

Т. Б. ЗДОРИК, Л. Г. ФЕЛЬДМАН

ОБ УСЛОВИЯХ ВОЗНИКНОВЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО β-ФЕРГУСОНИТА В РЕДКОМЕТАЛЬНЫХ ГРАНИТАХ И КАРБОНАТИТАХ

Одной из интересных задач в области генетической минералогии представляется выяснение условий возникновения в природе кристаллических разновидностей тех минералов (преимущественно редкоземельных силикатов и танталониобатов), которые обычно находятся в метамиктном состоянии и при лабораторных исследованиях претерпевают рекристаллизацию с восстановлением структуры лишь в результате высокотемпературного прокаливания.

Авторами предпринята попытка рассмотреть этот вопрос на частном примере кристаллического β-фергусонита из двух разных типов месторождений, где он, однако, появляется в сходной обстановке.

Кристаллическая в естественном состоянии (нематамиктная) моноклиновая модификация фергусонита — β-фергусонит — встречается в природе весьма редко. Из трех достоверных находок этого минерала он описан в первом случае как акцессорный минерал лейкократовых гранитов (Средняя Азия) (Горжевская и др., 1964), во втором — в качестве редкого минерала карбонатитов (Восточная Сибирь) (Здорик, Финягина, 1966). Наконец, в третьем случае, β-фергусонит встречен в небольших количествах в одном из массивов редкометальных гранитов (Северный Тянь-Шань) (Фельдман и др., 1970).

С учетом хорошо известного (установленного экспериментально при термо- и рентгенографических исследованиях природных фергусонитов) факта фазового перехода тетрагонального β-фергусонита при нагревании в моноклиновую модификацию¹ С. А. Горжевская и соавторы (1961), впервые встретив кристаллический β-фергусонит в протолочках лейкократовых гранитов, описали его как высокотемпературный, собственно магматический акцессорный минерал этих гранитов. До сих пор в литературе бытует мнение о том, что β-фергусонит является одним из наиболее высокотемпературных танталониобатов и образуется путем кристаллизации из магматического расплава в качестве акцессорного минерала гранитов (Горжевская и др., 1974).

Между тем условия нахождения кристаллического β-фергусонита в гранитах Средней Азии, к сожалению, детально не охарактеризованы, поэтому об условиях его возникновения в природе можно судить лишь на основании наблюдений, относящихся к редкометальным гранитам и карбонатитам. Замечательно, что в обоих случаях, несмотря на очевидные резкие петрографические и петрохимические различия редкометальных гранитов и карбонатитов, обстановка появления кристаллического β-фергусонита обнаруживает явные черты сходства. Нет необходимости

¹ А. И. Комков (1957, 1959) нашел, что моноклинизация элементарной ячейки фергусонита происходит не при нагревании, а в процессе охлаждения после высокотемпературного прокаливания минерала. По другим данным (Stubican, 1964), переход моноклиновой модификации структурного типа фергусонита в тетрагональную обратим, т. е. моноклиновая фаза при нагревании переходит в тетрагональную

давать подробную характеристику самого минерала, поскольку она приведена в специальных публикациях авторов, упомянутых выше. Стоит лишь отметить, что в обоих случаях речь идет о минералах очень близкого состава. Это можно утверждать, поскольку линейные параметры их элементарных ячеек, как известно, весьма точно отражающие состав редкоземельных элементов в фергусонитах (Комков, 1959; Keller, 1962; Stubičan, 1964; Steuhl, 1965; Макарович и др., 1965; Горжевская и др., 1974), практически совпадают (табл. 1)¹. Несколько заметнее различается угол моноклинности β , величина которого зависит в основном от соотношения между ниобием, танталом и, по-видимому, титаном в составе фергусонита; можно думать, что минерал из карбонатитов отличается несколько более высокой титанистостью (по сравнению с 1,76% TiO_2 в минерале из редкометалльных гранитов).

В рамках настоящей работы представляется, однако, более важным рассмотреть, при каких условиях (в какой парагенетической ассоциации, на какой стадии процесса минералообразования, в виде каких выделений

Параметры элементарной ячейки кристаллических β -фергусонитов *

Тип месторождений, район	a	b	c	β	Источник
Редкометалльные граниты, Северный Тянь-Шань	5,07	10,99	5,29	94°05'	Фельдман и др., 1970
Редкометалльные карбонатиты, Восточная Сибирь	5,06	10,99	5,28	94°43'	Здорик, Финягина, 1966

* Данные относятся к минералу в естественном состоянии и не изменились после прокалкивания при 900° С.

и т. д.) появляется кристаллический β -фергусонит в редкометалльных гранитах и карбонатитах.

1. В редкометалльных гранитах повышенные концентрации танталониобатов (представленных преимущественно минералами рядов колумбит-танталита и реже пироклор-микролита, в той или иной мере обогащенными танталом) приурочены, как известно, к апикальным частям массивов, где граниты подверглись интенсивному аутометасоматическому изменению (альбитизации, грейзенизации), сопровождаемому явлениями массовой перекристаллизации вещества гранитов, т. е. растворения и переотложения их минералов.

Эти явления протекают по-разному для разных минералов: например, в случае кварца и калишпата они носят преимущественно собирательный характер, в случае альбита — характер рекристаллизации с образованием агрегатов мелких лейст альбита за счет его более крупных изометричных выделений, присущих неизменным гранитам глубинных зон массивов. Граниты глубинных зон, представленные лейкократовыми или аляскитовыми разновидями, содержат акцессорные редкоземельные ниобаты — эвксенит, самарскит, метамиктный фергусонит и др.

В промежуточных зонах массивов с началом развития мелколейстовидного альбита эти минералы теряют устойчивость и подвергаются замещению колумбитом.

¹ Спектр редких земель в обоих минералах отвечает диспрозиеновольфрамиевому или, вернее, иттриевому эквиваленту. Содержание Y в β -фергусоните из редкометалльных гранитов составляет около 60% от суммы редких земель и иттрия; по результатам качественного рентгеноспектрального исследования очень малой навески в составе минерала из карбонатитов присутствуют La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy и Y; последний, судя по параметрам э. я., преобладает. В парагенном ферсмите р.з.э. — цериевые.

В верхних зонах массивов процесс колумбитизации проходит практически до конца, и редкоземельные ниобаты исчезают; редкие земли и иттрий входят в состав фторидов (флюорита, флюоцерита) и затем фторкарбонатов (бастнезита), а также циркона (малакона). Но в слабоальбитизированных гранитах промежуточных зон процесс колумбитизации редкоземельных ниобатов фиксируется на начальных ступенях своего развития, так что сохраняются многочисленные реликты этих минералов. При этом в указанных условиях, т. е. в начале стадии альбитизации, параллельно с колумбитизацией происходит резорбция незамещенных зерен редкоземельных ниобатов и их частичное переотложение с образованием поздних генераций, представленных обычно весьма мелкокристаллическими агрегатами.

Подобные образования, как правило, пользуются весьма ограниченным распространением и в ходе дальнейшего развития процесса автотоматического изменения гранитов полностью растворяются; решающая роль в их возникновении процессов мобилизации вещества ранних акцессорных редкоземельных ниобатов гранитов совершенно очевидна. Их следует рассматривать как продукты рекристаллизации акцессорных редкоземельных ниобатов гранитов при участии поровых растворов последних.

В частности, в изучавшемся Курментинском массиве редкометаллических гранитов (хр. Кунгей-Алатау, Северный Тянь-Шань) светло-серые лейкократовые граниты нижних зон содержат в качестве акцессорных минералов метамиктные редкоземельные ниобаты — самарскит и тетрагональный α -фергусонит (суммарное содержание до 20—40 г/т), а интенсивно альбитизированные амазонитовые граниты апикальных частей — колумбит-танталит; в промежуточных зонах массива, сложенных слабоальбитизированными гранитами, присутствуют в различной степени колумбитизированные выделения редкоземельных ниобатов (особенно α -фергусонита) с ясными признаками резорбции; здесь же появляется и вторая генерация фергусонита, представленная тонкоагрегатными выделениями кристаллического β -фергусонита (до 5—6 г/т). Таким образом, распространение последнего в Курментинском массиве ограничено промежуточными зонами массива; выше и ниже по разрезу он отсутствует.

Минерал образует тонкие веретенообразные кристаллы размером от $0,003 \times 0,02$ до (редко) $0,15 \times 1,2$ мм, резко удлиненные по [001] и заметно уплощенные по (100) (рис. 1). Преобладают мелкие и мельчайшие хорошо образованные кристаллики, обычно группирющиеся в сростки (рис. 2 а). Более крупные кристаллы носят агрегативный характер, по существу представляя собой параллельные сростки нескольких мелких тонкопризматических индивидов. Грани кристаллов — неровные, как бы занозистые, с глубокими продольными бороздами и более тонкой параллельной (по-видимому, двойниковой) штриховкой на выступающих плоскостях. Скульптура граней отражает агрегативное строение кристаллов, подчеркнутое процессами их растворения. Как правило, кристаллический β -фергусонит тесно ассоциирует с агрегатом лейстовидного альбита (рис. 2, б). Он и появляется в гранитах лишь с началом развития альбитизации (и рекристаллизации раннего альбита).

Обычна также ассоциация β -фергусонита с колумбитом, TR-содержащим флюоритом, малаконом и другими минералами редких элементов, образующимися в связи с процессами альбитизации гранитов. Далее β -фергусонит возникает почти на всем протяжении стадии альбитизации, по мере резорбции более крупных зерен раннего метамиктного α -фергусонита (в меньшей степени — самарскита) и параллельно с их колумбитизацией. Этим объясняются такие явления, как весьма слабая колумбитизация самого β -фергусонита или даже нарастание мельчайших кристалликов последнего на грани табличек колумбита. Но гораздо чаще β -фергусонит и колумбит встречаются в тесных сростаниях, нередко субпараллельных.

В шлифах и протолочках можно наблюдать последовательные стадии

Рис. 1. Fragменты кристаллов β -фергусонита. Курментинский массив, увел. 45.

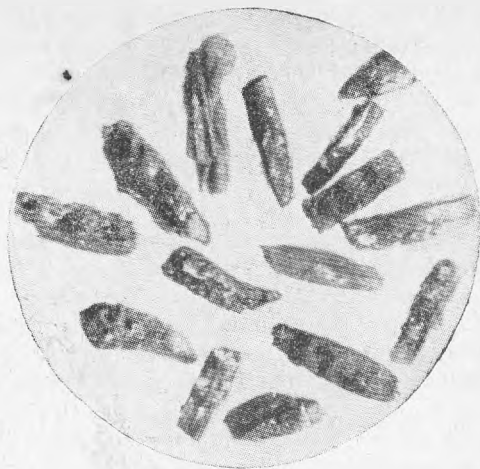


Рис. 2. Сросток кристаллов β -фергусонита в агрегате мелких лейст альбита. Курментинский массив, увел. 160

а — без анализатора;
б — николи скрещены



растворения β -фергусонита, начиная от изменения окраски (посветления) периферических зон кристаллов, вероятнее всего, вследствие избирательно выщелачивания некоторых катионов, с дальнейшей резорбцией самих кристаллов. В итоге последние распадаются на мельчайшие неделимые, которые в процессе интенсивной альбитизации в свою очередь также подвергаются растворению. Таким образом, растворение β -фергусонита вызывается интенсивным развитием того же процесса альбитизации, с началом которого связано появление этого минерала в гранитах. Понятно, что при дальнейшем повышении кислотности поровых растворов, т. е. на стадии грейзенизации (выраженной в образовании топаза и светлых литиевых слюд), все реликты β -фергусонита быстро подвергаются полному (в силу их малых размеров) растворению, поэтому в гранитах апикальных частей массива он исчезает.

Следует подчеркнуть уже отмеченную прежде (Фельдман и др., 1966) близость состава β -фергусонита и ранних акцессорных редкоземельных ниобатов, за счет мобилизации вещества которых он фактически и образуется. В соответствии с рассмотренным механизмом возникновения представляется правомерным рассматривать этот минерал в качестве продукта рекристаллизации акцессорных редкоземельных ниобатов, в первую очередь метамиктного α -фергусонита (который, кстати, при прокаливании

переходит в моноклинную фазу с теми же параметрами элементарной ячейки, что и у кристаллической разновидности β -фергусонита)¹.

2. В редкометалльных карбонатах β -фергусонит встречается крайне редко. Он установлен в весьма незначительном количестве лишь на одном участке крупного карбонатитового массива в Восточной Сибири и имеет здесь очень характерные формы развития, обусловленные специфическим механизмом возникновения минерала.

Как известно (Гайдукова, Здорик, 1962; Горжевская и др., 1974; и др.), генеральное направление эволюции минеральных форм нахождения ниобия и тантала в карбонатах выражено в смене кубических танталониобатов группы пирохлора, концентрирующихся в рудных кальцитовых карбонатах, преимущественно ромбическими танталониобатами на последующих стадиях карбонатитового процесса: ферсмитом — в амфибол-кальцитовых (амфибол-доломитовых) и далее колумбитом — в анкеритовых карбонатах.

Эта смена сопровождается, соответственно, широким развитием явлений ферсмитизации и колумбитизации пирохлоров, часто с возникновением псевдоморфоз. Но поскольку в рудных карбонатах обычно присутствуют несколько разновидностей минералов группы пирохлора, состав которых может быть весьма изменчивым, в указанной общей схеме эволюции танталониобатов в карбонатитовом процессе при более детальном рассмотрении намечается ряд вариантов.

Последние различаются между собой появлением (в зависимости от особенностей состава замещаемых пирохлоров) дополнительно к ферсмититу или вместо него некоторых менее распространенных (также ромбических) минеральных фаз. Так, за счет пирохлоров, обогащенных титаном, редкими землями, отчасти торием, при амфиболитизации возникает — наряду с ферсмитом или взамен его — линдокит $(\text{TR}, \text{Ca}, \text{Th})(\text{Nb}, \text{Ti})_2\text{O}_6$, минерал группы эпинита. За счет натрийсодержащих пирохлоров образуется лущит NaNbO_3 , тоже ромбический минерал структурного типа перовскита. Наконец, в качестве промежуточной фазы при колумбитизации метамиктного пирохлора, содержащего по 3—4% Ta_2O_5 и редких земель, в процессе анкеритизации пирохлоровых карбонатитов наряду с ферсмитом появляется кристаллический β -фергусонит.

Подобно ферсмититу, он образует здесь псевдоморфозы облекания — «рубашечки», которые состоят из агрегата мелких (0,2—0,5 мм) тонкопластинчатых кристаллов по своему облику напоминающих уплощенные бипирамиды, в этих агрегатах заключены реликты резорбированных кристаллов пирохлора. Взаимоотношения β -фергусонита и ферсмитита, также представленного пластинчатыми кристаллами, свидетельствуют о том, что оба минерала образуются параллельно, причем их возникновение за счет вещества пирохлора в данном случае совершенно очевидно. В дальнейшем, уже непосредственно на стадии анкеритизации, интенсивное развитие колумбитизации с образованием сплошных губчатых, кавернозных псевдоморфоз колумбита по пирохлору в значительной мере затушевывает эти взаимоотношения.

Следует полагать, что образование за счет пирохлора в качестве минеральной фазы, сопутствующей ферсмититу, кристаллического β -фергусонита с иттриевым составом редких земель обусловлено присутствием последних в составе самого исходного пирохлора.

Ранее уже было отмечено (Здорик, Финягина, 1966), что набор и последовательность развития минералов при процессах изменения пирохлоров в природе, по существу, совпадают (исключая, конечно, появление колумбита) с набором и порядком возникновения синтетических фаз

¹ Самарскит, как установлено А. И. Комковым (1965), при нагревании тоже переходит в β -фергусонит, с параллельным сбросом «избыточных» компонентов — железа и урана — в виде самостоятельных фаз, появляющихся в подчиненном по отношению к β -фергусониту количествах.

при прокаливании образцов метамиктных пироксенов соответствующего состава, т. е. с последовательностью возникновения продуктов рекристаллизации метамиктных пироксенов. В том и другом случае в ряду появляющихся (минеральных) фаз происходит последовательное упрощение структурного мотива решеток (согласно кристаллохимической классификации титано-танталониобатов, разработанной Г. А. Сидоренко — см. Горжевская и др., 1974) от каркасного (структурный тип пироксена) через слоистый (структурный тип ферсмита — решетка из двухслойных пакетов) к островному (комплексные «ортониобаты» структурного типа фергусонита).

Это упрощение, распространяющееся на весь ряд кальциево-редкоземельных танталониобатов, т. е. на структуры с крупными катионами, сопровождается соответствующим снижением изоморфной емкости кристаллических решеток и «сбросом» компонентов, ставших избыточными по отношению к стехиометрии, в виде самостоятельных новообразующихся фаз. Но лишь в природной обстановке дальнейшее понижение температуры и увеличение кислотности растворов, приводящее к повышению активности в них железа, в силу меньшего размера иона последнего вновь вызывает образование типичных слоистых танталониобатов, уже структурного типа колумбита, что, очевидно, связано с существенным изменением химизма всей системы.

Возвращаясь к ответу на вопрос, поставленный в начале статьи, следует отметить, что, судя по целому ряду публикаций последних лет (Здорик и др., 1964; Проценко, 1965; Фельдман и Коноплева, 1966; и др.), кристаллическое состояние часто бывает присуще поздним поколениям редкоземельных минералов из альбитов, пегматитов, карбонатитов, щелочных метасоматитов (в частности, ортита, α -фергусонита, гадолинита и др.), более ранние (и высокотемпературные) поколения которых являются метамиктными.

В свете приведенного выше описания обстановки нахождения кристаллического β -фергусонита в редкометальных гранитах и карбонатитах эти наблюдения, рассмотренные совместно с данными по β -фергусониту, позволяют высказать обобщающее предположение о том, что кристаллические разновидности обычно метамиктных минералов возникают в природе в результате естественным образом происходящей перекристаллизации (в частности, рекристаллизации), т. е. растворения и переотложения вещества ранних (преимущественно метамиктных) минералов в ходе развития метасоматического преобразования и гидротермальной перекристаллизации материнских пород (руд); эти процессы обычно сопровождаются явлениями самоочистки кристаллов вновь образующихся минеральных фаз, что приближает их состав к стехиометрическому (со сбросом избыточных компонентов в форме сопутствующих второстепенных минералов — новообразований), и тем самым устраняет условия для перехода поздних генераций редкоземельных минералов в метамиктное состояние.

* * *

Анализ изложенного выше материала позволяет констатировать следующие черты сходства в условиях возникновения кристаллического β -фергусонита в редкометальных гранитах и карбонатитах.

В ходе эволюции танталониобатов кристаллический β -фергусонит в обоих случаях появляется как последняя (наиболее поздняя) минеральная фаза в ряду последовательно образующихся танталониобатов с крупными катионами (кальциево-редкоземельных), образование которой непосредственно предшествует развитию колумбитизации (и частично перекрывается с ней).

Кристаллический β -фергусонит всегда возникает за счет мобилизации вещества более ранних TR-содержащих танталониобатов и может рассматриваться в качестве продукта их перекристаллизации, протекающей

в природных условиях при участии поровых растворов, путем растворения и переотложения вещества ранних танталониобатов с образованием их поздних генераций. В зависимости от состава исходных танталониобатов β -фергусонит выступает либо как единственный продукт их перекристаллизации, либо как дополнительная фаза, сопровождающая другие продукты (типа ферсмита). В обоих случаях β -фергусонит часто существует с другими поздними танталониобатами.

Кристаллический β -фергусонит появляется в месторождениях указанных типов в условиях заметного понижения температуры и некоторого повышения кислотности поровых растворов (в момент смены ранней щелочной стадии постмагматического метасоматоза стадией возрастающей кислотности). Он сохраняет стабильность в весьма узком диапазоне температур и состава поровых растворов, при дальнейшем подъеме кислотности последних быстро подвергаясь полному растворению и уступая место минералам ряда колумбита-танталита — как известно, наиболее труднорастворимым и устойчивым среди танталониобатов. Этим объясняется редкая встречаемость кристаллического β -фергусонита в природных образованиях, а также тот факт, что даже в наиболее благоприятной для его возникновения обстановке он присутствует лишь в крайне незначительных количествах.

Кристаллический β -фергусонит образуется в природе не путем кристаллизации из магматического расплава, а в постмагматических условиях, в тесной связи с процессами высокотемпературного постмагматического метасоматоза, сопровождаемого массовой гидротермальной перекристаллизацией минералов субстрата (включая ранние генерации La-TR-ниобатов).

Кристаллические разновидности многих минералов, обычно находящихся в метамиктном состоянии, по-видимому, чаще всего возникают в природе посредством механизма перекристаллизации, в частности, рекристаллизации, близкого к тому, который устанавливается для кристаллического β -фергусонита.

ЛИТЕРАТУРА

- Гайдукова В. С., Здорик Т. Б. Минералы редких элементов в карбонатах. — В кн.: Геологическое строение и минералого-геохимические особенности редкометалльных карбонатитов. Геология месторождений редких элементов, вып. 17. Госгеолтехиздат, 1962.
- Горжевская С. А., Сидоренко Г. А., Гинзбург А. И. Титано-тантало-ниобаты (свойства, особенности состава и условия образования). «Недра», 1974.
- Горжевская С. А., Сидоренко Г. А., Сморгачев И. Е. Новая модификация фергусонита. — β -фергусонит. — В кн.: Геология месторождений редких элементов, вып. 9. Госгеолтехиздат, 1961.
- Здорик Т. Б., Филягина Н. К. Находка линдокита и фергусонита в карбонатах. — В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 17. «Наука», 1966.
- Здорик Т. Б., Куприянова И. И., Кумскова Н. М. Кристаллический ортит из некоторых метасоматических образований Сибири. — В кн.: Минералы СССР, вып. 15. «Наука», 1964.
- Комков А. И. О фергусоните. — Зап. ВМО, 1957, ч. 86, вып. 4.
- Комков А. И. О кристаллической структуре и химической конституции самарскитов. — ДАН СССР, 1965, 160, № 3.
- Комков А. И. Структура природного фергусонита и его полиморфной модификации. — Кристаллография, 1959, 4, вып. 6.
- Макаровичкин Б. А., Минеев Д. А., Александров В. Б. О цериевой разновидности фергусонита. — В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 16. «Наука», 1965.
- Проценко Е. Г. Кристаллический фергусонит из пегматитов. — В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 16. «Наука», 1965.
- Фельдман Л. Г., Коноплева И. Б. О гадолините из амзонитовых пегматитов одного из районов Восточной Сибири. — В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 17. «Наука», 1966.
- Фельдман Л. Г., Сурков В. К., Столярова Т. И., Чернова Н. И. О находке кристаллического β -фергусонита в метасоматически измененных гранитах Северного Тянь-Шаня. — Там же.
- Keller C. Über ternäre Oxide des Niobs und Tantals vom Typ ABO_4 . — Z. anorg., allgem. Chem., 1962, 318, H. 1—2.
- Steuhl H. H. Die Mischkristallreihe im System $NaNbO_4$ — $YbNbO_4$. — N. Jb. Mineral. Mh., 1965, H. 2.
- Stubican V. S. High-temperature transitions in rare-earth niobates and tantalates. — J. Amer. Ceram. Soc., 1964, 47, N 2.