

УДК 549.461+552.331.1

БАРИЕВЫЕ ФТОРАЛЮМИНАТЫ КАТУГИНСКОГО РЕДКОМЕТАЛЬНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ, ЗАБАЙКАЛЬСКИЙ КРАЙ

© 2017 г. А. Е. Старикова^{1,2,*}, В. В. Шарыгин^{1,2},
член-корреспондент РАН Е. В. Скляр^{3,4}

Поступило 05.07.2016 г.

В эгирин-амфиболовых гранитах Восточного массива Катугинского редкометального месторождения были обнаружены многофазные алюмофторидные обособления. Они представлены фторидами (флюорит), Са–Na–Mg-фторалюминатами (веберит, криолит, пахнолит-томсенолит, прозопит, геарксутит, ральстонит и др.) и ранее неизвестными для массива Ва-фторалюминатами. В алюмофторидных обособлениях было обнаружено 4 фторалюмината с высокими концентрациями Ва: усовит $Ba_2CaMgAl_2F_{14}$ – наиболее распространенная фаза – и три потенциально новых минерала: $BaAlF_4(OH)$, $BaCa_2AlF_9$, $BaCa_4AlF_{13}$. Приведены химический состав бариевых фаз и результаты их изучения методом КР-спектроскопии.

DOI: 10.7868/S0869565217020220

К настоящему времени в природе обнаружено большое количество фторалюминатов, самый распространенный среди которых – криолит. Однако лишь три минерала, зарегистрированные на сегодняшний день, характеризуются значимыми содержаниями Ва: усовит $Ba_2CaMgAl_2F_{14}$ (Ва – 41.68 мас. %), богвадит $Na_2SrBa_2Al_4F_{20}$ (Ва – 30.65 мас. %), йоргенсенит $Na(Sr,Ba)_7NaAl_6F_{32}(OH,F)_2$ (Ва – 8.63 мас. %). Они очень редко встречаются в природе. В работе рассмотрены новые данные о Ва-содержащих фторалюминатах, выявленных в щелочных породах Катугинского редкометального месторождения.

Катугинское месторождение расположено в Каларском районе на севере Забайкальского края. По запасам RЗЭ, Та, Nb, U, Zr, криолита – это одно из крупнейших докембрийских месторождений мира. На данный момент к Катугинскому магматическому комплексу, с которым связано редкометальное оруденение, относят два небольших массива щелочных гранитов (пло-

щадь выходов 3 и 18 км²). Сведения о геологическом строении массивов щелочных гранитов этого комплекса и генетических аспектах рудоносности приведены в [1–6] и др. Возраст кристаллизации щелочных гранитов и их оруденения 2066 ± 6 и 2055 ± 7 млн лет соответственно (U–Pb-метод по циркону) [3, 5].

Граниты представлены кварц-альбит-калишпатовой ассоциацией с подчиненным количеством темноцветных минералов (аннит-фтораннит, амфибол: арфведсонит и его Li-содержащая разновидность, иногда рибекит; эгирин, реже астрофиллит), в соответствии с которыми выделяют биотитовые, биотит-амфиболовые, амфиболовые, эгирин-амфиболовые, эгириновые разновидности гранитов. Главные рудные минералы месторождения – пироксид, циркон, криолит. Мелкие (до 0.5 см) обособления криолита и других фторидов, фторалюминатов встречаются во всех типах щелочных гранитов Катугинского месторождения ([1, 2, 6] и др.). Иногда криолитовые ассоциации (криолита 30–70 об. %) образуют более крупные обособления в гранитах (до 0.5–1 м³ и более), длина крупнейшего тела 150–200 м при мощности в среднем около 10 м [2, 7]. Полный список фторидов и фторалюминатов, выявленных в разных типах пород месторождения, в табл. 1.

В эгирин-амфиболовых (Na–Fe–F-амфибол с содержанием Li₂O до 0.8 мас. %) в гранитах Восточного массива (скв. 84, гл. 570–575 м) мы обнаружили многочисленные алюмофторидные обособления, содержащие фторалюминаты Ва, а также фторалюминаты, фториды Na, Са, Mg

¹ Институт геологии и минералогии
им. В.С. Соболева
Сибирского отделения Российской Академии наук,
Новосибирск

² Новосибирский государственный университет

³ Институт земной коры
Сибирского отделения Российской Академии наук,
Иркутск

⁴ Дальневосточный федеральный университет,
Владивосток

* E-mail: a_sklr@mail.ru

Таблица 1. Фториды и фторалюминаты Катугинского месторождения

Минерал	Формула	1	2
Флюорит	CaF ₂	+	+
“Иттрофлюорит”	(Ca,Y)F ₂	+	
Флюоцерит–(Ce)	(Ce,La,Nd)F ₃	+	
Твейтит-(Y)	Ca _{1-x} Y _x F _{2+x} , x ≈ 0.3	+	
“Ва-Твейтит-(Y)”	(Ba,Ca) _{1-x} Y _x F _{2+x} , x ≈ 0.3	+	
“Ва-Sr-Твейтит-(Y)”	(Ba,Sr,Ca) _{1-x} Y _x F _{2+x} , x ≈ 0.3	+	
Гагаринит-(Y)	NaCaYF ₆	+	
Нейборит	NaMgF ₃	+	
Криолит	Na ₃ AlF ₆	+	+
Веберит	Na ₂ MgAlF ₇	+	+
Хиолит	Na ₅ Al ₃ F ₁₄	+	
Эльпасолит	K ₂ NaAlF ₆	+	
Симмонсит	Na ₂ LiAlF ₆	+	
Геарксутит	CaAlF ₄ (OH) · H ₂ O	+	+
Прозопит	CaAl ₂ (F,OH) ₈	+	+
Пахнолит	NaCaAlF ₆ · H ₂ O	+	+
Томсенолит	NaCaAlF ₆ · H ₂ O	+	+
Ральстонит	Na _x Mg _x Al _{2-x} (F,OH) ₆ · · H ₂ O	+	+
Усовит	Ba ₂ CaMgAl ₂ F ₁₄	+	
“Ва-фторалюминат-1”	BaAlF ₄ (OH)	+	
“Ва-фторалюминат-2”	BaCa ₂ AlF ₉	+	
“Ва-фторалюминат-3”	BaCa ₄ AlF ₁₃	+	

Примечание. 1 – литературные данные по всем типам пород месторождения ([1, 2, 4, 6, 7] и др.); 2 – минералы алюмофторидных обособлений из эгирин-амфиболовых гранитов. В кавычках потенциально новые минеральные виды или дискредитированные названия минералов (“иттрофлюорит”).

(табл. 1). Подобные обособления не более 1 см и часто округлые или ксеноморфные, располагаются в интерстициях между силикатами (рис. 1). За счет присутствия оксидов и гидроксидов Fe (преимущественно гётит) агрегаты бесцветных фторалюминатов приобретают красноватый оттенок.

Исследования проводили с использованием аналитического оборудования Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН: сканирующий электронный микроскоп MIRA 3 LMU (Tescan Ltd), оснащенный системой микроанализа INCA Energy 450 (Oxford Instruments Ltd), условия съемки – ускоряющее напряжение 20 кВ, ток электронного пучка 1.5 нА, время набора спектров 20 с; спектрометр LabRAM HR 800 мм

(Horiba Scientific), соединенный с CCD-детектором и конфокальным микроскопом Olympus BX40 (объектив 100×), параметры съемки – 10 накопленных по 10 с при фокальной диафрагме 100 мкм.

Алюмофторидные обособления имеют варьирующий фазовый состав. В большинстве случаев они представлены тонкозернистым агрегатом безводных фторалюминатов, фторидов и вторичных водосодержащих Na–Ca–Mg-фторалюминатов (табл. 1; рис. 1). Количество Ва-фторалюминатов в обособлениях непостоянно. Были выявлены ассоциации, полностью состоящие из Ва-фаз, и без их видимого присутствия. По отношению к вмещающим гранитам алюмофторидные обособления обогащены не только Ва, F, Al, но и Mg, Ca. Кроме фторидов и фторалюминатов в обособлениях очень редко встречаются кислородсодержащие соединения (силикаты, карбонаты, оксиды, гидроксиды). Помимо гётита наиболее часто встречается редкий слоистый титаносиликат бафертисит Ba₂Ti₂(Fe,Mn)₄(Si₂O₇)₂O₂(OH)₂F₂. Он имеет низкие концентрации хейтманитового минала (<15 мол. %), содержит до 5.3 мас. % SnO₂ и до 2.9 мас. % Nb₂O₅. Ранее минерал подобного состава был обнаружен как аксессуарная фаза в криолитовых породах [7] и в самих гранитах (авторские данные). Еще реже в алюмофторидных обособлениях встречаются ильменит, бастнезит-(Ce), циркон, эгирин, P3Э-пирохлор. Последние три, по всей видимости, ксеногенные.

В результате исследований алюмофторидных обособлений на данный момент удалось диагностировать четыре фторалюмината Ва: усовит Ba₂CaMgAl₂F₁₄ и три потенциально новых минерала – BaAlF₄(OH), BaCa₂AlF₉, BaCa₄AlF₁₃ (рис. 1). Их химический состав приведен в табл. 2. Усовит – наиболее распространенная Ва-фаза, зачастую единственная в обособлениях. Он образует неправильные, реже таблитчатые зерна и может ассоциировать со всеми другими Ва-фторалюминатами (рис. 1а, в).

Следующая по распространенности среди Ва-фторалюминатов в обособлениях – фаза с предполагаемой формулой BaAlF₄(OH). Минерал с подобным составом ранее в природе не был описан. Однако среди синтетических соединений достаточно давно известна фаза BaAlF₅, имеющая 4 полиморфные модификации (α, β, γ, δ) ([8–10] и др.), одной из которых по предварительным структурным данным соответствует катугинская фаза (сообщение И.В. Пекова, И.С. Лыковой). С равной долей вероятности, эта фаза может соответствовать любой модификации BaAlF₅ за исключением γ-BaAlF₅, поскольку β–γ-переход обратим [9]. Все зерна катугинской фазы характеризуются постоянным содержанием 5–6 мас. % O, что согласуется с замещением одной формульной единицы F⁻ на OH-группу (табл. 2), присутствие

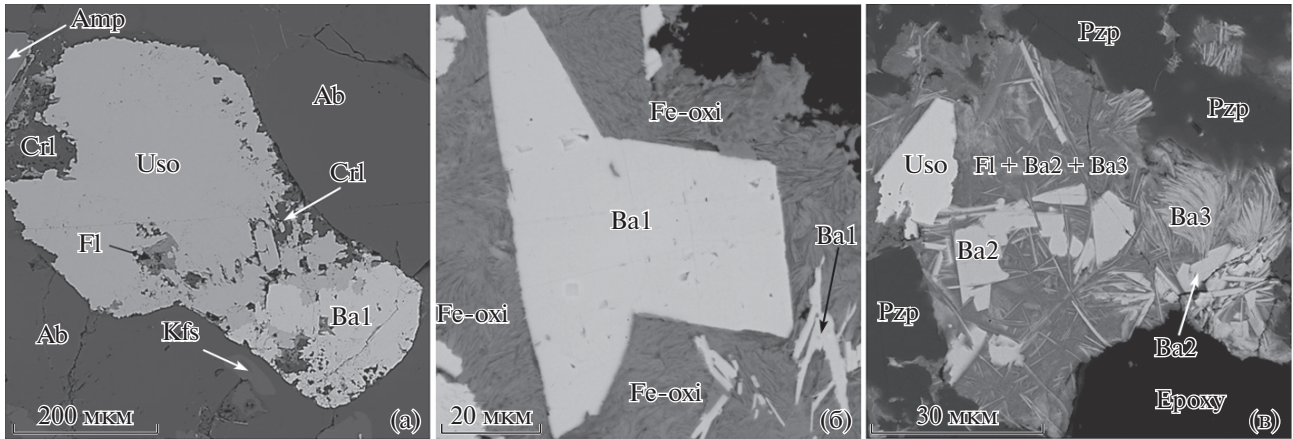


Рис. 1. Фторалюминаты из алюмофторидных обособлений Катугинского месторождения (фотографии в обратно-рассеянных электронах). а, б – из полированных шлифов породы; в – из индивидуального алюмофторидного обособления, отобранного из протолок породы. Ab – альбит, Amp – Na–Fe–F-амфибол, Ba1 – $\text{BaAlF}_4(\text{OH})$, Ba2 – $\text{BaCa}_2\text{AlF}_9$, Ba3 – $\text{BaCa}_4\text{AlF}_{13}$, Crl – криолит, Ероху – эпоксидная смола, Fe-oxi – оксиды, гидроксиды Fe, Fl – флюорит, Kfs – калишпат, Pzp – прозопит, Uso – усовит.

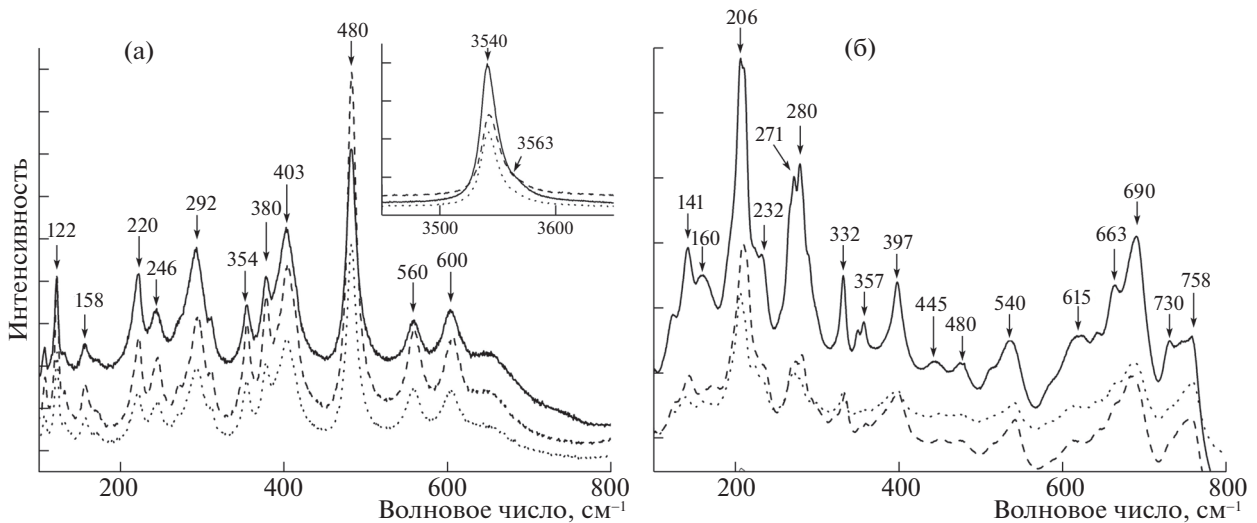


Рис. 2. Рамановские спектры фторалюминатов Ва: $\text{BaAlF}_4(\text{OH})$ (а) и $\text{BaCa}_2\text{AlF}_9$ (б).

которой подтверждается наличием значительной полосы поглощения в области колебаний гидроксильной группы ($3500\text{--}3600\text{ см}^{-1}$) на КР-спектрах (рис. 2а). Соотношение катионов и анионов сближает катугинскую фазу с якобссонитом CaAlF_5 , выявленным в fumarолах вулканов Эльдфел и Гекла, Исландия [11]. Это минерал моноклинной сингонии, и в его составе также присутствует О (~ 1 ф.е.). В алюмофторидных обособлениях Катугинского месторождения фаза $\text{BaAlF}_4(\text{OH})$ образует удлиненно-призматические зерна и встречается в ассоциации с усовитом, веберитом, криолитом, флюоритом и $\text{BaCa}_2\text{AlF}_9$. Вероятно, наряду с усовитом $\text{BaAlF}_4(\text{OH})$ – один из ранних Ва-фторалюминатов.

Третья Ва-фаза – $\text{BaCa}_2\text{AlF}_9$ – обнаружена в нескольких алюмофторидных обособлениях в виде мелких таблитчатых зерен, образующих сростания с флюоритом (рис. 1в). Этот фторалюминат также ассоциирует с другими Ва-фазами (усовит, $\text{BaAlF}_4(\text{OH})$, $\text{BaCa}_4\text{AlF}_{13}$). В природе минерал с подобным составом ранее уже был описан в Ва-флюоритовых жилах (Клара, Обервольфах, Германия) как Ва-аналог кальциоаравайпайта [12]. Однако он не был зарегистрирован в качестве нового минерала. Среди синтетических соединений фаза $\text{BaCa}_2\text{AlF}_9$, по-видимому, наиболее близка к Ba_3AlF_9 , для которой характерно несколько полиморфных модификаций [9, 13]. Скорее всего, катугинская фаза $\text{BaCa}_2\text{AlF}_9$ не содержит гидрок-

Таблица 2. Химический состав (мас. %) фторалюминатов Ва из Катугинского месторождения (EDS-метод)

Компо- нент	1				2				3				4
	n* = 42	sd	n** = 24	sd	n* = 67	sd	n** = 12	sd	n* = 8	sd	n** = 9	sd	n* = 1
Si	0.20	0.09	0.06	0.09	0.23	0.06	0.04	0.06	0.11	0.09	0.09	0.07	0.22
Al	8.05	0.19	8.10	0.21	10.17	0.26	10.07	0.17	6.55	0.20	6.39	0.13	4.49
Fe ²⁺	0.02	0.06	—		0.19	0.30	—		—		—		0.25
Mg	3.39	0.12	3.40	0.15	—		—		0.06	0.13	—		—
Ca	5.97	0.13	5.87	0.11	0.04	0.09	0.03	0.07	19.02	0.23	19.27	0.15	28.75
Na	0.03	0.08	0.05	0.09	0.01	0.04	—	—	0.03	0.08	0.04	0.09	0.20
Ba	42.49	0.59	41.61	0.41	53.47	0.76	54.08	0.46	33.16	0.31	33.13	0.28	23.12
Sr	0.25	0.29	0.55	0.48	0.04	0.14	0.29	0.22	0.37	0.34	0.47	0.18	0.49
F	40.31	0.56	39.98	0.56	30.11	0.84	29.95	0.37	41.56	0.33	41.38	0.20	42.55
O	—		—		5.70	0.25	5.54	0.20	—		—		1.51
Сумма	100.71		99.62		99.95		100.00		100.86		100.78		101.58
Формульные единицы													
Si	0.048		0.013		0.021		0.003		0.016		0.013		0.044
Al	1.972		2.001		0.967		0.966		1.001		0.977		0.926
Fe ²⁺	0.002		—		0.009		—		—		—		0.025
Mg	0.923		0.934		—		—		0.010		—		—
Ca	0.985		0.977		0.003		0.002		1.956		1.985		3.990
Na	0.008		0.014		0.001		—		0.005		0.007		0.048
Ba	2.044		2.020		0.999		1.019		0.995		0.996		0.936
Sr	0.019		0.042		0.001		0.009		0.017		0.022		0.031
F	14.019		14.029		4.067		4.081		9.017		8.990		12.458
O	—		—		0.915		0.896		—		—		0.525

Примечание. 1 – усовит (Ba₂CaMgAl₂F₁₄), 2 – фторалюминат ВаAlF₄(ОН), 3 – фторалюминат ВаСа₂AlF₉, 4 – фторалюминат ВаСа₄AlF₁₃. n – количество анализов (*, ** – разные образцы зерна с глубины 570–575 м), sd – стандартное отклонение. Формульные единицы рассчитаны по катионному методу (на 2 катиона для ВаAlF₄(ОН), на 4 для ВаСа₂AlF₉, на 6 для усовита и ВаСа₄AlF₁₃).

сильную группу, так как химические составы характеризуются суммой, близкой к 100 мас. %, и не содержат значимых количеств О (табл. 2). Вследствие сильной люминесценции КР-спектр в области колебания ОН-группы получить не удалось.

Четвертый Ва-фторалюминат, ВаСа₄AlF₁₃, найденный нами в обособлениях, также потенциально новый минерал, и Катугинское месторождение – это его первая находка в природе. Он обнаружен в нескольких обособлениях в виде тонкоигольчатых сростаний с флюоритом, реже сноповидных агрегатов (рис. 1в). В этих обособлениях также присутствуют ВаСа₂AlF₉, усовит, веберит, прозопит и водный Na–Mg-фторалюминат (ральстонит?). Возможно, эта фаза содержит ОН-группу (табл. 2). Маленькие размеры и форма выделения не позволили получить ее КР-спектр. Среди синтетических соединений природная фаза ВаСа₄AlF₁₃ наиболее близка к Ва₃AlF₁₃, синтезированной в системе ВаF₂–AlF₃ [9].

В алюмофторидных обособлениях нам не удалось обнаружить ассоциацию ВаAlF₄(ОН) + ВаСа₄AlF₁₃.

До недавнего времени фториды и фторалюминаты Катугинского месторождения считали продуктами наиболее поздних наложенных процессов ([1, 2] и др.). Однако в цирконах магматической стадии были обнаружены первичные полиминеральные включения, содержащие фториды и фторалюминаты: флюоцерит-(Ce), гагаринит-(Y), твейтит-(Y), “иттрофлюорит”, флюорит, криолит [4, 6]. В исследованных эгирин-амфиболовых гранитах мы обнаружили округлое включение криолита в кварце, а также полиминеральные алюмофторидные включения в эгирине и Li-содержащем Na–Fe–F-амфиболе (флюорит + ВаСа₄AlF₁₃; флюорит + веберит + криолит + ральстонит; флюорит + ВаСа₂AlF₉). Все эти находки свидетельствуют о том, что образование фторалюминатов, возможно, происходило на магматической стадии кристаллизации гранитов, а их обособленность позволяет предполагать ликвацию

остаточного высокофтористого силикатного расплава на алюмосиликатную и алюмофторидную составляющие на последних стадиях кристаллизации гранитов Катугинского месторождения. Подобные явления описаны во многих экспериментальных работах для гранитных систем, обогащенных фтором ($F > 3$ мас. %) ([14, 15] и др.). Фторалюминаты Ва, по всей видимости – ранние фазы, более устойчивые к преобразованию, чем Са–На-фторалюминаты. Определить температуру их образования на данный момент невозможно, так как экспериментальные данные есть только для фазы BaAlF_5 , точка плавления которой в сухой бинарной системе $\text{BaF}_2\text{–AlF}_3$ 920°C [9] и вряд ли соответствует температуре образования катугинской фазы $\text{BaAlF}_4(\text{OH})$.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты 16–35–60054 мол_а_дк и 16–05–00202-а) и частично в рамках государственного задания, проект № VIII.67.1.1. Исследования, проведенные методом электронной сканирующей микроскопии, финансировались за счет РНФ (проект 14–17–00325).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Архангельская В.В., Казанский В.И., Прохоров К.В., Собаченко В.Н.* // Геология руд. месторождений. 1993. Т. 35. № 2. С. 115–131.
2. *Архангельская В.В., Рябцев В.В., Шурига Т.Н.* Минеральное сырье. Серия геолого-экономическая. М.: ВИМС, 2012. № 26. 192 с.
3. *Ларин А.М., Котов А.Б., Сальникова Е.Б., Коваленко В.И., Ковач В.П., Яковлева С.З., Бережная Н.Г., Иванов В.Э.* // ДАН. 2002. Т. 383. № 6. С. 807–811.
4. *Левашова Е.В., Скублов С.Г., Марин Ю.Б., Лунашко Т.Н., Ильченко Е.А.* // Зап. РМО. 2014. Т. 143. № 5. С. 17–31.
5. *Котов А.Б., Владыкин Н.В., Ларин А.М., Гладкочуб Д.П., Сальникова Е.Б., Скляр Е.В., Толмачева Е.В., Донская Т.В., Великославинский С.Д., Яковлева С.З.* // ДАН. 2015. Т. 463. № 2. С. 187–191.
6. *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.* // Тихоокеан. геология. 2016. Т. 35. № 3. С. 9–22.
7. *Sharygin V.V., Vladykin N.V.* // Abstr. book XXX Intern. Conf. “Ore Potential of Alkaline, Kimberlite and Carbonatite Magmatism”. Antalya, 2014. P. 166–168.
8. *Domesle R., Hoppe R.* // Ztschr. Anorg. Allg. Chem. 1982. V. 495. P. 16–26.
9. *de Kozak A., Samouel M.Z., Renaudin J., Ferey G.* // Ztschr. Anorg. Allg. Chem. 1992. V. 613. P. 98–104.
10. *Weil M., Zobetz E., Werner F., Kubel F.* // Solid State Sci. 2001. V. 3. P. 441–453.
11. *Balić-Žunić T., Garavelli A., Mitolo D., Acquafredda P., Leonardsen E.* // Mineral. Mag. 2012. V. 76. № 3. P. 751–760.
12. *Kolitsch U., Gröbner J., Blass G., Graf H.-W.* // Lapis. 2007. V. 32. № 6. P. 19–23.
13. *Le Bail A.* // Solid State Chem. 1993. V. 103. P. 287–291.
14. *Когарко Л.Н., Кригман Л.Д.* Фтор в силикатных расплавах и магмах. М.: Наука, 1981. 124 с.
15. *Граменицкий Е.Н., Шекина Т.И., Девятова В.Н.* Фазовые отношения во фторсодержащих гранитной и нефелин-сиенитовой системах и распределение элементов между фазами. М.: Геос, 2005. 186 с.