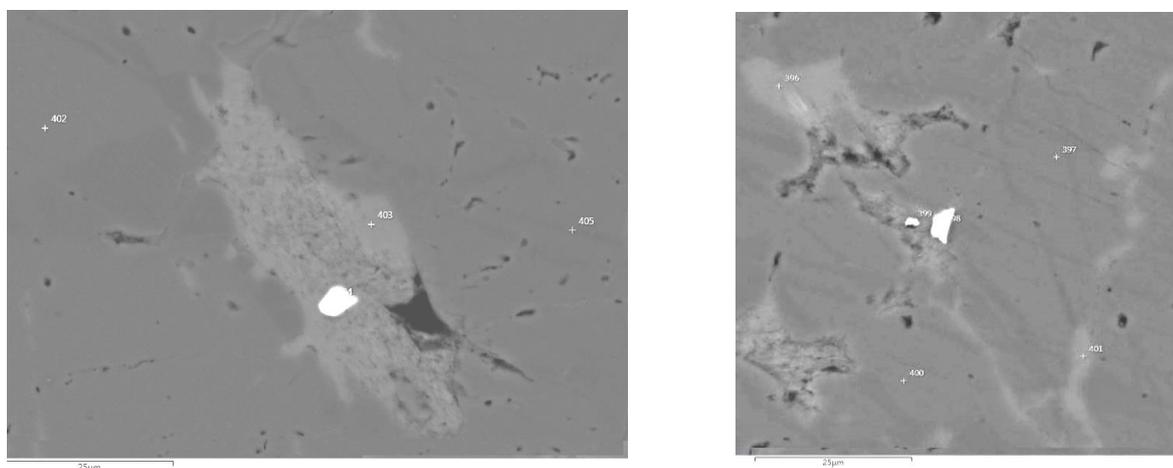


Рис.19. Включения кристалликов касситерита в эльбаите (в отражённых электронах)

Таблица 8

Состав касситерита (данные Hitachi)

Минерал	Содержание компонентов в мас.%		
	SiO ₂	SnO	Al ₂ O ₃
Касситерит	0,77	96,95	0,41

Довольно редко в эльбаите наблюдаются кристаллы **циркона**, окаймлённые мелкими зёрнами танталита (рис. 20). Размер кристалликов циркона достигает 400 мк.

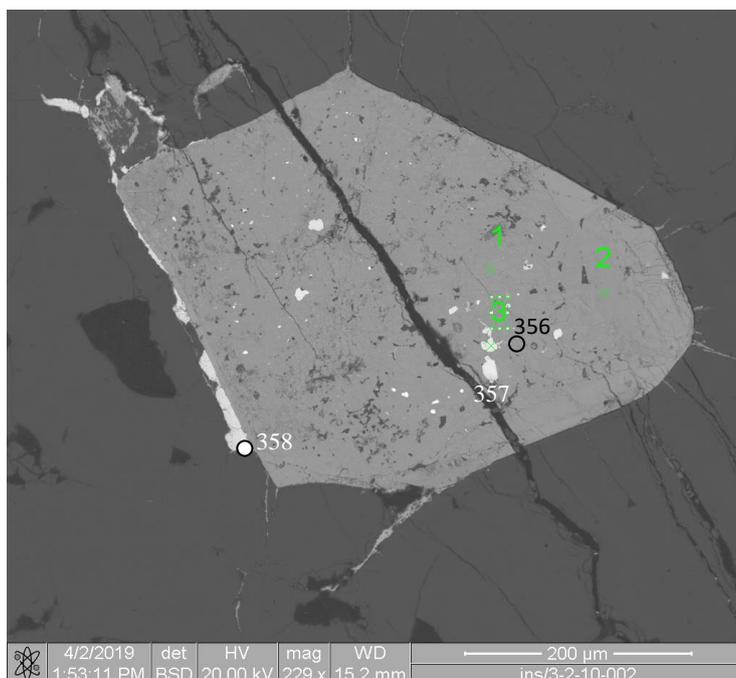


Рис. 20 Кристалл циркона в эльбаите (в отражённых электронах). Изображение получено на микроанализаторе Quanta 3D (точки 1-3) и на растровом оптическом микроскопе-микроанализаторе SEM-501 (точки 356-358).

Таблица 9

Состав циркона, полученный на растровом оптическом микроскопе - микроанализаторе SEM-501

№№ точек	Содержание компонентов в вес. %								
	SiO ₂	CaO	FeO	Zr O ₂	Nb ₂ O ₅	Hf O ₂	Ta ₂ O ₅	PbO	UO ₂
356	31,16	1,87	0,54	51,33		10,64			0,43
357		4,31	0,5		4,07		62,79	7,32	12,96
358		0,44	0,62		2,41		66,76	5,33	10,44

Таблица 10

Состав циркона, полученный на микроанализаторе Quanta 3D

№№ точек и цвет зерна	Содержание элементов в вес. %												
	O	Zr	Si	Nb	U	K	Ca	As	Hf	Fe	Pb	Ta	Сумма
Точка 1, серый	20,92	47,77	19,76						11,55				100
Точка 2, серый	24,20	44,41	18,76				2,06		9,98	0,59			100
Точка 3, белая	13,46			4,17	11,68	0,22	3,50	0,76			7,28	58,93	100

В точках 1 и 2, а также в точке 356 на рис. 20 минерал соответствует циркону, в котором установлена примесь гафния. Точка 3, 357 и 358 на рис. 20 по составу отвечают танталиту, содержащему примеси свинца, ниобия, кальция и урана (возможно, это уранмикроклит).

Довольно часто в эльбаите наблюдаются включения **поллуцита**, представленные мелкими зёрнами разнообразной формы (рис. 21), состав которых подтверждён спектром (рис.22).

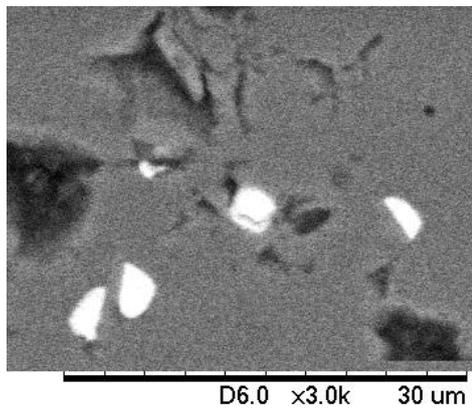


Рис.21. Кристаллики поллуцита в эльбаите (в отражённых электронах).

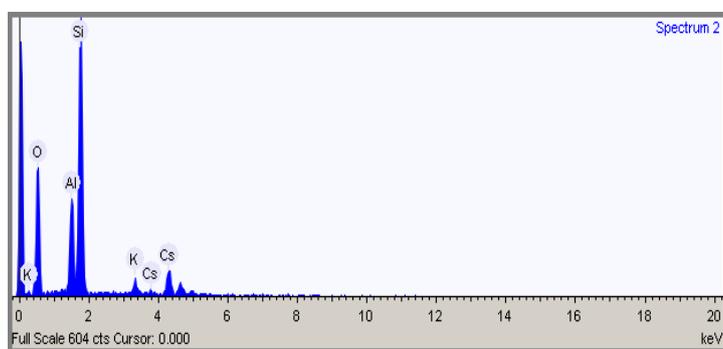


Рис. 22 Спектр поллуцита, полученный на Hitachi

Включения **апатита** в эльбаите наблюдаются довольно часто в виде призматических кристалликов, либо зёрен неправильной формы (рис. 23).

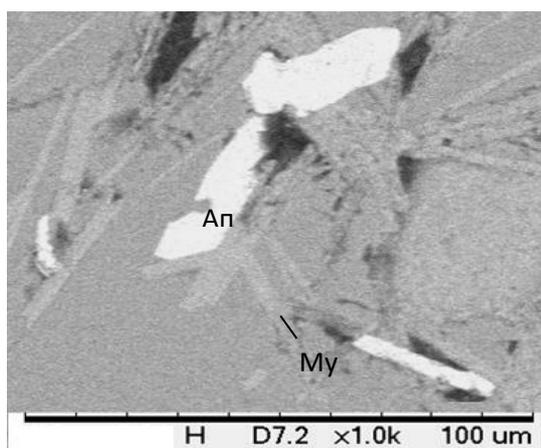


Рис.23. Включения апатита (Ап) совместно с мусковитом (Мус) в эльбаите (в отражённых электронах).

Состав апатита приведён в табл. 11 и рис. 24. В качестве примеси в апатите установлен марганец

Состав апатита (данные Hitachi)

Минерал	Содержание компонентов в мас.%				
	SiO ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Ca ₂ O ₃	MnO
Апатит	2,75	43,18	0,37	51,41	2,77

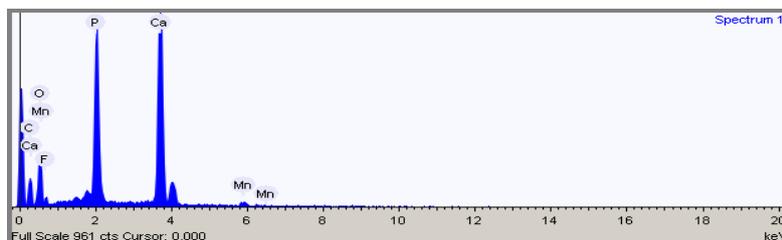


Рис. 24 Спектр апатита, полученный на Hitachi

Подводя итог всему выше сказанному, можно отметить, что в шерле включения не отличаются разнообразием. Они представлены биотитом и магнетитом.

Включения в эльбаите многочисленны и разнообразны: это касситерит, поллуцит, апатит, танталит, имеющий очень неоднородный состав

Глава 5. Физико-химические условия образования турмалина в редкометальных пегматитах Колмозеро-Воронья.

5.1. Оценка температурного режима

Температуры формирования минеральных ассоциаций в редкометальных пегматитах г. Охмыльк определялись с использованием геохимических геотермобарометров (двуполевошпатовый, биотит–микроклиновый, мусковит–полевошпатовый и др.) (Пономарева, 2014).

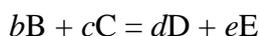
В основе геохимических геотермобарометров лежит зависимость коэффициента распределения элементов между двумя сосуществующими минералами от температуры и давления.

Распределение элементов между двумя минералами, находящимися в равновесии, рассматривается как реакция обменного типа, подчиняющаяся закону действующих масс.

Свободная энергия реакции ($\Delta Z_{\text{реак}}$) при $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ и $P = 1\text{ атм}$ равна разности между суммой свободных энергий образования продуктов реакции в их стандартном состоянии и суммой свободных энергий образования исходных реагирующих веществ в их стандартном состоянии:

$$\Delta Z_{298\text{ реак}} = \Sigma(\Delta Z_{298})_{\text{прод}} - \Sigma(\Delta Z_{298})_{\text{исх.}}$$

Константа равновесия реакции представляет собой отношение произведения активностей продуктов реакции к произведению активностей реагирующих веществ, где активности возведены в степени, равные числовому коэффициенту соответствующего компонента. Следовательно, в общем виде для реакции



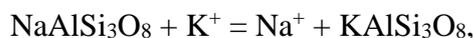
константа равновесия реакции равна:

$$K_{\text{реак}} = a^d_{\text{D}} \cdot a^e_{\text{E}} / a^b_{\text{B}} \cdot a^c_{\text{C}},$$

где $a_{\text{D(E,B,C)}}$ – активности соответствующих компонентов реакции.

Двуполевошпатовый геотермометр был предложен Т. Бартом (Барт, 1962).

В основе двуполевошпатового геотермометра лежит зависимость распределения натрия между равновесно сосуществующими полевыми шпатами от температуры в соответствии с реакцией обменного типа:



Константа равновесия этой реакции имеет вид:

$$K_{\text{реак}} = (a_{\text{КПШ}} \cdot a_{\text{Na}^+}) / (a_{\text{Аб}} \cdot a_{\text{K}^+}).$$

Несколько перегруппировав последнее уравнение, получим отношение активности компонента в растворе к активности компонента в твёрдой фазе:

$$K_{\text{равн}} = (a_{\text{Na}^+} / a_{\text{NaAlSi}_3\text{O}_8}) / (a_{\text{K}} / a_{\text{KAlSi}_3\text{O}_8}).$$

Эта величина представляет собой коэффициент кристаллизации данного компонента (коэффициент распределения элемента). Она постоянна, и определяется температурой кристаллизации минерала.

Т. Барт в процессе эксперимента обнаружил, что отношение мольной доли альбита в щелочном полевоом шпате к мольной доле альбита в плагиоклазе связано линейной зависимостью с обратной абсолютной температурой. В качестве геотермометра им была предложена диаграмма, приведенная на рис. 1. На оси абсцисс – отношение альбитовой составляющей в калиевом полевоом шпате к альбитовой составляющей в плагиоклазе. По оси ординат отложена температура в градусах Цельсия. (рис. 26).

И. Д. Рябчиков (1965) в результате термодинамической обработки экспериментальных данных усовершенствовал двуполевошпатовый геотермометр Барта. Построенный им график зависимости распределения альбитовой составляющей между полевыми шпатами от температуры их равновесия приведен на рис. 2. Он показал, что наиболее отчетливо эта зависимость работает для системы, насыщенной в отношении натрия, т.е. в том случае, когда плагиоклаз отвечает № 0-30. Полученный им результат удовлетворяет данным Г. Винклера, Ж. Виара и Г. Сабатье, которые экспериментально установили, что коэффициенты распределения натрия между полевыми шпатами и температуры отличаются от температур, определенных по графику Т. Барта, и, чем был выше номер плагиоклаза, взятого для экспериментов, тем больше было это расхождение.

Автором работы выполнены расчёты температуры минералообразования по геотермометрам Т. Барта и И. Д. Рябчикова с использованием данных химического анализа на натрий и калий в микроклине и содержания альбитовой составляющей в плагиоклазе из работы В.В.Гордиенко (1996).

В. В. Гордиенко для оценки температуры сосуществования полевых шпатов была предложена кривая, построенная по данным Л. Л. Перчука, З. С. Андриановой, Дж. Т. Ийамы и данным для низкотемпературных калиевых полевых шпатов альпийских жил, и показывающая зависимость между температурой и содержанием альбитовой составляющей в микроклине из гранитных пегматитов, где распространены кислые плагиоклазы (рис. 28) (Слюдоносные пегматиты, 1976).

Температура формирования ранней генерации полевых шпатов по Т. Барту соответствует 530, по И. Д. Рябчикову – 525, по В.В. Гордиенко – 520 °С (табл. 12)

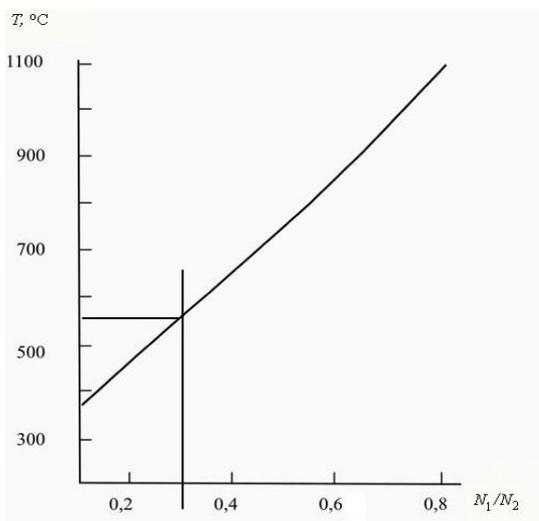


Рис. 26. Диаграмма Барта

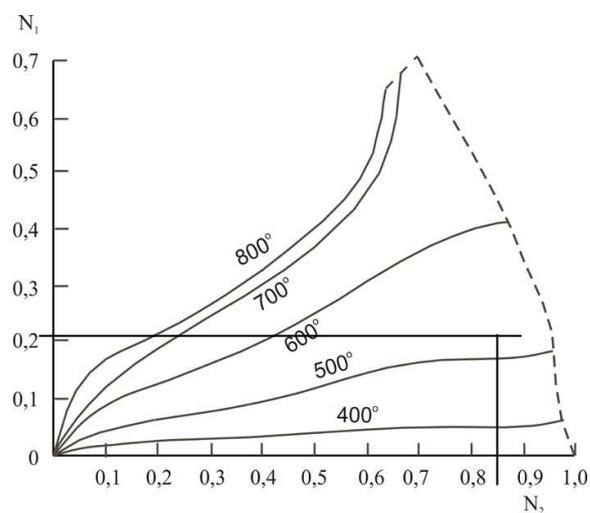


Рис. 27. Диаграмма Рябчикова

N_1 – альбитовая составляющая в микроклине, N_2 – альбитовая составляющая в плагиоклазе

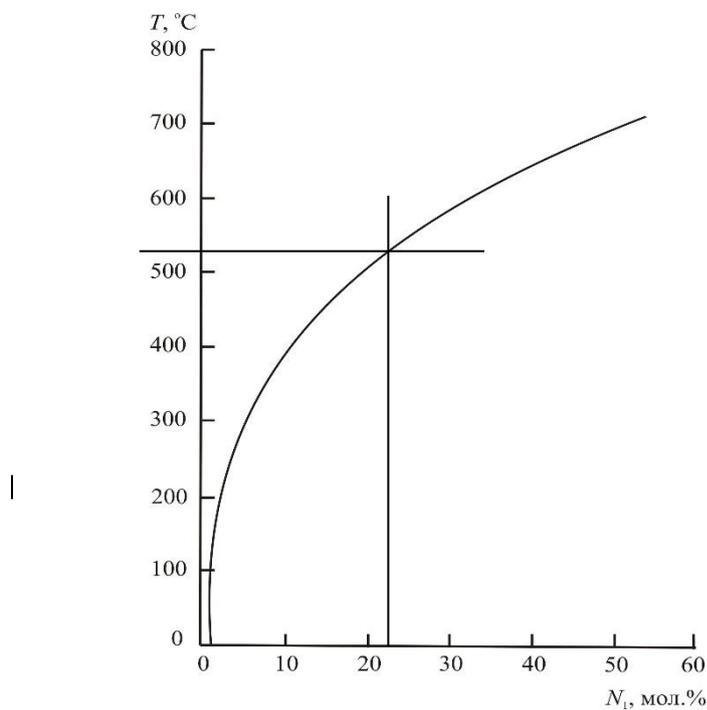


Рис. 28. Диаграмма по Гордиенко

N_1 – альбитовая составляющая в микроклине

Таблица 12

**Температуры формирования ранних минеральных ассоциаций по
двуполевошпатовому геотермометру.**

Минералы	Содержание компонентов			
	Na ₂ O, вес.%	K ₂ O, вес.%	альбитовая составляющая, мол.%	N ₁ /N ₂
Микроклин	1,84 (0,03)	10,33 (0,11)	21(N ₁)	0,26
Плагиоклаз	№ 18		82 (N ₂)	
<i>Использованные геотермометры и полученные температуры, °C</i>				
	<i>для ранних минеральных ассоциаций</i>			
По Т. Барту	530			
По И. Д. Рябчикову	525			
По В. В. Гордиенко	520			
Средняя Т	525			
Примечание. В скобках приведено молекулярное количество				

где $C_{\text{Кпш}}^{\text{Pb}}$ и $C_{\text{Пл}}^{\text{Pb}}$ – содержание свинца в калиевом полево шпате и плагиоклазе соответственно. Точность определения температуры по этому уравнению, рассчитанная методом наименьших квадратов, составляет ± 28 °C для уровня надежности 95%. Дж. Стормер (Stormer, 1975) на основе экспериментальных исследований по распределению натрия между полевыми шпатами вывел более точное уравнение для этой системы и построил диаграммы составов сосуществующих полевых шпатов для разных температур при давлении 1, 2, 5 и 10 кбар. По этим данным нами были построены изобары (рис. 29) в координатах $T - K_D^{\text{Na}}$, где K_D^{Na} представляет собой отношение N_1 к N_2 (Пономарева, 2014).

Использовать эту диаграмму можно в том случае, если температура сосуществования полевых шпатов установлена не по термометру Т. Барта, а по какому-либо другому геотермометру. Таким термометром, в частности, может быть так называемый свинцовый геотермометр, основанный на распределении свинца между сосуществующими полевыми шпатами. Оценка температуры по распределению свинца между калиевым полевым шпатом и плагиоклазом была предложена В.В. Гордиенко и Н.И. Пономаревой (1994). Температура вычисляется по следующему уравнению:

$$T = 635,3 \text{ °C} - 195,1 \cdot \lg(C_{\text{Кпш}}^{\text{Pb}} / C_{\text{Пл}}^{\text{Pb}}),$$

Давление, определённое по модифицированной диаграмме Стормера отвечает ~ 6 кбар.

Расчёт температур формирования минеральных ассоциаций по свинцовому геотермометру

Минералы	Pb, * г/т	$C_{\text{КПШ}}^{\text{Pb}}/C_{\text{Пл}}^{\text{Pb}}$	$\lg(C_{\text{КПШ}}^{\text{Pb}}/C_{\text{Пл}}^{\text{Pb}})$	$195,1 \cdot \lg(C_{\text{КПШ}}^{\text{Pb}}/C_{\text{Пл}}^{\text{Pb}})$	T, °C
		для ранних минеральных ассоциаций			
КПШ	37	1,68	0,226	44	590
Пл	22				

Примечание. Данные по содержанию свинца взяты из работы В.В.Гордиенко (1996)

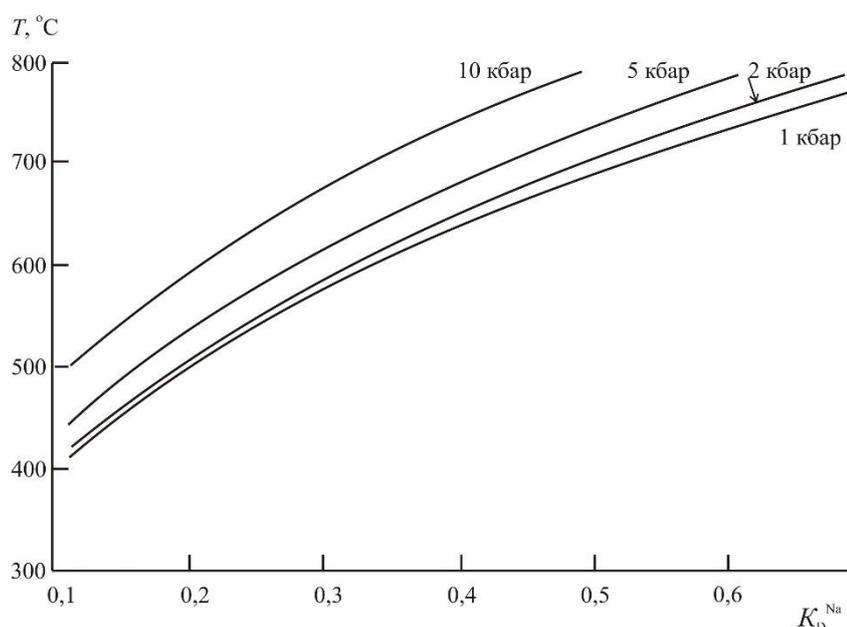


Рис. 29. Влияние температуры и давления на распределение натрия между калиевым полевым шпатом и плагиоклазом. K_D^{Na} – отношение N_1 к N_2 .

Мусковит–плагиоклазовый геотермометр

А.С. Таланцев для термометрии использует зависимость отношения $\text{Na}/(\text{Na}+\text{K})$ от T° , так же, как ранее было предложено Н. В. Котовым с соавторами (1965). Им была построена диаграмма зависимости между составом сосуществующих плагиоклаза и мусковита от температуры, а также между составом сосуществующих микроклина и мусковита от температуры и давления.

Температура минералообразования, определённая по мусковит–плагиоклазовому геотермометру А. С. Таланцева, соответствует 550°C , а по мусковит–микроклиновому геотермобарометру: $T=580^\circ\text{C}$, $P \sim 6$ кбар. А для более поздних минеральных агрегатов получены $T=380^\circ\text{C}$, $P \sim 2,5$ кбар.

Расчёт натриевой составляющей в микроклине и мусковите

Компоненты	Состав мусковита		содержание парагонитовой составляющей, в мол %	T °С; P кбар	
	вес%	мол. к-ва		по мусковит-парагноклазовому термометру	по микроклин-мусковитовому термобарометру
Na_2O	0.53	0.009	7.6	550	580; 6 кбар
K_2O	9.72	0.103			
	Состав микроклина		содержание альбитовой составляющей, в мол %		
	вес%	мол. к-ва			
CaO	0	0.000	21.3		
Na_2O	1.84	0.030			
K_2O	10.33	0.110			

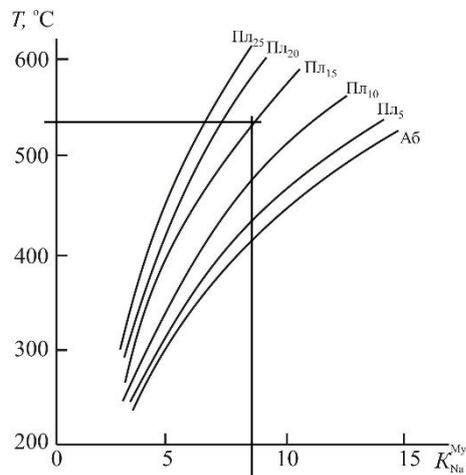


Рис. 30. Диаграмма А.С. Таланцева для мусковит-плагиоклазового геотермометра

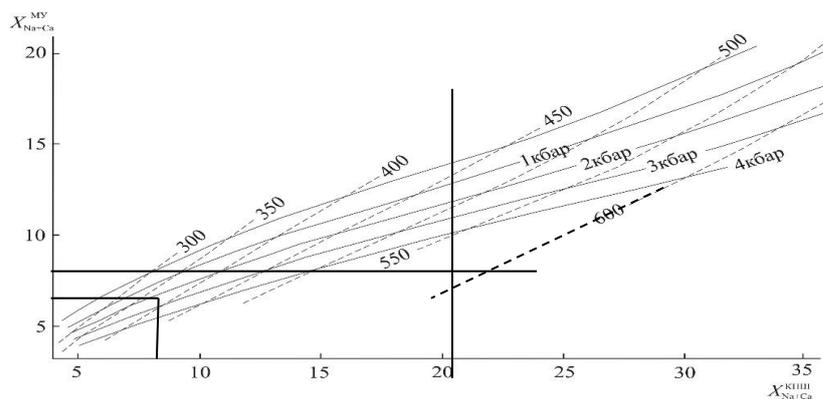


рис. 31. Диаграмма А.С. Таланцева для мусковит-микроклинового геотермометра

Гранат – турмалиновый геотермометр был предложен Н.В. Владыкиным (1983).

Геотермометр основан на зависимости от температуры коэффициента распределения железа между этими минералами.

Расчёт железистости граната и турмалина

Минералы	Содержания компонентов				Fe/(Fe+Mn)
	FeO (молекулярный вес 71)		MnO (молекулярный вес 71)		
	вес. %	атом. к-ва	вес. %	атом. к-ва	
Гранат	18,23	0,253	20,97	0,295	0,46
Турмалин	5,56	0,077	1,88	0,026	0,74
	11,71	0,163	0,9	0,013	0,93

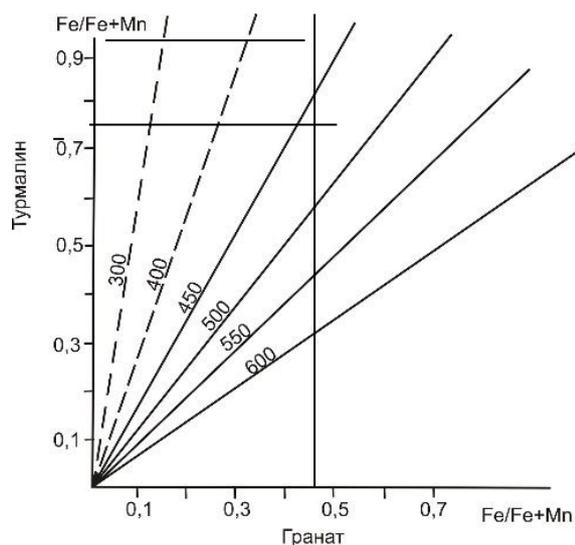


Рис. 32. Диаграмма Н.В.Владыкина

Температура, определенная по гранат – турмалиновому термометру лежит в интервале 440-460 °С , по-видимому соответствует формированию граната, обогащённого спессартиновой составляющей.

Полученные для ранних минеральных агрегатов температуры попадают в интервал, приведённый В. В. Гордиенко (1996): 540-620 °С, для более поздних 400±30 °С (табл. 16).

Таблица 16

Температуры образования редкометалльных пегматитов по данным различных геотермометров

Геотермобарометры	Температура, °С	Давление
<i>для ранних минеральных агрегатов</i>		
<i>Двуполевошпатовый</i>		
по свинцовому термометру	590	около ~6 кбар
Средняя по Барту-Гордиенко	525	-
<i>Мусковит-полевошпатовый</i>		
по А.С. Таланцеву	≥580	~6 кбар
Среднее по различным термометрам	565±20	~6 кбар
<i>Гранат-турмалиновый</i>	460±20	-
<i>для поздних минеральных агрегатов</i>		
по данным В.В. Гордиенко (1996)	400±30	-

5.2. Оценка кислотности-щелочности минералообразующей среды при формировании турмалина.

Автором работы была предпринята попытка оценить физико-химические параметры среды минералообразования: щелочность-кислотность, а также активности ионов железа, магния, натрия, калия, лития, и таких компонентов, как кремнекислота, фосфорная и фтористоводородная кислоты при формировании шерла и эльбаита.

Для расчёта минеральных равновесий использовался метод химической термодинамики, в основе которого лежит зависимость, связывающая константу равновесия химической реакции со свободной энергией этой реакции и подчиняющаяся закону действующих масс, как это показано в разделе 5.1. (Гаррелс, Крайст, 1968; Булах, Кривовичев, 1986; Пономарева, Кривовичев, 2004).

В главах 3 и 4. 2, на основе изучения взаимоотношений между минералами выделены две основные турмалин-содержащие минеральные ассоциации: шерл-биотит-холмквистит-плагиоклаз-микроклин и эльбаит-альбит-сподумен-поллуцит – амблигонит-лепидолит. Для оценки условий их формирования был выполнен анализ минеральных равновесий в системе Na-K-Li-Ca-Mg-Fe-Al-B-H₂O для температур 500 °С и 400 °С с использованием реальных составов минералов в пегматитовой жиле № 2 г. Охмыльк. Кроме того, в рассматриваемых реакциях учитывались возможные формы простых и сложных ионов в водной среде при соответствующей температуре.

Термодинамические константы минералов и компонентов гидротермальных растворов взяты из справочников, а также рассчитаны по известным методикам (Ермолаев, 1966; Наумов и др., 1971; Говоров, 1977; Robie, Hemingway, 1995).

При составлении уравнений реакций были сделаны допущения, обоснованные ранее (Говоров, 1977; Пономарева, Гордиенко, 1991; Пономарева, Кривовичев, 2004). При этом все сильные основания, а также ионы магния участвуют в реакциях в виде простых ионов; железо присутствует в виде иона FeOH^+ , борная кислота – H_3BO_3 , HF – в виде растворённой газовой фазы с фугитивностью, равной 10 бар.

В таблице 17 даны формулы минералов и их условные обозначения, приведенные в реакциях в таблице 18.

Таблица 17

Минералы, участвующие в реакциях, их условные обозначения и

кристаллохимические формулы

Минерал	Сокращённое обозначение	Кристаллохимические формулы минералов
шерл	Tur I	$\text{Na}_{0,6}\text{Fe}_{1,4}\text{Mn}_{0,1}\text{Li}_{0,4}\text{Al}_{7,4}\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_{1,2}\text{O}_2$
эльбаит	Tur II	$\text{Na}_{0,6}\text{Al}_{7,8} 4\text{Li}_{1,2} (\text{BO})_3 (\text{Si}_6\text{O}_{18})\text{O}_{0,2}(\text{OH})_{3,4}\text{F}_{0,4}$
плаггиоклаз	Pl15	$0,85\text{NaAlSi}_3\text{O}_8-0,15\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
биотит	Bt	$\text{KLi}_{0,2}\text{Mg}_{0,6}\text{Fe}_{1,5}\text{Al}_{1,8}\text{Si}_{2,8}\text{O}_{10}(\text{OH})_{1,8}\text{F}_{0,2}$
холмквистит	Holm	$\text{Li}_{1,8}\text{Mg}_2\text{Al}_{2,2}\text{Fe}_{1,2}\text{Si}_{7,8}\text{O}_{22}\text{F}_{0,2}(\text{OH})_{1,8}$
микроклин	Mic	KAlSi_3O_8
альбит	Ab	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
лепидолит	Lep	$\text{KLi}_{1,45}\text{Al}_{1,85}\text{Si}_{3,5}\text{O}_{10}(\text{OH})_{0,7}\text{F}_{1,3}$
сподумен	Sp	$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$
поллуцит	Poll	$\text{Cs}_{0,65}\text{Rb}_{0,078}\text{Na}_{0,185} \{ \text{Al Si}_2\text{O}_{5,863} \} (\text{OH})_{0,187} \cdot 0,19\text{H}$
амблигонит	Ambl	$\text{LiAl}(\text{PO}_4)(\text{OH})$
Примечание: в дальнейшем минерал ряда аннит-сидерофиллит условно будем называть биотит, минерал ряда полилитионит-трилитионит – лепидолит.		

Реакции и их уравнения

Минералы	Уравнения реакций
TurI-Bt1	$3,7\text{Bt}+0,54\text{Na}^++0,09\text{Mn}^{(2+)}+2,7\text{H}_3\text{BO}_3+12,09\text{H}^{(+)}=0,9\text{TurI}+3,7\text{K}^{(+)}+4,96\text{H}_4\text{SiO}_4+2,22\text{Mg}^{(2+)}+4,29\text{FeOH}^{(+)}+0,74\text{HF}+0,38\text{Li}^{(+)}+0,45\text{H}_2\text{O}$
TurI-Holm	$1,1\text{TurI}+22,26\text{H}_4\text{SiO}_4+6,22\text{Li}+0,74\text{HF}+2,9\text{FeOH}^{(+)}+7,4\text{Mg}^{(2+)}=3,7\text{Holm}+0,66\text{Na}+3,3\text{H}_3\text{BO}_3+0,11\text{Mn}+27,2\text{H}_2\text{O}+23,04\text{H}^{(+)}$
Pl15-TurI	$1,15\text{TurI}+1,11\text{Ca}+5,6\text{Na}^++14,19\text{H}_4\text{SiO}_4=7,4\text{Pl15}+0,46\text{Li}^++0,115\text{Mn}^{2+}+1,61\text{FeOH}^++3,45\text{H}_3\text{BO}_3+20,32\text{H}_2\text{O}+5,52\text{H}^+$
TurI-Mic	$\text{TurI}+7,4\text{K}^++16,2\text{H}_4\text{SiO}_4=7,4\text{Mic}+0,6\text{Na}^++0,4\text{Li}^++0,1\text{Mn}^{2+}+1,4\text{FeOH}^++3\text{H}_3\text{BO}_3+25,4\text{H}_2\text{O}+4,8\text{H}^+$
Mic-Holm	$2,2\text{Mic}+0,2\text{H}_2\text{O}+1,8\text{Li}+0,2\text{HF}+1,2\text{FeOH}^{(+)}+2\text{Mg}^{(2+)}+1,2\text{H}_4\text{SiO}_4=\text{Holm}+2,2\text{K}^{(+)}+4,8\text{H}^{(+)}$
Pl15-Holm	$1,91\text{Pl15}+1,8\text{Li}+0,2\text{HF}+1,2\text{FeOH}^{(+)}+2\text{Mg}^{(2+)}+2,34\text{H}_4\text{SiO}_4=\text{Holm}+0,29\text{Ca}^{(2+)}+1,63\text{Na}^{(+)}+4,8\text{H}^{(+)}+2,095652\text{H}_2\text{O}$
Mic-Pl15	$0,85\text{Pl15}+1,15\text{K}^++0,6\text{H}_4\text{SiO}_4=1,15\text{Mic}+0,85\text{Na}^++1,2\text{H}_2\text{O}+0,15\text{Ca}^{(2+)}$
Mic-Bt	$1,8\text{Mic}+0,6\text{Mg}^{2+}+0,2\text{Li}^++0,2\text{HF}+6,3\text{H}_2\text{O}+1,5\text{FeOH}=\text{Bt}+2,6\text{H}_4\text{SiO}_4+2,1\text{H}^{(+)}+0,8\text{K}^{(+)}$
Pl15-Bt	$1,8\text{Pl15}+0,69\text{Mg}^{2+}+0,23\text{Li}^++1,15\text{K}^{(+)}+0,23\text{HF}+5,085\text{H}_2\text{O}+1,725\text{FeOH}=1,15\text{Bt}+1,53\text{Na}^{(+)}+1,91\text{H}_4\text{SiO}_4+2,415\text{H}^{(+)}+0,27\text{Ca}^{(2+)}$
TurII - Poll	$\text{TurII}+0,6084\text{Rb}^++0,843\text{Na}^++9,6\text{H}_4\text{SiO}_4+5,07\text{Cs}^+=7,8\text{Poll}+1,2\text{Li}^++0,4\text{HF}+3\text{H}_3\text{BO}_3+11,328\text{H}_2\text{O}+5,3214\text{H}^+$
TurII - Ab	$\text{TurII}+7,2\text{Na}^++17,4\text{H}_4\text{SiO}_4=7,8\text{Ab}+1,2\text{Li}^++3\text{H}_3\text{BO}_3+28,8\text{H}_2\text{O}+0,4\text{HF}+6\text{H}^+$
TurII - Ambl	$\text{TurII}+6,6\text{Li}^++3,5\text{HF}+7,8\text{H}_3\text{PO}_4^++6,3\text{H}_2\text{O}=7,8\text{Ambl}+0,6\text{Na}^++6\text{H}_4\text{SiO}_4+3\text{H}_3\text{BO}_3^++6\text{H}^+$
TurII- Lep	$1,85\text{TurII}+9,09\text{Li}^++7,8\text{K}^++9,4\text{HF}+16,2\text{H}_4\text{SiO}_4^+=7,8\text{Lep}+1,11\text{Na}^++5,55\text{H}_3\text{BO}_3+21,3\text{H}_2\text{O}+15,78\text{H}^+$
Sp - Lep	$1,85\text{Sp}+\text{K}^++1,3\text{HF}+0,4\text{H}_2\text{O}=\text{Lep}+0,4\text{Li}^++0,2\text{H}_4\text{SiO}_4+0,6\text{H}^+$
Lep- Ambl	$\text{Lep}+0,4\text{Li}^++1,85\text{H}_3\text{PO}_4+0,6\text{H}^+=1,85\text{Ambl}+\text{K}^++0,375\text{HF}$

Продолжение таблицы 18

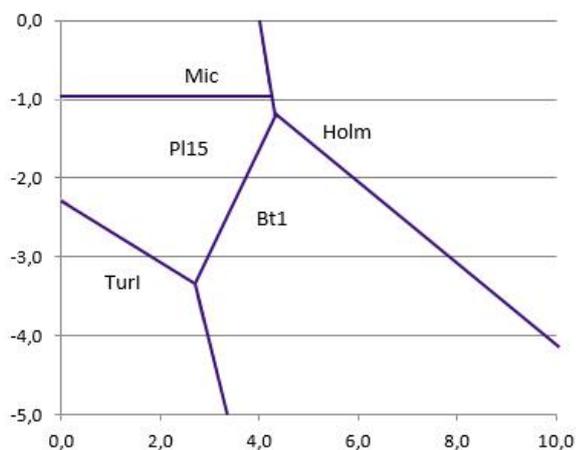
Lep- Ambl	$\text{Lep}+0,4\text{Li}^++1,85\text{H}_2\text{PO}_4^-+4,225\text{H}_2\text{O}+2,45\text{H}^+=1,85\text{Ambl}+\text{K}^++0,375\text{HF}+3,5\text{H}_4\text{SiO}_4$
Lep - Ab	$\text{Lep}+1,85\text{Na}^++2,05\text{H}_4\text{SiO}_4+0,6\text{H}^+=1,85\text{Ab}+1,45\text{Li}^++\text{K}^++1,3\text{HF}+4,1\text{H}_2\text{O}$
Sp- Poll	$\text{Sp}+0,078\text{Rb}^++0,185\text{Na}^++0,24\text{H}_2\text{O}+0,087\text{H}^++0,65\text{Cs}^+=\text{Poll}+\text{Li}^+$
Sp -Ambl	$\text{Sp}+0,5\text{HF}+\text{H}_2\text{PO}_4^-+2,5\text{H}_2\text{O}+\text{H}^+=\text{Ambl}+2\text{H}_4\text{SiO}_4$
Sp -Ambl	$\text{Sp}+0,5\text{HF}+\text{H}_3\text{PO}_4+2,5\text{H}_2\text{O}=\text{Ambl}+2\text{H}_4\text{SiO}_4$
Poll - Ab	$\text{Poll}+0,815\text{Na}+\text{H}_4\text{SiO}_4=\text{Ab}+0,078\text{Rb}^++2,24\text{H}_2\text{O}+0,087\text{H}^++0,65\text{Cs}^+$
Poll- Lep	$1,85\text{Poll}+1,3\text{HF}+\text{K}^++1,45\text{Li}^+=\text{Lep}+0,1443\text{Rb}^++0,34225\text{Na}^++0,2\text{H}_4\text{SiO}_4+0,044\text{H}_2\text{O}+0,76095\text{H}^++1,2025\text{Cs}^+$
Poll- Ambl	$\text{Poll}+\text{Li}^++0,5\text{HF}+\text{H}_2\text{PO}_4^-+2,26\text{H}_2\text{O}+0,913\text{H}^+=\text{Ambl}+0,078\text{Rb}^++0,185\text{Na}^++2\text{H}_4\text{SiO}_4+0,65\text{Cs}^+$
Poll- Ambl	$\text{Poll}+\text{Li}^++0,5\text{HF}+\text{H}_3\text{PO}_4+2,26\text{H}_2\text{O}=\text{Ambl}+0,078\text{Rb}^++0,185\text{Na}^++2\text{H}_4\text{SiO}_4+0,087\text{H}^++0,65\text{Cs}^+$
Ab- Ambl	$\text{Ambl}+\text{Na}^++3\text{H}_4\text{SiO}_4=\text{Ab}+\text{Li}^++0,5\text{HF}+\text{H}_2\text{PO}_4^-+4,5\text{H}_2\text{O}+\text{H}^+$
Ab- Ambl	$\text{Ambl}+\text{Na}^++3\text{H}_4\text{SiO}_4=\text{Ab}+\text{Li}^++0,5\text{HF}+\text{H}_3\text{PO}_4+4,5\text{H}_2\text{O}$

Для выяснения условий существования шерла были рассчитаны равновесия его с биотитом, холмквиститом, микроклином и плагиоклазом (табл. 18) при различных активностях ионов натрия и калия (в интервале $10^{-1.5}$ - 10^{-3}) для температуры 500 °С.

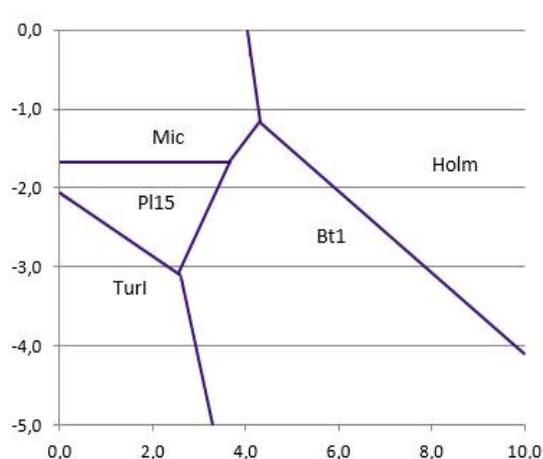
На рис. 33 приведена диаграмма, построенная в координатах $\lg a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$ - pH при активностях ионов: $\lg a_{\text{FeOH}^+} = -3$, $\lg a_{\text{Li}^+} = -2$, $\lg a_{\text{Na}^+} = -2$, $\lg a_{\text{K}^+} = -2$.

На рис. 33 приведена диаграмма, построенная в координатах $\lg a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$ - pH при активностях ионов: $\lg a_{\text{FeOH}^+} = -3$, $\lg a_{\text{Li}^+} = -2$, $\lg a_{\text{Na}^+} = -2$, $\lg a_{\text{K}^+} = -2$.

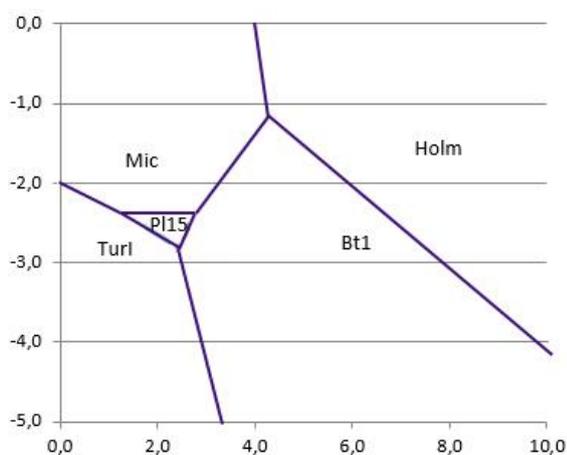
Как видно на рис. 33 *а*, *б* и *в*, равновесное существование холмквистита и биотита возможно в щелочной среде, при этом холмквистит с увеличением активности кремнекислоты и pH становится более устойчивым. Равновесие микроклин - холмквистит практически не зависит от активности кремнекислоты и линия их равновесия практически параллельна оси ординат - $\lg a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$. Микроклин по сравнению с плагиоклазом устойчив при более высоких значениях активности кремнекислоты. Плагиоклаз с уменьшением активности кремнекислоты становится не устойчивым, причём с увеличением pH сменяется биотитом, а с уменьшением – турмалином. Поле существования турмалина лежит в области кислых сред, при pH ниже 4. Тройное равновесие турмалин-биотит-плагиоклаз возможно при pH ~3 и низкой активности кремнекислоты $a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} \sim 10^{-2.7}$. Тройная точка микроклин–биотит–холмквистит отвечает следующим параметрам среды минералообразования: при $a_{\text{Na}^+} \leq 10^{-2}$, pH ~5 и высокой активности кремнекислоты $a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} \sim 10^{-1.2}$. Сравнивая диаграммы, приведенные на рис. 33 *а*, *б* и *в*, можно отметить, что изменение активности натрия при довольно высокой активности калия ($a_{\text{K}^+} = 10^{-1.3}$) существенно влияет на размер и положение полей устойчивости плагиоклаза и микроклина. При уменьшении активности натрия от $10^{-1.5}$ (рис. 33 *а*) до $10^{-2.5}$ (рис. 33, *в*) поле устойчивости плагиоклаза резко уменьшается, практически до полного исчезновения. Поле устойчивости микроклина при этом значительно увеличивается, но при существенном уменьшении активности калия до $a_{\text{K}^+} = 10^{-3}$ оно полностью исчезает (рис. 5, *з*).



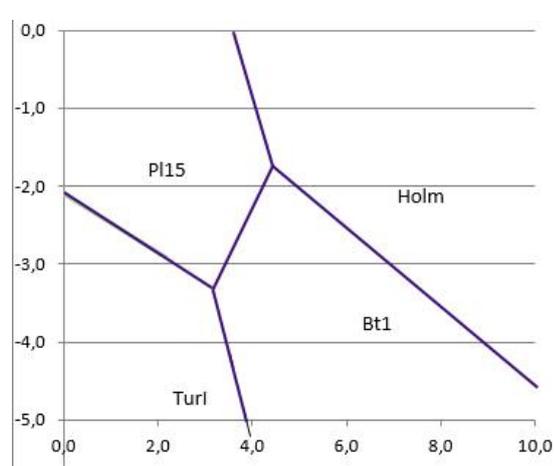
a)



б)



в)

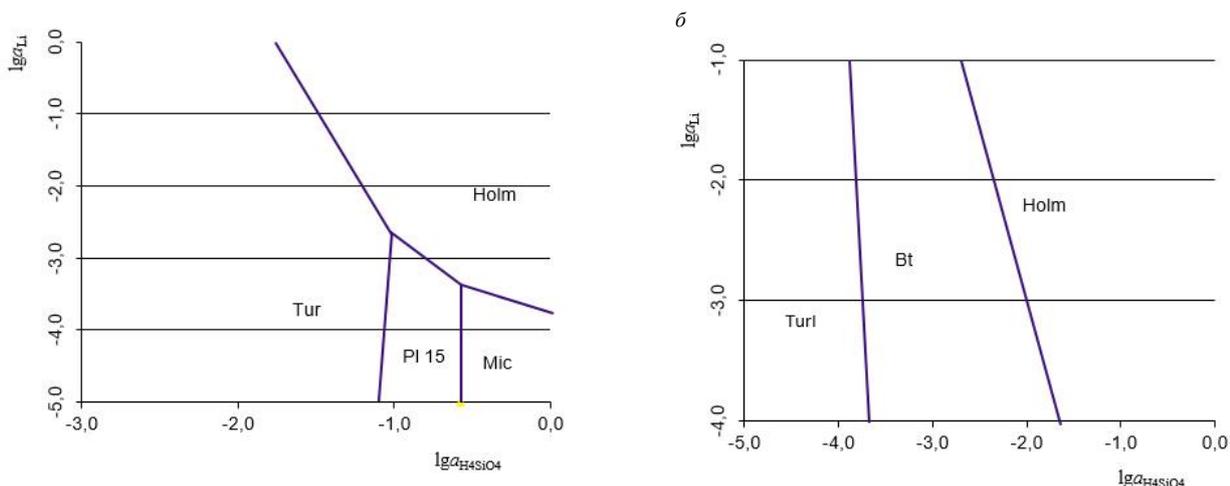


г)

Рис. 33. Влияние изменения активности натрия на соотношение полей устойчивости холмквистита, биотита, микроклина, плагиоклаза и турмалина – шерла.

а) - $a_{Na^+} = 10^{-1.5}$, б) - $a_{Na^+} = 10^{-2}$, в) - $a_{Na^+} = 10^{-2.5}$ и $a_{K^+} = 10^{-1.3}$; г) - $a_{Na^+} = 10^{-2}$, $a_{K^+} = 10^{-3}$ n_1 активности компонентов: $a_{Li^+} = 10^{-2}$, $a_{FeOH^+} = 10^{-3}$, $a_{Ca^{2+}, Mg^{2+}} = 10^{-4}$, $a_{Mn^{2+}} = 10^{-6}$, $a_{H_3BO_3} = 10^{-3}$ $f_{HF} = 10$ бар. Условные обозначения минералов в табл 12

На рис. 34, а и б в координатах $lg a_{H_4SiO_4} - lg a_{Li^+}$ показано изменение соотношения полей устойчивости турмалина, плагиоклаза, микроклина, биотита и холмквистита при разных значениях рН и разной активности калия. Так, при рН=5, $a_{K^+} = 10^{-2}$ и $a_{Na^+} = 10^{-2}$ на диаграмме (рис. 34, а) присутствуют поля микроклина, плагиоклаза, турмалина и холмквистита. При этом микроклин и плагиоклаз существуют при повышенных значениях активности кремнекислоты и низкой активности лития. Турмалин занимает обширную область как по активности кремнекислоты, так и по активности лития: $a_{H_4SiO_4} \leq 10^{-1}$ и $a_{Li^+} \geq 10^{-5}$.



а

Рис. 34. Влияние изменения активности лития, кремнекислоты и рН на соотношение полей устойчивости холмквистита, биотита, микроклина, плагиоклаза и турмалина – шерла.

а) $pH = 5$, $a_{K^+} = 10^{-2}$; б) $pH = 6,5$, $a_{K^+} = 10^{-3}$ при активности натрия - $a_{Na^+} = 10^{-2}$, активности остальных компонентов приведены на рис. 33. Условные обозначения минералов в табл 17

Равновесие турмалина и холмквистита возможно при активности лития более 10^{-1} .

При $pH = 6,5$, $a_{K^+} = 10^{-2}$ и $a_{Na^+} = 10^{-2}$ (рис. 34, б) существуют только холмквистит, биотит и турмалин, положение полей которых определяется только величиной активности кремнекислоты. При таких условиях равновесное существование холмквистита и турмалина не возможно.

Таким образом, оптимальные условия для существования шерла с плагиоклазом и холмквиститом: $pH = 5$, $a_{Na^+} = 10^{-2}$, $a_{K^+} = 10^{-2}$, $a_{Li^+} = 10^{-2}$, $a_{FeOH^+} = 10^{-3}$, $a_{Ca^{2+}, Mg^{2+}} = 10^{-4}$, $a_{Mn^{2+}} = 10^{-6}$, $a_{H_3BO_3} = 10^{-3}$, $f_{HF} = 10$ бар при $500\text{ }^\circ\text{C}$.

На более позднем этапе становления пегматитовой жилы формируется редкометальная минерализация, которая проявляется в виде ассоциации альбита, эльбаита с литий- и цезийсодержащими минералами (Соседко, 1851; Гордиенко, 1996).

Оценим условия существования ассоциации альбит – эльбаит – сподумен – поллуцит – лепидолит – амблигонит для $T = 400\text{ }^\circ\text{C}$.

На рис 35 приведена диаграмма, построенная в координатах $lg a_{H_4SiO_4}$ - pH , где показано соотношение полей устойчивости эльбаита, альбита поллуцита, лепидолита и амблигонита.

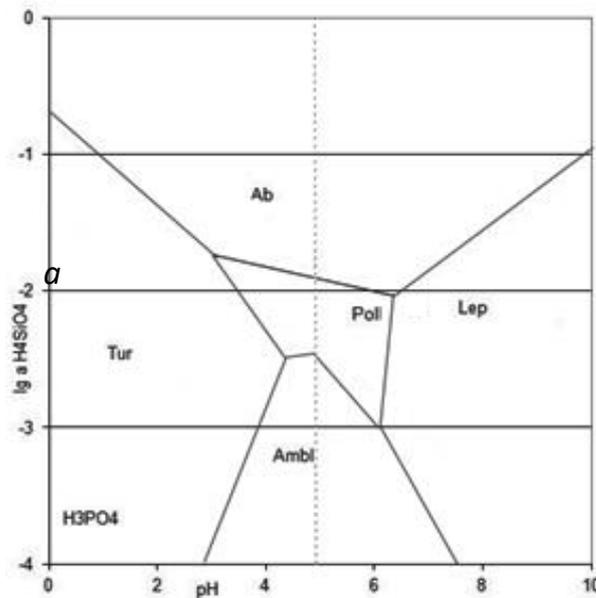


Рис. 35. Соотношение полей устойчивости альбита, эльбаита, поллуцита, лепидолита и амблигонита

При $a_{K^+} = 10^{-1}$, $a_{Na^+} = 10^{-1}$, $a_{Li^+} = 10^{-2}$, $a_{H_4SiO_4} = 10^{-4}$, $a_{H_3VO_3} = 10^{-3}$, $f_{HF} = 10$ бар. Условные обозначения минералов в табл 12.

В области повышенных значений активности кремнекислоты ($a_{H_4SiO_4} > 10^{-2}$) и в интервале по pH от 3 до 7 при $a_{Li^+} = 10^{-2}$ устойчив альбит. С уменьшением значений pH альбит сменяется турмалином II - эльбаитом, устойчивым в широких пределах активности кремнекислоты.

С увеличением значений pH альбит сменяется лепидолитом, который устойчив при $a_{H_4SiO_4} < 10^{-2}$. В центральной части диаграммы при $pH = 3,5-6,5$ и $10^{-3} < a_{H_4SiO_4} < 10^{-2}$ лежит поле устойчивости поллуцита, которое при снижении активности кремнекислоты сменяется областью существования амблигонита.

Рассмотрим, как влияют вариации активности лития при $a_{H_4SiO_4} = 10^{-2}$ на соотношение полей устойчивости минералов. На рис. 36 приведена диаграмма, построенная в координатах $lg a_{Li} - pH$. Как и на предыдущей диаграмме (рис. 35), поле устойчивости турмалина существует в области низких значений pH и в широком интервале значений a_{Li} . Поле устойчивости лепидолита существует в области низких значений pH и также в широком интервале значений a_{Li} . В области повышенных значений активности лития ($a_{Li^+} > 10^{-2}$) и в интервале по pH от 3 до ~ 5 устойчив амблигонит, поле которого ограничено линией равновесия со сподуменом, проходящей по $pH = 4,9$. Поле сподумена сменяется лепидолитом при увеличении щелочности среды и незначительном снижении активности лития.

В нижней части диаграммы находится широкая область устойчивости поллуцита, который при $pH < 4$ сменяется эльбаитом, а с увеличением pH – лепидолитом.

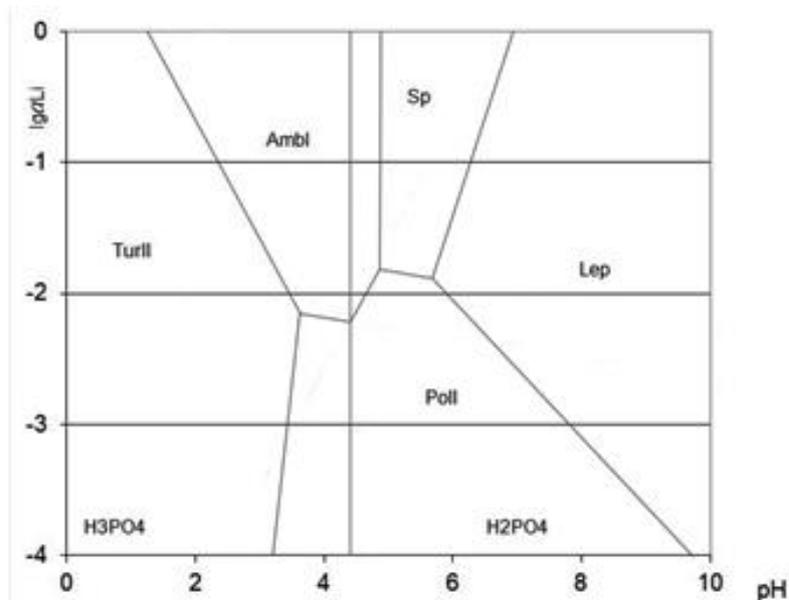


Рис. 36. Соотношение полей устойчивости альбита, эльбаита, поллуцита лепидолита и амблигонита

При $a_{K^+} = 10^{-1}$, $a_{Na^+} = 10^{-1}$, $a_{H_4SiO_4} = 10^{-2}$, $a_{H_4PO_4} = 10^{-4}$, $a_{H_3BO_3} = 10^{-3}$, $f_{HF} = 1$ бар. Условные обозначения минералов в табл. 12.

Сравнивая диаграммы на рис. 35 и 36, можно предположить, что уменьшение поля устойчивости поллуцита, обусловит существование равновесной ассоциации эльбаита с лепидолитом.

На рис. 37 приведены диаграммы, построенные в координатах $lg a_{Na^+}$ - pH при различных активностях цезия и позволяющие проследить влияние изменения его активности на соотношения полей устойчивости минералов.

Так, на рис. 37 показано положение полей устойчивости эльбаита, поллуцита, альбита и микроклина при активности цезия, равной $10^{-4.5}$ и активности калия - 10^{-2} . Турмалин существует при низких значениях pH. При повышении pH в области высокой активности Для существования альбита необходимы повышенные значения как активности pH, так и активности натрия. А существование лепидолита характеризуется высокими значениями активности pH и низкими значениями активности натрия.

Поле устойчивости поллуцита довольно большое: оно занимает область по pH от 4 до 7 и по a_{Na^+} от $10^{-3.7}$ до 10^{-1} . При уменьшении активности цезия от $10^{-4.5}$ (рис. 37, а) до $10^{-4.8}$ (рис. 37, б) поле устойчивости поллуцита резко уменьшается. При этом поля устойчивости микроклина и альбита значительно увеличиваются. Поле устойчивости турмалина также несколько расширяется в сторону увеличения pH. При $a_{Cs^+} = 10^{-5.0}$ и при тех же активностях остальных

компонентов (рис. 37, в) поле поллуцита становится ещё меньше, практически исчезает, а поля микроклина, альбита и турмалина соответственно увеличиваются.

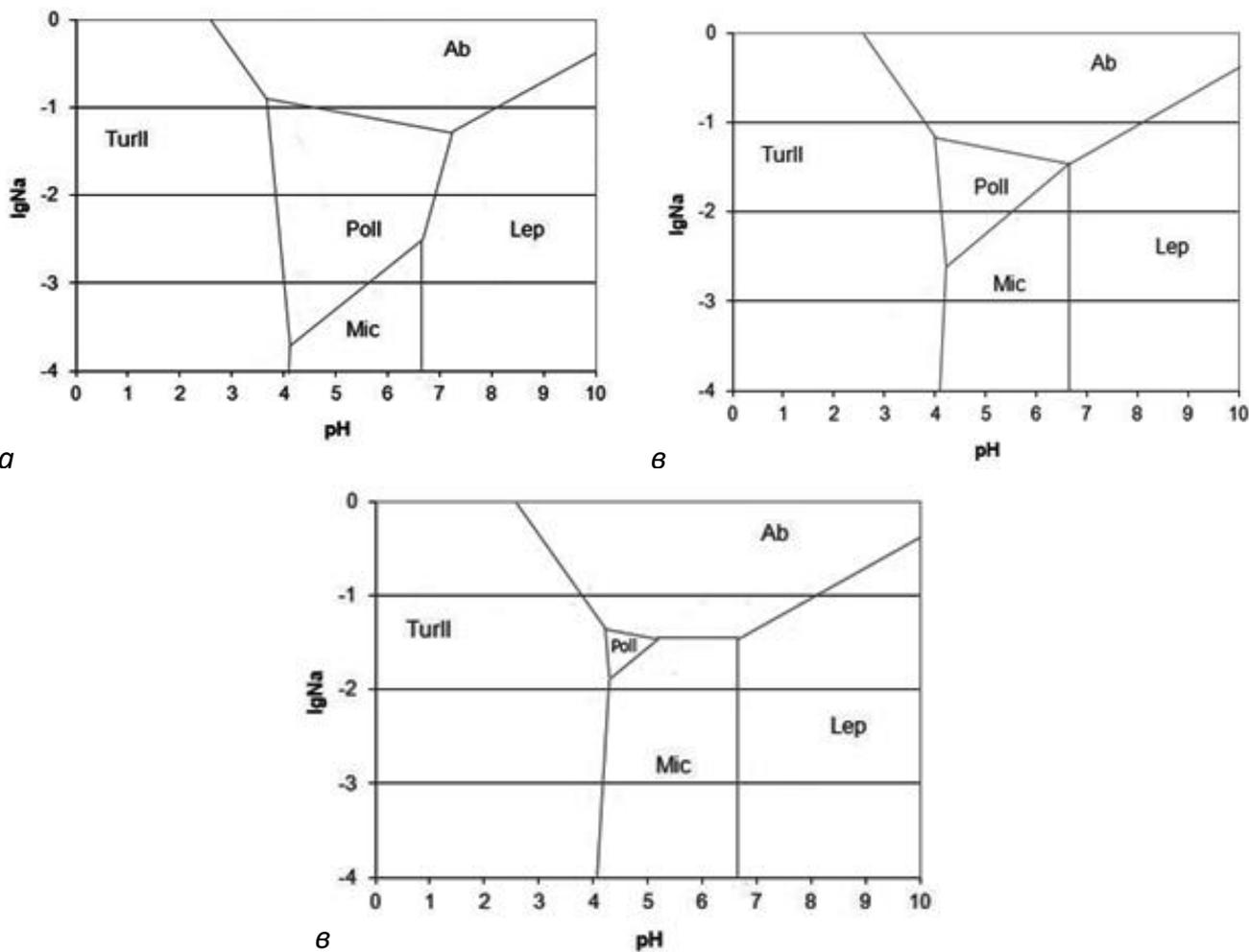


Рис. 37. Влияние изменения активности цезия на соотношение полей устойчивости эльбаита, поллуцита, микроклина, альбита и лепидолита

а) - $a_{Cs^+} = 10^{-4,5}$, б) - $a_{Cs^+} = 10^{-4,8}$ и в) - $a_{Cs^+} = 10^{-5}$; активности остальных компонентов как на рис. 36

Таким образом, оптимальными условиями для существования ассоциации турмалина, альбита, лепидолита, микроклина и поллуцита являются такие: $pH \sim 4,5$, $a_{Li^+} \leq 10^{-2}$, $a_{Cs^+} < 10^{-5}$ и $a_{H_4SiO_4} \leq 10^{-2}$, $a_{H_2PO_4} = 10^{-4}$, $a_{H_3VO_3} = 10^{-3}$, $f_{HF} = 10$ бар при $400 \text{ }^\circ\text{C}$.

Заклучение

Представленная работа посвящена изучению турмалина из редкометальных пегматитов района Колмозеро-Воронья, поскольку до настоящего времени имелась только минералогическое описание минерала в работе А.Ф. Соседко и информация об олените в статье П.Б. Соколова. Более подробное изучение турмалина этого района не предпринималась, несмотря на многочисленные минералого-геохимические исследования, проводимые здесь.

В процессе работы, выполненной автором, впервые детально был изучен турмалин из жилы №2 г. Охмыльк месторождения Воронья тундра:

- изучен химический состав шерла и эльбаита, представленного в виде кристаллов, и эльбаита светло-розового, образующего совместно с кварцем оторочки вокруг кристаллов шерла;

- рассчитаны кристаллохимические формулы и выполнен пересчёт на минеральный состав

- доказано, что розовый эльбаит из кварц-турмалинового агрегата не является оленитом, как было предположено первоначально, а представляет собой более позднюю генерацию эльбаита;

- получены параметры элементарной ячейки шерла и эльбаита;

- изучены включения в шерле и эльбаите.

Изучение включений в турмалине показало, что в шерле они не отличаются разнообразием: они представлены биотитом и магнетитом.

Включения в эльбаите многочисленны и разнообразны: это касситерит, поллуцит, апатит, танталит, имеющий очень неоднородный состав

Автором оценены P-T условия формирования турмалина в различных ассоциациях по различным геотермобарометрам. При этом температура для ранней ассоциации, содержащей шерл, составляет 565 ± 20 , давление ~ 6 кбар. Для поздней эльбаитовой ассоциации температура оценена в 400 °C

На основе расчётных методов химической термодинамики оценены активности ионов в минералообразующей среде, формирующей ассоциацию, содержащую шерл. Оптимальными условиями для существования турмалина являются: для шерла в ассоциации с плагиоклазом и холмквиститом - $pH = 5$, $a_{Na^+} = 10^{-2}$, $a_{K^+} = 10^{-2}$, $a_{Li^+} < 10^{-2}$, $a_{FeOH^+} = 10^{-3}$, $a_{Ca^{2+}, Mg^{2+}} = 10^{-4}$, $a_{Mn^{2+}} = 10^{-6}$, $a_{H_3VO_3} = 10^{-3}$, $f_{HF} = 10$ бар при 500 °C; для эльбаита в ассоциации с альбитом, лепидолитом, микроклином, сподуменом, поллуцитом и амблигонитом: $pH \sim 4,5$, $a_{Li^+} \leq 10^{-2}$, $a_{Cs^+} < 10^{-5}$, $a_{K^+} = 10^{-1}$ и $a_{H_4SiO_4} \leq 10^{-2}$, $a_{H_4PO_4} = 10^{-4}$, $a_{H_3VO_3} = 10^{-3}$, $f_{HF} = 10$ бар при 400 °C.

Литература

- Булах А.Г.* Руководство и таблицы для расчёта формул минералов. М., Недра. 1967. 132 с.
- Булах А.Г., Кривовичев В.Г.* Расчет минеральных равновесий. СПб: Издательство С.-Петербургского университета, 1985. 183 с.
- Быховский Л.З., Архипова Н.А.* (2016) Редкометалльное сырьё России: перспективы освоения и развития минерально-сырьевой базы// Разведка и охрана недр, 2016. С. 26-36.
- Владыкин Н. В.* Минералого-геохимические особенности редкометалльных гранитоидов Монголии. Новосибирск. 1983. 200 с.
- Волошин А.В., Гордиенко В.В., Гельман Е.М., Зорина М.Л., Елина Л.А., Кульчицкая Е.А., Меньшиков Ю.П., Полежаева Л.И., Рыжова Р.И., Соколов П.Б., Уточкина Г.И.* Холтит - (первая находка в СССР) и его взаимоотношения с другими минералами тантала в редкометалльных пегматитах// Зап. Всесоюз минер общ-ва. 1977. Вып.3. С.337-347
- Гавриленко Б.В., Никитин И.В., Зозуля Д.Р., Кудряшов Н.М., Петровский М.Н., Корсаков О.П., Галкин Н.Н.* Геология, тектоника, возраст и металлогения архейской шовной зоны Колмозеро-Воронья, Кольский регион. Вестник МГТУ, 2002. Т. 5 №1. С.43-60.
- Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л.* Растворы, минералы, равновесия/пер. с англ. И.В. Витовской; под ред. И.Д. Рябчикова и В.В. Щербины. М.: изд-во Мир, 1968. 368 с.
- Говоров И.Н.* Термодинамика ионно-минеральных равновесий и минералогия гидротермальных месторождений. М.: Наука, 1977. 239 с.
- Гордиенко В. В.* Минералогия, геохимия и генезис сподуменовых пегматитов. Л., 1970. 240 с.
- Гордиенко В. В.* Гранитные пегматиты. СПб., 1996. 272 с.
- Гранитные пегматиты.* Т. 2. Редкометалльные пегматиты/ Под редакцией Б.М. Шмакина. Новосибирск: Наука, 1997. 282 с.
- Ермолаев М.М.* Вычисление значений свободных энергий некоторых гипергенных минералов на основе предположения о стационарности химических потенциалов и концентраций главных элементов в водах Мирового Океана//Миграция химических элементов при процессах выветривания (по экспериментальным данным). М.: Наука, 1966 С.13-65.
- Мельянцов Н.О., Пономарева Н.И., Гордиенко В.В., Бочаров В.Н., Власенко Н.С., Шиловских В.В., Янсон С.Ю.* Турмалин из редкометалльных пегматитов Колмозеро-Воронья (Кольский п-ов, Россия)// Материалы конференции «Минералогические музеи 2019. Минералогия вчера, сегодня, завтра» СПб, 2019. С 135-136.

Морозова Л.Н. Колмозерское литиевое месторождение редкометалльных пегматитов: новые данные по редкоэлементному составу (Кольский полуостров)//Литосфера, 2018. 18(1), С. 82-98

Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 1971. 210 с.

Перчук Л. Л. Равновесия породообразующих минералов. М., 1970. 392 с.

Полканов А. А., Герлинг Э. К. Геохронология и геологическая эволюция Балтийского щита и его складчатого обрамления. Тр. ЛАГЕД, вып. 12, 1961.

Рябчиков И. Д. Усовершенствование полевошпатового геологического термометра Барта/ Минералогическая термометрия и барометрия. М., 1965.

Соколов П. Б., Горская М. Г., Гордиенко В. В., Петрова М.Г., Крецер Ю.Л., Франк-Каменецкий В.А. Оленит $\text{Na}_{1-x}\text{Al}_3\text{Al}_6\text{B}_3\text{Si}_6\text{O}_{27}(\text{O},\text{OH})_4$ – новый высокоглиноземистый минерал из группы турмалинов// Зап. Всесоюз минер общ-ва, 1986, вып. 1. С. 119-123.

Солодов Н. А. Внутреннее строение и геохимия редкометалльных гранитных пегматитов. М., 1962.

Соседко А. Ф. Материалы по минералогии и геохимии гранитных пегматитов. М., 1961. 154 с.

Пеков И.В., Кононкова Н.Н. Рубидиевая минерализация в редкометалльных гранитных пегматитах Вороньих тундр (Кольский полуостров, Россия)//Геохимия. 2010. № 7. С. 741-760

Пономарева Н.И., Гордиенко В.В. Физико-химические условия образования лепидолита. // Записки Всес. Минер. Общ-ва. 1991. Ч. 120, Вып. 5. с.31-39.

Пономарева Н.И., Кривовичев В.Г. Минеральные равновесия в гранитных пегматитах на постмагматическом этапе. СПб.:СПбГУ, 2004.142.

Robie R. A., Hemingway B. S. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and Bar (10^5 Pascals) Pressure and at Higher Temperatures. – In: Geol. Surv. Bull., Washington, 1995.