

УДК 549.0

Химические особенности минералов из редкой ассоциации известковых скарноидов Горной Шории

Сергей А. Ананьев^{а*}, Сергей И. Коноваленко^б

^а Сибирский федеральный университет,
660041 Россия, Красноярск, пр. Свободный, 79

^б Томский государственный университет,
634050 Томск, пр. Ленина, 36¹

Received 1.02.2008, received in revised form 12.05.2008, accepted 30.05.2008

Охарактеризованы химические особенности минералов известковых скарноидов. Скарноиды содержат редкий минерал хибонит в ассоциации с везувианом, гроссуляром, герцинитом, магнетитом, корундом, апатитом, перовскитом. Контактные зоны скарноидов обогащены диопсидом, гроссуляром и скаполитом. Приведены результаты электронно-зондовых исследований химического состава данных минералов и их кристаллохимические формулы. Отмечается отсутствие редкоземельной специализации скарноидов, свойственной другим проявлениям хибонита, и их высокая глиноземистость.

Ключевые слова: Горная Шория, Томский выступ, скарноиды, кристаллохимия минералов, хибонит.

Первые упоминания о редких по минеральному составу известковых «скарнах» появились в 50-х годах прошлого столетия в публикациях В.А. Мокиевского и Е.И. Нефедова [2]. Они были обнаружены на территории Горной Шории (Кемеровская область) в междуречье Мрас-Су и Томи, в долине реки Ташелга недалеко от ее устья. Известность это проявление, в дальнейшем называемое нами Ташелгинским, получило после обнаружения в нем редкого минерала хибонита (ибонита) – $(Ca, TR)(Al, Ti, Fe)_{12}O_{19}$. Указанный минерал в эти же годы, но чуть ранее был описан на о. Мадагаскар, где его обнаружили совместно с корундом, шпинелью, торианитом и другими минеральными видами в обогащенных плагиоклазом метаморфизованных известняках. Е.И. Нефедовым в ташелгинских скарнах была выявлена новая минеральная фаза, названная им лодочниковитом и описанная как сложный оксид Al, Mg, Ca и Fe с указанием некоторых кристаллографических, оптических и физических свойств [2]. И хотя упоминания о лодочниковите можно найти даже в минералогических словарях [4], этот минерал не был зарегистрирован как новый вид [3]. Он не прошел процедуру официального утверждения в КНМ ММА в связи с тем, что сведений о нем было для этого явно недостаточно. Тем не менее, наличие данного потенциально нового минерала указывает на уникальность ташелгинских ассоциаций.

* Corresponding author E-mail address: tananeva@mail.ru

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

Ташелгинское проявление известковых скарноидов представлено маломощными (десятки сантиметров) зонами, вскрытыми канавами. Горные выработки и их состояние на момент наших исследований не дали оценить масштаб развития минерализации. Однако отобранные образцы в полной мере позволили изучить минеральный состав пород. В геологическом отношении проявление приурочено к Томскому выступу (северные отроги Кузнецкого Алатау), который представляет собой в регионе выход складчатого фундамента протерозойско-палеозойского возраста. Здесь среди метаморфических пород известны месторождения мрамора, рудопроявления магнетита, находки рубинсодержащих мраморов.

Скарноиды Ташелгинского проявления кроме доминирующего кальцита действительно содержат необычную минеральную ассоциацию, включающую, помимо хибонита, розовато-коричневый гранат, по составу приближающийся к гроссуляру, магнетит, везувиан, корунд (лейкосапфир), герцинит, апатит и перовскит. В краевых частях минерализованных зон появляются диопсид и скаполит.

Химический состав минералов определялся электронно-зондовыми микроанализаторами в ИЗК СО РАН аналитиками Т.И. Медведевой, Г.В. Богдановым, а также на кафедре минералогии МГУ В.К. Гараниным. Это позволило выявить их химические особенности (таблица) и рассчитать кристаллохимические формулы.

Главным минералом кальцифиров является кальцит. Содержание его – 50 % и более. Цвет серовато-белый иногда со слабым голубоватым оттенком. Другие минералы образуют в нем рассеянную вкрапленность либо желваковые срастания до 5-7 см в поперечнике. В шлифах зерна кальцита размером от 0,2 до 1,5 мм имеют неправильные формы. Они несут следы деформаций, проявляющихся в катаклазе зерен и смятии полисинтетических двойников давления. Химический состав минерала и его расчетная формула $(\text{Ca}_{0,957} \text{Si}_{0,037} \text{Al}_{0,002})_{0,996} \text{C}_{0,983} \text{O}_3$ показывают, что это чистый кальцит без примесей магния, железа, марганца и других компонентов, которые были в исходных известняках. Вероятно, основная масса данного карбоната является продуктом поздней рекристаллизации в процессе повторного метаморфизма пород.

Экзотический минерал ташелгинских скарноидов – хибонит. В первых публикациях о нем он был ошибочно описан как хегбомит [1]. Именно под таким названием его рентгенограмма была приведена в рентгенометрическом определителе минералов В.И. Михеева. Возможно, это является причиной того, что первенство в открытии хибонита досталось о. Мадагаскару, а не нашей стране, так как те и другие скарноиды с минералом описывались примерно в одно и то же время.

В продуктах кислотного растворения ташелгинских кальцифиров содержание хибонита может достигать 50 %. Форма гексогональных кристаллов минерала идиоморфная, таблитчатая. Размер их в поперечнике до 30 мм при толщине 2 – 4 мм (рисунок). На гранях пинакоида видна пересекающаяся штриховка в трех направлениях, а грани дипирамид тонко горизонтально иштрихованы и несут фигуры травления в виде трапеций. Минерал имеет темно-коричневый, почти черный цвет и просвечивает коричневым в тонких сколах. На кристаллы хибонита обычно нарастают везувиан и лейкосапфир. Химические особенности минерала отражает таблица и расчетная формула $\text{Ca}_{1,067} (\text{Al}_{10,053} \text{Fe}^{3+}_{0,935} \text{Ti}_{0,512} \text{Mg}_{0,243} \text{Si}_{0,084} \text{Mn}_{0,016})_{11,843} \text{O}_{19}$. Обращает на себя внимание отсутствие в составе ташелгинского хибонита редкоземельных элементов, например Се, включенных в справочной литературе в химическую формулу минерала [2, 3].

Таблица. Химический состав минералов ташелгинских скарнидов, (мас. %)

Оксид, элемент	Кальцит	Хибонит	Везувиан	Гранат (1)	Гранат (2)	Шпинель	Корунд	Диопсид	Скаполит	Апатит
	X _{мин} -X _{макс} X (n = 1)	X _{мин} -X _{макс} X (n = 5)	X _{мин} -X _{макс} X (n = 3)	X _{мин} -X _{макс} X (n = 4)	X _{мин} -X _{макс} X (n = 4)	X _{мин} -X _{макс} X (n = 3)	X _{мин} -X _{макс} X (n = 3)	X _{мин} -X _{макс} X (n = 3)	X _{мин} -X _{макс} X (n = 4)	X _{мин} -X _{макс} X (n = 2)
SiO ₂	2,26	0,50-0,88 0,72	34,65-34,95 34,88	33,66-34,92 34,33	38,36-38,97 38,70	-	-	50,62-51,82 51,29	46,14-46,16 46,15	2,45-2,64 2,55
Al ₂ O ₃	0,08	72,31-72,67 72,51	18,65-20,38 19,59	19,69-20,87 20,22	18,46-19,23 18,71	60,90-61,77 61,33	99,44-99,51 99,48	1,41-1,66 1,50	27,18-27,84 27,43	0,02
FeO	-	9,96-10,38*	3,70-3,82 2,44*	4,15-4,69*	5,77-6,29 0,51*	29,38-30,50 30,06	-	12,58-13,08 12,71	-	0,12-0,13 0,13
Fe ₂ O ₃	-	10,57*	1,48*	5,00*	6,15*	-	0,48*	-	-	-
MnO	-	0,15-0,17 0,16	0,09-0,10 0,09	0,10-0,20 0,14	-	0,89-0,92 0,91	-	0,25-0,26 0,25	-	-
MgO	-	1,36-1,43 1,38	0,83-0,93 0,86	0,80-0,98 0,90	0,45-0,49 0,47	7,47-7,65 7,55	-	8,66-9,50 9,06	-	-
CaO	54,09	8,22-8,99 8,47	36,50-36,74 36,78	37,58-38,68 37,97	34,84-35,09 34,97	-	-	23,95-24,05 24,02	17,53-17,55 17,54	56,54-56,94 56,63
Na ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	0,47-0,54 0,49	3,36-3,42 3,40	-
K ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	0,61-0,77 0,71	0,03-0,05 0,04
TiO ₂	-	5,58-6,21 5,79	0,83-2,00 1,36	2,30-2,42 2,35	0,37-0,60 0,49	0,09-0,10 0,09	-	0,08-0,11 0,09	-	-
P ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	-	-	38,26-39,43 38,85
H ₂ O	-	-	2,52	-	-	-	-	-	-	1,40
CO ₂	43,57	-	-	-	-	-	-	-	4,77	-
Cl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,38
Сумма	100,00	99,60	100,00	100,91	100,00	99,94	99,96	99,41	100,00	100,00

Примечание. X_{мин}-X_{макс} – минимальные и максимальные содержания; x – среднестатистические значения из n (числа) анализов; * – содержание Fe²⁺ пересчитаны на содержание Fe³⁺; химические составы везувиана, скаполита, апатита скорректированы по содержаниям H₂O и CO₂. Большинство анализов выполнены на электронно-зондовом микроанализаторе IXA-50A GEOL., режим съемки: V = 15 кВ, J = 2-3 · 10⁻⁸ А. Эталоны: Mg – MgO, Al – Al₂O₃, Ti – TiO₂, Si и Ca – CaMgSi₂O₆ (диопсид), Fe – Fe₂O₃, Mn – MnO.

Везувиан в мраморах образует гипидиоморфные короткопризматические (бочонковидные), а также толстотаблитчатые кристаллы, имеющие «оплавленный» облик, обусловленный процессами поверхностного растворения. Они просвечивают, иногда прозрачны и окрашены в желтый цвет. Размеры кристаллов достигают 1-3 мм. Содержание их в продуктах кислотного растворения может быть 40 %. На везувиан нарастает гроссуляр, и они в свою очередь нарастают на хибонит. В кристаллах везувиана наблюдаются обильные включения минеральной фазы, названной лодочниковитом. Химические особенности минерала отражают данные таблицы и рассчитанная по ним формула: $\text{Ca}_9 (\text{Fe}^{2+}_{0,487} \text{Ca}_{0,399} \text{Mg}_{0,306} \text{Ti}_{0,244} \text{Mn}_{0,018})_{1,454} (\text{Al}_{4,826} \text{Fe}^{3+}_{0,266})_{5,092} [(\text{OH})_{4,01} (\text{SiO}_4)_5 (\text{Si}_{3,319} \text{Al}_{0,681})_4 \text{O}_{14}]$. Наиболее удачный пересчет химического состава минерала осуществляется на формулу везувиана промежуточного состава. Необходимо особо отметить аномальную глиноземистость данной разновидности минерала.

Химический состав гранатов изучен в двух зонах скарноидов. Там и там они являются гроссулярами с небольшой долей андрадитовой молекулы. Первый гранат находится в тесной ассоциации с хибонитом и везувианом. Его выделения представлены неправильными, ксеноморфными, часто ноздреватыми кристаллами, несущими следы сильного поверхностного растворения. Размер их достигает 5 мм. Минерал имеет красновато-коричневую окраску, полупрозрачен. Содержание этого граната в нерастворимом остатке соляной кислоты составляет примерно 2-3 %. Гроссуляр данной ассоциации содержит обильные пойкилобластовые включения кальцита и вкрапленность магнетита, а также минеральной фазы, названной лодочниковитом. Химический состав граната отвечает следующей кристаллохимической формуле: $(\text{Ca}_{3,187} \text{Mg}_{0,106} \text{Mn}_{0,009})_{3,302} (\text{Al}_{1,556} \text{Fe}^{3+}_{0,147} \text{Ti}_{0,139})_{1,842} [(\text{Si}_{2,689} \text{Al}_{0,311})_{3,00} \text{O}_{12,00}]$.

Второй гранат был отобран в краевой зоне скарноидов. В ассоциации с ним выявлены диопсид, кальцит, скаполит. Агрегаты граната II яркого оранжево-красного цвета имеют вид сильно растворенных с поверхности кристаллов, с необычными формами, напоминающими «колбаски». По химическому составу эти гранаты отличаются от гранатов, ассоциирующих с хибонитом, что отражено в кристаллохимической формуле минерала: $(\text{Ca}_{2,868} \text{Mg}_{0,054} \text{Fe}^{2+}_{0,053})_{2,955} (\text{Al}_{1,651} \text{Fe}^{3+}_{0,354})_{2,006} [(\text{Si}_{2,689} \text{Al}_{0,311})_{3,00} \text{O}_{12,00}]$.



Рис. Пластинчатые кристаллы хибонита (темные) вместе с гипидиоморфными и ксеноморфными агрегатами кристаллов везувиана и граната на выветрелой поверхности скарноидов

$\text{Ti}_{0,028} \text{Al}_{2,033} \text{O}_{12,00}$. Их отличает повышенная железистость и пониженная глинозелимость.

Шпинель, содержание которой в нерастворимом остатке составляет 1-2 %, по составу отвечает герциниту. Представлена она ксеноморфными выделениями черного цвета размером до 2-4 мм. На нее нарастают и частично вырастают кристаллы везувиана и лейкосапфира. Под микроскопом шпинель представлена тонкозернистым агрегатом, находящимся в тесном сростании с магнетитом. Это предопределяет сильную магнитность данных минеральных выделений. Химические особенности минерала демонстрирует таблица с анализами и его кристаллохимическая формула: $(\text{Fe}^{2+}_{0,672} \text{Mg}_{0,308} \text{Mn}_{0,021})_{1,001} (\text{Al}_{1,98} \text{Fe}^{3+}_{0,016} \text{Ti}_{0,002})_{1,998} \text{O}_4$.

Одним из самых поздних по времени образования минералов считается корунд. В связи с тем, что он представлен белыми, иногда прозрачными ксеноморфными либо скелетными кристаллами, напоминающими снежинки, мы относим его к лейкосапфиру. Размер выделений корунда до 3 мм, а содержание в нерастворимом остатке около 1 %. Этот минерал нарастает практически на все остальные и встречается в сростании с лодочниковитом. Химический анализ лейкосапфира выявляет только небольшую примесь железа, и его формула отвечает этому: $(\text{Al}_{1,994} \text{Fe}^{3+}_{0,006})_2 \text{O}_3$.

Еще одним минералом скарноидов, упоминавшимся выше, является магнетит. Его содержание в нерастворимом остатке соляной кислоты около 1 %. Кристаллы магнетита очень мелкие, размером менее 1 мм. Форма их октаэдрическая. Часты также бесформенные выделения. Они рассеяны в кальците, образуют включения в шпинели и сростаются с лодочниковитом. Химический состав магнетита не изучался, однако можно предполагать его повышенную титанистость, на что обращали внимание другие авторы [2].

Один из редких минералов ташелгинских скарноидов – апатит. Он представлен рассеянными вкраплениями в кальците очень мелких (доли миллиметров) короткостолбчатых кристаллов со следами поверхностного растворения. Исходя из химического анализа (таблица) и рассчитанной формулы – $(\text{Ca}_{5,095} \text{Fe}_{0,009} \text{K}_{0,004})_{5,109} (\text{P}_{2,785} \text{Si}_{0,214} \text{Al}_{0,002})_{3,001} \text{O}_4 [(\text{OH})_{0,787} \text{Cl}_{0,213}]$, это гидроксилapatит с небольшой долей хлорapatитовой молекулы.

Самой необычной минеральной фазой Ташелгинского проявления считается вещество, описанное и названное Е.И. Нефедовым лодочниковитом. Представлено оно тончайшими игольчатыми просвечивающими кристаллами сине-зеленого цвета, длиной не более 1 мм, характеризующимися высоким уровнем идиоморфизма. Наши исследования подтверждают уникальность этой фазы, но мы намеренно опускаем здесь ее описание, так как она еще не зарегистрирована как новый минеральный вид. Сведения о ней должны сначала пройти процедуру утверждения в Комиссии по новым минералам Международной минералогической ассоциации (КНМ ММА) и лишь затем могут быть опубликованы в печати.

В приконтактной зоне ташелгинских скарноидов выявлена несколько иная минеральная ассоциация. Здесь, при низком содержании кальцита, наблюдается насыщение породы серозеленым диопсидом, оранжево-красным гроссуляром и белым скаполитом. Гроссуляр этой зоны был охарактеризован выше, а кристаллохимические формулы оставшихся минералов следующие: диопсид – $(\text{Ca}_{0,99} \text{Na}_{0,037})_{1,027} (\text{Mg}_{0,52} \text{Fe}_{0,41} \text{Mn}_{0,008} \text{Ti}_{0,003})_{0,941} [(\text{Si}_{1,973} \text{Al}_{0,068})_{2,041} \text{O}_6]$; скаполит – $(\text{Ca}_{2,877} \text{Na}_{1,009} \text{K}_{0,139})_{4,025} [(\text{Al}_{4,950} \text{Si}_{1,065})_{6,015} \text{Si}_6 \text{O}_{24}] \text{C}_{0,997} \text{O}_3$. Из них видно, что диопсид данных

пород содержит существенную долю геденбергитовой молекулы, а скаполит по составу близок мейониту с небольшой долей мариалитовой молекулы.

Анализ последовательности образования минералов ташелгинских скарноидов показывает, что первым кристаллизовался хибонит. Вторым – герцинит и тесно связанный с ним магнетит. На них нарастают везувиан, гроссуляр, лейкосапфир и лодочниковит. Если гроссуляр и основная масса везувиана образовывались почти одновременно, то позже кристаллизовались лейкосапфир, а затем лодочниковит. Так как мы наблюдаем вросстки последнего в везувиане, то это свидетельствует о наличии второй, более поздней генерации везувиана. Апатит встречен только в кальците, и время его образования оценить трудно.

В заключение мы хотим обратить внимание на то, что ташелгинские скарноиды слагают уникальная минеральная ассоциация, до сих пор не имеющая аналогов в мире. И хотя эти породы известны более полувека, они все еще остаются слабо изученными. Восполнить этот пробел и призвана данная работа. Отличительной чертой ташелгинских скарноидов служит их аномально высокая глиноземистость, что и предопределило появление редкого в природе алюмината кальция – хибонита, относимого к двойным оксидам ($m\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$) с идеализированной формулой $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$. Такие соединения обычно получают искусственно, например, при производстве цемента путем спекания бокситов с известью.

С аномальной глиноземистостью пород связано появление и другой уникальной минеральной фазы, названной лодочниковитом, также более сложным по составу алюминатом кальция, магния и железа. Мы надеемся, что вскоре это будет предметом более обстоятельного обсуждения.

Список литературы

1. Кузьмин А.М. Генезис хегбомита из Горной Шории / А.М. Кузьмин // Изв. Томского политех. института. – 1961. – Т. 120.
2. Минералы. Справочник. – М.: Наука, 1967. – Т. II. – Вып. 3. – С. 195-198.
3. Флейшер М. Словарь минеральных видов: пер. с англ. / М. Флейшер. – М.: Мир, 1990. – 206 с.
4. Штрюбель Г. Минералогический словарь: пер. с нем. / Г. Штрюбель, З. Циммер. – М.: Недра, 1987. – 494 с.

Chemical Peculiarities of Minerals from the Rare Calciferous Scarnoid Association of the Gornaya Shoria

Sergey A. Ananyev^a and Sergey I. Konovalenko^b

^a *Siberian Federal University,
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*
^b *Tomsk state university,
36 Lenin's pr., Tomsk, 634050 Russia*

The chemical peculiarities of calciferous scarnoid minerals are characterized in the paper. The scarnoids contain a rare hibonite mineral in association with vesuvian, grossular, hercynite, magnetite, corundum, apatite, perovskite. The contact zones of scarnoids are enriched with diopside, grossular and scapolite. The electronic-probe studies results of the chemical composition of these minerals and their crystal-chemical formulas are presented in the paper. The lack of rare-earth specialization of scarnoid typical for other hibonite occurrences and their high alumina content are also stated.

Key words: gornaya shoria, Tomski vystyp, scarnoids, minerals crystal chemistry, hibonite.
