

ИЗОМОРФИЗМ ТУРМАЛИНОВ ИЗ РЕДКОМЕТАЛЬНЫХ ПЕГМАТИТОВ САНГИЛЕНСКОГО НАГОРЬЯ

*Бронзова Ю.М.¹, Рождественская И.В.¹, Франк-Каменецкая О.В.¹,
Кузнецова Л.Г.², Золотарёв А.А.¹*

¹Санкт-Петербургский государственный университет, paloma22@rambler.ru;
²ГЕОХИ СО РАН, Иркутск, lkuzn@igc.irk.ru

Исследованы зональные турмалины из редкометальных пегматитов Сангиленского нагорья Тувы. Образцы найдены в пегматитовой жиле, сложенной первично-магматической сподумен-каливошпат-кварц-скаполитовой минеральной ассоциацией, локализованной среди жил обычных сподуменовых пегматитов в бассейне реки Сольбельдер [1].

Исследованные турмалины различаются по цвету. Судя по химическим анализам (табл. 1), слагающие центральную часть медово-жёлтые турмалины (№ 1-3 табл. 1), относятся к системе $\text{Ca}(\text{Mg}_2\text{Li})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{F}$ - $\text{Ca}(\text{Mg})_3\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{O}$ - $\text{Na}(\text{Mg})_3\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{OH})$ (Li-увит - окси-увит - дравит). По направлению к периферии содержание Mg в них уменьшается от 2.9 до 2.5, а Ca и Li - увеличивается от 0.5 до 0.75 и от 0.2 до 0.5 ф.е., соответственно. Эти изменения состава описываются следующими схемами изоморфных замещений: $\text{Na}^+ + \text{Mg}^{2+} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{Li}^+$; $\text{Mg}^{2+} + \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Li}^+ + \text{OH}^-$; $\text{Na}^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}$. Зелёные турмалины каймы (№ 4 - 7) относятся к системе $\text{Ca}(\text{Mg}_2\text{Li})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{F}$ - $\text{Na}(\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{1.5})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{OH}$ - $\text{Ca}(\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{1.5})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{O}$ (Li-увит - эльбаит - окси-лиддикотит). Их окраска связана с присутствием катионов Fe, содержание которых составляет 0.3-0.4 ф.е. На границе с жёлтыми турмалинами (№ 4), увитовый минал преобладает над эльбаитовым. Далее (№ 5 - 7) это соотношение меняется. Содержание Mg и Ca уменьшается от 1.48 до 0.24 и от 0.65 до 0.40 ф.е., а Al и Li – увеличивается от 6.60 до 7.50 и от 0.50 до 1.00 ф.е., соответственно. Изменения состава зелёных турмалинов описываются схемами: $\text{Ca}^{2+} + 2\text{Mg}^{2+} \leftrightarrow \text{Na}^+ + 1.5\text{Al}^{3+} + 0.5\text{Li}^+$; $2\text{Mg}^{2+} + \text{OH}^- \leftrightarrow 1.5\text{Al}^{3+} + 0.5\text{Li}^+ + \text{O}^{2-}$; $\text{Na}^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}$. Согласно правилу 50%, образцы 1 - 4 являются разновидностями увитов, а 5 - 7 – эльбаитов. В увитах и эльбаитах от центра к периферии наблюдается увеличение содержания O^{2-} аниона, что говорит об увеличении доли окси-турмалинового минала.

Для проверки, предполагаемого по данным химического анализа распределения ионов по кристаллографическим позициям, проведено уточнение кристаллических структур двух Li-содержащих увитов: жёлтого и зелёного (№ 3, 4 табл. 1): четырех кружный дифрактометр Nicollet R3; 1132 и 1162 независимых отражений; $R = 0.020$ и 0.022 , соответственно.

Результаты структурного исследования (№ 1, 2 табл. 2) подтвердили вхождение катиона лития в Y – октаэдры и предложенные выше схемы изоморфных замещений.

Сравнение полученных и опубликованных данных по структурам Li-содержащих увитов (табл. 2) показало, что исследованные турмалины (№ 1, 2 табл. 2) уникальны по содержанию Li (0.51 ф.е.). Средние размеры Z-октаэдров в исследованных структурах, существенно меньше, чем в структурах других увитов, что объясняется практически полным их заполнением маленькими катионами алюминия. Соответственно, параметры и объем элементарной ячейки исследованных турмалинов ($a = 15.925(2), 15.894(4), c = 7.1539(8), 7.115(2) \text{ \AA}$, $V = 1571.0(3), 1557(1) \text{ \AA}^3$, соответственно), также меньше, чем у других увитов (№3 - 6 в табл. 2): $a = 15.940 - 15.950, c = 7.163 - 7.188 \text{ \AA}$, $V = 1576 - 1584 \text{ \AA}^3$. Упорядоченное распределение анионов фтора и кислорода по позициям O1 и O11 указывает на присутствие в исследованной структуре двух типов статистически распределенных октаэдров: $[YO_4(OH)F]$ и $[YO_4(OH)O]$, которые объединены в триады через общую вершину (позицию F^- или O^{2-} , соответственно), находящуюся на оси симметрии третьего порядка. Средние размеры октаэдров $[YO_4(OH)F]$, существенно больше, чем в структурах других увитов, что хорошо объясняется присутствием значительного количества катионов лития в Y-позиции. Средние размеры октаэдров $[YO_4(OH)O]$ существенно меньше. Средние значения длины связи X-O близки к найденным в структурах других увитов.

Таблица 1.

Кристаллохимические формулы зональных турмалинов Сангиленского нагорья

№ обр	Цвет	Формула
1	жёл	$(Ca_{0.48}Na_{0.26}K_{0.01}\square_{0.25})(Mg_{2.77}Li_{0.23})(Al_{5.87}Mg_{0.10}Fe^{3+}_{0.03})[Si_{5.99}Ti_{0.01}O_{18}] \times (BO_3)_3(OH)_3(OH,F)_{0.90}$
2	жёл	$(Ca_{0.50}Na_{0.24}\square_{0.26})(Mg_{2.66}Li_{0.34})(Al_{5.89}Mg_{0.08}Fe^{3+}_{0.03})[Si_{5.99}Ti_{0.01}O_{18}] \times (BO_3)_3(OH)_3(OH,F)_{0.82}$
3*	жёл	$(Ca_{0.75}Na_{0.23}K_{0.02})(Mg_{2.49}Li_{0.51})(Al_{5.93}Fe^{3+}_{0.04}Fe^{2+}_{0.03})[Si_{5.94}Ti_{0.06}O_{18}] \times (BO_3)_3(OH)_3(F_{0.79}O_{0.21})$
4*	тём-зел	$(Ca_{0.65}Na_{0.27}\square_{0.08})(Mg_{1.48}Al_{0.63}Li_{0.50}Fe^{2+}_{0.39})(Al)_6[Si_{5.97}Ti_{0.03}O_{18}](BO_3)_3 \times (OH)_3(O_{0.70}(OH,F)_{0.30})$
5	тём-зел	$(Ca_{0.41}Na_{0.32}\square_{0.27})(Li_{1.11}Al_{0.90}Mg_{0.66}Fe^{3+}_{0.32}Mn_{0.01})(Al)_6[Si_{5.94}Ti_{0.06}O_{18}] \times (BO_3)_3(OH)_3((OH,F)_{0.75}O_{0.25})$
6	тём-зел	$(Na_{0.47}Ca_{0.39}\square_{0.14})(Al_{1.30}Li_{1.03}Fe^{2+}_{0.38}Mg_{0.28}Mn_{0.01})(Al)_6[Si_{5.94}Ti_{0.06}O_{18}] \times (BO_3)_3(OH)_3(O_{0.52}(OH,F)_{0.48})$
7	тём-зел	$(Ca_{0.43}Na_{0.41}\square_{0.16})(Al_{1.48}Li_{0.91}Fe^{2+}_{0.36}Mg_{0.24}Mn_{0.01})(Al)_6[Si_{5.96}Ti_{0.04}O_{18}] \times (BO_3)_3(OH)_3(O_{0.84}(OH,F)_{0.16})$

Примечания: 1) Расчёт проведён на 6 тетраэдрических катионов; 2) Звёздочкой отмечены формулы, уточненные по данным структурных определений.

Характеристики кристаллических структур Li - содержащих увитов

№ пп	Состав позиции	(X-O) _{ср}	Состав позиции	(Y-O) _{ср}	Состав позиции	(Z-O) _{ср}
1	Ca _{0.77} Na _{0.23}	2.629	Mg _{0.83} Li _{0.17}	2.061 2.049	Al _{0.99} Fe _{0.01}	1.914
2	Ca _{0.65} Na _{0.27}	2.627	Mg _{0.49} Al _{0.21} Li _{0.17} Fe _{0.13}	2.040 1.989	Al _{1.00}	1.906
3	Ca _{0.81} Na _{0.18}	2.631	Mg _{0.97} Ti _{0.01} V _{0.01} Li _{0.01}	2.048	Al _{0.89} Mg _{0.11}	1.924
4	Ca _{0.76} Na _{0.23}	2.634	Mg _{0.96} Ti _{0.01} V _{0.01} Li _{0.02}	2.045	Al _{0.92} Mg _{0.08}	1.921
5	Ca _{0.70} Na _{0.29}	2.636	Mg _{0.95} Ti _{0.01} V _{0.02} Li _{0.03}	2.047	Al _{0.925} Mg _{0.075}	1.921
6	Ca _{0.70} Na _{0.20}	2.631	Mg _{0.93} Ti _{0.01} V _{0.023} Li _{0.04}	2.043	Al _{0.95} Mg _{0.05}	1.919

Примечание: № 3 - 6 – данные взяты из источника [2].

Таким образом, зональные турмалины из пегматитовой редкометальной жилы Сангилены, сформированные в условиях специфического флюидного режима, в котором проявлено взаимодействие карбонатных толщ и редкометальной гранитной магмы, сочетают в себе высокое содержание лития и обычно антагонистичного ему кальция.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект № 04-05-64298

1. Кузнецова Л.Г., Сизых Ю.И. К вопросу о природе скаполита в редкометальных пегматитах Сангилены // Докл. Академии Наук. 2004. т. 395. № 5. С.655-660.

2. Hawthorne F.C., Henry D.J. Classification of the minerals of the tourmaline group // Eur. J. Mineral. 1999. V. 11. 201-215 pp.