

© Д. члены Л. Н. МОРОЗОВА, А. В. БАЗАЙ

**СПОДУМЕН ИЗ РЕДКОМЕТАЛЛЬНЫХ ПЕГМАТИТОВ  
КОЛМОЗЕРСКОГО ЛИТИЕВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ  
(КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ)**

*Геологический институт Кольского научного центра РАН,  
184209, Апатиты, ул. Ферсмана, 14;  
e-mail: morozova@geoksc.apatity.ru; bazai@geoksc.apatity.ru*

В статье приведены данные по морфологии и химическому составу сподумена из редкометалльных пегматитов Колмозерского литиевого месторождения. Сподумен является главным породообразующим минералом (~20 %) и основным минералом лития в пегматитах. Выделены три генерации сподумена, исследованные современными локальными методами. Впервые установлена внутрифазовая неоднородность сподумена первой и второй генераций. Внутрифазовая неоднородность проявлена в наличии зон с высоким и низким отношением Fe/Mn (10.75—17.57 и 4.63—9.80 соответственно). Сподумен второй генерации наиболее распространен. Содержание Li<sub>2</sub>O в сподумене второй генерации варьирует от 7.11 до 8.08 мас. %. Отличительной особенностью химического состава сподумена из редкометалльных пегматитов Колмозерского месторождения является повышенное содержание железа и рубидия.

*Ключевые слова:* сподумен, внутрифазовая неоднородность, редкометалльные пегматиты, Колмозерское литиевое месторождение, Кольский полуостров.

*L. N. MOROZOVA, A. V. BAZAI. SPODUMENE FROM RARE-METAL PEGMATITES  
OF THE KOLMOZERSKOE LITHIUM DEPOSIT  
(KOLA PENINSULA)*

*Geological Institute, Kola Science Centre RAS,  
Apatity, Russia*

The paper presents data on morphology and chemical composition of spodumene from rare-metal pegmatites of the Kolmozerskoe lithium deposit. Spodumene is the main rock-forming mineral (~20 %) and the major Li-bearing mineral in pegmatites. There are three generations of spodumene, and the intraphase heterogeneity of spodumenes of the first and second generations has been detected in the study for the first time. This heterogeneity is appearing in the presence of spots and zones differing by chemical composition — with high and low Fe/Mn ratio: 10.75—17.57 and 4.63—9.80, respectively. Any heterogeneity has not been revealed in the third generation spodumene. The second generation spodumene is the most widespread there, and the Li<sub>2</sub>O content in it varies from 7.11 to 8.08 wt %. As the common distinctive feature, the Kolmozerskoe deposit spodumenes have elevated contents of iron and rubidium in their chemical composition.

*Key words:* spodumene, intra-phase heterogeneity, rare-metal pegmatites, Kolmozero lithium deposit, Kola Peninsula.

В редкометалльных пегматитах Колмозерского литиевого месторождения сподумен впервые был обнаружен в 1947 г. сотрудниками Кольского филиала АН СССР А. А. Чумаковым и И. В. Гинзбургом. В 1948—1949 гг. вещественный состав пегматитовых жил и химический состав сподумена впервые изучил А. И. Гинзбург — сотрудник Минералогического музея АН СССР. Исследования минералогии пегматитовых жил впоследствии проводили А. Б. Наливкин, А. А. Чумаков, А. Ф. Соседко, И. В. Бельков, А. Ф. Заседателев, В. В. Матиас, Г. Е. Каленчук, В. В. Гордиенко и другие исследователи. Основные направления исследований сподумена включали изучение его морфологии, физи-

ческих, оптических и кристаллографических свойств, химического состава, посткристаллизационных изменений.

Изучение химического состава сподумена по-прежнему имеет свои сложности и ограничения. С одной стороны, использование традиционных химических методов анализа вещества позволяет выявлять и определять количественно все компоненты, присутствующие в составе минерала. Но при химическом методе анализа невозможно контролировать и исключить влияние включений, присутствующих в сподумене. Современный, широко используемый локальный метод (микрозондовый), наоборот, гарантирует отсутствие посторонних фаз в области анализа, но не позволяет определять содержание видообразующего для сподумена лития, разделять железо. Целью наших исследований было изучение внутреннего строения и состава сподумена современными локальными методами. Полученные результаты представлены в настоящей работе.

**Краткая характеристика месторождения.** Крупнейшее в России Колмозерское литиевое месторождение с попутными Nb, Ta и Be расположено в северо-восточной части Кольского полуострова. Месторождение представлено крутопадающими на юго-запад 12 крупными и несколькими мелкими жилами пегматитов альбит-сподуменового типа. Пегматиты локализованы в неорархейских метагаббро-анортозитах Патчемварекского массива в зоне сочленения двух крупных региональных структур архейского возраста — Мурманского блока и зеленокаменного пояса Колмозеро-Воронья. Пегматитовые тела содержат ксенолиты метаморфизованных и рассланцованных вмещающих пород, что свидетельствует о внедрении пегматитового расплава в измененные в процессе метаморфизма и деформации габбро-анортозиты. Жилы пегматитов имеют протяженность до 1400 м, мощность от 5 до 65 м и, по данным бурения, прослеживаются на глубину более 500 м. Во внутреннем строении жил пегматитов выделяются: аплитовая кварц-плагиоклазовая зона-I мощностью 3—5 см, зона-II среднезернистого кварц-мусковит-полевошпатового агрегата (до 30 см) и зона-III крупно- и гигантозернистого кварц-сподумен-полевошпатового пегматита, слагающего основной объем (85—90 %) жил. В зоне-III отмечаются рудные минералы группы колумбита, сподумен и берилл. В единичных жилах наблюдается кварцевое ядро.

Альбит-сподуменные пегматиты представляют собой лейкократовые породы с неоднородной структурой, закономерно меняющейся от мелкозернистой в краевой зоне до пегматоидной и блоковой в центральной. Породообразующие минералы пегматитов: кварц (30—35 %), альбит (30—35 %), микроклин (10—25 %), сподумен (~20 %) и мусковит (5—7 %). Наиболее распространенные второстепенные и акцессорные минералы: литиофилит, слюды серии биотит-флогопит, турмалин, апатит, спессартин, сфалерит и пирит. Среди вторичных минералов преобладают фосфаты и цеолиты. Всего в пегматитах Колмозерского месторождения, по данным В. В. Гордиенко (1970), установлено 64 минеральных вида. Основная часть лития (97 %) содержится в сподумене, а в слюдах и полевых шпатах литий присутствует в качестве примеси.

Альбит-сподуменные пегматиты Колмозерского месторождения характеризуются повышенными содержаниями  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на фоне низких содержаний  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  и  $\text{CaO}$ . Содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  превышает содержание  $\text{K}_2\text{O}$ . Породы обогащены рудными (Li, Be, Ta, Nb, Cs) и обеднены крупноионными литофильными (Sr, Ba) и высокозарядными (Th, Y, REE) элементами. Графики распределения редкоземельных элементов характеризуются умеренно

дифференцированным спектром  $[(La/Yb)_N = 6.86—27.69]$  с отрицательной Eu-аномалией ( $Eu/Eu^* = 0.39—0.65$ ). Пегматиты имеют низкие величины индексов фракционирования ( $Mg/Li \leq 0.05$ ;  $Zr/Hf \leq 7.4$ ) и высокое значение величины индекса редкометалльности ( $Ir = 167\ 321$ ) (Морозова и др., 2017; Морозова, 2018).

Согласно ранним представлениям В. В. Гордиенко, формирование альбит-сподуменовых пегматитов Колмозерского месторождения происходило при активном участии метасоматических процессов (Гордиенко, 1970). Более поздние представления В. В. Гордиенко с соавторами (Badanina et al., 2015) согласуются с точкой зрения о формировании редкометалльных пегматитов из остаточного гранитного расплава в течение двух стадий — ранней магматической и поздней гидротермально-метасоматической. Аналогичную точку зрения ранее высказывали А. Ф. Солодов (1962) и А. И. Гинзбург (1983). Геохимические данные по редкоэлементному составу пегматитов Колмозерского месторождения также свидетельствуют о том, что альбит-сподуменовые пегматиты представляют собой высокодифференцированные разновидности остаточного гранитного расплава (Морозова, 2018). Согласно классификациям К. А. Власова (1961) и Н. А. Солодова (1962), редкометалльные пегматиты Колмозерского месторождения относятся к альбит-сподуменовому типу. По классификации П. Черны (Černý, 1991, 1992; Černý, Ercit, 2005) они соответствуют альбит-сподуменовому подтипу литий-цезий-танталового семейства (LCT), а по классификации В. Е. Загорского с соавторами (Zagorsky et al., 1999) — литиевому минерагеническому эволюционному ряду подформации сподуменовых пегматитов.

**Методы исследования.** Химический состав сподумена изучался на микронном анализаторе Cameca MS-46 при ускоряющем напряжении 22 кВ, токе электронного зонда 20—40 нА; с использованием следующих веществ сравнения (в скобках — аналитические линии): волластонит ( $SiK_{\alpha}$ ,  $CaK_{\alpha}$ ),  $Y_3Al_5O_{12}$  ( $AlK_{\alpha}$ ), лоренценит ( $NaK_{\alpha}$ ), гематит ( $FeK_{\alpha}$ ),  $MnCO_3$  ( $MnK_{\alpha}$ ), анатаз ( $TiK_{\alpha}$ ), вадеит ( $KK_{\alpha}$ ), лепидолит ( $RbK_{\alpha}$ ), поллуцит ( $CsK_{\alpha}$ ), магнетит ( $MgK_{\alpha}$ ). Результаты полного химического анализа отобранного вручную сподумена получены в химико-аналитической лаборатории ГИ КНЦ РАН (г. Апатиты). Содержания  $Li_2O$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $FeO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $MnO$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $SrO$ ,  $Rb_2O$  и  $Cs_2O$  в сподумене определены атомно-абсорбционным методом,  $TiO_2$  и  $P_2O_5$  — колориметрическим методом,  $CO_2$  — объемным методом,  $H_2O$  — весовым методом, F и Cl — ионометрическим методом.

Изучение внутреннего строения индивидов минералов и качественная диагностика включений в них проводились с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO-1450 с энергодисперсионным спектрометром Bruker XFlash-5010. Изучение петрографического состава пород проводилось на оптическом микроскопе проходящего света Axioplan-2.

**Морфология и состав сподумена.** На основе макро- и микроскопических исследований с учетом особенностей морфологии минералов и их приуроченности к определенным минеральным ассоциациям выделены три генерации сподумена, соответствующие ранее установленным А. И. Гинзбургом (1959) и В. В. Гордиенко (1970). Наибольшее развитие имеет сподумен второй генерации.

Выделение сподумена первой генерации, развитого фрагментарно, было проведено на основании его взаимоотношений с блоковым микроклин-пертитом. Сподумен первой генерации (Spd-I) непрозрачный, серовато-зеленоватого

цвета, представлен кристаллами уплощенно-призматической формы, рассекающими блоковый микроклин-пертит.

Сподумен второй генерации (Spd-II), развитый повсеместно в центральных частях жил пегматитов, представлен отдельными хорошо образованными кристаллами уплощенно-призматической формы с разной степенью удлинения — от коротко- до удлиненно-призматических, или их скоплениями. Размеры индивидов могут достигать 1.5 м в длину. Минерал окрашен в серовато-зеленоватый до зеленого цвета, непрозрачный, редко — полупрозрачный. Наблюдаются деформированные (изогнутые) кристаллы сподумена. В отличие от сподумена-I, по данным В. В. Гордиенко (1970), сподумен второй генерации кристаллизуется позже блокового кварца, раньше клевеландита и крупнопластинчатого мусковита. А. И. Гинзбург (1959) считал, что при высоких содержаниях лития в пегматитовом расплаве сподумен может выделяться до окончания кристаллизации микроклина, но основная его масса возникает после кристаллизации блокового микроклина.

Сподумен третьей генерации (Spd-III) был диагностирован только при микроскопических исследованиях в шлифах. Минерал представлен кристаллами короткопризматического или изометричного облика размером до 0.5 мм. Отдельные кристаллы Spd-III и их скопления развиваются по краям кристаллов Spd-II или выполняют трещины в этих минералах. Результаты исследований (данная статья; Гинзбург, 1959; Гордиенко, 1970) свидетельствуют о том, что кристаллизация сподумена-III происходила после кристаллизации сподумена-II.

Микроскопическими исследованиями выявлена неоднородность кристаллов Spd-I и Spd-II, их двойникование и посткристаллизационное изменение. Неоднородность Spd-III не выявлена. Неоднородность кристаллов Spd-I и Spd-II представлена двумя типами — фазовой и внутрифазовой. К фазовой неоднородности относятся многочисленные включения, приводящие к пойкилитовому строению индивидов сподумена. Среди твердофазных (минеральных) включений в Spd-I и Spd-II диагностированы: альбит, кварц, мусковит (наиболее часто встречаемые), минералы группы колумбита. В Spd-I кроме вышеперечисленных включений отмечаются включения микроклина, а в сподумене-II — апатита, граната и касситерита. Включения кварца обычно имеют округлую, каплевидную или неправильную форму и встречаются в виде обособленных выделений или их скоплений, преимущественно вдоль трещин спайности в центральных частях индивидов сподумена. Включения альбита изометричной формы сосредоточены вдоль трещин спайности, а также в краевых частях индивидов. Пластинчатый мусковит совместно с кварцем приурочен к центральным участкам, а мелкочешуйчатый мусковит с мелкозернистым альбитом — к краевым частям кристаллов сподумена. Здесь же, в краевых участках индивидов Spd-II, присутствуют включения фторопатита и спессартина. Исходя из морфологии включений, их расположения во вмещающем сподумене первой и второй генераций, можно предполагать прото- и сингенетичную природу большинства минеральных включений. К эпигенетическим могут быть отнесены выделения кварца, мусковита, альбита, залечивающие трещины в кристаллах сподумена.

Внутрифазовая неоднородность Spd-I и Spd-II была впервые выявлена при изучении внутреннего строения индивидов сподумена с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO-1450. На изображениях в отраженных

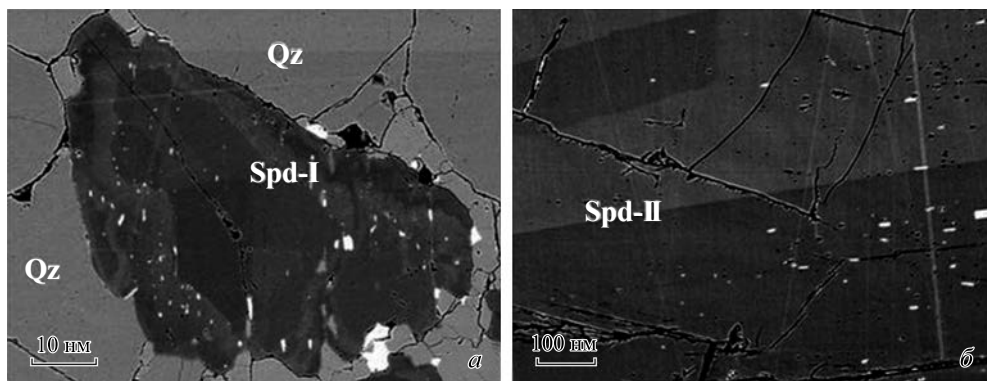


Рис. 1. Внутрифазовая неоднородность сподумена-I (а) и сподумена-II (б).

РЭМ LEO-1450, изображения в отраженных электронах.

Fig. 1. The intraphase heterogeneity of spodumene-I (a) and spodumene-II (b).

REM LEO-1450, BSE-images.

электронах (BSE-изображения) внутрифазовая неоднородность проявлена наличием темно и светло-серых зон (участков) различной конфигурации, различающихся по химическому составу (см. ниже). Границы зон могут быть как прямолинейными, так и извилистыми (рис. 1, а, б).

Для рассматриваемых генераций Spd-I и Spd-II характерны двойники по (100), в которых отчетливо выражен двойниковый шов может иметь смещения вдоль поперечных трещин. Посткристаллизационные изменения сподумена связаны с его замещением сахаровидным альбитом и мелкочешуйчатым мусковитом и сподуменом-III.

**Химический состав сподумена.** Результаты микрозондовых анализов сподумена, расчет коэффициентов в формуле и распределение катионов по позициям приведены в табл. 1. Микрозондовым анализом в составе сподумена различных генераций установлены элементы-примеси: железо, марганец, натрий и рубидий. Содержание титана, магния, кальция, калия и цезия в различных генерациях сподумена микрозондовым анализом не выявлено. Микрозондовый анализ не позволяет определить содержание лития в сподумене, поэтому содержание  $\text{Li}_2\text{O}$  было рассчитано исходя из стехиометрии. Это привело к завышенным суммам в ряде микрозондовых анализов сподумена (более 102 %, табл. 1). Кристаллохимическая формула сподумена рассчитывалась на основе кислородного метода ( $\text{O} = 6$ ) (табл. 1).

Внутрифазовая неоднородность индивидов Spd-I и Spd-II четко выражена на изображениях в отраженных электронах в виде участков (зон) разных оттенков серого цвета, чередующихся между собой. Установлено, что светло-серые зоны по сравнению с темно-серыми относительно обогащены  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (1.20—1.29 и 0.54—0.98 мас. % соответственно), обеднены  $\text{MnO}$  (0.07—0.12 и 0.09—0.16 мас. %) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (26.59—26.88 и 26.64—27.18 мас. %) и характеризуются высокой величиной отношения  $\text{Fe}_2\text{O}_3^*/\text{MnO}$  (10.75—17.57 и 4.63—9.80 мас. % соответственно). Различий по содержанию элементов-примесей — натрия и рубидия — по зонам не установлено (табл. 1).

Изучение состава однородных индивидов сподумена-I выявило различие в составе центральных и краевых частей зерен минерала. Центральные части

Микрозондовые анализы и формульные коэффициенты сподумена из пегматитов Колмозерского литиевого месторождения  
 Electron microprobe analyses and structural formulae of spodumene from rare metal pegmatites of the Kolmzero lithium deposit

Тип	Однородные индивиды												
	Spd-I				Spd-II								
	К1-8/2a		К1-23/5		К1-ГХ-23		К1-11/2		К1-11/2		К1-11/2		
№ образца	C	R	C	C	C	C	R	C	R	C	R	R	
Точка анализа													
SiO <sub>2</sub>	64.69	64.43	65.30	65.70	65.38	65.00	66.35	65.89	67.95	66.35	67.95	65.31	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27.31	26.63	26.55	26.64	26.59	26.86	26.53	26.92	27.47	26.53	27.47	27.58	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	0.72	1.34	1.41	1.41	1.70	1.19	1.38	1.49	0.80	1.38	0.80	0.69	
MnO	0.12	0.12	0.08	0.12	0.18	0.09	0.08	0.16	0.12	0.08	0.12	0.13	
Na <sub>2</sub> O	0.16	0.23	0.11	0.19	0.19	0.18	0.15	0.17	0.16	0.15	0.16	0.16	
Rb <sub>2</sub> O	0.09	0.07	0.00	0.10	0.14	0.13	0.13	0.12	0.09	0.13	0.09	0.09	
Li <sub>2</sub> O <sub>расч</sub>	7.98	7.91	8.05	8.02	8.02	7.98	8.10	8.09	8.28	8.10	8.28	8.05	
Сумма	101.07	100.73	101.50	102.04	102.20	101.43	102.72	102.84	104.88	102.72	104.88	102.02	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> */MnO	6.00	11.17	17.63	11.75	9.44	13.22	17.25	9.31	6.67	17.25	6.67	5.31	
Коэффициенты в формуле (O=6)													
T	<b>1.993</b>	<b>1.996</b>	<b>2.004</b>	<b>2.011</b>	<b>2.000</b>	<b>1.998</b>	<b>2.014</b>	<b>2.000</b>	<b>2.015</b>	<b>2.014</b>	<b>2.015</b>	<b>1.993</b>	
M1	0.991	0.972	0.960	0.961	0.958	0.973	0.949	0.963	0.960	0.949	0.960	0.992	
	0.017	0.031	0.033	0.033	0.039	0.028	0.031	0.034	0.018	0.031	0.018	0.016	
	0.003	0.003	0.002	0.003	0.005	0.002	0.002	0.004	0.003	0.002	0.003	0.003	
<b>Сумма M1</b>	<b>1.011</b>	<b>1.006</b>	<b>0.995</b>	<b>0.997</b>	<b>1.002</b>	<b>1.003</b>	<b>0.982</b>	<b>1.001</b>	<b>0.981</b>	<b>0.982</b>	<b>0.981</b>	<b>1.011</b>	
M2	0.010	0.014	0.007	0.011	0.011	0.011	0.009	0.010	0.009	0.009	0.009	0.009	
	0.002	0.001	0.000	0.002	0.003	0.002	0.003	0.002	0.002	0.003	0.002	0.002	
	0.989	0.985	0.995	0.987	0.986	0.987	0.989	0.988	0.989	0.989	0.989	0.989	
<b>Сумма M2</b>	<b>1.001</b>	<b>1.000</b>	<b>1.002</b>	<b>1.000</b>	<b>1.000</b>	<b>1.000</b>	<b>1.001</b>	<b>1.000</b>	<b>1.000</b>	<b>1.001</b>	<b>1.000</b>	<b>1.000</b>	

Таблица 1 (продолжение)

Тип	Неоднородные индивиды											
	Spd-I				Spd-II				Spd-III			
	K1-9		K1-8-2b		K1-ГХ-23a		K1-11/2		K1-23/5		K1-ГХ-23	
№ образца	D	L	D	L	D	L	D	L	D	L	D	L
Точка анализа												
SiO <sub>2</sub>	66.45	66.02	65.83	66.44	65.48	65.18	64.50	63.56	64.50	64.98		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26.79	27.18	26.88	27.08	26.59	26.64	26.51	27.43	26.51	26.68		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	1.20	0.54	1.29	0.74	1.23	0.98	1.16	0.86	1.16	1.36		
MnO	0.08	0.09	0.12	0.16	0.07	0.10	0.06	0.09	0.06	0.09		
Na <sub>2</sub> O	0.15	0.16	0.25	0.17	0.18	0.15	0.18	0.14	0.18	0.21		
Rb <sub>2</sub> O	0.09	0.07	0.08	0.10	0.11	0.11	0.00	0.11	0.00	0.09		
Li <sub>2</sub> O <sub>расч</sub>	8.13	8.09	8.04	8.12	8.01	7.99	7.93	7.90	7.93	7.97		
Сумма	102.89	102.15	102.49	102.81	101.67	101.15	100.33	100.09	100.33	101.37		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> */MnO	15.00	6.00	10.75	4.63	17.57	9.80	19.33	9.56	19.33	15.11		
Коэффициенты в формуле (O=6)												
T	Si <sup>4+</sup>	2.012	2.009	2.003	2.011	2.007	2.007	1.979	2.002	2.000		
M1	Al <sup>3+</sup>	0.956	0.974	0.964	0.966	0.960	0.966	1.006	0.969	0.967		
	Fe <sup>3+</sup>	0.027	0.012	0.030	0.017	0.028	0.023	0.020	0.027	0.031		
	Mn <sup>2+</sup>	0.002	0.002	0.003	0.004	0.002	0.003	0.002	0.002	0.002		
Сумма M1		0.985	0.988	0.997	0.988	0.990	0.992	1.028	0.998	1.000		
M2	Na <sup>+</sup>	0.009	0.009	0.015	0.010	0.011	0.009	0.009	0.011	0.013		
	Rb <sup>+</sup>	0.002	0.001	0.002	0.002	0.002	0.002	0.001	0.000	0.002		
	Li <sup>+</sup>	0.989	0.989	0.984	0.988	0.987	0.989	0.989	0.989	0.986		
Сумма M2		1.000	1.000	1.001	1.000	1.000	1.000	0.999	1.000	1.001		

Примечание. Обозначения расположения точек анализа: С (centre) — центр, R (rim) — край в неоднородных кристаллах; D (dark) — с высоким содержанием железа, L (light) — с низким содержанием железа, Li<sub>2</sub>O<sub>расч</sub> — рассчитано исходя из стехиометрии. \* — общее железо как Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Расчет формульных коэффициентов сподумена выполнен Л. М. Ляпиной. Содержание титана, магния, кальция, калия и цезия в различных генерациях сподумена микрондовым анализом не выявлено.

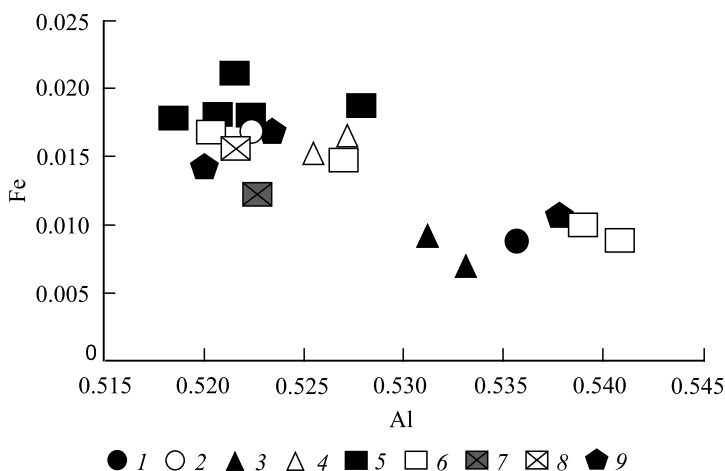


Рис. 2. Диаграмма Al-Fe (к. ф.) для сподумена из редкометалльных пегматитов Колмозерского месторождения.

1, 2 — однородный Spd-I, центральные и краевые части кристаллов соответственно; 3, 4 — неоднородный Spd-I, зоны с низким и высоким содержанием железа соответственно; 5, 6 — однородный Spd-II, центральные и краевые части кристаллов соответственно; 7, 8 — неоднородный Spd-II, зоны с низким и высоким содержанием железа соответственно; 9 — Spd-III.

Fig. 2. Diagram of composition Al-Fe (apfu) for spodumene of the Kolmozero deposit.

по сравнению с краевыми имеют относительно пониженное содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  (0.16 и 0.23 мас. % соответственно) и  $\text{Fe}_2\text{O}_3^*$  (0.72 и 1.34 мас. %), повышенное содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (27.31 и 26.63 мас. %) и  $\text{Rb}_2\text{O}$  (0.09 и 0.07 мас. %) и сходное содержание  $\text{MnO}$  (0.12 мас. %). Величина отношения  $\text{Fe}_2\text{O}_3^*/\text{MnO}$  увеличивается от центральной части к краевой (6.00 и 11.17 соответственно) (табл. 1). По химическому составу центральные части однородных индивидов Spd-I сопоставимы с составами зон неоднородных индивидов Spd-I с относительно пониженным содержанием железа, а краевые части — с составом зон с повышенным содержанием железа (рис. 2).

Центральные части однородных индивидов сподумена-II по сравнению с краевыми обогащены  $\text{Fe}_2\text{O}_3^*$  (1.41—1.70 и 0.69—1.38 мас. % соответственно). Различий по содержанию марганца, натрия и рубидия и величине отношения  $\text{Fe}/\text{Mn}$  не выявлено (табл. 1). Центральные части однородных индивидов Spd-II по содержанию железа близки к составам зон неоднородных индивидов сподумена с высоким содержанием железа (рис. 2).

По составу сподумен третьей генерации не отличается от состава сподумена первой и второй генераций (табл. 1, рис. 2). Однородные индивиды сподумена-III характеризуются изменением содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3^*$  от 0.86 до 1.36 мас. %,  $\text{MnO}$  — от 0.6 до 0.09 мас. % и величины отношения  $\text{Fe}_2\text{O}_3^*/\text{MnO}$  — от 9.56 до 19.33.

Отличительной особенностью состава сподумена из пегматитов Колмозерского месторождения является высокое содержание  $\text{Rb}_2\text{O}$  — до 0.14 мас. % (табл. 1), что в 10 раз превышает максимальные значения, приводимые в работе (Анникова и др., 2013), но определенные другим методом.

Для сравнения были получены результаты полного химического анализа сподумена второй генерации. Очистка проб сподумена-II от твердофазных минеральных включений не производилось. Также пробы сподумена-II не



Химический состав сподумена-II из редкометалльных пегматитов  
Колмозерского литиевого месторождения, мас. %

Chemical composition of spodumene-II from rare metal pegmatites  
of the Kolmozero lithium deposit, wt %

Компонент	К1-ГХ-122	К1-ГХ-123	К1-11/2	К1-23/5	К1-ГХ-23	К1-ГХ-11	7	
	1	2	3	4	5	6		
SiO <sub>2</sub>	64.40	64.10	64.12	64.68	64.76	64.12	64.36	
TiO <sub>2</sub>	< 0.01	0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.01	0.01	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.32	25.22	25.64	25.19	25.16	25.40	25.32	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.95	0.45	1.06	0.93	0.72	1.02	0.86	
FeO	0.30	0.74	0.17	0.18	0.36	0.16	0.32	
MnO	0.14	0.29	0.11	0.12	0.12	0.11	0.15	
MgO	0.03	0.05	0.05	0.04	0.03	0.05	0.04	
CaO	0.11	0.06	0.04	0.22	0.12	0.10	0.11	
Na <sub>2</sub> O	0.49	0.63	0.54	0.35	0.39	0.54	0.49	
K <sub>2</sub> O	0.16	0.26	0.24	0.13	0.13	0.23	0.19	
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0.09	0.06	0.06	0.04	0.11	0.03	0.07	
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	0.24	0.20	0.47	0.08	0.25	0.27	0.25	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.14	0.11	0.05	0.08	0.08	0.12	0.09	
CO <sub>2</sub>	0.32	< 0.10	< 0.10	< 0.10	< 0.10	0.17	0.14	
F	0.012	0.009	0.008	0.007	0.008	0.008	0.008	
Cl	< 0.004	0.007	0.007	< 0.004	0.006	0.009	0.006	
SrO	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	
Li <sub>2</sub> O	7.11	8.08	7.46	7.44	7.33	7.20	7.44	
Rb <sub>2</sub> O	0.0071	0.0092	0.0098	0.0053	0.0056	0.0091	0.0077	
Cs <sub>2</sub> O	0.00026	0.00032	0.00013	0.00022	0.00028	0.0012	0.0004	
Сумма	99.81	100.28	100.03	99.49	99.57	99.55	99.89	
Коэффициенты в формуле (O=6)								
<i>T</i>	Si <sup>4+</sup>	<b>2.098</b>	<b>2.075</b>	<b>2.082</b>	<b>2.097</b>	<b>2.102</b>	<b>2.092</b>	<b>2.091</b>
<i>M1</i>	Al <sup>3+</sup>	0.859	0.850	0.866	0.850	0.850	0.862	0.856
	Fe <sup>3+</sup>	0.016	0.007	0.017	0.015	0.012	0.017	0.014
	Mn <sup>2+</sup>	0.002	0.005	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
	Fe <sup>2+</sup>	0.005	0.012	0.003	0.003	0.006	0.003	0.005
	Mg <sup>2+</sup>	0.001	0.002	0.002	0.001	0.001	0.002	0.002
	Ca <sup>2+</sup>	0.003	0.001	0.001	0.005	0.003	0.002	0.003
<b>Сумма M1</b>		<b>0.885</b>	<b>0.877</b>	<b>0.891</b>	<b>0.877</b>	<b>0.874</b>	<b>0.888</b>	<b>0.882</b>
<i>M2</i>	Li <sup>+</sup>	0.938	1.058	0.980	0.976	0.963	0.951	0.978
	Na <sup>+</sup>	0.020	0.025	0.021	0.014	0.015	0.022	0.019
	K <sup>+</sup>	0.004	0.006	0.006	0.003	0.003	0.005	0.004
<b>Сумма M2</b>		<b>0.961</b>	<b>1.089</b>	<b>1.007</b>	<b>0.993</b>	<b>0.981</b>	<b>0.977</b>	<b>1.002</b>
Заряд катионов	11.997	11.994	11.997	11.997	11.997	11.997	11.997	

Примечание. 7 — средний состав сподумена-II.

были очищены от включений сподумена-III, на долю которого, согласно петрографическим исследованиям, приходится менее 1 %. Результаты полного химического анализа сподумена-II приведены в табл. 2.

Результаты исследования показали, что содержание  $\text{Li}_2\text{O}$  в сподумене-II изменяется от 7.11 до 8.08 мас. %. Среднее содержание  $\text{Li}_2\text{O}$  (7.44 мас. %), в представленных пробах (табл. 2), близко к среднему содержанию  $\text{Li}_2\text{O}$  (~7.3 мас. %) в ранее опубликованных работах (Гордиенко, Каленчук, 1966; Гордиенко, 1970). Сподумен из редкометалльных пегматитов Колмозерского месторождения по содержанию  $\text{Li}_2\text{O}$  сопоставим со сподуменом из редкометалльных пегматитов месторождения Танко, Канада (Černý, Ferguson, 1972). Близкие содержания  $\text{Li}_2\text{O}$  имеет сподумен из пегматитов Урикского месторождения в Саянах (7.1—7.5 мас. %; Владимиров и др., 2012) и сподумен из пегматитов литиевого месторождения Вольта Гранде в Бразилии (7.15 мас. %; Lagache, 1997).

Полным химическим анализом сподумена-II установлено следующее содержание элементов-примесей (мас. %):  $\text{TiO}_2$  ~0.1,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0.86, FeO 0.32, MnO 0.15, MgO 0.04, CaO 0.11,  $\text{Na}_2\text{O}$  0.49,  $\text{K}_2\text{O}$  0.19,  $\text{P}_2\text{O}_5$  0.09,  $\text{CO}_2$  0.14, F 0.008, Cl 0.006, SrO <0.02,  $\text{Cs}_2\text{O}$  0.0004. Вариации содержания элементов-примесей — титана, магния, калия, кальция, установленные химическим анализом, могут быть отчасти связаны именно с присутствием твердофазных минеральных включений.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Вопрос кристаллизации сподумена в процессе пегматитообразования обсуждается с различных точек зрения. Большинство исследователей (Гинзбург, 1955, 1959; London, Burt, 1982; Černý, 1991, и др.) сходятся во мнении, что сподумен кристаллизуется из остаточного гранитного расплава, обогащенного гранитофильными элементами (Li, Be, Ta, Nb, Cs). Некоторые исследователи (например, Hess, 1940) относят сподумен к типично метасоматическим минералам и связывают его образование с процессами альбитизации.

Характерной особенностью пегматитов литиевого типа является интенсивное развитие автometасоматоза, т. е. альбитизации, мусковитизации, грейзенизации и др. Эти процессы обуславливают формирование парагенетических комплексов минералов, образующихся под воздействием постмагматических растворов. Это обстоятельство приводит к тому, что в пегматитах данного типа наблюдается несколько генераций одного и того же минерала, одни из которых кристаллизуются из остаточного гранитного расплава, а другие — под воздействием постмагматических растворов.

Проведенные исследования показали, что сподумен из пегматитов Колмозерского месторождения представлен тремя генерациями. Для сподумена первой и второй генераций характерна фазовая (минеральная) и внутрифазовая неоднородность. Отличительной особенностью сподумена третьей генерации является однородное строение и отсутствие включений. Фазовая неоднородность сподумена первой и второй генераций обусловлена включениями альбита, кварца, мусковита, минералами группы колумбита.

Внутрифазовая неоднородность сподумена первой и второй генераций впервые выявлена при микросондовых исследованиях и связана в основном с вариациями содержания железа, марганца и алюминия и величины от-

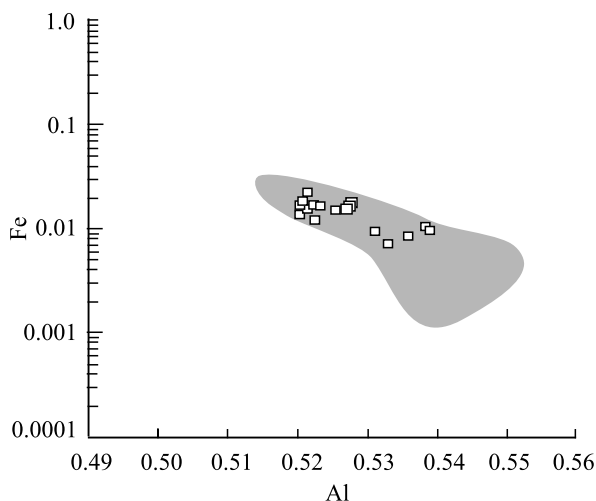


Рис. 3. Диаграмма Al-Fe (к. ф.) для сподумена из редкометалльных пегматитов Колмозерского месторождения (белые квадраты) и других месторождений (серое поле), по данным микрозондовых анализов (Androne, 2005; Filip et al., 2006; Анникова и др., 2013).

Fig. 3. Diagram of Al-Fe (apfu) for spodumene from of the Kolmozero deposit (white squares) and other deposits according microprobe data (grey area) (Androne, 2005; Filip et al., 2006; Annikova et al., 2013).

ношения  $\text{Fe}_2\text{O}_3^*/\text{MnO}$ . Зоны с высокой величиной этого отношения (10.75—17.57) характеризуются относительно повышенным содержанием железа и пониженным марганца. Зоны с низкой величиной отношения (4.63—9.80) имеют пониженное содержание железа и повышенное содержание марганца. Установленная сингенетическая внутрифазовая неоднородность сподумена может быть обусловлена изменением структуры кристаллизующегося минерала за счет изоморфного замещения лития примесным железом и марганцем.

Установлено, что центральные части однородных индивидов Spd-I по составу сопоставимы с составами зон неоднородных кристаллов сподумена, характеризующихся низкой величиной отношения Fe/Mn, а Spd-II — с составом зон с высокой величиной отношения Fe/Mn. Полученные данные указывают на близость состава сподумена третьей генерации с составом сподумена первой и второй генераций.

Сравнение составов сподумена из пегматитов Колмозерского литиевого месторождения с составами сподумена из пегматитов других месторождений (Androne, 2005; Filip et al., 2006; Анникова и др., 2013), определенными также микрозондовым методом, показало, что колмозерские образцы смещаются в сторону высокожелезистых составов (рис. 3). По содержанию других примесных элементов существенных различий не выявлено. Согласно литературным данным (Дир и др., 1965; London, Burt, 1982; Černý, 1991; Filip et al., 2006), относительно высокое содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (и  $\text{Na}_2\text{O}$ ) свойственно магматическому сподумену, который кристаллизуется из остаточного гранитного расплава, обогащенного редкими и флюидными компонентами.

Таким образом, выявленные впервые элементы гетерогенного состава сподумена из редкометалльных пегматитов Колмозерского месторождения могут являться результатом эволюционирующего процесса минералообразо-

вания и меняющихся физико-химических условий. Периодические изменения минералообразующей среды нашли свое отражение в формировании сингенетической внутрифазовой неоднородности, обусловленной главным образом изоморфным замещением лития такими элементами-примесями, как железо и марганец.

## ВЫВОДЫ

1. Сподумен из редкометалльных пегматитов Колмозерского месторождения представлен тремя генерациями. Электронно-микроскопические исследования выявили в строении и составе сподумена первой и второй генераций фазовую и внутрифазовую неоднородность. Сподумен третьей генерации имеет однородное строение.

2. Впервые выявленная внутрифазовая неоднородность сподумена первой и второй генераций проявлена в наличии зон, различающихся по величине отношения  $\text{Fe}_2\text{O}_3^*/\text{MnO}$ . Зоны с высокой величиной этого отношения (10.75—17.57) имеют относительно повышенное содержание железа и пониженное — марганца. Зоны с низкой величиной отношения (4.63—9.80) характеризуются пониженным содержанием железа и повышенным содержанием марганца.

3. Установлено, что центральные части однородных индивидов сподумена-I сопоставимы с составом зон неоднородных индивидов сподумена с низким отношением Fe/Mn, а центральные части сподумена-II — с составом зон с высоким отношением Fe/Mn.

4. Сингенетическая внутрифазовая неоднородность сподумена является результатом изменения физико-химических условий минералообразования в процессе эволюции пегматитового процесса и обусловлена изоморфным замещением лития такими элементами-примесями, как железо и марганец.

5. Отличительная особенность химического состава сподумена из редкометалльных пегматитов Колмозерского месторождения заключается в повышенном содержании железа и рубидия. Содержание  $\text{Li}_2\text{O}$ , по данным химического анализа, в сподумене второй генерации варьирует от 7.11 до 8.08 мас. %.

Авторы выражают благодарность Л. М. Лялиной и М. Ю. Сидорову за конструктивные замечания, которые способствовали улучшению статьи.

Работа выполнена в рамках госзадания по темам НИР 0231-2015-0001 и 0231-2015-0005.

## Список литературы

Анникова И. Ю., Владимиров С. З., Смирнов С. З., Уваров А. Н., Гертнер И. Ф., Гаврюшкина О. А. Геология и минералогия сподуменовых пегматитов Горной Шории // Вестн. Томск. ун-та. **2013**. № 376. С. 168—174.

Владимиров А. Г., Ляхов Н. З., Загорский В. Е., Макагон В. М., Кузнецова Л. Г., Смирнов С. З., Исупов В. П., Белозеров И. М., Уваров А. Н., Гусев Г. С., Юсупов Т. С., Анникова И. Ю., Бескин С. М., Шокальский С. П., Михеев Е. И., Котлер П. Д., Мороз Е. Н., Гаврюшкина О. А. Литиевые месторождения сподуменовых пегматитов Сибири // Химия в интересах устойчивого развития. **2012**. Т. 20. № 1. С. 3—20.

Власов К. А. Принципы классификации гранитных пегматитов и их текстурно-парагенетические типы // Изв. АН СССР. Сер. геол. **1961**. № 1. С. 8—29.

Гинзбург А. И. Генезис редкометалльных гранитных пегматитов / Геология и генезис пегматитов. Л.: Наука, **1983**. С. 96—112.

Гинзбург А. И. Минералого-геохимическая характеристика литиевых пегматитов // Тр. Минер. музея. **1955**. Вып. 7. С. 12—55.

Гинзбург А. И. Сподумен и процессы его изменения // Тр. Минер. музея. **1959**. Вып. 9. С. 12—55.

Гордиенко В. В. Минералогия, геохимия и генезис сподуменовых пегматитов. Л.: Недра, **1970**. 240 с.

Гордиенко В. В., Каленчук Г. Е. О химической природе сподумена // ЗВМО. **1966**. Вып. 2. С. 169—180.

Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы М.: Мир, **1966**. С. 103—110.

Морозова Л. Н. Колмозерское литиевое месторождение редкометалльных пегматитов: новые данные по редкоземельному составу (Кольский полуостров) // Литосфера. **2018**. Т. 18. № 1. С. 82—98.

Морозова Л. Н., Баянова Т. Б., Базай А. В., Лялина Л. М., Серов П. А., Борисенко Е. С., Кунаккузин Е. Л. Редкометалльные пегматиты Колмозерского литиевого месторождения Арктического региона Балтийского щита: новые геохронологические данные // Вестник КНЦ РАН. **2017**. № 1. С. 43—52.

Солодов Н. А. Внутреннее строение и геохимия редкометалльных гранитных пегматитов. М.: Изд-во АН СССР, **1962**. 234 с.

## References

Androne D. A.-M. The spodumene from Contu-Negovanu pegmatites (Lotru-Cibin Mountains). *Geologie*. **2005**. Vol. 1. P. 5—14.

Annikova I. Yu., Vladimirov S. Z., Smirnov S. Z., Uvarov A. N., Gertner I. F., Gavryushkina O. A. Geology and mineralogy of spodumene pegmatites of Mountain Shoria. *Tomsk State Univ. J.* **2013**. N 376. P. 168—174 (in Russian).

Badanina E. V., Sitnicova M. A., Gordienko V. V., Melcher F., Gabler H.-E., Lodziak J., Syritso L. F. Mineral chemistry of columbite-tantalite from spodumene pegmatites of Kolmozero, Kola Peninsula (Russia). *Ore Geol. Rev.* **2015**. N 64. P. 720—735.

Černý P. Rare-element granitic pegmatites. Part 1: Anatomy and internal evolution of pegmatite deposits. *Geosci. Canada*. **1991**. Vol. 18. N 2. P. 49—67.

Černý P. Geochemical and petrogenetic features of mineralization in rare-element granitic pegmatite sib the light of current research. *Applied Geochem.* **1992**. N 7. P. 393—416.

Černý P., Ercit T. S. The classification of granitic pegmatites revisited. *Canad. Miner.* **2005**. Vol. 43. P. 2005—2026.

Černý P., Ferguson R. B. The Tanco pegmatite at Bernic Lake, Manitoba. IV. Petalite and spodumene relations. *Canad. Miner.* **1972**. N 11. P. 660—678.

Deer W. A., Howie R. A., Zussman J. An Introduction to the Rock-Forming Minerals. N. Y.: John Wiley & Sons, **1966**. 525 p.

Filip J., Novak M., Zboril R. Spodumene from granite pegmatites of various genetic types: crystal chemistry and OH defects concentrations. *Phys. Chem. Miner.* **2006**. N 32. P. 733—746.

Ginzburg A. I. Mineralogical and geochemical characteristics of lithium pegmatites. *Proc. Miner. Museum USSR Acad. Sci.* **1955**. Vol. 7. P. 12—55 (in Russian).

Ginzburg A. I. Spodumene and the processes of its change. *Proc. Miner. Museum USSR Acad. Sci.* **1959**. Vol. 9. P. 12—55 (in Russian).

Ginzburg A. I. The genesis of rare-metal pegmatites. In: *Geology and genesis of pegmatites*. Leningrad: Nauka, **1983**. P. 96—112 (in Russian).

Gordiyenko V. V. Mineralogy, geochemistry and the genesis of spodumene pegmatites. Leningrad: Nedra, **1970**. 240 p. (in Russian).

Gordiyenko V. V., Kalenchuk G. Ye. On the chemical nature of spodumene. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1966**. N 2. P. 169—180 (in Russian).

Hess F. L. The spodumene pegmatites of North Carolina. *Econ. Geol.* **1940**. Vol. 35. P. 942—966.

Lagache M. The Volta Grande pegmatites, Minas Gerais, Brazil: an example of rare-element granitic pegmatites exceptionally enriched in lithium and rubidium. *Canad. Miner.* **1997**. N 35. P. 153—165.

London D. E., Burt D. M. Lithium minerals in pegmatites. In: *Granitic Pegmatites in Science and Industry*. Ed. by P. Černý. *Mineral. Fssoc. Can. Short Course Handbook*. **1982**. N 8. P. 99—133.

Morozova L. N. Lithium Kolmozero deposit of rare-metal pegmatites: new data on rare-element composition (Kola Peninsula). *Litosfera*. **2018**. N 1. P. 82—98 (*in Russian*).

Morozova L. N., Bayanova T. B., Bazay A. V., Lyalina L. M., Serov P. A., Borisenko Ye. S., Kunak-kuzin Ye. L. Rare metal pegmatites of the Kolmozero lithium deposit of the Arctic region of the Baltic shield: new geochronological data. *Herald Kola Sci. Centre RAS*. **2017**. N 1. P. 43—52 (*in Russian*).

Solodov N. A. Internal structure and geochemistry of rare-metal granite pegmatites. Moscow: USSR Acad. Sci., **1962**. 234 p.

Vladimirov A. G., Lyakhov N. Z., Zagorskiy V. Ye., Makagon V. M., Kuznetsova L. G., Smirnov S. Z., Isupov V. P., Belozherov I. M., Uvarov A. N., Gusev G. S., Yusupov T. S., Annikova I. Yu., Beskin S. M., Shokalskiy S. P., Mikheyev Ye. I., Kotler P. D., Moroz Ye. N., Gavryushkina O. A. Lithium deposits of Siberian spodumene pegmatites. *Chemistry for Sustainable Development*. **2012**. Vol. 20. N 1. P. 3—20 (*in Russian*).

Vlasov K. A. Principles of classification of granite pegmatites and their textural and paragenetic types. *Proc. Acad. Science USSR. Ser. Geol*. **1961**. N 1. P. 8—29 (*in Russian*).

Zagorskiy V. Ye., Makagon V. M., Shmakin B. M. The systematics of granitic pegmatites. *Canad. Miner.* **1999**. Vol. 37. N 3. P. 800—802.

Поступила в редакцию  
22 марта 2018 г.