

ЛИТИЙСОДЕРЖАЩИЙ Na-Fe-АМФИБОЛ ИЗ КРИОЛИТОВЫХ ПОРОД КАТУГИНСКОГО РЕДКОМЕТАЛЛЬНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (Забайкалье, Россия): ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

В.В. Шарыгин^{1,2}, Н.В. Зубкова³, И.В. Пеков³, В.С. Русаков⁴, Д.А. Ксенофонтов³, Е.Н. Нигматулина¹, Н.В. Владыкин⁵, Д.Ю. Пушаровский³

¹ Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия

² Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Россия

³ Геологический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 119234, Москва, Ленинские горы, 1, Россия

⁴ Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 119234, Москва, Ленинские горы, 1, Россия

⁵ Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1а, Россия

Детальные химические и структурные исследования были проведены для Li-Na-Fe-амфибола из криолитовых пород Катугинского месторождения (Забайкалье). Породы содержат от 30 до 70 об. % криолита, фемические минералы представлены Fe-силикатами (Li-Na-Fe-амфибол, Li-содержащий фтораннит, бафертисит), оксидами (магнетит, ильменит, пироклор, касситерит и др.) и сульфидами (сфалерит, пирит, халькопирит). Во второстепенных и акцессорных количествах присутствуют кварц, калишпат, полилитионит, REE-фториды и альбит. Вариации химического состава амфибола (в мас. %): SiO₂ — 48.5—48.9; TiO₂ — 0.4—0.8; Al₂O₃ — 1.6—2.2; Fe₂O₃ — 15.9—17.1; FeO — 17.6—18.4; MnO — 0.8—0.9; ZnO — 0.3—1.1; MgO — 0.2—0.3; CaO — <0.1; Na₂O — 8.4—8.7; K₂O — 1.4—1.5; Li₂O — 0.6—0.8; H₂O — 0.7—0.8; F — 2.2—2.5. Исследованный амфибол имеет специфический состав, который попадает в поле составов, промежуточных между F-Fe-членами подгруппы натровых амфиболов. Его состав может быть отображен как: ферро-ферри-фтор-нибейт — 40—45 мол. %, ферро-ферри-фтор-ликеейт — 40—45 мол. %, фтор-рибекейт ± фтор-арфведсонит — 10—20 мол. %. Минерал моноклинный, пространственная группа C2/m, a = 9.7978(2), b = 17.9993(3), c = 5.33232(13) Å, β = 103.748(2)°, V = 913.43(3) Å³, Z = 2. Структурная формула Li-Na-Fe-амфибола: (Na_{0.46}K_{0.24}□_{0.30})Na_{2.00}(Fe_{0.95}²⁺Mg_{0.05})₂(Fe_{0.95}³⁺Ti_{0.025}Mg_{0.025})₂(Li_{0.37}Fe_{0.48}²⁺Mn_{0.10}Zn_{0.05})(Si_{0.91}Al_{0.09})₄Si₄O₂₂(F_{0.58}(OH)_{0.42})₂. Для этого амфибола приводятся данные по рамановской и мессбауэровской спектроскопии.

Подгруппа натровых амфиболов, ферро-ферри-фтор-ликеейт, ферро-ферри-фтор-нибейт, фтор-рибекейт, фтор-арфведсонит, криолит, щелочные граниты, Катугинское месторождение, Забайкалье.

LITHIUM-CONTAINING Na-Fe-AMPHIBOLE FROM CRYOLITE ROCKS OF THE KATUGIN RARE-METAL DEPOSIT (Transbaikalia, Russia): CHEMICAL FEATURES AND CRYSTAL STRUCTURE

V.V. Sharygin, N.V. Zubkova, I.V. Pekov, V.S. Rusakov, D.A. Ksenofontov, E.N. Nigmatulina, N.V. Vladykin, and D.Yu. Pushcharovsky

Detailed chemical and structural studies were carried out for Li-Na-Fe-amphibole from cryolite rocks of the Katugin deposit, Transbaikalia. The rocks contain 30–70 vol.% cryolite, mafic minerals as Fe-silicates (Li-Na-Fe-amphibole, Li-containing fluorannite, and baferite), oxides (magnetite, ilmenite, pyrochlore, cassiterite, and others), and sulfides (sphalerite, pyrite, and chalcopyrite). Quartz, K-feldspar, polyolithionite, REE-fluorides, and albite occur as minor or accessory phases. The chemical composition of amphibole (wt.%) varies as follows: SiO₂, 48.5–48.9; TiO₂, 0.4–0.8; Al₂O₃, 1.6–2.2; Fe₂O₃, 15.9–17.1; FeO, 17.6–18.4; MnO, 0.8–0.9; ZnO, 0.3–1.1; MgO, 0.2–0.3; CaO, <0.1; Na₂O, 8.4–8.7; K₂O, 1.4–1.5; Li₂O, 0.6–0.8; H₂O, 0.7–0.8; and F, 2.2–2.5. The amphibole has a specific composition intermediate among the F-Fe members of the Na-amphibole subgroup: 40–45 mol.% ferro-ferri-fluoro-nybøite, 40–45 mol.% ferro-ferri-fluoro-leakeite, and 10–20 mol.% fluoro-riebeckite ± fluoro-arfvedsonite. The mineral is monoclinic, space group C2/m, a = 9.7978(2), b = 17.9993(3), c = 5.33232(13) Å, β = 103.748(2)°, V = 913.43(3) Å³, and Z = 2. The structural formula of Li-Na-Fe-amphibole is (Na_{0.46}K_{0.24}□_{0.30})Na_{2.00}(Fe_{0.95}²⁺Mg_{0.05})₂(Fe_{0.95}³⁺Ti_{0.025}Mg_{0.025})₂(Li_{0.37}Fe_{0.48}²⁺Mn_{0.10}Zn_{0.05})(Si_{0.91}Al_{0.09})₄Si₄O₂₂(F_{0.58}(OH)_{0.42})₂. Raman and Mössbauer spectroscopy data are given for this amphibole.

Na-amphibole subgroup, ferro-ferri-fluoro-leakeite, ferro-ferri-fluoro-nybøite, fluoro-riebeckite, fluoro-arfvedsonite, cryolite, alkali granites, Katugin deposit, Transbaikalia

ВВЕДЕНИЕ

Натровые с высоким содержанием железа моноклинные амфиболы встречаются в различных геологических обстановках, но наиболее характерны для щелочных агпаитовых пород, в том числе для агпаитовых гранитов и их метаморфических аналогов, а также для щелочных метасоматитов, развивающихся по породам гранитоидного состава [Коваленко и др., 1977; Bailey, 1980; Архангельская и др., 1993, 2012; Foord et al., 1996; Hawthorne et al., 1996a,b, 2001; Costi et al., 2009; Cámara et al., 2010; Кривдик и др., 2013; и др.]. Такие амфиболы, как правило, содержат повышенные концентрации Li, а некоторые из них являются Li-Na-Fe-доминантными минеральными видами. Место Li в структуре натровых амфиболов и его существенное влияние на соотношение Fe^{2+} и Fe^{3+} в них детально обсуждались в работах Ф. Хоторна с соавторами [Hawthorne, 1983; Hawthorne et al., 1992, 1993, 1994, 1996a,b, 2001]. Согласно последней номенклатуре надгруппы амфиболов, все ее Na-Li-члены объединены в род ликеита (подгруппа Na-амфиболов) [Hawthorne et al., 2012]. На данный момент насчитывается шесть таких минеральных видов [Hawthorne et al., 1992; Armbruster et al., 1993; Matsubara et al., 2002; Oberti et al., 2009, 2014; Cámara et al., 2010].

Данная статья посвящена Li-содержащему Na-Fe-амфиболу, выявленному в криолитовых породах Катугинского редкометалльного месторождения в Забайкалье. Благодаря своему специфическому составу, он не может получить определенное название в рамках современной классификации амфиболов [Hawthorne et al., 2012]: этот минерал занимает промежуточное положение в пределах подгруппы натровых амфиболов.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Двуполированные пластинки существенно криолитовых пород Катугинского месторождения использовались для изучения минеральных ассоциаций и выявления взаимоотношений минералов. Оптические исследования проводились на микроскопах МБИ-8 и Olympus BX51 в проходящем и отраженном свете. С помощью сканирующего электронного микроскопа MIRA 3 LMU (Tescan Ltd), оснащенного системой микроанализа INCA Energy 450 XMax-80 (Oxford Instruments Ltd), были получены фотографии в обратнорассеянных электронах (BSE) и карты распределения элементов для минеральных ассоциаций, а также выполнен количественный анализ минералов. Условия анализа с применением энергодисперсионного спектрометра (EDS-метод): ускоряющее напряжение — 20 кВ, ток электронного пучка — 1.5 нА, время набора спектров — 20 с. В качестве образцов сравнения для большинства элементов были использованы простые химические соединения и металлы: SiO_2 (Si, O), Al_2O_3 (Al), диопсид (Mg, Ca), альбит (Na), ортоклаз (K), $Ca_2P_2O_7$ (P), BaF_2 (Ba, F), Cr_2O_3 (Cr), пирит (S), $CsRe_2Cl_6$ (Cs, Cl), Ti, Fe, Mn, Zn и др. Учет матричных эффектов осуществлялся по методу ХРР, реализованному в программном обеспечении системы микроанализа. Для количественной оптимизации (нормировка на ток зонда и калибровка спектрометра по энергии) применялся металлический Co.

Для количественного анализа Li-Na-Fe-амфибола также использовались электронно-зондовый микроанализаторы JXA-8100 (Jeol Ltd) и Camebax-micro (WDS-метод). Параметры съемки: ускоряющее напряжение — 20 кВ, ток электронного пучка — 10 нА, диаметр электронного пучка — 1–2 мкм, время набора на пике (фоне) для каждого элемента составляло 10 (5 + 5) с. В качестве стандартов использовались: спессартин и гематит (Fe, Mn), диопсид (Ca, Si, Mg), фторфлогопит (K, Al, F), альбит (Na), $ZnFe_2O_4$ (Zn), ильменит (Ti), хлорapatит (Cl), циркон (Zr) и $LiNbO_3$ (Nb). Коррекция на матричные эффекты выполнялась по методу PAP. Ошибка определения главных элементов составляла менее 2 отн. %.

Амфибол, предварительно изученный электронно-зондовыми методами, был далее исследован с помощью рамановской спектроскопии. Для этого использовался спектрометр LabRAM HR 800 мм (фирма Horiba Scientific), соединенный с CCD детектором и конфокальным микроскопом Olympus BX40 (объектив 100x). Линия 514.5 нм от полупроводникового лазера и мощность 50 мВт использовались для возбуждения образца. Параметры съемки: 10 накоплений по 10 с, фокальная диафрагма 100 мкм. Спектры зарегистрированы в интервале 100–4000 cm^{-1} , монохроматор откалиброван по рамановской линии рассеяния для кремния (520.7 cm^{-1}).

Многоэлементный (AES-MS) анализ пробы амфибола выполнен на атомно-эмиссионном спектрофотометре с индуктивно связанной плазмой IRIS Advantage.

Для микронзондового анализа, сканирующей и рамановской микроскопии, AES-MS использовалось аналитическое оборудование, расположенное в Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН (Новосибирск).

Вторично-ионная масс-спектрометрия (SIMS) была применена для определения концентраций некоторых редких элементов (Li, B, Be, Zr, Nb, Rb) и водорода в изучаемом амфиболе Катугинского месторождения. Для этого использовался ионный зонд Cameca IMS-4f в Ярославском филиале Московского физико-технологического института РАН. Для анализа отбирали зерна размером более 100 мкм,

которые прежде были проанализированы на микрозонде. Условия съемки: первичный O^2 -пучок — 20 мкм, $I = 2\text{—}4$ нА, энергия смещения — 100 эВ, энергия щели — 50 эВ. Концентрации элементов определялись исходя из отношения их изотопов к ^{30}Si и с использованием калибровочных кривых для стандартных образцов. Содержания воды определялись по массе ^1H совместно с легкими элементами (Li, B, Be) после 24-часовой выдержки образца в вакууме. В качестве стандарта использовалось стекло NIST610.

Рентгеновское исследование монокристалла Na-амфибола выполнено на дифрактометре XCalibur S CCD при комнатной температуре на MoK_α -излучении ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) для полной сферы обратного пространства. Обработка экспериментальных данных производилась с помощью пакета программ CrysAlis v. 1.171.35.21. Поправка на поглощение введена с учетом формы кристалла. Кристаллическая структура решена прямыми методами и уточнена в анизотропном приближении тепловых колебаний атомов на базе 1343 независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$ с использованием комплекса программ SHELX-97 [Sheldrick, 2008] до заключительного $R = 0.0176$. Порошковая рентгенограмма получена на дифрактометре ДРОН-3 (CoK_α -излучение, Fe-фильтр).

Для определения валентного состояния атомов железа проведено исследование амфибола методом мессбауэровской (ЯГР) спектроскопии на ядрах ^{57}Fe . Спектр получен на порошкообразном образце, помещенном в плексигласовую кювету, при комнатной температуре с помощью спектрометра MC1101Э в геометрии поглощения и в режиме постоянных ускорений с треугольной формой временной зависимости доплеровской скорости движения источника относительно поглотителя. Использовался источник ^{57}Co в матрице Rh активностью ~ 5 мКи. Калибровка мессбауэровского спектрометра осуществлялась по эталонному образцу α -Fe. Данные обрабатывались методами восстановления распределения сверхтонких параметров и модельной расшифровки спектра с помощью программы SpectrRelax [Matsnev, Rusakov, 2012].

Для рентгеновских исследований и мессбауэровской спектроскопии использовалось аналитическое оборудование, расположенное в МГУ им. М.В. Ломоносова (Москва).

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КАТУГИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Катугинское редкометалльное месторождение расположено в Каларском районе на севере Забайкальского края. Оно относится к категории уникальных месторождений и по запасам Ta-Nb-Y руд является одним из крупнейших докембрийских месторождений России [Осокин и др., 2000]. Помимо Ta, Nb и Y месторождение содержит промышленные концентрации Zr, U, REE и криолита. Взгляды на генезис оруденения до сих пор являются дискуссионными: метасоматический, метаморфогенный или магматический [Архангельская и др., 1971, 1993, 2012; Быков, Архангельская, 1993; Ларин и др., 2002, 2015; Левашова и др., 2014; Лупашко и др., 2014; Котов и др., 2015; Скляров и др., 2015]. С момента открытия и разведки месторождение традиционно относили к щелочным метаморфогенным метасоматитам, приуроченным к крупным глубинным разломам, не имеющим связи с магматизмом [Архангельская и др., 1971, 1993, 2012; Быков, Архангельская, 1995]. Однако полученные на сегодняшний день геологические, геохронологические, минералогические и геохимические данные дают все основания полагать, что месторождение имеет магматическое происхождение [Ларин и др., 2002, 2015; Левашова и др., 2014; Котов и др., 2015; Скляров и др., 2015, 2016]. С нашей точки зрения, магматическая гипотеза наиболее непротиворечиво объясняет имеющийся фактический материал, причем в рамках этой гипотезы не исключаются и метасоматические преобразования при воздействии фторидного или фторалюминатного расплава (расплава-раствора?) на закристаллизованные щелочные граниты [Скляров и др., 2015, 2016]. При этом образование фторалюминатных обособлений (тел криолитовых пород), вероятно, происходило на магматической стадии (возможно, за счет ликвации).

На данный момент к Катугинскому магматическому комплексу, с которым связано редкометалльное оруденение, относят два небольших массива щелочных гранитов (3 и 18 км²) [Ларин и др., 2015]. Сведения о геологическом строении массивов щелочных гранитов этого комплекса приведены во многих работах В.В. Архангельской с соавторами [Архангельская и др., 1971, 1993, 2012; Быков, Архангельская, 1995]. Массивы (Западный и Восточный) сложены биотитовыми, амфиболовыми, биотит-амфиболовыми, амфибол-эгириновыми, эгирин-астрофиллитовыми и эгириновыми щелочными гранитами, в которых Na-амфибол представлен рибекитом и арфведсонитом. Возраст кристаллизации щелочных гранитов и их оруденения составляет 2066 ± 6 и 2055 ± 7 млн лет соответственно (U-Pb метод по циркону) [Ларин и др., 2002; Котов и др., 2015].

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КРИОЛИТОВЫХ ПОРОД КАТУГИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Мелкие (до 0.5 см) обособления криолита постоянно встречаются во всех типах щелочных гранитов Катугинского месторождения [Архангельская и др., 1971, 1993, 2012; Быков, Архангельская, 1995]. Иногда

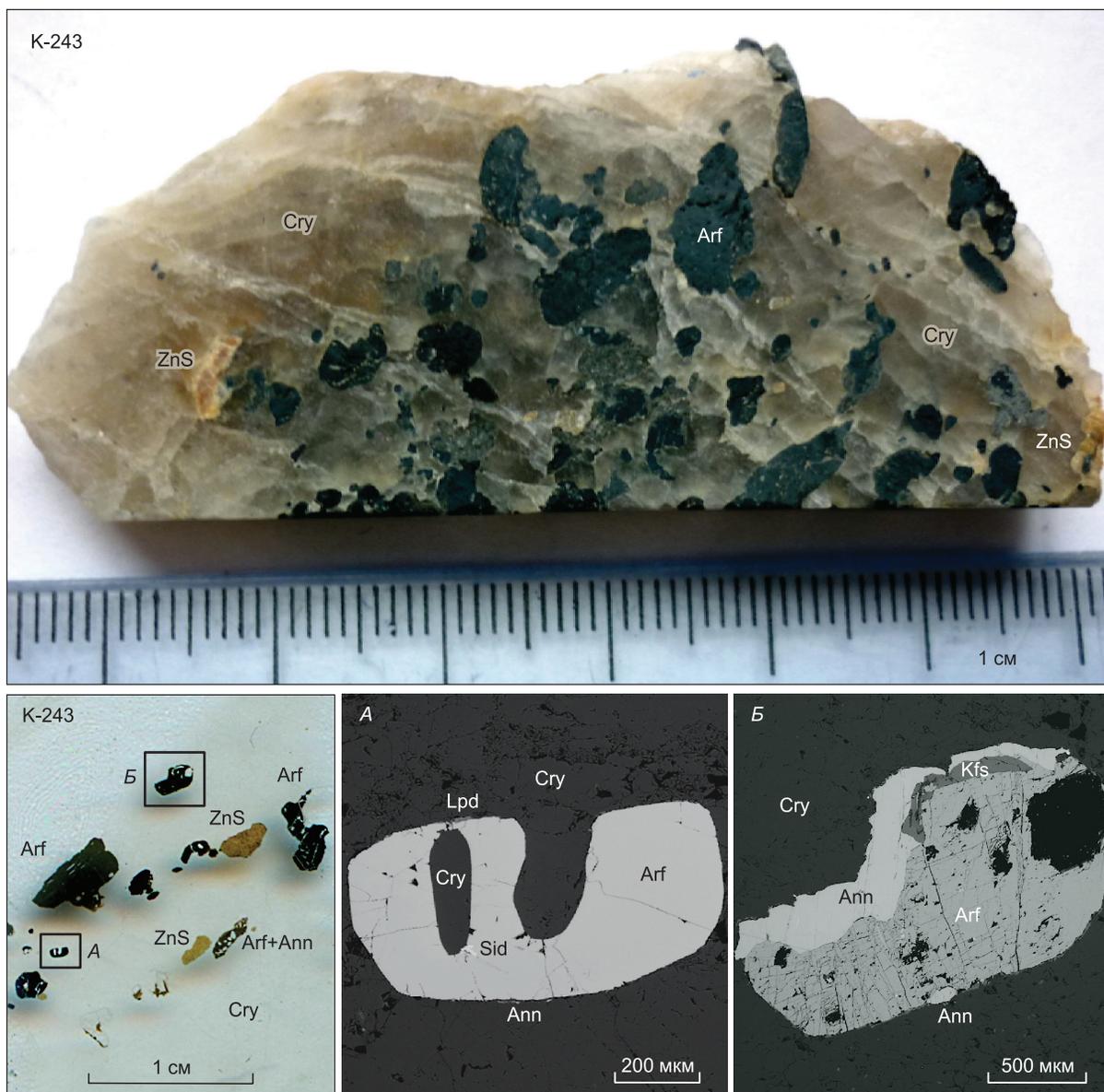


Рис. 1. Общий вид криолитовой породы и BSE фотографии зерен Li-Na-Fe-амфибола (А, Б) из криолитовой породы (обр. К-243, Катугинское месторождение).

Cry — криолит; Arf — Li-Na-Fe-амфибол; Ann — фтораннит; Lpd — литиевая слюда (полилитионит); Kfs — калишпат; Sid — сидерит.

криолитовые ассоциации образуют более крупные обособления (до 0.5—1 м³ и более). Самое крупное тело с содержанием криолита от 30 до 70 % от объема породы имеет длину 150—200 м и линзовидную форму; оно не выдержано по мощности (в среднем около 10 м). На поверхность тело этих пород выходит в южной части Восточного массива. Оно приурочено к зоне Меридионального разлома и имеет крутое падение [Архангельская и др., 2012]. На глубине это тело было вскрыто штольной при разведке месторождения. Центральная его часть сложена практически мономинеральным крупнозернистым агрегатом криолита, а темноцветные силикаты и другие минералы имеют резко подчиненное значение, но по мере приближения к гранитам доля силикатов и других фаз постепенно возрастает. Вблизи контакта с гранитами появляются зоны крупночешуйчатого аннита (до 10—20 см), крупные кристаллы амфибола (до 10—15 см) и эгирина, а также радиально-лучистые агрегаты эгирина и астрофиллита [Архангельская и др., 2012]. Участками интенсивно проявлены процессы замещения криолита другими фторалюминатами (томсенолит, ральстонит, прозопит, чухровит, веберит, пахнолит, геаркустит) [Архангельская и др., 2012].

Образцы свежих криолитовых пород, использованные в данной работе, были отобраны из отвалов штольной в 1990 г. одним из авторов данной статьи (Н.В. Владыкиным). Содержание криолита в породах

изученной коллекции варьирует от 30 до 70 об. %. Фемическая составляющая этих пород представлена Fe-силикатами (Na-Fe-амфибол, Fe-слюда, бафертисит), оксидами (магнетит, ильменит, пирохлор, касситерит и др.) и сульфидами (сфалерит, пирит, халькопирит). В большинстве образцов амфибол является доминирующим темноцветным минералом (рис. 1), и лишь в некоторых преобладает Fe-слюда ряда фтористый аннит — фтораннит. Породы также содержат кварц, калиевый полевой шпат, Li-слюду и RE-фториды, в редких случаях альбит и эгирин. В целом фемические силикаты резко обогащены железом (концентрация MgO обычно < 1 мас. %) и являются высокофтористыми разновидностями: вариации их состава незначительны [Sharygin, Vladykin, 2014]. Для всех изученных пород характерно постоянное присутствие Li-слюды (полилитионит), которая обычно располагается на контакте силикатов и/или кварца с криолитом. В изученных криолитовых породах RE-минерализация распределена неравномерно и имеет преимущественно фторидную специализацию: в одних образцах она представлена ассоциацией флюорит + иттрофлюорит + твейтит-(Y) (гомогенный или со структурами распада) + «Ba-Sr-твейтит-(Y)» ± RE-пирохлор, в других — ассоциацией гагаринит-(Y) + твейтит-(Y) + флюоцерит-(Ce) + «Ba-твейтит-(Y)». В качестве кристаллических включений (индивидуальные фазы и их сростания) в криолите и амфиболе выявлены ильменит, колумбит, пирит, ферберит, эльпасолит, симмонсит, магнетит, касситерит, бафертисит, Li-слюда, сидерит, родохрозит, рутил (иногда с WO₃ — 4.6—5.8 мас. %), барит, RE-пирохлор, торит, флюорит (с Na, Y и Yb) и фтораннит [Sharygin, Vladykin, 2014].

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ АМФИБОЛА

Щелочной амфибол из криолитовых пород Катугинского месторождения по оптическим характеристикам и химическому составу ранее рассматривался как рибекит или как промежуточный член изоморфного ряда рибекит—арфведсонит. При этом отмечалось, что Na-амфиболы Катугинского месторождения характеризуются относительно высокими концентрациями (мас. %) Li₂O (0.15—0.4), F (0.4—3.0), Al₂O₃ (1.0—2.6) и ZnO (0.1—0.7) при очень низких содержаниях MgO (< 0.6) и CaO (0.2—1.1) [Архангельская и др., 1993, 2012].

Изучение взаимоотношений амфибола с другими минералами в криолитовых породах показало, что он является одной из самых ранних фаз (см. рис. 1). Индивидуальные кристаллы минерала (до 5 см) имеют однородный состав, и для них не характерна явная ростовая зональность.

Детальное изучение амфибола из пяти образцов криолитовых пород электронно-зондовыми методами (без определения лития) показало, что по составу он приближается к фтор-арфведсониту (Na,K)Na₂Fe₄²⁺Fe³⁺[Si₈O₂₂](F,OH)₂. Однако относительно высокая концентрация Al₂O₃ (до 2.1 мас. %) обусловила присутствие минерала ферро-ферри-фтор-нибейта (Na,K)Na₂Fe₃²⁺Fe³⁺[AlSi₇O₂₂](F,OH)₂ (род нибейта, подгруппа Na-амфиболов) [Sharygin, Vladykin, 2014]. Следует отметить, что фтор-арфведсонит на данный момент имеет статус «названного амфибола» (named amphibole) и не фигурирует в современной номенклатуре как полноправный минеральный вид, хотя и известен давно в щелочных гранитах [Коваленко и др., 1977; Hawthorne et al., 1993, 1996a,b, 2001].

Дальнейшие исследования выявили, что катугинский амфибол содержит высокие концентрации Li и других элементов. В частности, данные AES-MS для монофракции минерала (обр. K-243) показали присутствие следующих элементов (г/т): Li — 1877; Zr — 105; Be — 32; Co — 6; Cr — 3; Sr — 2; V — 11; Ba — 7; Sr — 2. В дальнейшем был проведен SIMS анализ для отобранных зерен амфибола (более 15 зерен из пяти образцов), предварительно проанализированных электронно-зондовыми методами. Были определены концентрации воды (0.6—0.8 мас. %) и легких элементов (Li — 2760—3750, Be — 18—52, B — 2—11 г/т), а также Rb (89—124), Zr (45—330) и Nb (30—160 г/т). Таким образом, два независимых аналитических метода (AES-MS и SIMS) подтвердили высокие концентрации Li₂O (0.4—0.8 мас. %) в амфиболе из криолитовых пород Катугинского месторождения. Средние химические составы (EMPA+SIMS) минерала приведены в табл. 1, а вариации состава показаны на рис. 2, 3.

Расчеты эмпирических формул (на сумму 13 тетраэдрически и октаэдрически координированных катионов) для амфибола из криолитовых пород показали, что оцененные значения для H₂O хорошо совпадают с реальными значениями, полученными с помощью SIMS (см. табл. 1). Присутствие OH-групп в этом амфиболе также подтверждается рамановской спектроскопией (рис. 4). В целом в области колебаний 100—1200 см⁻¹ рамановские спектры катугинского амфибола подобны таковым других минералов подгруппы Na-амфиболов [Hawthorne, 1983; Downs, 2006]. В регионе 3000—4000 см⁻¹ на спектрах присутствуют два отчетливых пика, соответствующие валентным колебаниям OH-групп (3610 и 3630 см⁻¹, см. рис. 4).

Соотношение в амфиболе Fe²⁺ и Fe³⁺ определено методом мессбауэровской спектроскопии для обр. K-243, который содержит наименьшее количество кристаллических включений по сравнению с другими образцами. В мессбауэровском спектре Li-Na-Fe-амфибола наблюдаются два квадрупольных дублета, принадлежащих Fe²⁺ в октаэдрической координации, и один — Fe³⁺ в октаэдрической координации (рис. 5). Величины изомерного (химического) сдвига и квадрупольного расщепления для первого

Таблица 1. Химический состав (мас. %) Li-Na-Fe-амфиболов из криолитовых пород Катугинского месторождения

Компонент	1		2		3		4		5		6 id
	K-243		K-243-a		K-244		K-244a		K-431-25		
	(77)	sd	(58)	sd	(31)	sd	(46)	sd	(39)	sd	
SiO ₂	48.67	0.25	48.52	0.58	48.70	0.20	48.84	0.26	48.86	0.25	47.89
TiO ₂	0.44	0.07	0.43	0.09	0.80	0.10	0.85	0.06	0.73	0.08	—
ZrO ₂ SIMS	0.02	—	0.01	—	0.04	—	0.04	—	0.03	—	—
Nb ₂ O ₅ SIMS	0.01	—	0.01	—	0.02	—	0.02	—	0.02	—	—
Al ₂ O ₃	1.95	0.14	2.14	0.39	1.63	0.09	1.59	0.07	1.60	0.19	2.71
Fe ₂ O ₃	16.90	0.27	17.08	0.37	17.02	0.24	16.19	0.27	15.86	0.30	16.97
FeO	18.29	0.27	17.57	0.37	17.80	0.24	18.43	0.27	18.42	0.30	19.09
MnO	0.81	0.09	0.91	0.12	0.81	0.10	0.82	0.06	0.87	0.09	—
ZnO	0.56	0.11	0.76	0.19	0.28	0.08	0.64	0.09	1.09	0.10	—
MgO	0.31	0.05	0.34	0.16	0.25	0.05	0.28	0.04	0.32	0.05	—
CaO	0.05	0.03	0.06	0.05	0.08	0.02	0.08	0.03	0.07	0.02	—
Na ₂ O	8.40	0.30	8.46	0.28	8.67	0.21	8.62	0.26	8.71	0.28	8.89
K ₂ O	1.51	0.17	1.51	0.22	1.42	0.10	1.46	0.10	1.52	0.14	1.50
Rb ₂ O SIMS	0.01	—	0.01	—	0.01	—	0.01	—	0.01	—	—
Li ₂ O SIMS	0.65	—	0.60	—	0.78	—	0.70	—	0.67	—	0.79
BeO SIMS	0.01	—	0.01	—	0.01	—	0.01	—	0.01	—	—
H ₂ O SIMS	0.76	—	0.72	—	0.66	—	0.70	—	0.65	—	0.86
F	2.24	0.18	2.19	0.25	2.41	0.22	2.36	0.23	2.48	0.29	2.22
Cl	0.01	0.02	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	—
Сумма	101.61	—	101.33	—	101.41	—	101.63	—	101.94	—	100.94
O-(F,Cl) ₂	0.95	—	0.92	—	1.02	—	0.99	—	1.05	—	0.94
Сумма	100.66	—	100.41	—	100.39	—	100.64	—	100.89	—	100.00
Расчет на 13 катионов											
Be	0.004	—	0.004	—	0.004	—	0.004	—	0.004	—	—
Si	7.575	—	7.581	—	7.593	—	7.613	—	7.615	—	7.500
Al	0.358	—	0.394	—	0.300	—	0.292	—	0.294	—	0.500
Fe ³⁺	0.063	—	0.021	—	0.103	—	0.091	—	0.087	—	—
Сумма T	8.000	—	8.000	—	8.000	—	8.000	—	8.000	—	8.000
Ti+Zr+Nb	0.054	—	0.052	—	0.098	—	0.104	—	0.089	—	—
Fe ³⁺	1.917	—	1.986	—	1.894	—	1.808	—	1.773	—	2.000
Fe ²⁺	2.381	—	2.295	—	2.321	—	2.402	—	2.401	—	2.500
Mn	0.107	—	0.120	—	0.107	—	0.108	—	0.115	—	—
Zn	0.064	—	0.088	—	0.032	—	0.073	—	0.125	—	—
Mg	0.072	—	0.079	—	0.058	—	0.064	—	0.075	—	—
Li	0.405	—	0.379	—	0.489	—	0.440	—	0.422	—	0.500
Сумма M(1)-M(3)	5.000	—	5.000	—	5.000	—	5.000	—	5.000	—	5.000
Ca	0.008	—	0.010	—	0.014	—	0.013	—	0.011	—	—
Na	1.992	—	1.990	—	1.986	—	1.987	—	1.989	—	2.000
Сумма M(4)	2.000	—	2.000	—	2.000	—	2.000	—	2.000	—	2.000
Na	0.544	—	0.573	—	0.635	—	0.618	—	0.642	—	0.700
K+Rb	0.301	—	0.303	—	0.284	—	0.300	—	0.304	—	0.300
□	0.155	—	0.124	—	0.081	—	0.082	—	0.054	—	—
Сумма A(m)	1.000	—	1.000	—	1.000	—	1.000	—	1.000	—	1.000
F	1.105	—	1.084	—	1.188	—	1.163	—	1.224	—	1.100
Cl	0.003	—	0.001	—	0.001	—	0.002	—	0.003	—	—
OH	0.789	—	0.740	—	0.685	—	0.727	—	0.672	—	0.900
O	0.103	—	0.175	—	0.126	—	0.108	—	0.101	—	—
Миналы	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
□Na ₂ Fe ²⁺ ₃ Fe ³⁺ ₂ [Si ₈ O ₂₂](F,OH) ₂	15.55	—	12.48	—	8.08	—	9.08	—	5.32	—	—
NaNa ₂ Fe ²⁺ ₃ Fe ³⁺ ₂ [AlSi ₇ O ₂₂](F,OH) ₂	41.70	—	41.18	—	39.90	—	37.99	—	37.37	—	50.00
KNa ₂ Fe ²⁺ ₂ Fe ³⁺ ₂ Li[Si ₈ O ₂₂](F,OH) ₂	30.07	—	30.27	—	28.44	—	29.06	—	30.39	—	30.00
NaNa ₂ Fe ²⁺ ₂ Fe ³⁺ ₂ Li[Si ₈ O ₂₂](F,OH) ₂	10.41	—	7.60	—	20.47	—	14.97	—	11.82	—	20.00
NaNa ₂ Fe ²⁺ ₄ Fe ³⁺ [Si ₈ O ₂₂](F,OH) ₂	2.27	—	8.47	—	3.11	—	8.89	—	14.70	—	—

Примечание. Li, Zr, Nb, Rb, Be и H₂O определены на ионном зонде (SIMS, среднее из трех анализов для каждого образца). 1 — концентрации Fe³⁺ и Fe²⁺ в октаэдрических позициях рассчитаны согласно данным мессбауэровской спектроскопии (44.6 и 55.4 отн. % соответственно); 2—5 — концентрации Fe³⁺ и Fe²⁺ рассчитаны по балансу зарядов; 6 — идеальный (id) состав (Na_{0.7}K_{0.3})Na₂Fe²⁺₅Fe³⁺₂Li_{0.5}[Al_{0.5}Si_{7.5}O₂₂](F_{1.1}OH_{0.9}). В скобках — среднее, sd — стандартное отклонение.

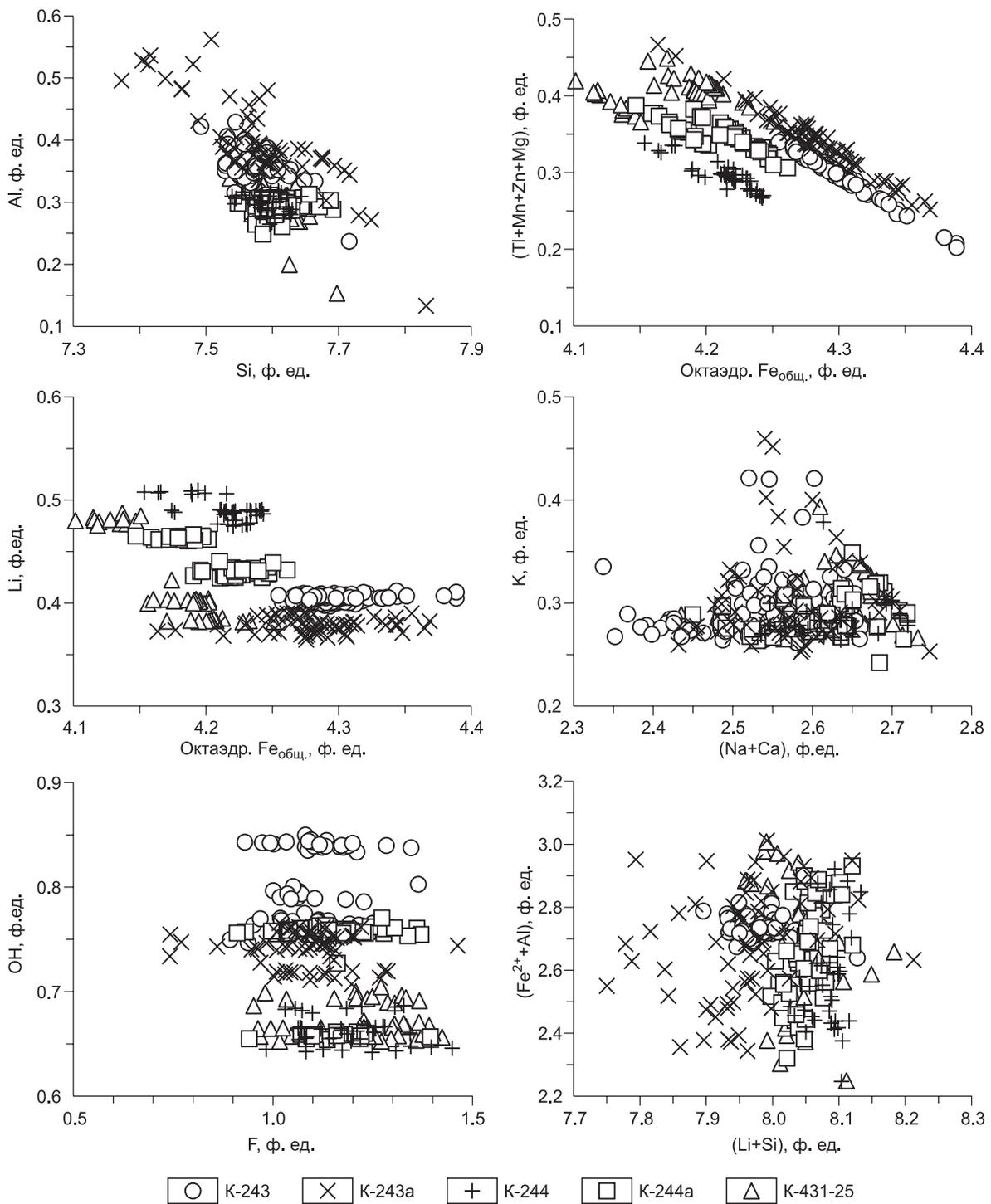


Рис. 2. Вариации состава (двухкомпонентные диаграммы, ф.ед.) для Li-Na-Fe-амфибола из криолитовых пород Катугинского месторождения.

дублета (Fe^{2+}) составляют соответственно 1.149(2) и 2.538(7), для второго (Fe^{2+}) — 1.150(1) и 2.877(5), для третьего (Fe^{3+}) — 0.392(1) и 0.517(2) мм/с. Относительные площади этих трех дублетов: 20.2(7), 35.2(7) и 44.6(2) % соответственно. Они отвечают соотношениям числа атомов железа, находящихся в трех неэквивалентных позициях. Общее атомное отношение $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ в Li-Na-Fe-амфиболе, таким образом, составляет $55.4 : 44.6 = 1.24$. Следует отметить, что расчет формул (на 13 катионов) для Na-Fe-амфибола из других криолитовых пород показал близкие значения отношения $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ (см. табл. 1).

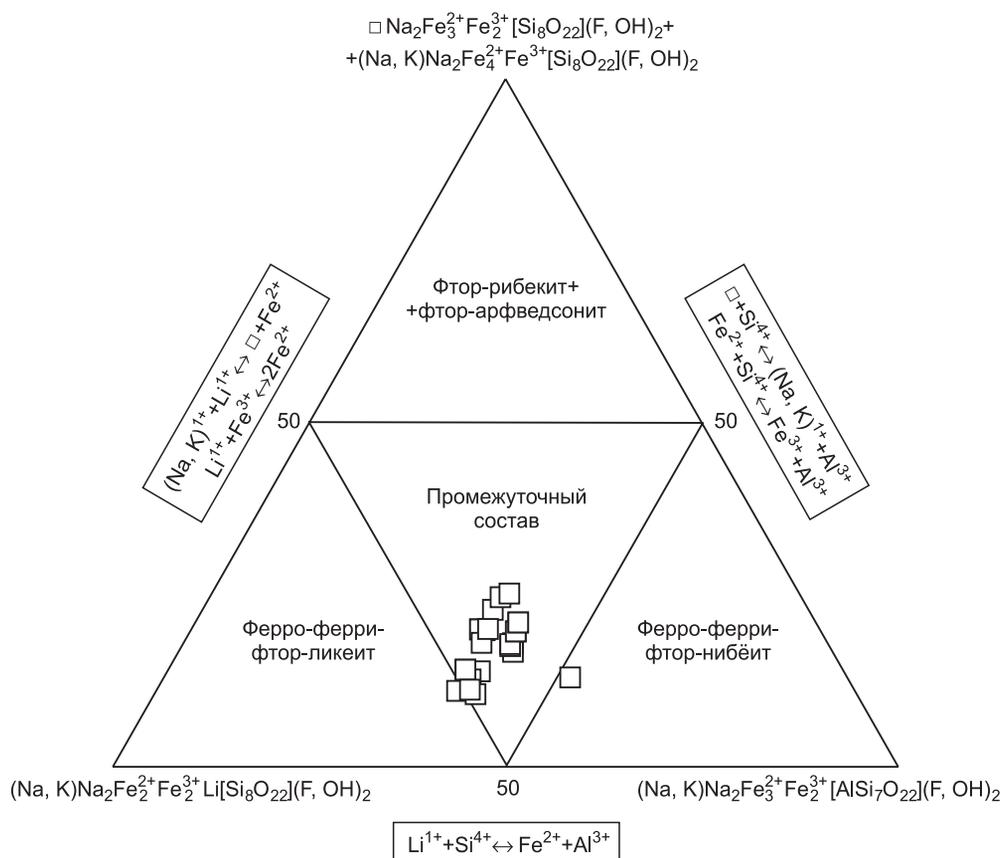
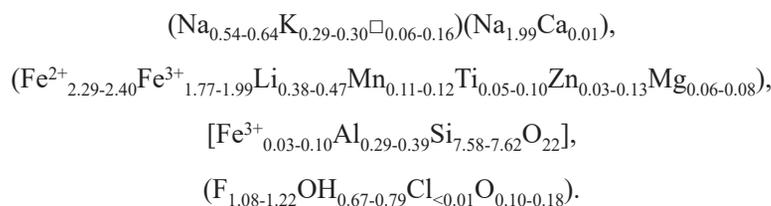


Рис. 3. Li-Na-Fe-амфибол из криолитовых пород Катугинского месторождения на диаграмме для F-Fe- миналов подгруппы Na-амфиболов.

На диаграмме показаны составы зерен, для которых был проведен полный химический анализ (EMPA + SIMS).

Таким образом, комплексное исследование Li-Na-Fe-амфибола из криолитовых пород Катугинского месторождения показало, что данный минерал не является фтор-арфведсонитом из-за высоких концентраций Fe^{3+} (> 1.7 ф.ед., см. табл. 1). Доля миналов Na-амфиболов, содержащих OH-группу, составляет 32—42 мол. %, а калиевых миналов — 28—31 мол. %. В целом состав катугинского амфибола может быть отображен во F-Fe-миналах подгруппы Na-амфиболов как 30—62 мол. % ферро-ферри-фтор-нибейта, 38—51 мол. % ферро-ферри-фтор-ликеита, 11—25 мол. % фтор-рибекита и фтор-арфведсонита (см. табл. 1, рис. 2, 3). Несмотря на широкие вариации по миналам, лишь единичные зерна амфибола определенно попадают в область ферро-ферри-фтор-нибейта или ферро-ферри-фтор-ликеита (см. рис. 2, 3). Наиболее высокие концентрации Al_2O_3 (до 3.1 мас. %, до 62 мол. % ферро-ферри-фтор-нибейта) характерны только для амфибола из одного образца криолитовой породы (K-243-а, см. табл. 1, рис. 2). Этот амфибол находится в непосредственном контакте с фтораннитом. Образец K-244 содержит амфибол с самыми высокими концентрациями Li_2O (0.76—0.81 мас. %, 48—51 мол. % ферро-ферри-фтор-ликеита) (см. табл. 1, рис. 2, 3). В целом для щелочного амфибола из криолитовых пород характерны низкие количества MgO (0.2—0.4 мас. %) и CaO (< 0.1 мас. %), а также умеренные содержания TiO_2 (0.4—0.9 мас. %), MnO (0.8—0.9 мас. %) и ZnO (0.3—1.1 мас. %).

Вариации состава Li-Na-Fe-амфибола из криолитовых пород Катугинского месторождения можно представить в следующем виде (ф.ед.):



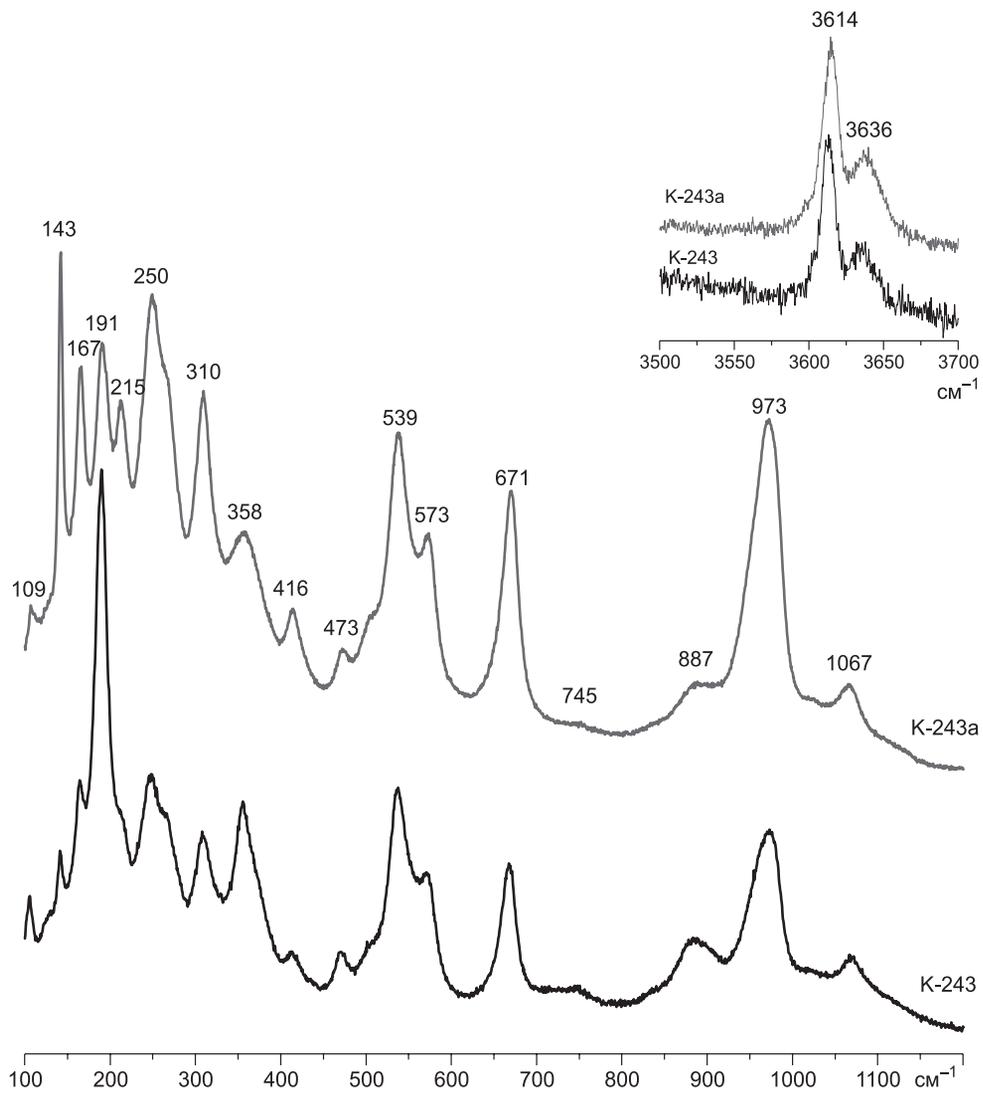


Рис. 4. Рамановские спектры для Li-Na-Fe-амфибола из двух образцов криолитовой породы (Катугинское месторождение).

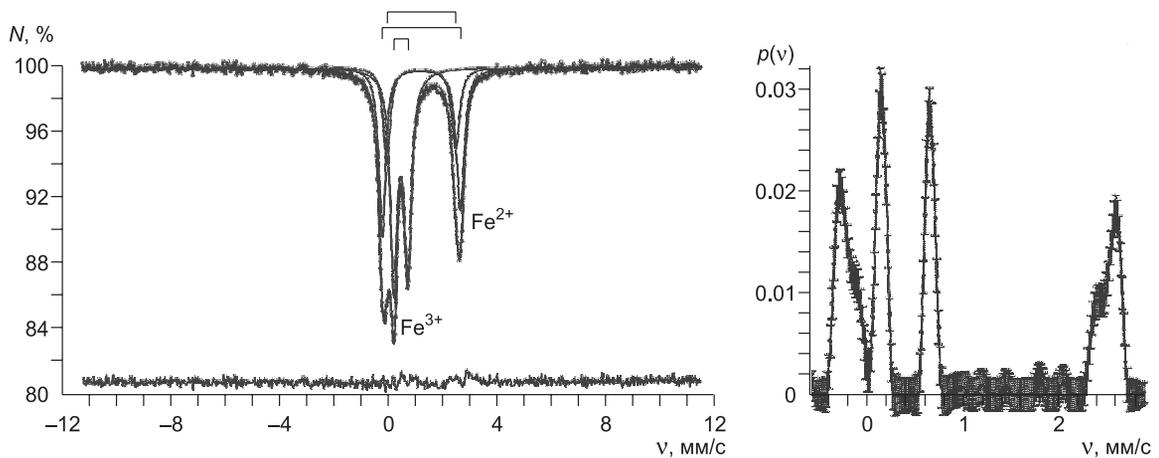


Рис. 5. Результат восстановления распределения $p(v)$ положения одиночной резонансной линии и модельной расшифровки мессбауэровского спектра ядер ^{57}Fe для Li-Na-Fe-амфибола из криолитовой породы (обр. K-243, Катугинское месторождение).

Соотношение Fe^{3+} и Fe^{2+} составляет 44.6 : 55.4.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА Li-Na-Fe-АМФИБОЛА, КАТУГИНСКОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЕ

Для рентгеновских исследований был выбран амфибол из обр. К-243. Согласно монокристалльным данным, минерал моноклинный, пространственная группа $C2/m$, $a = 9.7978(2)$, $b = 17.9993(3)$, $c = 5.33232(13)$ Å, $\beta = 103.748(2)^\circ$, $V = 913.43(3)$ Å³, $Z = 2$.

Кристаллографические характеристики, данные монокристалльного эксперимента и параметры уточнения структуры приведены в табл. 2, координаты и тепловые параметры атомов, а также предполагаемая заселенность позиций — в табл. 3 и 4, межатомные расстояния — в табл. 5, а порошковые рентгенометрические данные — в табл. 6.

Кристаллическая структура Li-Na-Fe-амфибола показана на рис. 3. Как и у других представителей надгруппы амфиболов [Hawthorne, 1983] в его структуре выделяются сдвоенные цепочки (амфиболовые ленты) $[T_4O_{11}]^\infty$, построенные из тетраэдров и вытянутые вдоль оси c . T -катионы занимают две кристаллографически неэквивалентные позиции. Анализ межатомных расстояний в тетраэдрах показал, что весь $^{[4]}Al$ находится в позиции $T(1)$ [Hawthorne, 1983; Oberti et al., 1995]. Между собой соседние тетраэдрические ленты связаны $M(1-3)$ -октаэдрами, заполненными двух- и трехвалентными катионами, а также Li, и образующими широкие ленты. Все позиции $M(1-3)$ катионов являются Fe-доминантными. Уточнение электронного содержания позиций (см. табл. 4), анализ межатомных расстояний в полиэдрах, а также данные химического анализа и мессбауэровской спектроскопии вкуче с результатами ранее проведенных исследований амфиболов различного состава позволили предположить следующее распределение катионов по октаэдрическим позициям.

В позиции $M(1)$ располагаются катионы Fe^{2+} и Mg^{2+} в соотношении 0.95:0.05. Позиция $M(2)$, характеризующаяся самым коротким средним расстоянием $\langle M-O \rangle$, заселена катионами Fe^{3+} с небольшими примесями Ti и Mg. Результаты предыдущих работ по структурам амфиболов ([Hawthorne, 1983; Hawthorne et al., 1993, 2001] и ссылки в этих работах) показывают, что Ti может располагаться в позициях $T(2)$, $M(1)$, $M(2)$, а также в позиции $M(3)$ в случае керсутита, не содержащего железа. Вхождение катионов Ti в позицию $M(1)$ осуществляется с замещением по схеме $^{M(1)}Ti^{4+} + 2^{O(3)}O^{2-} \rightarrow ^{M(1)}(Mg, Fe^{2+}) + 2^{O(3)}(OH)^-$ и сопровождается существенным укорочением связи $M(1)-O(3)$ [Oberti et al., 1992]. В нашем случае такого укорочения не наблюдается, а расстояние $M(1)-O(3)$ является самым длинным в $M(1)$ -октаэдре. Это четко указывает на то, что Ti^{4+} упорядоченно входит в позицию $M(2)$. Подобная ситуация описана в ряде случаев, в частности, для двух образцов Li-содержащего фтор-арфведсонита из пегматитов Хуррисан Мантайн (Нью Гэмпшир, США) [Hawthorne et al., 1996a].

В позицию $M(3)$, характеризующуюся самым низким электронным содержанием (см. табл. 4), помимо Fe^{2+} , входит Li, а также небольшие количества Mn и Zn. Присутствие Li в позиции $M(3)$ хорошо согласуется с данными предыдущих исследований Li-содержащих амфиболов [Hawthorne et al., 1993, 1994, 1996a,b, 2001; Oberti et al., 2009]. Mn помещен нами в позицию $M(3)$ с определенной долей условности, поскольку среднее расстояние $\langle M(3)-O \rangle$ немного больше, чем $\langle M(1)-O \rangle$. Zn помещен в эту позицию для соответствия, полученного на основании уточнения коэффициента заселенности значения электронного содержания $M(3)$ и рассчитанному электронному содержанию этой позиции.

Позиция $M(4)$ полностью заселена Na. Восьми-вершинники, центрированные $M(4)$ -катионами, располагаются по краям октаэдрических лент. Катионы Na и K статистически замещают друг друга в позиции $A(m)$, характеризующейся расщеплением вокруг позиции $A(2/m)$. Интересно отметить, что позиция A в катугинском образце вакантна (см. табл. 4). Подобное расположение катионов было отмечено в структуре

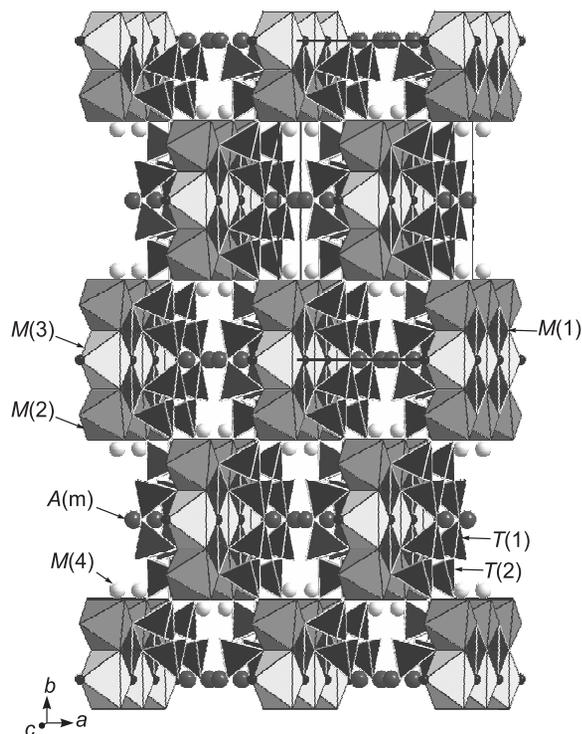


Рис. 6. Кристаллическая структура Li-Na-Fe-амфибола из криолитовой породы в проекции на плоскость ab .

Маленькими черными шариками показана позиция $O(3)$, заселенная статистически замещающими друг друга атомами фтора и кислорода OH-группы в соотношении $F_{0.58}OH_{0.42}$.

Таблица 2. Кристаллографические характеристики, данные монокристалльного эксперимента и параметры уточнения кристаллической структуры для Li-Na-Fe -амфибола из криолитовой породы (обр. К-243, Катугинское месторождение)

Сингония, пространственная группа	Моноклинная, $C2/m$
Z	2
Параметры ячейки, Å/°	$a = 9.7978(2), b = 17.9993(3), c = 5.33232(13)$ $\beta = 103.748(2)$
V, Å ³	913.43(3)
Размеры кристалла, мм	0.19 × 0.28 × 0.33
μ , мм ⁻¹ *	4.356
F(000)*	919
Дифрактометр	XCaliburS CCD
Температура	293(2) К
Излучение; λ	MoK $_{\alpha}$; 0.71073 Å
$\theta_{\text{мин}}/\theta_{\text{макс}}$, °	3.93 / 30.51
Интервалы сканирования	$-13 \leq h \leq 13, -25 \leq k \leq 25, -7 \leq l \leq 7$
Число рефлексов	9913
Число независимых рефлексов	1436 ($R_{\text{int}} = 0.0264$)
Число независимых рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	1343
Метод уточнения	МНК по F^2
Число уточняемых параметров	107
Параметр экстинкции	0.0017(2)
Весовая схема	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0232P)^2 + 0.7372P]$; $P = (\max \text{ of } (0 \text{ or } F_o^2) + 2F_c^2)/3$
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0176, wR2 = 0.0471$
R [все данные]	$R1 = 0.0193, wR2 = 0.0481$
GoF	1.063
$\Delta\rho_{\text{макс}}/\text{мин}$, e/Å ³	0.357 / -0.278

* Рассчитано на основе значений e_{ref} для позиций M(1—3) и A(m).

Таблица 3. Координаты и температурные параметры (Å²) атомов и кратность (Q) позиций в структуре Li-Na-Fe-амфибола из криолитовой породы (обр. К-243, Катугинское месторождение)

Атом	x	y	z	U_{eq}	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	Q
T(1) = = Si _{0.91} Al _{0.09}	0.27970(4)	0.086059(19)	0.29138(7)	0.00654(9)	0.00733(17)	0.00582(17)	0.00651(17)	-0.00023(11)	0.00172(12)	-0.00026(11)	8
T(2) = Si	0.29029(4)	0.17072(2)	0.80252(7)	0.00663(9)	0.00698(17)	0.00672(17)	0.00647(16)	-0.00042(12)	0.00217(12)	-0.00092(11)	8
M(1)	0.0	0.090608(15)	0.5	0.00823(10)	0.00952(15)	0.00818(15)	0.00747(15)	0.000	0.00293(10)	0.000	4
M(2)	0.0	0.182445(15)	0.0	0.00660(9)	0.00665(14)	0.00652(14)	0.00692(14)	0.000	0.00220(9)	0.000	4
M(3)	0.0	0.0	0.0	0.00847(18)	0.0108(3)	0.0066(3)	0.0078(3)	0.000	0.0017(2)	0.000	2
M(4) = Na	0.0	0.27832(5)	0.5	0.0161(3)	0.0195(5)	0.0131(5)	0.0199(5)	0.000	0.0128(3)	0.000	4
A(m)	0.0408(3)	0.5	0.0893(6)	0.0428(10)	0.056(2)	0.0244(14)	0.069(2)	0.000	0.0562(17)	0.000	4
O(1)	0.10967(10)	0.09135(5)	0.20637(18)	0.00862(19)	0.0076(4)	0.0095(4)	0.0087(4)	0.0002(3)	0.0018(3)	0.0000(3)	8
O(2)	0.11964(9)	0.17256(5)	0.73777(18)	0.00893(18)	0.0081(4)	0.0100(4)	0.0090(4)	-0.0001(3)	0.0027(3)	-0.0009(3)	8
O(3) = F _{0.58} (OH) _{0.42}	0.11184(13)	0.0	0.7079(2)	0.0131(2)	0.0149(6)	0.0105(6)	0.0140(6)	0.000	0.0039(5)	0.000	4
O(4)	0.36581(10)	0.24946(5)	0.80159(18)	0.01136(19)	0.0123(4)	0.0104(5)	0.0116(4)	-0.0014(3)	0.0031(3)	-0.0035(3)	8
O(5)	0.34957(9)	0.12865(6)	0.08166(18)	0.0117(2)	0.0092(4)	0.0154(5)	0.0105(4)	0.0041(3)	0.0021(3)	-0.0003(3)	8
O(6)	0.34016(9)	0.12089(6)	0.57939(18)	0.01133(19)	0.0100(4)	0.0135(5)	0.0103(4)	-0.0038(3)	0.0021(3)	-0.0003(3)	8
O(7)	0.33238(14)	0.0	0.3001(3)	0.0126(3)	0.0126(6)	0.0084(6)	0.0162(7)	0.000	0.0020(5)	0.000	4

Таблица 4. Заселенность позиций (s.o.f.) и их электронное содержание (e_{ref}) в структуре Li-Na-Fe-амфибола из криолитовой породы (обр. К-243, Катугинское месторождение)

Позиция	e_{ref}	s.o.f.*
M(1)	25.32	$Fe_{0.95}^{2+}Mg_{0.05}$ [25.30]
M(2)	25.53	$Fe_{0.95}^{3+}Ti_{0.025}Mg_{0.025}$ [25.55]
M(3)	17.55	$Fe_{0.48}^{2+}Li_{0.37}Mn_{0.1}Zn_{0.05}$ [17.59]
A(m)	4.80	$Na_{0.23}K_{0.12}$ [4.81]

* Заселенность позиций дана, исходя из уточненного электронного содержания позиций (e_{ref}), характера координационных полиэдров, межатомных расстояний и U_{eq} а также принимая во внимание микронзондовые данные и данные мессбауэровской спектроскопии. В квадратных скобках указано рассчитанное электронное содержание позиций.

Таблица 5. Межатомные расстояния (Å) в структуре Li-Na-Fe-амфибола из криолитовой породы (обр. К-243, Катугинское месторождение)

T(1) — O(1)	1.6220(10)	T(2) — O(4)	1.5993(10)
— O(7)	1.6299(5)	— O(2)	1.6253(10)
— O(6)	1.6340(10)	— O(5)	1.6479(10)
— O(5)	1.6342(10)	— O(6)	1.6538(10)
<T(1) — O>	1.630	<T(2) — O>	1.632
M(1) — O(1)	2.0991(10) × 2	M(2) — O(4)	1.9206(9) × 2
— O(2)	2.1097(9) × 2	— O(2)	2.0347(9) × 2
— O(3)	2.1242(8) × 2	— O(1)	2.1194(9) × 2
<M(1) — O>	2.111	<M(2) — O>	2.025
M(3) — O(3)	2.1067(13) × 2	A(m) — O(7)	2.555(3)
— O(1)	2.1230(9) × 4	— O(7)	2.661(3)
<M(3) — O>	2.118	— O(5)	2.7948(17) × 2
M(4) — O(4)	2.3600(10) × 2	— O(6)	2.870(2) × 2
— O(2)	2.4288(12) × 2	— O(5)	2.973(2) × 2
— O(6)	2.4976(12) × 2	— O(7)	3.198(3)
— O(5)	2.8965(11) × 2	<A(m) — O>	2.854
<M(4) — O>	2.546		

калиевого фтор-магнезио-арфведсонита из Монте Меточа, регион Ксиксано, Мозамбик [Oberti et al., 2010].

Таким образом, структурная формула Li-Na-Fe-амфибола из криолитовой породы Катугинского месторождения (обр. К-243) может быть представлена в следующем виде: $(Na_{0.46}K_{0.24}\square_{0.30})Na_{2.00}(Fe_{0.95}^{2+}Mg_{0.05})_2(Fe_{0.95}^{3+}Ti_{0.025}Mg_{0.025})_2(Li_{0.37}Fe_{0.48}^{2+}Mn_{0.10}Zn_{0.05})[(Si_{0.91}Al_{0.09})_4Si_4O_{22}](F_{0.58}(OH)_{0.42})_2$.

ОБСУЖДЕНИЕ

Структурные и химические данные для Li-Na-Fe-амфибола из криолитовых пород Катугинского месторождения показывают, что он имеет очень специфический состав. Данный минерал не может быть охарактеризован в рамках какого-то одного рода в пределах подгруппы Na-амфиболов [Hawthorne et al., 2012] или даже в рамках двух родов, как это было сделано ранее [Архангельская и др., 1993, 2012]. Этот амфибол как бы попал в «номенклатурную ловушку»: по одним позициям он отвечает одному минеральному виду, по другим — другому. В целом катугинский амфибол находится в поле составов, промежуточных между F-Fe- членами родов ликеита, нибёита, рибекита и арфведсонита. Его минимальный состав может быть отображен как: ферро-ферри-фтор-нибёит — 40—45 мол. %, ферро-ферри-фтор-ликееит — 40—45 мол. %, фтор-рибекит ± фтор-арфведсонит — 10—20 мол. % (см. рис. 3). Не исключено, что щелочные амфиболы из разных типов гранитов Катугинского месторождения также имеют очень сложный состав, исходя из концентраций Li_2O (0.15—0.4), F (0.4—3.0) и Al_2O_3 (1.0—2.6 мас. %) в амфиболах [Архангельская и др., 1993, 2012].

Таблица 6. Порошковые рентгенометрические данные для Li-Na-Fe-амфибола из криолитовой породы (обр. К-243, Катугинское месторождение)

I_{obs}	$d_{\text{obs}}, \text{Å}$	I_{calc}^*	$d_{\text{calc}}^{**}, \text{Å}$	hkl
1	8.98	4	9.000	020
100	8.41	100	8.413	110
2	5.078	2	5.075	130
1	4.897	5	4.894	-111
1	4.760	1	4.759	200
37	4.496	24, 12	4.500, 4.489	040, 021
1	4.053	6	4.047	111
1	3.880	6	3.879	-131
40	3.414	38	3.415	131
8	3.268	14	3.269	240
42	3.122	53	3.124	310
4	2.971	10	2.974	221
15	2.803	15	2.804	330
64	2.718	80	2.720	151
18	2.593	27, 1	2.596, 2.590	061, 002
35	2.543	47	2.543	-202
3	2.378	3, 1	2.380, 2.379	350, 400
15	2.325	23	2.326	-351
1	2.307	4	2.308	-421
1	2.272	17	2.272	-312
12	2.171	24	2.173	261
1	2.076	12	2.077	202
12	2.029	13	2.030	351
1	1.942	4	1.943	421
2	1.892	3	1.893	510
1	1.886	4	1.886	242
6	1.867	4	1.868	-461
6	1.799	5	1.800	0.10.0
13	1.657	21	1.658	461
2	1.634	7	1.635	480
7	1.612	10	1.613	1.11.0
17	1.588	20	1.592	-153
15	1.519	16	1.520	-263
5	1.509	5	1.510	551
5	1.498	8	1.500	0.12.0
11	1.429	23	1.431	-661
9	1.359	2, 5, 4	1.360, 1.356, 1.356	2.10.2, -553, 710
6	1.322	1, 7, 1	1.326, 1.322, 1.319	730, -114, -681
10	1.291	1, 15	1.292, 1.292	353, -2.12.2

Примечание. Жирным шрифтом отмечены 10 наиболее сильных рефлексов.

* Для рассчитанных данных приведены только рефлексы с интенсивностью $\geq 1 \text{ Å}$.

** Для параметров ячейки, посчитанных по данным монокристалльной съемки.

Детальное изучение криолитовых пород и гранитов Катугинского массива показало, что кристаллизация щелочного амфибола, а также других темноцветных силикатов, происходила из высокофтористой минералообразующей среды, обогащенной также другими летучими компонентами (S, H₂O и, возможно, CO₂) и редкими элементами (Li, Nb, Th, W, Sn, Y и другими REE).

Щелочной амфибол из криолитовых пород характеризуется относительно высокими концентрациями Li₂O (0.6—0.8 мас. %) и ZnO (0.3—1.1 мас. %) (см. табл. 1). Однако в криолитовых породах амфибол не является единственным концентратором лития. Повышенные содержания Li₂O были также выявлены

ны во фторанните (0.6—0.9 мас. %), а в аксессуарных количествах обнаружены два литиевых минерала: полилитийнит $\text{KLi}_2\text{Al}[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{F},\text{OH})_2$ (Li_2O — до 6.5 мас. %) и симмонсит $\text{Na}_2\text{LiAlF}_6$ (Li — до 3.6 мас. %) [Быков, Архангельская, 1995; Архангельская и др., 2012; Sharygin, Vladykin, 2014; данные авторов].

Приблизительно такая же ситуация наблюдается и для цинка. На ранних этапах кристаллизации он в варьирующих количествах присутствует в щелочном амфиболе (ZnO — 0.3—1.1 мас. %) и во фторанните (ZnO — 0.1—1.6 мас. %), а на более поздних этапах иногда концентрируется в сфалерите. Следует отметить, что варьирующие содержания ZnO в силикатах, по-видимому, контролируются присутствием—отсутствием сульфида (сфалерита), т.е. локальными колебаниями химического потенциала S^{2-} . Li-Na-Fe-амфибол и Li-содержащий фтораннит в криолитовых породах Катугинского месторождения, по-видимому, являются конкурирующими фазами для концентрирования цинка, и в случае их тесной ассоциации слюда содержит больше количество ZnO (практически в два раза).

Присутствие в щелочных породах минералов, содержащих ^{67}Zn в структуре, является отражением низкой f_{S_2} , высокой f_{O_2} , высокой щелочности (агпаитности) и флюидонасыщенности среды [Пеков, 2005; Piilonen et al., 2006]. Такие условия обычно характерны для наиболее поздних продуктов кристаллизации крупных щелочных комплексов агпаитового профиля. Например, в агпаитовых фолонитах Октябрьского массива (Украинский щит), содержащих флюорит и криолит, при отсутствии сульфидов и щелочного амфибола слоистые силикаты (слюды, куплетскит, перроит) являются главными концентраторами цинка [Sharygin, 2015]. При кристаллизации катугинских криолитовых пород сверхвысокая активность фтора сопровождается повышенной активностью серы. В результате цинк на ранних этапах кристаллизации частично входит в силикаты (Li-Na-Fe-амфибол и Li-содержащий фтораннит), а на поздних этапах концентрируется в виде сфалерита.

Авторы искренне признательны Л.Н. Пospelовой и Н.С. Карманову за помощь в электронно-зондовых исследованиях в ИГМ СО РАН, а С.Г. Симакину, Е.В. Потапову (Ярославль) и О.А. Козьменко (Новосибирск) за проведение SIMS и AES-MS анализов для амфибола. Работа выполнена при поддержке грантов Президента РФ (МД-2088.2014.5, НШ-1130.2014.5: рентгенографическое и рентгеноструктурное исследование), РФФИ (№ 15-05-02051: кристаллохимический анализ), РФФИ (№ 14-17-00325: сканирующая микроскопия) и СО РАН (пфи № 47: микрозонд, SIMS, AES-MS).

ЛИТЕРАТУРА

Архангельская В.В., Бабкин А.С., Тулохонов М.И. Редкометалльные щелочные метасоматиты Восточной Сибири // Записки Забайкальского филиала Географического общества СССР, Чита, 1971, вып. 61, 92 с.

Архангельская В.В., Казанский В.И., Прохоров К.В., Собаченко В.Н. Геологическое строение, зональность и условия образования Катугинского Ta-Nb-Zr-месторождения (Чаро-Удоканский район, Восточная Сибирь) // Геология рудных месторождений, 1993, т. 35 (2), с. 115—131.

Архангельская В.В., Рябцев В.В., Шурига Т.Н. Геологическое строение и минералогия месторождений тантала России // Минеральное сырье, Серия геолого-экономическая. М., ВИМС, 2012, № 26, 318 с.

Быков Ю.В., Архангельская В.В. Катугинское редкометалльное месторождение // Месторождения Забайкалья. Чита-Москва, Геоинформарк, 1995, т. 1, кн. 2, с. 76—85.

Коваленко В.И., Владыкин Н.В., Лапидес И.Л., Горегляд А.В. Щелочные амфиболы редкометалльных гранитоидов. Новосибирск, Наука, 1977, 270 с.

Котов А.Б., Владыкин Н.В., Ларин А.М., Гладкочуб Д.П., Сальникова Е.Б., Скляров Е.В., Толмачева Е.В., Донская Т.В., Великославинский С.Д., Яковлева С.З. Новые данные о возрасте оруденения уникального Катугинского редкометалльного месторождения (Алданский щит) // ДАН, 2015, т. 463, № 2, с. 187—191.

Кривдік С.Г., Шаригін В.В., Моргун В.Г., Дубина О.В. Апокварцитові феніти Східного Приазов'я (петрологія, мінералогія, металогенія) // Мінералогічний Журнал (Україна), 2013, т. 35, № 4, с. 99—113.

Ларин А.М., Котов А.Б., Сальникова Е.Б., Коваленко В.И., Ковач В.П., Яковлева С.З., Бережная Н.Г., Иванов В.Э. О возрасте Катугинского Ta-Nb месторождения (Алдано-Становой щит): к проблеме выделения новой глобальной редкометалльной металлогенетической эпохи // ДАН, 2002, т. 383, № 6, с. 807—811.

Ларин А.М., Котов А.Б., Владыкин Н.В., Гладкочуб Д.П., Ковач В.П., Скляров Е.В., Донская Т.В., Великославинский С.Д., Загорная Н.З., Сотникова И.А. Источники и геодинамическая обстановка формирования редкометалльных гранитов катугинского комплекса (Алданский щит) // ДАН, 2015, т. 464, № 1, с. 76—79.

Левашова Е.В., Скублов С.Г., Марин Ю.Б., Лупашко Т.Н., Ильченко Е.А. Редкие элементы в цирконе из пород Катугинского редкометалльного месторождения // Записки Российского минералогического общества, 2014, ч. 143, № 5, с. 17—31.

Лупашко Т.Н., Ильченко Е.А., Кривдик С.Г., Левашова Е.В., Скублов С.Г. Особенности кристаллохимии циркона Азовского, Ястребецкого (Украина) и Катугинского (Россия) редкометалльных месторождений // Минералогический журнал (Украина), 2014, т. 36, № 4, с. 20—38.

Осокин Е.Д., Алтухов Е.Н., Кравченко С.М. Критерии выделения, особенности формирования и локализации гигантских месторождений редких элементов // Геология рудных месторождений, 2000, т. 42 (4), с. 389—396.

Пеков И.В. Генетическая минералогия и кристаллохимия редких элементов в высокощелочных постмагматических системах: Автореф. дис. ... д.г.-м.н., М., МГУ, 2005, 52 с.

Скляр Е.В., Старикова А.Е., Шарыгин В.В., Хромова Е.А. Метасоматическая природа оруденения Катугинского редкометалльного месторождения (Алданский щит): про и контра // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Северо-Востока России (Материалы конференции, 31 марта — 2 апреля 2015 г.), Якутск, 2015, с. 446—448.

Скляр Е.В., Гладкочуб Д.П., Котов А.Б., Старикова А.Е., Шарыгин В.В., Великославинский С.Д., Ларин А.М., Мазукабзов А.М., Толмачева Е.В., Хромова Е.А. Генезис Катугинского редкометалльного месторождения: магматизм против метасоматоза // Тихоокеанская геология, 2016, т. 35, № 3, с. 9—22.

Armbruster T., Oberhänsli R., Bermanec V., Dixon R. Hennomartinite and kornite, two new Mn^{3+} -rich silicates from the Wessels mine, Kalahari, South Africa // Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen, 1993, v. 73, p. 349—355.

Bailey J.C. Formation of cryolite and other aluminofluorides: A petrologic review // Bull. Geol. Soc. Denmark, 1980, v. 29, p. 1—45.

Cámara F., Hawthorne F.C., Ball N.A., Bekenova G., Stepanov A.V., Kotel'nikov P.E. Fluoroleakeite, $NaNa_2(Mg_2Fe_2^{3+}Li)Si_8O_{22}F_2$, a new mineral of the amphibole group from the Verkhnee Espe deposit, Akjailyautas Mountains, Eastern Kazakhstan District, Kazakhstan: description and crystal structure // Miner. Mag., 2010, v. 74 (3), p. 521—528.

Costi H.T., Dall'Agno R., Pichavant M., Ramo O.T. The peralkaline tin-mineralized Madeira cryolite albite-rich granite of Pitinga, Amazonian Craton, Brazil: petrography, mineralogy and crystallization processes // Canad. Miner., 2009, v. 47, № 6, p. 1301—1327.

Downs R.T. The RRUFF Project: an integrated study of the chemistry, crystallography, Raman and infrared spectroscopy of minerals // Program and Abstracts of the 19th General Meeting of the International Mineralogical Association in Kobe, Japan, 2006, abstract 003-13.

Foord E.E., Erd R.C., Robie S.B., Lichte F.E., King V.T. Li- and F-bearing alkali amphiboles from granitic pegmatites at Hurricane Mountain, Carroll Co., New Hampshire, U.S.A. // Canad. Miner., 1996, v. 34, p. 1011—1014.

Hawthorne F.C. The crystal structure of the amphiboles. VIII. The crystal structure and site chemistry of fluor-riebeckite // Canad. Miner., 1978, v. 16, p. 187—194.

Hawthorne F.C. The crystal chemistry of the amphiboles // Canad. Miner., 1983, v. 21, p. 174—480.

Hawthorne F.C., Oberti R., Ungaretti L., Grice J.D. Leakeite, $NaNa_2Mg_2(Fe^{3+}_2Li)Si_8O_{22}(OH)_2$, a new alkali amphibole from the Kajlidongri manganese mine, Jhabua district, Madhya Pradesh, India // Amer. Miner., 1992, v. 77, p. 1112—1115.

Hawthorne F.C., Ungaretti L., Oberti R., Bottazzi P. Li: An important component in igneous alkali amphiboles // Amer. Miner., 1993, v. 78, p. 733—745.

Hawthorne F.C., Ungaretti L., Oberti R., Cannillo E., Smelik E.A. The mechanism of ^{6}Li incorporation in amphiboles // Amer. Miner., 1994, v. 79, p. 443—451.

Hawthorne F.C., Oberti R., Ottolini L., Foord E.E. Lithium-bearing fluor-arfvedsonite from Hurricane Mountain, New Hampshire: A crystal-chemical study // Canad. Miner., 1996a, v. 34, p. 1015—1019.

Hawthorne F.C., Oberti R., Ottolini L., Grice J.D., Czamanske G.K. Fluor-ferro-leakeite, $NaNa_2(Fe^{2+}_2Fe^{3+}_2Li)Si_8O_{22}F_2$, a new alkali amphibole from the Cañada Pinabete pluton, Questa, New Mexico, U.S.A. // Amer. Miner., 1996b, v. 81, p. 226—228.

Hawthorne F.C., Oberti R., Cannillo E., Ottolini L., Roelofsen J.N., Martin R.F. Li-bearing arfvedsonitic amphiboles from the Strange Lake peralkaline granite, Quebec // Canad. Miner., 2001, v. 39, p. 1161—1170.

Hawthorne F.C., Oberti R., Harlow G.E., Maresch W.V., Martin R.F., Schumacher J.C., Welch M.D. Nomenclature of the amphibole supergroup // Amer. Miner., 2012, v. 97, p. 2031—2048.

Matsnev M.E., Rusakov V.S. SpectrRelax: an application for Mössbauer spectra modeling and fitting // AIP Conf. Proc., 2012, v. 1489, p. 178—185.

Matsubara S., Miyawaki R., Kurosawa M., Suzuki Y. Potassicleakeite, a new amphibole from the Tanohata mine, Iwate Prefecture, Japan // J. Miner. Petrol. Sci., 2002, v. 97, p. 177—184.

Oberti R., Ungaretti L., Cannillo E., Hawthorne F.C. The behaviour of Ti in amphiboles: I. Four- and six-coordinate Ti in richterite // Europ. J. Miner., 1992, v. 4, p. 425—439.

Oberti R., Ungaretti L., Cannillo E., Hawthorne F.C., Memmi I. Temperature-dependent Al order—disorder in the tetrahedral double chain of C2/m amphiboles // Europ. J. Miner., 1995, v. 7, p. 1049—1063.

Oberti R., Cámara F., Hawthorne F.C., Ball N.A. Fluoro-aluminoleakeite, $\text{NaNa}_2(\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{Li})\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{F}_2$, a new mineral of the amphibole group from Norra Kärr, Sweden: description and crystal structure // Miner. Mag., 2009, v. 73, p. 817—824.

Oberti R., Boiocchi M., Hawthorne F.C., Robinson P. Crystal structure and crystal chemistry of fluoro-potassic-magnesio-arfvedsonite from Monte Metocha, Xixano region, Mozambique, and discussion of the holotype from Quebec, Canada // Miner. Mag., 2010, v. 74 (6), p. 951—960.

Oberti R., Boiocchi M., Hawthorne F.C., Kristiansen R. Ferri-fluoro-leakeite: a second occurrence at Bratthagen (Norway), with new data on Zn partitioning and the oxo component in Na amphiboles // Miner. Mag., 2014, v. 78, p. 861—869.

Piilonen P.C., Pekov I.V., Back M., Steede T., Gault R.A. Crystal-structure refinement of a Zn-rich kupletskite from Mont Saint-Hilaire, Québec, with contributions to the geochemistry of zinc in peralkaline environments // Miner. Mag., 2006, v. 70, p. 565—578.

Sharygin V.V. Zincian micas from peralkaline phonolites of the Oktyabrsky massif, Azov Sea region, Ukrainian Shield // Europ. J. Miner., 2015, v. 27, № 4, p. 521—533.

Sharygin V.V., Vladykin N.V. Mineralogy of cryolite rocks from Katugin massif, Transbaikalia, Russia // Abstract book of 30th International conference «Ore potential of alkaline, kimberlite and carbonatite magmatism» / Eds. N. Ilbeyli, M.G. Yalcin. Turkey, Antalya, 2014, p. 166—168.

Sheldrick G.M. A short history of SHELX // Acta Crystallogr., 2008, v. A64, p. 112—122.

*Рекомендована к печати 28 августа 2015 г.
Н.В. Соболевым*

*Поступила в редакцию
30 апреля 2015 г.*