

Mg-СОДЕРЖАЩИЙ ТОМСОНИТ-Са ИЗ ХРОМИТИТОВ ЛЕКХОЙЛИНСКОГО РУДОПРОЯВЛЕНИЯ, ВОЙКАРО-СЫНЬИНСКИЙ МАССИВ, ПОЛЯРНЫЙ УРАЛ

С.В. Берзин, Д.А. Замятин, В.В. Хиллер

Институт геологии и геохимии УрО РАН, ул. Академика Вонсовского 15, г. Екатеринбург, 620016 Россия; sbersin@ya.ru

Mg-RICH THOMSONITE-Ca FROM CHROMITITES OF THE LEKKHOYLA OCCURRENCE, VOYKAR-SYN'YA MASSIF, POLAR URALS

S.V. Berzin, D.A. Zamyatin, V.V. Khiller

Institute of Geology and Geochemistry UB RAS, ul. Akademika Vonsovskogo 15, Yekaterinburg, 620016 Russia; sbersin@ya.ru

В статье показан ранее не описанный изоморфизм в группе цеолитов в ряду томсонит-Са – и его гипотетический магнезиальный аналог. Mg-содержащий томсонит-Са впервые найден в гидротермальных прожилках на Лекхойлинском рудопроявлении хромититов (Полярный Урал). Томсонит-Са содержит изоморфную примесь MgO до 6.5 мас. %, что соответствует 1.35 ф.е. Mg (O = 20). Наблюдается непрерывный изоморфизм между Mg^{2+} с одной стороны и Na^{+} и Ca^{2+} – с другой. Наиболее магнезиальный томсонит-Са имеет эмпирическую формулу $Na_{0.37}Mg_{1.35}Ca_{1.59}Si_{5.18}Al_{4.35}O_{20} \times 6(?)H_2O$ (O = 20). Сходные рамановские спектры Mg-содержащего томсонита-Са и томсонита-Са не содержат пиков каких-либо других минеральных фаз.

Илл. 7. Табл. 2. Библ. 12.

Ключевые слова: томсонит-Са, цеолиты, изоморфизм, гидротермальные прожилки, хромититы, Войкаро-Сыньинский массив, Полярный Урал.

The paper describes a previously unknown isomorphic series between thomsonite-Ca and a hypothetical Mg-rich zeolite. The Mg-rich thomsonite-Ca was found for the first time in hydrothermal veins of the Lekkhoyla chromite occurrence (Polar Urals, Russia). The mineral contains up to 6.5 wt. % MgO (up to 1.35 f.u. Mg, O = 20) and exhibits a continuous isomorphism between Mg^{2+} and Na^{+} and Ca^{2+} . The formula of the Mg-richest thomsonite-Ca is $Na_{0.37}Mg_{1.35}Ca_{1.59}Si_{5.18}Al_{4.35}O_{20} \times 6(?)H_2O$ (O = 20). The Raman spectra of thomsonite-Ca and Mg-rich thomsonite-Ca are similar both showing no bands typical of other minerals.

Figures 7. Tables 2. References 12.

Key words: thomsonite-Ca, zeolites, isomorphic series, hydrothermal vein, chromite, Voykar-Syn'ya massif, Polar Urals.

Введение

Томсонит-Са – минерал из группы цеолитов с формулой $NaCa_2Al_3Si_5O_{20} \times 6H_2O$ (<https://www.mindat.org/min-3941.html>) или $\square 4Na_{4+x}Ca_{8-x}Al_{20-x}Si_{20+x}O_{80} \times 24H_2O$, где значение x варьирует от 0 до 2 (Ross et al., 1992). Согласно классификации Никеля-Штрунца, томсонит-Са совместно с гоннардитом, мезолитом, натролитом, сколецитом и другими минералами относится к группе «9.GA. Цео-

литы с цепочками четырехчленных колец $Al_2Si_2O_{10}$, связанных пятым атомом Si» (Strunz, Nickel, 2001). Согласно М. Россу с соавторами томсонит-Са относится к группе натролита с общей формулой $(Na,Ca,Ba)_{8-16}(Al,Si)_{40}O_{80} \times nH_2O$ (Ross et al., 1992). Эти авторы также отмечают, что для томсонита-Са характерны существенные отклонения от идеального стехиометрического состава. В 2001 г. был открыт томсонит-Sr $NaSr_2Al_3Si_5O_{20} \times 6H_2O$ – новый минеральный вид серии томсонита (Пеков и др.,

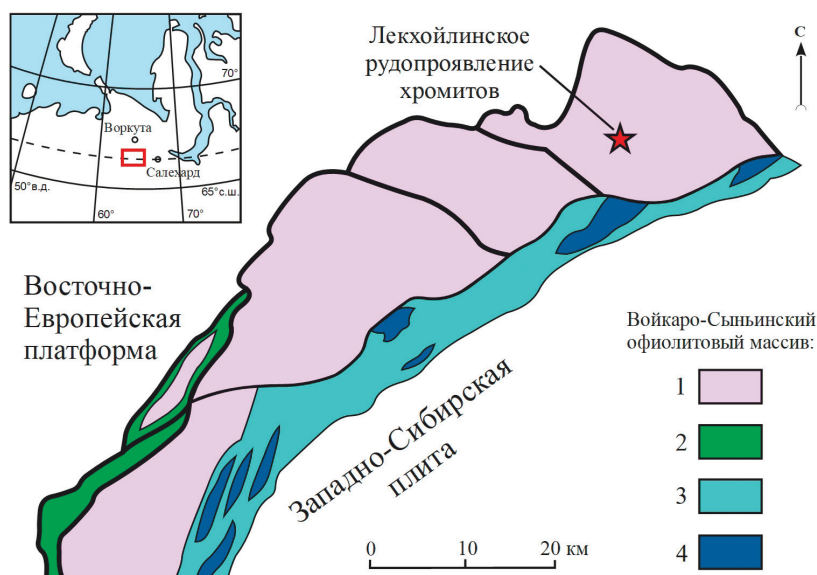


Рис. 1. Положение Лекхойлинского рудопоявления на геологической схеме северной части Войкаро-Сыньинского массива (Savelieva et al., 2006).

1 – гарцбургиты, дуниты, оливин-антигоритовые породы; 2 – габбро, амфиболиты, метаморфические породы; 3 – габбро, габбронориты, долериты комплекса параллельных даек; 4 – дунит-верлит-клинопироксенитовый комплекс.

Fig. 1. Position of the Lekkhoylin chromite occurrence in geological scheme of the northern part of the Voykar-Syn'y ophiolite massif (Savelieva et al., 2006).

1 – harzburgite, dunite, olivine-antigorite rocks; 2 – gabbro, amphibolite, metamorphic rocks; 3 – gabbro, gabbro-norite, dolerite of sheeted dike complex; 4 – dunite-wehrlite-clinopyroxenite complex.

2001; Gurbanova et al., 2001). В ходе исследования томсонита-Са из гидротермальных прожилков в хромитовых рудах Лекхойлинского рудопоявления (Полярный Урал) нами впервые установлен необычный Mg-содержащий томсонит-Са с содержаниями MgO до 6.5 мас. %. Ранее томсонит с существенной примесью Mg не был описан в литературных источниках, поэтому целью статьи является его характеристика.

Геологическое строение рудопоявления

Лекхойлинское рудопоявление хромитов расположено на Полярном Урале в северной части Войкаро-Сыньинского офиолитового массива (66°39'22" с.ш., 64°29'18" в.д.) (рис. 1). Массив представляет собой тектоническую пластину офиолитов, надвинутую на кристаллические породы окраины Восточно-Европейской платформы. Массив сложен преимущественно мантийными ультрамафитами (гарцбургитами, гарцбургитами с телами дунитов) и габбро; на небольших участках обнажаются параллельные долеритовые дайки и подушечные лавы (Savelieva et al., 2006; 2013).

Лекхойлинское рудопоявление локализовано в породах дунит-гарцбургитового комплекса, залегающих в виде линейных зон в гарцбургитах. Хромититы и вмещающие их породы метаморфизованы в ходе регрессивного метаморфизма. Ультрамафиты подверглись амфиболизации и петельчатой серпентинизации. В непосредственной близости от рудопоявления развиты оливин-антигоритовые породы (Вахрушева, 1996). По прогнозным ресурсам хромитовой руды Лекхойлинское рудопоявление является одним из наиболее значимых в северной части Войкаро-Сыньинского массива (Вахрушева, 1996). Также рудопоявление известно своей необычной гидротермальной минерализацией.

Гидротермальные прожилки

Хромититы и вмещающие их породы Лекхойлинского рудопоявления пересекаются многочисленными гидротермальными прожилками (рис. 2а), сложенными гранатом, клинохлором и хромсодержащим везувианом. Также в прожилках установлены перовскит, томсонит-Са и прайсверкит. Наиболее ранними минералами являются перовскит и гранат, после

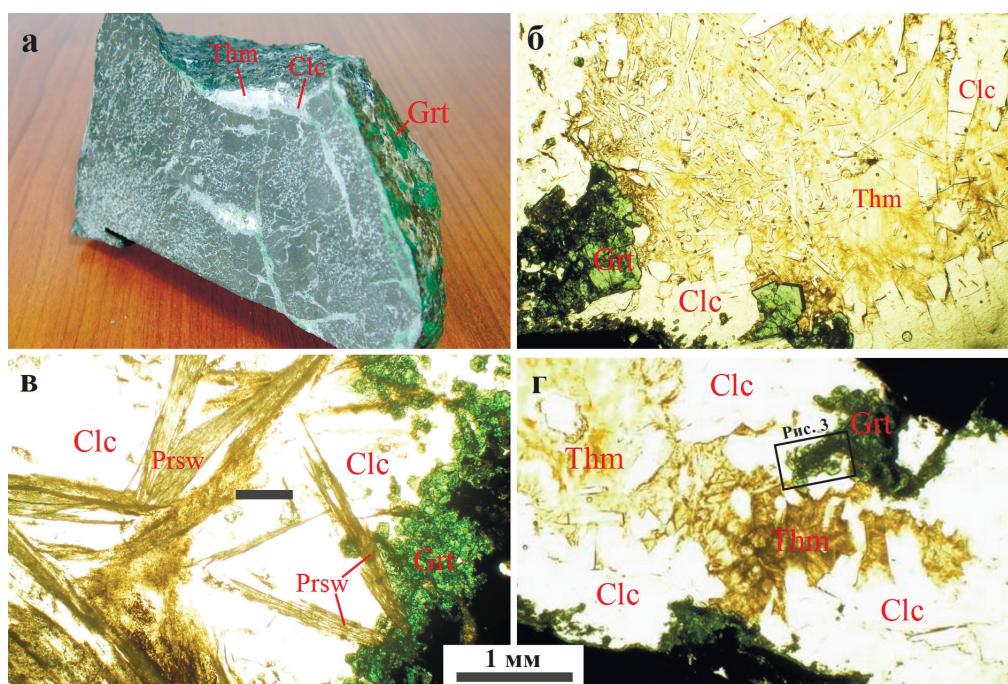


Рис. 2. Гидротермальные прожилки в хромитовой руде Лекхойлинского рудопроявления:

а – хромит с гидротермальными прожилками; б–г – строение и взаимоотношения минералов в гранат-хлорит-прайсверкит-томсонитовых гидротермальных прожилках, проходящий свет.

Здесь и далее, Clc – клинохлор, Thm – томсонит-Ca, Grt – гранат, Prsw – прайсверкит.

Fig. 2. Hydrothermal veins in chromite ore of the Lekkhoyla chromite occurrence:

а – chromite ore with hydrothermal veins; б–г – structures and interrelations of minerals in garnet-chlorite-preiswerkite-thomsonite hydrothermal veins, transmitted light.

Hereinafter, Clc – clinoclors, Thm – thomsonite-Ca, Grt – garnet, Prsw – preiswerkite.

которых образовались кристаллы везувиана, клинохлора и прайсверкита. Поздний томсонит-Ca заполнил свободное пространство в центре прожилков.

Перовскит образует изометричные кристаллы размером до 3–4 мм. Он содержит примесь Cr_2O_3 (до 1.0 мас. %). Гранат образует ромбододекаэдрические кристаллы размером до 1 мм. Многие кристаллы имеют зонально-секториальное строение (рис. 2б–г). Центральная часть таких кристаллов содержит микроламели магнетита, а в периферической части наблюдается оптическая анизотропия, сопровождающаяся асинхронным угасанием секторов роста различных граней. Встречены полые скелетные «коробочные» кристаллы граната. Гранат по составу является промежуточным в изоморфном ряду уваровит-гроссулар. Состав граната, в котором встречаются включения магнетиально-го томсонита-Ca, приведен в таблице 1 (ан. 1, 2).

Везувиан полностью слагает отдельные прожилки и местами образует полости с ярко-зелеными кристаллами размером до 1.5 см. В составе везувиана присутствуют примеси Cr_2O_3 (до 2.0 мас. %) и TiO_2 (до 3.5 мас. %).

Клинохлор заполняет пространство внутри полостей с кристаллами везувиана и граната (рис. 2б–г), а также образует бочонковидные кристаллы размером до 1 см. Для него характерна крайне низкая железистость и присутствие примеси Cr_2O_3 (до 2.4 мас. %) (табл. 1, ан. 3–5).

Прайсверкит слагает светло-серые чешуйки размером до 2–5 мм, многие его индивиды изогнуты и образуют сноповидные расщепленные агрегаты (рис. 2в). В составе прайсверкита наблюдается дефицит Al в тетраэдрической и октаэдрической позициях, который скомпенсирован повышенным содержанием Si и Mg (табл. 1, ан. 6–9). Таким образом, имеет место отклонение от стехиометрического состава прайсверкита в сторону аспидолита. По сравнению с прайсверкитом, описанным в работах (Keusen, Peters, 1980; Tlili, 1990; Oberti et al., 1993), прайсверкит Лекхойлинского рудопроявления менее железистый ($\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})_{\text{мол.}} = 0.02\text{--}0.03$) и содержит больше Cr_2O_3 (до 1.4 мас. %) и CaO (до 0.5 мас. %).

Таблица 1

Выборочные составы минералов (мас. %), ассоциирующих с Mg-содержащим томсонитом-Са в гидротермальных прожилках Лекхойлинского рудопроявления хромититов

Table 1

Representative compositions of minerals (wt. %) associated with Mg-rich thomsonite-Ca in hydrothermal veins of the Lekkhoyla chromite occurrence

№ ан.	Минерал	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Сумма
1	Grt	37.21	2.05	11.52	10.51	2.30	—	0.10	35.60	—	—	99.30
2		36.70	2.17	11.35	10.68	2.20	—	0.10	35.67	—	—	98.89
3	Clc	28.20	—	22.44	2.33	1.55	0.10	30.54	0.02	0.03	—	85.21
4		28.09	—	22.65	2.38	1.56	—	29.73	0.02	—	0.01	84.46
5		28.50	—	21.87	2.39	1.58	—	29.88	0.02	—	0.01	84.27
6	Prsw	32.95	—	29.52	1.35	0.90	—	21.05	0.51	7.18	0.19	93.64
7		32.88	—	29.90	1.40	0.87	—	20.84	0.43	7.13	0.14	93.61
8		33.28	—	29.33	1.36	0.85	—	21.01	0.41	6.80	0.18	93.23

Примечание. Grt – гранат, Clc – клинохлор, Prsw – прайсверкит; прочерк – содержание элемента ниже пределов обнаружения.

Note. Grt – garnet, Clc – clinocllore, Prsw – preiswerkite; dash – the content of element is below detection limit.

Томсонит-Са находится в виде расщепленных призматических зерен и сферолитов, сросшихся в единый тонкозернистый агрегат, который заполняет полости с кристаллами граната и клинохлора (рис. 2б, г). Также томсонит-Са встречен в виде включений в зернах граната.

Методы исследования

Аналитические исследования выполнены в ЦКП «Геоаналитик» ИГТ УрО РАН, г. Екатеринбург. Химический состав томсонита-Са проанализирован на электронно-зондовом микроанализаторе CAMECA SX 100 при ускоряющем напряжении 15 кВ, токе пучка 30 нА, диаметре пучка 1–2 мкм и времени измерения одной точки 20 с. Данные параметры позволили уменьшить эффект «выгорания» минерала под воздействием электронного пучка, сопровождаемого потерей воды и Na и приводящего к заниженной оценке содержания Na₂O в томсоните-Са. Изображения в обратно-отраженных электронах (BSE) получены на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390LV с энергодисперсионной приставкой INCA Energy 450 X-Max 80.

Рамановские спектры регистрировались на спектрометре Horiba LabRam HR800 Evolution. Система оснащена оптическим конфокальным микроскопом Olympus BX-FM, объективами Olympus ×100 (числовая апертура 0.9), решеткой с 600 и 1800 ш/мм и детектором с зарядовой связью (CCD) с Пельтье-охлаждением. Возбуждение рамановских спектров производилось при помощи He-Ne-лазера с длиной волны 633 нм. Исследован диапазон от

100 до 1200 см⁻¹ со спектральным разрешением ~2 см⁻¹. Калибровка волнового числа проводилась с использованием рэлеевской линии и линии кремниевой пластины. Рамановские спектры сняты после получения элементных карт. Рамановские пики установлены после соответствующей коррекции фона, принимая форму лоренцево-гауссовых линий.

Результаты исследований

Mg-содержащий томсонит-Са найден в центральной части гранат-хлорит-прайсверкит-томсонитовых прожилков в пространстве между расщепленными зернами томсонита-Са, а также обнаружен в виде мелких включений размером до 30 мкм внутри кристалла граната. Во включениях в кристалле граната Mg-содержащий томсонит-Са образует участки сложной формы с нечеткими границами размером 10–30 мкм в томсоните-Са. Содержание MgO непрерывно варьируют внутри включений томсонита-Са в гранате, что прослеживается по данным электронно-зондового микроанализа (рис. 3, табл. 2). В центре прожилка Mg-содержащий томсонит-Са приурочен к краевым зонам расщепленных кристаллов томсонита-Са. Это отчетливо видно на BSE изображении и на комбинированной элементной карте (рис. 4). И в этом случае Mg-содержащий томсонит-Са не имеет четких очертаний и содержания MgO в томсоните-Са варьируют (рис. 4б, табл. 2).

Составы томсонита-Са и Mg-содержащего томсонита-Са из Лекхойлинского рудопроявления приведены в таблице 2. На треугольной диа-

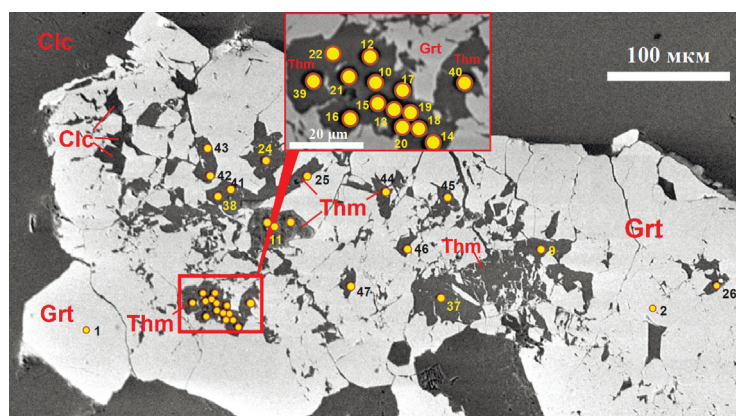


Рис. 3. Включения клинохлора, томсонита-Са и Mg-содержащего томсонита-Са в гранате.

BSE изображение. Номера точек микрозондового анализа (круги) соответствуют номерам анализов в таблицах 1 и 2.

Fig. 3. Inclusions of clinochlore, thomsonite-Ca and Mg-rich thomsonite-Ca in garnet.

BSE image. Numbers of microprobe analytical points (circles) correspond to the numbers of analyses in Tables 1 and 2.

Выборочные составы томсонита-Са и Mg-содержащего томсонита-Са (мас. %) (31 из 92)

Таблица 2

Selected compositions of thomsonite-Ca and Mg-rich thomsonite-Ca (wt. %) (31 of 92)

Table 2

№ ан.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	Сумма	Формульные единицы (O = 20)				
							Si	Al	Mg	Ca	Na
9	37.46	29.65	0.83	13.24	2.60	83.97	5.15	4.80	0.17	1.95	0.69
10	38.47	28.02	4.45	11.41	2.18	84.68	5.21	4.47	0.90	1.65	0.57
13	38.82	28.77	3.51	11.58	1.81	84.60	5.25	4.58	0.71	1.68	0.47
20	39.31	29.25	4.86	11.10	1.85	86.48	5.19	4.55	0.96	1.57	0.47
21	38.86	28.81	5.34	11.01	1.74	85.84	5.17	4.52	1.06	1.57	0.45
22	37.97	30.08	1.60	12.74	2.23	84.74	5.15	4.81	0.32	1.85	0.59
23	35.41	28.44	6.05	11.64	1.39	82.98	4.91	4.65	1.25	1.73	0.37
24	37.96	30.60	2.36	12.22	2.36	85.61	5.09	4.84	0.47	1.76	0.61
28	38.22	28.79	0.48	12.87	3.01	83.37	5.28	4.69	0.10	1.90	0.81
31	38.35	27.80	3.89	11.51	2.29	84.02	5.24	4.47	0.79	1.68	0.61
34	38.01	29.15	2.86	11.83	2.35	84.35	5.17	4.67	0.58	1.72	0.62
37	37.38	30.07	—	13.42	2.77	83.78	5.15	4.88	—	1.98	0.74
53	37.11	29.29	—	13.13	3.05	82.67	5.18	4.82	—	1.96	0.83
101	36.57	30.63	0.15	13.70	3.16	84.21	5.04	4.97	0.03	2.02	0.84
102	36.97	30.30	—	13.67	3.84	84.78	5.07	4.90	—	2.01	1.02
103	37.76	29.54	0.84	13.33	3.57	85.04	5.15	4.75	0.17	1.95	0.94
110	36.46	28.31	2.42	12.66	3.80	83.74	5.07	4.64	0.50	1.89	1.02
111	37.06	27.70	3.59	12.10	3.47	83.99	5.12	4.51	0.74	1.79	0.93
114	35.97	27.76	2.89	12.58	3.49	82.78	5.06	4.60	0.61	1.90	0.95
115	37.07	27.79	4.38	11.60	3.31	84.15	5.10	4.50	0.90	1.71	0.88
118	36.88	29.76	0.87	13.28	3.56	84.35	5.07	4.83	0.18	1.96	0.95
121	36.63	28.77	3.01	12.64	3.52	84.57	5.03	4.66	0.62	1.86	0.94
122	36.82	27.84	4.49	11.77	3.07	83.99	5.07	4.52	0.92	1.74	0.82
123	36.41	28.36	3.56	12.49	3.14	83.96	5.03	4.62	0.73	1.85	0.84
124	36.91	30.60	—	14.22	3.88	85.61	5.02	4.91	—	2.07	1.02
132	37.35	26.62	6.53	10.70	1.39	82.59	5.18	4.35	1.35	1.59	0.37
138	37.00	27.94	6.06	10.86	1.81	83.67	5.07	4.52	1.24	1.60	0.48
139	37.82	28.43	5.68	11.21	1.74	84.88	5.11	4.53	1.14	1.62	0.46
140	38.41	28.50	3.52	12.06	2.30	84.79	5.20	4.55	0.71	1.75	0.60
141	37.12	27.53	5.07	11.20	1.84	82.76	5.15	4.50	1.05	1.66	0.49
142	38.39	28.45	3.58	12.19	1.83	84.44	5.21	4.55	0.72	1.77	0.48

Примечание. Содержания TiO₂ и MnO во всех анализах ниже предела обнаружения. В анализах № 10, 20, 22, 28, 31, 34, 37 присутствуют примеси FeO (до 0.16 мас. %), Cr₂O₃ (до 0.27 мас. %) и K₂O (до 0.09 мас. %).

Note. The TiO₂ and MnO contents in all analyses are below detection limit. The analyses nos. 10, 20, 22, 28, 31, 34, and 37 contain FeO (up to 0.16 wt. %), Cr₂O₃ (up to 0.27 wt. %) and K₂O (up to 0.09 wt. %).

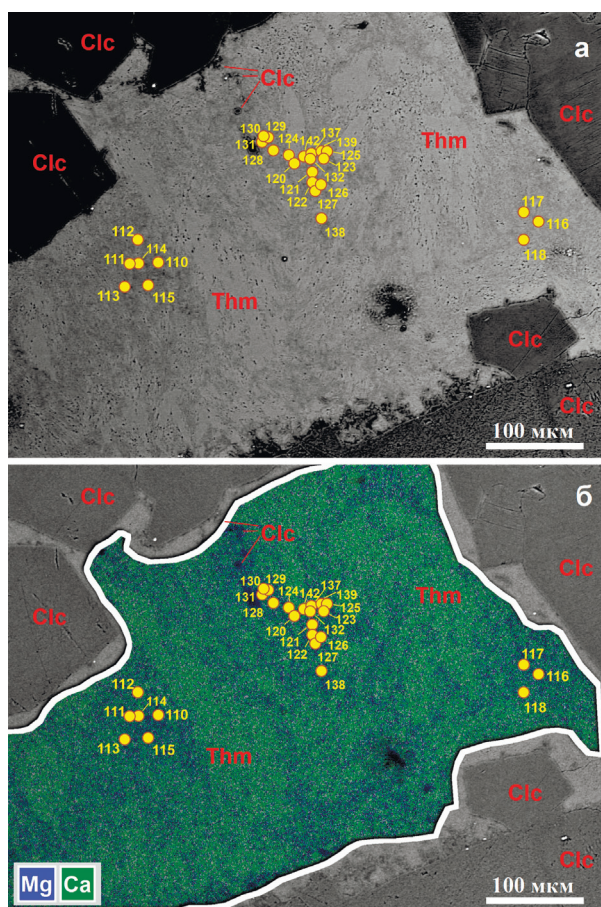


Рис. 4. Mg-содержащий томсонит-Са и клинохлор в гидротермальном прожилке:

а – BSE изображение; б – BSE и комбинированная элементная карта распределения MgK_{α} (синий) и CaK_{α} (зеленый). Номера точек микрозондового анализа (кружки) соответствуют номерам анализов в таблице 2.

Fig. 4. Mg-rich thomsonite-Ca and clinocllore in hydrothermal vein:

а – BSE image; б – BSE and combined elemental maps of MgK_{α} (blue) and CaK_{α} (green). Numbers of electron microprobe analytical points (circles) correspond to the numbers of analyses in Table 2.

грамме Ca–Mg–Na (рис. 5) показано соотношение щелочных и щелочноземельных катионов в Mg-содержащем томсоните-Са. Томсонит-Са в изученных образцах содержит несколько меньше Na (в среднем, на 0.2 ф.е.; здесь и далее, расчет на $O = 20$) по сравнению с идеальной стехиометрической формулой и характеризуется компенсирующим это слегка повышенным отношением Si/Al в тетраэдрической позиции. Это не совсем типично для томсонита-Са: чаще всего содержание Na в томсоните отклоняется от стехиометрической формулы в большую сторону на 0–50 % к гоннардиту

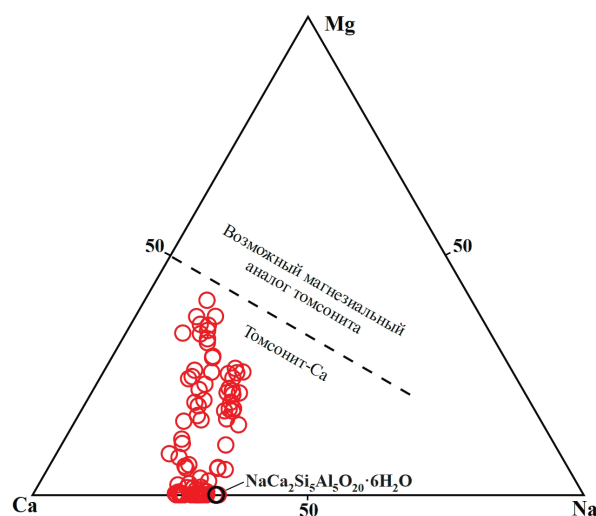


Рис. 5. Тройная диаграмма Ca–Mg–Na для томсонита-Са и Mg-содержащего томсонита-Са, ф.е.

Пунктирная линия – граница между полями составов томсонита-Са и возможного магнезиального аналога (конечного члена изоморфного ряда) в соответствии с правилом 50 %.

Fig. 5. Ca–Mg–Na diagram for thomsonite-Ca and Mg-rich thomsonite-Ca.

Dotted line is the boundary between the fields of thomsonite-Ca and possible end member of the isomorphous series according to a 50 % rule.

(Wise, Tschernich, 1978; Ross et al., 1992). Состав томсонита-Са из гидротермальных прожилков и из включений в гранате сходен. В Mg-содержащем томсоните-Са содержание MgO непрерывно варьируют от 0 до 6.5 мас. % или 0.00–1.35 ф.е. По мере повышения содержания MgO понижаются содержания CaO и Na_2O (рис. 6а, б), что свидетельствует об их изоморфном замещении.

Рамановские спектры томсонита-Са без примеси Mg из центральной части прожилков типичны для данного минерала (рис. 7, спектр 3). Спектры содержат линии 118.5, 161.3, 180.8, 219.9, 291.3, 306.0, 344.8, 390.0, 421.5, 442.2, 474.2, 494.5, 537.2, 576.4, 990.5 и 1071.1 cm^{-1} . Позиция рамановских линий в изученном томсоните-Са не отличается более, чем на 2 cm^{-1} от линий томсонита-Са (Gatta et al., 2010). В рамановских спектрах Mg-содержащего томсонита-Са и ассоциирующего с ним томсонита-Са из гидротермального прожилка (рис. 7, спектр 1 и 2) присутствуют линии эпоксидной смолы, входящей в основу прозрачно-полированного шлифа, поскольку участок съемки расположен в тонкой краевой части шлифа. Рамановские спектры Mg-содержащего томсонита-Са и ассоциирующего с ним томсонита-Са идентичны друг

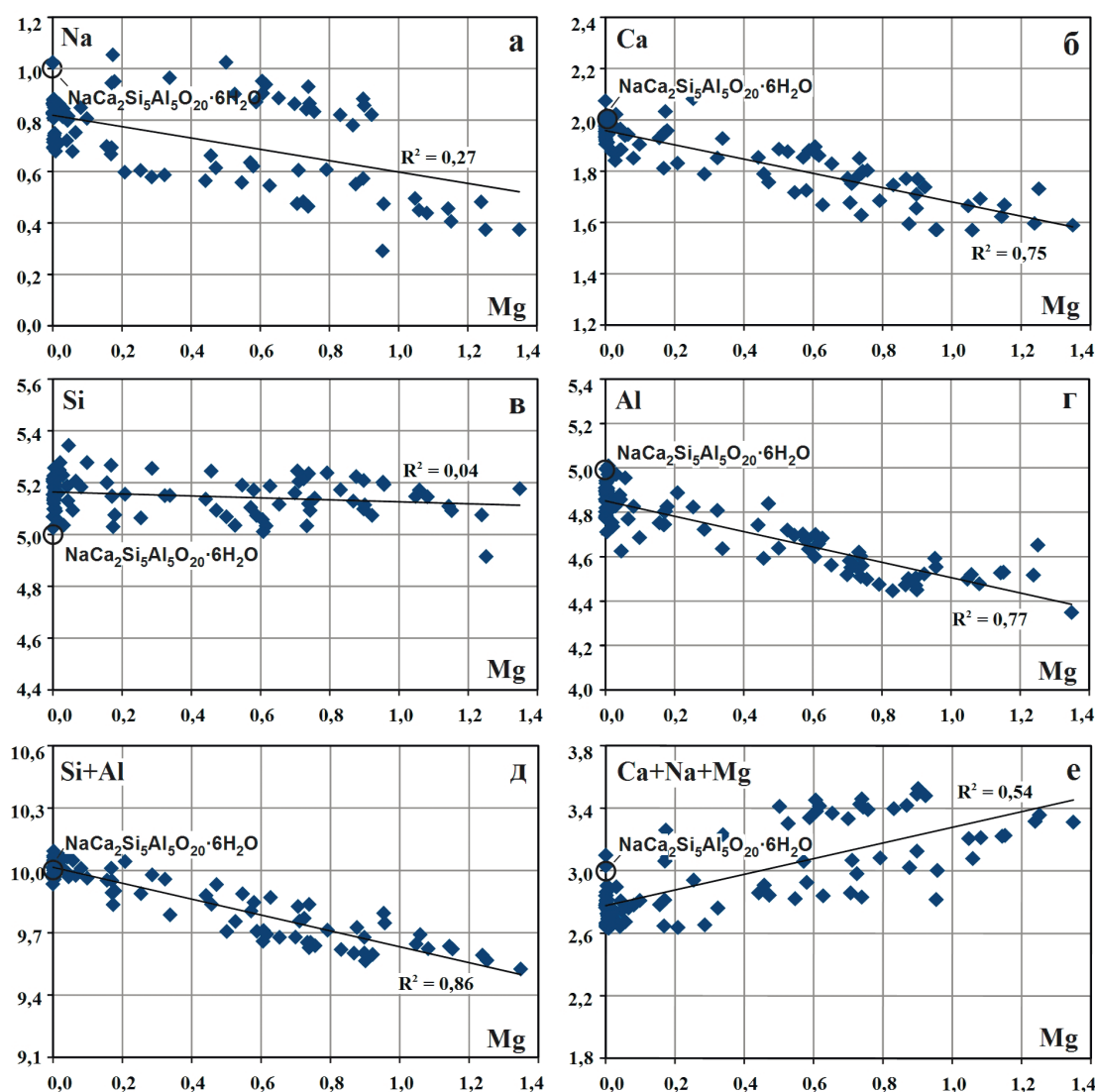


Рис. 6. Диаграммы Ca–Mg, Na–Mg, Si–Mg, Al–Mg, (Si + Al)–Mg и (Ca + Na + Mg)–Mg для томсонита-Ca и Mg-содержащего томсонита-Ca, ф.е. (O = 20).

Черная линия – аппроксимирующая линейная зависимость с указанием коэффициента корреляции.

Fig. 6. Ca, Na, Si, Al, (Si + Al), (Ca + Na + Mg) versus Mg in thomsonite-Ca and Mg-rich thomsonite-Ca, f.u. (O = 20).

Black lines – linear trends interpolation.

другу и совпадают с эталоном по положению главных линий 118, 161, 220, 442, 474 и 494 см^{-1} в пределах погрешности 2 см^{-1} . Сходство рамановских спектров в области главных линий (100–1200 см^{-1}) и водной области (2900–3700 см^{-1}) свидетельствует о сходной структуре Mg-содержащего томсонита-Ca и томсонита-Ca и подтверждают изоморфный характер замещений.

Обсуждение и выводы

Таким образом, мы предполагаем существование непрерывного изоморфизма между томсонитом-Ca и его возможным магнезиальным аналогом в диапазоне 0.00–1.35 ф.е. Mg (рис. 5, 6).

В предполагаемом изоморфном ряду «томсонит-Ca – возможный магнезиальный аналог томсонита-Ca» по мере увеличения содержания Mg на 1 ф.е. закономерно уменьшается содержание Al от 4.8–4.9 до 4.4–4.6 ф.е. (рис. 6г). При неизменном содержании Si 5.2 к.а.ф (рис. 6в) это приводит к закономерному уменьшению суммы катионов в тетраэдрической позиции Si + Al до 9.6–9.8 ф.е. (на 2–4 %) (рис. 6д) и возрастанию отношения Si/Al примерно на 7 %. Также при этом увеличивается суммарное содержание катионов во внекаркасных позициях Na + Ca + Mg (рис. 6е). Таким образом, наблюдается закономерное изменение соотношения катионов в тетраэдрической и внекаркасных позициях.

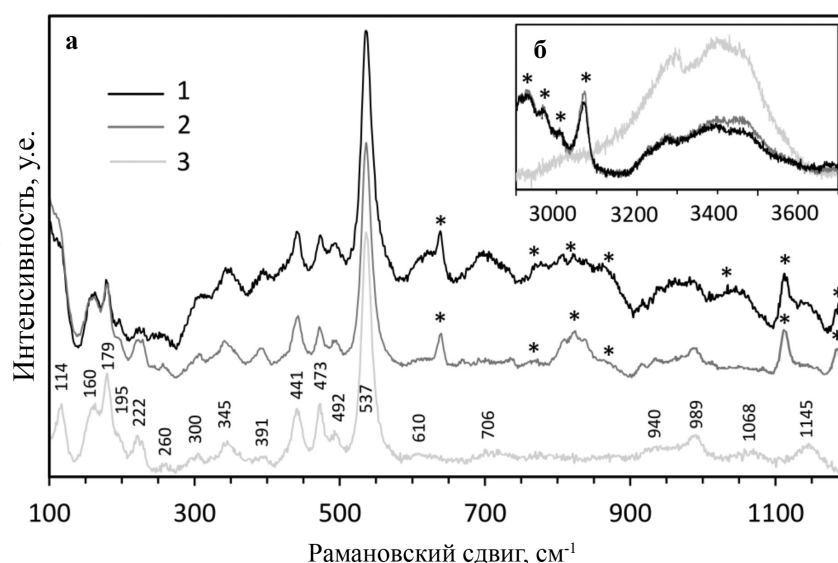


Рис. 7. Рамановские спектры томсонита-Са (1), Mg-содержащего томсонита-Са (2) в центральной части гидротермального прожилка и томсонита-Са (3) из соседнего гидротермального прожилка в диапазоне 100–1200 см⁻¹ (а) и в водной области 2900–3700 см⁻¹ (б).

Звездочки – линии эпоксидной смолы.

Fig. 7. Raman spectra of thomsonite-Ca (1), Mg-rich thomsonite-Ca (2) in the center of a hydrothermal vein and thomsonite-Ca (3) from adjacent hydrothermal vein in a range of 100–1200 cm⁻¹ (a) and in a water range of 2900–3700 cm⁻¹ (б).

Asterisks – Raman bands of epoxy resin.

Точный состав конечного члена данного изоморфного ряда на данный момент остается неизвестным. Наиболее магниальный томсонит-Са, установленный нами, имеет эмпирическую формулу $\text{Na}_{0.37}\text{Mg}_{1.35}\text{Ca}_{1.59}\text{Si}_{5.18}\text{Al}_{4.35}\text{O}_{20} \times 6(?)\text{H}_2\text{O}$. Однако нельзя исключить существование и более магниального цеолита в этом изоморфном ряду.

Другой вопрос, насколько похожа структура магниального члена изоморфного ряда на структуру томсонита-Са? Как отмечалось выше, установлены изменения катионных отношений при вхождении Mg в кристаллическую решетку томсонита-Са (рис. 6). Однако близкое положение основных линий рамановского спектра томсонита-Са и Mg-содержащего томсонита-Са указывает на их близкие структуры. Вероятно, это связано с тем, что катионы Na⁺ и Ca²⁺, которые замещаются Mg²⁺, расположены в каналах за пределами каркаса кремнекислородных тетраэдров.

Если предположить, что присутствие Mg связано с тонкой механической примесью Mg-содержащих слоистых силикатов, то для появления примеси MgO 6 мас. % потребовалось бы присутствие 20–30 мас. % клинохлора, прайсверкита, серпентина или талька, что не могло бы не отразиться на рамановском спектре. При этом данные

механические включения должны были бы быть настолько ультратонкодисперсными и равномерно распределенными, чтобы не быть заметными при изучении на сканирующем электронном микроскопе. Отсутствие наложенных линий клинохлора или других Mg-содержащих минералов в рамановском спектре Mg-содержащего томсонита-Са исключает возможность возникновения примеси Mg в томсоните-Са за счет тонких механических включений других минералов. Появление механической примеси серпентина или талька привело бы к резкому понижению содержания Al в анализах и уменьшению Al/Si отношения, что в нашем случае не наблюдается. Механическая примесь прайсверкита привела бы к повышению отношения Na/Ca, которое в Mg-содержащем томсоните-Са, наоборот, понижено и составляет 0.2–0.4 (вместо 0.5 в томсоните-Са). Механическая примесь клинохлора или других магниальных слоистых алюмосиликатов, не содержащих Ca, Na, или K, привела бы к сохранению соотношения Na/Ca, однако в Mg-содержащем томсоните-Са по мере увеличения примеси MgO наблюдается понижение Na/Ca отношения, что свидетельствует скорее в пользу неравномерного изоморфного замещения данных катионов. То есть фактически мы не имеем минералов,

механическая примесь которых могла бы вызвать наблюдаемые нами изменения катионных соотношений в томсоните-Са, появление которых было бы возможно при гидротермальных процессах в гипербазитах. И, как отмечалось выше, совпадение рамановских спектров в разных точках означает, что примесь Mg в томсоните-Са нельзя объяснить смесью минералов.

Одним из факторов, способным скомпенсировать гетеровалентный изоморфизм в каналах структуры томсонита могло бы быть появление (ОН)⁻ групп. Однако съемка рамановских спектров в области 2900–3700 см⁻¹ не выявила сколько-либо значительных отличий в спектрах томсонита-Са и Mg-содержащего томсонита-Са (рис. 76). Поэтому наличие гидроксильных групп в структуре Mg-содержащего томсонита-Са пока остается не подтвержденным.

Таким образом, нами установлен непрерывный изоморфизм между томсонитом-Са и неизвестным ранее магнезиальным аналогом томсонита-Са в диапазоне 0.0–1.5 Mg ф.е. Химическая формула этого конечного члена изоморфного ряда остается дискуссионной. Идентичные рамановские спектры томсонита-Са и Mg-содержащего томсонита-Са указывают на их высокое структурное сходство.

Авторы выражают благодарность начальнику полевого отряда к.г.-м.н. Н.В. Вахрушевой (ИГГ УрО РАН). Авторы глубоко признательны к.г.-м.н. Д.А. Ханину (ИЭМ РАН) и академику РАН С.Л. Вотякову (ИГГ УрО РАН) за обсуждение результатов исследования.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 18-05-70016 и при финансовой поддержке государственной бюджетной темы ИГГ УрО РАН, номер государственной регистрации АААА-А18-118053090045-8.

Литература

Вахрушева Н.В. (1996) Метаморфизм хромитоносных гипербазитов Полярного Урала. Автореферат дисс. на соискание уч. степени канд. геол.-мин. наук. Екатеринбург, УГГГА, 24 с.

Пекон И.В., Ловская Е.В., Турчкова А.Г., Чуканов Н.В., Задов А.Е., Расцветаева Р.К., Кононкова Н.Н. (2001) Томсонит-Sr (Sr,Ca)₂Na[Al₅Si₅O₂₀] · 6–7H₂O – новый цеолит из Хибинского массива (Кольский полуостров) и изоморфная серия томсонит-Са – томсонит-Sr. *Записки РМО*, **130**(4), 46–55.

Gatta G.D., Kahlenberg V., Kaind R., Rotiroti N., Cappelletti P., de'Gennaro M. (2010) Crystal structure and low-temperature behavior of «disordered» thomsonite. *American Mineralogist*, **95**, 495–502.

Gurbanova O.A., Rastsvetaeva R.K., Pekov I.V., Turchkova A.G. (2001) Crystal structure of the Sr-rich thomsonite. *Doklady Earth Sciences*, **376**, 101–104.

Keusen H.R., Peters T. (1980) Preiswerkite, an Al-rich trioctahedral sodium mica from the Geisspfad ultramafic complex (Penninic Alps). *American Mineralogist*, **65**, 1134–1137.

Oberti R., Ungaretti L., Tlili A., Smith D.C., Robert J.-L. (1993) The crystal structure of Preiswerkite. *American Mineralogist*, **78**, 1290–1298.

Ross M., Flohr M.J.K., Ross D.R. (1992) Crystalline solution series and order-disorder within the natrolite mineral group. *American Mineralogist*, **77**, 685–703.

Savelieva G.N., Batanova V.G., Berezhnaya N.A., Presnyakov S.L., Sobolev A.V., Skublov S.G., Belousov I.A. (2013) Polychronous formation of mantle complexes in ophiolites. *Geotectonics*, **47**, 167–179.

Savelieva G.N., Suslov P.V., Larionov A.N., Berezhnaya N.G. (2006) Age of zircons from chromites in the residual ophiolitic rocks as a reflection of upper mantle magmatic events. *Doklady Earth Sciences*, **411A**, 1401–1406.

Strunz H., Nickel E. (2001) Strunz Mineralogical Tables. Ninth Edition. Chemical-Structural Mineral Classification System. Schweizerbart and Borntraeger sci. publ., 870 p.

Tlili A. (1990) Spectroscopies Raman et infrarouge, et cristallographie des micas naturels et synthétiques dans le système: Li-Na-K-Ca-Mg-Fe-Mn-Al-Ga-Si-Ge-O-H-D. Ph.D. thesis. Paris, Museum National d'Histoire Naturelle, 299 p.

Wise W.S., Tschernich R.W. (1978) Habits, crystal forms and composition of thomsonite-Ca. *Canadian Mineralogist*, **16**, 487–493.

References

Gatta G.D., Kahlenberg V., Kaind R., Rotiroti N., Cappelletti P., de'Gennaro M. (2010) Crystal structure and low-temperature behavior of «disordered» thomsonite. *American Mineralogist*, **95**, 495–502.

Gurbanova O.A., Rastsvetaeva R.K., Pekov I.V., Turchkova A.G. (2001) Crystal structure of the Sr-rich thomsonite. *Doklady Earth Sciences*, **376**, 101–104.

Keusen H.R., Peters T. (1980) Preiswerkite, an Al-rich trioctahedral sodium mica from the Geisspfad ultramafic complex (Penninic Alps). *American Mineralogist*, **65**, 1134–1137.

Oberti R., Ungaretti L., Tlili A., Smith D.C., Robert J.-L. (1993) The crystal structure of Preiswerkite. *American Mineralogist*, **78**, 1290–1298.

Pekov I.V., Lovskaya E.V., Turchkova A.G., Chukanov N.V., Zadov A.E., Rastsvetaeva R.K., Kononkova N.N. (2001) [Thomsonite-Sr $(\text{Sr,Ca})_2\text{Na}[\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{20}]\times 6-7\text{H}_2\text{O}$, a new zeolite mineral from Khibiny massif (Kola Peninsula) and thomsonite-Ca – thomsonite-Sr an isomorphous series]. *Zapiski RMO [Proceedings of the Russian Mineralogical Society]*, **130**(4), 46–55. (in Russian)

Ross M., Flohr M.J.K., Ross D.R. (1992) Crystalline solution series and order-disorder within the natrolite mineral group. *American Mineralogist*, **77**, 685–703.

Savelieva G.N., Batanova V.G., Berezhnaya N.A., Presnyakov S.L., Sobolev A.V., Skublov S.G., Belousov I.A. (2013) Polychronous formation of mantle complexes in ophiolites. *Geotectonics*, **47**, 167–179.

Savelieva G.N., Suslov P.V., Larionov A.N., Berezhnaya N.G. (2006) Age of zircons from chromites in the residual ophiolitic rocks as a reflection of upper mantle magmatic events. *Doklady Earth Sciences*, **411A**, 1401–1406.

Strunz H., Nickel E. (2001) Strunz Mineralogical Tables. Ninth Edition. Chemical-Structural Mineral Classification System. Schweizerbart and Borntraeger sci. publ., 870 p.

Tlili A. (1990) Spectroscopies Raman et infrarouge, et cristallographie des micas naturels et synthétiques dans le système: Li-Na-K-Ca-Mg-Fe-Mn-Al-Ga-Si-Ge-O-H-D. Ph.D. thesis. Paris, Museum National d'Histoire Naturelle, 299 p.

Vakhrusheva N.V. (1996) [Metamorphism of chromite-bearing ultramafic rocks of the Polar Urals]. Ph.D. thesis. Yekaterinburg, UGGGA, 24 p. (in Russian).

Wise W.S., Tschernich R.W. (1978) Habits, crystal forms and composition of thomsonite-Ca. *Canadian Mineralogist*, **16**, 487–493.

Статья поступила в редакцию 28 мая 2020 г.