

АКАДЕМИЯ
НАУК
СССР

МИНЕРАЛЫ СССР

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ МУЗЕЙ им. А. Е. ФЕРСМАНА

Труды, вып. 14

МИНЕРАЛЫ СССР

ЛАБОРАТОРИЯ
МИНЕРАЛОГИИ
Л. П. УТОВА И К^о

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МОСКВА 1963

ОТВЕТСТВЕННЫЙ РЕДАКТОР
доктор геол.-мин. наук Г. П. БАРСАНОВ

ЛАБОРАТОРИЯ
МИНЕРАЛОГИИ
Л. ПАУТОВА И К^о

М. В. Ахманова, Л. Л. Леонова

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАМИКТНОГО РАСПАДА СИЛИКАТОВ
С ПОМОЩЬЮ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Метамиктное состояние минералов может быть исследовано с помощью ИК-спектроскопии. Величина метамиктного распада минерала в этом случае определяется изменениями в его ИК-спектре поглощения. Действительно, ИК-спектр, определяемый регулярностью строения кристаллической решетки, будет изменяться при ее нарушениях. Таким образом, в совокупности свойств метамиктного минерала (рентгеноаморфность, изотропность, пониженный коэффициент преломления, удельный вес и т. д.) важное место занимает характеристика его ИК-спектра. При учете быстрого получения экспериментальных данных (время порядка нескольких минут) и малого количества вещества, необходимого для анализа (несколько миллиграммов), инфракрасный метод исследования и определения минерала как метамиктного становится ценным.

Настоящая работа является продолжением начатого на цирконе (Ахманова, Леонова, 1961) исследования с помощью ИК-спектра метамиктного распада минералов класса силикатов. Проведенные в последние годы исследования ИК-спектров силикатных минералов (Лазарев, 1960; Лазарев, Тенишева, 1961; Saksena, 1961) позволили установить индивидуальность спектров как силикатных групп, так и отдельных силикатов. В обычно изучаемой области спектра ($400-4000 \text{ см}^{-1}$) проявляются валентные и деформационные колебания групп $[\text{SiO}_4]^{4-}$, изолированных или связанных между собой.

Следовательно, при изучении ИК-спектров минерала на различных стадиях его метамиктного распада мы прежде всего получаем сведения об изменениях, происходящих в SiO_4 -тетрадрах.

Присутствие радиоактивных элементов урана и тория является общим свойством всех метамиктных минералов. Большинство исследователей в настоящее время α -распад урана и тория считает основной причиной метамиктности (Барсанов, 1959; Поваренных, 1956; Orgel, 1956; Pellas, 1954, 1961). Поэтому представляется интересным связать содержание урана и тория с изменением полос поглощения SiO_4 -групп в различных силикатах.

Наряду с вхождением в минерал урана и тория, другим важным фактором метамиктного распада являются особенности строения кристаллической решетки. ИК-спектр в какой-то мере отражает характер связей в кристалле. В этом смысле изучение ИК-спектра силикатных минералов весьма интересно, так как силикатные минералы представляют собой наглядный пример изменения и усложнения структуры от соединений с изолированными SiO_4 -группами и типично ионно-радикальными струк-

турами до сложных структур каркасных силикатов с существенно ковалентным характером связей.

Инфракрасным методом, при условии избирательности поглощения, можно было определить фазу окисла в метамиктном образце, если бы таковая имелась¹. По ИК-спектрам предполагалось также установить форму вхождения воды в метамиктные минералы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе были изучены почти все силикатные минералы, которые давно известны, как природно-метамиктные (циркон, торит, гадолинит и т. д.); те минералы, метамиктные разновидности которых были открыты недавно (например эпидот, везувиан), а также минералы (биотит, калиевый полевой шпат), не зафиксированные в метамиктном состоянии. Не изучались силикаты, в которые уран входит в виде ураниловой группы (UO_2)²⁺, где уран шестивалентен (например, склодовскит).

Экспериментальный материал излагается соответственно общепринятой для силикатов классификации: сначала обсуждаются силикаты с изолированными SiO_4 -группами, потом с группами Si_2O_7 , слоевые и каркасные. Минералы были изучены как в кристаллическом, так и в метамиктном состояниях.

Техника эксперимента и аппаратура. Образцы минералов в виде порошка с размером частиц ~ 3 мк суспензировались в изобутиловом спирте и затем наносились на пластинку из КВг. После высушивания образец минерала тонким равномерным слоем покрывал пластинку. Для контрольных измерений некоторых спектров образцы приготавливались в виде суспензии в вазелиновом масле.

Спектры регистрировались на двулучевом инфракрасном спектрометре фирмы Цейса UR-10 в области NaCl и КВг в интервале $400-4000$ см⁻¹. С целью исследования явления отжига снимались также спектры прокаленных минералов. Данные представлены в приложении, спектры воспроизведены на рис. 1-13.

Уран в полевых шпатах, биотитах, эпидоте определялся люминесцентным методом, описанным одним из авторов (Леонова, 1956). В аксессуарных минералах (циркон, торит, ортит и пр.) уран определялся путем сплавления микронавески (от 1 до 20 мг) минерала с NaF и измерением люминесценции перлов на приборе ЛЮФ-57. Точность метода $\pm 10\%$, чувствительность $5 \cdot 10^{-6}\%$. Торий в породообразующих минералах (полевые шпаты, биотит и др.) определялся с арсеназо-III по методу, описанному С. Б. Саввиным и др. (1960), в цирконах — по методу В. Ф. Лукьянова и др. (1959). В торитах, гадолинитах и других аксессуарных минералах с содержанием тория $> 0,5\%$ этот элемент определялся из микронавесок фотометрированием с арсеназо-III без предварительной химической очистки. Точность метода $\pm 10\%$, чувствительность $1 \cdot 10^{-4}\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Циркон

Из метамиктных силикатов с изолированными тетраэдрами в структуре более других изучен циркон. Инфракрасные спектры циркона исследовались нами подробно в предыдущей работе (Ахманова, Леонова, 1961), поэтому в данной статье мы ограничимся приведением ИК-спектров

¹ Фаза окислов в метамиктных цирконах после прокаливания была зафиксирована Е. Е. Костылевой (1951).

лишь нескольких образцов цирконов и одного циртолита. Цирконы, описываемые в настоящей работе, были выделены из гранитоидов (обр. 3, 4, 5) и сиенитов (обр. 9, 10) Центрального Тянь-Шаня, из пегматитовых жил Слюдянки (обр. 7, 8, 11, 12), россыпей Цейлона (обр. 2, 6) и алмазной трубки (обр. 1). Среди этих образцов имелись кристаллы с почти идеальной структурой (обр. 1), частично затронутые процессом метамиктного распада (обр. 2, 3, 4, 5, 9), и полностью метамиктные (обр. 6, 11, 7).

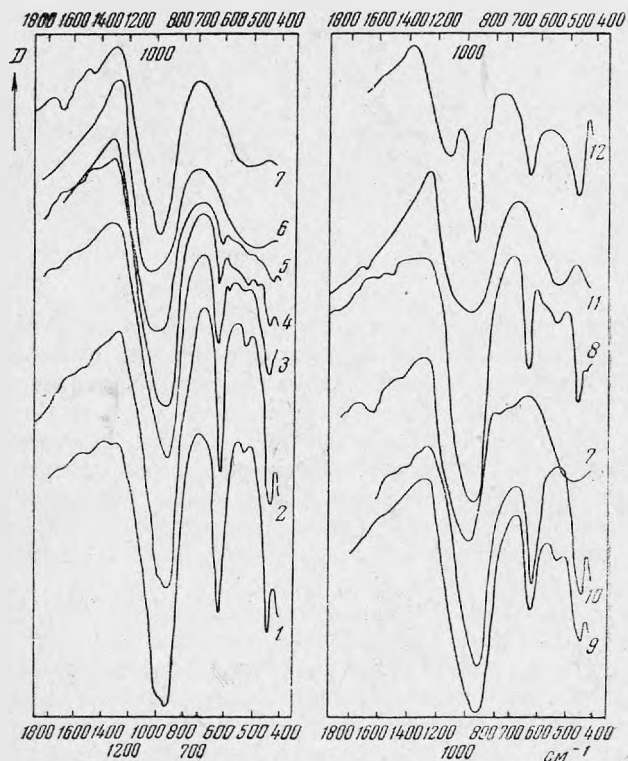


Рис. 1. ИК-спектры цирконов. По оси абсцисс — частоты в см^{-1} , по оси ординат — пропускаемость — D . Цифры у кривых соответствуют номерам образцов приложения

Содержание урана в цирконах по нашему определению менялось от 0,001 до 0,8% и 2,1% в циртолите.

Экспериментальные данные, представленные в приложении и на рис. 1, подтверждают полученную ранее зависимость изменения полос поглощения в спектрах от концентрации урана в образцах (Th также был нами определен в некоторых образцах цирконов, причем найдено, что отношение Th/U во всех случаях равно или меньше 1, и U в последнем случае является главным α -излучателем в минерале).

Интерпретация полос поглощения в ИК-спектре циркона¹ приводится в таблице.

Как видно на рис. 1, наибольшему изменению при увеличении концентрации урана в минерале подвергаются полосы поглощения, соответст-

¹ Вопрос об интерпретации полос поглощения разбирается в монографиях П. Гердберга (1949) и М. В. Волькенштейна и др. (1949).

вующие деформационным колебаниям SiO_4 -тетраэдров. Интенсивность полос поглощения с частотами 440 и 625 см^{-1} уменьшается; полоса около 525 см^{-1} изменяется в меньшей степени. В спектре метамиктных цирконов в области деформационных колебаний вместо трех полос поглощения проявляется лишь одна широкая полоса с максимумом около 500 см^{-1} , либо поглощение отсутствует.

Т а б л и ц а
Частоты поглощения циркона

Полосы, см^{-1}	Отнесение полос к видам колебаний
440	} Деформационные
525	
620	
920	} Валентные
1000	

Полоса поглощения, соответствующая валентному колебанию связи $\text{Si}-\text{O}$ (частота $900-1000 \text{ см}^{-1}$) при метамиктизации циркона расширяется, уменьшается в интенсивности, и ее максимум смещается к 1000 см^{-1} (обр. 6, 11).

В спектрах непрокаленных цирконов полосы поглощения окислов (ZrO_2 и SiO_2) не зафиксированы. Прокаливание метамиктных цирконов приводит к восстановлению их кристаллической структуры, что вызывает соответствующие изменения инфракрасных спектров: инфракрасный спектр прокаленного метамиктного циркона полностью соответствует спектру кристаллического образца (см. рис. 1).

Переход кристалла циркона в метамиктное состояние связан, по-видимому, с нарушением симметрии SiO_4 -групп, с изменением колебаний этих групп. Более чувствительными к этим изменениям оказываются полосы, соответствующие деформационным колебаниям SiO_4 -групп (изменения углов $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$), и в меньшей степени — полосы валентных колебаний (изменения расстояний $\text{Si}-\text{O}$). Экспериментальные данные показывают, что относительные изменения интенсивности соответствующих полос прямо пропорциональны содержанию U и Th в цирконах. Эти изменения в спектрах достигают насыщения при концентрациях радиоактивных элементов порядка 1%. Это находится в соответствии с данными Пеллэ (Pellas, 1954) по исследованию метамиктного состояния цирконов методом рентгеноструктурного анализа.

Если считать, что наблюдающиеся в наших опытах изменения в спектрах являются результатом «деформации» SiO_4 -тетраэдров, то, по-видимому, при содержании радиоактивных элементов в 1% все SiO_4 -тетраэдры подверглись изменениям — «деформации», т. е. процесс метамиктного распада решетки циркона достиг насыщения.

В самом общем виде процесс метамиктного распада циркона может рассматриваться с точки зрения принятого и исследованного в ряде работ (Kinchin, 1955; Динс Винйард, 1960) механизма облучения твердого тела тяжелыми частицами; α -частицы, испускаемые атомами U и Th, находящимися в решетке, а также и, главным образом, ядра отдачи смещают атомы в решетке циркона из их равновесных положений. Возможно, что эти смещения непостоянны, обратимы для ионов Zr^{4+} , именно благодаря существенно ионному характеру их связей в решетке. По-видимому, смещения атомов Si и O постоянны и необратимы из-за определенной степени

ковалентности внутри связей SiO_4 -тетраэдра. Возможно, по этой причине (Ахманова, Леонова, 1961) метамиктное состояние решетки циркона в первую очередь может быть связано с нарушениями в SiO_4 -тетраэдрах. Далее, возможно, именно ионно-радикальный характер структуры циркона и предопределяет существование метамиктных кристаллов в течение геологического времени и малую вероятность распада таких кристаллов на окислы. Восстановление структуры метамиктных кристаллов при прокаливании связано с увеличением подвижности атомов и ионов в решетке в результате искусственного нагрева, занятием ими равновесных положений.

Поскольку большинство из известных и изученных нами метамиктных силикатов относятся также к островным изолированными SiO_4 или Si_2O_7 -группами, механизм метамиктного распада этих минералов, вероятно, имеет общий характер и связан с радиационными воздействиями α -частиц и ядер отдачи и свойствами решетки данного минерала.

Торит

Торит, так же как и циркон, кристаллизуется в тетрагональной сингонии и в природе, как правило, встречается в метамиктном состоянии. Изучение этого минерала представляет особый интерес, так как радиоактивный элемент (торий) входит в минерал в качестве основного катиона Th^{4+} .

Изучались акцессорные ториты и ураноториты из гранитоидов Северной Киргизии (обр. 13, 14), а также торит из щелочных пород Тувы и акцессорный оранжит с Кольского полуострова (обр. 15). Все ториты, за исключением обр. 13, рентгеноаморфны. Снимались также спектры прокаленных образцов (обр. 16—18).

ИК-спектр торита (см. приложение и рис. 2) характеризуется двумя широкими полосами поглощения в области валентных и деформационных колебаний SiO_4 -групп. Для обр. 13, 17 полоса поглощения в области 880, 950, 1020 см^{-1} имеет нечетко выраженную структуру. В спектрах торитов проявляются черты, характерные для метамиктных образцов цирконов.

В спектрах прокаленных образцов торита (обр. 16, 18), наряду с полосами поглощения этого минерала (450, 575, 850, 920 см^{-1}), появляются полосы поглощения кварца (800, 1100 см^{-1}). Вода в торите — адсорбционного характера (полосы 1650, 3100—3600 см^{-1}).

Известно также, что рентгеноаморфные ториты после прокаливания дают хорошие дебаеграммы.

Механизм облучения и «распатывания» решетки торита, вероятно, тот же, что и для циркона. Однако, в торите количество радиоактивного вещества в десятки раз выше, чем в цирконе, и, следовательно, вся решетка и SiO_4 -тетраэдры, в частности, подвергаются более интенсивному облучению.

Как было указано выше, для приведения кристалла циркона в метамиктное состояние достаточна концентрация урана порядка 1%. Дальнейшее увеличение концентрации радиоактивных элементов не вызывает принципиальных изменений в кристалле (характер ИК-спектров не меняется), но, очевидно, способствует внутреннему диспергированию кристалла — растрескиванию, увеличению количества микрообластей.

ИК-спектры большинства торитов и ураноторитов аналогичны ИК-спектрам начело разложенных цирконов и циртолитов, т. е. повышение концентрации U и Th в кристалле торита (сверх 1% U и Th) не приводит к каким-либо качественным изменениям в структуре.

Метамиктный распад торита связан, по-видимому, со смещением атомов Si и O из равновесных положений, с «деформацией» SiO_4 -тетраэдров. На это достаточно энергии, выделяемой при распаде 1—2% U. Избыточная энергия может способствовать диспергированию вещества или вызывать явление самоотжига.

Поскольку α -распад U и Th и воздействие α -частиц на атомы всегда связаны с повышением температуры, может возникнуть явление самоотжига (самопрокаливания) отдельных микрообластей.

Таким образом, кристаллы, содержащие U и Th в количестве от 1% до $n \cdot 10\%$ (где $n = 1, 2, 3, 4, 5$), можно представить как систему, находящуюся в метастабильном равновесии, — количество внутренних нарушений частично компенсируется возможным обратимым процессом самовосстановления структуры. Восстановление структуры торита при прокаливании подтверждается экспериментально (см. рис. 2).

При малых концентрациях радиоактивных элементов (до 1%) явления разрушения структуры, очевидно, преобладают над явлением самоотжига. Возможно, дефектностью решетки природных торитов, находящихся в метамиктном состоянии, можно объяснить тот факт, что этот минерал легко растворяется в кислотах. Воздействие метамиктности на растворимость особенно наглядно можно видеть на примере циркон-циртолит. Экспериментально доказано, что кристаллический циркон не растворяется в концентрированной HCl, а циртолит — растворяется.

Возможно, дефектностью решетки природных торитов, находящихся в метамиктном состоянии, можно объяснить тот факт, что этот минерал легко растворяется в кислотах. Воздействие метамиктности на растворимость особенно наглядно можно видеть на примере циркон-циртолит. Экспериментально доказано, что кристаллический циркон не растворяется в концентрированной HCl, а циртолит — растворяется.

Возможно, дефектностью решетки природных торитов, находящихся в метамиктном состоянии, можно объяснить тот факт, что этот минерал легко растворяется в кислотах. Воздействие метамиктности на растворимость особенно наглядно можно видеть на примере циркон-циртолит. Экспериментально доказано, что кристаллический циркон не растворяется в концентрированной HCl, а циртолит — растворяется.

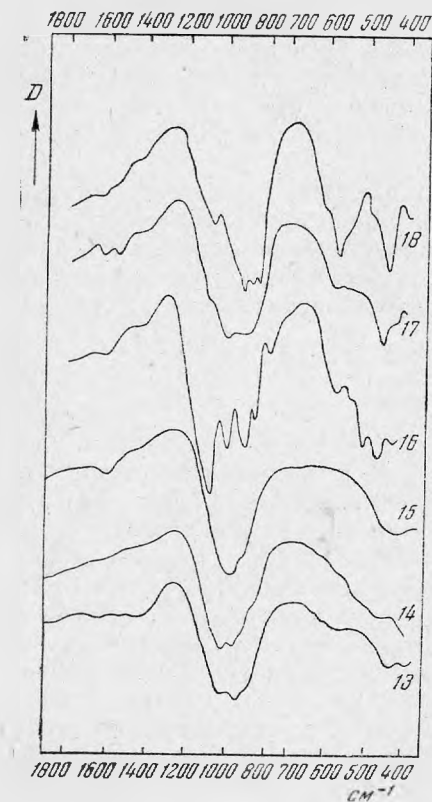


Рис. 2. ИК-спектр торитов

Экспериментально доказано, что кристаллический циркон не растворяется в концентрированной HCl, а циртолит — растворяется.

Гадолинит¹

Кристаллизуется в моноклинной сингонии. Изучались образцы акцессорного минерала из пегматитов щелочных гранитов (Якутия, Колыма, Кольский п-ов) и из гранитных пегматитов Швеции, Китая, а также из альбититов (Якутия).

В соответствии с последними кристаллографическими исследованиями (Павлов, Белов, 1957) структура гадолинита островная, построенная на основе изолированных SiO_4 -тетраэдров. В отличие от описанных ранее циркона ZrSiO_4 и торита ThSiO_4 гадолинит — пример островного силиката со сложной катионной частью. Из радиоактивных элементов главную роль играет Th, который изоморфно замещает Y; содержание Th в гадолинитах колеблется от $n \cdot 10^{-1}\%$ до $n \cdot 1\%$ (где $n = 1 \dots 10$).

¹ Образцы гадолинитов (обр. 19, 20, 23, 24—30), чевкинитов (обр. 34—44), ортитов (обр. 57, 68), иттриалитов (обр. 74—78), тортвейтита (обр. 79), бритолита (обр. 80) были любезно предоставлены для исследования И. И. Александровой и И. В. Куприяновой (ВИМС)

В данной работе исследовались ИК-спектры как кристаллических, так и метамиктных разновидностей. Результаты представлены на рис. 3, а, б, в и в приложении.

В спектре кристаллического гадолинита (обр. 19, 20, 23) проявляются полосы поглощения в области деформационных колебаний SiO_4 -группы — 460 и 520 см^{-1} и в области валентных колебаний — полосы с максимумами 920 и 1020 см^{-1} . Полоса с максимумом в 710 см^{-1} может быть вызвана непосредственным участием атомов Be в колебании BeO_4 -группы.

Появление поглощения в области 700 см^{-1} не характерно для независимой SiO_4 -группы, что и позволяет отнести полосу 710 см^{-1} к установлению связи атомов Be с атомами кислорода в BeO_4 -группах.

В спектрах метамиктных гадолинитов (обр. 27, 28, 29; см. рис. 3, а) две полосы деформационных колебаний (460 и 520 см^{-1}) сливаются в одну (максимум около 500 см^{-1}), уменьшающуюся в интенсивности.

Полоса 710 см^{-1} также постепенно исчезает; максимум расширяющейся и уменьшающейся в интенсивности полосы валентного колебания смещается к 950 см^{-1} .

Интересен тот факт, что спектры метамиктных гадолинитов весьма подобны спектрам метамиктных цирконов и торитов: спектр метамиктного гадолинита содержит полосы около 1000 и 500 см^{-1} .

При прокаливании метамиктные гадолиниты восстанавливают кристаллическую структуру. На рис. 3, б приведены спектры прокаленных метамиктных образцов (обр. 30, 31). Характерно, что отжиг гадолинита происходит скачком при температуре около 1000°С; при температурах же 500 и 700°С не происходит даже частичного восстановления структуры, т. е. отжиг структуры не является постепенным.

При прокаливании кристаллического образца гадолинита при 1000°С получается структура, близкая к идеальной (рис. 3, в).

Следует отметить, что ни в одном из метамиктных образцов гадолинита не зафиксировано полос поглощения кварца. Эти полосы не появляются и в спектрах прокаленных образцов; следовательно, при метамиктизации гадолинита не происходит распад на окислы.

В спектрах некоторых кристаллических (обр. 19, 30) и метамиктных (обр. 29) образцов проявляются полосы поглощения адсорбционной воды, присутствующей в минералах в весьма незначительных количествах (максимум 1650, 3100—3600 см^{-1}).

Переход гадолинита в метамиктное состояние также связан с дезорганизацией решетки из-за смещения атомов под воздействием α -частиц и ядер отдачи. Смещения атомов Be будут постоянны, если связь их с другими атомами подобна связи Si и O. Таким образом, следует ожидать изменения полос поглощения, деформационных и в меньшей степени — валентных колебаний, характерных для SiO_4 -тетраэдра и полосы колебания BeO_4 -группы, связанной с атомами Be (710 см^{-1}). Именно такой характер носят изменения в ИК-спектрах при переходе от кристаллических гадолинитов к метамиктным. Причина, вызывающая метамиктный распад гадолинитов, как и в описанных выше случаях, — это присутствие в решетке минерала U и главным образом Th. Для гадолинита в общем сохраняется зависимость степени метамиктизации от содержания U и Th. Но ввиду более сложного состава катионной части гадолинита эта зависимость не столь четкая, как, например, для циркона, и концентрация U и Th, необходимая для перехода гадолинита в полностью метамиктную разность, может быть несколько выше, чем для циркона.

Несколько иной характер связей в гадолините, чем в цирконе, также может оказывать влияние на метамиктный распад.

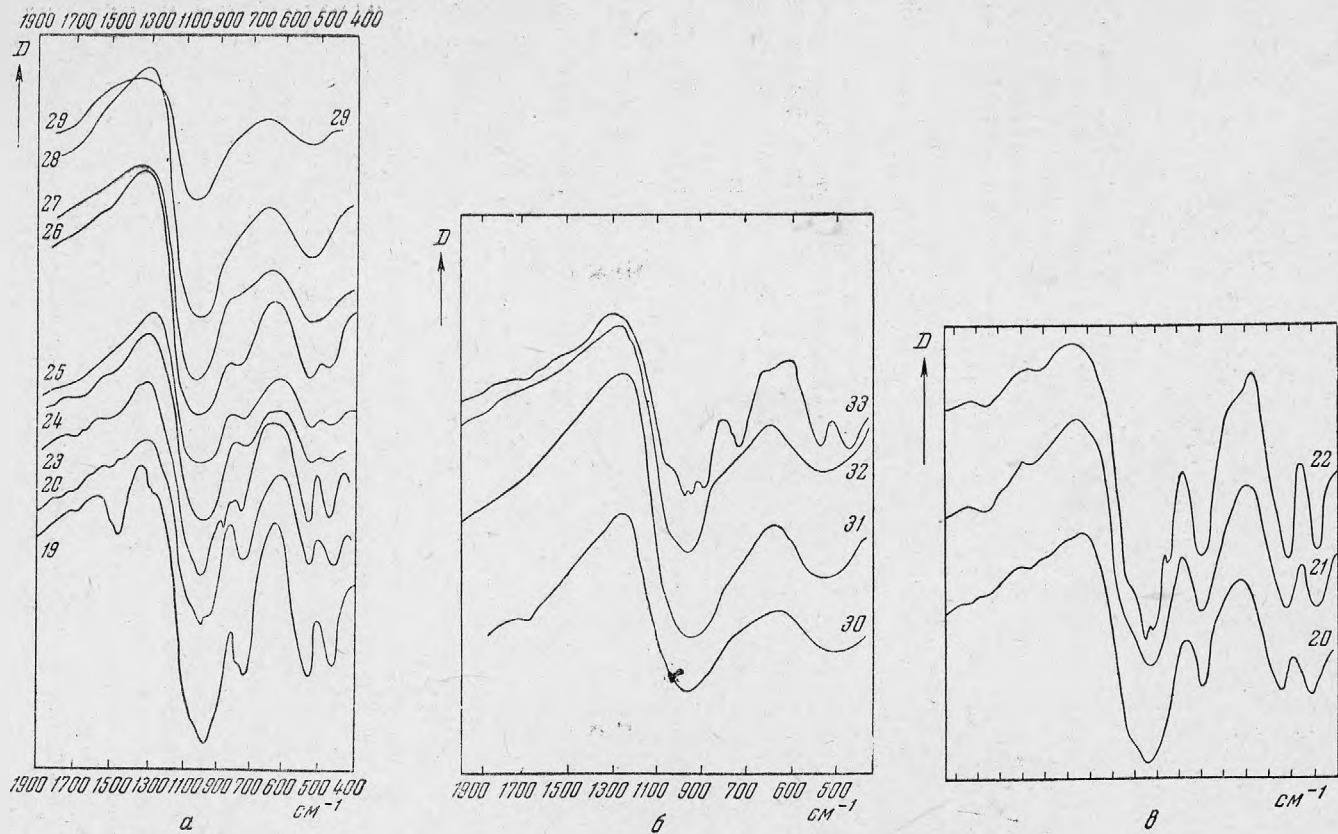


Рис. 3. ИК-спектр гадолинитов
 а — непрокаленные образцы; б, в, — прокаленные

Чевкинит

Согласно данным одних авторов (Бетехтин, 1950) относится к группе сфена, по другим данным — к силикатам с изолированными SiO_4 - и Si_2O_7 -группами в структуре.

Сопоставление сфена $\text{CaTi}(\text{SiO}_4)\text{O}$ и чевкинита $\text{YTi}(\text{SiO}_4)\text{O}$ при объединении их в одну группу представляло большой интерес, так как сфены, как правило, малоактивны и редко бывают метамиктными, а чевкиниты, напротив, обычно метамиктны. Однако спектры изученных нами сфенов и

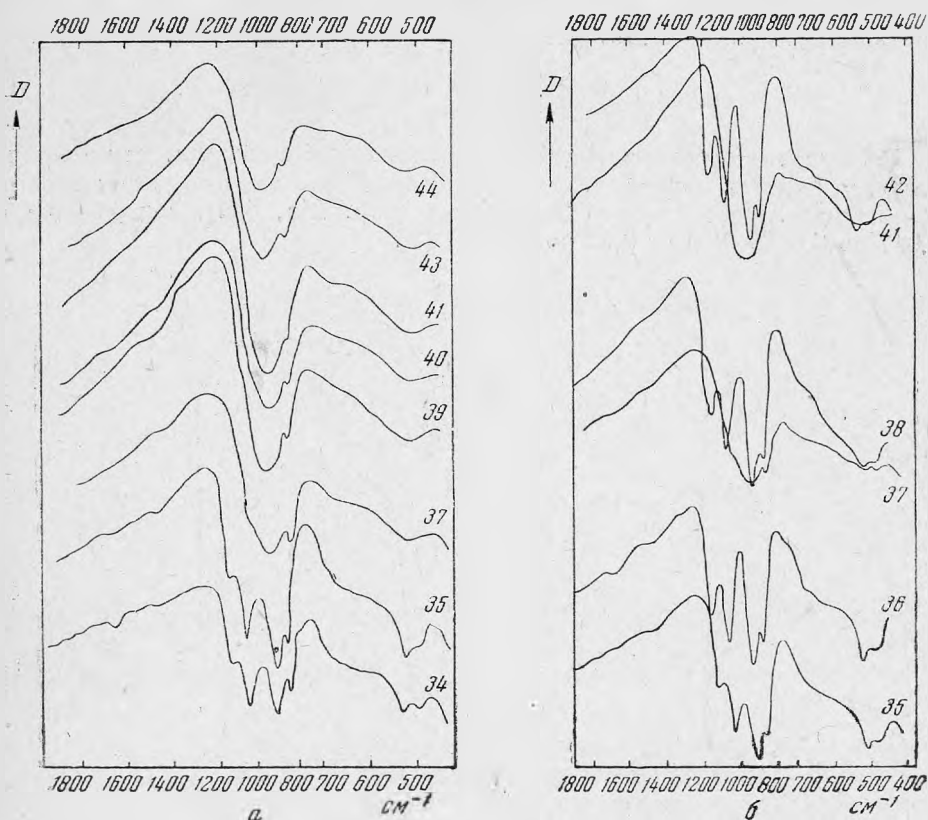


Рис. 4. ИК-спектр чевкинитов

а — непрокаленные образцы; б — прокаленные

кристаллического чевкинита, воспроизведенные на рис. 4, а, б настолько сильно различаются, что отнесение этих двух минералов к одной группе весьма затруднительно.

В данной работе изучались аксессуарные чевкиниты из гранитных пегматитов Урала (обр. 39, 40, 41) и пегматитов щелочных гранитов Якутии (обр. 34). Содержание Th в чевкинитах менялось в пределах от 0,25 до 1,1%. В спектре кристаллического чевкинита проявляются полосы поглощения деформационных (максимум 475 и 510 cm^{-1}) колебаний Si_2O_7 -группы. В области валентных колебаний Si_2O_7 -группы проявляются четыре резких максимума — 870, 910, 1040 и 1130 cm^{-1} .

Изменения в спектрах при переходе от кристаллических к метамиктным чевкинитам такие же, как и в случае ранее рассмотренных метамиктных минералов.

Метамиктизация минерала приводит к появлению в спектрах в области деформационных колебаний вместо двух одной полосы (500 см^{-1}), и в области валентных колебаний — вместо четырех одной полосы (950 см^{-1}). Спектр полностью метамиктного чевкинита сходен со спектрами ранее изученных метамиктных минералов (циркон, торит, гадолинит).

Метамиктный чевкинит восстанавливает свою структуру при температуре 1000°C , причем спектр прокаленного метамиктного чевкинита соответствует (см. рис. 4, б) спектру кристаллического.

Полос кварца ни в метамиктных, ни в прокаленных образцах не зафиксировано. В спектрах исследованных образцов полосы поглощения, соответствующие H_2O , отсутствуют.

Сфен

Минерал, кристаллизующийся в моноклинной сингонии, как правило, мало активный и неметамиктный. Были изучены акцессорные сфены из гранитоидов Центрального Тянь-Шаня (обр. 44а, 44б), содержащие от 0,017 до 0,04% U и от 0,02 до 0,03% Th.

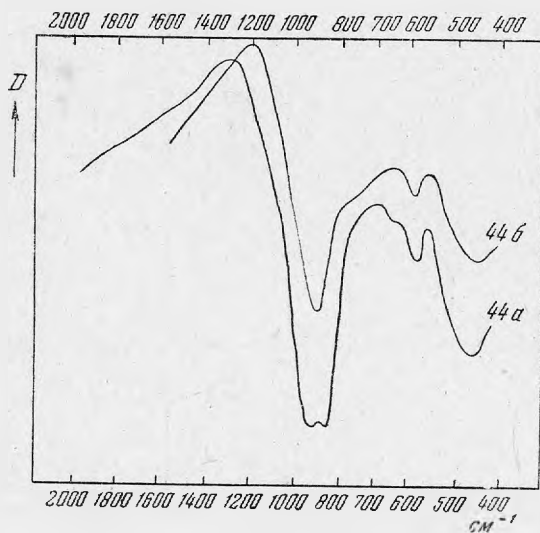


Рис. 5. ИК-спектр сфена

Спектр сфена характеризуется двумя полосами поглощения в области деформационных колебаний — 460 и 570 см^{-1} и одной полосой в области валентных колебаний — $890\text{--}910 \text{ см}^{-1}$ (рис. 5).

Как показал опыт, спектры обоих сфенов аналогичны, и, таким образом, не было отмечено влияния U и Th на структуру минерала. Вероятно, это можно объяснить очень малой концентрацией радиоактивных элементов (см. приложение).

Интересно, что в общем спектр сфена, скорее, напоминает спектры слюд (см. рис. 12 и 13), чем спектры минералов с независимыми SiO_4 -тетраэдрами.

Везувиан

О структуре везувиана нет единого мнения; одни авторы считают, что в структуре этого минерала присутствуют только SiO_4 -группы (Бетехтин, 1950), другие отмечают наличие как SiO_4 , так и Si_2O_7 -групп.

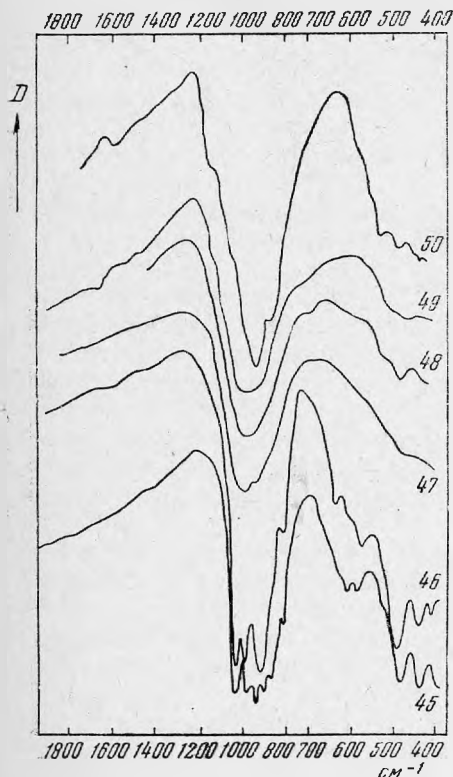


Рис. 6. ИК-спектр везувианов

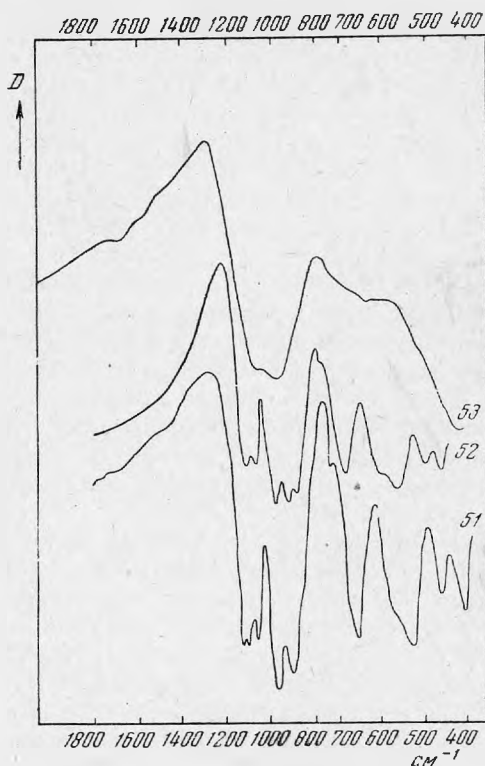


Рис. 7. ИК-спектр эпидотов

Здесь изучались как кристаллические везувианы (обр. 45, 46), так и метамиктные везувианы из Сибири (обр. 47, 48) и Тувы (обр. 49, 50). Метамиктный везувиан содержит 1,00% U и 0,53% Th. Таким образом, в данном случае совершенно однозначно устанавливается зависимость между содержанием радиоактивных элементов и метамиктным состоянием кристалла.

В спектре кристаллического везувиана (рис. 6) в области деформационных полос имеется пять максимумов поглощения, в области валентных колебаний — одна полоса, также с пятью максимумами. Очевидно, усложнение спектра везувиана связано с вхождением в его структуру групп, более сложных, чем SiO_4 (возможно Si_2O_7), а также гидроксильных групп.

Спектр метамиктной разности везувиана характеризуется двумя полосами поглощения (480 и 980 см^{-1}) и аналогичен спектрам метамиктных цирконов, торитов, гадолинитов и чевкинитов.

Прокаливание двух метамиктных везувианов (обр. 48, 50) привело к появлению структуры лишь у одного из них (обр. 49), причем положение полос поглощения в спектре этого образца близко к положению их у граната. О близости структур везувиана и граната упоминалось ранее в ли-

температуре (Коновалова, 1960). В спектре везувиана (обр. 49) проявляются полосы поглощения воды. В общем причина и механизм метамиктизации везувиана такие же, как и для описанных выше силикатов.

Эпидот

Минералы группы эпидота (эпидот и ортит) характеризуются наличием в их структуре групп SiO_4 и Si_2O_7 .

Из минералов этой группы метамиктное состояние отмечалось (Pelias, 1955; Tadeo, 1957) только для ортита. Метамиктная разность эпидота была описана совсем недавно (Минеев, 1959). Интересно отметить, что из двух описанных в литературе редкоземельных эпидотов один не содержал радиоактивных примесей и дал нормальную кристаллическую структуру при рентгеноструктурном анализе (Баженов, 1958); второй же, содержащий, кроме редких земель, U 0,14% и Th 0,006%, оказался рентгеноаморфным.

Этот пример еще раз подчеркивает, что причиной, вызывающей метамиктный распад минералов из класса силикатов, являются радиоактивные элементы, присутствующие в решетке этих минералов в повышенных количествах, а не TR, которые сами по себе не могут вызвать метамиктность.

Были сняты спектры двух нормальных, кристаллических эпидотов с Урала и Тянь-Шаня (обр. 51, 52) и метамиктного редкоземельного эпидота из Слюдянки (обр. 53). ИК-спектр эпидота (рис. 7 и приложение) весьма сложен, что отражает наличие в структуре как групп $(\text{SiO}_4)^{4-}$, так и $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$.

В области деформационных колебаний проявляются полосы с частотами 460, 520, 570 см^{-1} , относящиеся к колебаниям SiO_4 -группы и полосы 650 и 720 см^{-1} , вероятно, относящиеся к колебаниям Si_2O_7 -группы. Раздвоение полос валентных колебаний (одна группа полос с частотами 850, 890, 960 см^{-1} и другая — 1040, 1080, 1100 см^{-1}) также вызвано наличием в структуре эпидота групп Si_2O_7 .

Спектр редкоземельного эпидота (обр. 53), содержащего 0,14% урана, похож на спектры изученных ранее метамиктных минералов: проявляются одна полоса в области валентных колебаний (950 см^{-1}) и сплошное размытое поглощение ниже 550 см^{-1} .

Ортит

Ортит — минерал сложного состава из группы эпидота, в структуре которого участвуют SiO_4 и Si_2O_7 -группы.

подавляющая часть природных ортитов метамиктна, так как этот минерал содержит обычно от 0,3 до 4% Th. В данной работе изучались аксессуарные ортиты из гранитоидов Центрального Тянь-Шаня (обр. 55, 58—62) и из пегматитов Норвегии и Слюдянки (обр. 64—68).

Спектр кристаллической разности ортита довольно сложен (рис. 8, а). В области деформационных колебаний проявляются полосы с частотами 460, 505, 575, 630 см^{-1} ; в области валентных колебаний полоса поглощения раздваивается (одна полоса — 900—930 см^{-1} , другая — 1060 см^{-1}), что связано с присутствием в структуре ортита группы Si_2O_7 .

подавляющая часть изученных ортитов оказалась метамиктной. Переход ортита в метамиктное состояние вызывает размытие полос деформационных колебаний и появление вместо четырех максимумов одного (470 см^{-1}). Вместо раздвоенной полосы в области валентных колебаний остается одна широкая с максимумом при 960 см^{-1} . В спектре многих образцов проявляются полосы поглощения воды (1660, 3300—3600 см^{-1} ; см. приложение). Вода эта имеет адсорбированный молекулярный характер.

Более сложный характер вхождения воды отмечен для обр. 57; так, в спектре этого образца ортита имеется полоса с 1460 см^{-1} и широкая — с максимумом 3200 см^{-1} . Возможно, полоса 1460 см^{-1} отражает более тесную связь гидроксила с ионами Si^{4+} . Однако переход в метамиктное состояние как водных, так и безводных образцов одинаков (об этом свидетельствуют их ИК-спектры поглощения).

Причина перехода ортитов в метамиктное состояние заключается в присутствии значительного количества Th (от 0,3 до 4%),

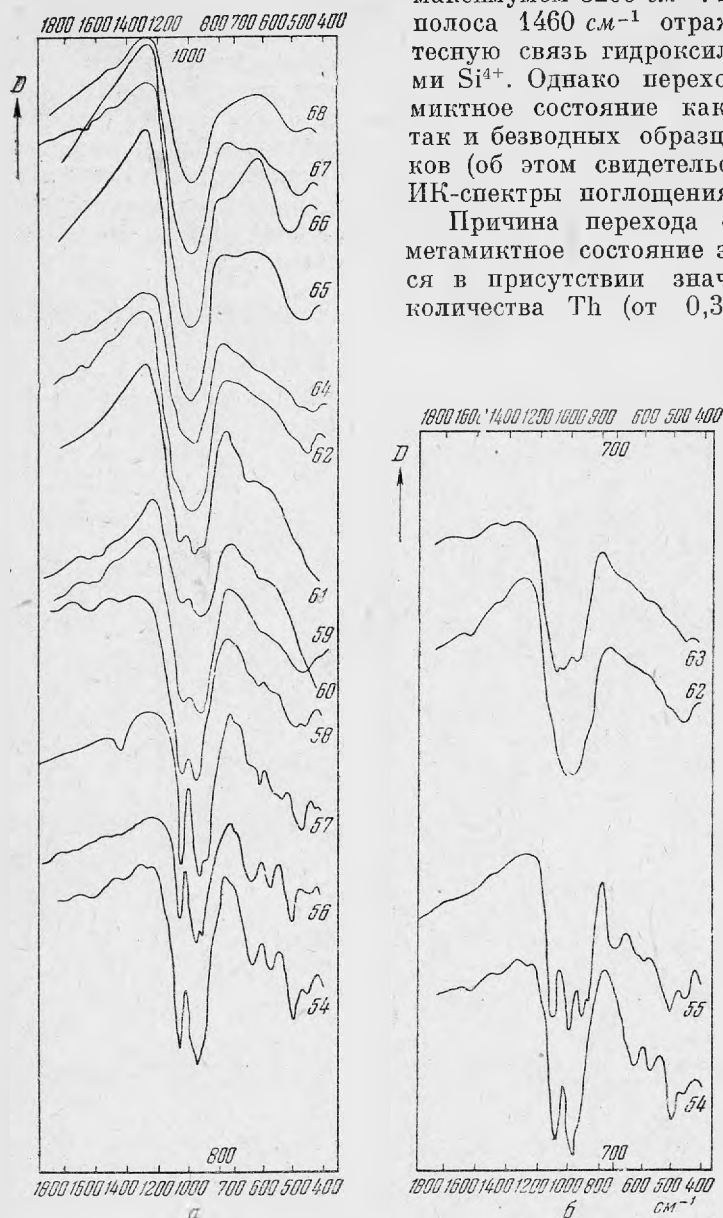


Рис. 8. ИК-спектр ортитов

а — непрокаленные; б — прокаленные образцы

изоморфно замещающего TR (главным образом Ce), а механизм такой же, как и в ранее рассмотренных силикатах.

Прокаливание ортитов приводит к восстановлению кристаллической структуры, причем только в одном прокаленном ортите (обр. 63) проявляются полосы поглощения кварца.

В спектре метамиктных ортитов не зафиксировано полос поглощения кварца или других окислов, т. е. распада на окислы при метамиктизации не происходит (рис. 8, б).

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ СИЛИКАТЫ С ГРУППОЙ Si_2O_7

Из редкоземельных силикатов с группой Si_2O_7 в структуре исследованы акцессорный таленит $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, церит $(\text{Ce}.. \text{Y}.. \text{Pr})_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, иттриалит $(\text{Y}, \text{Th})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ и тортвейтит $(\text{Sc}, \text{Y})\text{Si}_2\text{O}_7$. Спектры этих минералов воспроизведены на рис. 9 и 10, частоты полос поглощения — в приложении. Из всей этой группы минералов изученные нами тортвейтит и талениты представляют собой кристаллические разновидности, цериты — полукристаллические и иттриалиты — полностью метамиктные. Такое изменение структуры объясняется в первую очередь содержанием радиоактивных элементов. В тортвейтите, талените и церите уран и главным образом торий входят в качестве изоморфной примеси, в количестве $n \cdot 10^{-2}$ — $n \cdot 10^1\%$, а в иттриалите Th — один из основных катионов.

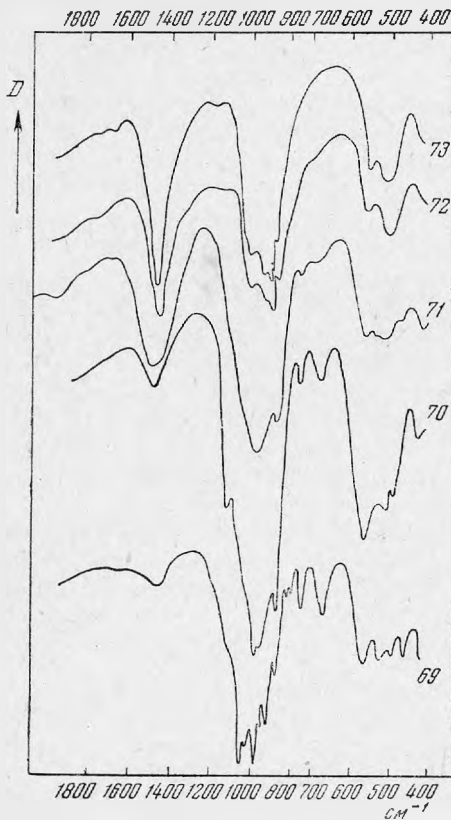


Рис. 9. ИК-спектры таленитов и церитов

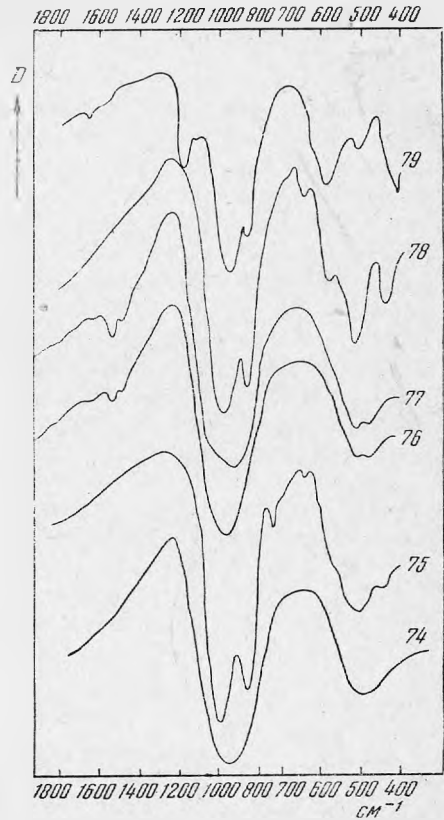


Рис. 10. ИК-спектры иттриалитов и тортвейтита

В зависимости от содержания U и Th талениты, тортвейтиты и цериты также подвергаются метамиктизации в разной степени.

Переход таленита в метамиктное состояние иллюстрируется спектром обр. 71 (рис. 9); при этом количество полос уменьшается, а сами полосы расширяются.

В спектрах церита (см. рис. 9, обр. 72, 73) в области деформационных колебаний имеется одна полоса с двумя максимумами при 500 и 540 см^{-1} , в области валентных колебаний — одна полоса с нечетко выраженными пиками ($860, 880, 900, 970 \text{ см}^{-1}$). Присутствие полосы 1440 см^{-1} , как и в

случае ортита, вероятно, связано с присутствием ОН-групп в структуре церита. Иттриалит представлен спектрами полностью метамиктных обр. 74, 76. Частоты полос поглощения в этих спектрах близки к частотам полос для других метамиктных минералов (циркон, торит и др.).

Спектры прокаленных иттриалитов имеют полосы поглощения, близкие по положению к полосам поглощения церита, что еще раз подчеркивает близость структур этих двух минералов.

В спектре поглощения иттриалита (рис. 10) отмечаются полосы поглощения воды, причем расширение полос деформационного колебания воды указывает на более активную роль молекул воды в структуре минерала, чем при простой адсорбции.

Бритолит

Бритолит — минерал сложного состава, в структуре которого, кроме SiO_4 -тетраэдров участвуют также PO_4 и AlO_4 -тетраэдры, изоморфно замещающие кремнекислые группы; Th входит в количестве $n \cdot 10^{-1}\%$. Интересно отметить, что бритолиты в природе, как правило, встречаются в метамиктном состоянии, т. е. аналогичны соответствующим ортосиликатам TR и Th.

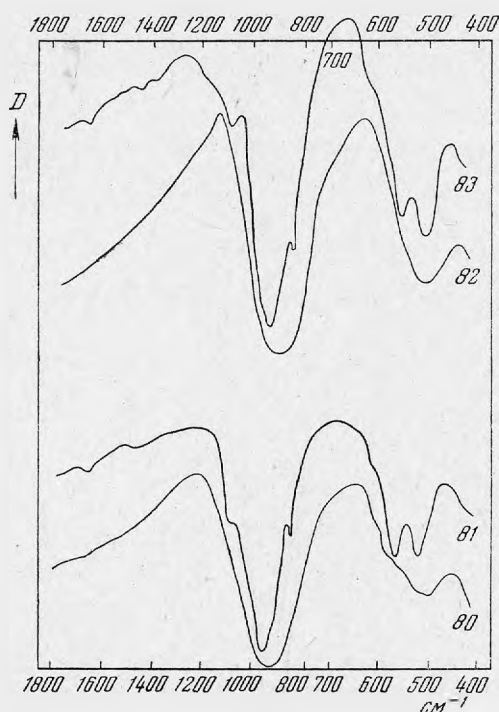


Рис. 11. ИК-спектры бритолитов, непрокаленных (обр. 80 и 82) и прокаленных при 1000°C (обр. 81 и 83)

Представленные здесь спектры акцессорного кристаллического и метамиктного образцов бритолитов (обр. 80, 82; рис. 11) показывают, что метамиктное состояние затрагивает как SiO_4 , так и PO_4 -группы. Действительно, в спектре кристаллического бритолита проявляются полосы поглощения деформационных колебаний SiO_4 и PO_4 -тетраэдров (частоты 470, 510, 605 cm^{-1}) и валентных колебаний SiO_4 -групп (частота 980 cm^{-1}).

и PO_4 (частота 1050 см^{-1}). Спектр метамиктного бритолита характеризуется, как и спектры всех метамиктных силикатов, двумя полосами поглощения (950 и 510 см^{-1}). Спектр прокаленного бритолита соответствует спектру кристаллического.

В спектре кристаллического бритолита имеются полосы поглощения воды (1660 см^{-1}) и гидроксила (1470 см^{-1}), значительно слабее выраженные в спектре метамиктного образца.

Как указывалось ранее, подавляющая часть метамиктных силикатов относится к островным с группами SiO_4 и Si_2O_7 в структуре. В данной работе была сделана попытка выяснить влияние α -распада U и Th на связь $\text{Si}-\text{O}$ в структурах слоевых и каркасных силикатов. Изучение этого явления в природных минералах представляет большие трудности, так как минералы из этих групп мало активны и очень редко содержат повышенные концентрации U и Th .

Кроме того, для большинства минералов этой группы неизвестна форма вхождения U и Th : располагаются ли они в узлах кристаллической решетки, или адсорбированы на плоскостях разрывов и других нарушениях в кристаллах.

Биотит

Типичный слоевой силикат, метамиктные разности неизвестны. Нами исследовались два биотита из гранитов, которые отличались по содержанию урана и тория в 20 раз, причем наиболее радиоактивный биотит содержал $1 \cdot 10^{-2}\%$ U и $9 \cdot 10^{-2}\%$ Th .

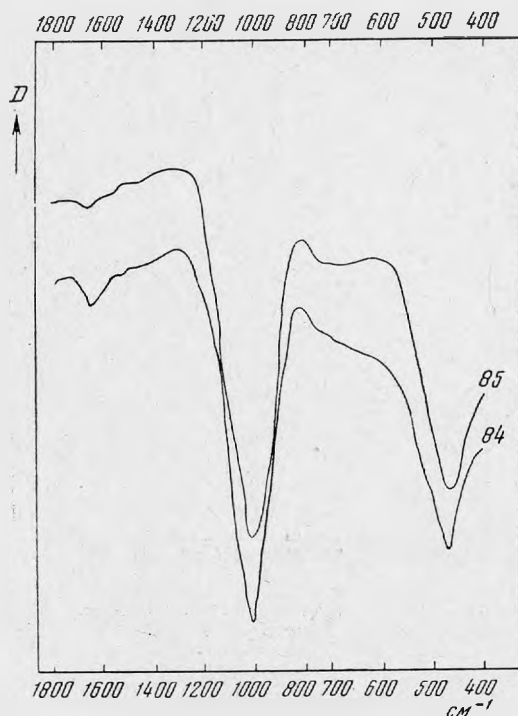


Рис. 12. ИК-спектры биотитов

В спектре биотита (рис. 12) проявляются две полосы поглощения (465 см^{-1} и 1030 см^{-1}) — полосы, соответствующие частотам колебания слоя

SiO_4 -тетраэдров. Упрощение спектра биотита по сравнению со спектрами ортосиликатов находится в соответствии с теорией колебаний бесконечно и периодически повторяющихся, связанных между собой однотипных группировок атомов (Волькенштейн и др., т. 2, стр. 471). Для обоих биотитов ИК-спектры поглощения оказались совершенно идентичными, т. е. не обнаружено влияние α -распада U и Th на SiO_4 -тетраэдры, соединенные в слои. Этот факт можно объяснить следующим образом:

- 1) содержание U и Th в изученных биотитах слишком мало для перевода этого минерала в метамиктное состояние;
- 2) SiO_4 -тетраэдры в слоевых силикатах гораздо более устойчивы к воздействию α -частиц, чем изолированные группировки SiO_4 ;
- 3) U и Th находятся не в кристаллической решетке биотита, а, возможно, в адсорбированной форме. В таком случае влияние α -частиц на атомы Si и O будет резко ослаблено.

Калиевый полевой шпат

Калиевый полевой шпат — пример минерала из группы каркасных силикатов. Как и все главные породообразующие минералы изверженных пород, он обычно имеет очень низкую α -активность и никогда не встречается в метамиктном состоянии. Однако имевшийся в нашем распоряжении калиевый полевой шпат из гранитов Дальнего Востока, любезно предоставленный нам Д. Ф. Королевым, содержал 0,15% U и показал такие изменения в ИК-спектре поглощения, которые соответствуют начальной стадии процесса метамиктного распада.

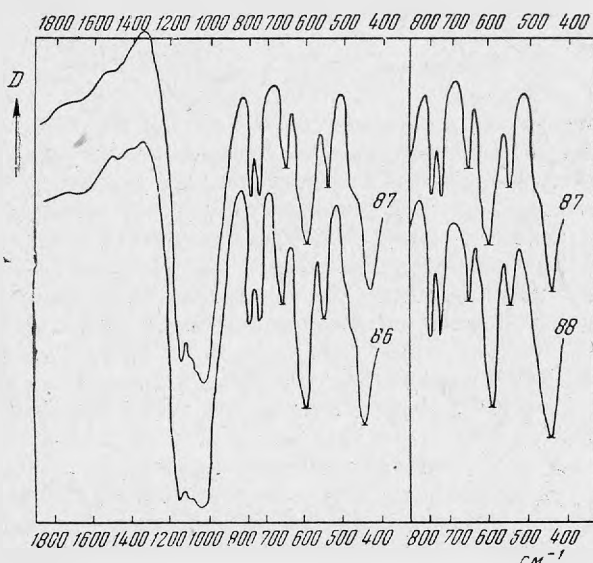


Рис. 13. ИК-спектр калиевых полевых шпатов

Спектр калиевого полевого шпата сложный (рис. 13 и приложение) — пять полос в области деформированных колебаний SiO_4 -тетраэдров (430, 465 — плечо, 540, 590, 645 cm^{-1}) и одна полоса с тремя максимумами в области валентных колебаний (1030, 1100, 1150 cm^{-1}).

Частоты 730 и 740 см^{-1} , возможно, относятся к колебанию связи Al—O или, что вероятнее, узкий дублет с частотами 730—740 см^{-1} связан с каркасной структурой K-полевых шпатов: аналогичный узкий дублет с частотами 790—810 см^{-1} имеется в структуре кварца.

Характерно, что спектр калиевого полевого шпата изменяется в области деформационных колебаний SiO_4 -тетраэдров при переходе от образца с малой активностью (обр. 86, содержащий 0,00002% U и 0,003% Th) к образцу с большой активностью (обр. 87, 0,145% U). Изменение заключается в том, что полоса 645 см^{-1} заметно уменьшается в интенсивности, и меняется соотношение величин пропускания трех полос поглощения в области деформационных колебаний (540, 590 и 645 см^{-1}).

Прокаливание «дефектного» калиевого полевого шпата возвращает «идеальность» структуре: спектры образцов «идеального» (обр. 86) и «дефектного» (обр. 87) калиевого полевого шпата становятся тождественными.

Данный пример, по-видимому, подтверждает факт воздействия α -распада урана на решетку каркасного силиката. Очевидно, механизм воздействия α -частиц и ядер отдачи на SiO_4 -тетраэдры такой же, как и описанных нами выше для островных силикатов. Но каркасные силикаты (в частности, калиевый полевой шпат) оказываются более устойчивыми по отношению к α -распаду U и Th, чем островные. Так, в островных силикатах (цирконе, например,) при содержании урана примерно 0,15% около половины всех SiO_4 -тетраэдров подвергалось изменению (Ахманова, Леонова, 1961). В то же время в калиевом полевоом шпате с таким содержанием урана изменение в структуре гораздо меньше. Скорее всего, это объясняется именно прочностью структуры, а также возможно, и различной формой нахождения урана в этих минералах.

ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

При изучении явления метамиктного распада минералов обсуждаются, главным образом, два вопроса, тесно связанных между собой: 1) причина метамиктного превращения минералов и 2) механизм этого явления.

В работах последних десяти-пятнадцати лет обычно радиоактивность считается основной причиной метамиктного превращения; однако высказываются и другие предположения.

Все изученные нами метамиктные островные силикаты с SiO_4 и Si_2O_7 -группами в анионной части по составу катионов можно разбить на три группы:

- 1) собственно U, Th-силикаты — торит, иттриалит;
- 2) силикаты TR и Zr — циркон, чевкинит, ортит, таленит, церит, тортейтит, бритолит;
- 3) силикаты Ca и Ti — эпидот, везувиан, сфен.

Содержание урана и тория в минералах первой группы измеряется десятками процентов, в минералах второй группы в общем колеблется в очень широких пределах (от $n \cdot 10^{-3}$ % до целых процентов), причем вхождение U и Th объясняется изоморфным замещением ими ионов Zr^{4+} и TR^{3+} .

В минералах третьей группы, — особенно это относится к эпидоту и везувиану, — повышенные концентрации урана и тория известны только в тех случаях, когда эти минералы обогащены TR. Для минералов этой группы предполагается вхождение урана и тория в результате двойного изоморфизма: Ca замещается TR, а TR замещаются U и Th.

Таким образом, во всех изученных нами силикатах обязательно присутствуют уран и торий, причем в общем случае степень метамиктизации

минералов прямо пропорциональна количеству этих элементов. Так, минералы первой группы, как правило, метамиктные; во второй группе степень метамиктности различна для разных минералов (циркон, чаще всего слабо метамиктный, тогда как ортит, напротив, почти всегда метамиктный); в третьей группе описаны минералы, которые обычно в природе не встречаются в метамиктном состоянии, и в литературе описаны лишь редкие случаи метамиктных разновидностей. Интересно отметить тот факт, что из описанных в литературе двух редкоземельных эпидотов только один оказался метамиктным, а именно тот, в котором отмечалось повышенное содержание урана. Аналогичная картина наблюдается и для везувиана.

Таким образом, очевидно, что наличие редкоземельных элементов в минерале без U и Th не приводит к метамиктному состоянию последних. В связи с этим следует отметить также факт существования высокогафниевого (до 20% Hf и 4% TR) и неметамиктного циркона (Levinson, 1959), так как ранее указывалось на Hf, как на возможную причину перехода цирконов в метамиктное состояние.

Таким образом, очевидно, что способность к метамиктному превращению наблюдается в островных силикатах, в катионной части которых присутствуют U, Th, Zr, TR, Ca.

Более четко зависимость степени метамиктизации от количества урана и тория можно проследить на примере одного минерала с широким диапазоном содержания U и Th. Наиболее подходящими для подобного изучения является циркон, так как, в отличие от других, склонных к метамиктному преобразованию, островных силикатов, содержание урана в нем варьирует от $1 \cdot 10^{-3}$ до 3%, и в природных условиях встречаются как кристаллические разновидности, так и частично или полностью метамиктные.

Ранее (Ахманова, Леопова, 1961) нами было показано, что для цирконов существует прямо пропорциональная зависимость между содержанием урана и изменением полос деформационных колебаний SiO_4 -тетраэдров, что было принято за меру метамиктизации циркона. Все остальные метамиктные островные силикаты показывают аналогичную картину; особенно отчетливо это видно на графике (рис. 14), где по оси абсцисс отложена суммарная активность U и Th, а по оси ординат — степень метамиктизации, выраженная через относительную интенсивность полос поглощения деформационных колебаний SiO_4 -тетраэдров.

Из рассмотрения рис. 14 видно, что только для цирконов можно проследить постепенное изменение структуры с увеличением содержания урана от кристаллической до полностью метамиктной.

Другие силикаты имеют аналогичный характер изменения структуры в зависимости от количества радиоактивности. Однако, как видно из рис. 14, подавляющая их часть располагается в нижней части кривой (что отвечает нахождению соответствующих минералов в природе, главным образом в виде частично или полностью метамиктных разновидностей); другие (эпидот, везувиан) встречаются либо в кристаллическом, либо в полностью метамиктном состоянии.

Таким образом, изложенный выше материал подтверждает высказанное ранее предположение о том, что необходимым условием метамиктного превращения минералов является присутствие в них радиоактивных элементов U и Th.

До сих пор мы рассматривали катионную часть метамиктных минералов, теперь обратимся к анионной.

Несомненно, что способность минералов переходить в метамиктное

состояние зависит от их структуры; в случае силикатных минералов, например, необходимо учитывать различные способы сочленения SiO_4 -тетраэдров. Из рассмотрения изученных минералов видно, что подавляющая часть природных силикатов, склонных к метамиктному преобразованию, относится к орто- и диортосиликатам, т. е. анионная часть у них одинакова по своей структуре. Естественно поэтому предположить и единый механизм метамиктизации для всех этих минералов.

Действительно, ИК-спектры поглощения показывают аналогичные для всех этих минералов изменения спектров, причем в полностью метамиктных силикатах спектры эти подобны между собой. Следовательно, можно предположить, что при метамиктном превращении силикатов изменения претерпевают именно SiO_4 - и Si_2O_7 -группы, что и показывают ИК-спектры.

Если предположить, что механизм метамиктного распада, по-видимому, состоит во взаимодействии α -частиц и ядер отдачи распадающих атомов U и Th с атомами Si и O, составляющими SiO_4 -тетраэдры, то аналогичное явление можно ожидать и для других групп силикатов. Естественно, что оно будет усложняться в связи с положением групп SiO_4 (цепочные, ленточные, каркасные силикаты и т. д.) и формой нахождения U и Th в них.



Рис. 14. Зависимость изменения интенсивности (J) полос поглощения минералов в области $400-700 \text{ см}^{-1}$ от содержания урана и тория

1 — циркон; 2 — торит; 3 — ортит; 4 — эпидот; 5 — везувиан; 6 — гадолинит; 7 — иттриалит; 8 — церит; 9 — таленит, тортвейтит; 10 — калиевый полевой шпат

Известно, что слоистые и каркасные силикаты в природе не встречаются в метамиктном состоянии, однако при помощи искусственного облучения тяжелыми частицами высокой энергии можно и их перевести в метамиктное состояние (например, кварц; Primak, 1954).

Исследованные в нашей работе спектры биотитов не являются избирательными для метамиктного определения: в них отсутствуют тонкая структура, максимумы полос поглощения совпадают с таковыми для спектров метамиктных образцов других минералов (частоты около 1000 и 500 см^{-1}). Возможно, именно этим объясняется отсутствие изменений в спектрах при переходе от нерадиоактивного к радиоактивному образцу биотита. Однако следует отметить возможную устойчивость к облучению слоистых

силикатных структур вообще именно вследствие их слоистости. Форма нахождения U и Th в биотите точно не известна. По-видимому атомы U и Th не входят непосредственно в силикатный слой, а располагаются между слоями; поэтому действие α -частиц и ядер отдачи может быть экранированным.

В одном из изученных нами калиевом полевом шпате, с содержанием урана 0,15%, было зафиксировано изменение ИК-спектра поглощения. По-видимому, аналогичное метамиктному распаду. Если учесть, что с помощью облучения частицами с высокой энергией был получен метамиктный кварц, то можно предположить, что механизм превращения каркасных силикатов тот же, что и для островных. Однако, видимо, структура каркасных силикатов более устойчива к воздействию радиоактивности, чем, например, островных. Вероятно с помощью облучения тяжелыми частицами высокой энергии можно перевести в метамиктное состояние любой силикат.

Механизм метамиктного распада силикатов — единый для всех минералов и связан со смещением атомов и, в частности, с деформацией SiO_4 -тетраэдров под воздействием α -частиц и ядер отдачи, источником которых являются U и Th. Стабильность смещений (а следовательно, стабильность метамиктного состояния), по-видимому, зависит от характера связей атомов или ионов в решетке. Большое постоянство смещений, вероятно, отличает структуры и структурные элементы с ковалентным характером связей.

Распад урана и тория является внутренним мощным источником энергии. С учетом времени воздействия (обычно сотни миллионов лет) эта энергия имеет порядок нескольких MэВ . Поэтому механизм метамиктного распада минералов должен рассматриваться с точки зрения радиационных эффектов в твердых телах. В настоящее время по этому вопросу имеется большое количество как теоретических, так и экспериментальных работ (Kinchin, 1955; Динс, 1960). Ввиду сложности состава и ионно-ковалентного характера связей в минералах и возможных факторов внешнего воздействия количественный теоретический расчет явления метамиктности в настоящее время затруднителен. Качественно явление метамиктности следует рассматривать как результат взаимодействия корпускулярного излучения и ядер отдачи (энергия порядка нескольких MэВ) с типичными кристаллами-изоляторами с ионно-ковалентной связью. Это взаимодействие сводится к смещению атомов при соударении с α -частицами из узлов в междоузлия и появлению «дырок» в решетке (вакансий). Наличие внедренных атомов и вакансий приводит к искажению, нарушению целостности решетки. Эти «точечные» дефекты совмещаются с групповыми, получившимися за счет вторичных столкновений и смещений атомов.

Интенсивность смещения атомов зависит, главным образом, от их атомных весов. Так, в случае циркона, например, наибольшая величина и постоянство смещений будут у атомов кислорода и кремния, что и приводит к нарушению симметрии SiO_4 -тетраэдров, а эти нарушения фиксируются ИК-спектрами поглощения.

Появление вакансии (положительно заряженной) при удалении иона кислорода вызывает смещение иона Zr в сторону, противоположную вакансии. Это влечет за собой увеличение расстояния Zr — O, отмечаемое рентгеноструктурным анализом (Динс, Виньярд, 1960).

Появление групп «дырок» и внедренных атомов вызывает местные сжатия и растяжения — деформацию решетки. Энергия отдачи при вылете α -частиц может оказаться достаточной для смещения дочернего ядра U

и Th в междоузлии (отсюда — выщелачиваемость продуктов распада U и Th).

Во всех случаях избыток энергии смещенных атомов, недостаточный для передвижения атома в узел и междоузлие, переходит в тепловые колебания решетки, вызывая появление областей местного разогрева и расплавления. В конечном итоге метамиктный кристалл представляет собой систему, в которой микрообласти с нарушенной кристаллической решеткой (стеклоподобные микрообразования) чередуются с ненарушенными микрообластями.

Сохранение кристаллических участков (реликты) возможно также из-за неравномерного распределения радиоактивных примесей в решетке.

В минералах с высоким содержанием U и Th практически не остается кристаллических участков, не подвергшихся разрушению (полное перекрытие действия α -частиц); все атомы Si и O подверглись смещениям, и кристалл становится стеклоподобным.

Как показывают экспериментальные данные, ИК-спектры всех метамиктных силикатных минералов существенно сходны друг с другом. В них проявляются две полосы поглощения (см. рис. 1—13): одна — в области валентных ($900\text{--}1000\text{ см}^{-1}$), другая — в области деформационных колебаний (около 500 см^{-1}). Эти данные говорят о сохранении связи Si—O в метамиктных островных силикатах, о сохранении равновесного расстояния между атомами кислорода и кремния. Можно предположить также закономерное равновесное расположение микрообластей в метамиктном кристалле. В этом смысле метамиктные минералы могут рассматриваться как соответствующие минералогические стекла: цирконовое стекло, ортитовое стекло и т. д.

Восстановление структуры при прокаливании (явление отжига), столь характерное для метамиктных минералов, является типичным для веществ, подвергавшихся облучению частицами высоких энергий (Динс, Виньярд, 1960; Primak, 1954).

Дефекты, возникшие в результате облучения в кристалле при соответствующей температуре, могут перемещаться. Нарушение может измениться и полностью исчезнуть — происходит отжиг нарушения. В ионных кристаллах возможно перемещение как вакансий, так и внедренных атомов. Это перемещение осуществляется до встречи вакансий с внедренным атомом. Восстановление структуры наступает при занятии внедренным атомом своего равновесного положения.

Отжиг структуры возможен лишь с определенной температуры (для силикатов $700\text{--}1000^\circ\text{C}$). При этой температуре происходят занятия атомами Si и O своих равновесных положений, восстановление симметрии SiO_4 -тетраэдра, снятие деформации. Частичный «самоотжиг» возможен и в процессе облучения. Таким образом, **стационарное количество** дефектов в кристалле зависит от величины энергии облучения, самоотжига и температуры.

Самораскалывание метамиктных минералов при восстановлении их структуры («вспышка» при нагревании) является не чем иным, как выделением энергии, запасенной кристаллом в результате облучения.

ВЫВОДЫ

1. ИК-спектроскопия успешно может применяться для изучения метамиктного состояния минералов класса силикатов.

2. Исследование ИК-спектров большого числа силикатов показало, что изменения в спектрах, имеющие место при метамиктном переходе минералов этого класса, являются результатом структурных изменений, связанных с α -распадом содержащихся в них U и Th.

3. Метамиктное превращение силикатных минералов существенно зависит от накопления в них U и Th и от свойств их силикатного острова. Эти два факта, вероятно, определяют нахождение в природе метамиктных разностей в основном островных силикатов U, Th, TR, Zr и Ca с группами SiO_4 и Si_2O_7 .

4. Метамиктное превращение минерала в общем случае, по-видимому, должно рассматриваться как результат взаимодействия (протяженного во времени) корпускулярного излучения с твердым телом. Для силикатов это взаимодействие наиболее четко проявляется, при исследовании с помощью ИК-спектров, в нарушении симметрии SiO_4 -тетраэдра, его деформации, происходящей в результате смещения атомов кислорода и кремния при соударении их с α -частицами.

Образованные α -частицами и ядрами отдачи вакансии в узлах решетки и атомы, внедренные в междоузлия, представляют собой начальные центры нарушений решетки.

5. Метамиктный переход минерала не является резким, а осуществляется постепенно, по мере накопления центров нарушения в решетке. ИК-спектроскопия позволяет фиксировать как самые начальные (например, в случае калиевых полевых шпатов), так и самые конечные (в случае цирколитов) стадии метамиктного распада.

6. Подобие ИК-спектров глубокометамиктных образцов различных силикатов говорит об общности физического состояния всех претерпевших метамиктный распад минералов — состояния, по-видимому, зависящего от состояния SiO_4 -группы.

7. ИК-спектр фиксирует восстановление индивидуальной структуры метамиктного минерала при прокаливании. Рекристаллизация (отжиг) минерала является важнейшим признаком метамиктного состояния.

8. Как правило, распада на окислы силикатных минералов не происходит.

9. Присутствующая в отдельных метамиктных силикатах вода имеет чаще всего молекулярный, адсорбированный характер и захвачена минералом в результате процесса метамиктизации, т. е. нарушения решетки.

10. Явление метамиктного распада возможно в принципе для любого силикатного минерала при условии достаточно сильного для данной кристаллической решетки корпускулярного облучения.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность А. В. Карякину за ценные советы и постоянную помощь в работе.

Частоты поглощения минералов

Номер образца	Минералы, местонахождение	Содержание, %		Частоты максимумов поглощения, см ⁻¹				
		U	Th	силикатных структур			H ₂ O	
Ц и р к о н ы								
1	Алмазная трубка Мира, Сибирь	0,001	—	440	525	615	920	—
2	Цейлонский циркон, красный	0,015	—	440	525 сл	615	920—1000	—
3	Граниты, Северная Киргизия, 58/56	0,15	0,15	440	525 сл, 575 сл	615	920	—
4	7 т » »	0,25	0,1	440, 475	525 сл, 575 сл	620	920—980	—
5	877 » »	0,50	—	440	525 сл	615	950	—
6	Цейлонский циркон, зеленый	0,8	—	—	500 ш	—	1000—1050	—
7	Циртолит № 5. Северная Карелия	2,1	—	—	500	—	980	1590—1640 3200— 3600 ш, с
8	Циртолит № 5, прокаленный при 900°С	2,1	—	440	525	615	920—980	—
9	269 ^B —сиениты. Северная Киргизия	0,15	0,15	440	525	615	920—980 пл	—
10	269 ^B , прокаленный при 900°С	0,15	0,15	440	—	615	920	—
11	Слюдянка	0,6	0,475	—	520 ш	—	980—1000—1100	—
12	Слюдянка, прокаленная при 900°С	0,6	—	440	—	615	900 1050—1100	—
Т о р и т ы								
13	7 т—граниты, Северная Киргизия	7,0	42,0	450	575 сл	—	880 950 1020	—
14	Ураноторит » »	10,0	47,5	—	500 ш, сл	—	1000—1030	—
15	Орапжит, Минералогический музей АН СССР	—	40,0	460 рзм	—	—	1000 1650	3300—3600 ш, сл
16	Орапжит, прокаленный при 1000°С	—	40,0	440, 475	520 пл, 575	—	800 880 920 1010 1100	—
17	Fe-горит, Тува	—	43,0	460	580 сл	—	900—1020 1100 пл	1590—1660 сл 3300— 3600
18	Fe-горит, прокаленный при 1000°С	—	43,0	450с	575 с	—	850 920 1100	—

Г а д о л и т т ы

19	Пегматиты щелочных гранитов, Якутия	—	0,70	460
20	Нормальные гранитные пегматиты Кольма	—	0,42	450
21	№ 20, прокаленный при 500° С	—	—	460
22	№ 20, прокаленный при 900° С	—	—	465
23	Альбититы	—	0,80	460
24	Обр. 5136. Минералогический музей АН СССР	—	1,457	460—510
25	Гранитные пегматиты, Хиμένο	—	0,66	460—515
26	» » Китай	—	0,34	470 515 ш
27	Пегматиты щелочных гранитов, Кольский п-ов	—	—	520
28	Гранитные пегматиты, Иттерби, Швеция	—	0,31	520
29	Пегматиты щелочных гранитов, Кольский п-ов	—	0,42	500 ш
30	То же	—	0,54	—
31	№ 30, прокаленный при 500° С	—	—	—
32	То же 700° С	—	—	—
33	» » 900° С	—	—	460

Ч е в к и н и т ы

34	Пегматиты щелочных гранитов, Якутия	—	0,25	475
35	То же	—	0,30	—
36	№ 35, прокаленный при 1000° С	—	—	—
37	Пегматиты, Алдан	—	0,97	—
38	№ 37, прокаленный при 500° С	—	—	—
39	Гранитные пегматиты, Урал, Впшневые горы	—	—	—

520	710 с	950 1020 ПЛ	1660 сл, 3300—3600
520	710	920 950 1010 ПЛ	1650 сл, 3400—3600
520	700 с	920 950 1020 ПЛ	1660 сл, 3400—3600
520	700	920, 950, 1030 сл	1600 сл, 3400— 3600 о. сл,
520	720 ср	830 ПЛ, 920, 960, 1030 сл	1600 сл, 3400—3600 сл
700 ПЛ	—	980	1600 сл, 3400—3600 сл
700 ПЛ	—	950 ПЛ	—
710 сл	—	930	—
700 ПЛ	—	950	—
700 ПЛ	—	980	—
700 сл, ПЛ	—	950	1650 оч. сл. ПЛ, 3400—3600 о. сл.
500	700 ПЛ	950	—
500	700 ПЛ	950	—
520	700 ПЛ	950	—
520	700 с	850, 920, 960, 1010	1640 сл, 3400—3600 сл
515	—	870, 910, 1040, 1130	1640, 3400—3600 сл
450—510	—	860, 910, 1040, 1130	1660 сл, 3400—3600 сл
475—510	—	860, 950	—
565 ПЛ	—		—
500 сл. ПЛ	—	860, 920, 1060, 1150	—
485—515	—	860 ПЛ, 960	—
500 сл, ПЛ	—	860 ПЛ. 950	—

Номер образца	Минералы, местонахождение	Содержание, %		Частоты максимумов поглощения, см ⁻¹					
		U	Th	силикатных структур				H ₂ O	
40	Гранитные пегматиты, Урал, Ильменские горы	—	0,60	—	500 сл, ш	—	860 пл, 950	—	
41	Гранитные пегматиты, Вишневые горы, Урал	—	—	—	500 сл, ш	—	950	—	
42	№ 41, прокаленный при 1000° С	—	—	—	475, 515	—	870, 910, 1060, 1140	—	
43	Гранитные пегматиты, Вишневые горы, Урал	—	—	—	500 сл	—	860 пл, 960	—	
44	То же	—	1,1	—	500 разм	—	860 пл, 960, 1029	—	
	С ф е н								
44а	1265, гранит, Северная Киргизия	0,017	0,022	460	570	—	890	—	
44б	211, » » »	0,04	0,03	460	570	—	890—910	—	
	Везувианы								
45	2615, Урал	—	—	440, 490	525 пл, 575	610 сл, 640 пл	820 сл, 900, 920, 980—1030	—	
46	Финские	—	—	415, 445, 495	580	610 пл, 640 сл	820 сл, 890 пл, 920, 990, 1030	—	
47	Енисейские	—	—	490 ш, разм	—	—	980	—	
48	№ 47, прокаленный при 900° С	—	—	480	—	—	980	—	
49	Щелочный пегматит, Тува	1,00	0,53	475	—	—	970	1660 сл, 3400—3600 сл	
50	№ 49, прокаленный при 900° С	—	—	440, 480	525	—	850, 910—950, 1150 пл	1630 сл, 3400—3600 сл	
	Эпидоты								
51	33070, Урал	—	—	460	520, 570	650, 720 сл	850 пл, 890, 960, 1040, 1080, 1100	—	
52	Спелиты, Северная Киргизия	0,0020	0,0008	460	520, 560	650, 720 сл	850, 890, 960, 1050, 1080	—	
53	Редкоземельный эпидот, Слюдянка	0,14	0,006		Сплошное поглощение до 550		950, 1030 пл	—	

О р т и т ы					
54	5079, гранит, Северная Киргизия	—	0,17	460	505, 575
55	№ 54, прокаленный при 700° С	—	0,18	460	510, 590
56	То же, 960° С	—	—	450	505, 580
57	Альбиты с редкоземельной минерализацией в известняках	—	—	440 475	500
58	1101, гранит, Северная Киргизия	0,015	0,68	—	460, 500, 575 пд
59	56а/54, » »	0,015	—	470	—
60	XXIII » »	0,012	0,8	Сплошное поглощение	До 600
61	1103 гранит, Северная Киргизия	0,15	1,54	Сплошное поглощение до 600	650 сл
62	788 » » »	0,02	1,8	470	515
63	№ 62, прокаленный при 800° С	—	—	470	520 пд
64	59088, Норвегия	—	0,7	460	510
65	Слодянка	0,15	1,32	460	510
66	Забайкалье	—	—	—	500
37	Графодюриты	—	—	470	—
68	Щелочные пегматиты, Кольский п-ов	—	—	470	—
Т а л ц и т ы ¹					
69	Альбититы	—	—	465 495	525 560
70	Пегматиты, Швеция	—	—	480	510 560
71	» »	—	—	—	510—560
Ц е р и т ы					
72	Пегматиты, Швеция	—	—	—	500—540
73	» »	—	—	—	500 540
П т р и а л и т ы ²					
74	Пегматиты щелочных гранитов, Якутия	—	—	—	500
75	№ 74, прокаленный при 1000° С	—	—	450	500

630	900 пл, 940, 1060	1650 сл, 3400—3900 сл
620 пл, 690	850, 890, 980, 1080	—
640	900, 930, 1050	—
620, 650 пл	880 пл, 930, 1040	1460 ср, 3200
	970—1040	1660 сл, 3300—3600
	930—1040	1580—1660, 3500—3600
650 сл	950—1040	1600—1660, 3500—3600
650 сл	960, 1040	—
—	1000	1660 сл, 3300—3600 сл
—	800, 970, 1050, 1100	—
—	960—1020	1660 сл, 3300—3600 сл
—	960—1020 пл	—
700 пл	980	—
—	970	1660 сл, 3300—3600 сл
—	960	—
750	790—810, 880, 910, 980, 1010, 1040	1400
750	1470, 800 пл, 870, 970, 1100	—
670 пл, 750	870, 980	1490
700 пл	860 пл, 880, 900, 970	1440
—	850, 880, 900, 970	1440
—	970	—
730	860, 980	—

Приложение (окончание)

Номер образца	Минералы, местонахождение	Содержание, %		Частоты максимумов поглощения, см ⁻¹				
		U	Th	силикатных структур			Π ₂ O	
76	Пегматиты щелочных гранитов, Якутия	—	—	470—510	—	—	870, 960	1590, 1640, 3200—3600
77	№ 76, прокаленный при 300° С	—	—	440	500	—	930	1590, 1640, 3200—3600
78	То же, 1000° С	—	—	—	515—575	640	870, 990	—
	Тортвейтит ³							1650, 3400—3600
79	Пегматиты, Швеция	—	—	—	510 590	—	870, 940, 1120 пл, 1180	—
	Бритолиты ⁴							—
80	Пегматиты щелочных гранитов, Якутия	—	—	—	510	—	940	—
81	№ 80, прокаленный при 1000° С	—	—	—	530, 570	—	870, 950, 1080	1660 сл, 3400—3600
82	Пегматиты, Дальний Восток	—	—	—	500	—	900 ш.	—
83	№ 82, прокаленный при 900° С	—	—	—	500, 550	—	940, 1100	1660 сл, 3400—3600
	Блотиты							—
84	211, гранит, Северная Киргизия	0,0005	0,005	465	—	—	1030	1660, 3400—3600
85	5079, гранит, Северная Киргизия	0,01	0,09	465	—	—	1030	1660, 3400—3600
	Калиевый полевой шпат							—
86	1265, гранит, Северная Киргизия	0,00002	0,0003	430, 465 пл	540, 590	645, 730, 740	1030, 1150	—
87	696, Дальний Восток	0,145	—	430, 465 пл	540, 590	645, 730, 770	1020, 1100, 1150	—
88	№ 85 прокаленный при 1000° С	0,145	—	430, 465 пл	540, 590	650, 730, 770	1030, 1100, 1150	—

^{1, 2, 3, 4} Радиоактивность определялась качественно.

Объяснение обозначений интенсивности полос в приложении: с—сильная полоса; сл—слабая полоса; ш—широкая полоса; пл—плечо; рзм—размытая полоса; о. сл—очень слабая полоса.

ЛИТЕРАТУРА

- А х м а н о в а М. В., Л е о н о в а Л. Л. Исследование метамиктного распада цирконов с помощью ИК-спектров поглощения. — Геохимия, № 5, 1961.
- Б а ж е н о в А. И. Редкоземельный эпидот из Юго-Восточного Алтая. — Изв. Томского политехн. ин-та, вып. 90, 1958.
- Б а р с а н о в Г. П. О принципах систематики и классификации метамиктных танталониобатов. — Труды Минерал. музея, вып. 10, 1950.
- Б е т е х т и н А. Г. Минералогия. Гостеолиздат, 1950.
- В о л ь к е н ш т е й н М. В., Е л ь я ш е в и ч М. А., С т е п а н о в Б. И. Колебания молекул, т. 1 и 2. Гос. изд. техн.-теор. лит., 1949.
- Г е р ц б е р г Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. ИЛ, 1949.
- Г и н з б у р г А. И., Г о р ж е в с к а я С. А. и др. В сб. «Геология месторождений редких элементов». Титано-тантало-ниобаты, вып. 10. Гостеолиздат, 1960.
- Д и н с Дж., В и н й а р д Дж. Радиационные эффекты в твердых телах, 1960.
- К о н о в а л о в а В. А. О метамиктной разновидности везувиана из щелочного пегматита Юго-Восточной Тувы. — Докл. АН СССР, 130, № 2, 1960.
- К о с т ы л е в а Е. Е. Метамиктный распад в группе циркона. В сб. «Проблемы минералогии, геохимии и петрохимии». Изд-во АН СССР, 1951.
- Л а з а р е в А. И. Колебательные спектры силикатов. Оптика и спектр, 9, № 2, 1960.
- Л а з а р е в А. И., Т е н и ш е в а Т. Ф. Колебательные спектры силикатов. — Оптика и спектр, 9, 1960.
- Л е о н о в а Л. Л. Люминесцентный метод определения малых количеств урана в изверженных горных породах. — Геохимия, № 8, 1956.
- Л у к ь я н о в В. Ф., С а в в и ц С. Б. и Н и к о л ь с к а я И. В. Фотометрическое определение тория в цирконах с новым реагентом арсеназо-III — Заводская лаборатория, № 10, 1959.
- М и н н е е в Д. А. Редкоземельный эпидот из пегматитов Среднего Урала. — Докл. АН СССР, 127, № 4, 1959.
- П а в л о в П. В., Б е л о в Н. В. О структуре датолита и гадолинита. — Докл. АН СССР, 114, № 4, 1957.
- П о в а р е н ы х А. С. К вопросу о сущности метамиктного распада минералов. — Записки Всес. минер. об-ва, ч. 85, вып. 4, 1956.
- С а в в и ц С. Б., В о л ы н е ц М. П., Б а л а ш о в Ю. А., Б а г р е е в В. В. Фотометрическое определение кларковых количеств тория в горных породах с арсеназо-II. — ЖАХ, № 4, 1960.
- B e r m a n R. Simulation of metamictication in nuclear reactors. — Bull. Geol. Soc. America, 71, N 12, 1960.
- K i n c h i n G. H., P e a s e R. S. The displacement of atoms in solids by radiation. — Reports on progress in physics, 18, 1955. Русский перевод в журнале: Успехи физических наук, 60, № 4, 1956.
- L e v i n s o n A. A., B o r u p R. A. High hafnium zircon from Norway. — Bull. Geol. Soc. Amer., 70, № 12, 1959.
- O r s e l J. L'état metamictic. Le desordre structural dans les mineraux radioactifs. — Bull. Soc. Belge. Geol., 65, 1956.
- P a b s t A. The metamictic state. — Amer. Min., 37, № 3-4, 1952.
- P e l l a s P. Sur la formation de l'état metamictic dans le zircon. — Bull. Soc. Franc. Mineral. et Cristallogr., 77, N 1-3, 1954.
- P e l l a s P. Metamictisation des allanites. Possibilitè de determiner des ages géologiques. — C. r. Acad. Sci., 252, N 21 1955.
- P r i m a k W. The metamictic state. — Phys. Rev., 95, № 3, 1954.
- S a k s e n a. Infra-red absorption studies of some silicate minerals. — Trans. Far. Soc., 57, N 2, 1961.
- T a d e o U e d a. The metamictization of radioactive minerals. — Mem. Coll. Sci. Univ. Kyoto, Ser. B, N 24, 1957.

Г. П. Барсанов, М. Е. Яковлева

ЦВЕТА МИНЕРАЛОВ

Выставка «Цвета минералов» в Минералогическом музее имени А. Е. Ферсмана АН СССР функционирует с 1954 г. Выяснением причин окраски минералов занимаются кристаллографы, минералоги, физики, и, к настоящему времени накопилось значительное количество исследований, что дало возможность дополнить выставку новыми данными.

Цвет вообще — это впечатление, которое оказывают на наш орган зрения лучи света разной длины волны (Ашкенази, 1959). Цвет неотделим от света. В этой работе мы попытаемся привести сводку данных, полученных до настоящего времени при исследовании причин, вызывающих окраску различных минералов. Не входя в подробности изложения физической сущности явлений, вызывающих окраску веществ, отметим, однако, что сейчас световые явления (и в том числе цвет) наиболее полно и удовлетворительно объясняются на основе квантовой теории Планка (Добрецов, 1960). Однако и до сего времени механизм ряда световых явлений (распределение цветов по спектру, распределение интенсивностей в спектрах поглощения и т. д.) наиболее удобно объясняется при признании за светом волновой электромагнитной природы, т. е. на основании теории Максвелла (Добрецов, 1960). В этом случае появление различных цветовых окрасок удобно и наглядно объясняется различным распределением энергии в видимой и невидимой части спектра, эффектом интерференции, поглощения части энергии тем или иным веществом через входящие в его состав атомы и т. д. По-видимому, свет обладает очень сложной физической природой и, по определению С. И. Вавилова (1961, стр. 41), «свет одновременно обладает свойствами волн и частиц, но в целом это не волны и не частицы, и не смесь того и другого. Наши механические понятия не в состоянии полностью охватить реальность, для этого не хватает наглядных образов».

В большинстве работ, связанных с изучением природы окраски минералов, исследователи в применяемой номенклатуре, терминологии, представляемых диаграммах, кривых и т. п. основываются на волновом механизме цветовых оптических явлений, что, естественно, отражается в настоящей статье, хотя авторы вполне отдают себе отчет, что это скорее удобные рабочие схемы, чем строгое отражение физической сущности световых явлений. В применении к изучению окраски минеральных тел А. Е. Ферсман (1936) 27 лет назад предложил известную схему классификации окрасок минералов, разработав для этой классификации номенклатуру и терминологию. Несмотря на то, что его классификация (и терминология) не отвечает строгим требованиям физики света (особенно квантовой), тем не менее она является достаточно простой и удобной для минералога; поэтому мы ее сохранили на выставке «Цвета минералов» и поло-

жили в основу последовательного изложения имеющегося фактического материала в настоящей статье. Таким образом, при создании выставки «Цвета минералов» и изложении материала в данной статье за основу было принято разделение окрашенных минералов на следующие группы:

- 1) окраска, вызванная присутствием хромофоров;
- 2) окраска, обусловленная «дефектами» в структуре минералов;
- 3) окраска, вызванная присутствием посторонних примесей (химических и физических);
- 4) окраска, связанная с интерференционными явлениями.

Это, безусловно, не исчерпывает физической природы окрасок твердых тел вообще, но отвечает схеме главных явлений, которые мы наблюдаем в минеральных телах. Из этих явлений, по-видимому, наиболее обширную группу представляют явления, связанные с особенностями электронных оболочек некоторых групп атомов (например, семейства железа и др.), вызывающими поглощение части энергии видимой (а также и невидимой) части спектра. Эти атомы получили в минералогической литературе название «хромофоров».

Таблица 1

Распределение электронов в атомах

Обозначение состояний	K		L			M			N
	S	S	P	S	P	D	S		
Число состояний	2	2	6	2	6	10	2		
Z	Элементы	Число электронов в данном состоянии в нормальном невозбужденном атоме							
22	Ti	2	2	6	2	6	2	2	
23	V	2	2	6	2	6	3	2	
24	Cr	2	2	6	2	6	5	1	
25	Mn	2	2	6	2	6	5	2	
26	Fe	2	2	6	2	6	6	2	
27	Co	2	2	6	2	6	7	2	
28	Ni	2	2	6	2	6	8	2	

С точки зрения строения атома (Некрасов, 1954), поглощение света связано с перескоками некоторой части электронов поглощающего вещества с одних орбит на другие. Необходимая для перескоков энергия доставляется поглощенными лучами, энергия которых тем больше, чем меньше длина волны. Следовательно, энергия ультрафиолетовых лучей больше, чем лучей видимого света. Перескок электрона тем легче, чем менее устойчива та орбита, на которой он первоначально находился в частице поглощающего свет тела. При наличии в последнем только устойчивых орбит этот перескок произойдет лишь за счет поглощения лучей со значительной энергией, т. е. ультрафиолетовых, и тело нам будет представляться как бесцветное. Сдвиг поглощения в видимую область, обуславливающий окраску, должен наступить при достаточно ослабленной устойчивости отдельных электронных орбит. Благоприятствующим этому фактором, по-видимому, является незаконченность того или иного электронного слоя в атоме. Существенную роль незаконченность внешнего слоя должна играть при возникновении цветности, например, у соединений группы железа, у которых поглощение лучей видимого спектра должно быть связано со сравнительной неустойчивостью неиспользованных валентных электронов (табл. 1).

ЦВЕТА, ВЫЗВАННЫЕ ПРИСУТСТВИЕМ В МИНЕРАЛАХ ХРОМОФОРОВ (ИДИОХРОМАТИЧЕСКАЯ ИЛИ СОБСТВЕННАЯ ОКРАСКА МИНЕРАЛОВ)

Окраски данной группы минералов обусловлены присутствием в их составе элементов группы железа (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni), а также Cu, носящих название хромофоров (Ферсман, 1936; Грум-Гржимайло и др., 1952). По цвету минерала нельзя определить, какой хромофор вызывает его окраску, так как в минералах разные хромофоры могут придать один и тот же цвет, и различные окраски могут быть обусловлены ионами одного и того же элемента. Хромофоры входят в минералы в виде ионов как основные компоненты их структуры или как изоморфные примеси. Кривые спектрального поглощения¹ минералов, окрашенных ионами перечисленных выше хромофоров, имеют характерный вид при определенной валентности и координации элемента, вызывающего окраску. Если окраска минерала обуславливается одним каким-то ионом, то кривая поглощения позволит определить его природу, валентность и координацию сравнением полученных данных с заранее установленными типичными кривыми поглощения (Грум-Гржимайло, 1940; 1945; Kolbe, 1935; Меланхолин, 1940, 1946₁, 1948₁).

Окраска минералов, вызванная ионом определенного элемента одной и той же валентности и координации, может быть различной; однако кривые поглощения для разноокрашенных минералов имеют одинаковый вид, но сдвинутые по спектру максимумы поглощения оказывают влияние на цвет. При этом у минералов, окрашивающие катионы которых находятся на большем расстоянии от окружающих их анионов, максимумы поглощения смещаются в красную часть спектра (Грум-Гржимайло, 1940, 1945, 1946₂, 1953₂; Грум-Гржимайло и др., 1952; Грум-Гржимайло, Ровша, 1960; Валяшко, Грум-Гржимайло, 1953).

Для ионов Cr³⁺, входящего в минерал в виде изоморфной примеси, замещающей Al³⁺, по высоте максимумов поглощения и по их смещению по спектру можно судить о количестве Cr³⁺, входящего в данный минерал (Грум-Гржимайло 1940, 1953₂; Грум-Гржимайло, Уткина, 1953; Гневушев и др., 1958).

Вид кривых поглощения в интервале длин волн от 200 до 1150 мμ для Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu различен. Однако на протяжении малых интервалов длин волн кривые для различных ионов могут быть сходными; например, кривые поглощения Mn³⁺ и Cr³⁺, сходные в видимой части спектра, совершенно различны в ультрафиолетовой части.

Минералы, окрашенные титаном

Типичная кривая спектрального поглощения трехвалентного титана изображена на рис. 1.

(Kolbe, 1935; Грум-Гржимайло и др. 1952; Валяшко, Грум-Гржимайло, 1953; Чесноков, 1959_{1,2}).

1. Рутил TiO₂ фиолетового цвета окрашен Ti³⁺ (рис. 2, I).

¹ Для получения кривых спектрального поглощения на ось абсцисс откладываются длины волн в мμ, а на оси ординат K или D — значения, характеризующие поглощение света минералом; D — оптическая плотность, равная $\lg \frac{I_0}{I}$ (I_0 — интенсивность света, падающего на минерал; I — интенсивность света, прошедшего через минерал); K — коэффициент поглощения, значение которого вытекает из формулы $I = I_0 \cdot 10^{-kd}$, где d — толщина образца, $k = \frac{D}{d}$ (Грум-Гржимайло, 1945, 1953₁; Грум-Гржимайло и др., 1952).

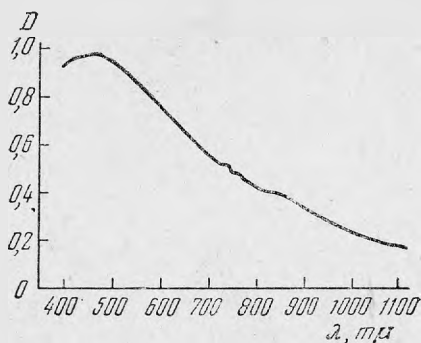


Рис. 1. Кривая поглощения розовато-фиолетового стекла буры, содержащего Ti^{3+} . (Чесноков, 1959₂)

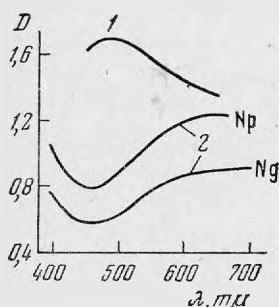


Рис. 2. Кривые поглощения (Чесноков, 1959₁)

1 — рутил фиолетового цвета;
2 — анатаз синего цвета

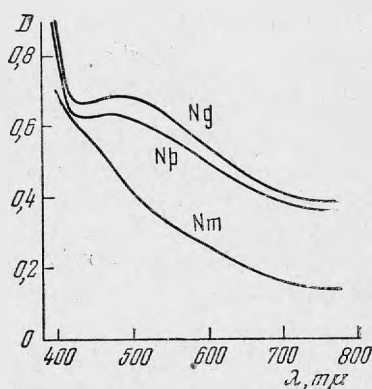


Рис. 3. Кривые поглощения титановита (Чесноков, 1959₁)

2. Анатаз TiO_2 синего цвета окрашен Ti^{3+} , возможно, совместно с Ti^{2+} (рис. 2, 2).

3. Титановит $Ca (Mg, Fe^{2+}, Ti, Fe^{3+}) [(Al, Si)_2O_6]$ окрашен Ti^{3+} (по Ng и Np) и Fe^{3+} (по Nm) (рис. 3). Количество TiO_2 может достигать 4—5% (Бетехтин, 1950). В экспозиции выставки отсутствует.

4. Бенитоит $BaTi [Si_3O_9]$ синего цвета; исследования природы окраски отсутствуют, но предположительно, судя по составу, она отнесена за счет титана ($Ti_{(6)}^{4+}$).

Минералы, окрашенные ванадием

Типичная кривая поглощения пятивалентного ванадия изображена на рис. 4 (Грум-Гржимайло, Щербина, 1961).

1. Ванадинит $Pb_5 [VO_4]_3Cl$ окрашен $V_{(4)}^{5+}$ (рис. 5).

2. Деклазит $Pb (Zn, Cu) [VO_4] (OH)$ окрашен $V_{(4)}^{5+}$ (рис. 6).

3. Метакьюэтит $CaH_2 [V_6O_{17}] \cdot 2H_2O$; исследования природы окраски отсутствуют, но предположительно, судя по составу, она отнесена за счет ванадия ($V_{(4)}^{5+}$).

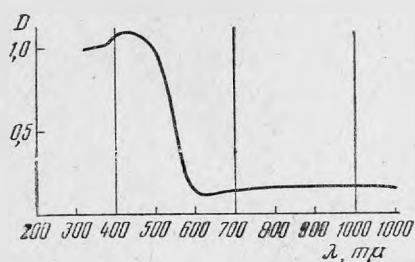


Рис. 4. Кривая поглощения порошка V_2O_5 (Грум-Гржимайло, Щербина, 1961)

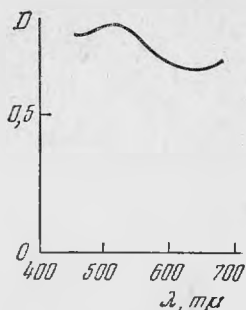


Рис. 5. Кривая поглощения ванадинита (Грум-Гржимайло, Щербина, 1961)

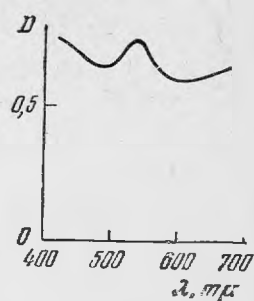


Рис. 6. Кривая поглощения деклаузита (Грум-Гржимайло, Щербина, 1961)

Минералы, окрашенные хромом

Хром входит в минералы в виде трехвалентного и шестивалентного иона (Грум-Гржимайло, 1940; 1945; Грум-Гржимайло и др., 1952).

А. Типичная кривая поглощения трехвалентного хрома в шестерной координации приведена на рис. 7. Минералы, окрашенные трехвалентным хромом, обычно обладают красной, зеленой, фиолетовой окраской различных оттенков. Значительно реже встречаются голубые цвета.

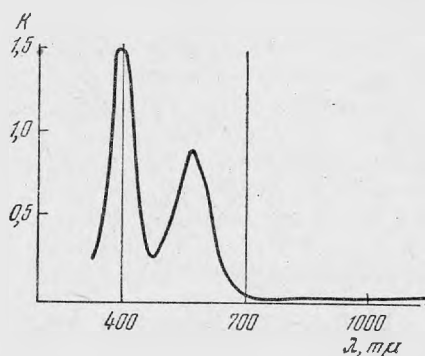


Рис. 7. Кривая поглощения фиолетовой пластинки изотропного кристалла хромовокальцевых квасцов (Грум-Гржимайло и др., 1952)

1. Рубин Al_2O_3 красный за счет примеси $Cr_{(6)}^{3+}$, изоморфно замещающего $Al_{(6)}^{3+}$ (рис. 8); рубин из Якутии содержит 1,96% Cr_2O_3 , а с Урала — 0,49% Cr_2O_3 (Грум-Гржимайло, 1940; 1958; Грум-Гржимайло и др., 1952).

2. Александрит $BeAl_2O_4$ изумрудно-зеленый за счет примеси $Cr_{(6)}^{3+}$, изоморфно замещающего $Al_{(6)}^{3+}$. Александрит с Урала содержит 0,36% Cr_2O_3 . Окраска александрита создается красными (от 620 $m\mu$) и сине-зелеными (от 530 до 460 $m\mu$) лучами (рис. 9), для которых он прозрачен. При дневном свете в восприятии цвета главную роль играют сине-зеленые лучи, и минерал кажется зеленым. При искусственном свете, бедном

этими лучами, его цвет обуславливается резким преобладанием красных лучей (Грум-Гржимайло, 1940, 1946₁, 1958).

3. Шпинель $MgAl_2O_4$ красного цвета за счет примеси $Cr_{(6)}^{3+}$, изоморфно замещающего $Al_{(6)}^{3+}$; шпинель с Цейлона содержит 1,01% Cr_2O_3 (Грум-Гржимайло, 1940, 1958).

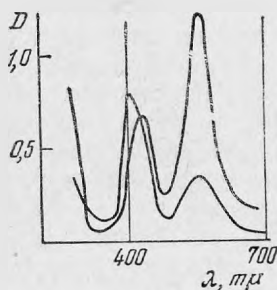


Рис. 8. Кривые поглощения пластинок естественного рубина, вырезанной параллельно оптической оси (Грум-Гржимайло и др., 1952)

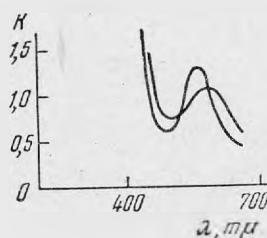


Рис. 9. Кривые поглощения александрита изумрудно-зеленого цвета (Грум-Гржимайло, 1958).

4. Пироп $Mg_3Al_2[SiO_4]_3$. По данным М. А. Гневушева и др. (1958), пиропы светло-оранжевые (0,85% Cr), светлые красно-фиолетовые (1,10% Cr), светлые чернильно-фиолетовые (1,18% Cr), темно-фиолетовые (1,25% Cr), темно-красные (1,33% Cr), густо-фиолетовые (1,55—1,65% Cr), красно-фиолетовые (1,58% Cr) и ярко-фиолетовые (1,78% Cr) из кимберлитов Западной Якутии окрашены $Cr_{(6)}^{3+}$, изоморфно замещающим Al^{3+} . Та же причина окраски установлена для фиолетового пироба (1—3% Cr) из аллювия р. Днестра (Гневушев и др., 1960). Густо-оранжевый цвет пироба из кимберлитов Западной Якутии, вероятно, обусловлен одновременным влиянием Cr и Ti (Гневушев и др., 1958). С. В. Грум-Гржимайло и В. С. Ровша (1960) исследовали пиропы из включений ультраосновных пород в кимберлитах Якутии (трубки Удачная, Снежинка, Дальняя, Геофизическая). Пиропы окрашены в оранжево-красный (1,40—2,16% Cr_2O_3), оранжевый (1,40% Cr_2O_3), александритовый (2,66% Cr_2O_3), фиолетово-красный (3,77% Cr_2O_3) и светло-лиловый цвета. Ими установлено (рис. 10), что александритовая окраска пироба вызвана $Cr_{(6)}^{3+}$; светло-лиловая, фиолетово-красная, оранжево-красная и оранжевая окраски вызваны одновременно $Cr_{(6)}^{3+}$ и $Fe_{(8)}^{2+}$ (альмандиновый компонент). Влияние $Fe_{(8)}^{2+}$ сказывается на кривых поглощения вначале в сглаживании, а затем в полном исчезновении обоих максимумов, характерных для $Cr_{(6)}^{3+}$, а также в постепенном усилении поглощения в ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра. Однако ярко-красная окраска пироба из Богемии, по данным С. В. Грум-Гржимайло и др. (1954)¹, обусловлена Mn^{2+} .

5. Уваровит $Ca_3Cr_2[SiO_4]_3$ темно-зеленого цвета, за счет входящего в его состав $Cr_{(6)}^{3+}$. Уваровит с Биссертского завода на Урале содержит 23,45% Cr_2O_3 . Высокое содержание хрома в уваровите в сравнении с

¹ В цитируемой работе не приведен химический анализ исследованного пироба, но по Doelter (1917) в богемском пиробе содержится 2,59% MnO и от 2,16 до 4,17% Cr_2O_3 . Для выяснения причины окраски богемского пироба требуются, по мнению авторов, дополнительные данные.

пиропом сопровождается увеличением параметров решетки (у пиропа 11,49—11,55 кХ, у уваровита 12,05 кХ) и сдвигом максимумов поглощения в красную часть спектра, как видно на рис. 11 (Грум-Гржимайло, 1940; Грум-Гржимайло и др., 1954; Грум-Гржимайло, Ровша, 1960).

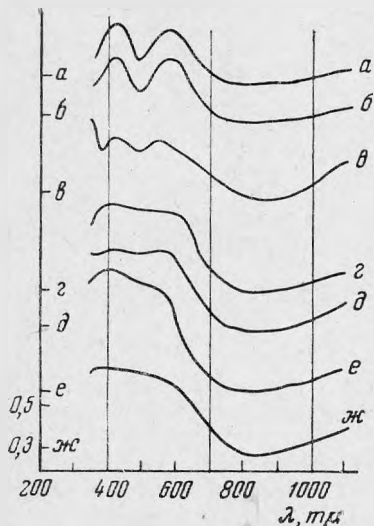


Рис. 10. Кривые поглощения разноокрашенного пиропа:

а, б, — «александритовой» окраски; в — светло-лиловой окраски; г — фиолетово-красной окраски; д, е — оранжево-красной окраски; ж — оранжевой окраски (Грум-Гржимайло, Ровша, 1960)

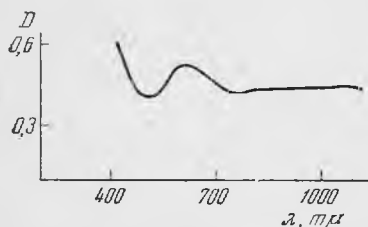


Рис. 11. Кривая поглощения уваровита темно-зеленого цвета (Грум-Гржимайло и др., 1954)

Cr_2O_3 . Возможно, на окраску влияет также Fe^{2+} (Сливко, 1955).

11. Хромдиопсид $\text{Na}_{0,06}\text{Ca}_{0,89}(\text{Mg}_{0,91}, \text{Fe}_{0,06}^{2+})_{0,97}(\text{Al}_{0,03}\text{Fe}_{0,02}^{3+}\text{Cr}_{0,02})_{0,07} \times [(\text{Si}_{1,97}\text{Al}_{0,03})_{2,00}\text{O}_6]$ изумрудно-зеленого цвета, окрашен $\text{Cr}_{(6)}^{3+}$, с возможным влиянием $\text{Fe}_{(6)}^{3+}$, изоморфно замещающим Al^{3+} и входящим в состав жадеитовой компоненты, содержащейся в хромдиопсиде до 5—6%. Хромдиопсид из кимберлитовых трубок Якутии содержит 1,2% Cr_2O_3 (трубка Дальняя) и 0,81% Cr_2O_3 (трубка Загадочная) (Сарсадских и др., 1960; Грум-Гржимайло, Ровша, 1960).

6. Кианит $\text{Al}_2[\text{SiO}_4]\text{O}$ синего цвета за счет изоморфной примеси $\text{Cr}_{(6)}^{3+}$, замещающего $\text{Al}_{(6)}^{3+}$. Кианит из Карелии содержит 0,03% Cr_2O_3 (Грум-Гржимайло, 1940; 1958; Грум-Гржимайло и Еникеева, 1957). Vendl, Mandy (1958) голубую окраску кианита объясняют совместным нахождением небольших количеств Fe^{2+} и Fe^{3+} , которые при соотношении $\text{FeO} : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,3-0,9$ обуславливают абсорбцию видимого желтого цвета в результате электронного обмена между Fe^{2+} и Fe^{3+} .

7. Топаз $\text{Al}_2[\text{SiO}_4](\text{F}, \text{OH})_2$ розового цвета с р. Каменки на Урале и из Бразилии окрашен за счет примеси $\text{Cr}_{(6)}^{3+}$, изоморфно замещающего Al^{3+} (Грум-Гржимайло, 1953, 1958; Грум-Гржимайло, Певнева, 1956). Хром определен спектральным анализом в виде сильных линий в топазе с Урала и в виде линий выше средней яркости в топазе из Бразилии (Корнетова, 1950).

8. Хромвезувиан $\text{Ca}_{10}(\text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Al}, \text{Cr})_4[\text{SiO}_4]_5[\text{Si}_2\text{O}_7]_2(\text{OH})_4$ темно-зеленого цвета за счет $\text{Cr}_{(6)}^{3+}$, изоморфно замещающего Al^{3+} . Хромвезувиан с Урала содержит 2,03—2,31% Cr_2O_3 (Грум-Гржимайло, 1940).

9. Изумруд $\text{Be}_3(\text{Al}, \text{Cr})_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ от светло-до темно-зеленого цвета за счет $\text{Cr}_{(6)}^{3+}$, изоморфно замещающего Al^{3+} . Изумруд с Урала содержит: светло-зеленый — 0,17% Cr_2O_3 и темно-зеленый — 0,37% Cr_2O_3 (Грум-Гржимайло, 1940, 1945, 1958; Грум-Гржимайло, Певнева, 1956).

10. Хромтурмалин $(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al}, \text{Cr})_6[\text{B}_3\text{Al}_3\text{Si}_6\text{O}_{27}(\text{OH})_3]$ изумрудно-зеленого цвета за счет изоморфной примеси $\text{Cr}_{(6)}^{3+}$, замещающего Al^{3+} . Хромтурмалин с Урала содержит от 2,73 до 10,86%

12. Лавровит (разновидность диопсида, содержащая ванадий) ярко-зеленого цвета за счет примеси $\text{Cr}_{(6)}^{3+}$, изоморфно замещающего Ca и Mg^{1} . Лавровит содержит от 0,24 до 0,37% Cr_2O_3 (Грум-Гржимайло, 1940; Калинин, 1939; Жеру, 1959).

13. Гидденит $\text{Li}(\text{Al}, \text{Cr})[\text{Si}_2\text{O}_6]$ светло-зеленого, изумрудно-зеленого, желтовато-зеленого цвета за счет Cr^{3+} . В гиддените из Тувы содержится 0,14% Cr_2O_3 , а в гиддените из Александер Каунти (США) — 0,18% Cr_2O_3 . Кроме того, гидденит из Тувы содержит 0,31% V_2O_5 , который вызывает сдвиг максимумов и минимумов поглощения в коротковолновую область спектра (Самсонова, Фекличев, 1962).

14. Волконскоит $(\text{Cr}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ густо-зеленого цвета, окрашен $\text{Cr}_{(6)}^{3+}$, входящим в его состав. Волконскоит из дер. Лапши, Пермского района содержит от 17,7 до 19,62% Cr_2O_3 (Грум-Гржимайло, 1940).

15. Фуксит $\text{K}(\text{Al}, \text{Cr})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ зеленого цвета, окрашен $\text{Cr}_{(6)}^{3+}$, изоморфно замещающим Al^{3+} . Фуксит с Южного Урала содержит 1,01% Cr_2O_3 (Грум-Гржимайло, 1940; Грум-Гржимайло и др., 1952).

16. Кочубейт $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_{4,75}(\text{Al}, \text{Cr})_{1,25}[\text{Si}_{2,75}\text{Al}_{1,25}\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ фиолетового цвета, окрашен $\text{Cr}_{(6)}^{3+}$ (рис. 12), изоморфно замещающим Al^{3+} . Кочубейт с Урала содержит 4,04—4,19% Cr_2O_3 (Грум-Гржимайло, 1940; Грум-Гржимайло и др., 1952).

17. Родохром $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_5(\text{Al}, \text{Cr})[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ лилового цвета, окрашен $\text{Cr}_{(6)}^{3+}$, изоморфно замещающим Al^{3+} . Родохром с Урала содержит 3,92—5,5% Cr_2O_3 (Грум-Гржимайло, 1940).

18. Кеммерерит $(\text{Mg}, \text{Fe})_5(\text{Al}, \text{Cr})[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ лилового цвета. Данных спектрального поглощения кеммерерита нет, но на основании высокого содержания в его составе хрома (кеммерерит из Техаса содержит 6,85% Cr_2O_3 ; Doelter, 1917) и цвета, аналогичного цвету родохрома и кочубейта, его окраска предположительно отнесена за счет $\text{Cr}_{(6)}^{3+}$.

19. Минералы, отсутствующие на выставке.

а) Эвклаз $\text{Be}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$ зеленого цвета за счет изоморфной примеси $\text{Cr}_{(6)}^{3+}$, замещающего Al^{3+} ; возможно, на окраску оказывает влияние Fe^{2+} , отчего в отдельных случаях эвклаз обладает менее яркой окраской (Грум-Гржимайло, 1958). Эвклаз демонстрируется в разделе драгоценных камней.

б) Мусковит $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{F}, \text{OH})_2$ зеленого цвета, из Якутии, окрашен $\text{Cr}_{(6)}^{3+}$, изоморфно замещающим $\text{Al}_{(6)}^{3+}$. Мусковит содержит 0,25% Cr_2O_3 (Грум-Гржимайло, 1940).

в) Хромовый галлуазит $(\text{Al}, \text{Cr})_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ голубого цвета за счет $\text{Cr}_{(6)}^{3+}$, изоморфно замещающего $\text{Al}_{(6)}^{3+}$. Хромовый галлуазит с Урала содержит 0,5% Cr_2O_3 (Грум-Гржимайло, 1959; Грицаенко, Грум-Гржимайло, 1949).

г) Хромовый нонтронит $(\text{Al}, \text{Cr})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ зелено-желтого цвета, с Аккермановского месторождения на Южном Урале, окрашен $\text{Cr}_{(6)}^{3+}$ (Cr_2O_3 от 7,45 до 10,34%) с влиянием Fe^{3+} . Нонтронит серого, чуть зеленоватого цвета с Новой Айдырли на Урале, и нонтронит серо-голубого цвета с Западного Кимперсая на Урале окрашены одновременно

¹ По-видимому, $\text{Cr}_{(6)}^{3+}$ в лавровите, так же как и в хромдиопсиде, изоморфно замещает Al^{3+} в жадеитовой компоненте.

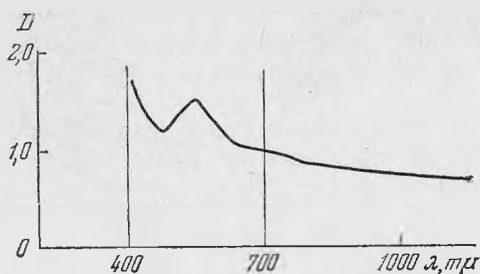


Рис. 12. Кривая поглощения лиловой пластинки кочубента, отколотой по спайности (Грум-Гржимайло и др., 1952)

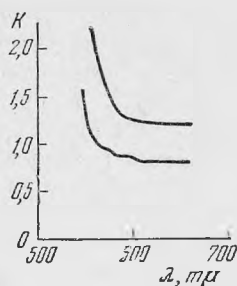


Рис. 13. Кривые поглощения крокоита (Грум-Гржимайло, 1940)

Ni^{2+} и Cr^{3+} ; содержание в сером нонтроните NiO 1,3% и Cr_2O_3 9,14%, а в серо-голубом — NiO 0,94% и Cr_2O_3 5,2% (Грум-Гржимайло, 1940, 1959).

Б. Окраска, вызываемая шестивалентным ионом хрома, исследована только для одного минерала — крокоита PbCrO_4 , кривая поглощения которого приведена на рис. 13. Аналогичная кривая получена для стекол, окрашенных Cr^{6+} . Крокоит содержит 31,1% Cr_2O_3 и имеет светло-гиацингово-красную окраску (Грум-Гржимайло, 1940, 1945).

Минералы, окрашенные марганцем

Марганец в минералах присутствует в виде двух-трех- и семивалентного иона, причем в силикатах он может одновременно быть в нескольких валентностях. Определить валентность марганца, входящего в минералы, химическим путем очень трудно и химическим анализом определяют главным образом двухвалентный марганец. О валентности окрашивающего марганца, присутствующего в минерале, данные разных исследователей не являются однозначными (Грум-Гржимайло 1945; Грум-Гржимайло и др., 1952; Васильева, 1958). Типичные кривые поглощения марганца представлены на рис. 14.

1. Цинкит ZnO глубокого красного цвета, из Франклина (штат Нью-Джерси, США) окрашен марганцем в разных степенях окисления, которого в минерале содержится до 6,5% (Dittler, 1929—1931).

2. Виллемит Zn_2SiO_4 светло-зеленого цвета за счет $\text{Mn}_{(4)}^{2+}$ (Грум-Гржимайло, Толстихина и др., 1955).

3. Тулит $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Mn}, \text{Fe}^{3+})_2\text{Al}_2[\text{SiO}_4][\text{Si}_2\text{O}_7](\text{O}, \text{OH})$ от розового до розово-красного цвета окрашен Mn, валентность которого не ясна¹ (Грум-Гржимайло, 1945). Содержание Mn_2O_3 в розово-красном цоизите из Норвегии достигает 1,63% (Doelter, 1917).

4. Пьомонит $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn})_2\text{Al}[\text{SiO}_4][\text{Si}_2\text{O}_7](\text{O}, \text{OH})$ розового и красновато-розового цвета окрашен $\text{Mn}_{(6)}^{3+}$ с влиянием Fe^{3+} . Пьомонит из Алайского хребта содержит 3,9% Mn_2O_3 , из Калифорнии — 11,61% Mn_2O_3 , из Индии — 12,43% Mn_2O_3 и 2,94% MnO (Ляшkevич, 1958).

5. Эвдиалит $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Fe}^{2+})_6\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}(\text{OH}, \text{Cl})$ красного и красно-бурого цвета окрашен Mn, причем окраска розового и красного эвдиалита выз-

¹ По мнению авторов, окраска тулита обусловлена $\text{Mn}_{(6)}^{3+}$, так же, как и пьомонита.

вана $Mn_{(6)}^{3+}$ (Грум-Гржимайло, Толстихина и др., 1955). Эвдиалит из Хибин содержит: красный — 0,66% MnO , красно-бурый — 3,06% MnO (Грум-Гржимайло, 1945).

6. Воробьевит $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$ розового цвета. На выставку помещен на том основании, что анализ спектра электронного парамагнитного резонанса (Винокуров, 1961) показал присутствие в нем ионов Mn^{2+} .

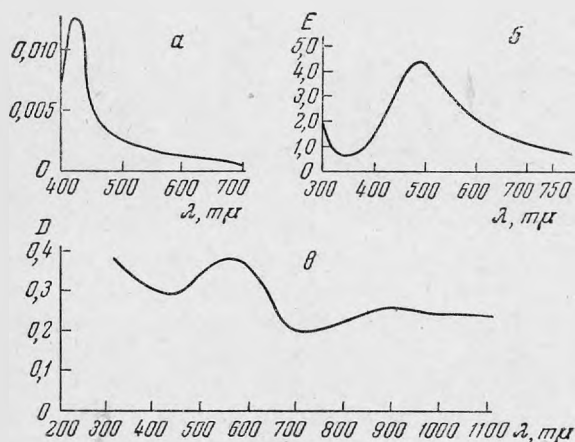


Рис. 14. Кривые поглощения известково-натрового стекла

a — желто-коричневого цвета, содержащего Mn^{2+} ; б — пурпурного цвета, содержащего Mn^{2+} (Грум-Гржимайло, 1945); в — кривая поглощения сплава $KMnO_4$ с $Ca(HPO_4)$ розово-фиолетового цвета (Васильева, 1958)

7. Турмалин (Na, Ca) (Li, Mn, Mg, Al, Fe^{3+})₆ $[B_3Al_3Si_6O_{27}(OH)_3]$ розового, фиолетово-розового, розово-коричневого и красного цвета окрашен, по данным С. В. Грум-Гржимайло (1945, 1956, 1958), Н. Е. Веденеевой, С. В. Грум-Гржимайло (1948) и М. М. Сливко (1955), $Mn_{(6)}^{3+}$, изоморфно замещающим Al^{3+} . Кривая поглощения розового турмалина приведена на рис. 15. Исследования С. В. Грум-Гржимайло (1948) показали, что в розовых турмалинах отсутствует зависимость интенсивности окраски от содержания в них марганца, как наблюдалось для минералов, содержащих хром, что может быть объяснено вхождением марганца в турмалин в разных степенях окисления. Нагретые до 400—500° С розовые, фиолетово-розовые и розово-коричневые турмалины необратимо теряют свою окраску (Грум-Гржимайло, 1948; Веденеева, Грум-Гржимайло, 1948; Сливко, 1955). В розовом турмалине содержание MnO обычно колеблется около 1% (Сливко, 1955).

Розовый турмалин из Сан-Диего (Калифорния), содержащий 0,24% Mn, по данным Брайли (Bradley a. Bradley, 1953) окрашен Mn^{2+} .

В. М. Винокуров и М. М. Зарипов (1959) при изучении магнитной восприимчивости турмалина также пришли к заключению, что розовый турмалин окрашен Mn^{2+} . Кольбе (Kolbe, 1935) на основании кривых поглощения розовых турмалинов объяснил их окраску влиянием Mn^{7+} .

¹ Как видно из изложенного, данные разных исследователей, занимавшихся природой окраски розового турмалина, расходятся и авторы считают, что этот вопрос требует дополнительного изучения.

8. Родонит $(\text{Mn}, \text{Ca})_5 [\text{Si}_5\text{O}_{15}]$ розового цвета. Окраска отнесена за счет $\text{Mn}_{(6)}^{2+}$, входящего в состав, с влиянием на окраску Fe^{3+} . Кривая поглощения приведена на рис. 16 (Грум-Гржимайло, 1945, 1962; Грум-Гржимайло и др. 1954)¹.

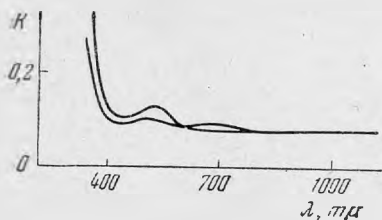


Рис. 15. Кривые поглощения розового турмалина (Грум-Гржимайло, 1958).

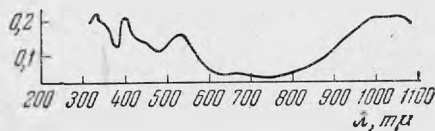


Рис. 16. Кривая поглощения розового родонита (Грум-Гржимайло, 1962)

9. Лепидолит $\text{KLi}_2\text{Al} [\text{Si}_4\text{O}_{10}] (\text{F}, \text{OH})_2$ розового цвета окрашен $\text{Mn}_{(6)}^{3+}$, изоморфно замещающим $\text{Al}_{(6)}^{3+}$ (Грум-Гржимайло, 1945; Грум-Гржимайло, Аникина и др. 1955; Грум-Гржимайло, Толстухина и др., 1955). Кривая поглощения приведена на рис. 17. В лепидолите из дер. Южаково с Урала содержится до 5,38% MnO (Doelter, 1917).

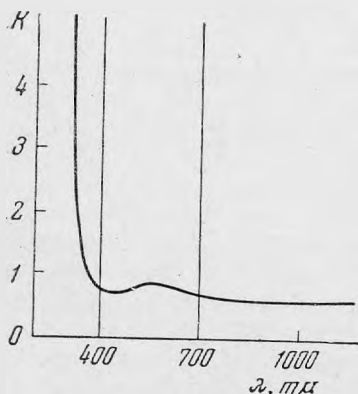


Рис. 17. Кривая поглощения лепидолита розового цвета (Грум-Гржимайло, Аникина и др., 1955)

10. Кварц SiO_2 розового цвета. В. И. Вернадский (1910) связывал окраску с включениями MnO_2 . Холден (Holden, 1924), исследовавший 21 образец с различных месторождений мира, пришел к выводу, что розовая окраска кварца вызывается примесью трехвалентного марганца. Окраска исчезает при нагревании и не восстанавливается при облучении. Исчезновение окраски Холден объясняет изменением валентности марганца. В. Р. Петрунь (1955) розовую окраску кварца объясняет метаморфизмом амethysta; кварц обесцвечивается при нагревании до 250°C и цвет не восстанавливается при охлаждении. При облучении рентгеном розовый кварц усиливает фиолетово-розовую окраску, а кварц, обесцвеченный нагреванием, остается без изменения. Кривая поглощения розового кварца отсутствует.

11. Пурпурит $(\text{Mn}^{3+}, \text{Fe}^{3+}) [\text{PO}_4] 0,5 \text{H}_2\text{O}$ ярко-розового до красно-пурпурного цвета. Содержит от 26,25 до 29,35% Mn_2O_3 (Дэна и др., 1954). Кривые спектрального поглощения пурпурита не исследовались, но он помещен в группу минералов, окрашенных марганцем, из-за того, что высокое содержание Mn не может не влиять на его цвет.

12. Триплит $(\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+})_2 [\text{PO}_4] \text{F}$ розового цвета, окрашен $\text{Mn}_{(6)}^{2+}$

¹ В чистом родоните, а также родохрозите (см. ниже), на MnO приходится около половины состава; поэтому авторам кажется недостаточно убедительным объяснение его розовой окраски двухвалентным марганцем, и, по-видимому, этот вопрос требует дополнительных исследований.

с влиянием на окраску Fe^{3+} . Кривая спектрального поглощения приведена на рис. 18 (Грум-Гржимайло, 1962)¹.

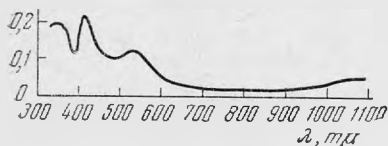


Рис. 18. Кривая поглощения розового триплита (Грум-Гржимайло, 1962)

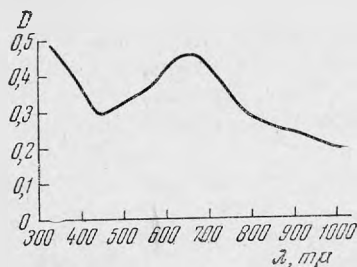


Рис. 19. Кривая поглощения синне-зеленого апатита (Васильева, 1958)

13. Апатит $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$ фиолетового, голубого, синего, синне-зеленого и бледно-розового цвета, по данным З. В. Васильевой (1958), окрашен марганцем в различных степенях окисления. Mn^{2+} , изоморфно замещающий Ca^{2+} , окрашивает апатиты в бледные тона — розовые и грязно-синие. Апатит с Джиды бледно-розового цвета содержит 2,13% MnO ,

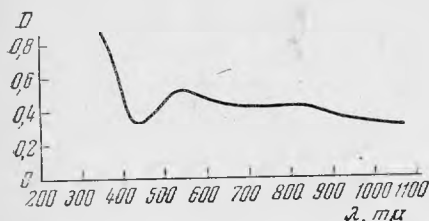


Рис. 20. Кривая поглощения фиолетового апатита (Васильева, 1958).

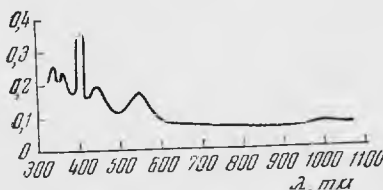


Рис. 21. Кривая поглощения розового родохрозита (Грум-Гржимайло, 1962)

а слабого бледно-розового цвета — 1,21% MnO . Бледный грязно-синий апатит с Северного Коунрада содержит 3,42% MnO . Кривые поглощения этих разновидностей апатита отсутствуют. Mn^{3+} , также изоморфно замещающий Ca^{2+} с компенсацией зарядов за счет F или OH двухвалентным кислородом, окрашивает в голубой, синий и синне-зеленый цвет. Апатит синне-зеленого цвета с Ак-Кезеня (Калбинский хребет; рис. 19) содержит 4,27% MnO ; апатит синего цвета с Охмылька (Кольский полуостров) — 2,73% MnO ; апатит голубого цвета с горы Корец (УССР) — 0,27% MnO . Mn^{2+} обладает кислотными свойствами и входит в решетку минерала в виде иона $[\text{MnO}_4]^{1-}$, изоморфно замещающего ион $[\text{PO}_4]^{3-}$ с компенсацией заряда за счет замещения гидроксил-иона ионом кислорода, и окрашивает апатит в фиолетовый цвет. Апатит фиолетового цвета с Кармен-Кууса (Калбинский хребет; рис. 20) содержит 0,77% MnO , а с горы Непхе (Ловозеро), также фиолетового цвета, — 0,6% MnO .

Окраска апатита интенсивно-розового цвета с сиреневым оттенком, по мнению С. В. Грум-Гржимайло, вызывается Mn^{2+} , но при этом допус-

¹ С. В. Грум-Гржимайло не приводит химического анализа исследованного ею триплита, однако, по данным Дэна и др. (1954), содержание MnO в триплите колеблется от 14,86 до 57,63%. Авторам кажется, как и при описании родонита, недостаточно убедительным отнесение розовой окраски за счет двухвалентного марганца при таком его высоком содержании; по-видимому, вопрос этот требует дополнительного исследования.

кается, что на интенсивность окраски могут влиять некоторые представители TR. Апатит содержит 0,39% MnO и 1,83% TR₂O₃. (Корнетова, Васильева, 1960).

В. М. Винокуров и М. М. Заришов (1961), анализируя спектр электронного парамагнитного резонанса в монокристаллах апатита, пришли к выводу, что апатиты бледно-розового цвета обнаруживают эффект, обязанный Mn²⁺, который легче замещает Ca²⁺ в девятикратной координации и труднее — Ca²⁺ в шестерной координации. Синий же цвет апатита из Слюдянки, по их данным, вызывается центрами окраски типа F (см. стр. 66).

Фиолетовый цвет апатита из Шлаггенвальда, по мнению К. Пшибрама (1959), обусловлен радиоактивным облучением¹.

14. Родохрозит MnCO₃ розового цвета окрашен Mn²⁺₍₆₎. Кривая поглощения приведена на рис. 21. В чистом минерале содержится около 60% MnO. В окраске желтовато-розового родохрозита принимает участие также Fe³⁺ (Грум-Гржимайло, 1945, 1962; Винокуров, 1958)².

15. Флюорит CaF₂ — розового цвета предположительно за счет Mn²⁺.

Минералы, окрашенные железом

Железо играет наиболее значительную роль в окраске минералов. Оно входит в минералы в виде двух- и трехвалентного иона. (Kolbe, 1935; Меланхолин, 1940; 1946₁, 1948₁, 1956; Грум-Гржимайло, 1945, 1958; Грум-Гржимайло, Певнева 1956; Грум-Гржимайло и др., 1952, 1954).

А. Железо двухвалентное присутствует в минералах, главным образом, в координации шесть и значительно реже встречается в координации восемь. Типичная кривая поглощения двухвалентного железа в координации шесть приведена на рис. 22 (соль Мора [FeSO₄(NH₄)₂·SO₄·6H₂O]; Грум-Гржимайло, Певнева, 1956).

1. Оливин-хризолит (Mg, Fe²⁺)₂ [SiO₄] светло-зеленого, зеленого и кирпичевато-зеленого цвета, окрашен Fe²⁺₍₆₎, изоморфно замещающим Mg²⁺. Кривые поглощения (рис. 23) получены для оливина из кимберлитовой трубки «Удачная» в Якутии, для которого характерно содержание около 5—14% фаялитового компонента (Грум-Гржимайло, 1958; Грум-Гржимайло, Ровша, 1960).

2. Топаз Al₂ [SiO₄] (F, OH)₂ голубого цвета (Леммлейн, Меланхолин, 1951; Грум-Гржимайло, Певнева, 1956; Грум-Гржимайло, 1958), окрашен Fe²⁺₍₆₎. Кривая поглощения изображена на рис. 24.

3. Берилл Be₃Al₂ [Si₆O₁₈] желтого, зеленовато-желтого и желто-зеленого цвета. Судя по кривой поглощения (рис. 25), окраска обыкновенного луча берилла вызывается Fe²⁺₍₆₎, кривая же необыкновенного луча указывает на влияние Fe³⁺₍₆₎; двухвалентное железо может изоморфно замещать Al³⁺, хотя более вероятно, что его замещает трехвалентное железо³ (Грум-Гржимайло 1958; Грум-Гржимайло, Певнева, 1956). При исследовании спектра электронного парамагнитного резонанса берилла также установлено присутствие Fe³⁺, изоморфно замещающего Al³⁺ (Заришов, Шамонин, 1956).

¹ Изложенное свидетельствует о том, что причины окраски апатита до настоящего времени недостаточно точно изучены, а по своей природе являются очень сложными.

² См. примечание к родониту (стр. 42).

³ Возможность замещения Al³⁺ двухвалентным железом как в топазе, так и в берилле, по мнению авторов, требует дополнительных доказательств.

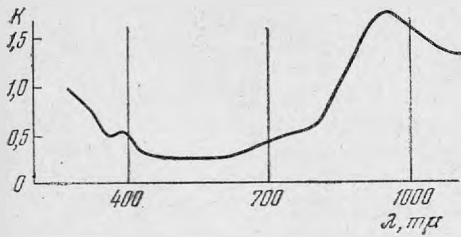


Рис. 22. Кривая поглощения соли Мора $[\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ (Грум-Гржимайло, Певнева, 1956)

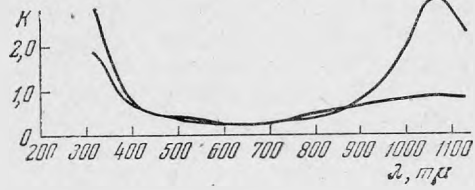


Рис. 23. Кривые поглощения оливина коричнево-зеленого цвета (Грум-Гржимайло, Ровша, 1960).

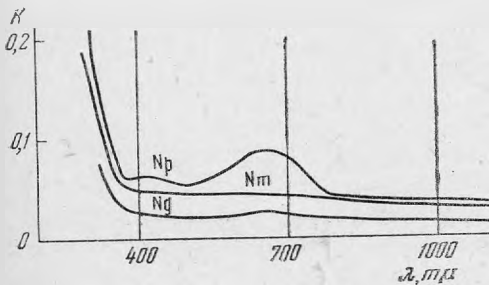


Рис. 24. Кривые поглощения голубого топаза (Грум-Гржимайло, Певнева, 1956).

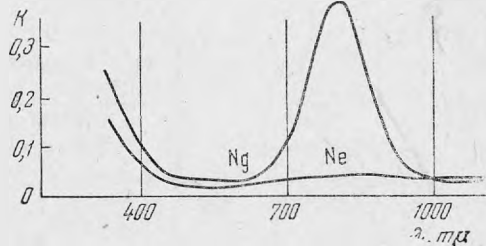


Рис. 25. Кривые поглощения берилла зеленовато-желтого цвета (Грум-Гржимайло, Певнева, 1956)

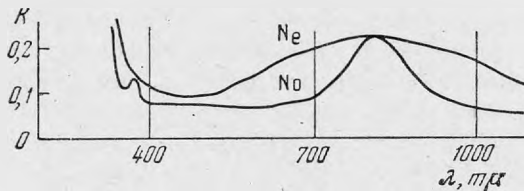


Рис. 26. Кривые поглощения аквамарина интенсивно-голубого цвета (Грум-Гржимайло, Певнева, 1956)

Аквамарин светло-голубого, голубого и голубовато-зеленого цвета, так же как и берилл, окрашен $\text{Fe}_{(6)}^{2+}$ (рис. 26), изоморфно замещающим Al^{3+} . Разница в окраске берилла и аквамарина обусловлена различным поглощением длин волн видимого света. Голубой цвет получается за счет большей прозрачности аквамарина в синей части спектра по сравнению с желтыми бериллами и вследствие большого поглощения красной части спектра необыкновенной волной, которая почти не поглощается бериллами (Грум-Гржимайло, 1958; Грум-Гржимайло, Певнева, 1956). В нагретом берилле при 200°C исчезает зеленый оттенок и появляется коричневый вследствие перехода Fe^{2+} в Fe^{3+} ; голубой цвет сохраняется. При 500°C коричневый оттенок усиливается, при 1100°C берилл становится серо-голубым с коричневыми полосами (Srinivasan, 1957). При нагревании желто-зеленого берилла окраска менялась постепенно — через бледно-желтую до молочно-белой (Павлович, Николич, 1960).

4. Кордиерит $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_3 [\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$ — фиолетового цвета. Природа окраски по кривой поглощения точно не устанавливается (Грум-Гржимайло, 1958), но предположительно, — судя по тому, что разности кордиерита, богатые FeO , имеют фиолетовый цвет, — она отнесена за счет Fe^{2+} ¹.

5. Турмалин $(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_2(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_4 [\text{B}_3\text{Al}_3\text{Si}_6\text{O}_{27}(\text{OH})_3]$ — черный шерл, просвечивающий в тонких пластинках бу-

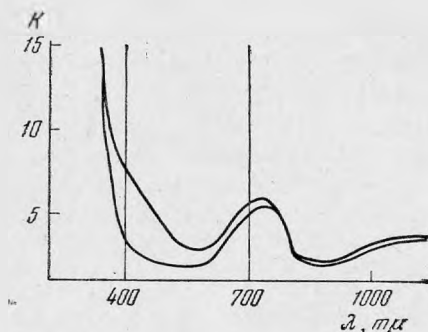


Рис. 27. Кривые поглощения турмалина зеленого цвета (Грум-Гржимайло и др., 1952)

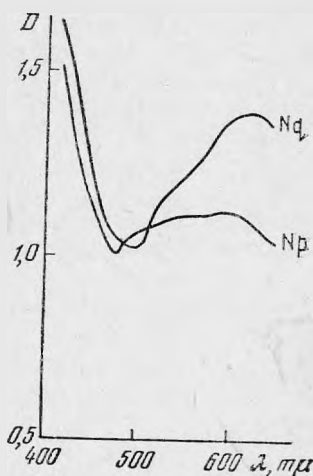


Рис. 28. Кривые поглощения родусита синего цвета (Меланхолин, 1956)

ровато-зеленым цветом. Окраска — за счет Fe^{2+} . В шерле из дер. Южакково (Урал) содержится 15,11% FeO и 0,20% Fe_2O_3 (Сливко, 1955).

6. Турмалин $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})(\text{Mg}, \text{Li}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})_6 [\text{B}_3\text{Al}_3\text{Si}_6\text{O}_{27}(\text{OH})_3]$ зеленого, желтовато-зеленого, синевато-зеленого, травяно-зеленого, зеленовато-коричневого цвета (Грум-Гржимайло и др., 1952; Грум-Гржимайло, 1956, 1958; Сливко, 1955; Bredley a. oth., 1953) окрашен $\text{Fe}^{2+}_{(6)}$, изоморфно замещающим Al^{3+} . Кривая поглощения турмалина приведена на рис. 27. Как показали исследования М. М. Сливко (1955), турмалин приобретает зеленую окраску даже в том случае, когда содержание в нем Fe_2O_3 резко превышает содержание FeO (табл. 2).

Таблица 2

Содержание Fe_2O_3 и FeO в турмалинах (%)

Окислы	Борщевочный кряж			Кузнечиха, Урал
	травяно-зеленый	желтовато-зеленый	синевато-зеленый	зеленый
Fe_2O_3	3,33	0,95	3,58	—
FeO	1,47	0,12	2,14	2,41

Причину того, что в зеленом турмалине проявляются красящие свойства закисного железа, а не окисного, являющегося более сильным хромофором, надо искать, по мнению М. М. Сливко (1955), во влиянии некоторых

¹ Авторы высказывают предположение о том, не вызывает ли фиолетовую окраску кордиерита Ti ? К сожалению, титана ни в одном анализе авторами не найдено.

катионов, не являющихся хромофорами. Таким катионом М. М. Сливко (следующего Соболеву, 1949) считает натрий, на долю которого в зеленых турмалинах приходится около 2% Na_2O . Натрий играет роль своеобразного «катализатора», усиливающего действие ионов Fe^{2+} на окраску турмалина¹.

7. Родусит $\text{Na}_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH}, \text{F})_2$ — синего цвета. Кривая поглощения, приведенная на рис. 28 (Меланхолин, 1956), свидетельствует, что окраска родусита вызвана преимущественно Fe^{2+} . Для кривой поглощения характерен сильный сдвиг минимума поглощения, в сравнении с типичной кривой для Fe^{2+} , в сторону фиолетового конца спектра; в ту же сторону сдвинут и максимум, который из инфракрасной области перешел в красную и сузил область пропускания, чем обусловлена синяя окраска. Эти сдвиги Н. М. Меланхолин (1956) объясняет влиянием ионов натрия, содержащихся в родусите в большом количестве.

8. Клинохлор $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_{4,75}\text{Al}_{1,25}[\text{Al}_{1,25}\text{Si}_{2,75}\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ густого травяно-зеленого цвета окрашен за счет Fe^{2+} (Грум-Гржимайло, 1945). По Дёлтеру (Doelter, 1917), содержание FeO в клинохлоре — около 2%.

9. Мелантерит $\text{Fe}[\text{SO}_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — голубого цвета за счет Fe^{2+} , входящего в его состав как основная компонента структуры. Мелантерит из Закарпатской области содержит от 26, 41 до 21,70% FeO (Сидоренко, 1955).

10. Минералы, отсутствующие на выставке:

а) Сфалерит ZnS (Лазаренко, 1955; Ясинская, 1955) зеленого, светло-зеленого, серо-зеленого, серого и зеленовато-желтого цвета окрашен Fe^{2+} . Светло-зеленый сфалерит из Хемниц (Чехословакия) содержит 0,34% Fe ; сфалерит с Левихи (Урал) зелено-желтого цвета содержит 0,65% Fe , серо-зеленого — 0,89% Fe , зеленого — 1,4% Fe и серого — 1,81% Fe .

б) Карналлит KCl желтого цвета окрашен входящим в кристаллическую решетку минерала $\text{Fe}_{(6)}^{2+}$. В желтом карналлите из Калуша (Прикарпатье) содержится 0,0039% FeO и 0,0017% Fe_2O_3 (Коробцева, 1954).

Двухвалентное железо в координати в осемь до сих пор не обнаружено ни в искусственных соединениях, ни в стеклах. Среди минералов оно установлено только в составе гранатов:

1. Альмандин $\text{Fe}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ темно-красного и буровато-красного цвета (Грум-Гржимайло и др., 1954; Грум-Гржимайло, 1958) окрашен $\text{Fe}_{(8)}^{2+}$, и его кривая поглощения имеет резко отличный характер (рис. 29). $\text{Fe}_{(6)}^{2+}$ входит в решетку альмандина как основная компонента его структуры и содержание FeO достигает 40% (Dana, 1911).

2. Спессартин $\text{Mn}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ — оранжево-красного цвета. Кривая поглощения (рис. 30) — альмандинового типа (Грум-Гржимайло и др., 1954). Содержание в спессартине FeO достигает 23% (Dana, 1911).

Б. Железо трехвалентное присутствует в минералах в основном в шестерной координации и исключительно редко — в четверной.

Для трехвалентного железа в шестерной координации в минералах наблюдается два вида кривых поглощения (Меланхолин, 1940, 1946₁, 1948₂; Грум-Гржимайло, 1945, 1958; Грум-Гржимайло и др., 1952, 1954, 1955), зависящих от того, какие катионы располагаются поблизости от ионов железа и насколько сильно они влияют на этот ион.

Первый тип кривых поглощения $\text{Fe}_{(6)}^{3+}$, представленный на рис. 31, характерен для минералов, в структуре которых ионы железа расположены в октаэдрах, имеющих общие грани или ребра (соседние катионы Fe^{3+} имеют по два или три общих аниона). Отсутствие максимумов на кривых

¹ Аналогичное явление наблюдается в искусственном корунде, когда добавка железа, не влияющего на окраску, в присутствии магния сообщает корунду оранжевый цвет, а в присутствии меди — светло-желтый (Валяшко, Грум-Гржимайло, 1953).

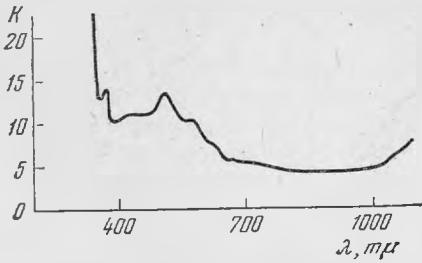


Рис. 29. Кривая поглощения альмандина (Грум-Гржимайло, 1958)

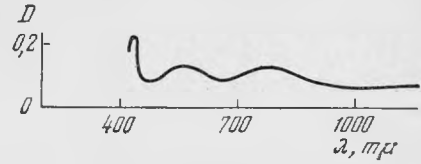


Рис. 32. Кривая поглощения окисного железа — кристаллы $Fe_2(SO_4)_3$. (Грум-Гржимайло и др., 1954)

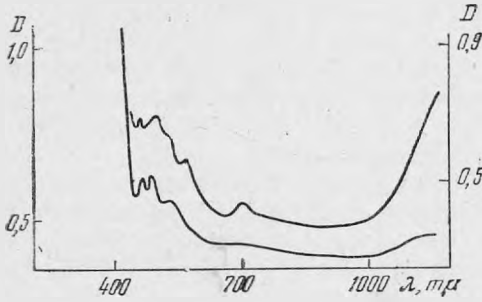


Рис. 30. Кривые поглощения спессартина оранжево-красного цвета (Грум-Гржимайло и др., 1954).



Рис. 33. Кривая поглощения гематита (включения в мусковите) (Меланхолин, 1946₁)

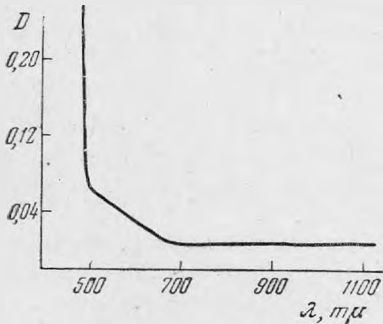


Рис. 31. Кривая поглощения соли окисного железа (Лазаренко, 1955).

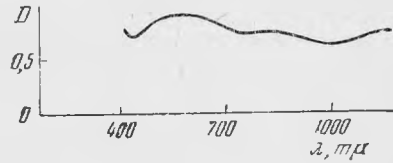


Рис. 34. Кривая поглощения андрадита коричнево-красного цвета (Грум-Гржимайло и др., 1954).

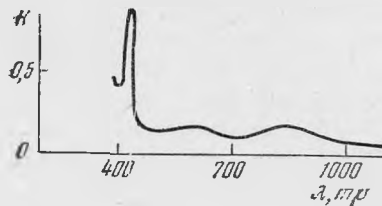


Рис. 35. Кривая поглощения демантоида зеленого цвета (Грум-Гржимайло, 1958).

поглощения предположительно объясняется сильным взаимодействием ионов друг с другом.

Второй тип кривых поглощения $Fe_{(6)}^{3+}$, в отличие от первого, имеет три максимума поглощения (рис. 32), возникновение которых объясняется тем, что ионы железа в кристаллической решетке не могут располагаться в октаэдрах, имеющих общие грани или ребра (Грум-Гржимайло и др., 1954, 1955; Грум-Гржимайло, 1958).

1. Гематит Fe_2O_3 (Меланхолин, 1946₁) окрашен $Fe_{(6)}^{3+}$. Его кривая поглощения приведена на рис. 33.

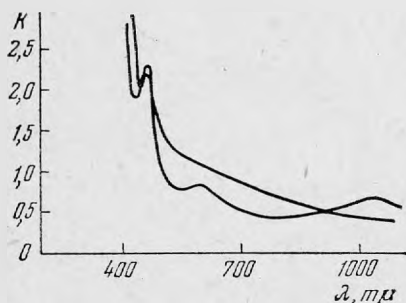


Рис. 36. Кривые поглощения эпидота темно-зеленого цвета (Грум-Гржимайло, 1958).

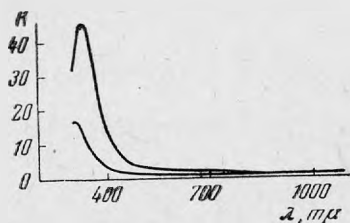


Рис. 37. Кривые поглощения турмалина коричневатого-желтого цвета (Грум-Гржимайло, 1958)

2. Гётит $HFeO_2$. Исследований кривых поглощения нет. Однако предположительно есть все основания считать окраску гётита и других гидроксидов железа вызванной $Fe_{(6)}^{3+}$.

3. Андрадит $Ca_3Fe_2 [SiO_4]_3$ коричневатого-красного цвета за счет $Fe_{(6)}^{3+}$ (рис. 34), которое входит в решетку как основная компонента его структуры (Грум-Гржимайло и др., 1954). Содержание Fe_2O_3 в андрадите достигает 30% (Dana, 1911).

4. Демантоид $Ca_3Fe_2 [SiO_4]_3$ ярко-зеленого цвета окрашен $Fe_{(6)}^{3+}$ (рис. 35) которое является основной компонентой его структуры. Содержание Fe_2O_3 в демантоиде составляет около 30% (Грум-Гржимайло, 1958; Dana, 1911).

5. Гроссуляр $Ca_3Al_2 [SiO_4]_3$ окрашен $Fe_{(6)}^{3+}$, изоморфно замещающим Al^{3+} (Грум-Гржимайло и др., 1954).

6. Везувиан $Ca_{10}(Mg, Fe^{2+})_2(Al, Fe^{3+})_4 [SiO_4]_5 [Si_2O_7]_2 (OH)_4$ зеленого цвета за счет $Fe_{(6)}^{3+}$, изоморфно замещающего Al^{3+} . Содержание Fe_2O_3 в везувиане достигает 8% и редко — 15% (Грум-Гржимайло, 1958; Dana, 1911).

7. Эпидот $Ca_2(Al, Fe^{3+})Al_2 [SiO_4] [Si_2O_7] (O, OH)$ зеленого, темно-зеленого, лимонно-желтого и оливково-зеленого цвета окрашен $Fe_{(6)}^{3+}$, изоморфно замещающим Al^{3+} . Количество Fe_2O_3 в эпидоте достигает 20%. Кривая поглощения изображена на рис. 36 (Меланхолин, 1940; Грум-Гржимайло, 1945, 1958; Грум-Гржимайло и др., 1954; Лазаренко, 1957).

8. Турмалин $(Na, Ca)(Mg, Al, Fe^{3+})_6 [B_3Al_3Si_6O_{27} (OH)_3]$ коричневого цвета (Грум-Гржимайло и др., 1952; Сливко, 1955; Грум-Гржимайло, 1958) окрашен $Fe_{(6)}^{3+}$, изоморфно замещающим Al^{3+} (рис. 37).

9. Турмалин $(Na, Ca)(Mg, Al, Fe^{3+})_6 [B_3Al_3Si_6O_{27} (OH)_3]$ желтовато-зеленого цвета (Сливко, 1955; Грум-Гржимайло, 1956) окрашен $Fe_{(6)}^{3+}$.

Турмалин со Среднего Урала содержит 3,71% Fe_2O_3 и 0,23% Cr_2O_3 при отсутствии FeO .

10. Акимит $\text{Na, Fe}^{3+} [\text{Si}_2\text{O}_6]$ черного цвета (в шлифах бурый) (Schüller, 1958) окрашен $\text{Fe}_{(6)}^{3+}$, которое является основной компонентой его структуры. Содержание Fe_2O_3 в акмите достигает 30% (Doelter, 1917).

11. Амфиболы (Меланхолин, 1956; Золотухин, 1958):

а) Актинолит $\text{Ca}_2 (\text{Mg, Fe}^{2+})_5 [\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2 (\text{OH})_2$ окрашен Fe^{3+} (рис. 38). Актинолит содержит до 2,5% Fe_2O_3 (Dana, 1914). б) Бурая роговая обманка $\text{Ca}_2\text{Na} (\text{Mg, Fe}^{2+})_4 (\text{Al, Fe}^{3+}) [(\text{Si, Al})_4\text{O}_{11}]_2 (\text{OH})_2$ окрашена $\text{Fe}_{(6)}^{3+}$ при возможно слабом влиянии Fe^{2+} . в) Базальтическая роговая обманка окрашена Fe^{3+} .

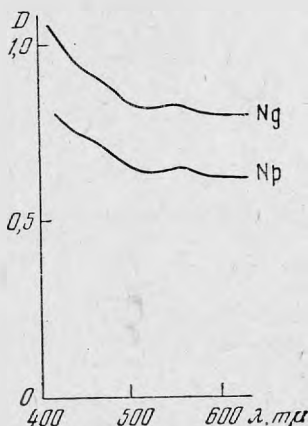


Рис. 38. Кривые поглощения актинолита (Меланхолин, 1956)

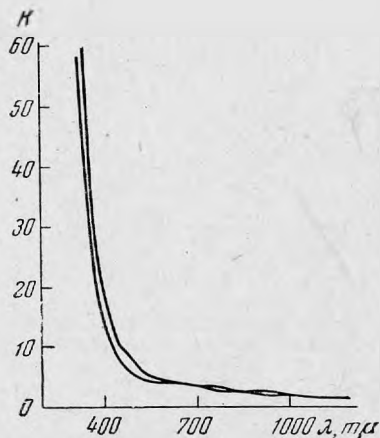


Рис. 39. Кривые поглощения флогопита зелено-коричневого цвета (Грум-Гржимайло и др., 1955)

12. Аллюмонитронит $(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})_2 [\text{Si}_4\text{O}_{10}] (\text{OH})_2 n\text{H}_2\text{O}$ желтовато-зеленоватого цвета. Кривая поглощения не исследована. Выставлен на основании высокого содержания Fe^{3+} и обладания цветом, характерным для Fe^{3+} .

13. Ферригаллазит $(\text{Al, Fe}^{3+})_4 [\text{Si}_4\text{O}_{10}] (\text{OH})_8 n\text{H}_2\text{O}$ светло-бурого цвета. Кривая поглощения не исследована. Выставлен на основании отношения $\text{Al} : \text{Fe}^{3+} = 3 : 1$ (Strunz, 1957).

14. Слюды. Особенно четко оба типа кривых поглощения установлены при исследовании флогопитов и мусковитов.

а) Флогопит $\text{KMg}_3 [\text{AlSi}_3\text{O}_{10}] (\text{Fe, OH})_2$ (Меланхолин, 1940, 1948; Грум-Гржимайло и др., 1955). Первый тип кривых поглощения (рис. 39) наблюдается у коричневого, зеленовато-коричневого, коричневого с зеленым и розовым оттенком флогопита. Окраска обусловлена $\text{Fe}_{(6)}^{3+}$. Содержание Fe_2O_3 в флогопите Сибири достигает 3,58%. Второй тип кривых поглощения (рис. 40) отмечается у флогопита коричневатого-зеленого цвета, также за счет $\text{Fe}_{(6)}^{3+}$. Флогопит из Сибири содержит до 2,32% Fe_2O_3 .

б) Мусковит $\text{KAl}_2 [\text{AlSi}_3\text{O}_{10}] (\text{F, OH})_2$ (Меланхолин, 1948; Грум-Гржимайло и др., 1955). Первый тип кривых поглощения (рис. 41) наблюдается у светло-коричневого и коричневого с розовым и зеленоватым оттенком мусковита. Окраска обусловлена $\text{Fe}_{(6)}^{3+}$. Мусковит с месторождения Мама (Сибирь) содержит Fe_2O_3 до 4,5%. В некоторых разновидностях мусковита на окраску, наряду с Fe^{3+} , возможно, влияют $\text{Mn}_{(6)}^{3+}$ (содержание MnO достигает 0,21%) или $\text{Ti}_{(6)}^{3+}$ (содержание TiO_2 достигает 0,62%), даю-

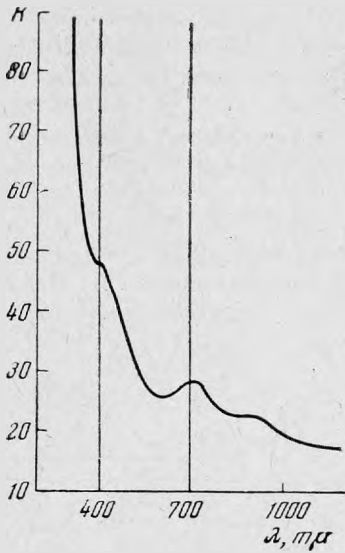


Рис. 40. Кривая поглощения флогопита коричнево-зеленого цвета (Грум-Гржимайло и др., 1955)

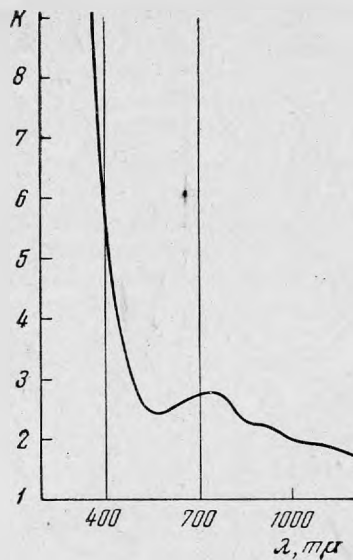


Рис. 42. Кривая поглощения мусковита зеленого цвета (Грум-Гржимайло и др., 1955)

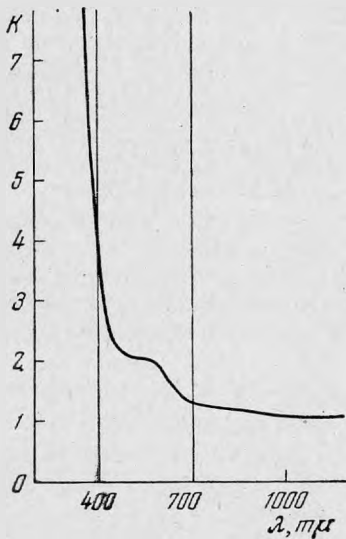


Рис. 41. Кривая поглощения мусковита светло-коричневого цвета с розоватым оттенком (Грум-Гржимайло и др., 1955).

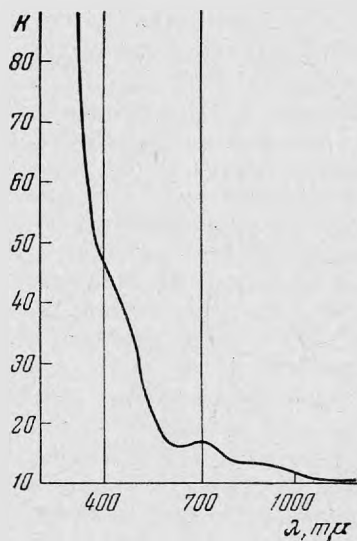


Рис. 43. Кривая поглощения биотита темно-коричневого цвета (Грум-Гржимайло, 1955).

щие на кривых поглощения пологий подъем в видимой части спектра. Второй тип кривых поглощения (рис. 42) отмечается у мусковита зеленого цвета. Окраска связана с $\text{Fe}_{(6)}^{3+}$. Мусковит с Куштыма (Урал) содержит до 5,13% Fe_2O_3 .

в) Биотит К $(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})_3 [\text{AlSi}_3\text{O}_{10}] (\text{OH}, \text{F})_2$ темно-коричневого цвета. Кривая поглощения (рис. 43), по данным С. В. Грум-Гржимайло и др.

(1955), по-видимому, является суммарной кривой — на кривую поглощения второго типа налагается кривая первого типа. У биотитов при отношении $Fe : Mg \geq 1 : 3$ часть ионов Fe обязательно должна находиться в октаэдрах, соприкасающихся друг с другом.

15. Ярозит $KFe_3^{3+} [SO_4]_2 (OH)_6$ светло-бурого цвета. Кривая поглощения не исследована, но в состав минерала Fe^{3+} входит как основная компонента.

16. Минералы, отсутствующие на выставке.

а) Сфалерит ZnS (Меланхолин, 1946₁; Ясинская, 1955; Проценко и Сливко, 1958). Кривая поглощения сфалерита, полученная Н. М. Меланхолиным, типична для соединений, окрашенных окисным железом, однако

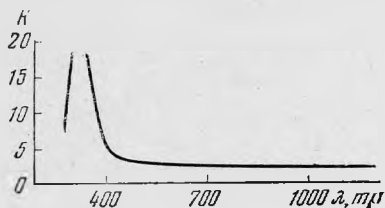


Рис. 44. Кривая поглощения хризоберилла зеленовато-желтого цвета (Грум-Гржимайло, 1958)

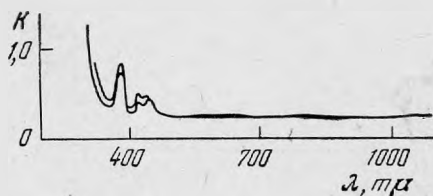


Рис. 45. Кривые поглощения ортоклаза светло-желто-зеленого цвета (Грум-Гржимайло, 1958)

цвет его и месторождение автор не указывает. Исследование желтого сфалерита из Капника, содержащего 2,13% Fe, и медово-желтого из Кузнецихи, содержащего 2,55% Fe, позволило А. А. Ясинской заключить, что они окрашены Fe^{3+} , и в то же время прийти к выводу, что по кривым поглощения причина окраски сфалерита не может быть определена. Последнее подтверждается также исследованием красного сфалерита из Мангазейки, проведенного Е. Г. Проценко и М. М. Сливко. Сфалерит содержит 0,18% Fe, но имеет кривую поглощения, идентичную кривой сфалерита из Капника. Е. Г. Проценко и М. М. Сливко отмечают, что сфалерит из Мангазейки содержит также кадмий (0,44%), который может вызывать желтую или красную окраску, а также присоединяются к мнению Е. К. Лазаренко (1955) о том, что железо не всегда является красящим элементом сфалерита.

б) Хризоберилл $BeAl_2O_4$ желтовато-зеленого и зеленовато-желтого цвета за счет примеси $Fe_{(6)}^{3+}$, изоморфно замещающего Al^{3+} . Количество Fe_2O_3 достигает 3,5—6% (Бетехтин, 1950). Кривая поглощения приведена на рис. 44 (Грум-Гржимайло, 1958; Винокуров и др., 1961₂). Хризоберилл выставлен в драгоценных камнях.

в) Нонтронит $(Fe^{3+}, Al)_2 [Si_4O_{10}] (OH)_2 nH_2O$ из Батамши (Урал), содержащий 24,47% Fe_2O_3 , 2,63% NiO и 1,19% Cr_2O_3 , окрашен Fe^{3+} (Грум-Гржимайло, 1945). Цвет не указан.

г) Бейделлит $(Al, Fe^{3+})_2 [Si_4O_{10}] (OH)_2 nH_2O$ желтоватого цвета окрашен Fe^{3+} . В бейделлите из Восточной Батамши (Урал) содержание $Fe_2O_3 = 3,7\%$ (Грум-Гржимайло, 1959).

д) Глина желтая (кусоч породы) окрашена $Fe_{(6)}^{3+}$ (Грум-Гржимайло и др., 1952).

Трехвалентное железо в четверной координации $Fe_{(4)}^{3+}$ встречается только в одном минерале — железосодержащем ортоклазе К $[AlSi_3O_8]$. Цвет минерала светло-желтый и светло-желто-зеленый. Содержание Fe_2O_3 в ортоклазе с Мадагаскара достигает 3%. Если Fe^{3+} при-

существует в виде изоморфной примеси, то может замещать только Al в тетраэдрах и соответственно иметь координацию, равную четырем. Кривая поглощения представлена на рис. 45 (Меланхолин, 1948₁; Леммлейн, 1951; Грум-Гржимайло, 1958).

В. Одновременное влияние на цвет минерала двух- и трехвалентного железа в шестерной координации.

1. Серендибит $(Ca, Mg, Fe^{2+})_5 (Al, Fe^{3+})_4 [BSi_3O_{18}] (OH)$ сине-зелено-черного цвета. Серендибит из Южной Якутии содержит 6,38% Fe_2O_3 и 5,71% FeO . Кривая поглощения приведена на рис. 46. Зеленая окраска

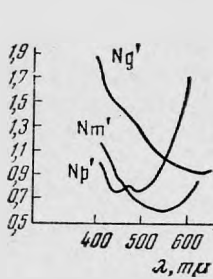


Рис. 46. Кривые поглощения серендибита сине-зелено-черного цвета (Шабьнина, Перцев, 1956)

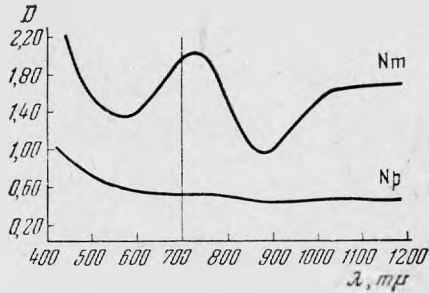


Рис. 47. Кривые поглощения шерла буровато-коричневого цвета (Сливко, 1955)

серендибита по оси Nm связана с Fe^{2+} , которое, по данным Л. И. Шабьнина и Н. Н. Перцева (1956), изоморфно замещает Mg^{2+} , в то время как Fe^{3+} замещает Al^{3+} . Следовательно, Fe^{2+} и Fe^{3+} замещают в кристаллической решетке минерала особые места, что обуславливает, по мнению В. Соболева (1949), возникновение синей окраски.

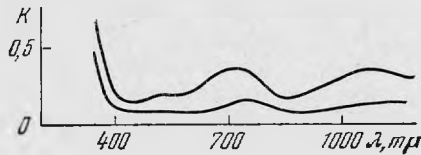


Рис. 48. Кривые поглощения турмалина синего цвета (Грум-Гржимайло, 1958)

2. Турмалин (шерл) $(Na, Ca) (Mg, Fe^{2+}, Al, Fe^{3+}) [B_3Al_3Si_6O_{27}] (OH)_3$ (Сливко, 1955; Грум-Гржимайло, 1956, 1958) черного цвета. В тонких пластинках или шлифах шерл может иметь такие цвета:

а) Зеленовато-коричневый и буровато-зеленый при соотношении $Fe_2O_3 : FeO \geq 1$. Шерл зеленовато-коричневый с Волыни содержит 5,14% Fe_2O_3 и 4,93% FeO ; шерл буровато-зеленый с Алдана содержит 5,25% Fe_2O_3 и 3,64% FeO . Кривая поглощения приведена на рис. 47.

б) Синий при соотношении $Fe_2O_3 : FeO$ от 1 : 6 до 1 : 2. Шерл с Борщовочного кража содержит 2,40 и 4,89% Fe_2O_3 и 14,04 и 12,15% FeO , а с Волыни — 4,73% Fe_2O_3 и 9,69% FeO . Кривая поглощения приведена рис. 48.

В. Соболев (1949) объясняет появление синей окраски тем, что ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} занимают особые места в кристаллической решетке и не могут изоморфно замещать друг друга. При их изоморфном замещении имеет место простой переход от зеленой окраски к бурой в зависимости от

преобладания той или иной формы окисления железа. Кароби и Пируцини (Carobbi, Pieruccini, 1947) на основании спектральных анализов турмалинов Эльбы пришли к заключению, что синий цвет вызывается присутствием меди, изоморфно замещающей магний, и усиливается при значительной деформации катиона Cu^{2+} .

3. Эгирин $\text{NaFe}^{3+} [\text{Si}_2\text{O}_6]$ черного цвета, в шлифах — зеленый. Окраска обусловлена одновременным влиянием Fe^{2+} и Fe^{3+} . Двухвалентное железо в эгирине изоморфно замещает трехвалентное, и количество его может достигать 8% FeO (Schüller, 1958; Doelter, 1917).

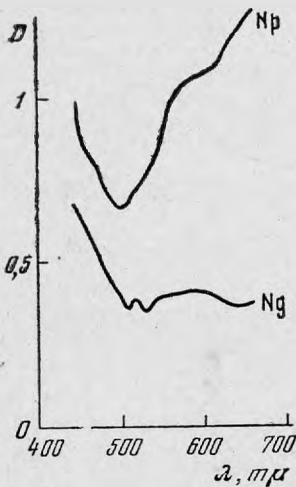


Рис. 49. Кривые поглощения арфведсонита (Меланхолин, 1946₂)

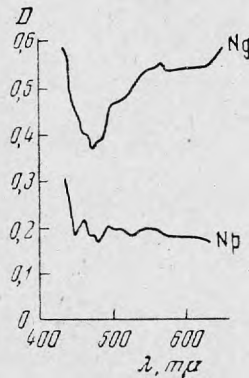


Рис. 50. Кривые поглощения глаукофана (Ракчеев, 1956)

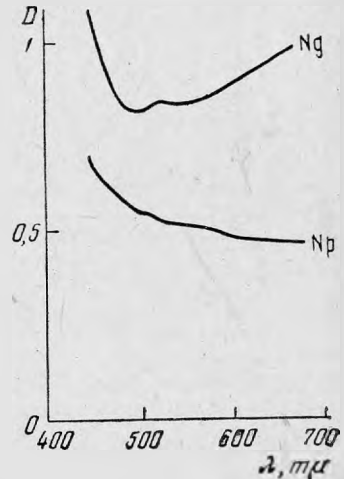


Рис. 51. Кривые поглощения роговой обманки зеленого цвета (Меланхолин, 1956)

4. Амфиболы (Меланхолин, 1946₂, 1956; Ракчеев, 1956):

а) Арфведсонит $\text{Na}_3 (\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_4 (\text{Fe}^{3+}, \text{Al}) [\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2 (\text{OH}, \text{F})_2$ черного цвета. В тонких пластинках — темно-зеленый, в плеохроизме появляются синие тона. Окраска голубовато-синия по Np вызывается Fe^{2+} , а по Ng — Fe^{3+} (Меланхолин, 1946₂, 1956; Ракчеев, 1956). Н. М. Меланхолин (1946₂) высказал предположение, что ионы Fe^{2+} располагаются в октаэдрических пустотах, лежащих по середине поясов, которыми характеризуется структура амфибола, а ионы Fe^{3+} — по краям поясов. Арфведсонит содержит до 3,8% Fe_2O_3 и до 33,43% FeO (Dana, 1911). Кривая поглощения представлена на рис. 49.

б) Глаукофан $\text{Na}_2 (\text{Mg}, \text{Fe})_3 \text{Al}_2 [\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2 (\text{OH}, \text{F})_2$. Голубовато-синия окраска по Ng обусловлена Fe^{2+} , окраска же по Np вызывается Fe^{3+} (Ракчеев, 1956). Глаукофан может содержать от 2,17 до 9,78% Fe_2O_3 и от 5,78 до 4,31% FeO [Zermatt, Shikoku (Япония), Dana, 1911]. Кривая поглощения приведена на рис. 50. Синия окраска глаукофана и арфведсонита объясняется В. Соболевым (1949) так же, как синия окраска шерла.

в) Роговая обманка $\text{Ca}_2\text{Na} (\text{Mg}, \text{Fe})_4 (\text{Al}, \text{Fe}) [(\text{Al}, \text{Si})_4 \text{O}_{11}]_2 (\text{OH})_2$. Роговая обманка зеленого и зелено-бурого цвета окрашена по Ng — Fe^{2+} , а по Np — Fe^{3+} . Зелено-бурый цвет обусловлен усилением влияния трехвалентного железа. Кривая поглощения представлена на рис. 51. Роговая обманка сине-зеленого цвета в шлифах окрашена по Ng (сине-зеленый цвет) Fe^{2+} и по Np (светло-желтый цвет) — Fe^{3+} . Сине-зеленая роговая обманка с Южной Кузнецки (Южный Урал) содержит 5,37% Fe_2O_3 и 14,83% FeO (Ракчеев, 1956).

г) Эденит $(\text{Na}, \text{K})_{2-3}\text{Ca}_4\text{Mg}_{2-6}\text{Fe}_{1-3}\text{Ti}_{0-2}(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})_{2-3}[\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_{44}](\text{O}, \text{OH})_4$ серого и бледно-зеленого цвета за счет совместного влияния Fe^{2+} и Fe^{3+} (Меланхолин, 1956). Эденит из Каринтии содержит 1,72% Fe_2O_3 и 4,68% FeO (Dana, 1911).

5. Вивианит $(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})[\text{PO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ при окислении $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ приобретает различной интенсивности синюю окраску (Яговдик, 1952). Кривая поглощения представлена на рис. 52 (Kolbe, 1935). В. Соболев (1949) считает, что в вивианите имеет место вхождение иона Fe^{3+} при окислении в какие-то определенные места кристаллической решетки, а не беспорядочное изоморфное замещение двухвалентного железа. Такое вхождение обуславливает синюю окраску.

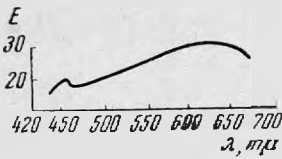


Рис. 52. Кривая поглощения вивианита синего цвета (Kolbe, 1935).

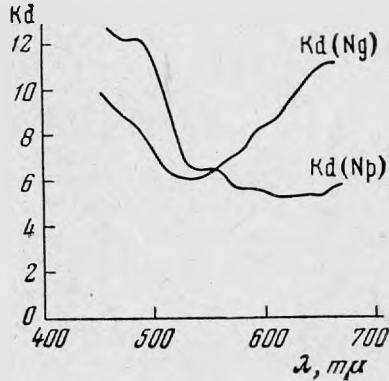


Рис. 53. Кривые поглощения виридина темно-зеленого цвета (Шабьнин, 1948).

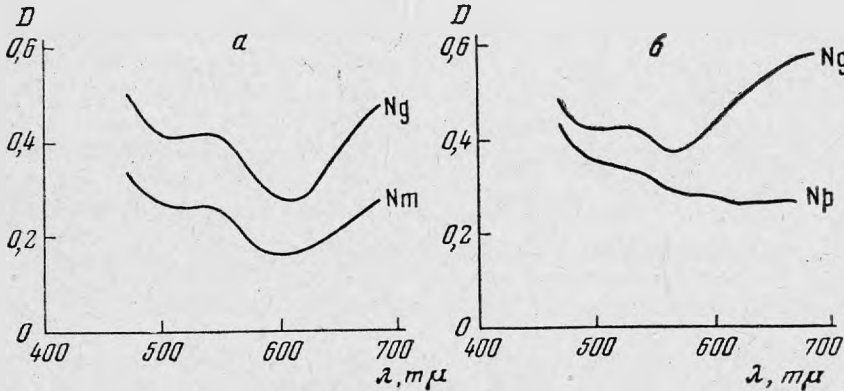


Рис. 54. Кривые поглощения хлорита (Грум-Гржимайло, Кожина, 1958)
а — перпендикулярно спайности; б — параллельно спайности

6. Виридин¹ $\text{Al}_2[\text{SiO}_4]\text{O}$ темно-зеленого и травяно-зеленого цвета. По данным Шабьнина (1948), виридин из Якутии окрашен по Ng $\text{Fe}_{(6)}^{2+}$, по Np — $\text{Fe}_{(6)}^{3+}$. Он содержит 9,6% Fe_2O_3 , 0,93% FeO и около 11% MnO ; кривые поглощения приведены на рис. 53. По данным Хайнрича и Цорио (Heinrich, Corey, 1959), окраска виридина из Kiawa Mountain (штат Нью Мексико) объясняется совместным присутствием Mn^{3+} и Fe^{3+} ; он содержит 4,5% Mn_2O_3 и 3% Fe_2O_3 .

7. Хлорит¹ с Полярного Урала $(\text{Fe}_{2,36}^{2+} \text{Mn}_{0,03} \text{Mg}_{2,01})_{4,40} (\text{Al}_{1,32} \text{Fe}_{0,21}^{3+})_{1,53} \cdot [\text{Si}_{2,61} \text{Al}_{1,39}]_{4,00} (\text{OH})_{7,10} \text{O}_{10,45}$ темного или бледно-зеленого цвета, иногда

¹ Виридин и хлорит на выставке отсутствуют.

с желтым оттенком; содержит 2,76% Fe_2O_3 и 27,13% FeO , а более светло-окрашенный содержит 4,94% Fe_2O_3 и 19,34% FeO . Наиболее интенсивная зеленая окраска у хлорита вызывается Fe^{2+} , а слабая, желтоватая — Fe^{3+} . Окисное и закисное железо располагается в октаэдрических слоях кристаллической решетки. Максимальное поглощение, вызываемое ионами Fe^{2+} , наблюдается в том случае, когда колебания света идут в направлении плотнейшей упаковки кристалла, а наиболее слабая окраска отмечается для колебаний, перпендикулярных плоскости спайности. Кривые поглощения приведены на рис. 54 (Грум-Гржимайло, 1945; Грум-Гржимайло, Кожина, 1958).

Минералы, окрашенные кобальтом

Кобальт, вызывающий окраску, установлен в природных минералах только в виде двухвалентного иона в шестерной координации в эритрине. Типичная кривая $\text{Co}_{(6)}^{2+}$ представлена на рис. 55 (Грум-Гржимайло, 1945; Грум-Гржимайло и др., 1952, 1958₂).

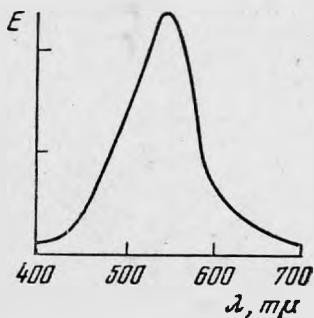


Рис. 55. Кривая поглощения метафосфатного стекла розового цвета, содержащего $\text{Co}_{(6)}^{2+}$ (Грум-Гржимайло, 1945)

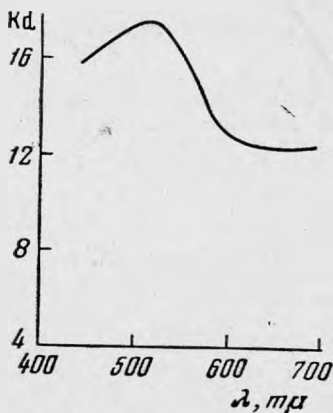


Рис. 56. Кривая поглощения эритрина малинового цвета (Грум-Гржимайло, 1945)

Эритрин $\text{Co}_3 [\text{AsO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ малинового цвета за счет $\text{Co}_{(6)}^{2+}$, входящего как основная компонента в структуру минерала. Эритрин с Чимбастауского месторождения (Казахская ССР) содержит 29,75% CoO . Кривая поглощения изображена на рис. 56 (Грум-Гржимайло, 1945).

Минералы, окрашенные никелем

Никель в минералах присутствует только в виде двухвалентного иона в шестерной координации (Грум-Гржимайло 1945; 1959; Грум-Гржимайло и др., 1952), типичная кривая поглощения которого приведена на рис. 57. Никель, входящий в минералы, особенно силикаты в виде примеси, изоморфно замещает магний, что объясняется тождественностью их ионных радиусов.

1. Вильямсит $\text{Mg}_6 [\text{Si}_4\text{O}_{10}] (\text{OH})_8$ зеленого цвета. Кривая поглощения не исследована. На выставку вильямсит помещен на том основании, что

в его составе содержится до десятых долей процента NiO (Бетехтин, 1950), который, вероятно, и обуславливает его окраску.

2. Никелевый хризотил $Mg_6 [Si_4O_{10}] (OH)_8$ зеленоватого цвета за счет примеси $Ni_{(6)}^{2+}$, наряду с которым на цвет минерала может оказывать влияние Fe^{3+} . В никелевом хризотиле зеленоватого цвета из Восточного Кимперса (Урал) содержится 13,95% NiO и 2,96% Fe_2O_3 . Кривая поглощения приведена на рис. 58 (Грум-Гржимайло, 1959).

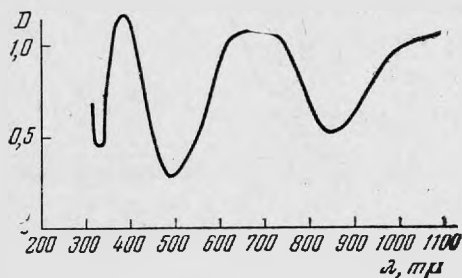


Рис. 57. Кривая поглощения соли $Ni(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ зеленого цвета (Грум-Гржимайло, 1959)

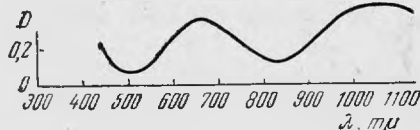


Рис. 58. Кривая поглощения Ni-хризотила зеленого цвета (Грум-Гржимайло, 1959)

3. Непунит $(Ni, Mg)_6 [Si_4O_{10}] (OH)_8$ желтовато-зеленого, светлого голубовато-зеленого и зеленовато-голубого цвета окрашен $Ni_{(6)}^{2+}$, но на появление желтоватой окраски влияет примесь Fe^{3+} . В непуните с Новой Черемшанки и Новой Айдырли (Урал) содержится до 44% NiO и до 1,3% Fe_2O_3 . Кривая поглощения представлена на рис. 59 (Грум-Гржимайло, 1959).

4. Ревдинскит $(Ni, Mg)_6 [Si_4O_{10}] (OH)_8$ окрашен $Ni_{(6)}^{2+}$. Ревдинскит из Халилова (Урал) содержит 32,45% NiO и 0,36% Fe_2O_3 (Грум-Гржимайло, 1945).

5. Никелевый галлуазит $(Al, Ni, Fe^{3+})_4 [Si_4O_{10}] (OH)_8 \cdot 4H_2O$ зеленовато-голубого цвета. Окраска вызвана в основном $Ni_{(6)}^{2+}$ но при этом отмечается также влияние Fe^{3+} . Галлуазит зеленоватого цвета из Новой Черемшанки (Урал) содержит 20,24% NiO и 2,5% Fe_2O_3 (Грум-Гржимайло, 1959).

6. Гарниерит $Ni_4 [Si_4O_{10}] (OH)_4 \cdot 4H_2O$ зеленого и светлого голубовато-зеленого цвета окрашен $Ni_{(6)}^{2+}$. Гарниерит с Урала содержит от 13,6 до 45,8% NiO и до 0,39% Fe_2O_3 . Железо на окраску гарниерита почти не влияет. При увеличении количества никеля в гарниерите положение максимума поглощения по спектру не меняется, что, по мнению С. В. Грум-Гржимайло (1959), объясняется одинаковыми размерами радиусов ионов $Ni_{(6)}^{2+}$ и изоморфно замещаемого им $Mg_{(6)}^{2+}$. Кривая поглощения приведена на рис. 60 (Грум-Гржимайло, 1945, 1959).

7. Нонтронит $(Al, Fe^{3+})_2 [Si_4O_{10}] (OH)_2 \cdot nH_2O$ светло-желто-зеленого цвета за счет $Ni_{(6)}^{2+}$ и Fe^{3+} . Нонтронит из Восточного Кимперса (Урал) светло-желтого цвета содержит 1,81% NiO и до 10% Fe_2O_3 (Грум-Гржимайло, 1959).

8. Минералы, отсутствующие на выставке:

а) Никелевый сепиолит $Mg_3 [Si_4O_{11}] (OH)_2 \cdot nH_2O$ окрашен $Ni_{(6)}^{2+}$, изоморфно замещающим Mg^{2+} . Никелевый сепиолит с Аккермановки (Урал) содержит 4,12% NiO (Грум-Гржимайло, 1945).

б) Непунит-хлорит желтовато-зеленого цвета из Батамши (Урал) содержит 10,7% NiO. Окраска обусловлена $Ni_{(6)}^{2+}$ с влиянием Fe^{3+} (Грум-Гржимайло, 1959).

в) Никелевый хлорит желтовато-зеленого цвета из Батамши (Урал) содержит 15,57% NiO и 5,97% Fe_2O_3 . Окраска также обусловлена $Ni_{(6)}^{2+}$ с влиянием Fe^{3+} (Грум-Гржимайло, 1959).

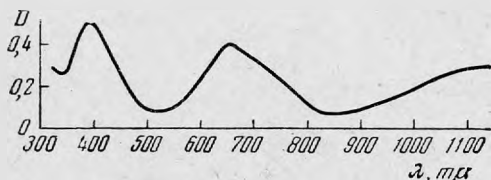


Рис. 59. Кривая поглощения непунита зелено-голубого цвета (Грум-Гржимайло, 1959)

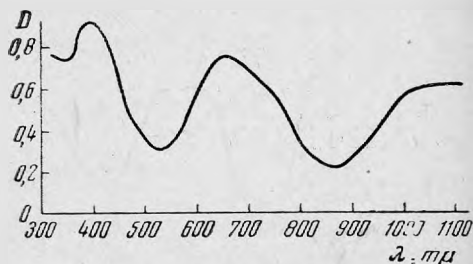


Рис. 60. Кривая поглощения гранита зеленого цвета (Грум-Гржимайло, 1959)

г) Никелевый керолит $Mg_6 [Si_4O_{10}] (OH)_8$ желтовато-зеленого цвета окрашен $Ni_{(6)}^{2+}$ с влиянием Fe^{3+} . Керолит желтовато-зеленого цвета с Батамши (Урал) содержит 15,23% NiO и 3,94% Fe_2O_3 (Грум-Гржимайло, 1959).

д) Тальковая глина — голубого и голубовато-зеленого цвета за счет примеси $Ni_{(6)}^{2+}$.

Минералы, окрашенные медью

В минералы медь, вызывающая яркую окраску, входит в двухвалентном состоянии, являясь главным образом основной компонентой структуры, и значительно реже присутствует в виде изоморфной примеси (Грум-Гржимайло, 1945; Грум-Гржимайло и др., 1952).

1. Диоптаз $Cu_6 [Si_6O_{18}] 6H_2O$ зеленого цвета (Грум-Гржимайло, 1945, 1958). Кривая поглощения приведена на рис. 61.

2. Медистый галлуазит $Al_4 [Si_4O_{10}] (OH)_8 \cdot 4H_2O$ голубовато-зеленого яблочно-зеленого и голубого цвета окрашен Cu^{2+} , которая, вероятно, замещает Al^{3+} в октаэдрических позициях. В медистом галлуазите из Центрального Казахстана содержится 14,68% CuO (Чухров, 1955).

3. Хризоколла $CuSiO_3 \cdot nH_2O$ зелено-голубого цвета (Грум-Гржимайло, 1945; Грум-Гржимайло и др., 1952).

4. Элит $Cu_5 [PO_4]_2 (OH)_2 \cdot H_2O$ зеленого цвета. Кривая поглощения не исследовалась. На выставку элит помещен потому, что он содержит до 70% CuO (Дэна и др., 1954), которая, по-видимому, и вызывает его окраску.

5. Бирюза $CuAl_6 [PO_4]_4 (OH)_8 4H_2O$, голубого и сине-зеленого цвета. Кривая поглощения не исследована. На выставку бирюза помещена из-за того, что она содержит до 9,78% CuO; однако некоторые разновидности содержат также до 5,32% FeO (бирюза из округа Колумбус, Невада) и до 4,37% Fe_2O_3 (гора Лос-Сериллос) (Дэна и др., 1954).

6. Лироконит $Cu_2Al [AsO_4] (OH)_4 4H_2O$ небесно-голубого цвета. Кривая поглощения не исследовалась, но содержание в минерале до 37% CuO дает основание предполагать, что окраска его вызвана Cu^{2+} (Дэна и др., 1954).

7. Брошантит $Cu_4 [SO_4] (OH)_6$ темно-зеленого и изумрудно-зеленого цвета (Грум-Гржимайло, 1945).

8. Линарит $PbCu [SO_4](OH)_2$ синего цвета. Кривая поглощения не исследована, однако содержание в минерале около 20% CuO дает основание предполагать, что окраска его вызвана Cu^{2+} (Дэна и др., 1953).

9. Цианотрихит $Cu_4Al_2[SO_4](OH)_2 \cdot 2H_2O$ голубого цвета. Кривая поглощения приведена на рис. 62 (Грум-Гржимайло, 1945).

10. Малахит $Cu_2[CO_3](OH)_2$ ярко-зеленого цвета. Кривая поглощения представлена на рис. 63 (Грум-Гржимайло, 1954; Грум-Гржимайло и др., 1952; Лазаренко, 1957).

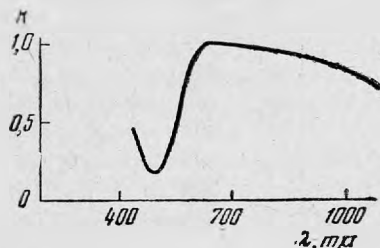


Рис. 61. Кривая поглощения диоптаза зеленого цвета (Грум-Гржимайло, 1958)

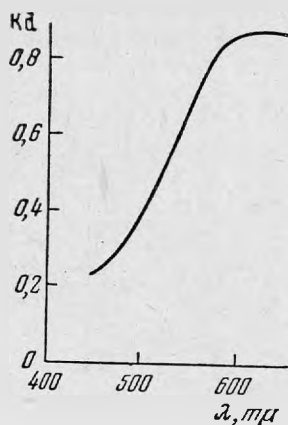


Рис. 62. Кривая поглощения цианотрихита голубого цвета (Грум-Гржимайло, 1945)

11. Азурит $Cu_3[CO_3]_2(OH)_2$ синего цвета. Кривая поглощения изображена на рис. 64 (Грум-Гржимайло, 1945; Грум-Гржимайло и др., 1952; Лазаренко, 1957).

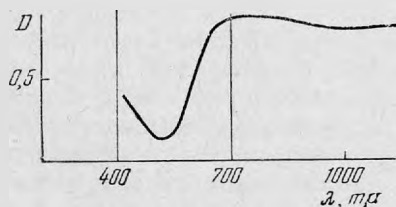


Рис. 63. Кривая поглощения малахита ярко-зеленого цвета (Грум-Гржимайло и др., 1952)



Рис. 64. Кривая поглощения азурита синего цвета (Грум-Гржимайло и др., 1952)

12. Аурихальцит $(Zn, Cu)_5[CO_3]_2(OH)_6$ светло-зеленоватого цвета. Кривая поглощения не исследована. Окраска минерала предположительно отнесена за счет Cu .

13. Минералом с изученной природой окраски, но отсутствующим на выставке, является планшеит $(Cu, Ca)_3[Si_3O_9] \cdot 1,5H_2O$ синего цвета (Грум-Гржимайло, 1945).

ЦВЕТА, ВЫЗВАННЫЕ ДЕФЕКТАМИ В СТРУКТУРЕ МИНЕРАЛОВ (ИДИОХРОМАТИЧЕСКАЯ ИЛИ СОБСТВЕННАЯ ОКРАСКА МИНЕРАЛОВ)

Основной характерной особенностью окраски минералов, связанной с дефектами в их кристаллической структуре, является ее неустойчивость: окраска выцветает при нагревании и вновь восстанавливается при облучении жесткими лучами. При этом окраска может быть такой же, как первоначальная, или несколько отличаться от нее, что зависит от време-

ни облучения, его характера и интенсивности. Многие минералы этой группы обладают термолюминесценцией.

Объяснение окраски минералов, вызванной дефектами в структуре, в настоящее время основывается на уровнях энергии в кристалле, вытекающих из квантовомеханического рассмотрения кристалла, или, иначе, на зонной теории строения кристалла (Стипов, 1960; Пшибрам, 1959).

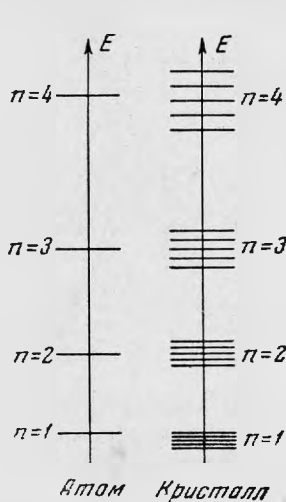


Рис. 65. Диаграмма расщепления энергетических уровней атома на зоны (Добрецов, 1960).

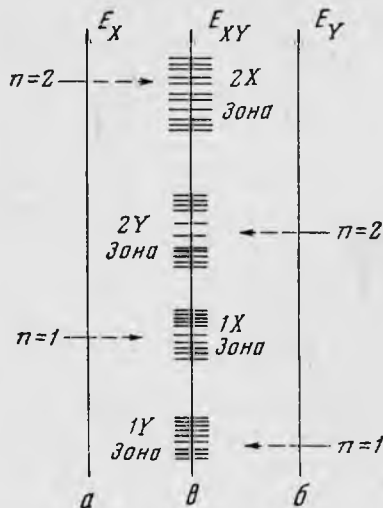


Рис. 66. Диаграмма энергетических уровней атомов X (а) и Y (б) и кристалла состава XY (б) (Добрецов, 1960)

Рассмотрим сначала уровни энергии в изолированном атоме или ионе (Добрецов, 1960). По модели, предложенной Розенфордом, атом состоит из положительно заряженного ядра, в котором сосредоточена почти вся масса атома и вращающихся вокруг него отрицательно заряженных электронов, число которых равно порядковому номеру элемента в периодической таблице элементов Д. И. Менделеева. Согласно Бору, электрон в атоме может двигаться не по произвольным, а только по вполне определенным орбитам, и энергия электрона на этих орбитах может принимать только вполне определенные дискретные значения. Орбиты, по которым движутся электроны, называются стационарными. Если электрон находится на стационарной орбите, то атом не излучает и не поглощает энергии. Излучение или поглощение энергии атомом в виде порций, квантов, происходит при переходе электрона с одного стационарного состояния на другое или с одного энергетического уровня на другой. Поглощению атомом энергии соответствует переход с низших на более высокие уровни, излучению — переход с вышележащих на нижележащие энергетические уровни.

При объединении атомов в кристалл происходит расщепление отдельных энергетических уровней атома, соответствующих различным значениям квантового числа n , и образование энергетических зон близко расположенных уровней, каждому из которых соответствует свое значение абсолютной величины квантового числа. Как энергетические уровни в атоме, так и энергетические зоны в кристалле, характеризующиеся разрешенными значениями энергии, разделены друг от друга запрещенными интервалами энергий. Изложенное изображено на рис. 65, где на оси энергии E горизонтальные линии отражают энергетические уровни. В кристалле состава XY (рис. 66, б) энергетические зоны возникли из энергетических

уровней атома X (рис. 66, a) и энергетических уровней атома Y (рис. 66, b), причем из состояния с квантовым числом $n = 1$ атомов Y возникает $1Y$ зона, из состояния атомов X с $n = 1$ возникает $1X$ зона и т. д.

Для выяснения характера распределения электронов по квантовым состояниям рассмотрим кристалл состава LiF . В атоме Li ($Z=3$) два электрона занимают одноквантовую орбиту наименьшей энергии $1S$ -состояния (при числе вакансий, равном 2) и один — двухквантовую орбиту с более высокой энергией $2S$ -состояния (при числе вакансий 2). В атоме F ($Z = 9$) по два электрона размещены на орбитах $1S$ - и $2S$ -состояний и пять электронов на двухквантовой орбите $2P$ -состояния (при числе вакансий 6). Как видно на рис. 67, все уровни F и Li расщепляются в кристалле LiF в соответствующие зоны. Зоны $1SF$, $2SF$ и $1SLi$, имеющие по два вакантных места, полностью заполнены электронами. Зона $2PF$, обладающая шестью вакантными местами, заполнена пятью электронами атома F из $2P$ -состояния и одним электроном атома Li из более высоко расположенной $2SLi$ -зоны, которая оказалась пустой. Таким образом, в кристаллах (диэлектриках) имеются лишь полностью заполненные электронами зоны и зоны совершенно пустые. Полностью заполненные зоны называются также валентными или основными зонами, а пустые зоны — зонами проводимости, так как только в этих зонах электрон при воздействии внешнего электрического поля может приобрести ускорение и перейти в другое энергетическое состояние, чего не может произойти в основной зоне из-за того, что в ней заняты все энергетические состояния. Эти зоны отделены друг от друга запрещенными интервалами энергий или запрещенными зонами (рис. 68).

Если энергетический интервал между наименьшим уровнем в зоне проводимости (дном зоны проводимости) и верхом основной зоны невелик, то тепловое движение узлов кристаллической решетки может перевести часть электронов из заполненной (основной) зоны в зону проводимости; при этом в основной зоне образуются не занятые электронами вакантные места («дырки»). То же самое может быть вызвано облучением.

Поглощение света кристаллом-диэлектриком объясняется переходом электронов из основной зоны в зону проводимости; при этом энергия перехода соответствует энергии ультрафиолетовых квантов и идеальный кристалл-диэлектрик не способен поглощать свет в видимой области.

Совершенная пространственная периодичность строения кристаллической решетки имеет место лишь у идеальных кристаллов. Во всякой реальной кристаллической решетке есть нарушения этой периодичности, называемые дефектами.

Дефекты возникают в кристалле как в процессе его роста, так и после его образования при воздействии внешней среды. Бомбардировка кристалла быстрыми частицами — протонами, нейтронами, α -частицами, ионами тяжелых атомов или квантами излучения большой энергии также вы-

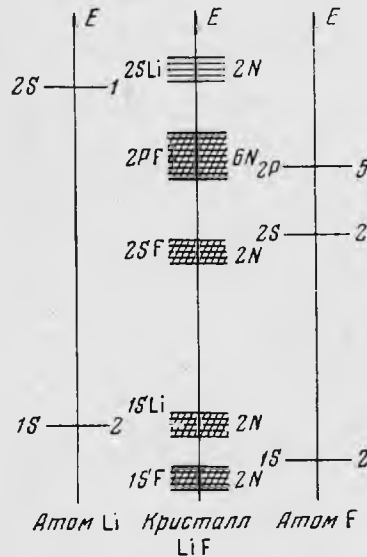


Рис. 67. Диаграмма энергетических уровней и распределения элементов в атомах Li и F и кристалле LiF (Добрецов, 1960)

зывает дефекты в виде смещения атомов решетки, возбуждения и ионизации их.

К дефектам в кристаллах относятся: избыток электронов; недостаток электронов, т. е. не занятые электронами уровни или дырки; не занятые атомами или ионами узлы решетки; неправильное расположение атомов; избыток или недостаток атомов одного их элементов; присутствие в решетке посторонних атомов (примеси). Вакантные узлы решетки (дефекты, по Шотки; рис. 69, а) встречаются в кристаллах элементов и стехиометрических соединений. В последнем случае при сохранении электронейтральности должны иметься вакансии как катионов, так и анионов. Смещение атома

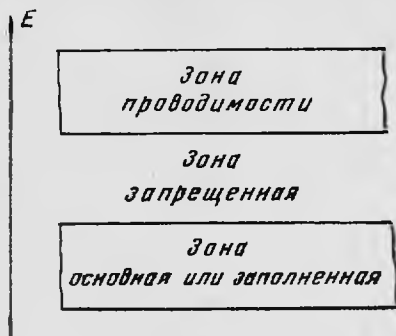


Рис. 68. Распределение зон в кристалле-диэлектрике [(Стишов, 1960)]

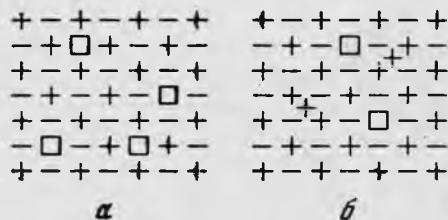


Рис. 69. Дефекты в кристаллах
а — по Шотки; б — по Френкелю (Шефталъ, 1960)

из узла в междоузлие (дефекты, по Френкелю; рис. 69, б) влечет за собой образование вакантного места в кристаллической решетке. Дефекты с избыточным положительным зарядом называются электроположительными, а с избыточным отрицательным зарядом — электроотрицательным. Дефекты, присутствующие в реальных кристаллах, влияют на энергетические состояния электронов. Уровни энергии электронов в кристаллах с дефектами, т. е. с локальными нарушениями пространственно периодичности кристаллического строения, лежат в области запрещенных для идеального кристалла значений энергии, образуя локальные уровни.

Возбужденные электроны в кристаллах, имеющих дефекты, могут из основной зоны попадать в зону проводимости, а затем падать на локальные уровни и захватываться дефектами. Центры захвата электронов и «дырок» обладают поглощением, смещенным в длинноволновую часть спектра по сравнению с собственным поглощением кристалла, и называются центрами окрашивания. Существует несколько видов центров окрашивания: 1) F -центр, адсорбирующий свет в видимой области спектра, представляет собой электрон e , захваченный вакантным анионным узлом (\square^-); 2) V -центр, адсорбирующий свет в ультрафиолетовой области, является положительной разновидностью F -центра и представляет собой электронную «дырку», захваченную вакантным катионным узлом (\square^+); на цвет кристалла V -центр влияния не имеет; 3) F' -центр — это электрон e , захваченный F -центром; 4) Z -центр качественно аналогичен F -центру, но возникает вследствие вхождения в решетку чуждых ионов с аномальным зарядом (Шефталъ, 1960).

При установлении окраски минералов, связанной с дефектами их структуры, исследуются (Стишов, 1960), во-первых, спектры поглощения или отражения до и после обесцвечивания, что позволяет в том случае, если окраска обусловлена Z -центрами, установить примесный элемент,

вызывающий образование «дефектного» центра окраски. Во-вторых, — термолюминесценция, которая должна проявляться в тех же температурных интервалах, что и обесцвечивание, если окраска связана в центрами захвата. Исследование термолюминесценции необходимо потому, что выцветание окраски минерала при нагревании и восстановление ее при облучении может также наблюдаться и при химических превращениях. Однако в области высоких температур происходит тушение термолюминесценции; тогда возможно применение метода термоэмиссии, основанного на регистрации счетчиками электронов, выходящих в зону проводимости при термическом разрушении «дефектных центров окраски». В третьих, исследуется фотопроводимость.

Минералы, окраска которых связана с дефектами их структуры

1. Кварц дымчатый и морион SiO_2 (Андреев, 1935; Веденева, 1940; Ченцова, Веденева, 1948, 1952; Ченцова, 1955, 1956; Веденева, Рудницкая, 1952; Cohen, 1956₁; Батрак, 1958_{1,2}; Шшибрам, 1959; Леммлейн, 1951)¹. Дымчатая окраска кварца при нагревании постепенно пропадает, и чем выше температура, тем скорее происходит выцветание. По данным Л. Г. Ченцовой (1955), дымчатая окраска исчезает в интервале от 250 до 400° С. Обесцвечивание кварца сопровождается термолюминесценцией. Обесцвеченный кварц можно вновь окрасить облучением рентгеном, лучами радия.

Наиболее чистая дымчатая окраска (Леммлейн, 1951) обнаружена в кристаллах кварца из жил альпийского типа. Большинство же дымчатых кварцев из пегматитов и иногда рудных жил имеет подмесь желтого цвета, который выцветает при более высоких температурах (выше 575° С).

При смешении дымчатой окраски с желтой возникают переходы от дымчато-желтых к желто-дымчатым, желтым, золотистым, цитриновым и зеленовато-желтым. Так как при нагревании желтая окраска оказывается более устойчивой, то образуются так называемые «жареные», «запеченные» золотистые «топазы».

Л. Г. Ченцова и Н. Е. Веденева (1952) при исследовании природы окраски дымчатого кварца пришли к заключению, что центры дымчатой окраски создаются в результате выбивания электронов из решетки кварца и закрепления их на уровнях прилипания различной глубины, образующихся за счет примесей. Цохен (Cohen, 1956) установил зависимость интенсивности дымчатой окраски кварца от содержания алюминия. Е. Н. Батрак (1958) дала модельное представление о строении центров окраски и люминесценции в дымчатом кварце. Она отмечает, что замещение иона Si ионом Al в кремне-кислородном тетраэдре должно вызвать возникновение активаторных уровней (рис. 70, уровень *a*), размещенных выше основной зоны. Возникающий вследствие замещения иона Si ионом Al дефект заряда компенсируется ионами щелочных металлов (Li и Na), которые участвуют в образовании центров захвата электронов (уровень *b*). При облучении рентгеновскими лучами электроны могут совершать переходы как из основной зоны в зону проводимости (переход 1, связанный с собственным поглощением кристалла), так и с активаторных уровней в зону проводимости (переход 2, связанный с появлением активаторной полосы поглощения).

Полоса собственного поглощения кварца располагается вблизи 150 *mμ*. Максимум активаторной полосы поглощения находится около 200 *mμ*.

¹ Подробный анализ причин окраски кварца произвел К. Ф. Худоба. Минер. сб. Львовск. геол. об-ва, № 16, 1962.

Электрон, попавший в зону проводимости, может некоторое время оставаться в ней и двигаться в любом направлении, но затем он локализуется на одном из уровней *б* (переход 3). Если уровни локализации достаточно глубоки, то электрон может выйти из ловушки только при сообщении ему дополнительной энергии, например, тепловой. Электрон, находясь внутри ловушки, может перейти при поглощении света в возбужденное состояние (переход 4), что проявляется в образовании полос поглощения в видимой части спектра. О существовании перехода 4 свидетельствует тот факт, что освобождение электронов из ловушек при нагревании возбужденного кристалла сопровождается его выцветанием. Нагревание кристалла способствует

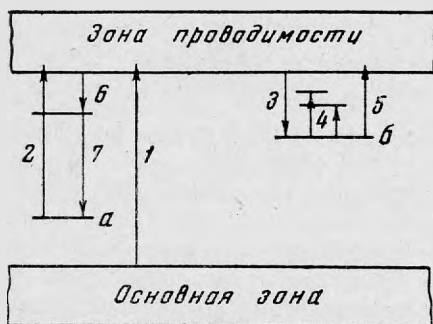


Рис. 70. Диаграмма центров окраски и свечения в дымчатом кварце (Батрак, 1958).

получению дополнительной энергии электронами, находящимися в центрах захвата, благодаря которой они сначала переходят в зону проводимости (переход 5), а затем рекомбинируют с ионизированным центром свечения или с «дыркой» в основной зоне. При рекомбинации электрон переходит сначала без излучения на возбужденный уровень центра свечения (переход 6), а затем с излучением (люминесценцией) — на основной уровень (переход 7).

В дефектной природе окраски дымчатого кварца ионы Li и Na, компенсируя дефекты заряда, возникающие

при замещении Si на Al, непосредственно участвуют в образовании красящих центров, возникающих под действием ионизирующей радиации (Батрак, 1958).

2. Аметист SiO_2 (Андреев, 1935; Веденева, 1940₂; Леммлейн, 1951; Мартынова, 1955; Cohen, 1956₂; Lietz, Münchenberg, 1957, 1958). Аметистовая окраска кварца бывает пурпурно-фиолетовой и розово-фиолетовой иногда с желтым оттенком.

По своему поведению при нагревании (Леммлейн, 1951) аметисты из пегматитовых и альпийских жил (без подмеси цитриновых тонов — уральский тип) и аметисты из жезд основных пород (чаще с примесью цитриновой окраски — бразильский тип) отличаются друг от друга.

При 200—300° С окраска аметиста ослабевает, не изменяясь в цвете, после охлаждения она восстанавливается, но в несколько ослабленной степени. При нагревании до 350—400° С происходит полное обесцвечивание; охлаждаясь, бразильские аметисты при 220° С внезапно желтеют. Образцы, обесцвеченные нагревом до 400° С, восстанавливают свою фиолетовую окраску при облучении рентгеном или γ -лучами. При нагреве до 450—500° С аметисты розовеют или желтеют; после охлаждения окраска усиливается. Нагревание выше 545—570° С вызывает у бразильских аметистов опалесценцию, а уральские остаются прозрачными. Облучение опалесцирующих аметистов не восстанавливает ни фиолетовой, ни желтой окраски.

Солнечные и ультрафиолетовые лучи обесцвечивают аметисты, но окраска восстанавливается при облучении рентгеном и γ -лучами. Обесцвечивание аметистов сопровождается термолуминесценцией.

Причина окраски аметиста до сих пор точно не установлена. Цохен (Cohen, 1956₂) считает, что все (или большая часть) красящие центры аметиста связаны с наличием примесей одного или нескольких атомов, природа которых не установлена. Примесные атомы замещают атомы Si и имеют более низкую валентность, но при этом нейтральность решетки сохраняет-

ся или за счет вхождения положительных атомов в междоузловые позиции решетки или путем вакансий за счет кислорода. Облучение аметиста ведет к тому, что вакантное место кислорода занимает электрон и образуются *F*-центры.

3. Топаз $\text{Al}_2[\text{SiO}_4]\text{F}_2$ (Андреев, 1935; Леммлейн и др., 1951; Lietz, 1954; Грум-Гржимайло, 1953з; Грум-Гржимайло, Певнева 1956, Lietz, Klug,

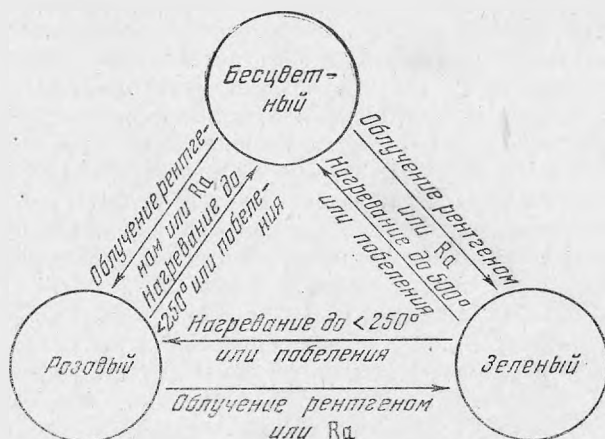


Рис. 71. Изменение окраски сподумена при нагревании и облучении рентгеном или Ra (Claffy, 1953)

1956; Пшибрам, 1959). Топазы желтого (р. Каменка, Урал) и розово-коричневого (Волянь, Украина) цвета при нагревании обесцвечиваются. Желтая окраска совершенно исчезает при нагревании до 750°C в течение одного часа, а розовая — до 400°C . После облучения рентгеновскими лучами окраска восстанавливается: розовая почти тождественна исходной, а желтая становится темно-желто-оранжевой. Некоторые окрашенные топазы обесцвечиваются под действием солнечного света. Топаз обладает термолюминесценцией.

Природа окраски топазов по Лиетцу (Lietz, 1954) аналогична природе окраски кварца, циркона и кунцита.

4. Кунцит $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ (Claffy, 1953; Пшибрам, 1959; Стишов, 1960) розового цвета полностью обесцвечивается при нагревании. Кунцит из Пала (Калифорния) обесцвечивается при нагревании до 500°C , но при облучении лучами радия окрашивается в зеленый цвет, который при последующем нагревании до 200°C или при облучении солнечным светом снова становится розовым. Кунцит из Мадагаскара при облучении лучами радия окрашивается в коричневый цвет, который на солнечном свету или при нагревании примерно до 80°C переходит в зеленый, а при нагревании до 250°C — в розовый. Кунцит обладает термолюминесценцией. Клаффи приводит схему изменения окраски сподуменов (рис. 71), не содержащих хрома, под действием облучения рентгеном или γ -лучами, а также при нагревании до побеления, и делает вывод, что окраска кунцита обусловлена примесью Mn.

Как полагает С. М. Стишов, окраска кунцита имеет дефектную природу; возможно, она обуславливается центрами захвата, образующимися при замещении Li двухвалентным Mn.

5. Амазонит $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ (Стишов, 1960; Жиров, и др., 1959; Пшибрам, 1959; Oftedal, 1957; Елисеев, 1949; Исаков, 1960) голубого, голубовато-зеленого и изумрудно-зеленого цвета обесцвечивается при нагревании. Полное обесцвечивание, по данным Э. Н. Елисеева, происходит до 500°C .

По Офтедалю (Ofstedal, 1957), окраска амазонита устойчива до 270°C ; с повышением температуры степень обесцвечивания зависит от длительности нагревания, при 500°C амазонит обесцвечивается почти мгновенно. Окраска восстанавливается облучением рентгеновскими и радиоактивными лучами. Э. Н. Елисеев предполагает, что природная окраска амазонита вызывается облучением изнутри адсорбированными атомами; зеленая окраска обуславливается Fe^{2+} , которое при нагревании переходит в Fe^{3+} , а при облучении обратно в Fe^{2+} . Офтедал высказал предположение, что центры окраски в амазоните могут быть образованы ионами F, замещающими в кристалле поны O, что создает неустойчивое распределение зарядов. К. К. Жировым и др. подмечено повышенное содержание свинца в интенсивно окрашенных амазонитах, на основании чего они считают, что происходит метасоматическое замещение в минерале калия свинцом $\text{Rb}^{2+} \rightarrow 2\text{K}$, сопровождающееся образованием пустых катионных узлов, благоприятных для возникновения «дефектных» центров окраски. М. Г. Исаков пришел к выводу, что интенсивность окраски амазонита находится в прямой зависимости от содержащегося в нем Rb.

6. Циркон $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$ (Пшибрам, 1959; Чесноков, 1959з) коричневого и красного (гиацинт) цвета обесцвечивается при нагревании. При облучении радием и ультрафиолетовыми лучами цвет восстанавливается. Обесцвечивание происходит при нагревании до 300°C , но может также иметь место при облучении светом. Однако в последнем случае окраска циркона становится свинцово-серой (исчезающей при 300°C), переходящей в темноте в первоначальный красный цвет с коричневым оттенком. Циркон обладает термолюминесценцией. Лиетц (Lietz, 1937) полагает, что окрашивание циркона обусловлено F-центрами и возбужденными центрами.

7. Содалит $\text{Na}_8[\text{AlSi}_4\text{O}_{16}]\text{Cl}_2$ (Воробьева, 1946; Medved, 1954; Пшибрам, 1959) синего цвета обесцвечивается при нагревании до $300\text{--}400^{\circ}\text{C}$ и восстанавливает свою окраску при облучении рентгеном и лучами радия. Термолюминесценция слабая.

8. Апатит $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ (Пшибрам, 1959; Винокуров, Зарипов, 1961) синего цвета при нагревании до 500°C обесцвечивается. Облучение катодными, β - и γ -лучами восстанавливает первоначальный цвет. В. М. Винокуров и М. М. Зарипов на основании анализа спектра электронного парамагнитного резонанса пришли к выводу, что синий цвет апатита со Слюдянки (Сибирь) обусловлен центрами окраски типа F, характеризующимися локализацией электронов в вакансиях галогенидов. Они полагают, что причина возникновения F-центров в апатитах кроется в естественном радиоактивном распаде электронов, входящих в состав вмещающих апатиты пород и сопутствующих минералов. Апатит фиолетового цвета из Шлаггенвальда (Пшибрам, 1959) обесцвечивается при нагревании; окраска восстанавливается при облучении лучами радия, становясь в одних участках фиолетовой, а в других — зеленой. Апатит обладает сильной термолюминесценцией.

9. Кальцит CaSO_3 . Фиолетовый цвет кальцита из Джоуплина (США), по данным К. Пшибрама (1959), обусловлен облучением, при этом искажение кристаллической решетки вызвано примесями. Желтый цвет кальцита из Нидеррабенштейна (Саксония) и Джоуплина (США), по мнению К. Пшибрама (1959), имеет все признаки окраски, возникшей в результате облучения: при умеренном нагревании она исчезает и появляется термолюминесценция, а при облучении лучами радия вновь восстанавливается. Г. Ф. Комовский и Я. П. Снопко (1956) установили, что желтая окраска исландского шпата Тунгусских месторождений (Сибирь) исчезает при нагревании в пределах $60\text{--}350^{\circ}\text{C}$; при этом появляется термо-

люминесценция. Желтая окраска пропадает также при облучении ультрафиолетовыми лучами; под действием жесткого облучения окраска восстанавливается. Причиной окраски являются ионы трехвалентного железа, образующие примесные центры захвата. Однако А. В. Скропышев (1960) и М. Е. Раменская (1960) пришли к заключению, что желтая окраска исландского шпата Тунгусских месторождений вызвана присутствием битума (см. стр. 70).

10. Ангидрит $\text{Ca}[\text{SO}_4]$ (Пшибрам, 1959) фиолетового цвета обесцвечивается при нагревании и восстанавливает окраску при облучении радием. Обладает термолюминесценцией.

11. Целестин $\text{Sr}[\text{SO}_4]$ (Пшибрам, 1959; Лазаренко, Сливко, 1958) синего цвета легко обесцвечивается при нагревании и на солнечном свете; окраска восстанавливается при облучении радием. Термолюминесценция слабая.

12. Барит $\text{Ba}[\text{SO}_4]$ (Пшибрам, 1959) синего цвета возникает в природе за счет радиоактивного воздействия. Он сам очень часто сильно радиоактивен. Термолюминесценция слабая.

13. Галит NaCl (Пшибрам, 1959; Винокуров, 1958; Чухров 1955; Стишов, 1959, 1960; Howard, Kerr, 1960) синего цвета обесцвечивается при нагревании. Температура обесцвечивания зависит от скорости и длительности нагревания. Темно-синие образцы требуют для полного обесцвечивания 4 часа при $200-280^\circ\text{C}$. В природном синем галите наблюдается термолюминесценция, которая исчезает одновременно с окраской. Экспериментально голубая окраска получена при нагревании галита в парах металлического натрия, чем доказано, что окраска связана с коллоидно-распыленным металлическим натрием. Кроме того, экспериментально голубая окраска галита получена при облучении γ -лучами K^{40} сильвина, в условиях деформации кристаллической решетки при повышенном давлении.

При исследовании природной синей соли (Пшибрам, 1959) установлено, что окраска ее может быть обусловлена: 1) амикроскопическими центрами (невидимыми под ультрамикроскопом), примером служит фиолетовая соль из шахты Гримберг; 2) коллоидными частицами, что наблюдается в синей соли из Хальштатта, и 3) совместным действием амикроскопических центров и коллоидных частиц, например, сине-фиолетовая соль из шахты Гримберг и Величка и синяя соль из Стасфурта.

В природной обстановке восстановление Na^0 в галите, вероятно, идет за счет изотопов калия (K^{40}). Однако природная коллоидно окрашенная каменная соль после обесцвечивания ее путем нагревания при новом облучении не обнаруживает тенденции к образованию коллоидов. По всей вероятности, большая длительность процессов в природе является необходимой предпосылкой для образования коллоидных частиц. Пшибрам полагает, что в начале в галите образуются F -центры, которые диффундируют к сильно искаженным местам кристаллической решетки, где превращаются через другие промежуточные центры, путем соединения их вместе, в коллоиды.

Синий цвет галита Соликамского месторождения, по данным В. М. Винокурова (1958), объясняется искажением кристаллической решетки, которое возникает при восстановлении ионов натрия до атомарного состояния, а интенсивность синей окраски зависит от количества «центров окрашивания», присутствующих в решетке NaCl .

14. Флюорит CaF_2 (Пшибрам, 1959; Чухров, 1955; Феофилов, 1956; Стишов, 1960) бывает окрашен в голубой, зеленый, фиолетовый, розовый и другие цвета. Окраска флюорита термически неустойчива и термическое обесцвечивание сопровождается термолюминесценцией. Некоторые обес-

двеченные флюориты окрашиваются при хранении в темноте. Бесцветные флюориты под действием лучей радия окрашиваются в синий, зеленый и розовый цвета. Окраска флюорита имеет сложную природу, и Пшибрам (1959) главную роль в окрашивании уделяет ионам двухвалентных элементов из группы редких земель, особенно Eu^{2+} , Sm^{2+} и Yb^{2+} ; кроме того, имеют значение коллоидные частицы, возможно, сложенные кальцием, и, наконец, дефектные центры окрашивания — F -центры.

По данным П. П. Феофилова (1956), зеленая окраска флюорита обусловлена Sm^{2+} . Им выращен флюорит из расплава с добавкой фторида самария в сильно восстановительной среде, причем цвет его оказался интенсивно зеленый. Кристаллы, выращенные с Sm^{3+} , не были окрашены, но под действием интенсивного γ -облучения они окрасились в зеленый цвет. Спектры люминесценции искусственного зеленого флюорита и природного зеленого флюорита тождественны, поэтому П. П. Феофилов зеленую окраску природного флюорита также относит за счет Sm^{2+} .

Голубая и фиолетовая окраски флюорита, по мнению Пшибрама, вызываются коллоидными частицами Са.

Разнообразие окрасок флюорита, по предположению С. М. Стишова (1960), связано с центрами захвата, образованными редкими землями, но находящимися в различных энергетических состояниях.

15. Виллиомит NaF (Пшибрам, 1959; Семенов, 1959) красного цвета обесцвечивается при нагревании до $250\text{--}300^\circ\text{C}$ и вновь окрашивается при облучении катодными и мягкими рентгеновскими лучами в ярко розовый цвет. Обладает ли минерал термолюминесценцией — неизвестно.

16. Минералы с «дефектной» окраской, отсутствующие на выставке:

а) Гакманит $\text{Na}_8[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_4]_6(\text{Cl}, \text{S})_2$ (Бонштедт, 1939; Воробьева, 1946; Medved, 1954, Пшибрам, 1959) ярко-малинового, малиново-розового, красно-фиолетового цвета в свежем изломе быстро обесцвечивается на солнечном свете, становясь белым, сероватым или желтоватым. В темноте первоначальная окраска снова восстанавливается. Она восстанавливается также при действии ультрафиолетовых лучей и лучей радия. Как отмечает Э. М. Бонштедт, чем ярче был окрашен минерал первоначально, тем быстрее восстанавливается в нем окраска. По данным Медвед, гакманит, обесцвеченный нагреванием до 250°C теряет способность окрашиваться в розовый цвет ультрафиолетовыми лучами, но при облучении рентгеновскими лучами становится голубым и теряет окраску лишь при 600°C , которая вновь восстанавливается под действием рентгеновских лучей. Исследования О. А. Воробьевой (1946) показали, что у гакманита при термическом воздействии возникает термоокраска, которая до температуры $900\text{--}950^\circ\text{C}$ представлена богатой гаммой зеленых цветов, а при более высокой температуре — синим цветом; зеленая и синяя термоокраски устойчивы при воздействии солнечных, ультрафиолетовых и катодных лучей.

б) Тенардит Na_2SO_4 (Пшибрам, 1959) синеваато-серого цвета обесцвечивается при нагревании и восстанавливает синюю окраску при облучении родоном. Обладает термолюминесценцией.

Окрашенные ореолы

Окрашенные ореолы (Пшибрам, 1959) или радиоактивные ореолы, наблюдаемые в окрашенных минералах, отличаются по окраске от окружающего их цвета и обладают сферической формой. В ядре ореола имеется небольшое включение радиоактивного минерала, которое, испуская α -лучи, изменяет основной минерал внутри сферы, радиус которой приблизительно равен пробегу α -лучей в рассматриваемом веществе. Окрас-

ка ореолов связана с окраской, которую получает данное вещество под действием радиоактивного излучения, главным образом за счет перезарядки присутствующих в минерале ионов-хромофоров.

1. Ореол темно-бурого цвета вокруг включения ортита в светло-буроватом полевоом шпате.

2. Ореолы коричневого цвета в почти бесцветном мусковите.

3. Ореолы темно-фиолетового цвета в бледно-фиолетовом флюорите.

ЦВЕТА МИНЕРАЛОВ, ВЫЗВАННЫЕ ПРИСУТСТВИЕМ ПОСТОРОННИХ ВЕЩЕСТВ (АЛЛОХРОМАТИЧЕСКАЯ ОКРАСКА, ЧУЖДАЯ САМИМ МИНЕРАЛАМ)

Включенное постороннее вещество в минерале, создающее ту или иную окраску, может быть органическим и неорганическим, а также твердым, жидким и газообразным. Часто бывает достаточно совершенно ничтожного количества включенного вещества, чтобы вызвать интенсивное окрашивание бесцветных минералов. Это объясняется тем, что окраска зависит не только от количества, но и от степени дисперсности вещества (Чухров, 1955; Бетехтин, 1950).

1. Яшма коричневого цвета окрашена окислами железа, которые образуются одновременно с коагуляцией золой кремнезема.

2. Опал $\text{SiO}_2 + \text{aq}$, медистый, светло-голубовато-зеленого цвета, окрашен окислами меди.

3. Опал огненный, гиацитново-красного цвета, окрашен тонкой примесью коллоидной водной окиси железа (Чухров, 1955).

4. Опал розовый; причина окраски не установлена.

5. Хризопраз-халцедон SiO_2 яблочно-зеленого цвета окрашен окислами никеля.

6. Карнеол-халцедон темно-бурого цвета окрашен окисью железа; вид кривой поглощения отвечает Fe^{3+} (Меланхолин, 1946).

7. Агат моховой, зеленого и бурого цвета за счет дендритовидных выделений; бурые выделения принадлежат окислам железа (Чухров, 1955).

8. Агат черного цвета из отложений рек Зеи, Селемджи, Амура окрашен за счет окислов железа и марганца (Финько, 1958).

9. Сапфирин-халцедон голубовато-серого цвета; причина окраски неясна.

10. Плазма-халцедон луково-зеленого цвета за счет примеси селадонита (Dana, 1914).

11. Кварц SiO_2 молочно-белого цвета вследствие большого количества микроскопических включений жидкостей и газов как первичного, так и вторичного характера (Леммлейн, 1946).

12. Кварц сургучно-красного цвета за счет включений окислов железа. Кварц с Мангышлака — с зональным распределением красной, буровато-желтой и черной окраски. Цвет обусловлен гидрогоматитом, присутствующим в виде мельчайших шариков, создающим красный цвет, и гётитом, образующим лучистые агрегаты и иголки, окрашивающие кварц в желтый цвет, а также лучистые и сноповидные сростки, создающие черную окраску (Лебедев, 1953; зонально окрашенный кварц на выставке отсутствует). Кварц розового цвета неизвестного месторождения описан Холденом (Holden, 1923), который установил, что окраска вызвана включениями гематита; химический анализ показал содержание в кварце 0,043% Fe_2O_3 , тогда как в обычном розовом кварце, не содержащем гематита, количество Fe_2O_3 не превышает 0,01%.

Розовая окраска кварца может быть также обусловлена большим количеством включений джумортьерита, что характерно для кварца из района Рочестера, штат Невада (Holden, 1924). Кроме того, Холден (Holden,

1923) исследовал кварц из Диринга (Австралия), имеющий розовый цвет с голубоватым или голубовато-серым оттенком, окраска которого вызвана обильным количеством включений рутила; содержание TiO_2 в кварце — 0,029% (на выставке отсутствует).

13. Кварц зеленого цвета обусловлен включениями амфибол-асбеста. Зеленая окраска создается также включениями актинолита — празем (на выставке отсутствует) и включениями фуксита.

14. Кварц синий с Урала окрашен включениями иголок турмалина (Горнетова, 1949). В литературе описаны также голубой кварц из гранитов Hindenburgsteins (Восточная Пруссия), окраска которого обусловливается включениями тончайших волосовидных (0,5—0,2 μ) иголок рутила (Postelman, 1937); голубой кварц из чарнокитов, гнейсов и других пород Индии, окрашенный частицами (0,2—0,05 μ) коллоидно-диспергированных соединений титана, среди которых распознаваемые включения представлены рутилом (Jayaaman, 1939); кварц от бледно-голубых до ярко выраженных синих цветов с горы Неройки (Приполярный Урал), содержащий микроскопические чешуйки хлорита, который, вероятно, и влияет на его цвет (Шафрановский, 1937).

15. Авантюрин-кварц — золотисто-коричневого цвета за счет включений слюды. Окраска авантюрина может быть вызвана также включениями железной слюдки (Fe_2O_3 ; на выставке отсутствует).

16. Калиевый шпат (микроклин и ортоклаз) $K[AlSi_3O_8]$ желтого, желто-розового и красного цвета окрашен за счет мельчайших включений гематита (Fe^{3+}) (Меланхолин, 1948; Елисеев, 1949).

17. Хиастолит $Al_2 [SiO_4]O$; темно-серый, почти черный крест в светло-окрашенном минерале обусловлен тончайшими включениями лейкоксена, хлорита, окислов железа и, вероятно, окислов марганца (Shaub, 1953).

18. Кианит $Al_2 [SiO_4]O$ с Кольского полуострова — темно-серого, почти черного цвета за счет тонко распыленного графита, размер шариков которого колеблется в пределах 0,4—0,2 μ ; количество углерода — около 3,4% (Гинзбург, Горшков, 1961).

19. Топаз $Al_2 [SiO_4]F_2$ — молочно белого цвета за счет большого количества микроскопических включений жидкостей и газов.

20. Монацит $Ce [PO_4]$ — красно-бурого, темного и светло-бурого цвета благодаря включениям лимонита (Кравченко, 1960).

21. Полигалит $K_2Ca_2Mg [SO_4]_4 \cdot 2H_2O$ — красного цвета за счет включений железной слюдки и гидрогетита. Кривые поглощения отвечают $Fe_{(6)}^{3+}$. В красном полигалите из Калуша (Прикарпатье) содержится до 0,35% Fe_2O_3 (Коробцова, 1953).

22. Барит коричнево-красного цвета из Ферганы содержит гематит в эпитактическом прорастании (Франк-Каменецкий, 1961).

23. Кальцит $CaCO_3$ — молочно-белого цвета вследствие большого количества микроскопических включений жидкостей и газов; серый цвет не исследован.

24. Кальцит с Мангышлака — буровато-красного цвета за счет мельчайших включений вишнево-красных шариков гидрогематита (Лебедев, 1953).

25. Кальцит из Кафанского месторождения черного цвета — который обусловлен примесью марганца, содержащегося в количестве 1,64—1,85% MnO (Малхасян, 1958).

26. Исландский шпат желтого цвета разной интенсивности — до красновато-желтого — с месторождений Сибирской платформы (Нижняя и Подкаменная Тунгуска) исследовался А. В. Скропышевым (1960), который установил, что окраска обусловлена наличием битумов, причем раз-

личный характер битумов вызывает разную окраску. Желтый исландский шпат при нагревании от 200 до 400°С обесцвечивается; при облучении обесцвеченных кристаллов рентгеновскими лучами окраска не восстанавливается. Исландский шпат интенсивно желтого и красновато-желтого цвета при нагревании до 200°С приобретает слегка буроватый оттенок, при 300°С становится бурым, а при 600—700°С — черным за счет обугливания органических примесей; при этом установлено содержание 0,0034% водорода и 0,028% углерода. Общее содержание органического вещества в желтом исландском шпате составляет 0,0041%, а в коричневом кальците — 0,0685%. Органическое вещество в минерале распределено в состоянии, близком к молекулярно-дисперсному, и по окрашивающей способности, вероятно, близко к тому, что наблюдается в

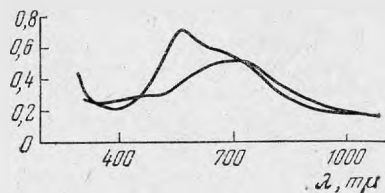


Рис. 72. Кривые поглощения сапфира синего цвета (Грум-Гржимайло, 1958).

растворах. При исследовании бледно-розовой, лимонной, оранжево-желтой и чайно-желтой окраски исландского шпата разной интенсивности с месторождений Сибирской платформы М. Е. Раменская (1960) пришла к выводу, что эта окраска вызвана присутствием битумов, близких к битумам угля и почв; наибольшее содержание битумов отвечает 0,015%. Ионы марганца, содержащиеся от 0,1% в оранжево-желтом исландском шпате до 1% в бледно-розовом, вряд ли являются причиной окраски, хотя, возможно, принимают участие в создании оттенков. Обесцвечивание исландского шпата, по мнению М. Е. Раменской, связано с переходом битумов в новую бесцветную форму, а побурение — с полимеризацией битумов.

27. Галит NaCl — светло-буровато-розового цвета благодаря оксидам железа.

28. Сильвин KCl — красного цвета за счет окисного железа. Кривые поглощения отвечают Fe^{3+} (Грум-Гржимайло, 1945; Меланхолин, 1946).

29. Карналлит $\text{MgKCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — красного цвета. На окраску влияет как механическая примесь железного блеска и гидрогетита, так и железо, входящее в решетку минерала. Кривая поглощения отвечает $\text{Fe}_{(6)}^{3+}$. В красном карналлите из Калуша (Прикарпатье) содержится 0,0048% Fe_2O_3 и 0,0118% FeO (Меланхолин, 1940; Коробцова, 1954). На выставке минерала нет.

30. Алмаз С — зеленого цвета. Окраска имеет характер «пятен пигментации» и обусловлена закисным железом. Кривая поглощения типична для Fe^{2+} (Гневушев, Кравцов, 1960).

31. Сера S — черного цвета за счет включений битумного вещества. Несколько условно в эту группу помещены:

1. Сапфир Al_2O_3 — синего цвета. Окраска вызывается ультрамикроскопическими включениями кристалликов ильменита, имеющего ту же структуру, что и корунд (в ильмените октаэдры заселены ионами Ti и Fe). Кривая поглощения приведена на рис. 72 (Меланхолин, 1946; Грум-Гржимайло, 1958). При исследовании электронного спектра парамагнитного резонанса в сапфире установлены ионы Fe^{3+} (Винокуров и др., 1959).

2. Лазурит $(\text{Na}, \text{Ca})_8 [\text{AlSiO}_4]_6 (\text{SO}_4, \text{S}, \text{Cl})_2$ — ярко-синего цвета. Окраска обусловлена присутствием дополнительных анионов $[\text{SO}_4]^{2-}$ внутри пустых промежутков решетки. Эта окраска прочна и стойка в огне (Бетехтин, 1950). Лазурит, нагретый до 400° , 800° и 1050°C , остался таким же сине-голубым, каким был до нагрева (Воробьева, 1946).

**ЦВЕТА МИНЕРАЛОВ, ВЫЗВАННЫЕ ИНТЕРФЕРЕНЦИЕЙ СВЕТА —
«ИГРОЙ ЦВЕТОВ»
(ПСЕВДОХРОМАТИЧЕСКАЯ — ЛОЖНАЯ ОКРАСКА)**

И р и з а ц и я — это яркий световой отлив на гранях и плоскостях спайности, связанный, по-видимому, с субмикроскопическими ориентированными включениями. Физически эффект отвечает так называемому эффекту цветов тонких пластинок.

1. Лабрадор. О причинах, вызывающих иризацию лабрадора, существуют следующие точки зрения. Раман и Жагаган (1950) рассматривают иризацию лабрадора как диффузию или рассеяние света от тончайших кристалликов ортоклаза, образующих ориентированные включения в альбит-анортитовой массе и создающих оптическую гетерогенность. Л. И. Пазюк (1954, 1956) объясняет иризацию андезит-лабрадора как интерференцию света, обусловленную тончайшим полисинтетическим строением двойников плагиоклаза по плоскости (010) и реже (001). Однако ранее Rayleigh (1923) установил, что в лабрадорах плоскость иризации расположена под углом 15° к спайности (010). Это же в 1954 г. подтвердили В. И. Михеев и С. А. Руденко, добавив, что плоскость иризации не совпадает также с плоскостями (001) и (100) и является самостоятельной плоскостью. Т. Н. Агафонова (1950, 1956) считает, что иризация лабрадоров представляет собой рассеяние света, вызванное их оптической гетерогенностью, которая возникает в результате распада твердого раствора альбит-анортита.

2. Лунный камень. Обладает своеобразным нежно-синеватым отливом, напоминающим лунный свет. По составу он может быть адуляром, микроклином и кислым плагиоклазом. В 1921 г. Sh. Kozu и J. Endó (Чухров, 1955) объяснили блеск лунного камня особенностью расположения сетчатых плоскостей двух систем пространственных решеток, отвечающих KAlSi_3O_8 и $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, обуславливающих интерференцию света. Раман и др. (Raman a. oth., 1950) при исследовании лунного камня с Цейлона установили, что причиной блеска является рассеяние света тончайшими кристаллитами натриевого полевого шпата, возникшими при распаде твердого раствора. Шауб (Shaub, 1953) иризацию и окраску лунного камня из Олмстедвилла (штат Нью-Йорк) также связывает с различными под микроскопом включениями слегка вытянутых в одном направлении мельчайших округлых вростков альбита, причем тона иризации зависят от размера включений: если они мелкие, то лунный камень иризирует голубым цветом.

3. Солнечный камень. Это полевой шпат с красивым искристо-золотистым отливом за счет включений гематита. Как отмечает Ф. В. Чухров (1955), при высоких температурах молекулы KAlSi_3O_8 и KFeSi_3O_8 образуют изоморфную смесь, которая при охлаждении распадается с выделением коллоидно-дисперсных частиц гематита; последние, агрегируясь, могут быть различимыми даже простым глазом. Солнечный камень с Випневых гор (Урал) является пертитом, состоящим из 30—31% ортоклаза и 69—70% (до 75%) альбита; включенный в нем гематит представлен тончайшими шестиугольными, треугольными и ромбовидными, просвечивающимися оранжево-красным цветом, чешуйками, размером 0,1—2 мм;

чешуйки в солнечном камне ориентированы по (110), (001), (010), по «мурчисонитовой спайности», но главным образом по плоскости с символом, близким (212). Срастание полевого шпата и гематита является закономерным; анализ средней пробы солнечного камня показал содержание окиси железа 0,16% (Свяжин, 1959).

4. Опал благородный $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Голубоватый, иногда почти белый, с красивой игрой цветов. Как отмечает Ф. В. Чухров (1955), наиболее распространенное объяснение игры цветов благородного опала заключается в допущении проявления интерференции световых лучей, отраженных от стенок трещин, которые возникли при обезвоживании опалового геля. Из других объяснений наибольший интерес представляет достаточно обоснованное мнение (Raman, Jayaraman, 1953) о том, что для благородных опалов характерно тонкое переслаивание преобладающего высокотемпературного кристобалита с низкотемпературным тридимитом. Игра цветов зависит от расстояния между отдельными слоями: чем меньше расстояние, тем меньше отражается длинноволновых лучей от внутренних слоев. Наиболее монохроматические рефлексы возникают в опалах, состоящих из очень большого числа слоев с одинаковыми расстояниями между ними.

Побежалость — это пестрая окраска минерала, обусловленная покрывающей их тонкой пленкой другого минерала. Луч света, падая на пленку, интерферирует в результате отражения от ее передней и задней поверхностей. На выставке демонстрируются следующие минералы:

1. Халькопирит CuFeS_2 .
2. Борнит Cu_5FeS_4 .
3. Антимонит Sb_2S_3 .
4. Пирит FeS_2 .
5. Ковелин CuS .
6. Гематит Fe_2O_3 .
7. Лимонит $\text{HFeO}_2 \cdot aq$.

8. Кварц SiO_2 . Грани призмы прозрачного кварца покрыты тонкими иризирующими пленками. Раман (Raman, 1950) описал прозрачный кварц, пирамидальные плоскости которого показывают сильную иризацию. Эффект, по его мнению, возникает от монохроматических рефлексов внутри кристаллов и вызывается слоем, лежащим под поверхностью кристалла и образующим с ним единую структуру.

9. Циркон $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$. Грани призмы и пирамиды покрыты иризирующими пленками — побежалостью.

Подбор образцов на выставке и ее оформление произведены М. А. Смирновой.

ЛИТЕРАТУРА

- Агафонова Т. Н. Об иризации лабрадоритов Вольны. Минер. сб. Львовск. геол. об-ва, № 4, 1950.
- Агафонова Т. Н. К вопросу о природе иризации лабрадоров. Минер. сб. Львовск. геол. об-ва, № 10, 1956.
- Андреев В. Н. Об изменении окраски кварца при нагревании. — Записки Всес. минер. об-ва, ч. 64, вып. 2, 1935.
- Андреев В. Н. Некоторые опыты по искусственной окраске вольнских топазов. — Труды Ломоносовского ин-та, вып. VI, 1935.
- Ашкенази Г. И. Цвет в природе и технике. Госэнергоиздат, 1959.
- Батрак Е. Н. 1. О модельном представлении центров окраски и свечения в кварце. — Кристаллография, 3, № 5, 1958.
- Батрак Е. Н. 2. Температурное высвечивание и обесцвечивание кристаллов рентгенизированного кварца. — Кристаллография, 3, № 5, 1958.

- Бетехтин А. Г. Минералогия. Гостеолтехиздат, 1950.
- Бошкетт Э. М. Некоторые результаты просмотра минералов в ультрафиолетовом свете. — Изв. АН СССР, серия геол., № 4, 1939.
- Вавилов С. И. Глаз и солнце. О «теплом» и «холодном» свете. Изд-во АН СССР, 1961.
- Вальяшко Е. Г., Грум-Гржимайло С. В. Окраска корунда и методика его исследования. — Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, вып. 8, 1953.
- Васильева З. В. О роли марганца в апатитах. — Записки Всес. минер. об-ва, ч. 87, вып. 4, 1958.
- Веденеева Н. Е. 1. О природной и искусственной дымчатой окраске кварца. — Труды Лабор. кристаллографии АН СССР, вып. 2, 1940.
- Веденеева Н. Е. 2. К вопросу о природе окраски аметиста. — Труды Лабор. кристаллографии АН СССР, вып. 2, 1940.
- Веденеева Н. Е., Грум-Гржимайло С. В. Термическое выцветание розовых турмалинов. — Труды Ин-та кристаллографии, вып. 4, 1948.
- Веденеева Н. Е., Рудницкая Е. С. Особенности спектра дымчатого кварца как указание на структуру его красящих центров. — Докл. АН СССР, 87, № 3, 1952.
- Вернадский В. И. Минералогия (2-е издание), вып. 1. 1910.
- Винокуров В. М. 1. О синем галите из Соликамских месторождений. — Записки Всес. минер. об-ва, ч. 87, вып. 4, 1958.
- Винокуров В. М. 1. К характеристике магнитных свойств сидерита, анкерита и родохрозита. — Кристаллография, 3, № 5, 1958.
- Винокуров В. М. К магнитным свойствам минералов. — Записки Всес. минер. об-ва, ч. 90, вып. 5, 1961.
- Винокуров В. М., Зарипов М. М. Магнитные свойства турмалина. — Кристаллография, 4, № 6, 1959.
- Винокуров В. М., Зарипов М. М., Яфаев Н. Р. Тонкая структура спектра парамагнитного резонанса естественного сапфира. — Журн. exper. техн. физ., 37, № 1(7), 1959.
- Винокуров В. М., Зарипов М. М. О синей окраске апатитов. — Докл. АН СССР, 136, № 1, 1961.
- Винокуров В. М., Зарипов М. М., Степанов В. Г., Польский Ю. Е., Чиркин Г. К., Шекун Л. Я. Электронный парамагнитный резонанс в естественном хризоберилле. — Физ. твердого тела, III, № 8, 1961.
- Воробьева О. А. Термоокраска гагманита Луявурта. Сб. «Академику Д. С. Белянкину». Изд-во АН СССР, 1946.
- Гинзбург И. В., Горшков А. И. О графите кианитовых сланцев Кейв (Кольский полуостров). — Труды Минер. музея, вып. 12, 1961.
- Гневушев М. А., Гомон Г. О., Черненко А. И. Влияние количества хрома в пиропе на высоту максимумов кривых спектрального поглощения. — Записки Всес. минер. об-ва, ч. 87, вып. 1, 1958.
- Гневушев М. А., Ефремова В. А., Пахло Я. Р. Находки пирона в верховьях Днестра. — Материалы ВСЕГЕИ, вып. 40, 1960.
- Гневушев М. А., Кравцов Я. М. Некоторые данные о составе примесей в уральских и якутских алмазах. — Материалы ВСЕГЕИ, вып. 40, 1960.
- Грицаенко Г. С., Грум-Гржимайло С. В. О хромовом галлуазите из Айдырлинского м-ния. — Записки Всес. минер. об-ва, ч. 78, вып. 1, 1949.
- Грум-Гржимайло С. В. Об окраске минералов, вызванной хромом. — Труды Лабор. кристаллографии АН СССР, вып. 2, 1940.
- Грум-Гржимайло С. В. О возможности определения валентности и координации окрашивающих минералы элементов по кривым поглощения. — Записки Всес. минер. об-ва, ч. 74, вып. 2, 1945.
- Грум-Гржимайло С. В. 1. Об «александритовой» окраске кристаллов. — Записки Всес. минер. об-ва, ч. 75, вып. 4, 1946.
- Грум-Гржимайло С. В. 2. О зависимости окраски от изменения параметров в системе $Al_2O_3 - Cr_2O_3$. Сб. «Академику Д. С. Белянкину». Изд-во АН СССР, 1946.
- Грум-Гржимайло С. В. Розовая окраска турмалинов. — Докл. АН СССР, 60, № 8, 1948.
- Грум-Гржимайло С. В. 1. Описание приборов для исследования окраски кристаллов корунда. — Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, вып. 8, 1953.
- Грум-Гржимайло С. В. 2. Свойства изоморфных смесей $Al_2O_3 - Cr_2O_3$. — Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, вып. 8, 1953.
- Грум-Гржимайло С. В. 3. Природа окраски розовых и желтых топазов с реки Каменки (Южный Урал). — Записки Всес. минер. об-ва, ч. 82, вып. 2, 1953.
- Грум-Гржимайло С. В. Об окраске турмалинов и их исследовании в ультрафиолетовом поляризованном свете. — Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, вып. 12. 1956.

- Г р у м - Г р ж и м а й л о С. В. Окраска самоцветов. — Записки Всес. минер. об-ва, ч. 87, вып. 2, 1958.
- Г р у м - Г р ж и м а й л о С. В. Окраска пикелевых минералов коры выветривания. Минер. сб. Львовск. геол. об-ва, № 13, 1959.
- Г р у м - Г р ж и м а й л о С. В. О спектрах поглощения минералов, содержащих Mn^{2+} . — Записки. Всес. минер. об-ва, ч. 91, вып. 1, 1962.
- Г р у м - Г р ж и м а й л о С. В., Анкина Л. И., Белова Е. Н., Толстихина К. И. Кривые спектрального поглощения и другие физические константы природных слюд. Минер. сб. Львовск. геол. об-ва, № 9, 1955.
- Г р у м - Г р ж и м а й л о С. В., Енигеева М. Г. О колебательной «структуре» спектров поглощения кристаллов, окраска которых вызвана изоморфными примесями. — Кристаллография, 2, № 1, 1957.
- Г р у м - Г р ж и м а й л о С. В., Климовская Л. К., Вишневский В. Н. Методика исследования окраски, вызванной Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu. Минер. сб. Львовск. геол. об-ва, № 6, 1952.
- Г р у м - Г р ж и м а й л о С. В., Климовская Л. К., Вишневский В. Н. Кривые спектрального поглощения как один из возможных диагностических признаков гранатов. Минер. сб. Львовск. геол. об-ва, № 8, 1954.
- Г р у м - Г р ж и м а й л о С. В., Кожина Т. К. Хлориты хрусталеносных жил приполярного Урала. Минер. сб. Львовск. геол. об-ва, № 12, 1958.
- Г р у м - Г р ж и м а й л о С. В., Певнева Л. А. Кривые спектрального поглощения бериллов и топазов различных окрасок. — Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, вып. 12, 1956.
- Г р у м - Г р ж и м а й л о С. В., Плюсница И. И. О спектрах поглощения кобальтовых соединений. — Кристаллография, 3, № 2, 1958.
- Г р у м - Г р ж и м а й л о С. В., Ровша В. С. Об окраске минералов-спутников алмаза. — Материалы ВСЕГЕИ, вып. 40, 1960.
- Г р у м - Г р ж и м а й л о С. В., Толстихина К. И., Рудницкая Е. С. Об исследовании люминесценции минералов. — Записки Всес. минер. об-ва, ч. 84, вып. 4, 1955.
- Г р у м - Г р ж и м а й л о С. В., Уткина Е. И. О возможности определения оптическим методом количества хрома в рубине. — Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, вып. 8, 1953.
- Г р у м - Г р ж и м а й л о С. В., Щербина В. В. О спектрах поглощения веществ, содержащих ванадий в различных валентностях. — Геохимия, № 11, 1961.
- Д о б р е ц о в Л. Н. Атомная физика. Изд-во физ.-мат. лит., 1960.
- Д э н а Дж. Д., Дэна Э. С., Пэлач Ч., Берман Г., Фрондель К. Система минералогии, т. II, полутом 1 и 2. Изд-во иностр. лит., 1954.
- Е л и с е е в Э. Н. Окраска амазонита. — Записки Всес. минер. об-ва, ч. 78, вып. 1, 1949.
- Ж е р у М. И. Минералого-петрографическая характеристика и генезис горных пород месторождения Перевал (Южное Прибайкалье). Автореферат на соискание ученой степени канд. геол.-минер. наук, ИГЕМ АН СССР, 1959.
- Ж и р о в К. К., Стишов С. М., Рыжиков Б. Д. О происхождении окраски амазонитов. — Геохимия, № 8, 1959.
- З а р и п о в М. М., Шамолин Ю. Я. Электронный парамагнитный резонанс в естественном берилле. — Изв. АН СССР, серия физ., 20, № 11, 1956.
- З о л о т у х и н В. В. К находке оранжевой роговой обманки в андезитах Закарпатья. Минер. сб. Львовск. геол. об-ва, № 12, 1958.
- И с а к о в М. Г. Амазонит из Вишневых гор. — Труды Свердловского горного ин-та, вып. 37, 1960.
- К а л и н и н П. В. Минералы Слюдянского района. — Труды ВИМС, вып. 150, 1939.
- К о м о в с к и й Г. Ф., Снопко Я. П. Желтая окраска исландского шпата и способы ее обесцвечивания — Пьезооптическое кристаллосырье, сб. 1, 1956.
- К о р н е т о в а В. А. О причине окраски синего кварца с Урала. — Труды Минер. музея, вып. 1, 1949.
- К о р н е т о в а В. А. О розовом топазе с реки Каменки. — Труды Минер. музея, вып. 2, 1950.
- К о р н е т о в а В. А., Васильева З. В. О розовом апатите из пегматитовой линзы. — Труды Минер. музея, вып. 11, 1960.
- К о р о б ц о в а М. С. Политалит из Прикарпатских соляных месторождений. Минер. сб. Львовск. геол. об-ва, № 7, 1953.
- К о р о б ц о в а М. С. О карналлите из Прикарпатья. Минер. сб. Львовск. геол. об-ва, № 8, 1954.
- К р а в ч е н к о Г. Т. Об окраске монацитов. — Геология и геофизика, № 7, 1960.
- Л а з а р е н к о Е. К. Цинковые обманки колчеданных залежей Среднего Урала. — Ученые записки Львовск. гос. ун-та, серия геол., 35, № 8, 1955.

- Лазаренко Е. К. Нерудные минералы в колчеданных залежах Среднего Урала. Ученые записки Львовск. гос. ун-та, серия геол., 31, № 7, 1957.
- Лазаренко Е. К., Сливко М. М. Целестины Приднестровья. Минер. сб. Львовск. геол. об-ва, № 12, 1958.
- Лебедев Л. М. О включениях в кварце и кальците с Мангышлака. — Труды Минер. музея, вып. 5, 1953.
- Леммлейн Г. Г. О происхождении плоских кварцев с «белой полосой». В кн.: «Вопросы минер., геохим. и петрографии». Изд-во АН СССР, 1946.
- Леммлейн Г. Г. Спектрофотометрические исследования окрашенных кварцев. Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, вып. 6, 1951.
- Леммлейн Г. Г., Меланхолин Н. М. Об окраске двухцветных кристаллов топаза. Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, вып. 6, 1951.
- Ляшкевич З. М. О пьомоните из Алайского хребта. Минер. сб. Львовск. геол. об-ва, № 12, 1958.
- Малхасян Э. Г. Новая разновидность черного кальцита. — Докл. АН Арм. ССР, 26, № 5, 1958.
- Мартинова С. С. Аметист в коре выветривания базальтов Воьлини. Минер. сб. Львовск. геол. об-ва, № 9, 1955.
- Меланхолин Н. М. Об окраске магнезиально-железистых слюд. — Труды Лабор. кристаллографии АН СССР, вып. 2, 1940.
- Меланхолин Н. М. 1. Кривая поглощения окисного железа в минералах. — Записки Всес. минер. об-ва, ч. 75, вып. 2, 1946.
- Меланхолин Н. М. 2. О некоторых особых случаях дихроизма. — Докл. АН СССР, 54, № 2, 1946.
- Меланхолин Н. М. 1. Два типа окрасок железистых полевых шпатов. — Докл. АН СССР, 60, № 4, 1948.
- Меланхолин Н. М. 2. Об окрасках слюд. — Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, вып. 4, 1948.
- Меланхолин Н. М. Об окрасках амфиболов. — Записки Всес. минер. об-ва, ч. 85, вып. 2, 1956.
- Михеев В. И., Руденко С. А. Новые данные об особенностях кризации полевых шпатов. — Записки Всес. минер. об-ва, ч. 83, вып. 4, 1954.
- Некрасов Б. В. Курс общей химии. Госхимиздат, 1954.
- Павлович С., Николић Д. Р. Промепе берила под действием теплоте. — Глас Српска АН, № 243, 1960.
- Пазюк Л. И. О природе кризации андезин-лабрадоров. — Докл. АН СССР, 98, № 3, 1954.
- Пазюк Л. И. Иризирующие лабрадориты. — Природа, № 8, 1955.
- Петрунь В. Р. К вопросу о происхождении розового кварца гидротермальных жил. — Записки Всес. минер. об-ва, ч. 84, вып. 2, 1955.
- Прощенко Е. Г., Сливко М. М. Красная цинковая обманка. Минер. сб. Львовск. геол. об-ва, № 12, 1958.
- Пшибрам К. Окраска и люминесценция минералов. ИЛ, 1959.
- Ракчеев А. Д. Метаморфизм пород зеленокаменной полосы и его отношение к колчеданному Cu — Zn оруденениям в районе Южно-Кузнецкого месторождения на Среднем Урале. — Сов. геология, № 51, 1956.
- Раменская М. Е. О битуме в исландском шпате. — Труды ВНИИП, 3, № 2, 1960.
- Самсонова Н. С., Фекличев В. Г. Гидденит из гранитных пегматитов Сибири. — Труды ИМГРЭ, вып. 8, 1962.
- Сарсадских Н. Н., Ровша В. С., Благулькина В. А. Минералы включений пироповых перидотитов в кимберлитах Далдыно-Алакинского алмазосного района. — Труды ВСЕГЕИ, вып. 40, 1960.
- Свяжип Н. В. Метаморфизм солнечного камня из Вишневых гор на Урале. — Труды Горно-геол. Уральского отделения Всес. минер.-об-ва, вып. 42, 1959.
- Семенов П. К. Виллиомит г. Кукисвумторр в Хибинах. — Материалы по мин. Кольского п-ва, 1, 1959.
- Сидоренко Е. Ф. О мелантерите из Закарпатской области. Минер. сб. Львовск. геол. об-ва, № 9, 1955.
- Скропышев А. В. Природа окраски исландского шпата месторождений Сибирской платформы. — Труды ВНИИП, 3, № 2, 1960.
- Сливко М. М. Исследование турмалинов некоторых месторождений СССР. Изд-во Львовск. ун-та, 1955.
- Соболев В. Введение в минералогию силикатов. Изд-во Львовск. ун-та, 1949.
- Стишов С. М. По поводу статьи В. М. Винокурова «О синем галите из Соликамских месторождений». — Записки Всес. минер. об-ва, ч. 88, вып. 2, 1959.
- Стишов С. М. Об окраске минералов, связанной с дефектами их структуры. — Записки Всес. минер. об-ва, ч. 89, вып. 2, 1960.
- Феофилов П. П. О природе зеленой окраски флюорита. — Записки Всес. минер. об-ва, ч. 85, в. 5, 1956.

- Ферсман А. Е. Цвета минералов. Изд-во АН СССР, 1936.
- Финько В. И. Вторичная окраска агата. — Природа, № 5, 1958.
- Франк-Каменецкий В. А. О природе кирпично-красного пластинчатого барита. Минер. сб. Львовск. геол. об-ва, № 15, 1961.
- Ченцова Л. Г. Спектры дымчатого кварца с красящими центрами разной термической устойчивости. — Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, вып. 11, 1955.
- Ченцова Л. Г. К вопросу о природе красящих центров дымчатого кварца. — Кристаллография, I, вып. 4, 1956.
- Ченцова Л. Г., Веденеева Н. Е. Закономерности распада красящих центров в кристаллах дымчатого кварца. — Докл. АН СССР, 60, № 4, 1948.
- Ченцова Л. Г., Веденеева Н. Е. Исследование природы окраски дымчатого кварца на основе явленной термического выцветания. — Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, вып. 7, 1952.
- Чесноков Б. В. 1. Кривые спектрального поглощения некоторых минералов, окрашенных Ti. — Докл. АН СССР, 129, № 3, 1959.
- Чесноков Б. В. 2. К вопросу о спектральном поглощении веществ, окрашенных трехвалентным титаном. Известия высших учебных заведений. — Геология и разведка, № 7, 1959.
- Чесноков Б. В. 3. О люминесценции и внутреннем строении кристаллов пиркона из Вишневых гор на Урале. — Записки Всес. минер. об-ва, ч. 88, вып. 5, 1959.
- Чухров Ф. В. Коллоиды в земной коре. Изд-во АН СССР, 1955.
- Шабьнин Л. И. Впридин из Южной Якутии. — Записки Всес. минер. об-ва, ч. 77, вып. 3, 1948.
- Шабьнин Л. И., Перцев Н. Н. Варвикит и серендитит из скарнов Южной Якутии. — Записки Всес. минер. об-ва, ч. 85, вып. 4, 1956.
- Шафрановский И. И. Кварц горы Неройки (Приполярный Урал). Труды Центральной науч.-исслед. лаборатории камней самоцветов (Госстрест «Русские самоцветы»), вып. 2, 1937.
- Шефталъ Н. Н. Дефекты в кристаллах. Физ. энциклопед. словарь, т. 1, 1960.
- Ягвдик В. В. Об окислении вивианита. Минер. сб. Львовск. геол. об-ва, № 6, 1952.
- Ясинская А. А. Об окраске цинковой обманки. Минер. сб. Львовск. геол. об-ва, № 9, 1955.
- Bradley J. E. S., Bradley O. Observations on the colouring of pink and green tourmaline. — Miner. Mag., 30, № 220, 1953.
- Carobbi G., Pieruccini R. Spectrographic analysis of tourmalines from the island of Elba with correlation of colour and composition. — Amer. Min., 32, № 3-4, 1947.
- Claffy E. W. Composition, terbescence and luminescence of spodumene minerals. — Amer. Min., 38, № 11-12, 1953.
- Cohen A. J. 1. Anisotropic colour centers in quartz. Part I. Smoky quartz. — J. Chem. Phys., 25, № 5, 1956. Chem. Abst., 51, 4823i.
- Cohen A. J. 2. Colour centers in the α -quartz called amethyst. — Amer. Min., 41, № 11-12, 1956.
- Dana J. D. System of mineralogy. New York, 1911.
- Dittler E. Analytisch-synthetische Untersuchungen am Rotzinkerz. — Zeitschr. An. Chem., 148, 1925. Min. Abst., 4, № 1-12, 1929—1931 (изд. 1931).
- Doelter C. Handbuch der Mineralchemie. Leipzig, 1917.
- Heinrich E. W., Corey A. F. Manganian andalusite from Kiawa Mountain, Rio Arriba County, New Mexico. — Amer. Min., 44, № 11-12, 1959.
- Holden E. F. The colour of three varieties of quartz. — Amer. Min., 8, № 7, 1923.
- Holden E. F. The cause of colour in rose quartz. — Amer. Min., 9, № 4, 5, 1924.
- Howard C. L. H., Kerr P. F. Blue halite. — Science, 132, № 3443, 1960.
- Jayaraman N. Cause of colour of the blue quartzes of the charnokites of South India and of the Champion gneiss and other related rocks of Mysore. — Proc. Indian Acad. Sc., A, 9, 1939.
- Kolbe E. Über die Färbung von Mineralien durch Mangan, Chrom und Eisen. — Ns. Jb. Min., Bd. 69, Abt. A, H. 2, 1935.
- Lietz J. Über die Verfärbung des Zirkons durch Bestrahlung. — Zs. Krist., Bd. 97, H. 5, 1937.
- Lietz J. Über die Verfärbung einiger Silikate durch Bestrahlung. — Acta Cryst., 7, part 10, 1954.
- Lietz J., Klug H. G. Färbung und Thermolumineszenz radioaktiv bestrahlter Topaze. — Ns. Jb. Min., Abhandl. A., Bd. 89, H. 1, 1956.
- Lietz J., Münchberg W. Über die Färbung des Amethyst. — Ns. Jb. Min. Monatshefte, H. 1, 1957; H. 2, 1958.
- Medved D. B. Hackmanite and its tenebrescent properties. — Amer. Min., 39, № 7—8, 1954.

- O f t e d a l J. Heating experiments of amazonite. — *Miner. Mag.*, 31, № 236, 1957.
- P o s t e l m a n n A. Die Ursache der Blaufärbung gesteinsbildender Quarze. — *Ns. Jb. Min., Abt. A.*, Bd. 72, 1937.
- R a m a n C. V. Crystals of quartz with iridescent faces. — *Proc. Ind. Acad. Sci., sect. A*, 31, № 5, 1950; *Chem. Abstr.*, 44, 10420 b.
- R a m a n C. V., J a y a r a m a n A. The structure of labradorite and the origin of its iridescence. — *Proc. Ind. Acad. Sci., sect. A*, 32, № 1, 1950.
- R a m a n C. V., J a y a r a m a n A. The structure and optical behaviour of iridescent opal. — *Proc. Ind. Acad. Sci., sect. A*, 38, № 5, 1953, *Gems. a. Gemology*, 8, 1954.
- R a m a n C. V., J a y a r a m a n A., S r i n i v a s a n T. K. The structure and optical behaviour of the Ceylon moonstones. — *Proc. Ind. Acad. Sci., sect. A*, 32, № 3, 1950.
- R a y l e i g h F. R. S. The colours of labrador felspar. — *Proc. Roy. Soc. London, ser. A*, 103, № A720, 1923.
- S c h ü l l e r K. Das Problem Akmit-Ägirin. — *Beiträge zur Miner. und Petrographie*, Bd. 6, H. 2, 1958.
- S h a u b B. M. Chialstolite of Lancaster, Massachusetts. — *Rocks a. Miner.*, 28, № 1-2, 1953.
- S h a u b B. M. Moonstone from Olmstedville, New York. — *Rocks a. Miner.*, 28, № 9-10, 1953.
- S r i n i v a s a n N. R. A study on the changes in the colour of beryl on heating. — *Current Sci.*, 26, № 12, 1957.
- S t r u n z H. *Mineralogische Tabellen*. Leipzig, 1957.
- V e n d l A., M a n d y T. Über die blaue Farbe einiger Mineralien. — *Acta miner.-petrogr.*, Szeged, 11, 1958.

Б. В. Бродин

РОЛЬ ДИФФУЗИИ ПРИ ЗАМЕЩЕНИИ МИНЕРАЛОВ
И РАСПАДЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

ЗНАЧЕНИЕ ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В МИНЕРАЛАХ

Собственно метасоматическое замещение минералов, в отличие от разъедания или вытеснения их, включает образование нового минерала без растворения (предыдущего или одновременного) старого минерала, посредством выноса и привноса компонентов преимущественно диффузионным путем. Образование новых минералов на месте растворенных в процессе метасоматоза старых определяется законами отложения в открытых полостях. При этом возникает группа коррозионных структур, объединяющая структуры разъедания, вытеснения и им подобные (Талдыкин и др., 1954). Собственно метасоматическое образование минералов обуславливается особенностями развития диффузионных процессов. Возникающие при этом структуры минеральных агрегатов можно по аналогии назвать диффузионными структурами.

Подобное разделение различных метасоматических явлений на две группы¹ вытекает и обосновывается особенностями физико-химических процессов, проявляющихся при метасоматозе. Классифицируя эти процессы, Холсер (Holser, 1947) приходит к выводу о том, что механизм транспортировки вещества и реакции при его отложении в значительной мере определяются характером полостей, используемых при метасоматозе. В суперкапиллярах и капиллярах происходит направленный поток растворов и взвесей с последующим химическим осаждением, адсорбцией или отстаиванием материала при незначительной роли процессов диффузии. Уже при использовании межзерновых пространств процессы метасоматоза качественно отличаются от предыдущих значительной ролью диффузии ионов или молекул. Определяющее значение диффузия приобретает при движении вещества сквозь кристаллическую решетку минералов — процесс, доминирующий при собственно метасоматическом замещении одного минерала другим.

Диффузионную природу имеют также явления миграции минерального вещества, образовавшегося в результате распада твердого раствора. Характерно, что при далеко зашедшем процессе обособления выделившегося из твердого раствора минерала образуются структуры, по существу аналогичные структурам, возникающим при диффузионном

¹ Подразделение видов замещения на три группы — разъедание, замещение с образованием новых химических соединений или твердых растворов (реакционное замещение) и диффузионное замещение (Бетехтин, Генкин и др., 1958; Иванов, 1960) — кажется неудачным. Как в первом, так и в третьем случае образуются новые химические соединения в результате реакций между растворами и ранее образовавшимися минералами, часто с участием химических элементов замещаемого минерала.

метасоматическом замещении минералов. В пределе могут быть полностью уничтожены первичные признаки, свидетельствующие о распаде твердого раствора. Механизм и причины диффузионного замещения минералов и обособления их при распаде твердых растворов должны быть одинаковы; однако в первом случае вещество (ионы или атомы) проникают извне в кристаллическую решетку минерала, а во втором — удаляется из нею периферии зерен.

Таким образом, не затрагивая вопросов переноса масс вещества при метаморфизме, разработанных Д. С. Коржинским (1950), отметим, что диффузионные процессы в значительной мере обуславливают собственно метасоматическое замещение минералов, обособление вещества при распаде твердых растворов и, вероятно, ряд иных явлений. Диффузионные процессы в рудах проявляются не только при последующем их преобразовании в связи со значительным изменением условий (метаморфизм), но также широко развиты при формировании руд из гидротермальных растворов. Они протекают наряду с обычными процессами метасоматического растворения и вытеснения минералов. Диффузия идет в растворах, между растворами и твердой фазой, а также в твердых минералах; эти процессы совершаются одновременно и, очевидно, тесно связаны друг с другом общими причинами.

Явления диффузии в твердых телах давно изучаются в технике, в частности, — применительно к объяснению различных явлений, свойств сплавов и твердых растворов (Лебедев, 1949). Как геологический процесс, диффузия через кристаллическую решетку рассматривалась еще в 1937 г. Перрином и Раубалтом (Holser, 1947). Бэтман указывает, что выщелоченные при метасоматическом замещении поны должны проникать сквозь плотный слой замещающего минерала. С этих позиций замещение пирита халькопиритом экспериментально изучено Дугласом, Гудманом и Миллиганом ((Douglas, Goodman, Milligan, 1946), предложившими для объяснения механизма замещения гипотезу «атомного выбивания» под воздействием разности электрохимических потенциалов. Диффузия меди в халькопирите и борните экспериментально воспроизведена Сугаки (Sugaki, 1951, 1956). Образование станнина в результате диффузии Sn в твердой фазе халькопирита (через пленку новообразованного станнина) экспериментально изучено Леви (Levy, 1956).

Способность ионов перемещаться в твердой кристаллической среде (при аналогичных связях в кристаллической решетке) зависит от их валентности, ионного радиуса и поляризующей способности (Amoros, 1957).

Движение атомов или ионов может осуществляться в кристаллических телах с дефектами, которыми и являются реальные кристаллы, под воздействием градиентов концентрации или напряжения (Риз, 1956). Для ряда кристаллических веществ с высокой ионной проводимостью, свидетельствующей об интенсивной диффузии в твердом состоянии, доказано, что анионная решетка совершенно упорядочена, тогда как катионная решетка характеризуется значительными дефектами (Бэррер, 1948). Диффузия в некубических кристаллах анизотропна. Она увеличивается с повышением температуры, особо характерна для резко охлажденных, неупорядоченных кристаллов и совершается интенсивно вдоль внутренних поверхностей в блоковых, расщепленных кристаллах, а также вдоль дислокаций и других нарушений в них (Бэррер, 1948; Варма, 1958). Эти общие положения, детально изученные физической химией, необходимо иметь в виду, интерпретируя структуры минеральных агрегатов, образовавшихся при диффузионных метасоматических процессах.

В отечественной геологической литературе И. И. Наконник еще в 1949 г. подчеркнул, что при метасоматозе процессы совершаются не только

через капилляры, но и сквозь кристаллическую решетку, легко проникаемую для многих ионов. Н. В. Белов (1953) показал диффузионную природу процесса замещения пирротина пиритом, а также мартигизации магнетита (замещение его гематитом). В последующие годы появился ряд работ, в той или иной мере касающихся роли диффузионных явлений при метасоматическом замещении минералов (Ольшанский, 1953; Бетехтин, Генкин и др., 1953; Рафальский, Дымков, 1957; Иванов, 1959; Бродин, 1960; Ревердатто, 1960). Однако специальных минералогических исследований в этой области проводилось мало. Вместе с тем с этих позиций, несомненно, удастся правильно расшифровать генезис многих структур минеральных агрегатов.

РОЛЬ ОБЪЕМА АНИОННОГО КАРКАСА ПРИ ДИФФУЗИОННЫХ МЕТАСОМАТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ В МИНЕРАЛАХ

Проанализируем один из вопросов, характеризующих собственно метасоматические процессы в минералах, а именно: роль изменения объема анионного каркаса при диффузионном замещении минералов и распаде твердых растворов.

В. Линдгрэн (Lindgren, 1912, 1918), отмечая важную роль диффузии при метасоматических явлениях, полагал, что замещение вновь образующимися минералами ранее выделившихся минеральных агрегатов происходит не атом за атом, а объем за объем. Этот вывод логично вытекал из данного им определения замещения как процесса, состоящего в растворении минералов и последующем отложении в освободившемся объеме новых минералов. Таким образом, выдвинутое В. Линдгреном положение справедливо для явлений вытеснения, разъедания минералов. Уже Холсер (Holser, 1947), интерпретируя это положение, указывает, что необходимо принимать во внимание возможность стехиометрических реакций при замещении; при этом соотношение объема не может являться критерием отсутствия стехиометрической реакции, им является соотношение масс реагентов и продуктов. Иными словами, при реакциях, сопровождающих замещение одного минерала другим, определяющим фактором являются массы реагентов и продуктов, а не их объемные соотношения. При стехиометрических реакциях в процессе метасоматоза может произойти увеличение или уменьшение объема вещества. Ниже, на примере ряда структур, мы попытаемся показать, что диффузионные метасоматические процессы в минералах также идут с изменением объема вещества.

Диффузионные процессы в ионных кристаллах в значительной мере определяются состоянием их катионной решетки, обуславливаются перемещением катионов; при этом сохраняется их анионный каркас (Бэррер, 1948, Ross, 1954). Р. Эванс (1948) указывает, что анионная решетка является доминирующей частью структуры, а катионы служат для достижения электронейтральности решетки. Может существовать любая комбинация катионов, если только их радиусы отвечают необходимой координации, а их число достаточно для достижения электронейтральности решетки. Н. В. Белов (1947) отмечает, что минералогические «события» сводятся к распределению катионов по пустотам плотнейшей упаковки наиболее объемистых компонентов минералов (обычно анионов).

Как известно, расстояние между анионами в кристаллической решетке при плотнейшей их упаковке (например, между ионами серы в ряде сульфидов) зависит от размеров располагающихся между ними катионов (даже при одной и той же координации). Катионы располагаются в пустотах анионного каркаса не свободно, а как бы распирая анионы.

При замене в процессе диффузионного замещения катионов одного размера на катионы иного размера расстояние между анионами изменится, анионный каркас будет в той или иной мере деформироваться. В частности, по Лавесу и Спенсеру (Ревердатто, 1960), в алюмосиликатном каркасе полевых шпатов наблюдаются участки сжатия в местах скопления мелких катионов натрия, тогда как в местах скопления крупных катионов калия фиксируются участки некоторого расширения каркаса.

Помимо отмеченного простейшего случая изменения плотности анионного каркаса, возможны иные типы изменения его удельного объема; например — в результате изменения координации катионов при диффузионном замещении одних на другие, с иными размерами и поляризуемыми способностями; в результате некоторой перестройки самого анионного каркаса (объединение анионов в пары, замена части анионов на другие) и т. п. Изменение плотности анионного каркаса обуславливает изменение объема минералов при диффузионном замещении или других аналогичных процессах.

Плотность анионной упаковки в минералах может быть охарактеризована объемом элементарной ячейки его кристаллической решетки, приходящимся на один анион¹, или удельным объемом анионной упаковки — v_0 (Å³). Обратную величину принято называть коэффициентом плотности упаковки $k = \frac{1}{v_0}$ (Соболев, 1949). Для сравнения плотности упаковки различных минералов при диффузионных процессах целесообразно ввести понятие коэффициента изменения плотности анионной упаковки — K . Эту величину можно рассматривать как отношение коэффициента плотности упаковки замещаемого минерала к коэффициенту плотности упаковки замещающего минерала.

$$K = \frac{k'}{k''} = \frac{\frac{1}{v_0'}}{\frac{1}{v_0''}} = \frac{v_0''}{v_0'}$$

Таким образом, коэффициент изменения плотности анионной упаковки может быть определен как отношение удельного объема анионной упаковки замещающего (или выделяющегося из твердого раствора) минерала к той же величине замещаемого минерала (или минерала-хозяина в случае твердого раствора). Этой величиной весьма удобно пользоваться при анализе различных структур, имеющих признаки образования диффузионным метасоматическим путем.

При диффузионных метасоматических процессах возможны три случая: удельный объем анионной упаковки может несколько увеличиваться, сохраняться без изменения или уменьшаться. Соответственно этому коэффициент изменения плотности анионной упаковки будет больше единицы, близок к единице или меньше единицы.

Диффузионные процессы с увеличением объема анионного каркаса

Ранее выдвинуто предположение о том, что мирмекитовые срастания минералов, в частности галенита с халькозином и аргентитом, образуют

¹ Для расчета изменения плотности анионной упаковки минералов при диффузионных процессах можно исходить также из удельных весов, путем определения молекулярного объема одного аниона (Соболев, 1949). Однако этот метод анализа затруднителен, так как табличные удельные веса минералов определены с разпой, часто небольшой точностью, иногда со значительными колебаниями.

ся в процессе диффузионного замещения, сопровождаемого локальным увеличением объема анионного каркаса минералов (Бродин, 1960)¹.

Мирмекитовая структура характеризуется извилистыми, червеобразными (в разрезе) вростками одних минералов в других. Эти структуры называют также псевдоэвтектическими (Edwards, 1954) ввиду сходства с эвтектическими структурами кристаллизации расплавов. Иногда такие структуры относят к числу графических. Однако по морфологии включений они отличаются от собственно графических структур, характеризующихся прямолинейными, кристаллографическими очертаниями вросток и могут быть выделены в самостоятельную группу структур. Мирмекитовые сростания различных рудных минералов детально изучены минералогически; эти исследования обобщены в специальной монографии Рамдором (Ramdohr, 1945).

Изучение фактического материала и литературных данных показывает, что отмечавшиеся ранее для пары галенит—халькозин особенности строения мирмекитовых сростаний (Бродин, 1960) характерны для подобных структур других минералов. При этом мирмекитовые структуры замещения не отличаются по морфологии и особенностям распределения включений от мирмекитовых структур распада твердых растворов. Особо подчеркнем, что для тех и других характерно постоянство соотношений количества включений и минерала-хозяина, различных для каждой пары минералов.

Изучение последовательного развития мирмекитовых вростков замещения показывает, что вначале появляются субмикроскопические точечные включения. Уже в эту начальную стадию процесса отмечается, что в различных зернах минерала-хозяина крупных вросток на единицу площади возникает меньше, чем мелких. Затем развиваются характерные мирмекитовые вростки одного минерала в другом (рис. 1, а, б). В конечную стадию процесс замещения идет сплошным фронтом, с образованием обычных заливообразных контактов между минералами.

Проанализируем с позиций кристаллохимии сущность образования мирмекитовых структур в системе $\text{Cu}_2\text{S}—\text{Ag}_2\text{S}—\text{PbS}$, для минералов которой экспериментальным путем доказана высокая способность катионов к диффузии (Ольшанский, 1953; Рафальский, Дымков, 1957). Кристаллическая структура галенита и дигенита имеет много общего. Анионы серы образуют плотнейшую кубическую упаковку. При этом в дигените (структура антифлюоритовая; Бокий, 1954) ионы меди занимают все тетраэдрические пустоты²; в галените ионы свинца располагаются в октаэдрических пустотах анионного каркаса. Более крупные катионы Pb^{2+} ($R_i = 1,26 \text{ \AA}$) несмотря на то, что они располагаются в относительно больших пустотах, «распирают» ионы серы больше, чем меньшие по размерам катионы Cu^{1+} ($R_i = 0,98 \text{ \AA}$), имеющие большую поляризующую способность. В результате анионная решетка галенита обладает меньшей плотностью. Ранее предполагалось, что мирмекитовая структура образуется при диффузионном замещении дигенита галенитом в результате локального увеличения удельного объема анионного каркаса и возникающих

¹ Макдоугаллом и другими в 1961 г. (Macdougall, Meikle, Guy-Bray a. oth., 1961) экспериментально воспроизведены некоторые диффузионные структуры минеральных сростаний, в частности мирмекиты галенита в халькозине. Установлено, что соотношение компонентов в последней, достигнув максимума, не зависит от температуры. Количество возникшего материала связано в температурой и временем нагрева образца.

² Справедливо для идеального состава минерала, соответствующего формуле Cu_2S . В действительности структура кубического халькозина Cu_{2-x}S (Белов, Бутузов, 1946) и аргентита (Бокий, 1954) более сложные, чем описано.

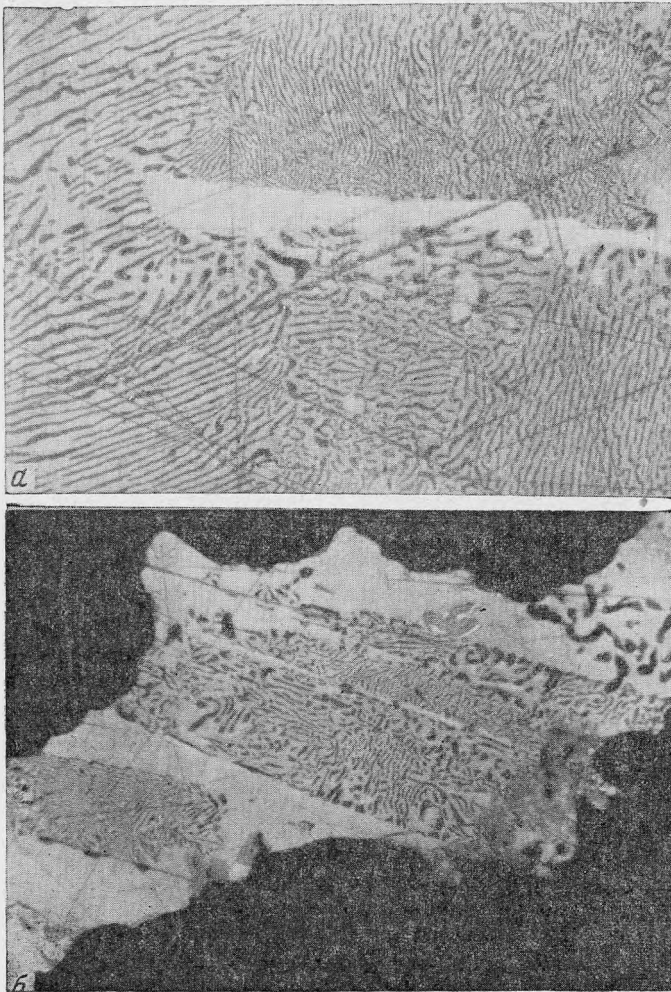


Рис. 1. Морфология и особенности распределения мirmekитовых включений галенита (черное) в халькозине (белое). Протравлено HCl

а — увел. 215; б — увел. 270]

напряжений. После преодоления предела упругой и пластичной деформации анионного каркаса замещение идет сплошным фронтом, с полной перестройкой кристаллической решетки. Расчет подтверждает правильность указанного предположения о генезисе мirmekитовых вростков. Коэффициент изменения плотности анионной упаковки для отмеченной пары минералов оказывается значительно больше единицы:

$$K = \frac{v_{\text{галенита}}}{v_{\text{дигенита}}} = \frac{52,12}{42,96} = 1,21,$$

где $v_{\text{галенита}} = \frac{a_0^3}{z} = \frac{5,93^3}{4} = 52,12 \text{ \AA}^3$, $v_{\text{дигенита}} = \frac{5,56^3}{4} = 42,96 \text{ \AA}^3$;
 z — число формульных единиц («молекул») в ячейке минерала.

Удельный объем анионной упаковки аргентита оказывается большим, чем у галенита, несмотря на то, что ионный радиус Ag^{1+} ($R_i = 1,13 \text{ \AA}$) значительно меньше, чем ионный радиус Pb^{2+} ($v_{\text{аргентита}} = \frac{4,88^3}{2} = 58,10 \text{ \AA}^3$),

т. е. анионная решетка аргентита более «рыхлая», чем решетка галенита. Это объясняется тем, что в аргентите (структурный тип Cu_2O ; Бокий, 1954) катионы серебра находятся в двойной координации, выгодной энергетически в результате большой поляризующей способности этого катиона. Более крупные, но менее поляризующие катионы свинца в галените, как отмечалось выше, располагаются в относительно крупных, октаэдрических пустотах, в шестерной координации. Соотношение размеров этих катионов и их поляризующих способностей приводит к тому, что меньший по размерам катион, обладающий 18-электронной внешней оболочкой, обуславливает меньшую плотность анионного каркаса.

Мирмекитовые сростания галенита с аргентитом образуются при диффузионном замещении галенита менее «плотным» аргентитом, а не наоборот, как в предыдущей паре минералов¹. При этом коэффициент изменения плотности анионной упаковки будет равен:

$$K = \frac{v_{\text{аргентита}}}{v_{\text{галенита}}} = \frac{58,10}{52,12} = 1,12.$$

В системе $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ag}_2\text{S}$ аналогичные мирмекитовые структуры обычно возникают в результате распада твердых растворов² (что не исключает также возможности образования их в процессе метасоматического замещения). Детально описаны мирмекитовые сростания дигенита и штрмейерита, штрмейерита и аргентита (Guild, 1928, 1932). Установить изменения плотности анионной упаковки для этих пар минералов не удается, ввиду того, что кубическая модификация штрмейерита, которая образует эти структуры, устойчива, по данным Шварца и Рамдора (Дэна и др., 1953), лишь до 93°C , по Бетехтину (1950) — до 78°C , превращаясь при понижении температуры в ромбическую модификацию. Параметры кристаллической решетки кубического штрмейерита неизвестны. В связи с этим не удается также рассчитать величину коэффициента K для описанной Гилдом (Guild, 1932) мирмекитовой структуры галенит — штрмейерит.

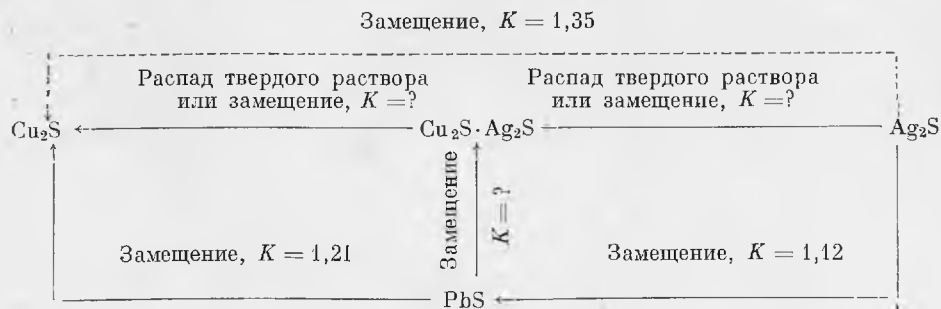
В этой же системе в принципе возможна мирмекитовая структура аргентита и дигенита, возникающая при диффузионном замещении минералов (до сих пор как будто не наблюдалась). Расчет показывает, что коэффициент изменения плотности анионной упаковки при замещении аргентитом дигенита составляет $K = 1,35$. Вероятно, образование мирмекитовых сростаний аргентита с промежуточными соединениями должно характеризоваться в совокупности этим коэффициентом.

Ниже приводится схема диффузионных процессов в системе дигенит — аргентит — галенит (см. стр. 86).

Аналогичный анализ, с расчетом величины K , представляется возможным также провести для ряда других мирмекитовых сростаний, приведенных в монографии Рамдора (Ramdohr, 1945). Из списка этих структур

¹ Отметим, что при изучении мирмекитовых структур часто бывает трудно установить, кто минерал-хозяин, кто — включение. Поэтому П. Рамдор (Ramdohr, 1945) обычно говорит не о включениях, а о мирмекитовых сростаниях пары минералов.

² В системе $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ag}_2\text{S}$ существуют широкие области твердых растворов с образованием промежуточных соединений определенного состава: $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Ag}_2\text{S}$ — штрмейерит, $\text{Cu}_2\text{S} \cdot 3\text{Ag}_2\text{S}$ — яллаит (Schwartz, 1935).



Величины коэффициента изменения плотности анионной упаковки при диффузионных процессах для некоторых пар минералов

Замещающий минерал или минерал, обособляющийся при распаде твердого раствора	Замещаемый минерал или минерал-хозяин в случае твердого раствора	Значение K	Диффузионные структуры минеральных агрегатов
Галенит	Дигенит	1,21	Мирмекитовая
Аргентит	Галенит	1,12	»
»	Штроейерит	?	»
Штроейерит	Дигенит	?	»
Галенит	Штроейерит	?	»
Дигенит	Халькопирит	1,10	»
Галенит	Борнит	1,26	»
Станнин	Халькопирит	1,18	»
Дигенит	Борнит	1,05	»
Станнин	Сфалерит	1,05	Аналогичные коррозионным, редко мирмекитовая, при распаде твердых растворов — эмульсионная, пластинчатая
Халькопирит	Сфалерит	0,90	Аналогичные коррозионным; эмульсионная, пластинчатая — при распаде твердых растворов
Сфалерит	Станнин	0,95	Аналогичные коррозионным
»	Халькопирит	1,10	» »
Халькопирит	Борнит	0,86	Трещины усадки
Маггемит	Магнетит	0,96	» »
Виолярит	Пентландит	0,83	» »

выбраны некоторые пары минералов с участием сульфидов меди или серебра с хорошо изученной кристаллической структурой¹ (см. таблицу).

Мирмекитовые сростания образуются при распаде твердого раствора дигенита и халькопирита (вероятно, его неустойчивой кубической модификации², имеющей структуру сфалерита (Ross, 1957; a_0 — 5,40 Å). При диффузионном обособлении продуктов распада этого твердого раствора

¹ Некоторые структуры, приведенные в указанной работе П. Рамдора, отличаются по морфологии от собственно мирмекитовых, напоминая обычные графические структуры с прямолинейными, кристаллографическими очертаниями вростков, и образованы, вероятно, иным, недиффузионным путем.

² Многие мирмекитовые структуры отражают взаимоотношения не сростающихся минералов, а их неустойчивых высокотемпературных модификаций. Изредка встречаются реликтовые мирмекитовые структуры, в которых один из пары минералов замещен иным, более поздним минералом, для которого мирмекитовые структуры не характерны. Подобный пример мирмекитовых включений позднего халькозина в дигените (полиморфно измененном) описан ранее (Бродин, 1960).

плотность анионной упаковки включений дигенита будет больше плотности анионной упаковки кубического халькопирита; коэффициент K заметно больше единицы ($K = 1,1$). Для мирмекитовых структур замещения некоторыми сульфидами борнита коэффициент изменения плотности анионной упаковки также существенно превышает единицу. При расчетах коэффициента K для мирмекитовых сростаний различных минералов с

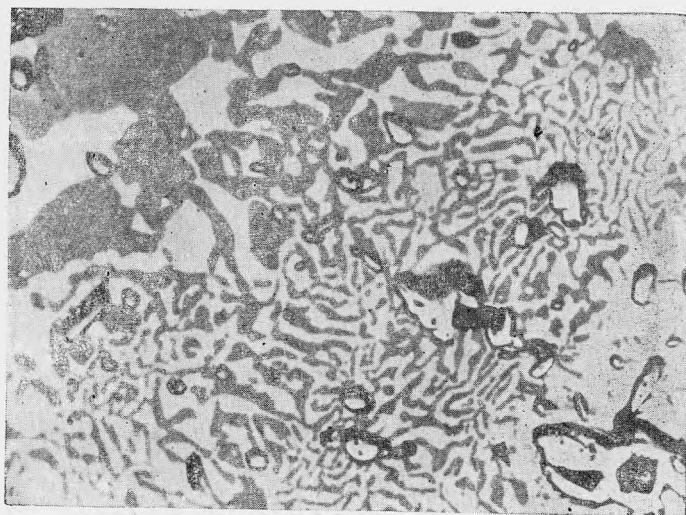


Рис. 2. Мирмекитовые сростания борнита (серое) с халькозином (белое), по Рамдору (Ramdohr, 1955); увел. 230.

борнитом принималась во внимание установленная Линдквистом и Вестергномом (Белов, 1954) его шиннелеподобная структура с несплошным заполнением 40 катионами Cu^{1+} 48-кратных положений в его кристаллической ячейке (4×8 тетраэдров S^{2-} с катионами Fe^{3+} в центре или 32 аниона S^{2-} на одну элементарную ячейку борнита с $a_0 = 10,97 \text{ \AA}$). Мирмекитовые сростания кубического халькозина и борнита иллюстрируются микрофотографиями в работе Рамдора (Ramdohr, 1955), рис. 2; там же упоминается о мирмекитовых вростках галенита в борните.

Приведенный анализ показывает, что мирмекитовые сростания различных минералов характеризуют диффузионные метасоматические процессы, сопровождаемые локальным увеличением объема анионного каркаса ($K > 1$). Характерное для этих структур постоянство соотношений количества фаз (минерала, образующего включения, и минерала-хозяина) для данной пары минералов связано с определенной, максимально допустимой величиной возникающих в этом каркасе напряжений. Замещение идет сплошным фронтом, с полной перестройкой ранее существовавшей кристаллической решетки после преодоления этого предела.

Линдгрэн (Edwards, 1954) предполагал, что «графические» структуры, подобные описанным выше, развиваются в «плотных минералах, обладающих низкой твердостью, если замещение не зависит от спайности и трещиноватости минерала-хозяина». Отметим, что в разобранных случаях возникновения мирмекитовых сростаний замещаемый минерал или минерал-хозяин не обладают четко выраженной спайностью. Действительно, лишь при отсутствии значительного количества трещин спайности, которые могли бы компенсировать локальное увеличение объема анионного

каркаса при диффузионном замещении минерала или распаде твердого раствора, может проявиться эффект возникновения напряжений в решетке, который и обуславливает мирмекитовое распределение новообразованных включений.

Морфология мирмекитовых включений не может быть объяснена анизотропией диффузии, так как и в кристаллах кубической сингонии эти вростки имеют вытянутую, червеобразную форму. Равновесной же формой включений в кубической кристаллической решетке, образованной под влиянием всесторонних напряжений, является сфера. Можно предполагать, что удлиненная, червеобразная форма наблюдаемых включений обусловлена некоторой анизотропией этих напряжений, проявляющейся даже в кубических реальных кристаллах, что связано с различными искажениями в кристаллической решетке. Диффузия, как известно, идет лишь по определенным участкам объема зерна минерала (Котрелл, 1959), с искаженным кристаллическим строением, по направлениям дислокаций (Риз, 1956). Наличие дислокаций, например, заставляет считать (Юм-Розери, Рейнор, 1959), что растворенные в твердых растворах атомы образуют обособления в напряженных участках, окружающих дислокации.

Диффузионные процессы с сохранением объема анионного каркаса

Диффузионные процессы с сохранением удельного объема минералов ($K \approx 1$) по своей природе должны протекать легче, чем описанные выше, и, образуящиеся при этом структуры — встречаться значительно чаще. К таким образованиям можно отнести замещение станным сфалерита, сфалеритом — халькопирита с сохранением двойниковой структуры последнего (Бетехтин, Генкин и др., 1958; Иванов, 1959, 1960); образование тончайшей метасоматической вкрапленности халькопирита в сфалерите, располагающейся вблизи жилков блеклой руды (Бетехтин, Генкин, и др., 1958)¹ и другие аналогичные образования, описанные в многочисленной литературе по структурам и текстурам руд. Необходимо отметить, что часто отсутствуют прямые признаки, позволяющие различить структуры, образованные при диффузионном замещении с сохранением удельного объема минералов и при процессах, идущих с растворением минералов.

Несомненно, диффузионную природу имеют различные структуры агрегатов сфалерита, халькопирита, станнына и других подобных минералов, образованные в процессе распада твердых растворов. В начальные стадии обособления продуктов распада возникают так называемые эмульсионные выделения одних минералов в других. Впоследствии могут возникнуть различные пятнистые, петельчатые и другие структуры, аналогичные коррозионным структурам срастания минералов. Но при этом обычно не образуются мирмекитовые структуры, как в случаях диффузионных процессов с увеличением удельного объема анионного каркаса минералов.

Кристаллическая структура халькопирита и станнына соподчинена структуре сфалерита, является производной от последней. Однако аналогия мотива, геометрическое сходство этих структур не обуславливает одинаковых физических свойств минерала (Белов, 1951). Структура халькопирита имеет элементарную ячейку сфалерита, удвоенную по высоте вдоль зеркально-поворотной оси 4-го порядка (Белов, 1947). Расчет ко-

¹ Образование этой метасоматической вкрапленности является не столько результатом избытка понов меди в растворе, а результатом изоструктурности халькопирита и сфалерита (но не сфалерита и блеклой руды).

ээффициента K для замещения сфалерита халькопиритом или станнином, либо обособления этих минералов при распаде твердого раствора со сфалеритом показывает, что для обеих пар минералов $K \approx 1$ (см. таблицу), т. е. удельный объем замещающего и замещаемого минералов в этих случаях почти одинаков. При этом не возникает условий (напряжений в решетке), органичивающих распределение включений обособившегося минерала в минерале-хозяине.

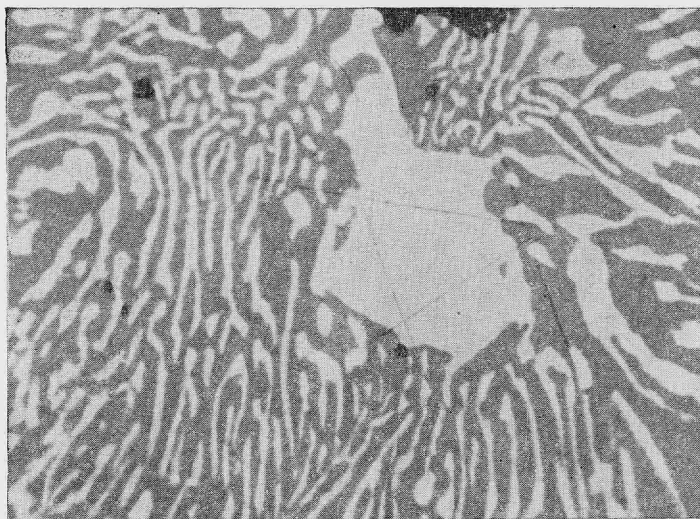


Рис. 3. Мирмекитовые срастания станнина (серое) с халькопиритом (белое), по Рамдору (Ramdohr, 1955); увел. 550.

Для крайних членов ряда этих минералов, расположенных по возрастанию удельного объема анионной упаковки: халькопирит ($v_0 = 35,35$) — сфалерит ($v_0 = 39,42$) — станнин ($v_0 = 41,38$), коэффициент K оказывается значительно бóльшим единицы ($K = 1,18$). При диффузионном замещении станнином халькопирита часто образуются мирмекитовые срастания минералов (рис. 3).

Диффузионные процессы с уменьшением объема анионного каркаса

Диффузионные процессы с уменьшением удельного объема анионного каркаса ($K < 1$) должны, естественно, сопровождаться усадкой минерала, образованием полых трещин в минеральных агрегатах. Такие трещины действительно наблюдаются в минералах, однако генезис их обычно остается неосвещенным. Остановимся подробнее на характеристике подобных трещин усадки, возникших в результате уменьшения плотности анионной решетки при диффузионном замещении борнита халькопиритом, встреченных в карбонатных жилах.

Неправильные зернистые или сферолитовые агрегаты халькопирита замещаются, местами нацело, борнитом. Замещение развивается по концентрическим зонам сферолитов от секущих трещин, вдоль контактов отдельных зерен кристаллических агрегатов. По борниту развивается более поздний халькопирит II, образующий закономерную в каждом зерне систему ланцетовидных выделений. Эти выделения аналогичны ланцетовидным

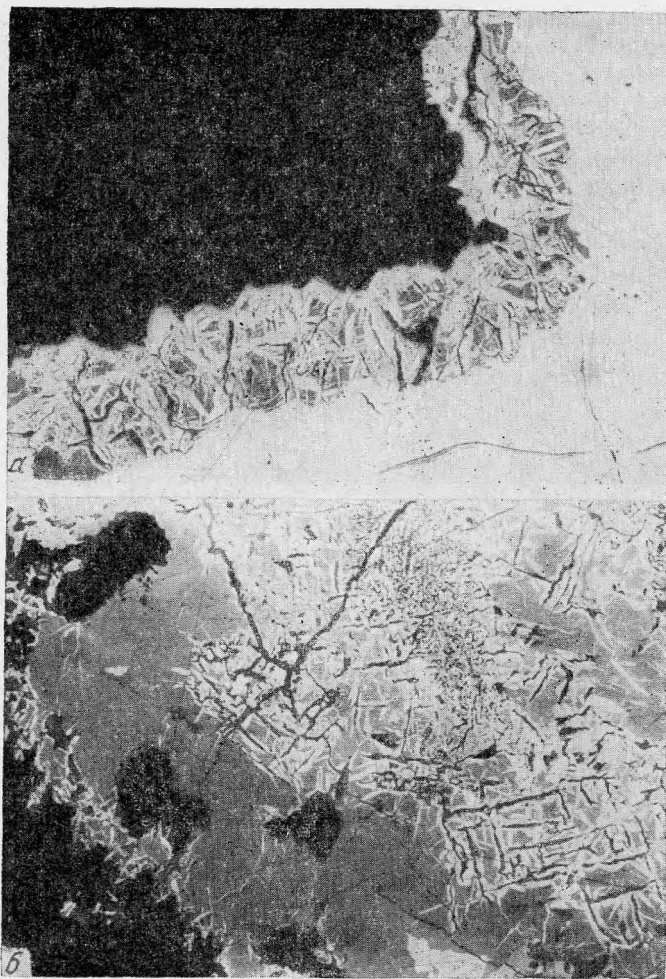


Рис. 4. Морфология и распределение трещин усадки, образующихся при диффузионном замещении борнита (серое) халькопиритом II (белое), сплошное белое поле — халькопирит I, черное — кальцит
a — увел. 70; *б* — увел. 100

в росткам замещения халькопиритом борнита, полученным экспериментально Шоутеном и описанным Д. П. Григорьевым (1944). Вдоль этих выделений в халькопирите II развивается система коротких трещин¹, тем более мощных, чем интенсивнее прошел процесс замещения. В иных местах агрегата, в частности при замещении борнитом халькопирита I, эти трещины не возникают (рис. 4, *a*, *б*). По морфологии отмеченные трещины соответствуют трещинам разрыва. Обычно эти трещины зияющие, не заполненные иными минералами. Местами трещины частично или полностью выполнены кальцитом и приобретают извилистые стенки. В этих местах

¹ Аналогичные трещины обнаруживаются и на фотографии, иллюстрирующей в работе Рамдора (Ramdohr, 1955; рис. 213) структуры проникновения халькопирита в борнит.

на трещиноватом халькопирите II, а также на борните и халькопирите I нарастает тонкая крустификационная оторочка кристаллов того же халькопирита II, лишенная каких-либо трещин (рис. 5).

Халькопирит II развивается по борниту метасоматическим путем с использованием системы слабо выраженной его спайности. Расчет показывает, что при диффузионном метасоматическом процессе замещения должно произойти уменьшение анионного каркаса на 14% ($K = 0,86$). Развитие



Рис. 5. Образование крустификационной каймы позднего халькопирита II (белое), лишенной трещин усадки, на трещиноватом агрегате халькопирита, заместившем борнит (серое, реликты); черное — кальцит, темно-серое — халькозин. Увел. 120

зияющих трещин свидетельствует о диффузионной природе процессов возникновения отмеченных включений замещения борнита халькопиритом. Позднее, в период отложения кальцита происходит частичное переотложение халькопирита II в виде крустификационных оторочек на всех ранее образованных минералах. Переотложение халькопирита, естественно, приводит к полной перестройке анионного кристаллического каркаса и образованию зернистого агрегата, лишенного трещин усадки.

Описанные трещины диффузионной усадки анионного каркаса сульфидов по генезису ничего общего не имеют с так называемыми трещинами «усыхания» или дегидратации гелей (которой обычно принято объяснять подобные структуры в рудах). Признаки последовательного, кристаллизационного роста, наблюдаемые при изучении внутреннего строения почковидных выделений халькопирита I, указывают на то, что при образовании они не проходили стадии вязкого геля.

Любопытно отметить, что при диффузионных метасоматических процессах образования борнита по халькопириту ($K = 1,17$) трещины не возникают, а образуется мирмегитовая структура, описанная Ван-дер-Винном (Ramdohr, 1955).

При распаде твердого раствора халькопирита в борните (так называемого халькоборнита) образуется система пластинчатых, ланцетовидных выделений халькопирита. Эти же выделения получены искусственным путем (Schwartz, 1931; Филимонова, 1952). При медленном охлаждении

происходит обособление халькопирита по контактам зерен. Швартц еще в 1943 г. полагал, что при распределении подобных выделений халькопирита в борните имеет место диффузия вещества. В структурах распада твердого раствора халькопирита в борните трещины усадки не отмечались. Они не образуются, вероятно, вследствие непрерывного заполнения освободившегося объема массой обособляющего халькопирита.

Аналогичные трещины усадки возникают при псевдоморфном замещении магнетита маггемитом (γ - Fe_2O_3). При этом в центральной части кристаллов магнетита развиваются короткие зияющие трещинки, отсутствующие в краевых частях, где развивается более поздний гематит (α - Fe_2O_3). Расчет показывает, что при превращении магнетита в маггемит происходит уплотнение анионной упаковки кислорода на 4%:

$$K = \frac{v_{0\text{маггемита}}}{v_{0\text{магнетита}}} = \frac{a_0^3}{a_0^3} = \frac{71,99}{74,36} = 0,96.$$

Оба минерала имеют кристаллическую решетку типа шпинели с плотнейшей упаковкой кислорода. В магнетите катионы Fe^{3+} занимают все тетраэдрические, а катионы Fe^{2+} — октаэдрические пустоты кристаллической решетки. В маггемите присутствуют только катионы Fe^{3+} , которые занимают $21\frac{1}{3}$ из 24 мест его кубической элементарной ячейки. При замещении магнетита маггемитом возникает более плотная дефектная структура. Избыток атомов железа диффундирует из кристаллической решетки минерала (идет на новообразование гематита).

А. Д. Генкиным (Бетехтин, Генкин и др., 1958) описана псевдоморфоза виоларита по кристаллу пентландита, заключенному в плотной массе халькопирита. На приводимой в этой работе иллюстрации видно, что в виоларите развита система коротких трещин, отсутствующих в сохранившемся от замещения участке пентландита и заключающем их халькопирите. Не исключена возможность, что эти трещины возникают также в результате уменьшения объема кристаллического каркаса при диффузионных метасоматических процессах. Аналогичный расчет изменения плотности анионной упаковки в этих минералах показывает, что при диффузионном замещении виоларитом пентландита должна произойти усадка, в пределе достигающая 17% объема кристалла пентландита. Это, вероятно, и приводит к появлению указанных трещин.

$$K = \frac{v_{0\text{виоларита}}}{v_{0\text{пентландита}}} = \frac{27,04}{32,40} = 0,83.$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение еще раз подчеркнем значительную роль диффузионных метасоматических процессов при формировании и последующем преобразовании руд. В настоящей работе сделана попытка осветить генезис лишь небольшой части диффузионных структур, возникающих при диффузионных метасоматических процессах в минералах с сохранением их анионного кристаллического каркаса. При образовании диффузионных структур минеральных агрегатов в результате обмена катионами между растворами и твердой фазой первостепенное значение приобретает изменение объема анионного каркаса минералов. Изменение объема и, вероятно, возникающие при этом напряжения оказываются часто фактором, определяющим особенности образующихся диффузионных структур.

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что диффузионные процессы, сопровождаемые увеличением объема кристаллического (анионного) каркаса приводят в случае замещения и распада твердых растворов к образованию мирмекитовых структур. При диффузионных процессах с сохранением объема возникают: 1) при замещении — структуры, аналогичные так называемым коррозионным структурам, образующимся при вытеснении минералов; 2) в случае распада твердых растворов — эмульсионные, пластинчатые и другие подобные структуры. При диффузионных процессах с уменьшением объема кристаллического каркаса образуются: 1) в местах замещения — трещины диффузионной усадки; 2) при распаде твердых растворов — эмульсионные и пластинчатые структуры.

Широта возникновения в рудах диффузионных структур определяется, в частности, энергией процесса их образования. Как указывалось, диффузия в общем случае совершается под влиянием градиентов концентрации и напряжения. Для диффузионного замещения с увеличением объема необходима тем большая энергия, чем больше величина K . Процесс диффузии ионов прекратится, когда вызывающие его силы будут уравновешены упругостью и прочностью кристаллической решетки. После преодоления предела прочности процесс идет с полной перестройкой кристаллической решетки, т. е. мирмекитовые структуры замещения будут встречаться в парах минералов, характеризующихся некоторым оптимальным значением K (для сульфидов, вероятно, в пределах 1,10 — 1,20).

Обособлению минерала с большим удельным объемом решетки при распаде твердых растворов должны способствовать механические напряжения, образующиеся в решетке. Происходит самоочистка¹ минерала-хозяина под воздействием механических усилий, возникающих в результате стремления кристаллической решетки к сохранению возможного минимума объема. Стремление к максимально плотной упаковке, как указывает В. И. Лебедев (1948), является выражением более общего закона — закона энергетической выгоды. Таким образом, мирмекиты распада твердых растворов — это реликтовые структуры, сохраняющиеся в результате более или менее резкого переохлаждения системы. При постепенном охлаждении или последующем нагревании (отжиге) системы процесс диффузии пройдет до конца и мирмекиты не сохраняются. Возникнут структуры, аналогичные коррозионным или структурам «взаимных границ».

Диффузионные процессы замещения минералов с сохранением объема кристаллической решетки должны совершаться несравненно легче (при равных прочих условиях), чем замещение с увеличением объема. Однако для возникающих при этом структур не установлены диагностические признаки, отличающие их от коррозионных структур. При распаде твердых растворов с сохранением объема кристаллической решетки диффузионные структуры должны сохраняться чаще, так как при этом практически отсутствуют механические напряжения, способствующие самоочистке минерала-хозяина.

Трещины, возникающие при диффузионных процессах замещения с усадкой кристаллического каркаса, наблюдаются весьма часто. Однако они до сих пор не привлекали внимания исследователей и не получили генетического толкования. Эти трещины, очевидно, могут образовываться также при определенном значении коэффициента K , ниже которого процесс будет идти с перестройкой кристаллического каркаса. Последующие процессы перекристаллизации и переотложения минералов заглушают признаки этих диффузионных по своей природе структур. Диффу-

¹ Это явление ничего общего не имеет с самоочисткой минералов в результате их перекристаллизации (Григорьев, 1956).

зионные структуры распада твердых растворов с уменьшением удельного объема анионного каркаса в обособляющемся минерале, вероятно, развиты широко, но они морфологически не отличаются от структур распада с сохранением плотности решетки.

В заключение отметим, что высказанные соображения о генезисе диффузионных структур доказываются лишь косвенно. Одним из прямых доказательств диффузионного механизма замещения может служить непосредственное рентгенометрическое измерение напряжений в кристаллической решетке минералов с различными включениями либо измерение ионно-электронной проводимости в разных парах минералов. И то, и другое лежит за пределами собственно минералогических методов исследования. Косвенные, минералогические доказательства, в частности изучение структур с попутным определением коэффициента изменения плотности анионного каркаса, приобретут большую достоверность при статистическом подходе к вопросу в результате накопления большого количества наблюдений. Дальнейшее изучение различных структур минеральных агрегатов с изложенных позиций, по нашему мнению, окажется весьма многообещающим для расшифровки многих вопросов формирования руд. Вместе с тем это, естественно, разовьет изложенные взгляды, добавив их и изменив.

Автор выражает свою глубокую признательность Н. В. Белову и А. Г. Бетехтину, взявшим на себя труд прочесть рукопись статьи и сделавшим ряд весьма ценных замечаний.

ЛИТЕРАТУРА

- Белов Н. В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. Изд.-во АН СССР, 1947.
- Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии, ч. II. Минер. сб. Львовск. геол. об-ва, № 5, 1951.
- Белов Н. В. Некоторые особенности кристаллохимии сульфидов. Сб «Вопросы петрографии и минералогии», т. II, Изд.-во АН СССР, 1953.
- Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии, ч. V. Минер. сб. Львовск. геол. об-ва, № 8, 1954.
- Белов Н. В., Бутузов В. А. Структура высокотемпературного халькозина. — Докл. АН СССР, 54, № 8, 1946.
- Бетехтин А. Г., Генкин А. Д., Филимонова А. А., Шадрин Т. Н. Текстуры и структуры руд. Госгеолиздат, 1958.
- Боккий Г. В. Введение в кристаллохимию. Изд. Моск. ун-та, 1954.
- Бродин Б. В. О мирмекитовых сростаниях галенита с халькозином. — Записки Всес. минер. об-ва, ч. 89, вып. 4, 1960.
- Бэррер Р. Диффузия в твердых телах, ИЛ, 1948.
- Варма А. Рост кристаллов и дислокации. ИЛ, 1958.
- Григорьев Д. П. Борнит-халькопиритовые прорастания как признак условий рудообразования. — Записки Всес. минер. об-ва, ч. 89, вып. 4, 1944.
- Григорьев Д. П. Перекристаллизация минералов. — Записки Всес. минер. об-ва, ч. 85, № 2, 1956.
- Дэна Дж. и др. Система минералогии, т. I, 1-й полутом. ИЛ, 1951.
- Иванов В. В. О некоторых случаях унаследования двойникового строения минералов. — Труды Ин-та минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов АН СССР, вып. 2, 1959.
- Иванов В. В. О явлениях гипогенного замещения минералов в касситерито-сульфидных рудах. — Геология рудных месторождений, № 4, 1960.
- Коржипский Д. С. Факторы равновесия при метасоматозе. — Изв. АН СССР, серия геол., № 3, 1950.
- Котрелл А. Х. Строение металлов и сплавов. Metallurgizdat, 1959.
- Лебедев В. И. Минералогическое правило объемов и энергия химических связей. — Докл. АН СССР, 63, № 4, 1948.
- Лебедев Т. А. О механизме диффузии в твердых растворах замещения. — Докл. АН СССР, 65, № 2, 1949.

- Наковник Н. И. О метасоматическом минералообразовании и законе равных объемов.— Записки Всес. минер. об-ва, ч. 78, № 4, 1949.
- Ольшанский Я. И. Некоторые явления в телах со смешанной ионно-электронной проводимостью. Сб. «Вопросы петрографии и минералогии», т. II. Изд-во АН СССР, 1953.
- Рафальский Р. П., Дымков Ю. М. О трубчатых псевдоморфозах аргентита по самородному проволочному серебру и температуре их образования.— Докл. АН СССР, 112, № 4, 1957.
- Ревердатто В. В. Ионное замещение в каркасах некоторых полевых шпатов. Труды Сибирского отделения АН СССР.— Геология и геофизика, № 11, 1960.
- Риз А. Химия кристаллов с дефектами. ИЛ, 1956.
- Соболев Вл. Введение в минералогию силикатов. Изд. Львовск. гос. ун-та, 1949.
- Талдыкин С. И., Гончарик Н. Ф., Еникеева Г. Н., Розина Б. Б. Атлас структур и текстур руд. Госгеолтехиздат, 1954.
- Филимонова А. А. Опыты по нагреванию борнитсодержащих колчеданных руд.— Изв. АН СССР, серия геол., № 3, 1952.
- Эванс. Введение в кристаллохимию. Госхимиздат, 1948.
- Юм-Розерн В., Рейнор Г. В. Структура металлов и сплавов. Metallurgizdat, 1959.
- Amoros J. L. La difusion en los cristales. Cursos y conferencias del Instituto «Lucas Mallada», fasc. II, Madrid, 1955.
- Douglas G. V., Goodman N. R., Milligan G. C. On the nature of replacement.— Econ. Geol., 41, № 5, 1946.
- Edwards A. B. Textures of the ore minerals and their significance.— Austr. Inst. Miner. a. Metall., Melburn, 1954.
- Guild F. N. The enrichment of silver ores. The laboratory investigation of ores, XI, 1928.
- Guild F. N. The micro-textures and paragenesis of stromeyerit. — Schweizer. Miner. und Petr. Mittel., Bd. XII, H. 1, 1932.
- Holser W. T. Metasomatic processes. — Econ. Geol., 42, № 4, 1947.
- Levy Cl. La stannite janne du gisement de Vaulry (haute Viennen).— Bull. Soc. Franc. Min. Crist., 79, 1956.
- Lindgren W. The nature of replasement. — Econ. Geol., VII, 1912.
- Lindgren W. Volume changes in metamorfism.— J. Geol., 26, 1918.
- Macdougall J. F., Meikle B. K., Guy-Bray J. V., Saull A. V., Gill J. E. Experimental investigation of solid diffusion and volatilization of certain metallic sulfides.— Econ. Geol., 2, 1961.
- Ramdohr P. Mirmekitische Verwachsungen von Erzen.— Neues Jb. Miner., Beil., Bd. 79A, 1945.
- Ramdohr P. Die Erzminerale und ihre Verwachsungen. Akad.-Verl., 1955.
- Ross V. The formation of intermediate sulfide phases in the solid state.— Econ. Geol., 49, № 7, 1954.
- Ross V. Geochemistry, crystalstructure and mineralogy of sulfides.— Econ. Geol. 52, № 7, 1957.
- Schwartz G. M. Intergrowths of bornite and chalcopirite.—Econ. Geol., 26, № 2, 1931.
- Schwartz G. M. Relations of chalcocite-stromeyerite-argentite.— Econ. Geol., 30, № 2, 1935.
- Sugaki A. Thermal studies on the lattice intergrowth of chalcopyrite in bornite from the Akayama Mine, Japan.— Sci. Reports Tohoku univ., IV, № 1, 1951.
- Sugaki A., Tashiro Ch. Thermal studies on the diffusion between chalcopyrite and metallic copper in the solid phase.— Sci. Reports Tohoku univ., V, № 2, 1956.

В. А. Корнетова

ОБ АССОЦИАЦИИ ИЛЬМЕНОРУТИЛА И МОНАЦИТА
В ПЕГМАТИТАХ СИБИРИ

Ильменорутит принадлежит к числу довольно слабо изученных минералов. Генетически он связан с пегматитами, в которых встречаются как ниобиевые, так и танталовые его разновидности (стривериты), или с месторождениями пневматолито-гидротермального типа, где мы находим главным образом ниобиевые члены, содержащие малые количества пятиокиси ниобия (в пределах нескольких процентов), хотя в последнее время стали известны находки стриверита в экзоконтактных грейзенах гранитного массива (Ситнин, Леонова, 1961). Стриверит в этом случае содержал лишь 6,27% пятиокисей тантала и ниобия, из них на тантал приходится 6,07%. Как правило, в минералах группы ильменорутила, встречающихся в пегматитовых телах, процент пятиокисей тантала и ниобия в несколько раз выше, чем в ильменорутиле пневматолито-гидротермального происхождения.

В нескольких редкометалльных пегматитовых полях Сибири, которые изучались нами на протяжении последних десяти лет, неоднократно встречались отдельные пегматитовые тела, как правило, сильно альбитизированные, несущие своеобразную ассоциацию ильменорутила и монацита. Несмотря на значительную пространственную разобщенность рассматриваемых пегматитовых полей, обращают на себя внимание одинаковая приуроченность упомянутой ассоциации к краевым частям пегматитовых тел, срастание ильменорутила и монацита с альбитом и обязательное присутствие фтора в значительных количествах, который фиксируется во флюорите и топазе в этих пегматитовых телах. Ниже приводится описание ассоциации ильменорутила и монацита из двух (А и Б) детально изученных пегматитовых полей Сибири. Оба пегматитовых поля, несмотря на различные геологические условия залегания, разные геохимические и, следовательно, минералогические особенности, слагаются пегматитовыми телами одного и того же типа, который по классификации А. Е. Ферсмана следует относить к V натриево-литиевому типу (альбитовый подтип).

ОПИСАНИЕ ИЛЬМЕНОРУТИЛА И МОНАЦИТА ИЗ ПОЛЯ А

Поле А располагается в разгнейсованных порфировидных биотитовых гранитах каледонского возраста. Помимо пегматитовых жил, здесь в большом количестве встречаются кварцево-полевошпатовые и кварцево-турмалиновые жилы, а также дайки габбро-диабазов. Дайки аплитов и мономинеральные кварцевые жилы типа силекситов почти полностью

отсутствуют. Пегматитовые тела в плане обычно имеют форму вытянутых линз или коротких с отдельными раздувами жил, часто весьма неправильных очертаний и прихотливо изменяющихся с глубиной. Падение пегматитовых тел крутое, под углом $60-80^\circ$. Строение пегматитов блоковое, некоторые тела зональные.

Пегматит, из которого был взят описываемый ниже ильменорутил, был наиболее дифференцированным. На контакте пегматита с гранито-гнейсами развивается либо аплитовидная зона, приобретающая ближе к пегматиту облик среднезернистого гранита, либо местами — слюдистая оторочка мощностью 15—20 см. В свою очередь гранито-гнейсы часто рассланцованы и обогащены мусковитом и мелким турмалином. От пегматита отходят короткие и толстые апофизы кварца. Кварц апофизы темно-серый, почти черный. От краев к центру в пегматите четко выделяются три зоны, имеющие неправильные очертания. Зона мелкозернистого пегматита (1) гранитной текстуры (размер зерен — 3—5 мм) состоит из альбита, кварца и мусковита. Очень часто встречаются зеленый (ранний) флюорит и ярко-фиолетовый — поздний, цинрит и монацит в виде мелкой, но обильной вкрапленности. Далее следует зона (2) крупнозернистого пегматита, представленная незакономерным сростанием микроклина и кварца. Размер зерен — 8—10 см. Микроклина больше, нежели кварца, и он сильнее альбитизирован по сравнению с микроклином центральной зоны. Здесь же развиты мусковит и серовато-фиолетовый флюорит. Зона крупнозернистого пегматита обычно окружает центральную зону (3) пегматита, имеющую блоковое строение (рис. 1). Она слагается крупными блоками несколько альбитизированного микро-

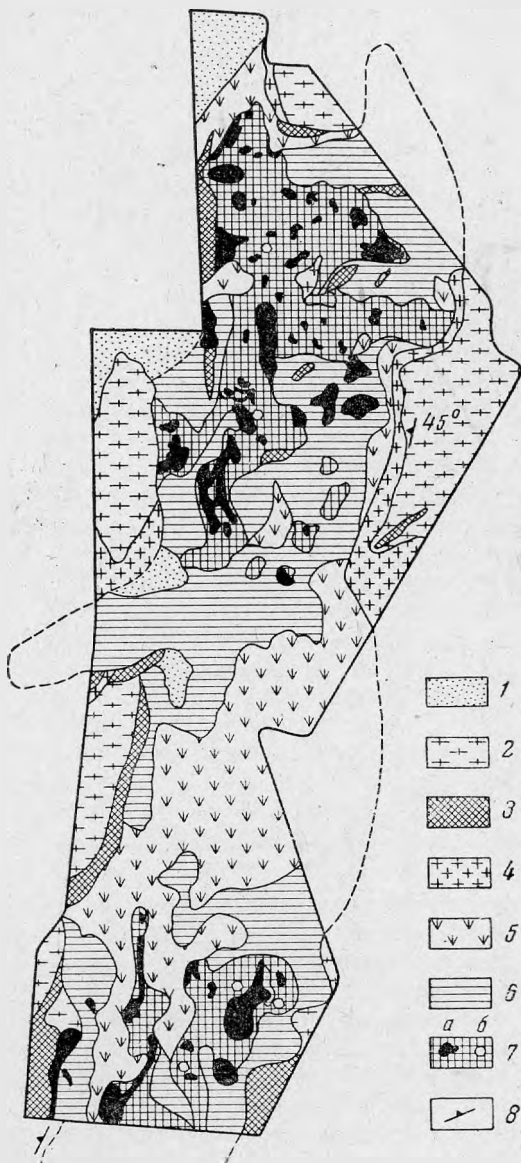


Рис. 1. Форма и строение пегматитового тела поля А, содержащего ильменорутил и монацит
1 — элювий; 2 — порфировидные гранито-гнейсы; 3 — слюдистые оторочки биотит-мусковитового состава; 4 — аплитовидная зона; 5 — мелкозернистый альбитизированный пегматит; 6 — крупнозернистый альбитизированный пегматит; 7 — пегматит блоковой, текстуры с микроклином, кварцем (а) и бериллом (б); 8 — элементы залегания

Таблица 1

Химический состав ильменорутитов

Компоненты	Поле А				Поле Б				Ивеленд, Норвегия	Монгольский Алтай
	вес %	молекуляр- ные количе- ства	атомные ко- личества ка- тиона	атомные ко- личества ани- она	вес. %	молекуляр- ные количе- ства	атомные ко- личества ка- тиона	атомные ко- личества ани- она		
MgO	—	—	—	—	Следы	—	—	—	Следы	0,03
CaO	0,26	46	46	46	»	—	—	—	0,11	0,05
MnO	0,10	14	14	14	0,24	34	34	34	—	0,09
FeO *	(13,67)	1905	1905	1 905	(5,92)	824	824	824	12,29	9,70
Fe ₂ O ₃	15,0	—	—	—	6,57	—	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	0,65	64	128	192	—	—	—	—	—	0,60
SiO ₂	0,15	25	25	50	0,68	113	113	226	—	0,41
TiO ₂	48,87	6117	6117	12 234	70,99	8886	8886	17 772	54,57	47,00
SnO ₂	0,18	12	12	24	0,60	39	39	78	—	—
Ta ₂ O ₅	16,15	365,5	731	1 827	10,18	230	461	1 152	—	33,12
Nb ₂ O ₅	20,19	760	1520	3 794	10,05	378	756	1 890	32,15	9,30
H ₂ O ⁻	—	—	—	—	0,05	28	56	28	—	—
H ₂ O ⁺	—	—	—	—	0,24	—	—	—	—	—
П.п.п.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Сумма	100,22	—	—	—	99,60	—	—	—	99,12	100,30
Уд. вес	4,91	—	—	—	4,71	—	—	—	4,64	5,47
Аналитик	Г. М. Варшал				М. Е. Казакова				Прайор (Дапа, 1946)	М. В. Ку- харчик (За- лашкова и Сидоренко, 1959)

* В обоих анализах непосредственно определялось только Fe₂O₃.

клина и темно-серого кварца (размер — 1 × 0,7 × 0,5 м). Здесь же встречаются призмы берилла, бисмутит, зеленый флюорит, ильменорутит; последний отмечается, помимо центральных частей, также в крайних частях.

Самые крупные выделения ильменорутита достигают размеров 5 × 6 × 4 см. Хорошо ограненных кристаллов не обнаружено. Цвет черный; цвет черты — серовато-черный с характерным зеленоватым оттенком. Блеск сильный, металлический. В очень тонких сколах минерал прозрачен и плеохроирует от зеленовато-коричневого до очень темного, почти черного. В полированных шлифах наблюдается ясная анизотропия, а также большое количество включений кварца и альбита. Кислотами не травится, в том числе и плавиковой, даже в течение 3,5 часа. Удельный вес, определенный пикнометрически при 22° С, равен 4,91. Определение производилось два раза из навесок 9,1975 и 3,8310 г; разница в определении составила 0,008.

В химическом составе анализированного ильменорутита (поле А; табл. 1) обращает на себя внимание высокое содержание суммы пятиокисей

Т а б л и ц а 2

Рентгеновские данные для ильменорутилов

Поле А			Поле Б		Поле А			Поле Б	
I	d/n	hkl	I	d/n	I	d/n	hkl	I	d/n
2	3,53	—	2	3,508	3	1,465	002	3	1,475
8	3,25	110	8	3,19	—	—	310	4	1,447
1	2,91	—	—	—	7	1,367	301	7	1,359
2	2,736	001	2	2,70	5	1,359	112	4	1,344
7	2,47	101	7	2,46	—	—	022	3	1,244
—	—	020	3	2,27	6	1,180	231	5	1,171
4	2,20	111	5	2,17	4	1,155 ⁶	040	3	1,152
—	—	120	3	2,036	4	1,106	222	7	1,096
6	1,872	121	4	1,845	3	1,094	—	3	1,085
—	—	021	2	1,775	6—7	1,050	—	6	1,047
10	1,694	211	10	1,677	—	—	—	6	1,040
5	1,637	220	5	1,610	—	—	—	3	1,030
3	1,486	—	2	1,495	—	—	—	—	—

Ta и Nb, а в последней — высокий процент Ta₂O₅. Расчет данных химического анализа хорошо укладывается в формулу рутила: (Fe, Ta, Nb, Ti, Sn, Ca, Mg)_{0,997}O_{1,93}. Для сравнения в табл. 1 приведен химический анализ ильменорутила из пегматитовых жил Ивеленда (Норвегия), который по содержанию TiO₂ и сумме пятиокисей весьма близок к рассматриваемому, хотя и не содержит Ta₂O₅. По цвету черты и в тончайших прозрачных сколах они не отличимы. С этой же целью приводится анализ стрюверита из пегматитов Монгольских Алтая, близкий по содержанию TiO₂ и сумме пятиокисей тантала и ниобия.

Помимо элементов, определенных химическим анализом, спектрально установлены: Be, W, V — средние линии, Pb, Cu, Y — очень слабые. Г. А. Сидоренко в ВИМС было выполнено рентгеновское исследование ильменорутила. Анализ производился по методу порошков, съемка велась на Fe-нефильтрованном излучении при 35 кВ; I=12 ма в продолжение 6 часов, 2R=57,3 мм (табл. 2).

На основании расчета порошкограмм были вычислены постоянные решетки: Поле А: a=4,62; c=2,97±0,03Å; поле Б: a=4,56; c=2,95±0,03Å.

Монацит¹ в пегматитах поля А распространен очень широко. Встречается во всех жилах в самых разнообразных ассоциациях и во всех зонах. Имеет широкий диапазон выделения и, по-видимому, выпадает на всем протяжении пегматитового процесса. Главная масса монацита выделяется в стадию альбитизации. Обилие монацита позволяет назвать пегматиты поля А монацитовыми (не смешивать с монацитовыми пегматитами I типа, по А. Е. Ферсману).

Альбит и альбитизированный микроклин вокруг включений монацита обычно окрашены в розовый или бурый цвета по радиусу на 5—6 см. После альбита монацит наиболее часто и обильно ассоциирует с мусковитом, реже — с темно-фиолетовым флюоритом и кварцем. Большей частью кристаллы плохо образованы. Чем меньше кристалл, тем большее число граней на нем наблюдается. Большинство кристаллов имеет призматическую форму.

¹ Рентгеновское изучение монацитов также было выполнено Г. А. Сидоренко. Условия съемки те же.

ческий облик. Грани головки развиты редко. У кристаллов большого размера ($6 \times 2 \times 2,5$ см) преобладающее развитие имеют грани ромбической призмы m (110), отчего кристалл в сечении кажется почти квадратным. Кристаллы вытянуты по оси z . Изредка в виде полосок развиваются грани пинакоида a (100) (рис. 2).

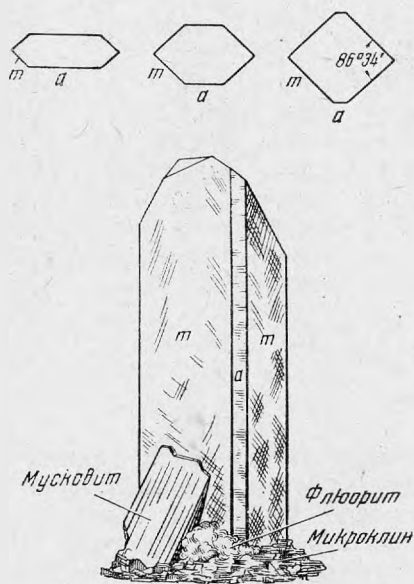


Рис. 2. Наиболее распространенный тип кристаллов монацита поля А

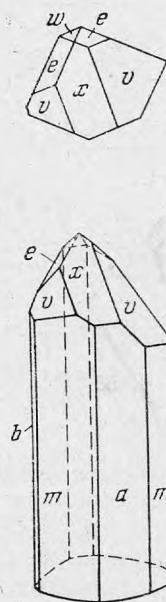


Рис. 3. Кристалл монацита поля А с одинаковым развитием граней a (100) и m (110)

Кристаллы средних размеров (около 1 см) обычно несут головку и также несколько вытянуты по оси z (соотношение толщины к длине 1 : 2). Грани ромбической призмы m (110) и грани пинакоида a (100) развиваются уже в одинаковой степени (рис. 3), причем последние иногда даже доминируют, отчего часть кристаллов приобретает уплощенную форму. На головке же развиваются пинакоиды: x ($\bar{1}01$), w (101), часто v ($\bar{1}11$) и ромбическая призма e (011). Самые мелкие кристаллы наиболее богаты гранями, а также и наиболее пригодны для измерения вследствие блеска граней. Основная масса кристаллов имеет неровные, матовые и шероховатые грани. Простые формы, отмеченные на небольших кристаллах, следующие: ромбические призмы — m (110), e (011), v ($\bar{1}11$), y (310), u (021), d ($\bar{1}12$); пинакоиды — c (001) (редок), b (010), a (100), x ($\bar{1}01$), w (101) (рис. 4, а, б).

Цвет коричневый и красновато-коричневый. Мелкие кристаллы, в отличие от крупных — непрозрачных, иногда просвечивают в краях и вследствие сильного блеска кажутся розовато-коричневыми. Под микроскопом в монаците наблюдаются очень мелкие включения каких-то удлиненных кристалликов (?); вещество монацита вокруг таких включений радиально растрескивается. Может быть, включения принадлежат ториту.

Из кристаллов средних и мелких размеров был отобран материал

для химического анализа, произведенного в лаборатории ИГЕМ АН СССР К. П. Соковой (табл. 3 и 4).

Разделение редких земель выполнено Г. М. Варшал методом хроматографии в лаборатории ИГЕМ АН СССР.

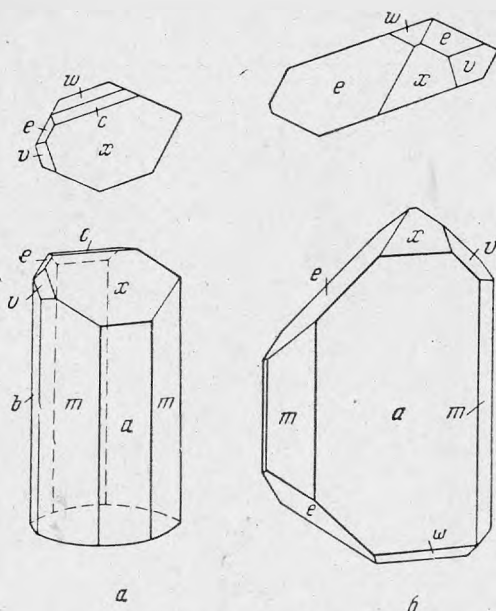


Рис. 4. Кристаллы монацита поля А

а — с развитием верхнего пинакоида $c(001)$;

б — с преобладающим развитием переднего пинакоида $a(100)$

В исследуемом монаците спектрально установлены еще Be — средние линии; As , Mn , U , Pb , Cu , Sr , Ti — слабые и Ga , Sc — очень слабые линии.

В химическом анализе (см. табл. 3) обращает на себя внимание сравнительно высокое содержание CaO , SiO_2 , CO_2 и SO_3 . При расчете химического анализа на формулу предполагалось вхождение в минерал соединения ThSiO_4 (может быть, в качестве включений торита?), а остаток кремнекислоты связывался с Al_2O_3 в соотношении 1 : 3 (как в альбите) на основании предположения о загрязнении минерала альбитом. Минерал рассчитывается на формулу плохо. Обнаружился недостаток атомных количеств в анионной части. Последнее свидетельствует о некоторой разрушенности минерала. выносе P . Наличие CO_2 и избыток CaO натолкнули на мысль о присутствии в исследуемом монаците какого-то вторичного минерала, образовавшегося по монациту в результате воздействия на него более поздних гидротермальных растворов.

Учитывая большое количество F в пегматитах поля А, можно предположить образование какого-либо фторкарбоната редких земель, трудно отличимого по внешнему виду от монацита и поэтому не замеченного при отборе материала для химического анализа. Внешний вид непрозрачных, матовых, без блеска кусочков монацита, пошедшего на химический анализ, также говорил в пользу этого предположения. При анализе К. П. Соковой этого минерала фтор не определялся. Поэтому после окончания анализа из дополнительной навески того же самого образца в лаборатории ИГЕМ АН СССР, руководимой А. И. Покровской, ана-

Химический состав монацитов Таблица 3

Компоненты	Поле А		Поле Б		
	вес. %	вес. %	молекулярные количества	атомные количества катиона	атомные количества аниона
CaO	1,27	Нет	—	—	—
MgO	0,36	0,10	26	26	26
TR	56,15	61,32	265	3607	—
Fe ₂ O ₃ } FeO }	1,77	0,09	5	10	15
Al ₂ O ₃	0,83	1,30	127	254	381
SiO ₂	4,22	2,09	348	348	696
ThO ₂	7,37	8,48	321	321	642
P ₂ O ₅	24,87	26,35	1855	3710	9275
H ₂ O ⁻	0,57	} 0,40	22	44	22
H ₂ O ⁺	1,23				
CO ₂	1,13	—	—	—	—
SO ₃	0,03	—	—	—	—
U ₃ O ₈	0,08	0,04	0,5	1,5	2
MnO	Не опр.	Не опр.	—	—	—
F	1,8	—	—	—	—
Сумма	101,68	—	—	—	—
— F ₂ =O ₂	0,76	—	—	—	—
Сумма	100,92	100,17	—	—	—

литиком В. М. Степашкиной был определен фтор, количество которого оказалось равным 1,8%. Точность этого результата не очень большая из-за присутствия значительных количеств фосфора, затрудняющего определение фтора.

Е. И. Семенов (1959), изучая монацит из Северной Киргизии, обнаружил в составе измененных образцов монацита неизвестный минерал, отнесенный им в группу фторкарбонатов редких земель предположительного состава $Ce_2Ca_3(CO_3)_5F_2$. Выделить в чистом виде минерал Е. И. Семенову не удалось из-за скрытокристаллического характера агрегата. Минерал образует по монациту мельчайшие (доли миллиметра) буровато-розовые чешуйки. В данном случае, возможно, имеет место образование аналогичного фторкарбоната Ca, а может быть, даже и водного соединения. Под микроскопом заметить этот минерал не удалось. Данные порошкограммы (табл. 5) также не указывают на присутствие этого минерала. Последнее объясняется либо скрытокристаллическим его характером, либо малым содержанием в исследуемом образце.

Таблица 4

Состав редких земель в монацитах

Компоненты	Поле А		Поле Б				
	% в общей сумме TR	% в мине- рале	% в общей сумме TR	% в мине- рале	молеку- лярные количе- ства	атомные количес- тва катиона	атомные количес- тва аниона
La ₂ O ₃	19,20	10,78	18,28	11,21	343	686	1029
CeO ₂	41,97	—	51,84	—	1846	1846	2769
(Ce ₂ O ₃)	—	22,48	—	30,32	—	—	—
Pr ₆ O ₁₁	5,91	—	5,91	—	212	212	318
(Pr ₂ O ₃)	—	3,21	—	3,50	—	—	—
Nd ₂ O ₃	18,28	10,26	16,49	10,11	300	600	900
Sm ₂ O ₃	4,58	2,57	3,83	2,35	67	134	201
Gd ₂ O ₃	3,60	2,02	2,28	1,40	38	76	114
Y ₂ O ₃ } Tb ₂ O ₃ }	3,60	2,02	0,61	0,37	16	32	48
Dy ₂ O ₃	1,20	0,67	0,71	0,43	44	22	33
Ho ₂ O ₃	0,94	0,53	—	—	—	—	—
Er ₂ O ₃	0,68	0,38	—	—	—	—	—
Сумма	99,96	56,12	99,95	61,28	3607	—	5412

Таблица 5

Порошкограмма монацита

Поле А		Поле Б		Поле А		Поле Б		Поле А		Поле Б	
I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
—	—	2	6,86	3	2,455	5	2,44	5	1,537	6	1,537
—	—	2	5,07	1	2,38	1	2,33	4	1,474	5	1,474
—	—	4	4,65	3	2,206	5	2,19	1	1,375	4	1,370
—	—	5	4,19	8	2,14	6	2,13	6	1,344	7	1,337
—	—	1	3,85	7	1,976	7	2,027	7	1,283	7	1,281
—	—	1	3,596	—	—	1	1,888	8	1,239	8	1,236
3	3,51	2	3,51	8	1,877	8	1,872	3	1,194	4	1,192
—	—	1	3,38	1	1,805	2	1,795	5	1,175	4	1,171
6	3,31	7	3,27	5	1,771	3	1,766	3	1,162	3	1,158
—	—	1	3,13	6	1,747	7	1,738	3	1,122	1	1,128
10	3,11	10	3,08	5	1,699	5	1,690	7	1,104	7	1,1056
—	—	1	2,97	—	—	1	1,645	3	1,1065	—	—
9	2,876	9	2,85	—	—	1	1,588	5	1,049	8	1,049
3	2,615	4	2,59	2	1,609	3	1,603	3	1,029	2	1,016

ОПИСАНИЕ ИЛЬМЕНОРУТИЛА И МОНАЦИТА ИЗ ПОЛЯ Б

Пегматитовое поле Б отличается сложностью строения и большой протяженностью. В отдельных узлах его выходят различные по строению и минералогическому составу жилы, объединенные геохимически общими чертами. Узел пегматитовых жил, в котором был встречен в большом количестве ильменорутил в тесной ассоциации с монацитом, располагается в содержащих сфен плагиоклазовых амфиболитах. Пегматитовые

тела имеют форму вытянутых линз, иногда с небольшими раздувами, и принадлежат к V типу классификации А. Е. Ферсмана (альбитовый подтип). Пегматит, в котором было встречено самое большое гнездо ильменорутила обладает блоковым строением и состоит из кварца и реликтов микроклина, интенсивно замещаемого альбитом. В центральной части наблюдается небольшое кварцевое ядро. Блоки микроклина и кварца окружены среднезернистым альбитизированным пегматитом.

Альбит представлен или мелкопластинчатой разностью, или сахаровидной. По площади блоков микроклина и кварца много больше, чем альбитизированных участков. Мелкокристаллический альбит в свою очередь преобладает над сахаровидным. В блоках кварца очень редко встречается зеленоватый берилл, а так же топаз, кристаллы которого иногда полностью замещены серо-зеленым онкозином.

В контактных зонах развивается турмалин темно-коричневого цвета в длиннопризматических кристаллах, ассоциирующий с альбитом, бледно-розовым спессартином, желтоватым флюоритом. Любопытен спектральный анализ этого турмалина: очень сильные линии — Si, Al; выше средних — Fe Mn, Mg; средние — Ti, Sn, Ca, Sr; слабые — Nb, Na, Be, Ta, Ga, Cu, Zn, Y; следы — Cr, Sc, Pb, Ni, La. Обращает на себя внимание Ti, а также Cr и Ni. Присутствие последних можно объяснить только привнесом из вмещающих пород.

В центре жилы, неподалеку от кварцевого ядра, залегает ксенолит вмещающих пород — плагиоклазовых амфиболитов — в виде короткой, но толстой линзы, содержащий большое количество сфена и новообразования биотита. Мощность его в раздуве составляет одну треть мощности жилы.

Сахаровидный альбит развивается по трещинам и выделения его имеют форму разветвляющихся жил и прожилков. Он пронизан массой мелких кристаллов турмалина.

Ильменорутил встречен в виде гнездообразного выделения, вытянутого вдоль краевой части пегматита. Ассоциирует с мелкопластинчатым альбитом, монацитом и тесно сростается с касситеритом. Образует квадратные в сечении, удлиненные кристаллы с плохо развитыми гранями размером 3×4 см, которые густо насыщают пространство, местами сливаясь в сплошные массы. Цвет железно-черный. Цвет черты черный с характерным серовато-зеленоватым оттенком. Излом неровный, полураковистый, с сильным металлическим блеском. Удельный вес, определенный в лаборатории ИМГРЭ С. И. Лебедевой из малых количеств, оказался равным 4,71. HF в течение 3 часов не подействовала на полированную поверхность. Химический анализ был проделан М. Е. Казаковой (см. табл. 1). Общая сумма пятиокисей Ta и Nb достигает 20, 23%, причем Ta₂O₅ и Nb₂O₅ содержатся примерно в равных количествах с небольшим преобладанием Ta₂O₅. Железо превалирует над марганцем. Незначительное содержание SnO₂ следует относить за счет механической примеси касситерита, который очень тесно сростается с ильменорутилом, заполняя промежутки между его кристаллами или окружая их, что хорошо наблюдается в шлифах (рис. 5). При отборке материала для химического анализа удалить касситерит полностью, естественно, оказалось невозможным. Расчет химического анализа ильменорутила приводит к формуле: $(\text{Ti}_{0,803} \text{Fe}_{0,075} \text{Ta}_{0,042} \text{Nb}_{0,069} \text{Sn}_{0,003} \text{Mn}_{0,003})\text{O}_{1,98}$.

Помимо элементов, установленных химическим анализом, в ильменорутиле спектрально определены: Al = 0,05%, Zr = 0,05—0,5%, Sr = 0,05—1%.

А. А. Ситний и Т. Н. Леонова (1961) объясняют происхождение стрюверит в экзоконтактных грейзенах взаимодействием грейзенизирующих

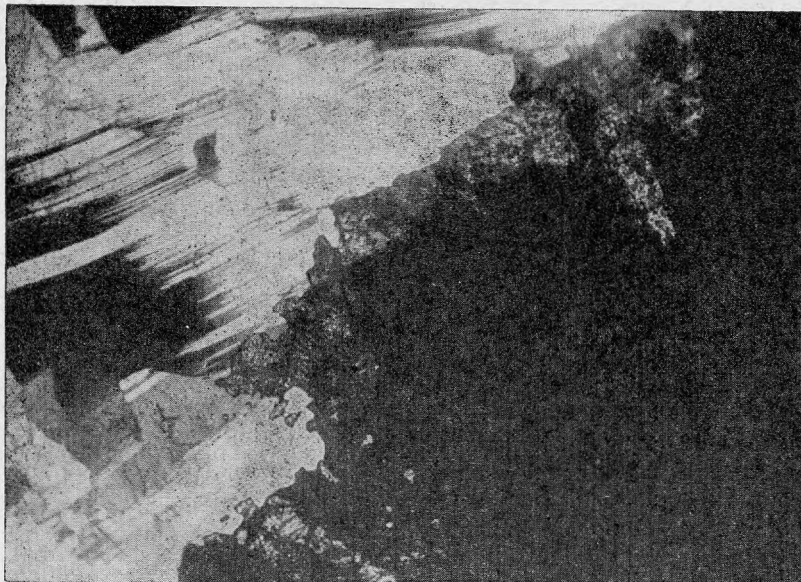


Рис. 5. Ильменорутил (черное) поля Б, обрастающий касситеритом (серое). Николи скрещены. Увел. 30

растворов, обогащенных фтором, литием, оловом, ниобием с титан- и железосодержащими песчано-сланцевыми породами, вмещающими массив гранитов. Иными словами, титан, пошедший на образование стрюверита, был заимствован из вмещающих пород. Учитывая наличие ксенолитов вмещающих пород, богатых сфеном, в описываемом пегматите, а также бурого турмалина зон контакта, содержащего Ti, Cr, Ni, — мы тоже приходим к выводу о явном влиянии вмещающих пород, в результате контаминации, на минеральный состав пегматитов. Образование же ильменорутила в приконтактной зоне, вероятно, было вызвано местным обогащением пегматитового расплава-раствора титаном. Монацит, сростающийся с ильменорутилом, образует короткопризматические, несколько сплюснутые кристаллы с плохими гранями. Цвет светло-коричневый, коричнево-красный или буро-красный. Блеск жирный. Химический состав (см. табл. 3) отличается сравнительной чистотой. Обращает на себя внимание лишь повышенное количество Al_2O_3 , которое следует, вероятно, относить либо за счет примеси альбита, либо за счет ошибки анализа при определении TR. Химический анализ хорошо рассчитывается на формулу монацита: $[TR_{3,639}Th_{0,324}Mg_{0,026}Fe_{0,001}I_{3,99}P_{3,744}Si_{0,351}I_{4,025}O_{16,21}(OH)_{0,04}$.

Помимо элементов, определенных химическим анализом, в монаците спектрально обнаружены слабые линии Mo (0,05—0,5%) и следы Be. Рентгенограмма монацита поля Б отличается полнотой линий (см. табл. 5).

СРАВНЕНИЕ ОПИСАННЫХ МИНЕРАЛОВ ПОЛЯ А И ПОЛЯ Б (ВЫВОДЫ)

Описанные выше пегматитовые поля А и Б располагаются на значительном расстоянии друг от друга (более 1000 км). Залегают в различных вмещающих породах (поле А — в гранитах, поле Б — в плагиоклазовых амфиболитах), но принадлежат к одному типу пегматитов, об-

ладающему обильной альбитизацией, одинаково обогащены фтором, несут редкие земли, тантал и ниобий. В присутствии титана, попадающего в пегматит, вероятно, из вмещающих пород в процессе контаминации, последние связываются в ильменорутил, а наличие фосфорной кислоты приводит к образованию фосфата редких земель (преимущественно цериевых) — монацита.

Сходные геохимические условия формирования месторождений вызывают возникновение одинаковых ассоциаций. В данном случае такими характерными ассоциациями минералов являются монацит и ильменорутил. В поле А количественно преобладает монацит, в поле Б, наоборот, ильменорутил. Ильменорутил поля А содержит много железа и пятиокисей тантала и ниобия, которые почти в два раза превышают их количество в составе ильменорутила поля Б. Напротив, последний содержит много более титана и по размерам элементарной ячейки стоит ближе к рутилу. В то же время ильменорутил поля А, несмотря на большую сумму пятиокисей, является более ниобиевым членом по сравнению с ильменорутилом поля Б, в котором соотношение между Ta_2O_5 и Nb_2O_5 приближается к единице, и он занимает центральное положение в ряду ильменорутил — стрюверит.

Если в ряду колумбит — танталит содержание тантала растет параллельно с ростом общей суммы пятиокисей, то у минералов группы ильменорутила такой закономерности не наблюдается. Количество Ta_2O_5 может составлять любой процент от общей суммы пятиокисей. В этом отношении количество тантала в ильменорутиле является своего рода индикатором на общую танталовую зараженность пегматитового поля в целом.

В связи с ростом общей суммы пятиокисей тантала и ниобия растут и параметры решетки; возрастает и удельный вес. Последний особенно зависит от содержания Ta_2O_5 . В обоих анализах определено олово, присутствие которого следует объяснять не только механической примесью касситерита (как это, вероятно, имеет место в ильменорутиле поля Б), но оно может входить в решетку ильменорутила и как изоморфная примесь. Последнее обстоятельство тем более вероятно, так как касситерит и ильменорутил (рутил) изоструктурны (Белов, 1947). Ильменорутил поля А является в то же самое время и более железистым; содержание FeO в нем более чем в два раза превышает содержание FeO в ильменорутиле поля Б.

Несмотря на некоторую измененность монацита поля А, химический анализ его таков, что позволяет сравнить с монацитом поля Б, достаточно свежим и чистым. Монацит поля А является более кальциевым, более железистым по сравнению с монацитом поля Б. Это находит свое объяснение в специфических геохимических чертах изначального пегматитового расплава-раствора, обогащенного Са и Fe. Напомним, что в ильменорутиле поля А также больше железа и даже кальция.

Монацит поля А содержит менее тория, TR и соответственно менее фосфора, что можно объяснить наличием примесей как механических, так и возникших при гидротермальном изменении минерала (возникновение вторичных фторкарбонатов?). По составу редких земель монацит поля А является более иттриевым: в нем более окислов Y, Dy, Ho, Er. В то же время количество Ce_2O_3 почти на 10% меньше, чем у монацита поля Б, а Nd, La, Sm, Gd — несколько больше. Эта особенность отмечается и Мурата (Murata a. oth., 1959) для монацитов из пегматитов Бразилии, где монациты с низкой общей суммой TR более богаты Nd, Sm, Gd, Y. Монацит же поля Б более селективен — главными компонентами в его составе TR являются Ce, La, Nd. Эти же элементы остаются глав-

ными и у монацита поля А, но значение остальных, более тяжелых, возрастает.

Примечательно почти одинаковое количество празеодима. Относительное обогащение монацитов из пегматитовых жил Sm и другими более тяжелыми TR при падении относительного содержания La и Ce отмечалось Э. Г. Вайнштейном и А. И. Тугариновым (1956). В рассматриваемом случае для монацита поля А наблюдается лишь падение содержания Ce, но не La (в сравнении с монацитом поля Б).

Описанная ассоциация ильменорутила и монацита при определенных условиях является весьма специфической ассоциацией для пегматитов V типа А. Е. Ферсмана (альбитовый подтип). Она появляется с началом альбитизации и генетически тесно с ней связана. Любопытно появление ассоциации монацита с ильменорутилом в микроклинизированных гранитах Джидинского молибдено-вольфрамового месторождения, где они ассоциируют со скоплениями мусковита, молибденита, апатита, флюорита, циркона (Повилайтис, 1960). Ильменорутил этого месторождения содержит лишь 7,5% Nb₂O₅ и совершенно не содержит Та.

ЛИТЕРАТУРА

- Белов Н. В. О производных структурах и производных группах симметрии. — Докл. АН СССР, 58, № 4, 1947.
- Вайнштейн Э. Г., Тугаринов А. И. О закономерностях в распределении редких земель в некоторых минералах. — Геохимия, № 2, 1956.
- Залашкова Н. Е., Сидоренко Г. А. Струверит из пегматитов Монгольского Алтая. — Труды ИМГРЭ АН СССР, вып. 3, 1959.
- Повилайтис М. М. Основные черты минералогии Джидинского молибдено-вольфрамового месторождения. — Труды ИГЕМ АН СССР, вып. 24, 1960.
- Семенов Е. И. О возможном новом фторкарбонате редких земель. — Труды ИМГРЭ, АН СССР, вып. 2, 1959.
- Ситнин А. А., Леонова Т. Н. О находке струверита в экзоконтактовых грейзенах одного из гранитных массивов в Восточной Сибири. — Докл. АН СССР, 137, № 3, 1961.
- Murata K. J., Dutra C. V., Teixeira da Costa M., Branco J. Composition of monazites from pegmatites in eastern Minas, Gerais, Brazil. — Geochim. et cosmochim. acta, 16, № 1-3, 1959.

В. А. Корнетова, В. Б. Александров,
М. Е. Казакова

О НОВОЙ РАЗНОВИДНОСТИ ЭШИНИТА, БОГАТОЙ ТАНТАЛОМ, ИЗ ГРАНИТНЫХ ПЕГМАТИТОВ СИБИРИ

Эшинит — титано-ниобат редких земель и тория — минерал, связанный в своем происхождении с щелочными породами типа нефелиновых сиенитов, миаскитов и их пегматитов, в последние годы описывался несколько раз. Так, Б. А. Макаровичем, К. А. Гонимесовой и Е. М. Еськовой (1959) был изучен иттриевый эшинит, содержащий большое количество тория, а в 1961 г. А. Г. Жабин, В. Б. Александров и М. Е. Казакова описали эшинит гидротермального генезиса, богатый ниобием.

Как показал анализ химических составов различных эшинитов, последние могут отличаться друг от друга не только катионной, но и анионной частью. В общем для эшинитов все же характерно преобладание редких земель цериевой группы и неодима в составе катионов, что отмечалось Е. И. Семеновым (1958); в анионной части при почти одинаковом количестве титана всегда преобладает ниобий, тантал же либо отсутствует вовсе, либо составляет немногие проценты. Это находит объяснение в геохимических особенностях щелочных пород, для которых тантал не только не характерен, но и вообще редок.

Летом 1958 г. при изучении одного пегматитового поля Сибири нами был встречен неизвестный титано-ниобо-танталат, который по морфологии кристаллов и химическому составу главных компонентов походил на танталовую разновидность эвксенита, в то время как рентгеновское изучение установило его принадлежность к группе эшинита. Пегматитовое тело, в котором был встречен тантал-эшинит, имеет форму толстой линзы и залегает в сильно катаклазированных биотитовых гранитах. В центре пегматита находится крупное кварцевое ядро и несколько полостей занорышей с кристаллами горного хрусталя и ростерита. Контакты пегматита с гранитами резкие; зона экзоконтакта представлена турмалинизированными и альбитизированными гранитами.

Пегматит сложен крупнозернистым агрегатом кварца и альбитизированного микроклина, сростающихся с крупными кристаллами сподумена, слюдой типа циннвальдита, мелкими кристаллами полихромного турмалина, бесцветного, зеленоватого и розового берилла, содержащего высокий процент редких щелочей, а также редкоземельного розового апатита. Альбитизация развита очень широко. С альбитом ассоциируют в виде обильной мелкой вкрапленности буроватый пироклор и тантал-эшинит. В результате развития более поздних процессов замещения в пегматите наблюдаются скопления лепидолита (яркого розово-фиолетового цвета), который подчас нацело замещает циннвальдит. С лепидолитом ассоциирует медово-желтый микролит. В большом количестве развивают-

ся гидрослюды в виде мелкочешуйчатых масс, онкозиноподобные. Спудумен замещается зеленоватыми и бледно-фиолетовыми гидрослюдами в смеси с монтмориллонитом.

Тантал-эшинит встречается в отдельных больших хорошо образованных кристаллах, в ассоциации с зеленоватым бериллом, розовым апатитом, альбитом, либо в шестоватых агрегатах кристаллов в ассоциации со светло-дымчатым кварцем. Выпадение главной массы кристаллов тантал-эшинита приурочено к самому началу процесса альбитизации. Кристаллы тантал-эшинита из ассоциации с альбитом обычно покрыты с поверхности буроватыми землистыми корочками продуктов разрушения, в то время как кристаллы из кварца свежи и отличаются сильным блеском своих граней. Облик кристаллов из той и другой ассоциаций одинаков — это вытянутые плоские призмы, часто несущие продольную штриховку. Особенно сильно иштрихованы кристаллы из ассоциации с кварцем. Размер наибольших кристаллов — 6×1 см. Как правило, головка не развита; она была встречена в единственном случае (рис. 1, а, б, в) на кристалле тантал-эшинита, ассоциирующего с бериллом. К сожалению, кристалл оказался непригодным для гониометрического изучения. Последнему были подвергнуты пять кристаллов как из альбита, так и из кварца. Измерение производилось на двукружном гониометре Гольдшмидта.

Почти все кристаллы плохо устанавливались из-за некоторой видциальности граней, плохих отблесков и сильной иштрихованности. Свежие и блестящие кристаллы из кварца чаще всего оказывались субпараллельными сростками. Большие же, хорошо образованные кристаллы всегда покрыты матовыми гранями и поэтому почти непригодны для измерения.

Приводим данные всех измерений и средние значения для каждой грани (табл. 1 и 2).

Как известно, установка эшинита отличается от установки эвксенита переменной положения осей. Мы принимаем, что φ в эвксенитовой установке составляют дополнение до $90^\circ\varphi$ возможной эшинитовой установки. Анализируя результаты определения индексов граней в этих двух установках, мы видим, что для восьми значений φ в эвксенитовой установке гораздо больше простых индексов, которые вычисляются (вполне удовлетворительно (из восьми — шесть), а в эшинитовой — только два. Исчисление индексов граней не по единичной грани эшинита, а по постоянным решетки, которые были получены после прокаливании материала (без учета их изменения при этом), дало только три удовлетворительных результата.

Учитывая все сказанное выше, для измеренных граней следует принять эвксенитовую установку, т. е. кристаллы изучаемого нами минерала по своей морфологии являются кристаллами эвксенита. В этом отношении их интересно сравнить с кристаллами делоренцита, описанного в 1908 г. Замбонини; впоследствии, благодаря работам Батлера и Эмбрея (Butler, Embrey, 1959), этот минерал был развенчан и оказался тантэвксенитом.

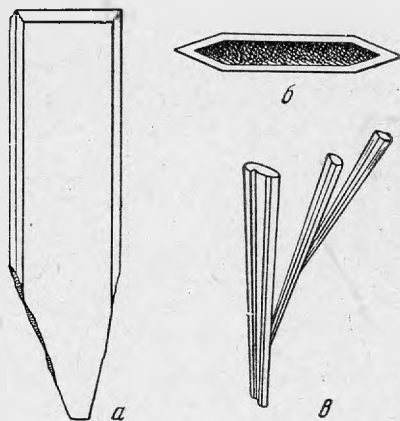


Рис. 1. Кристаллы тантал-эшинита (рисунок)

а — с «головкой»; б — сечение измененного кристалла (белое — поверхностная корочка изменения); в — радиальные сростки

Т а б л и ц а 1

Значения φ всех измеренных граней призматического пояса кристаллов тантал-эшинита ($\rho = 0$)

φ	Среднее значение, φ	На каком количестве кристаллов встречены	Качество сигнала
0°00'	Из 10	5	Четкие, хорошие, но обычно серия крестов
15 15	} 15°22' из 2	2	Размытый крест
15 30			Еле заметный
19 05			Слабый, но отчетливый
19 30			То же
19 15	} 19 14 из 6	3	Едва заметный
19 14			По еле видимому пятну
19 16			Слабый, но четкий крест
19 00			Серия тончайших полосок
20 30			Неясный, очень слабый
20 10			Хороший крест
20 23	} 20 29 из 5	3	Серия слабых крестов
20 54			То же
20 27	} 29 19	1	Едва заметный сигнал
29 19			Слабый, но четкий
33 40	} 33 18 из 2	1	Серия крестов
32 56			По пятну
36 56	} 37 15 из 3	2	Отчетливый крест
37 40			То же
36 45			Отсчет по пятну
43 15			Плохой нечеткий
43 19	} 44 00 из 11	3	Слабый
43 57			Плохой
43 59			Слабый
44 52			Кругловатая вициальная грань
44 16			Слабый, но отчетливый
44 30			Слабый размытый
45 05			То же
44 20			Слабый, но четкий
44 00			Серия слабых сигналов
44 43			То же
48 28	} 48 35 из 4	2	Едва заметный
49 12			То же
47 58			Размытый крест
48 42			Отчетливый, но слабый крест
(47 14)			Весьма плохой

Примечание. Фигурными скобками в графе 1 обозначаются границы в серии крестов.

Химический состав последнего, весьма близкий к составу изучаемого нами минерала, приводится в табл. 5. Кристаллы «делоренцита» — тант-эксенита также напоминают кристаллы описываемого минерала. Их отличает несколько иной облик головки, а также пинакоид (100), которого у нас нет. У «делоренцита» для грани (110) значение φ колеблется в пределах 70°35'—71°21', что весьма близко к нашему. Габитусными гранями зоны призмы являются (010), (100) и (110).

Индексы измеренных граней

В установке для эцинита			Единичная грань: $\varphi=64^{\circ}03'$, $\rho=56^{\circ}59\frac{1}{2}'$			В установке для эвксенита		Единичная грань: $\varphi=69^{\circ}15'$, $\rho=44^{\circ}52'$	
среднее	φ	$\frac{k}{h}$	$\frac{k^*}{h}$	hkl	примечания	φ	$\frac{h}{k}$ и $\frac{k}{h}$	hkl	примечания
Из 2	15°22'	7,3	7,53	2.15.0	Приблизительно	74°38'	1,341	430	Удовлетворительно
» 6	19 14	5,78	5,94	160	Для прокаленного материала	70 46	1,06	110	Приблизительно
» 5	20 29	5,392	5,54	2.11.0	То же	69 31	0,987	110	Удовлетворительно
Одно	29 19	3,59	3,67	270	Приблизительно	60 41	1,519	230	»
Из 2	33 18	3,06	3,15	130	Удовлетворительно	56 42	1,787	470	Удовлетворительно
» 3	37 15	2,90	2,72	—	Очень сложный и маловероятный индекс	52 45	2,068	120	Приблизительно
» 11	44 00	2,08	2,14	120	Удовлетворительно	46 00	2,62	8.21.0	Удовлетворительно
» 4	48 35	1,77	1,83	590	Для прокаленного материала	41 25	3,054	130	»

* Отношение $\frac{k}{h}$, полученное из постоянных решетки прокаленного таптал-эцинита (см. табл. 4).

Грани, придающие облик изучаемому нами кристаллу, имеют следующие значения φ (в эвксенитовой установке): 90° (100) (передний пинакоид), $70^\circ 46' - 69^\circ 31'$ (110) (ромбическая призма) или в эшинитовой — соответственно: боковой пинакоид (010) и (160) (ромбическая призма).

Несмотря на более вероятную принадлежность изучаемых кристаллов (по их морфологии) к группе эвксенита, рентгеновское изучение их заставляет прийти к другим выводам.

Образцы тантал-эшинита без предварительного прокаливания не дают дифракционной картины даже с применением монохроматора. После прокаливания при 600° в течение двух часов тантал-эшинит дает рентгенограмму порошка с несколько размытыми линиями и сильным фоном. При более высоких температурах (до 1200°) не наблюдается фазовых превращений. Рентгенограммы при этом становятся более контрастными, а дифракционные кольца — более четкими при неизменной общей дифракционной картине.

Отдельные монокристалльные зерна тантал-эшинита при съемке в камере РКЮП не обнаруживают дифракции. Те же зерна после прокаливания представляют собой, как правило, аксиально-текстурированные агрегаты, причем осью текстуры является (001).

Некоторые зерна после прокаливания при $550-700^\circ$ восстанавливают свою структуру, т. е. не образуют поликристаллического агрегата, а представляют собой монокристаллы. Методом качания удалось определить период идентичности вдоль координатных осей ограниченного обломка кристалла. По его удлинению период оказался равным $7,44 \pm 0,003$, вдоль нормали к наиболее развитому пинакоиду — $11,00 \pm 0,04$ и в направлении, перпендикулярном к двум предыдущим, — $5,33 \pm 0,02 \text{ \AA}$. Перечисленные периоды идентичности близки к параметрам решетки эшинитов (Жабин и др., 1962).

Соответствие ориентировки координатных направлений решетки прокаленного монокристалла его внешней огранке свидетельствует о восстановлении первоначальной структуры минерала при прокаливании.

Результаты расчета рентгенограммы порошка тантал-эшинита (образец прокален при 1100° , камера $D = 57,3 \text{ мм}$, Fe-излучение) в табл. 3 сопоставлены с соответствующими данными для других образцов эшинита, прокаленных при тех же условиях, а также для блонстрандина, прокаленного при 580° . Сравнение говорит о принадлежности изучаемого минерала к группе эшинита. Минералы же группы блонстрандина-приорита при температурах более 900° претерпевают фазовые превращения (Александров, Пятенко, 1959; Lima-de-Faria, 1958), и в этом случае их дифракционная картина не имеет ничего общего с эшинитами. В то же время минералы группы эвксенита-поликраза после прокаливания также существенно отличаются от эшинитов по рентгенограммам порошка.

Параметры элементарной ячейки тантал-эшинита были уточнены по рентгенограмме порошка, полученной в фокусирующей камере типа РКЭ (с регистрацией отражений с малыми углами Θ на Si-излучении при использовании NaCl в качестве внутреннего стандарта). Сравнение с данными для других образцов эшинита, а также для блонстрандина (табл. 4), показывает, что тантал-эшинит по абсолютным значениям параметров и их отношению занимает промежуточное положение между типичным эшинитом из Ильменских гор и иттриевым эшинитом Б. А. Макаровича и др. (1959). Принадлежность обоих последних к эшиниту несомненна и доказывается, в частности, гониометрическими измерениями их кристаллов (рис. 2). Таким образом, параметры решетки, так же как и поведение при прокаливании, свидетельствуют о принадлежности изучаемого минерала к эшиниту.

Таблица 3

Сравнение рентгенограммы порошка тантал-эцинита с другими представителями группы эцинита и блонстрадина

hkl	1		2		3		4*	
	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(kX)
020	1	5,54	1	5,55	1	5,50	—	—
021	1	4,47	1	4,45	1	4,40	—	—
101	1	4,37	—	—	—	—	—	—
111	1	4,08	1	4,05	1	4,03	—	—
120	1	3,86	—	—	—	—	—	—
002	1	3,76	—	—	1	3,74	—	—
022	1	3,11	3	3,10	1	3,09	2	3,05
130	10	3,03	8	3,02	6	3,02	7	2,96
112	9	2,96	10	2,93	10	2,93	10	2,89
131	2	2,81	2	2,80	2	2,78	2	2,75
200	3	2,68	3	2,66	3	2,66	—	—
041	1	2,588	2	2,58	2	2,57	3	2,58
140	2	2,450	2	2,44	3	2,43	1	2,44
—	—	—	—	—	1	2,33	—	—
221	1	2,294	} 2P	2,28	} 2	2,27	3	2,23
103	1	2,269		2,27		2,27	3	2,23
042	1	1,220	2	2,22	3	2,19	—	—
230	1	2,164	2	2,154	2	2,15	4	2,080
231	1	2,078	1	2,065	2	2,06	—	—
222	3	2,027	4	2,016	4	2,00	—	—
151	1	1,965	1	1,959	2	1,959	3	1,940
133	1	1,926	2	1,923	2	1,911	—	—
004	4	1,879	5	1,873	4	1,859	5	1,846
043	1	1,855	2	1,850	—	—	3	1,821
060	1	1,833	—	—	1	1,830	—	—
061	1	1,784	2	1,776	1	1,776	1	1,767
301	1	1,736	1	1,728	1	1,726	—	—
242	4	1,708	5	1,701	5	1,695	6	1,675
062	1	1,647	2	1,645	2	1,640	—	—
330	2	1,604	} 7	1,591	—	—	—	—
134	8	1,597			7	1,583	6	1,572
153	} 1	1,584	2	1,573	—	—	—	—
162		1,549	} 3	1,544	} 4P	1,533	} 1	1,520
252	4	1,549						
322	—	—	3	1,534	—	—	6	1,503
204	—	—	3	1,534	—	—	—	—
214	1	1,520	—	—	—	—	—	—
170	3	1,505	2	1,505	3	1,504	3	1,495
171	2	1,481	3	1,476	2	1,478	3	1,460
224	2	1,402	2	1,394	2	1,396	1	1,382
244	1	1,346	1	1,342	2	1,331	—	—
173	1	1,293	3	1,289	2	1,287	—	—
430	—	—	—	—	1	1,246	—	—
334	1	1,222	2	1,215	—	—	—	—
116	} 3	1,211	4	1,208	4	1,201	—	—
353								
155								

1—ниобиевый эцинит, Вишневые горы, Урал (Жабин и др., 1961); 2—эцинит, Ильменские горы, Урал (Жабин и др., 1962); 3—танталовый эцинит; 4—блонстрадин (Комков, 1959). Обр. 1, 2 и 3 прокалены при 1100°, обр. 4—при 580°.

* Некоторые индексы в работе А. И. Комкова приписаны неверно; в этих случаях приведены найденные нами индексы.

Таблица 4

Параметры элементарной ячейки аксессуарных тантал-эшинита, различных образцов эшинита и блонстрандина, А

Минералы	a_0	b_0	c_0	$a_0 : b_0 : c_0$
Ниобиевый эшинит, Вишневые горы, Урал (Жабин и др., 1961)	5,355	11,01	7,516	0,4864 : 1 : 0,6827
Эшинит, Ильменские горы (Жабин и др., 1962)	5,321	10,99	7,491	0,4841 : 1 : 0,6815
Тантал-эшинит	5,308	10,983	7,463	0,4833 : 1 : 0,6795
Блонстрандин (Комков, 1959)	5,17	10,95	7,40	0,4721 : 1 : 0,6752
Иттриевый эшинит, Ильменские горы (Макарошкин и др., 1959); параметры определены нами	5,285	10,975	7,443	0,4815 : 1 : 0,6782

Спайность несовершенная, параллельная (100), что наблюдается лишь в прозрачных шлифах. Излом полураковистый, хрупкий. Микротвердость в среднем составляет 764 кг/мм^2 , что соответствует 5,9 единиц твердости по шкале Мооса. Цвет коричневый с различными оттенками в зависимости от степени выветрелости минерала; у совершенно свежего тантал-эшинита из кварца — темно-коричневый до красно-бурого у тонких плоских кристалликов. Блеск свежих, не измененных кристаллов сильный,

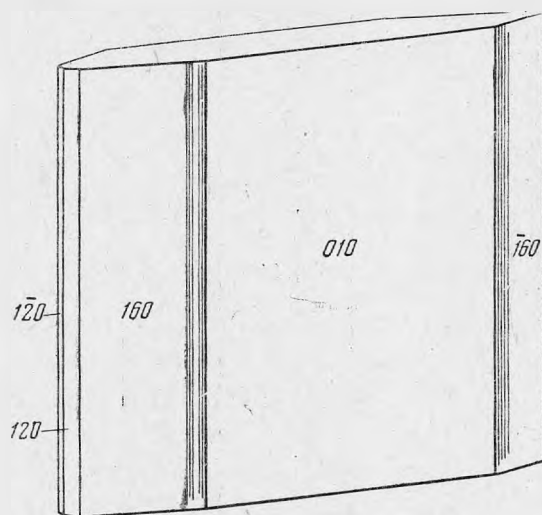


Рис. 2. Кристалл тантал-эшинита (чертеж).
Поворот 36° , наклон 6°

стеклянный. Цвет черты бледно-желтый, а у более темных разностей, несколько измененных с поверхности, — светлый коричневато-желтый. В тонких сколах вполне прозрачен. В шлифах совершенно прозрачен и в проходящем свете окрашен в оливково-бурый цвет. В большинстве случаев на поляризованный свет не действует (рис. 3), так как метамиктен; однако некоторые более красноватые и более свежие разности, едва заметно плеохроирующие, очень слабо в скрещенных николях просветлялись и потасали, параллельно штриховке, идущей вдоль удлине-

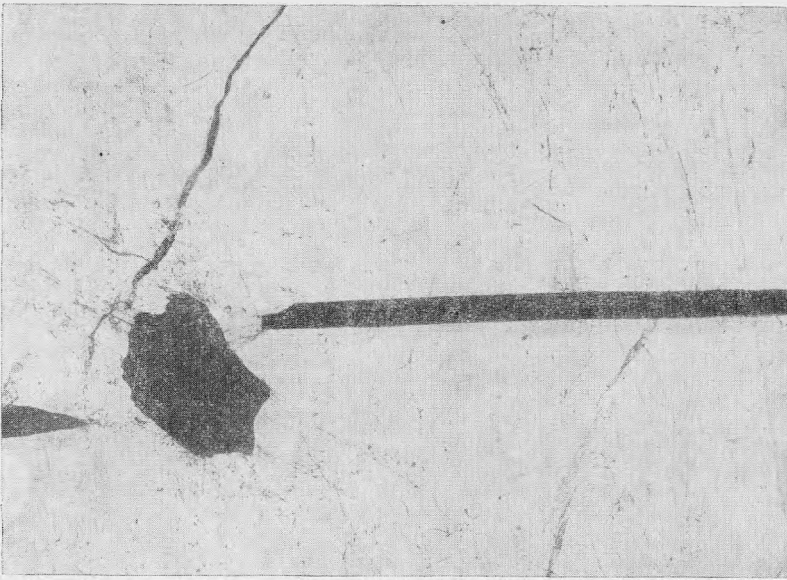


Рис. 3. Микрофотография шлифа тантал-эшинита (черное); белое — кварц. Без анализатора, увел. 20

ния. Показатель преломления был любезно определен В. Г. Фекличевым; он оказался равным $2,21 < N < 2,23$.

В отраженном свете кажется почти белым, т. е. обладает сильной отражательной способностью (точнее не измерялась). В скрещенных николях желтовато-бурый. Обычно на поляризованный свет не действует, но у одного кристаллика во внутренней части наблюдался небольшой участок неправильной формы, отчетливо просветлявшийся и погасавший четыре раза при полном повороте столика микроскопа. Иногда отмечается ясная спайность перпендикулярно удлинению.

Полированные шлифы подвергались травлению плавиковой кислотой, которая действовала почти мгновенно, разъедая поверхность аншлифа. После двух минут травления вся поверхность полировки была испорчена.

Химический анализ тантал-эшинита (табл. 5) производился М. Е. Казаковой параллельно из двух образцов, из которых один представлял тантал-эшинит в ассоциации с альбитом, другой — в ассоциации с кварцем. Результаты были абсолютно одинаковыми. Для сравнения в табл. 5 приведены анализы австралийского тантэвксенита и «делоренцита»-тантэвксенита Батлера и Эмбрея (Butler, Embrey, 1959), кристаллического нематамиктного эшинита, близкого по содержанию Nb_2O_5 к сумме пятиокисей тантала и ниобия в изучаемом нами минерале (Heinrich, Levinson, 1961) и ниобиевого эшинита из Вишневых гор (Жабин и др., 1964).

Как видно из сравнения химических анализов, тантал-эшинит отличается от тантэвксенита меньшим содержанием Ta_2O_5 , несколько меньшим количеством TR, но зато большим содержанием CaO, отсутствием урана и некоторым преобладанием TiO_2 . В общем (исключая содержание урана) анализы достаточно близки, содержание общей суммы пятиокисей Nb и Ta одинаковое, превышающее содержание их в «делоренците»-тантэвксените. Во то же время изучаемый нами минерал достаточно близок по своему химическому составу главных компонентов и к ниобиевому эшиниту Вишневых гор и, особенно, к кристаллическому эшиниту из

Таблица 5

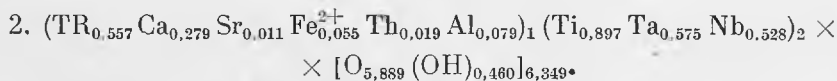
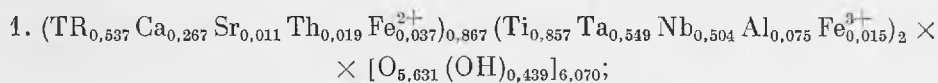
Химический состав тантал-эшинита и сравнение его с тантэвксенитом, «делоренцитом», и ниобиевыми эшинитами

Компоненты	Тантал-эшинит, СССР, Сибирь		Ниобиевый эшинит, СССР, Вишневые горы	Кристаллический ниобиевый эшинит, США, Монтана	Тантэвксенит, Австралия, Пильбара	«Делоренцит»-тантэвксенит, Италия, Краведжиа*
	вес. %	атомные количества	вес. %	вес. %	вес. %	вес. %
MgO	Следы	—	Следы	—	—	0,19
FeO	0,77	10	—	—	—	—
MnO	Следы	—	Следы	—	0,35	—
CaO	4,01	71	4,82	4,2	2,22	2,17
SrO	0,30	3	0,00	—	—	—
Al ₂ O ₃	1,03	20	0,35	—	Нет	—
Fe ₂ O ₃	0,28	4	2,75	2,0	1,18	1,8
TR ₂ O ₃	22,66	141,4**	28,18	25,4	24,70	24,35
SiO ₂	0,25	4	0,35	0,7	0,90	—
TiO ₂	18,22	228	18,73	15,7	14,17	16,2
ZrO ₂	0,00	—	—	—	—	—
SnO ₂	—	—	—	—	0,14	Следы
ThO ₂	1,31	5	2,52	3,3	Следы	Нет
UO ₂	Не обн.	—	—	—	—	—
UO ₃	—	—	—	—	3,35	—
U ₃ O ₈	—	—	—	—	—	7,75
Nb ₂ O ₅	17,87	134	41,41	49,4	3,38	4,45
Ta ₂ O ₅	32,13	146	Не обн.	—	47,31	36,4
H ₂ O ⁺	1,05	117	0,41	} 0,4	2,40	—
H ₂ O ⁻	0,09	—	0,04		П. п. п.	—
Сумма	99,97	—	99,56	101,1	100,55	(92,3)
Уд. вес	5,87	—	5,13	4,2***	5,77	5,68
Аналитик	М. Е. Казакова				Симпсон	Батлер и Холл

* Fe и Si превышают 1%, Al — более 0,1%, Mn — более 0,01%, Pb и Sn — менее 0,01%.

** Цифра получена с учетом расшифровки состава TR Р. Л. Баринским.

*** Явно занижен за счет примесей.

Монтаны (США) Хейнриха и Левинсона (Heinrich, Levinson, 1961); основная разница заключается лишь в содержании Ta₂O₅.Все сравниваемые эшиниты отличаются низким процентом ThO₂ и высоким — суммы Ta₂O₅ и Nb₂O₅.Пересчет химического анализа тантал-эшинита приводит к следующим двум формулам, в зависимости от того, какие катионы относить к группам А или В (общий вид формулы АВ₂X₆):

В первой формуле обнаруживается большой дефицит в группе А, который обычно бывает у несколько измененных метамиктных минера-

лов. Во второй формуле все железо мы считаем двухвалентным, относя небольшое количество Fe^{3+} за счет окисления минерала. Помещая Al в группе А, мы должны считать его, вероятно, адсорбированным коллоидальным веществом метамиктного минерала. Может быть, избыток в группе X также следует относить за счет изменений минерала в период метамиктного распада (гидратация, адсорбция воды?)

Действительно, несмотря на тщательность отборки материала, в навески, пошедшие на химический анализ, вероятно, попали несколько измененные кусочки. Продукты изменения описываемого минерала хорошо наблюдаются в шлифах и в иммерсионных препаратах. Они представляют собой палевый, местами с зеленоватыми пятнами порошковатый налет, тонкой корочкой покрывающий кристаллы тантал-эшинита из альбита (реже — из кварца), агрегативно действующий на поляризованный свет. В скрещенных николях он обнаруживает высокое двупреломление, показатель преломления $N > 1,669$. Спектральные анализы свежего тантал-эшинита и затронутого изменением (покрытого землистой корочкой) почти не отличаются между собой; в измененном содержится немного более Sc и Be, но менее Ca, Mg.

Спектрально, помимо элементов, определенных химическим анализом, в тантал-эшините устанавливаются Be и Sc в незначительных количествах (слабые линии), а также U, следы Pb и Cu. В пламени паяльной трубки легко оплавляется и дает эмаль желтовато-розового цвета.

Весьма любопытно также сравнение составов редких земель для всех перечисленных выше минералов, которые мы уже упоминали в табл. 5. Данные состава TR для кристаллического эшинита Хейнриха и Левинсона (Heinrich, Levinson, 1961), к сожалению, отсутствуют.

Для тантал-эшинита определение TR производилось рентгеновским и хроматографическим методами. Сходимость результатов вполне удовлетворительная.

Данные о количестве TR и Y в тантал-эшините, эшинитах и тантэвксенитах приводятся в табл. 6.

Состав TR в тантал-эшините отличается следующими особенностями. Празеодима более, чем лантана. То же наблюдается у иттриевого эшинита, тантэвксенита и «делоренцита»; количественно преобладают Ce, Nd, Sm, Gd, Y, причем Ce, Nd и Y содержатся примерно в одинаковых количествах¹, т. е. минерал является селективно неодимовым, цериевым и, как это ни странно, иттриевым, при высоком содержании самария и гадолиния.

Состав TR ниобиевого эшинита совершенно отличный: минерал обнаруживает два пика в области церия и неодима, но последнего много меньше. В сравнении с иттриевым эшинитом тантал-эшинит содержит в общем значительно меньше тяжелых лантанидов, в то время как у тантэвксенитов, хотя они и отличаются неодимовыми пиками, иттрий в составе TR значительно преобладает, а количество легких лантанидов много меньше, чем у иттриевого эшинита. Тантал-эшинит по составу TR занимает как бы промежуточное положение между иттриевым эшинитом и тантэвксенитами в начальной части спектра TR, с одной стороны, и ниобиевым эшинитом и иттриевым эшинитом в средней и конечной частях, — с другой. В общем состав TR в исследуемом минерале достаточно своеобразен, однако он скорее «эшинитовый», так как обладает пиками Nd и Ce (рис. 4).

Указанная в 1958 г. Е. И. Семеновым селективность представителей группы эшинита к Ce и Nd, вероятно, очень типична, и это может быть

¹ По определению Г. М. Варшал неодима даже больше церия.

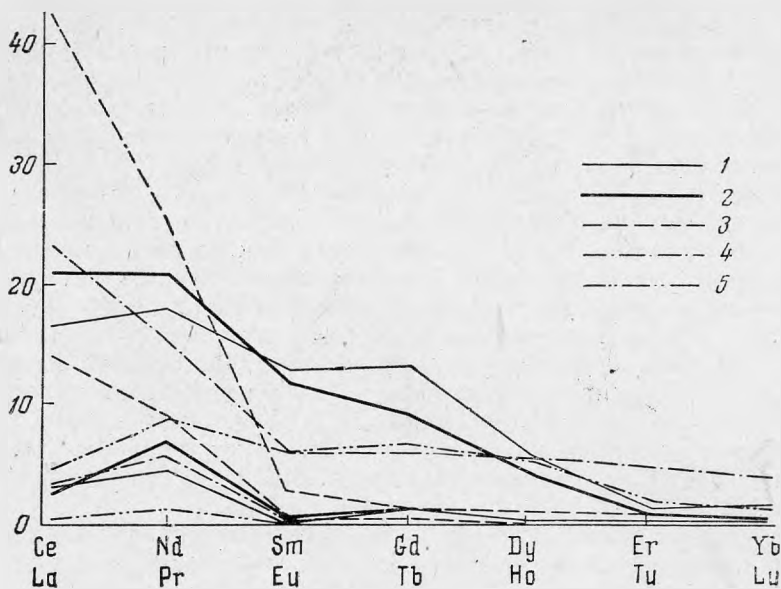


Рис. 4. Состав TR в тантал-эшините и других минералах

1 — тантал-эшинит; (по Варшал); 2 — тантал-эшинит (по Баринскому); 3 — ниобиевый эшинит; 4 — иттриевый эшинит; 5 — тантэвксенит (австралийский)

хорошо проиллюстрировано на примере линдокита. В 1927 г. этот минерал был по морфологии кристаллов (сходство форм и углов) Эльсвортом (Ellsworth, 1927) отнесен к группе эвксенита.

Батлер в 1957 г. указал на близость линдокита по химическому составу, и особенно по преобладанию Nd и Ce в составе TR, к группе эшинита, а в 1962 г. С. А. Горжевская и Г. А. Сидоренко на основании рентгеновского изучения отнесли минерал к структурной группе эшинита.

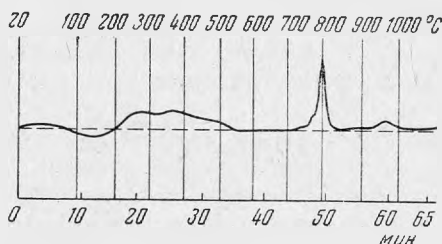


Рис. 5. Дифференциальная кривая нагревания тантал-эшинита

В случае с линдокитом обращает на себя внимание то же несоответствие между морфологией кристаллов и устанавливаемой рентгеновским способом внутренней структурой, которое имеет место и в рассматриваемом нами случае. Вопрос с «делоренцитом» и австралийским тантэвксенитом остается открытым, поскольку в работе Батлера и Эмбрея, к сожалению, не приведено рентгеновских данных, а сказано лишь, что они совершенно идентичны. Состав этих минералов самими авторами признается необычным (Butler, Embrey, 1959) и также обнаруживает пики Nd, Gd, Ce, Sm, Dy.

Таблица 6

Содержание TR и Y в тантал-эшините, эшинитах и тантэвксенитах (в %)

TR	Тантал-эшинит			Нйобие- вый эшинит	Иттриевый эшинит	«Делоренцит»	Тант- эвксенит
La	3,4 *	3 **	0,68 ***	14	3,2	0,83	0,51
Ce	16,6 (Ce ₂ O)	21	4,76	42	23,2	5,76 (CeO ₂)	4,60
Pr	4,8 (Pr ₆ O ₁₁)	6,9	1,56	9	5,5	1,45 (Pr ₆ O ₁₁)	1,37
Nd	18,0	21	4,76	25	15,3	11,7	9,05
Sm	13	12	2,72	3,1	5,9	6,30	6,10
Eu	—	0,7	0,16	0,4	0,3	—	—
Gd	13,4	9,8	2,22	1,3	6,0	9,70	6,30
Tb	—	1,3	0,29	0,2	1,1	1,82 (Tb ₄ O ₇)	1,33
Tb + Y	19,1	—	—	—	—	—	—
Dy	6,3	4,6	1,04	1,2	5,7	8,85	5,71
Ho	1,1	0,5	0,11	0,3	1,3	—	—
Er	1,7	1,1	0,25	0,3	5	4,68	2,34
Tm	Следы	0,0	0,00	—	—	0,48	0,4
Yb	1,9	0,6	0,13	0,2	4,2	2,94	1,60
Lu	Следы	0,2	0,04	—	0,7	0,46	0,4
Y	—	17,3 (по раз- ности)	3,92	3	22	44,5	56,8
Сумма	99,4	100,0	22,64	100,0	—	99,47	96,51
Аналитик	Г. М. Вар- шал	Р. Л. Баринский			—		
Откуда цитиру- ется	—	—			Батлер и Эмбрей, 1959		

*, ** Процент от $\Sigma TR_2O_3 = 100\%$.

*** Процентное содержание в минерале.

Тантал-эшинит был изучен также термически в лаборатории термического анализа ИГЕМ АН СССР с любезного согласия А. И. Цветкова.

На дифференциальной кривой нагревания (рис. 5) тантал-эшинита видно, что первые экзо- и эндотермические изгибы кривой до 200°, вероятно, связаны с выделением воды. Следующие экзотермические реакции можно объяснить изменением валентностей элементов (возможно, катионной части), входящих в состав минерала. Максимальный экзотермический пик при 800° показывает критическую температуру рекалесценции, при которой минерал из метамиктного состояния переходит в кристал-

лическое. Наблюдающийся надлом экзотермического пика около 775° весьма типичен для кривых нагревания минералов группы эшинита. Природа его не ясна. Небольшой экзотермический пик при 950° , вероятно, связан с возможными фазовыми превращениями, хотя рентгеновски не отмечается. Таким образом, кривая нагревания изучаемого минерала целиком соответствует эшиниту.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Описанный минерал по морфологии кристаллов, скорее, принадлежит к группе эвксенита, нежели эшинита. Несмотря на это, рентгеновское изучение их дает картину, характерную для эшинита. Термическое исследование (дифференциальная кривая нагревания) подтверждает принадлежность минерала к группе эшинита. Химический состав минерала для эшинита необычен, так как до сих пор не были известны столь богатые танталом представители этой группы, однако по соотношению главных компонентов он очень близок к типичным эшинитам из различных других месторождений. Сходство химического состава изучаемого минерала с химическим составом некоторых тантэвксенитов, в том числе и австралийских, отнюдь не доказывает его принадлежности к группе эвксенита еще и потому, что нет данных рентгеновского исследования этих минералов. Пример, приведенный с линдоцитом, лишней раз свидетельствует о несоответствии морфологии кристаллов и их внутреннего строения, устанавливаемого рентгеновски, как прокаленного, так и, — что особенно важно, — непрокаленного материала.

Состав TR, обладающий пиками для Ce и Nd, также говорит о принадлежности изучаемого минерала, скорее, к группе эшинита.

Минералы группы эшинита не характерны для гранитных пегматитов, для которых более типичны представители группы эвксенита; находки эшинита в пегматитах натриево-литиевого типа, к которому принадлежит пегматитовое тело, содержащее тантал-эшинит, до сих пор не отмечались. Ассоциация тантал-эшинита с ростеритом — бериллом, богатым редкими щелочами, розовым апатитом с редкими землями, пирохлором — очень интересна. Пегматиты содержат сподумен и лепидолит, полихромные турмалины, микролит и сильно альбитизированы. Геохимической особенностью такого типа пегматитов является богатство танталом. Последнее могло бы проявиться в образовании различных танталовых минералов, в том числе и танталита; но наличие титана и редких земель привело к образованию эшинита, хотя и своеобразного химического состава. Тантал и TR, бесспорно, были в изначальной порции пегматитового вещества, пошедшего на образование описываемой пегматитовой линзы. Присутствие титана можно объяснить двояко: либо материнская магма была им богата, либо он был привнесен из вмещающих пород при процессах контаминации в момент образования пегматита. Последнее обстоятельство нам кажется более вероятным.

Факт несоответствия морфологии кристаллов и их внутреннего строения остается трудно объяснимым. С одной стороны, несовершенство образования кристаллов, выщипанность граней, плохая сохранность их не дают возможности с уверенностью измерить кристаллы и, следовательно, правильно вычислить индексы граней; с другой, — редкость хорошо образованных кристаллов вообще у минералов этой группы не позволяет исследователям изучить их всесторонне.

Можно допустить также, что в ранние стадии образования кристаллов возникли «эвксенитовые» кристаллы, которые с дальнейшим понижением

температур претерпевали внутреннюю модификацию решетки, становящуюся уже эшинитовой, т. е. имел место своеобразный случай параморфозы, хотя и не в общепринятом значении этого термина.

В связи со всем вышесказанным, вероятно, назрела необходимость ревизии многих представителей группы эксенита и эшинита с точки зрения соответствия морфологии кристаллов этих минералов их внутреннему строению.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- Александров В. Б., Пятенко Ю. А. Рентгенографическое исследование некоторых метамиктных титано-ниобатов. Докл. АН СССР, 124, № 1, 1959.
- Горжевская С. А., Сидоренко Г. А. Находка кристаллической разновидности липнокита. — Докл. АН СССР, 146, № 5, 1962.
- Жабица А. Г., Александров В. Б., Казакова М. Е. Об эшините гидротермального генезиса из Вишневых гор. — Труды ИМГРЭ, вып. 7, 1961.
- Жабин А. Г., Александров В. Б., Казакова М. Е., Фекличев В. Г. Первая находка неметамиктного эшинита. — Докл. АН СССР, 142, № 3, 1962.
- Макарочкин Б. А., Гонимесова К. А., Еськова Е. М. Об иттриевом эшините из Ильменских гор. — Труды ИМГРЭ, № 3, 1959.
- Семенов Е. И. Связь состава TR с составом и структурой минералов. — Геохимия, № 5, 1958.
- Butler J. R., Embrey P. G. Delorenzite is tanteuxenite. — Min. Mag., 32, N 247, 1959.
- Ellsworth H. V. Lyndochite a new mineral of the euxenite-polycrase group from Lyndoch. — Amer. Min., 12, N 212, 1927.
- Heinrich E. Wm., Levinson A. A. Carbonatic niobium-rare earth deposits Ravalli County, Montana. — Amer. Min., 46, N 11—12, 1961.
- Lima-de-Faria J. Heat treatment of metamict, euxenites, polymignites, yttrio-tantalites, samarskites, pyrochlors and allanites. — Min. Mag., 31, 1958.
- Simpson E. S. — Proc. Roy. Soc. Western Australia, 14, 1928.

В. В. Плошко, В. И. Богданова

**МИНЕРАЛЫ ГРУППЫ ЭПИДОТА
В ПОРОДАХ УРУШТЕНСКОГО МАГМАТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА
(СЕВЕРНЫЙ КАВКАЗ)**

Настоящая статья составлена на основе материалов, собранных и обработанных В. В. Плошко, и химических анализов, выполненных В. И. Богдановой. Ввиду ограниченного объема статьи ранее опубликованные данные по отдельным минералам группы эпидота Северного Кавказа (Плошко, 1958, 1961; Афанасьев, Плошко, Варшал, 1962; Плошко, Богданова, 1963) здесь приводятся не полностью, хотя выводы относятся ко всему исследованию в целом.

Уруштенский магматический комплекс является наиболее древним комплексом Северного Кавказа и представлен последовательной серией основных (гранатовые, эпидотовые и полевошпатовые амфиболиты), ультраосновных (пироксениты и нацело серпентинизированные перидотиты) и кислых (тоналиты, плагиогранито- и плагиооляскито-гнейсы, пегматиты и альбититы) пород (Афанасьев, 1950). Вмещающими породами комплекса являются различные метаморфические образования, слагающие кристаллическую и зеленокаменную толщ. Кристаллическая толща сложена пара- и ортоамфиболитами, трудно отличимыми от метаамфиболитов Уруштенского комплекса, слюдястыми сланцами и плагиогнейсами, на которых согласно залегают эпидот-актинолитовые, эпидот-хлоритовые и другие сланцы, претерпевшие зеленокаменное изменение.

Ультрабазиты, габброиды и вмещающие породы, в связи с внедрением кислых интрузий, претерпели полиметаморфизм и контактное изменение с появлением контактово-метасоматических пород (актинолититы, актинолитово-флогопитовые, флогопитово-актинолитовые и др. образования). Региональная альбитизация пород Уруштенского комплекса и вмещающих толщ (натриевый метасоматоз) связана с аляскитовой фазой гранитоидных интрузий; локально наложенная альбитизация, карбонатизация и сульфатизация пород связаны с заключительными этапами формирования Уруштенского магматического комплекса (Плошко, 1961; Плошко, Клитина, 1962).

Минералы группы эпидота, встреченные в различных породах Уруштенского комплекса, являются аксессуарными (иногда породообразующими) и представлены собственно эпидотом, эпидотом, обогащенным строенцем или редкими землями, клиноцоюзитом, цоюзитом и ортитом.

Эпидот наиболее распространен в породах кристаллической и зеленокаменной толщ, гранитоидах и контактово-метасоматических образованиях. Обычно ассоциирует с амфиболом, мусковитом, хлоритом, альбитом, кварцем, рутилом, апатитом, реже — с гранатом, биотитом, ортитом и карбонатами.

В меланократовых породах (амфиболитах, актинолитово-флогопитовых породах и др.) эпидот образует радиально-лучистые агрегаты и выполняет промежутки между зернами амфибола и граната или замещает их. В эпидот-актинолитовых сланцах обычно он представлен агрегатами мельчайших зерен неправильной формы. В лейкократовых породах (сланцевых сланцах, плагиогнейсах, гранитоидах и др.) эпидот встречается в виде одиночных зерен и замещается мусковитом, альбитом и кварцем.

Цвет эпидота белый, серый, зеленовато-серый до зеленого. В шлифах бесцветный, реже — бледно-желтый; отмечается спайность по (001) и (100), иногда сдвойникован. Физические свойства эпидота (обр. 4, 5, 7, 8, 9 и 10) и других минералов этой группы сведены в табл. 1.

Среди эпидотов встречаются разности нормального состава и мало-железистые, приближающиеся к клиноцоизиту (табл. 2). Обнаруживается детально рассмотренная Темпель (1939) линейная зависимость между химическим составом эпидота и его физическими свойствами. С увеличением количества $Fe_2O_3 + FeO$ возрастает величина показателей преломления, причем увеличение значения N_g происходит значительно быстрее, чем N_p . Последнее обстоятельство обуславливает увеличение двупреломления с повышением железистости эпидотов. Величина $2V$ при этом понижается, а окраска становится более интенсивной (см. табл. 1). Довольно высокое содержание Mg, Sr и Na в составе эпидота, по-видимому, связано с общим обогащением этими элементами пород Уруштенского комплекса. Спектральный анализ эпидотов (аналитик А. С. Дудыкина) показал, кроме того, присутствие Pb, Cu, Zr, Ga, Cr, V, Ba и редко Sc — тысячные доли процента.

Эпидот, обогащенный стронцием, обнаружен в кварцево-альбит-мусковитовых сланцах г. Армовки вблизи контакта с гранитоидами. Физические и химические свойства его см. в табл. 1 (анализ 6) и табл. 2 (анализ 5). От обычного эпидота (см. табл. 2, анализ 6) отличается более высоким содержанием Sr, Mg и Fe^{2+} при пониженном количестве Fe^{3+} и Na.

Эпидот, обогащенный редкими землями, встречен в мелких ксенолитах амфиболитов в гранитоидах р. Маркопидж. Физические и химические свойства указаны в табл. 1 (анализ 11) и табл. 2 (анализ 8). Этот эпидот, в отличие от других эпидотов Уруштенского комплекса, характеризуется присутствием 0,89% TR_2O_3 и повышенным содержанием суммарного железа (Афанасьев, Плоско, Варшал, 1962).

Клиноцоизит наблюдается в гранитоидах в ассоциации с мало-железистым эпидотом, амфиболом, мусковитом, хлоритом, альбитом, кварцем и др. Образует одиночные, мелкие (до 0,5 мм), прозрачные, нередко хорошо ограненные кристаллы. Оптические свойства указаны в табл. 1 (анализ 3). При измерении клиноцоизита р. Малой Лабы на двукружном гониометре Гольдшмидта (гонометрические исследования минералов группы эпидота проведены Т. А. Яковлевской) были обнаружены грани: c (001), a (100), m (110), n ($\bar{1}11$) и w ($\bar{1}04$), b ($\bar{2}33$). Некоторые кристаллы сдвойникованы по плоскости a (100). Кристаллы вытянуты вдоль оси b (рис. 1, a , b , c).

Цоизит в виде аксессуарного минерала встречается в гранитоидах. В отличие от клиноцоизита, $cN_p = 0$ и $+2V = 40$ (см. табл. 1, анализ 1).

Цоизит, из крупноблоковых пегматитов р. Блыб, обогащенный стронцием, впервые описан Г. Д. Афанасьевым (1948, 1958). К нему близок цоизит из гидротермальных жил этого же района, обнаруженный нами. Последний встречается в ассоциации с мусковитом, кварцем и молибденитом. Наблюдалось замещение цоизита мусковитом. Повышенное

Таблица 1

Физические свойства эпидота, клиноцоизита и цоизита Северного Кавказа и клиноцоизита Чехословакии*

Константы	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	цоизит, обогащенный стронцием из кварцево-мусковитовых жил	клиноцоизит	клиноцоизит из плагиогранито-гнейсов	маложелезистый эпидот из метасоматических проявлений в амфиболитах зеленокаменной толщ	маложелезистый эпидот из плагиогранито-гнейсов	эпидот, обогащенный стронцием (из кристаллических сланцев)	эпидот из тоналитов (гранодиорито-гнейсов)	эпидот из эпидотовых амфиболитов кристаллической толщ	эпидот из метасоматитов зеленокаменной толщ	эпидот из эпидотовых амфиболитов зеленокаменной толщ	эпидот, обогащенный TR (из ксенолитов в плагиогранито-гнейсах)
2V°	+50	—	+(80—85)	—(75—83)	—(77—85)	—80	—80	—79	—75	—74	Большой отрицательный
Показатели **											
преломления Ng	1,700	1,712	1,716— —1,722	1,736	1,735	1,737	1,738	1,746	1,763	1,764	1,769
Nm	1,697	1,710— —1,708	1,714— —1,718	1,727	1,728	1,729	1,728	1,738	1,749	1,750	1,753
Np	1,695	1,706	1,711— —1,715	1,721	1,720	1,720	1,714	1,724	1,728	1,728	1,732
Ng — Np	0,005	0,006	0,005— —0,007	0,015	0,015	0,017	0,024	0,022	0,035	0,036	0,037
cNp°	0	—	5—10	2	18	—	2	2	0	4	—
окраска в шлифе	Бесцветный	Бесцветный	Бесцветный	Бесцветный	Бесцветный	Слабо-желтоватый с плеохроизмом от бесцветного по Np до слабо-желтого по Ng	Слабо-желтоватый с плеохроизмом от светло-желтого по Ng до бесцветного по Np	Бесцветный	Светлый желтовато-зеленый по Ng и бесцветный по Np	Светлый желтовато-зеленый по Ng и бесцветный по Np	Желтый с плеохроизмом от лимонно-желтого по Ng до светло-желтого по Np
Удельный вес ***	3,174	3,349	3,150	3,341	3,301			3,328	3,372	3,425	
Содержание железа (вес.%)	4,12	3,19	—	8,63	8,64	9,30	—	11,32	—	12,71	14,59

* 1 — р. Блыб (хр. Магизо); 2 — Горки, Чехословакия (Orlov, 1926); остальные анализы — р. Малая Лаба.

** Определение показателей преломления проводилось в ориентированных разрезах, ошибка в измерении \pm (0,001—0,002).

*** Удельный вес минералов определен В. С. Амелиной (клиноцоизита, эпидота, обогащенного TR, эпидота из метасоматитов и эпидотовых амфиболитов зеленокаменной толщ — микрометодом, остальных — методом гидростатического взвешивания).

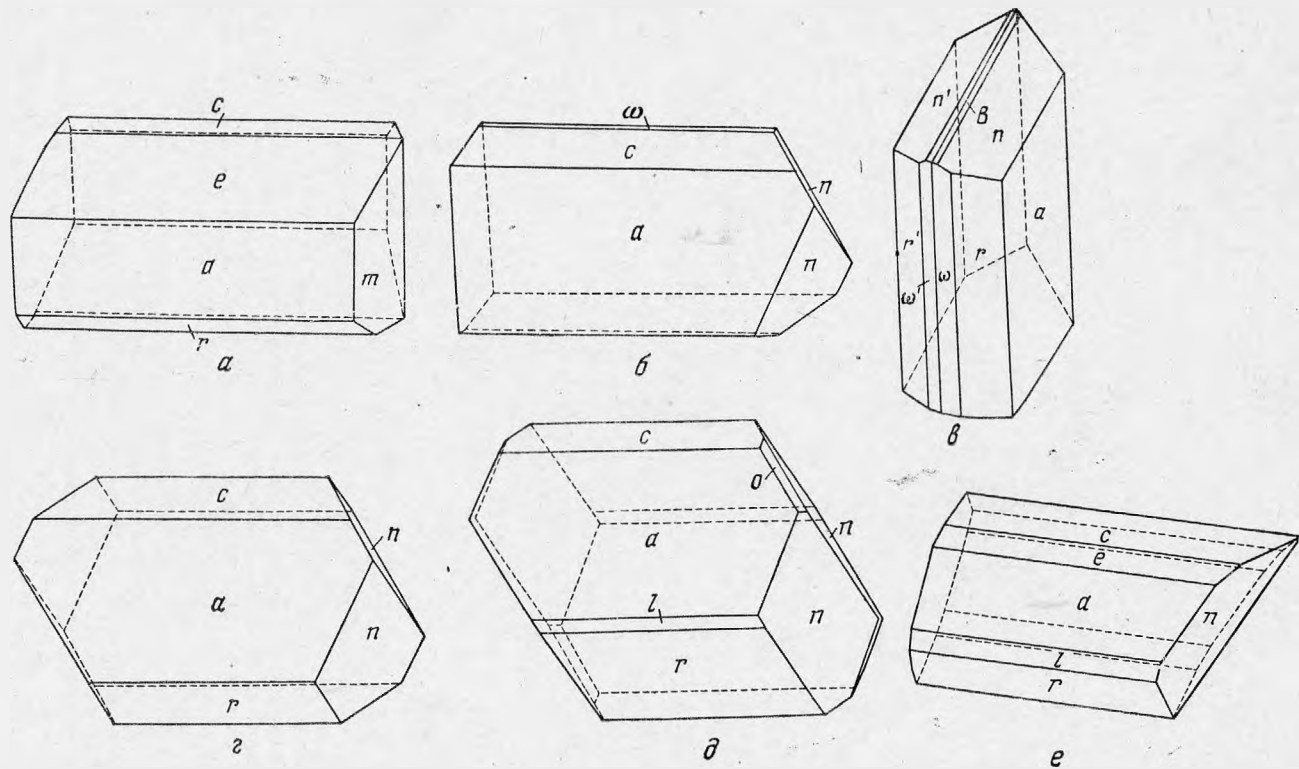


Рис. 1. Кристаллы клиноцоизита из плагиогранито-гнейсов р. Малой Лабы (а, б), двойник того же клиноцоизита (с), двойники ортита из плагиогранито-гнейсов р. Большой Лабы (д) и ортита из игнимбритов р. Козлинки (е, ж); (рис. 1, е дан в другом ракурсе для лучшего изображения)

Химический состав эпидота и цоизита Северного

Компоненты	1		2		3	
	вес. %	атомные количества	вес. %	атомные количества	вес. %	атомные количества
SiO ₂	40,10	6673	38,66	6440	39,87	6640
TiO ₂	Следы	—	Следы	—	0,17	21
Al ₂ O ₃	30,80	6040	31,94	6266	25,09	4920
Fe ₂ O ₃	3,40	425	2,58	320	8,62	1080
FeO	0,72	100	0,61	80	0,01	1
MnO	Следы	—	0,06	8	0,12	10
MgO	»	—	0,10	30	0,95	30
CaO	19,80	3530	24,39	4350	22,23	3960
BaO	Не опр.	—	—	—	—	—
SrO	1,44	137	—	—	0,03	3
TR ₂ O ₃	0,07	4	—	—	0,01	—
Na ₂ O	0,45	149	—	—	0,31	100
K ₂ O	1,35	286	—	—	0,15	32
Li ₂ O	—	—	—	—	—	—
H ₂ O ⁻	Не обн.	—	0,10	—	Не обн.	—
H ₂ O ⁺	2,24	2480	1,72	1909	1,52	1700
P ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—
Cl	—	—	—	—	Не обн.	—
П. п. п.	—	—	0,03	—	0,71	—
Сумма	100,07	—	100,19	—	99,79	—
Сумма катионов	—	17 344	—	17 494	—	16 797

1 — Цоизит, обогащенный стронцием, из кварцево-мусковитных жил р. Блыб (хр. Машино); аналитик А. И. Гусева.

2 — Клиноцоизит; Горки, Чехословакия (Orlov, 1926).

3 — Маложелезистый эпидот из метасоматических прожилков в амфиболитах зеленокаменной толщ; аналитик В. И. Богданова.

4 — То же, из плагногранито-гнейсов р. Малая Лаба; аналитик В. И. Богданова.

5 — Эпидот, обогащенный стронцием, из кристаллических сланцев р. Малая Лаба; аналитик Г. М. Варшал.

6 — Эпидот из эпидотовых амфиболитов кристаллической толщ р. Малая Лаба.

7 — То же, из зеленокаменной толщ р. Малая Лаба.

8 — Эпидот, обогащенный редкими землями из ксенолитов в плагногранито-гнейсах.

Анализы 6—8 выполнены аналитиком В. И. Богдановой.

количество Sr и наличие TR ведет к понижению содержания Ca (см. табл. 2, обр. 1). Дебаеграмма цоизита, обогащенного Sr, аналогична дебаеграмме цоизита (Przybora, 1956); несколько отличается интенсивностью отражений.

О р т и т — типичный аксессуарный минерал кислых пород (плагногранито- и плагноаляскито-гнейсов, пегматитов, альбититов и др.), реже — контактово-метасоматических образований. Ассоциирует обычно с теми же минералами, что и эпидот. Как правило, ортит вместе с апатитом приурочен к амфиболу или биотиту, заменяя последние. Отмечается за-

Таблица 2

Кавказа и клиноцонзита Чехословакии

4		5		6		7	8
вес. %	атомные количества	вес. %	атомные количества	все. %	атомные количества	вес. %	вес. %
40,35	6714	38,20	6360	38,10	6340	—	—
0,25	31	0,27	33	0,65	80	—	—
25,15	4933	25,94	5089	24,28	4760	—	—
8,44	1060	7,81	980	11,26	1420	} 12,71	14,59
0,20	27	1,49	210	0,06	10		
0,14	19	0,15	20	0,13	18		
0,74	183	1,10	270	0,17	40		
20,32	3623	21,59	3850	20,74	3690	22,60	20,93
—	—	—	—	—	—	—	—
0,52	50	1,14	110	0,30	29	—	—
0,03	2	0,11	6	0,08	4	Не обн.	0,89
0,15	47	0,12	40	1,20	380	—	—
1,00	212	0,46	100	0,87	184	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
0,26	—	0,09	—	Не обн.	—	—	—
2,12	2340	1,36	1520	2,56	2840	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
0,07	—	—	—	Не обн.	—	—	—
—	—	—	—	0,24	—	—	—
99,74	—	99,83	—	100,64	—	—	—
—	16 901	—	17 068	—	16 948	—	—

Кристаллохимические формулы минералов

Теоретическая формула эпидота $Ca_2(Al, Fe^{3+})_3Si_3O_{12}OH$ (Белов, Руманова, 1954)

- $(Ca_{1,63}Na_{0,07}K_{0,13})_{1,89}(Al_{2,79}Fe^{3+}_{0,19}Fe^{2+}_{0,05})_{3,03}Si_{3,08}[O_{11,95}(OH)_{0,05}]_{12,00}(OH)_{1,0}$
- $(Ca_{1,99}Mn_{0,01})_{2,00}(Al_{2,80}Fe^{3+}_{0,16}Fe^{2+}_{0,04}Mg_{0,01})_{3,03}(Si_{2,94}Al_{0,06})_{3,00}[O_{11,88} \cdot (OH)_{0,12}]_{12,00}(OH)_{1,0}$
- $(Ca_{1,89}Na_{0,05}K_{0,01})_{1,95}(Al_{2,34}Ti_{0,01}Fe^{3+}_{0,51}Mg_{0,01})_{2,87}Si_{3,16}O_{12,00}[(OH)_{0,90}O_{0,10}]_{1,00}$
- $(Ca_{1,72}Sr_{0,02}Na_{0,02}Mn_{0,01})_{1,87}[Al_{2,33}Ti_{0,02}Fe^{3+}_{0,50}Fe^{2+}_{0,01}Mg_{0,09}]_{2,95}Si_{3,17}O_{12} \cdot [(OH)_{0,63}O_{0,37}]_{1,00}$
- $(Ca_{1,80}Sr_{0,05}Na_{0,02}K_{0,05}Mn_{0,01})_{1,93}(Al_{2,37}Ti_{0,01}Fe^{3+}_{0,46}Fe^{2+}_{0,09}Mg_{0,12})_{3,05}Si_{3,00} \cdot [O_{11,72}(OH)_{0,28}]_{12,00}(OH)_{1,00}$
- $(Ca_{1,74}Sr_{0,01}Na_{0,18}K_{0,09})_{2,02}(Al_{2,24}Ti_{0,04}Fe^{3+}_{0,67}Fe^{2+}_{0,01}Mg_{0,01})_{2,98}Si_{3,00} [O_{11,69}(OH)_{0,21}]_{12,00}(OH)_{1,00}$

мещене ортита альбитом и кальцитом. Изредка встречаются зерна ортита с тонкой каемкой эпидота. Особый интерес представляет ортит из ортит-апатитовых гнезд в талько-актинолито-карбонатных породах и актинолититах, который образует зернистые агрегаты, состоящие из мелких призматических кристаллов с вростками апатита. Апатит и ортит замещаются мелкозернистым агрегатом монацита (Плошко, 1958, 1961).

Цвет ортитов варьирует от темно-зеленого до светло-зеленого. Последние прозрачны в тонких сколах.

В шлифах ортиты буровато-желтые или зеленые, иногда почти бесцветные. Окраска зерна неравномерная, пятнистая; встречаются зонально окрашенные кристаллы. Отмечается резкий плеохроизм. Некоторые зерна метамиктны и представляют собой бурое изотропное вещество. Оптические свойства ортитов указаны в табл. 3 (обр. 1—10). Редко отмечается спайность по (001). Некоторые зерна сдвойникованы; $cNr = 27-33^\circ$. По оптическим свойствам и удельному весу несколько отличаются от обычных ортитов и приближаются к клиноцоизиту. Измерения кристаллов ортита из плагиогранито-гнейсов р. Большой Лябы на гониометре показали присутствие граней: c (001), a (100), e (101), r (101) и n (111) (рис. 1, е).

Ортит из иттибритов кайнозойского комплекса р. Козлинки (из материалов Г. Д. Афанасьева), изучавшийся для сравнения с ортитами Уруштенского комплекса, встречен в парагенезисе с кварцем, полевым шпатом, биотитом, амфиболом и анатитом в виде мелких, хорошо ограненных кристаллов. Он имеет черный цвет, стеклянный блеск. Просвечивает лишь в тончайших сколах.

В шлифе темно-бурый до черного с резким плеохроизмом; наблюдаются метамиктные участки. Спайность не отмечалась. Часто сдвойникован. Отличается малой величиной $2V^1$. При измерении на гониометре обнаружены грани: c (001), a (100), o (011), r (101), l (201) и n (111) (рис. 1, з, д).

Ортиты Уруштенского комплекса по химическому составу отличаются от обычных ортитов и приближаются к клиноцоизиту благодаря повышенному содержанию Al_2O_3 и соответственно пониженному содержанию железа (табл. 4). Закономерность, заключающаяся в изменении физических свойств минералов с изменением их химического состава, отмеченная выше для эпидотов, в кавказских ортитах имеет некоторые отклонения, что, вероятно, объясняется колебанием содержания TR (Темпель, 1939). Однако уменьшение величины показателей преломления, двупреломления и удельного веса с увеличением содержания алюминия и одновременно уменьшением содержания железа в ортитах (табл. 3 и 4) в общем отмечается довольно четко; это свидетельствует об изоморфном замещении алюминия железом (изовалентный изоморфизм $Al^{3+} \rightarrow Fe^{3+}$). Четко устанавливается тенденция к уменьшению содержания Ca с увеличением TR, что указывает на их изоморфные замещения (Ueda, 1955; Hasegawa, 1960; Плошко, Богданова, 1963).

Наличие стронция в минералах группы эпидота в Уруштенском комплексе объясняется обогащенностью данного комплекса указанным элементом. При замещении Ca^{2+} в этих минералах двухвалентным ионом стронция появляются разновидности, обогащенные стронцием (см. табл. 2).

Таким образом, ортиты Уруштенского комплекса Северного Кавказа от обычных ортитов отличаются зеленой окраской, низкими величинами показателей преломления, двупреломления, удельного веса и, как правило, положительным оптическим знаком, что приближает их к клиноцоизиту.

В природе существует непрерывный изоморфный ряд эпидотортита с меняющимся содержанием TR. Ортит представляет собой разновидность эпидота, в которой часть атомов Ca замещена атомами TR и соответственно часть атомов Al или Fe^{3+} замещена атомами Fe^{2+} [гетеровалянтный изоморфизм $Ca^{3+}Al^{3+} \leftarrow Tr^{3+}Fe^{2+}$ (Ueda, 1955; Hasegawa, 1960)]. Ре-

¹ Указанная особенность минерала составляет предмет дальнейших исследований.

зультаты исследований минералов группы эпидота Северного Кавказа и литературные данные подтверждают указанную выше закономерность (Плошко, Богданова, 1963).

На Северном Кавказе распространены два типа ортитов, резко отличающиеся между собой.

Тип I — ортиты с отрицательным оптическим знаком, приближающиеся к эпидоту. Для них характерны высокие величины показателей преломления, двупреломления и удельного веса и густые тона бурой окраски. Указанные свойства обусловлены высоким содержанием суммарного железа в ортитах. Содержание TR обычно превышает 20%. К этому типу относится ортит р. Козлинки.

Тип II — ортиты, как правило, положительные по оптическому знаку, приближающиеся к клиноцоизиту. Имеют зеленую окраску, низкие величины светопреломления, двупреломления и удельного веса. По химическим свойствам отличаются от ортитов типа I пониженным содержанием железа (соответственно увеличивается содержание алюминия) и умеренным количеством TR (сумма TR < 20%; соответственно увеличивается количество Ca). К этому типу относятся все ортиты Уруштенского комплекса.

Кристаллохимические формулы минералов группы эпидота показывают их близость к теоретическим формулам эпидота и ортита (см. табл. 2 и 4). Сравнение этих формул подчеркивает отличие выделенных нами типов ортитов: близость ортитов типа I к эпидоту, а ортитов типа II — к клиноцоизиту и появление разновидностей эпидота и цоизита, связанное с изовалентным замещением кальция стронцием.

Расшифровка выделенной при химическом анализе суммы редких земель (табл. 5) показала, что ортиты Уруштенского комплекса по составу сходны между собой и несколько отличаются от ортитов кайнозойского комплекса. Относительная концентрация Pr, Nd и Sm по отношению к лантану примерно в два раза выше в ортитах Уруштенского комплекса, чем в ортитах кайнозойского комплекса, что свидетельствует, вероятно, о повышенной щелочности среды, в которой кристаллизовались ортиты молодого комплекса¹. Для случая гранитоидов Эльджуртинского массива и хр. Магишо (Афанасьев, 1957, 1958) это обстоятельство находит подтверждение в минералогическом и химическом составе указанных пород. Изучение корреляционных связей между редкоземельными элементами цериевой группы по способу, предложенному Л. С. Бородиным (рис. 2), показывает обратную прямолинейную зависимость содержания Pr и Nd от содержания La, что подтверждает данные указанного исследователя (Бородин, 1960). Колебания соотношений между отдельными окислами TR в ортитах Уруштенского комплекса, по-видимому, свидетельствуют о непостоянном составе растворов, из которых кристаллизовался ортит.

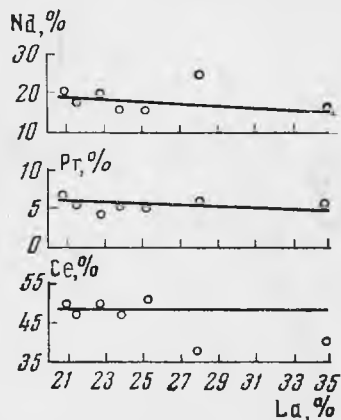


Рис. 2. Зависимость содержания церия, неодимия и празеодимия от содержания лантана в ортитах Уруштенского магматического комплекса

¹ Для подтверждения этого предположения необходимо проведение специальных исследований.

Физические свойства орты

Константы	Ортыты				
	гранитоидов (1)	альбититов (2)	альбитизированных апдитовых амфиболитов (3)	ортит-апатитовых гнезд (4)	кристаллических сландцев (5)
2V	+80°	+80°	±82°	±(80—86°)	±75°
Показатели преломления:** Ng	1,711—1,716	1,713	1,710	1,713—1,718	1,720
Nm	1,706—1,709	1,703	1,705	1,709—1,714	1,714
Np	1,703—1,705	1,696	1,698	1,700—1,704	1,711
Ng—Np	0,008—0,009	1,017	0,013	0,006—0,018	0,009
Плеохроизм: Ng	Серовато-желтый с зеленоватым оттенком	Бледный буровато-желтый с зеленоватым оттенком	Серовато-бурый	Желтый, серовато-желтый, зеленовато-бурый	Зеленовато-бурый
Nm	Слабо-зеленоватый	Бледный буровато-желтый	Буровато-зеленый	Светло-желтый с зеленоватым оттенком	Зеленый с буроватым оттенком
Np	Светло-желтый, почти бесцветный	Слабо буроватый, почти прозрачный	Серый, желтовато-серый	Светло-желтый, почти бесцветный, желтый с зеленоватым оттенком	Светло-буровато-зеленый, серовато-бурый
Схема абсорбции	Ng > Nm > Np	Ng > Nm > Np	Ng > Nm > Np	Ng > Nm > Np	Ng > Nm > Np
Удельный вес***	3,530	3,343	—	3,496	—
Содержание железа (вес. %)	9,0	9,66	—	10,53	11,98

* 1 — р. Блыб (хр. Магши), 6 — р. Большая Лаба, 11 — р. Козлинка, остальные — р. Малая Лаба.

** Определение показателей преломления проводилось в ориентированных разрезах, точность измерения ± (0,001—0,002).

*** Удельный вес минералов определен В. С. Амелиной, методом гидростатического взвешивания; удельный вес ортыта р. Блыб — по данным Г. Д. Афанасьева (1948).

Ортиты					
плагно-гранито-гнейсов (6)	бвотитовых слюдитов (7)	апатит-карбонатных пород (8)	карбонатизированных амфиболитов (9)	сульфат-карбонатных жпк (10)	игнимбритов (11)
—	±78°	±80°	±83°	Большой, положительный	Очень малый, отрицательный
1,701	—	—	—	1,716— —1,710	1,781
—	—	—	—	1,710— —1,706	1,777
1,695	—	—	—	1,704— —1,698	1,752
0,006	0,015	0,015	0,018	0,006— —0,012	0,029
Светло-бурый со слабым зеленоватым оттенком	Зеленовато-бурый	Бурый, зеленовато-бурый	Светло-бурый	Зеленовато-бурый	Темно-бурый до черного
—	Светло-бурый с зеленоватым оттенком	Светло-бурый, серовато-бурый	Светло-бурый с зеленоватым оттенком	Серовато-зеленый	Бурый, зеленовато-бурый
Светло-желтый	Бледно-желтый, серовато-зеленый	Светло буровато-желтый	Желтый, серовато-желтый	Желтый с зеленоватым оттенком	Желтовато-зеленый, желтый
Ng > Np	Ng > Nm > Np	Ng > Nm > Np	Ng > Nm > Np	Ng > Nm > Np	Ng > Nm > Np
—	—	—	—	—	3,999
12,10	—	—	12,41	13,98	16,46

Химический состав ортитов

Компоненты	1	2		3	4		
	вес. %	вес. %	атомные количества	вес. %	% до вычета апатита	% после вычета апатита	атомные количества
SiO ₂	35,04	34,60	5760	—	30,96	32,85	5469
TiO ₂	0,10	Не обн.	—	—	0,20	0,21	26
Al ₂ O ₃	23,22	19,90	3904	—	18,24	19,36	3798
Fe ₂ O ₃	4,18	3,00	375	} 9,66	5,64	5,98	748
FeO	4,52	6,00	830		4,29	4,55	637
MnO	0,21	0,50	70	—	0,08	0,09	12
MgO	0,13	0,80	198	—	2,45	2,60	644
CaO	17,60	} 15,40	2616	12,33	11,86	9,67	1724
SrO	0,42		40	—	0,52	0,55	53
Na ₂ O	Нет	—	—	—	0,33	0,35	114
K ₂ O	Нет	—	—	—	—	—	—
TR ₂ O ₃	14,20	16,30	986	13,97	17,08	18,13	1098
ThO ₂	—	1,25	47	2,28	2,28	2,42	92
U ₃ O ₈	—	0,09	3	—	—	—	—
H ₂ O ⁻	—	—	—	—	0,44	0,46	—
H ₂ O ⁺	—	2,55	2830	—	2,62	2,78	3086
P ₂ O ₅	—	—	—	—	2,10	—	—
F	—	—	—	—	0,18	—	—
Cl	—	—	—	—	—	—	—
CO ₂	—	—	—	—	—	—	—
Сумма	—	100,09	—	—	99,27	100,00	—
Сумма катионов	—	—	14 829	—	—	—	14 415

1 — Ортит из гранитоидов р. Блыб, хр. Магишо (Афанасьев, 1958).

2 — То же; апатитик А. В. Быкова (ИМГРЭ).

3 — То же, из альбититов, р. Малая Лаба; аналитик В. И. Богданова (ИГЕМ АН СССР).

4 — То же, из ортит-апатитовых гнезд, р. Малая Лаба (Плошко, 1958).

5 — То же, из кристаллических сланцев р. Малая Лаба; аналитик В. И. Богданова.

6 — То же, из плагιοгранито-гнейсов, р. Большая Лаба; аналитик В. И. Богданова.

7 — То же, из карбонатизированных амфиболитов, р. Малая Лаба; аналитик В. И. Богданова.

8 — То же, из сульфат-карбонатных жил р. Малая Лаба (Плошко, 1958).

9 — То же, из игнимбитов, р. Козлинка; аналитик В. И. Богданова.

Спектральный анализ ортитов Северного Кавказа (аналитики Ф. И. Сумина, А. С. Дудыкина) показал наличие в них тех же элементов и в таких же количествах, что и в эпидотах. В ортитах Уруштенского комплекса в тысячных долях процента присутствуют Be, As и Ni, не обнаруженные в ортите р. Козлинка.

Сравнение порошкограмм минералов группы эпидота Северного Кавказа (Г. С. Голубович) говорит о близости структур ортитов Северного

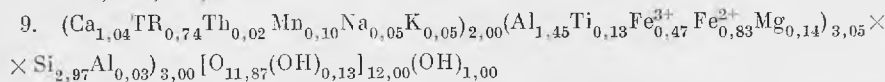
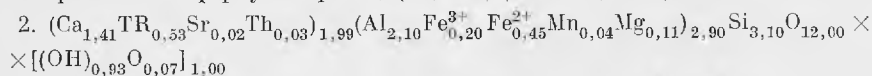
Т а б л и ц а 4

тов Северного Кавказа

5		6		7		8			9	
вес. %	вес. %	вес. %	вес. %	вес. %	вес. %	% до вычета апатита и кальцита	% после вычета апатита и кальцита	атомные количества	вес. %	атомные количества
—	—	—	—	—	26,50	36,16	6030	31,29	5209	
—	—	—	—	—	0,22	0,29	40	1,84	230	
—	—	—	—	—	12,78	17,48	3440	13,23	2595	
11,98	12,10	12,41	—	—	6,23	8,43	1060	6,06	760	
—	—	—	—	—	4,05	5,55	770	10,40	1450	
—	—	—	—	—	0,04	0,04	—	1,19	168	
—	—	—	—	—	2,51	3,43	840	1,00	250	
18,06	14,24	15,00	—	—	19,93	6,29	1120	10,19	1820	
—	—	—	—	—	0,54	0,73	71	Следы	—	
—	—	—	—	—	0,28	0,36	120	0,25	80	
—	—	—	—	—	Нет	—	—	0,40	80	
15,73	15,36	15,73	—	—	11,48	15,70	920	21,52	1310	
0,49	0,80	1,59	—	—	1,16	1,64	60	1,07	40	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	0,49	0,68	—	Не обп.	—	
—	—	—	—	—	2,36	3,22	3580	1,34	1487	
—	—	—	—	—	9,07	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	0,78	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	0,04	—	
—	—	—	—	—	2,02	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	100,44	100,00	—	99,82	—	
—	—	—	—	—	—	—	14 471	—	13 992	

Кристаллохимические формулы минералов

Теоретическая формула ортита; $(Ca, TR)_2(Al, Fe^{3+}, Fe^{2+})_3Si_3O_{12}OH$ (Ueda, 1955)



Анализы 4 и 8 на формулы не рассчитывались вследствие загрязненности материала примесями.

Кавказа и эталонного образца ортита (Вегман, 1955) и о близости их к структурам клиноцоизита, собственно эпидота и эпидота, обогащенного TR или Sr. Отличие состоит в изменении интенсивностей рефлексов, исчезновении некоторых рефлексов у одних минералов и появлении на рентгенограмме дополнительных отражений у других.

Распределение редких земель

Метод расшифровки	Комплекс	Минерал	Окислы TR*				
			La ₂ O ₃	CeO ₂	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃
Метод хро- матографи- ческого распреде- ления на бума- ге из осадка TR **	Уруш- тешский	Ортит из:					
		плаггиогранито- гнейсов, р. Большая Лаба	21,4	47,8	5,6	17,6	3,4
		ортит-апатитовых гнейзд, р. Малая Лаба	20,8	50,0	6,9	20,6	0,6
		альбитов р. Малая Лаба	34,6	40,2	5,7	16,4	1,2
		альбитизированных участков кристалли- ческих сланцев, р. Малая Лаба	27,9	37,9	5,8	24,9	1,8
		сульфат-карбонат- ных жил, р. Малая Лаба	22,7	50,3	4,4	19,1	1,5
		карбонатизирован- ных амфиболитов, р. Малая Лаба	25,1	51,6	5,4	15,7	0,9
галеи гранитоидов Уруштенского ком- плекса в конгломе- ратах, р. Кубань	23,7	48,2	5,6	15,6	2,6		
	Кайно- зойский	Из игнимбритов, р. Козлинка	31,2	48,1	6,3	11,4	1,1
Рентгено- спектраль- ный коли- чественный анализ из осадка TR	Кайно- зойский	Из игнимбритов, р. Козлинка ***	30,2	53,1	4,0	11,4	0,8
		Из гранитов Эль- джуртинского масси- ва **** (среднее из двух определений)	22,8	50,0	4,8	13,3	2,9
	Уруш- тешский	Из гранитоидов, р. Блыб (хр. Маги- шо) *****	22,8	45,6	7,6	20,7	2,1

* При сумме TR₂O₃, принятой за 100%.

** Аналитик Д. Н. Гнязева (анализ ортита из игнимбритов — Г. М. Варшал).

*** Аналитик И. И. Конжеровская.

**** В. В. Ляхович (1962).

***** Аналитик Р. Л. Баринский (ИМГРЭ АН СССР).

Таблица 5

в ортитах Северного Кавказа

Окислы TR*										Pr + Nd + Sm La
Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Th ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tu ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	
—	2,5	0,5	1,2	—	—	—	—	—	—	1,2
—	0,9	—	0,2	—	—	—	—	—	—	1,4
—	1,0	0,5	0,4	—	—	—	—	—	—	0,7
—	0,8	0,4	0,5	—	—	—	—	—	—	1,2
—	1,2	—	0,8	—	—	—	—	—	—	1,1
—	0,5	0,6	0,2	—	—	—	—	—	—	0,9
—	1,8	1,4	1,1	—	—	—	—	—	—	1,0
—	1,1	—	—	0,8	—	—	—	—	—	0,6
										1,1
—	—	0,1	—	0,3	0,1	—	—	—	—	0,5
0,2	1,0	2,2	0,2	—	1,1	0,3	1,0	0,1	0,1	0,9
										0,7
0,1	0,8	0,3	—	—	0,1	—	—	—	—	1,3
										1,3

Примечание. Для сопоставления с другими ортитами был изучен состав редких земель ортита из галек гранитоидов Уруштатского комплекса в пермских конгломератах р. Кубани (материал Г. Д. Афанасьева).

Таким образом, судя по рентгенограммам и гониометрическим исследованиям минералов группы эпидота, отмеченные выше особенности химических свойств ортитов Уруштенского комплекса не вызывают изменения ни в форме кристаллов последних, ни в их структуре.

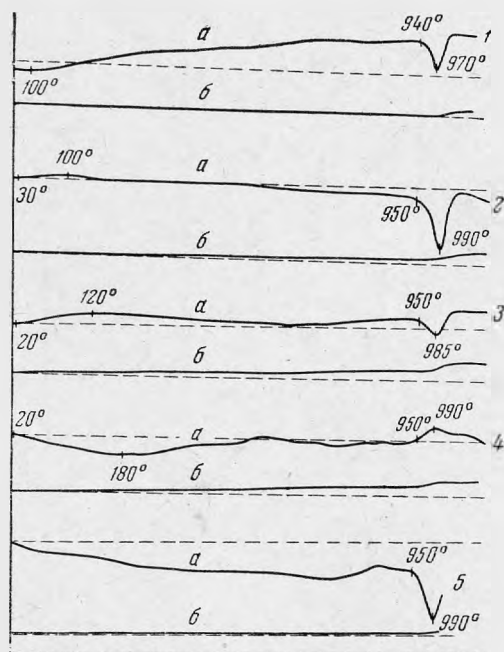


Рис. 3. Дифференциальные кривые¹ нагревания (а) и кривые обезвоживания (б) мало-железистого эпидота из метасоматических прожилков в амфиболитах зеленокаменной толщи (1), клиноцоизита (2), эпидота, обогащенного стронцием (3), ортита (4) и цоизита (5)

температуре 955—990° С, указывающей на потерю высокотемпературной воды. Эндотермическая остановка при 180° С на кривой нагревания ортита из ортит-апатитовых гнезд подтверждает данные химического анализа о наличии в минерале гигроскопической воды.

Генезис описанных выше минералов группы эпидота различен. Эпидот из метаморфических толщ, вмещающих Уруштенский комплекс, связан с полиметаморфизмом пород и образуется в основном в средне-температурную стадию регионального метаморфизма (Плошко, Клитина, 1962). В низкотемпературную стадию метаморфизма (метасоматоза) происходят вынос железа и перекристаллизация эпидота с появлением мало-железистых разновидностей последнего (см. табл. 2, анализы 3 и 7).

Мало-железистый эпидот и клиноцоизит из гранитоидов по генезису — метасоматические низкотемпературные минералы; они связаны с натриевым метасоматозом, при котором происходит альбитизация основного олигоклаза гранитоидов. Кальций, входящий в состав олигоклаза, идет на образование эпидота и клиноцоизита (Афанасьев, 1950). Источником Са (и Fe), необходимого для построения кристаллической решетки клиноцоизита и эпидота, помимо основного олигоклаза, вероятно, служат

¹ Выполнены в термической лаборатории ИГЕМ АН СССР.

Кривые обезвоживания минералов группы эпидота (рис. 3, б) показывают, что вода, содержащаяся в них, является высокотемпературной. Дифференциальные кривые нагревания эпидота, клиноцоизита и эпидота, обогащенного Sr, сходны между собой (рис. 3, а, 1—3). Для них характерен четкий эндотермический эффект при температуре 970—990° С, связанный с потерей конституционной воды, экзотермический эффект выражен слабо. Эндотермическая остановка при 100° С на кривой эпидота (рис. 3, а, 1) свидетельствует о выделении гигроскопической воды. Дифференциальная кривая нагревания цоизита (рис. 3, а, 5) указывает на постепенное выделение воды от начальных стадий нагревания до 990° С, соответствующей разрушению кристаллической решетки и образованию новой фазы. Кривые нагревания ортита (рис. 3, а, 4; рис. 4) характеризуются наличием экзотермической остановки при тем-

амфиболы, поскольку количество последних до определенных стадий натриевого метасоматоза резко уменьшается, а количество эпидота и клиноцоизита увеличивается (Плошко, Клигина, 1962).

Ортит — по генезису низкотемпературный, чаще метасоматический и связан с проявлением редкометальной минерализации постмагматической фазы кислых интрузий Уруштенского комплекса. Незначительное количество ортита кристаллизуется при региональной альбитизации, о чем свидетельствует присутствие этого минерала в породах, вмещающих интрузии гранитоидов (плаггиогнейсы, слюдястые сланцы, альбит-эпидотовые

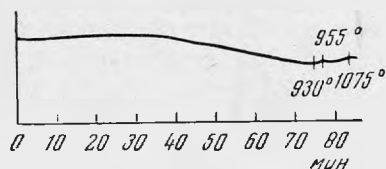


Рис. 4. Дифференциальная кривая нагревания ортита хр. Магишо¹

амфиболиты и др.). Главная же масса ортита связана с процессом наложенной альбитизации локального характера. Кристаллизация ортита несколько предшествует выделению альбита, на что указывают парагенетические ассоциации ортита и альбита в породах, содержащих эти минералы. Ранние порции пневматолито-гидротермальных растворов (эманаций), насыщенные TR, Th, P, F и связанные с жильными образованиями, проникали по трещинам и вступали во взаимодействие с Ca- и Fe-содержащими минералами, что обусловило появление ортита. Об этом свидетельствуют приуроченность последнего к амфиболу и биотиту, развитие ортита совместно с апатитом на месте первых двух минералов в контактово-метасоматических образованиях и в ортит-апатитовых гнездах (Плошко, 1961).

Следующие, более низкотемпературные порции растворов были обогащены Fe, Sr, Ba и CO₂, о чем свидетельствует наличие сульфат-карбонатных жил с ортитом, апатитом и целестино-баритом, формировавшихся в несколько этапов. Ортит совместно с апатитом образовался путем кристаллизации из гидротермальных растворов на раннем этапе формирования сульфат-карбонатных жил. Впоследствии эти минералы подвергались замещению кальцитом и целестино-баритом.

Цоизит, обогащенный стронцием — гидротермальный по генезису минерал и образовался в условиях, близких для сульфат-карбонатных жил. Появление эпидота, обогащенного Sr или TR, также связано с кислыми интрузиями (Афанасьев, Плошко, Варшал, 1962).

ВЫВОДЫ

1. Минералы группы эпидота распространены в магматических и метаморфических породах Уруштенского комплекса Северного Кавказа. Эпидот, как правило, играет роль главного породообразующего минерала и представлен маложелезистыми разновидностями и разновидностями нормального состава. Клиноцоизит встречается в гранитоидах в парагенезисе с маложелезистым эпидотом. Генезис эпидота и клиноцоизита связан с полиметаморфизмом пород Уруштенского комплекса. Цоизит в основном связан с гидротермальными проявлениями кислых интрузий.

¹ Выполнена в термической лаборатории ИМГРЭ.

2. Ортит — типичный аксессуарный минерал гранитоидов и контактово-метасоматических пород, — как правило, совместно с апатитом приурочен к амфиболу или биотиту, метасоматически замещая последние. Кристаллизация ортита предшествует выделению альбита, связанного с региональной и локальной альбитизацией. Реже ортит кристаллизуется в гидротермальную стадию кислых интрузий, о чем свидетельствует наличие сульфат-карбонатных жил с ортитом и апатитом.

3. В минералах группы эпидота имеет место изовалентный $\text{Ca}^{2+} \leftarrow \text{Sr}^{2+}$, $\text{Al}^{3+} \leftarrow \text{Fe}^{3+}$ и гетеровалентный $\text{Ca}^{2+}\text{Al}^{3+} \leftarrow \text{TR}^{3+}\text{Fe}^{2+}$ — изоморфизм. Изовалентные замещения в цоизитах и эпидотах, связанные с заменой иона кальция ионом стронция, вызывают появление разновидностей, обогащенных стронцием. Гетеровалентные замещения, обусловленные заменой двухвалентного иона кальция трехвалентным ионом TR с одновременной заменой трехвалентного иона алюминия двухвалентным ионом железа, — наиболее резко проявлены в ортитах.

4. Изменение химического состава ортитов обуславливает изменение их физических свойств. В природе (и в частности, на Северном Кавказе) наиболее распространены два типа ортитов: I тип — бурые, оптически отрицательные ортиты, приближающиеся к эпидоту, — имеют высокие величины показателей преломления, двупреломления и удельного веса (высокое содержание Fe и TR); II тип — зеленые, оптически положительные ортиты, приближающиеся к клиноцоизиту, — имеют низкие величины светопреломления, двупреломления и удельного веса (пониженное содержание Fe и TR с соответственным повышением содержания Al и Ca).

5. Химические особенности указанных минералов вызывают изменение физических свойств, но не отражаются на их структуре. Малый 2V ортита из ингимбритов кайнозойского комплекса, вероятно, объясняется спецификой генезиса пород (спекание раскаленного пепла).

6. Ортиты различных комплексов Северного Кавказа характеризуются спецификой состава редкоземельных элементов.

Авторы пользуются случаем выразить глубокую благодарность Т. А. Яковлевской за ценную помощь, оказанную в работе.

ЛИТЕРАТУРА

- Афанасьев Г. Д. О стронции в минералах пегматитовых и гидротермальных деоритов каледонских интрузий Западного Кавказа. — Докл. АН СССР, 62, № 5, 1948.
- Афанасьев Г. Д. Гранитоиды древних интрузивных комплексов Северо-Западного Кавказа. — Труды Ин-та геол. наук АН СССР, вып. 69, 1950.
- Афанасьев Г. Д. О кайнозойском магматизме Кавказа и некоторых итогах определения абсолютного возраста кавказских пород К-Аг методом. — Изв. АН СССР, серия геол., № 6, 1957.
- Афанасьев Г. Д. Геология магматических комплексов Северного Кавказа и основные черты связанной с ними минерализации. — Труды ИГЕМ АН СССР, вып. 20, 1958.
- Афанасьев Г. Д., Плоско В. В., Варшал Г. М. О находке на Северном Кавказе эпидота, содержащего стронций и редкие земли. — Докл. АН СССР, 143, № 3, 1962.
- Белов Н. В., Руманова И. М. Кристаллическая структура эпидота $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{FeSi}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ — Докл. АН СССР, 89, № 5, 1953.
- Бороздин Л. С. О корреляционных связях редкоземельных элементов и некоторые особенности разделения редких земель в процессах эндогенного минералообразования. — Геохимия, № 6, 1960.
- Плоско В. В. Об аксессуарном ортите из актинолититов р. Малой Лабь. — Изв. АН СССР, серия геол., № 11, 1958.
- Плоско В. В. Пневматолито-гидротермальный монацит р. Малой Лабь (Северный Кавказ). — Изв. АН СССР, серия геол., № 1, 1961.
- Плоско В. В., Клитина В. И. Полиметаморфизм базитовых серий геосинкли-

- нального типа в пределах зеленокаменной толщи кембро-силура р. Малой Лябы.— Труды ИГЕМ АН СССР, вып. 77, 1962.
- П л о ш к о В. В., Б о г д а н о в а В. И. Изоморфные замещения в минералах группы эпидота Северного Кавказа.— Геохимия, № 1, 1963.
- Т е м п е л ь Х. Г. Влияние редких земель и некоторых других компонентов на физико-оптические свойства минералов эпидотовой группы. Центр. геол. библиотека, № 132, 1939.
- B e r m a n J. Identification of metamict minerals by x-ray diffraction.— Amer. Min. 40, N 9/10, 1955.
- H a s e g a w a S. Chemical composition of allanite. Science reports Tohoku Univers., 3 ser., VI, N 3, 1960.
- O r l o v A. O železem chudých elenech skupiny zoisit-epidotove.— Věstník k. Ceske Φ polecnosti nauk, Tr. 2, 1926.
- P r z y b o r a E. Rentgenostruktural metody identyficaesi mineralow i skal, 1956.
- U e d a T. The Crystal structure of allanite, $\text{OH}(\text{Ca}, \text{Ce})_2 (\text{Fe}'''\text{Fe}'') \text{Al}_2\text{O Si}_2\text{O}_7 \text{SiO}_4$. — Memoirs College Science, Univers. Kyoto, ser., B, 22, N 2, art. 2, 1955.

М. М. Повилайтис, И. И. Органиова

К ВОПРОСУ О СОСТАВЕ И СВОЙСТВАХ СЛЮД

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллохимические особенности слюд — исключительная емкость их в отношении примесей — обусловили тесную зависимость состава от условий образования. Это качество возбудило особый интерес к данной группе минералов. Еще Аренс предложил использовать наличие примеси олова в слюдах из пегматитов как критерий для суждения о возможности обнаружения месторождений этого металла (Аренс, Либенберг, 1952₂). Высказано предположение о возможности использования результатов изучения химического состава слюд боковых пород для поисков сленых литийсодержащих рудных тел (Гинзбург, 1959).

Исследуя минералы одного из гранитных массивов Советского Союза, мы обнаружили, что слюды разных генераций значительно различаются по составу, причем некоторые из них относятся к редким разновидностям. Это побудило нас попытаться выяснить закономерности изменения химического состава слюд во времени и в зависимости от состава вмещающей среды и связь физических свойств слюд с их химическим составом. Кроме того, нами приводятся данные о зависимости полиморфизма слюд от их состава и условий образования с использованием данных изучения монокристаллов.

Массив образовался в несколько фаз и состоит из лейкократовых гранитов (аляскитов) — крупнозернистыми порфиридовидными, среднезернистыми равнозернистыми, мелкозернистыми порфиридовидными, а также гранит-порфирами (перечислены в порядке образования). В массиве есть дорудные и внутрирудные дайки мелкозернистых гранитов, во многих местах имеющие ритмично-зональное строение, и вольфрамоносные кварцевые жилы и прожилки, сопровождаемые слюдяно-кварцевыми грейзенами. Единичные кварцевые жилы залегают в экзоконтактовой зоне массива — в серпентинитах.

В жилах, залегающих среди серпентинитов, содержатся, помимо кварца и слюды, изумруд, шеелит, молибденит, монацит, ильменорутил и в ничтожном количестве топаз; жилы сопровождаются флогопитовыми и флогопито-кварцевыми грейзенами. Среди жил, залегающих в гранитах, имеются протолитионито-кварцевые и мусковито-кварцевые. В состав первых входят, помимо кварца и слюды, вольфрамит, касситерит, магнетит, молибденит, топаз, флюорит, берилл, гельвин, иногда — монацит, ильменорутил, титанат урана. Эти жилы характеризуются широким развитием околосильных топазо-протолитионито-кварцевых грейзенов.

В мусковито-кварцевых жилах встречаются кварц, мусковит, вольфрамит, касситерит, монацит, анатаз. Эти жилы имеют менее разнообразный

минеральный состав, чем протолитионито-кварцевые, и каждый минерал находится здесь в значительно меньшем количестве; например, содержание вольфрамита ниже в 10 раз. Масштабы околожильной грейзенизации (мусковито-кварцевой) здесь также значительно меньше; в этих жилах почти не встречаются минералы, содержащие в большом количестве фтор (топаз, флюорит) и железо.

Имеются еще более поздние жилы, в состав которых входят лишь кварц (преимущественно), флюорит и гематит. В их зальбандах изменение вмещающих пород не проявилось вовсе.

Слюды по распространенности в жилах уступают только кварцу. Они широко развиты также в гранитах. Это, главным образом, средние члены изоморфного ряда биотит — лепидолит (литиевый биотит, протолитионит, цинвальдит). Развиты также флогопит и мусковит; изредка встречается онкозин.

Описание слюд приводится в последовательности их образования. Исключение составляют флогопит, образовавшийся одновременно с протолитионитом, и мусковит (обр. 1059), взятый из жил, соотношение которых с другими не установлено.

УСЛОВИЯ НАХОЖДЕНИЯ

Слюды изоморфного ряда биотит — лепидолит образовались раньше других разновидностей. Наиболее ранним является литиевый биотит¹ (обр. 549). Он содержится в крупно- и среднезернистых порфиридных гранитах, будучи здесь одним из поздних минералов. Аллотриоморфен относительно плагиоклаза и кварца (рис. 1).

Более поздним, чем биотит, является цинвальдит. Последний наблюдается в дайках мелкозернистых гранитов с ритмично-зональным строением, выражающимся в закономерном чередовании параллельных контактам зон, различающихся по характеру развития в них минералов: зон обычной породы, в которых не наблюдается признаков ориентированного роста зерен, и зон, сложенных одним или несколькими, преимущественно порообразующими, минералами, в которых признаки ориентированного роста зерен имеются. В этих телах приконтактовые зоны сложены гранитом, а осевые — кварцем. Цинвальдит встречается в зонах ориентированного роста; ассоциируется с кварцем, микроклином, альбитом, молибденитом, иногда — с вольфрамитом или топазом, бериллом, эвксенитом и титанатом урана. Нами детально исследованы два образца цинвальдита одной из этих даек, взятые из ранней зоны ориентированного роста, где он преобладает над другими минералами — кварцем, микроклином, плагиоклазом, повеллитом, образующим псевдоморфозы по молибдениту (обр. 1143), и из осевой зоны ориентированного роста, где он ассоциируется с топазом, кварцем, повеллитом (псевдоморфозы по молибдениту), которым он количественно подчинен (обр. 1358).

Близкая к цинвальдиту по составу слюда — протолитионит (обр. 472) — содержится в топазо-слюдяно-кварцевом грейзене, а местами и в жильном заполнении особенно богатых вольфрамитом жил. В околожильной породе эта слюда заместила полевые шпаты, в первую очередь — плагиоклаз. Размер ее листочков в грейзене достигает 3—5 мм, в жильном заполнении — 20 мм. В кварце и полево шпате жильного заполнения она включена в виде отдельных чешуек, чаще приуроченных

¹ В дальнейшем, для краткости изложения, мы будем называть эту слюду биотитом.

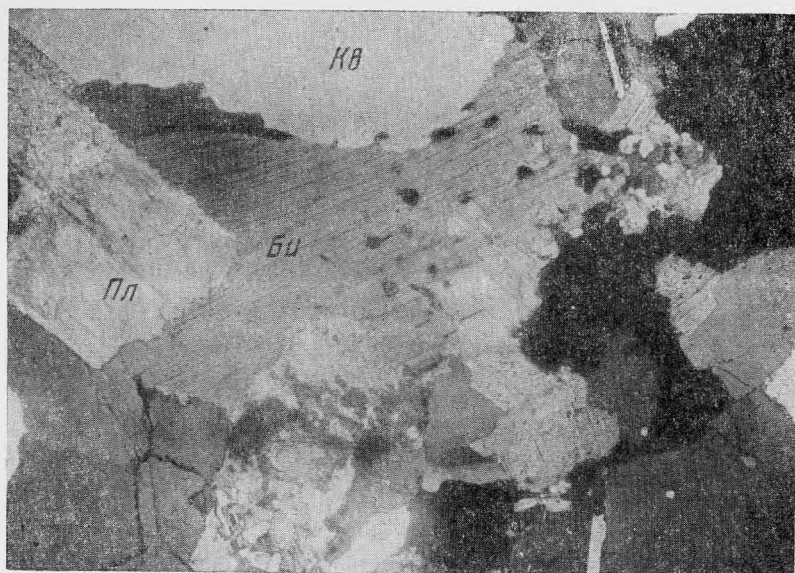


Рис. 1. Соотношение биотита (Би) с плагиоклазом (Пл) и кварцем (Кв) в крупнозернистом порфировидном граните. С анализатором, увел. 46.

к зальбандам, а также сферолитов (поперечником 1 см); кроме того, она заполняет друзовые полости. Призальбандовые оторочки сопровождаются лишь маломощными прожилками; эта слюда аллотриоморфна по отношению к топазу, гранату, кварцу и идиоморфна относительно касситерита, молибденита и микроклина. Нередко ассоциируется с магнетитом, располагаясь вокруг его скоплений.

В других жилах, с несколько иной минерализацией, протолитионит (обр. 553) входит в состав слюдяно-кварцевого грейзена; в значительно меньших количествах он наблюдается в друзовых полостях. Здесь протолитионит аллотриоморфен по отношению к ильменорутилу, монациту, циркону и идиоморфен по отношению к кварцу. Под микроскопом видно, что эта слюда замещается почти бесцветной с зеленовато-серым оттенком и затем — бесцветной.

Протолитионит (обр. 160) слагает, кроме того, почти мономинеральные грейзены¹, распространенные очень мало в виде зон протяжением до 50 см и мощностью до 3 см, а также небольших гнездобразных участков. Они образовались после протолитионито-кварцевых жил, относящихся к главному продуктивному этапу минерализации, главным образом, в результате замещения слюдой жильного кварца и слюдяно-кварцевого грейзена. Чешуйки протолитионита имеют размер от десятых долей миллиметра до 3 мм.

Флогопит (обр. 141) развит в жилах, залегающих среди ультраосновных пород. Он наиболее распространен в флогопитовых породах, слагающих околожильные зоны. Иногда флогопитовая порода приурочена только к лежащему боку, а висячем боку залегает флогопито-кварцевый грейзен. Размер чешуек в грейзенах увеличивается по направлению к жильному заполнению от 1 до 8 мм и особенно велик в призальбандовых оторочках и на поверхности ксенолитов, встречающихся в

¹ Эти грейзены далее для краткости мы называем протолитионитовыми.

жильном кварце. В жильном заполнении флогопит по отношению к изумруду почти всегда аллотриоморфен, к шеелиту и кварцу — идиоморфен.

М у с к о в и т — наиболее поздняя генерация слюды — наблюдается в безрудных кварцевых жилах (обр. 1059) и в вольфрамито-кварцевых (обр. 543), пространственно разобщенных с упомянутыми выше. В околожильных грейзенах ассоциируется с кварцем, цирконом и анатазом, образует призальбандовые оторочки, в которых ассоциируется с вольфрамитом, касситеритом (менее железистым, чем упомянутый выше), монацитом.

В некоторых жилах имеются слюды двух генераций. Так, протолитионит частично замещен бесцветной слюдкой. В других жилах, наряду с более ранним флогопитом, на стенках трещин в жильном кварце или в виде псевдоморфоз по топазу изредка встречается светло-зеленая слюдка.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛЮД

О к р а с к а. Слюды изоморфного ряда биотит — лепидолит окрашены в черный (при содержании FeO более 13%) или темно-зеленый (при содержании FeO менее 13%) цвет; окраска флогопита — коричневая, мусковита — от бледно-зеленой до зеленой (также в зависимости от содержания железа). Циннвальдиты отличаются от циннвальдитов Рудных гор интенсивной окраской. На рис. 2 приведены кривые светопоглощения циннвальдитов (обр. 1358, 1143) и флогопита (обр. 141), построенные по данным, полученным в лаборатории С. В. Грум-Гржимайло.

У циннвальдита, протолитионита и мусковита окраска зональная, что свидетельствует об изменении состава в ходе кристаллизации. У флогопита зональность отсутствует.

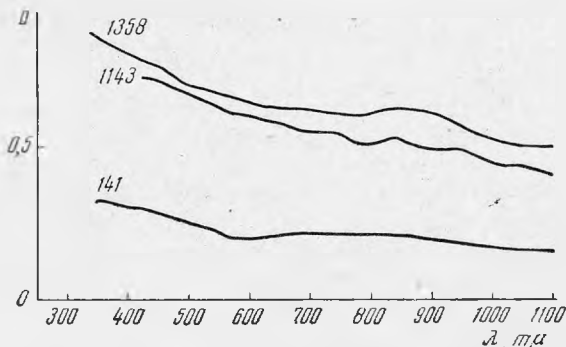


Рис. 2. Кривые светопоглощения [циннвальдитов (обр. 1143 и 1358) и флогопита (обр. 141)]

У д е л ь н ы й в е с. У изученных слюд (см. ниже табл. 3) удельный вес повышен вследствие увеличенного содержания в них железа. На графике, построенном нами на основе материалов полных химических анализов и значений удельного веса слюд, зависимость между содержанием железа и значением удельного веса выразилась прямой линией¹ (рис. 3). Поэтому в данном конкретном случае — в слюдах с резким преобладанием двухвалентного железа над трехвалентным и с небольшим содержанием окислов титана оказалось возможным ориентировочно определять содержание железа в слюдах по их удельному весу путем сопостав-

¹ График построен по числам, соответствующим общему количеству атомов Fe²⁺ и Fe³⁺ в формуле слюд. Удельный вес определен В. С. Амелиной методом гидростатического взвешивания из навески 60 м

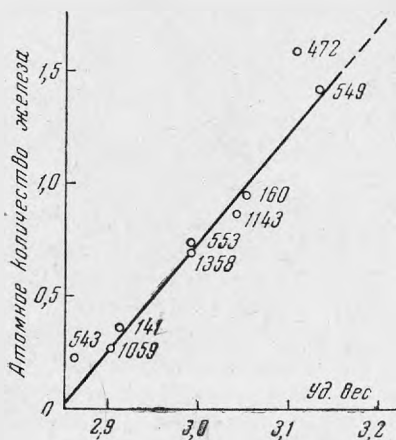
ления с реперными образцами; в других случаях это считается затруднительным (Островский, Петров, 1940; Соболев, 1950). Исключением оказался лишь обр. 472, отличающийся повышенным содержанием трехвалентного железа.

Оптические свойства слюд. Наиболее низкие показатели преломления отмечены у флогопита, циннвальдита, маложелезистого мусковита — слюд с повышенным содержанием элементов, имеющих малые атомные веса (лития, магния, алюминия в шестерной координации), и следовательно, с пониженным содержанием элементов с высокими атомными весами (главным образом железа).

Оптические свойства слюд изоморфного ряда биотит — лепидолит, а также мусковитов обнаружили зависимость от содержания железа: показатели преломления и двупреломление возрастают по мере увеличения содержания железа. Кривая, выражающая эту зависимость, сложная; поэтому определить содержание железа на основании только оптических данных для большинства рассматриваемых литиевых слюд невозможно. Исключением является биотит из крупнозернистых порфириовидных гранитов: оптические свойства этого биотита соответствуют оптическим свойствам биотита с содержанием окислов железа около 22%, что совпадает с данными химического анализа.

Вывод А. П. Гинзбурга о том, что «по величине $2V$, несомненно, можно судить о составе литиевых слюд» (Гинзбург, Берхин, 1953, стр. 120) для данного случая неприменим. Согласно приводимой этими исследователями кривой зависимости угла оптических осей слюд ряда биотит — лепидолит от содержания в них R^{II} изученные нами циннвальдиты с повышенным содержанием железа должны иметь угол оптических осей, равный 20—25°, протолитиониты — около 20°; однако фактически и у тех, и у других угол оптических осей близок к нулю. Отметим, кстати, что изученные нами циннвальдиты и протолитиониты отличаются от их маложелезистых аналогов (например, циннвальдитов из грейзеновых месторождений Рудных гор) не только меньшим углом оптических осей, но и несколько повышенными показателями преломления.

Рис. 3. Зависимость удельного веса слюд от содержания железа (цифры на графике — номера образцов)



Вывод А. П. Гинзбурга о том, что «по величине $2V$, несомненно, можно судить о составе литиевых слюд» (Гинзбург, Берхин, 1953, стр. 120) для данного случая неприменим. Согласно приводимой этими исследователями кривой зависимости угла оптических осей слюд ряда биотит — лепидолит от содержания в них R^{II} изученные нами циннвальдиты с повышенным содержанием железа должны иметь угол оптических осей, равный 20—25°, протолитиониты — около 20°; однако фактически и у тех, и у других угол оптических осей близок к нулю. Отметим, кстати, что изученные нами циннвальдиты и протолитиониты отличаются от их маложелезистых аналогов (например, циннвальдитов из грейзеновых месторождений Рудных гор) не только меньшим углом оптических осей, но и несколько повышенными показателями преломления.

Термические свойства слюд. Кривая нагревания нашего образца литиевого биотита (фиг. 4, А, обр. 549) соответствует приводимым А. И. Цветковым и Е. П. Вальяшихиной (1956) кривым нагревания обычного биотита, а не литиевого (см. фиг. 30 в упомянутой работе), несмотря на исключительное сходство с последним по химическому составу. По-видимому, вопрос о кривых нагревания литиевых биотитов требует доработки.

Кривые нагревания железистых циннвальдитов (рис. 4, А, обр. 1143 и 1358) приводятся в литературе впервые. На них имеется лишь один пик, очень четко выраженный, эндотермического характера, с началом при температуре 890° С (обр. 1143) и 930° С (обр. 1358) и очень слабо выраженный, пологий экзотермический эффект при температуре 200—300° С. Эти кривые нагревания сходны с кривыми нагревания лепидолита и

литиионита, полученными А. И. Цветковым и Е. П. Вальяшихиной, но в то же время и отличаются от них. Изученные упомянутыми авторами слюды также имеют один четкий эндотермический эффект, но начало его приходится на 750—800° С. Этот термический эффект авторы связывают с удалением конституционной воды, при котором также происходит распад решетки и обесцвечивание.

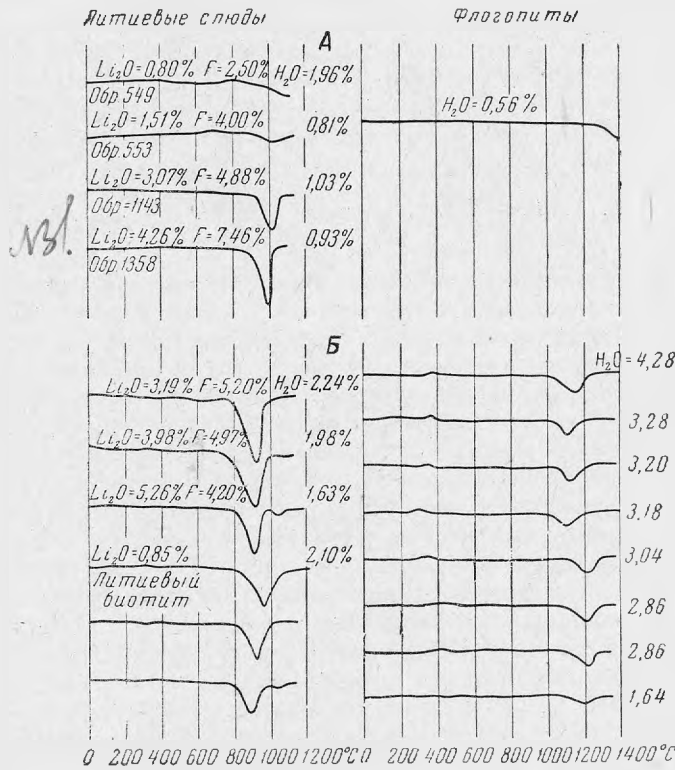


Рис. 4. Кривые нагревания слюд

А — по данным авторов; Б — по А. И. Цветкову и Е. П. Вальяшихиной (1956)
Обр. 549 — литиевый биотит; обр. 553 — протоилитионит; обр. 1143, обр. 1358 — цинвальдит

Из сопоставления кривых нагревания этих слюд (рис. 4, А, обр. 549, 553, 1143, 1358; рис. 4, Б, первые 3 кривые) и их химического состава выявляется закономерность, вносящая существенные поправки в истолкование кривых нагревания литиевых слюд вообще: чем выше содержание фтора, тем больше величина эндотермического эффекта и тем ниже температура начала последнего. Это может свидетельствовать о том, что эндотермический эффект на кривых нагревания литиевых слюд обусловлен не удалением конституционной воды (как предполагалось ранее на основании проведенного А. И. Цветковым и Е. П. Вальяшихиной сопоставления кривых потери веса при нагревании слюд с содержанием воды, определение которой проводилось только по данным термического анализа), а удалением фтора.

Проведенные для проверки этого предположения спектральный и неполный химический анализы спеков, полученных при исследовании термических свойств слюд, подтвердили меньшее содержание фтора и лития в них, по сравнению с исходными слюдами (табл. 1).

Терм. слюды!

н.д. кон. HF или $H_2O + Li_2SiF_4$.

Т а б л и ц а 1

Содержание F, H₂O и Li₂O в слюдах до и после прокаливания (вес. %)

Компоненты	Обр. 549		Обр. 1143		Обр. 1358		Обр. 141	
	слюда	спек	слюда	спек	слюда	спек	слюда	спек
F	2,50	1,04	4,88	2,93	7,46	4,52	6,21	4,72
H ₂ O ⁻	0,06	Не обн.	Не обн.	0,11	0,00	} 0,72	0,00	Нет
H ₂ O ⁺	1,96	0,68	1,03	0,10	0,93		0,56	0,61
Li ₂ O	0,80	0,72	3,07	2,28	4,26	Не опр.	0,36	0,196
Аналитик	Т. А. При- лудкая		Л. С. Абрамова		Г. Е. Ка- ленчук		А. И. Ба- това	

Не ясны причины более высокой температуры эндотермического эффекта у рассматриваемых литиевых слюд, чем у литиевых слюд, изучавшихся А. И. Цветковым и Е. П. Вальяшихиной. Можно лишь предположить, что кристаллическая решетка литийсодержащих железистых слюд, вследствие большего сходства радиусов ионов, находящихся в октаэдрической координации, прочнее кристаллической решетки литийсодержащих алюминиевых слюд. К сожалению, для выяснения этих вопросов не удается использовать даже тот скудный материал по термике слюд, который имеется в литературе, поскольку только для некоторых из них приведены данные химических анализов.

Очень слабо выраженный пологий экзотермический эффект при 200—300°С обусловлен, по-видимому, окислением двухвалентного железа, как это можно предположить на основании аналогии с исследованными А. И. Цветковым и Е. П. Вальяшихиной железосодержащими слюдами.

Кривая нагревания флогопита не обнаружила термических эффектов до температуры 1260°С. Лишь при указанной температуре имеет место начало экзотермического эффекта, обусловленное разрушением решетки и плавлением вещества. Флогопит, доведенный до температуры 1300°С, оплавился, не потеряв при этом коричневую окраску.

Сравнение кривых нагревания изученных нами слюд с кривыми нагревания слюд, полученными А. И. Цветковым и Е. П. Вальяшихиной, приводит к ряду интересных выводов:

1. Флогопит — самая устойчивая в термическом отношении слюда: температура начала эндотермических эффектов этой слюды, в отличие от всех других, выше 1000°С. Это свидетельствует о прочности кристаллической решетки флогопита.

А. И. Цветковым и А. П. Вальяшихиной отмечалась большая прочность кристаллической решетки флогопита по сравнению с мусковитом. По мнению этих авторов, упомянутая принципиальная особенность его свидетельствует о более прочной связи гидроксильных групп в решетке флогопита по сравнению с мусковитом. Нам кажется необходимым подчеркнуть, что прочность решетки флогопита превышает прочность ее не только у мусковита, но и всех других слюд. И это не случайно. Как будет показано ниже, в кристаллической решетке флогопита в октаэдрической координации находятся ионы с почти одинаковыми радиусами при резком преобладании ионов магния. Такая большая чистота и однородность решетки не может не сказаться на ее прочности, следствием чего и является высокая термическая устойчивость флогопита по сравнению с другими слюдами.

С этим нашим выводом согласуется и тот факт, что искусственный флогопит, получаемый из шихты со стехиометрическими соотношениями компонентов, в отличие от природного, после нагрева и выдержки при 1000°C в одинаковых условиях, не обнаруживает изменения кристаллической структуры (Ямзин и др., 1955).

2. Наши данные подтверждают вывод А. И. Цветкова и Е. П. Вальяшихиной о том, что эндотермический прогиб на кривых нагревания флогопита обусловлен содержанием в минерале воды, и площадь его тем меньше, чем меньше содержание последней. На термической кривой нашего образца этот прогиб отсутствует, что вызвано почти полным отсутствием в образце воды.

3. Эндотермическому прогибу на кривых нагревания флогопита соответствует не только выделение воды, но и плавление образцов. Из рассмотрения кривых следует, что флогопит начинает плавиться при разных температурах. Температура начала эндотермического эффекта так же, как и величина его, зависят от содержания в образце воды: у образцов с содержанием воды меньше 1% плавление начинается при температуре 1260°C ; образцы с содержанием воды 1—3% начинают плавиться при температуре 1100°C , образцы с содержанием воды 3—4,28% — при температуре 1000°C .

Поскольку содержание воды в минерале тем меньше, чем больше содержание в нем фтора, можно прийти к выводу о том, что наиболее устойчивы к нагреванию разновидности флогопитов, крайне богатые фтором. Это отмечалось рядом исследователей (Ямзин, 1955, и др.), и учитывается при производстве устойчивой к термическим ударам синтетической слюды (Лейзерзон, 1958).

При отсутствии других данных наличие и величину термического прогиба на кривых нагревания флогопита (и литиевых слюд изоморфного ряда биотит — лепидолит), а также температуру начала соответствующего эффекта можно использовать для ориентировочного определения содержания гидроксидов и фтора.

СТРУКТУРА СЛЮД

Слюды подверглись рентгеноструктурному изучению. Были сняты дебаграммы всех образцов, а также нулевые развертки вокруг оси a всех образцов, кроме мусковитов и протолитионита (обр. 472).

Межплоскостные расстояния и интенсивности линий на дебаграммах слюд изоморфной серии биотит — лепидолит сходны (табл. 2). Однако есть в них и некоторое различие. Прежде всего, наблюдается закономерное изменение параметра b (рассчитан по линии 060).

Напомним, что размеры элементарных ячеек слюд определяются соразмерностью октаэдрических и тетраэдрических сеток. Как правило, ненарушенная тетраэдрическая сетка имеет больший размер, чем октаэдрическая. Поэтому в результирующем слое тетраэдрическая сетка сжимается, а октаэдрическая — растягивается. Как показал в своей работе по детальной расшифровке структуры мусковита Родослович (Rodoslovich, 1960), а также другие исследователи (Newnham, Brindley, 1956; Дриц, Кашаев, 1960), изучавшие структуры слоистых силикатов, сжатие тетраэдрической сетки осуществляется за счет поворота тетраэдров из их идеальных, с гексагональной симметрией, расположений и некоторого их наклона относительно перпендикуляра к плоскости слоя.

Растяжение октаэдрической сетки определяется, кроме количества Al в тетраэдрах, эластичностью самой октаэдрической сетки, связанной с размерами и поляризационными свойствами октаэдрических катионов.

Таблица 2

Результаты расчета дебаеграмм слюд (Fe-излучение; $2R = 86$ мк; $d = 0,3$ мк)

Слюды изоморфного ряда биотит — лепидолит																					Флогопит, обр. 141			Мусковит из околожильного слюдяно-кварцевого грейзена								
Литисный биотит из крупнозернистого пор- фировидного гранита, обр. 549			Циннвальдит из гранитной дайки с ритмично-зональным строением			протолитионит																										
			из ранней зоны, обр. 1143		из поздней зоны, обр. 1358	из околожильного слюдяно- кварцевого грейзена			из мономинераль- ного грейзена			обр. 160			обр. 1059			обр. 543														
двухслойная $2M_1$			трехслойная $3T$			однослойная $1M$			смесь трехслойной $3T$ и двухслойной $2M_1$												однослойная $1M$ или трех- слойная $3T$			трехслойная $3T$			трехслойная $3T$			двухслойные $2M_1$		
I	d	hkl	I	d	hkl	I	d	hkl	I	d	hkl	I	d	hkl	I	d	hkl	I	d	hkl	I	d	hkl	I	d	hkl	I	d	hkl	I	d	hkl
10	9,62	002	10	9,82	003	10	9,65	001	10	9,76	(002)2M	10	9,85	—	10	9,57	003	10	9,91	003	10	9,79	10	9,85	CO2							
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	5,41	2	5,44	—						
1	4,93	004	3	4,98	006	3	4,85	002	4	4,72	(004)2M	1	4,98	—	1	4,94	006	2	4,98	006	7	4,93	8	4,93	004							
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	4,73	—							
4	4,58	002	6	4,43	100	3	4,56	020	7	4,50	(020)2M	3	4,58	—	4	4,54	100	4	4,58	100	8	4,47	9	4,47	020							
—	—	—	1	4,32	102	—	—	—	1	4,33	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	4,31	4	4,30	111							
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	4,20	—	—							
1	4,05	112	1	4,02	103	—	—	—	1	4,14	—	1	4,03	—	—	—	1	4,03	103	—	—	4	4,11	112								
2	3,91	113	5	3,91	104	3	3,89	111	4	3,92	—	2	3,91	—	3	3,89	104	1	3,89	104	5	3,86	5	3,86	113							
—	—	—	2	3,69	β (106)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4	3,71	5	3,70	023							
6	3,62	113	7	3,62	105	8	3,61	112	5	3,64	—	6	3,64	—	7	3,62	105	7	3,64	105	3	3,62	3	3,64	β							
1	3,53	114	—	—	—	—	—	—	1	3,53	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6	3,47	8	3,48	114							
—	—	—	8	3,33	106	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	3,33	1	3,33	024						
9	3,29	006	10	3,29	009	10	3,27	003	10	3,29	—	9	3,32	—	9	3,28	009	10	3,33	009	10	3,29	10	3,31	006							
—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	3,20	(114)2M	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6	3,20	8	3,20	114							
5	3,11	115	7	3,10	107	8	3,08	112	4	3,10	—	5	3,12	—	7	3,10	107	6	3,12	107	—	—	—	—	—							
1	3,02	025	—	—	—	—	—	—	2	2,98	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7	2,98	7	2,98	025							
6	2,88	115	8	2,88	108	7	2,88	113	7	2,87	—	6	2,90	—	7	2,84	108	6	2,89	108	7	2,84	7	2,84	115							
—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	2,84	(116)2M	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	2,77	5	2,77	116							
2	2,67	026	3	2,67	109	4	2,67	023	3	2,67	—	4	2,67	—	4	2,67	109	4	2,67	109	8	2,72	3	2,59	026							
8	2,63	—	9	2,60	—	8	2,59	—	8	2,59	—	7	2,63	—	7	2,60	—	7	2,62	—	—	9	2,56	—	—							
4	2,49	008	4	2,47	00.12	4	2,46	004	3	2,48	—	3	2,49	—	4	2,47	00.12	3	2,49	00.12	3	2,48	3	2,48	008							
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	2,45	—	—							

Чем больше растягивается октаэдрическая сетка, тем меньше становится ее толщина (Bradley, 1957). Кроме того, на размеры элементарной ячейки влияют степень упорядочения в расположении катионов и степень заполнения октаэдрических положений. С упорядочением в расположении катионов размеры элементарной ячейки уменьшаются. В том же направлении действует, по-видимому, неполное заполнение октаэдрических положений в триоктаэдрических слюдах [распространенность подобных вакансий отражена в работе Фостер (Foster, 1960)].

Анионное содержание также играет роль в результирующих размерах слюдяных слоев.

В изученных нами слюдах изоморфного ряда биотит — лепидолит решающее влияние на значение b оказывает содержание Al в тетраэдрах: чем больше атомов Si замещено Al с большим размером ионного радиуса ($r_{\text{Si}^{4+}} = 0,39 \text{ \AA}$, $r_{\text{Al}^{3+}} = 0,57 \text{ \AA}$), тем больше величина b . Из этой закономерности несколько выпадает протолитионит (обр. 472), который должен был дать максимальное значение b , а дал величину b , немного меньшую, чем обр. 553 той же разновидности слюды.

Зависимость параметра b от содержания тетраэдрического Al не является линейной, что обусловлено, по-видимому, влиянием на параметры элементарной ячейки других изоморфных замещений, о чем более подробно сказано в дальнейшем. Как правило, замещение Si^{4+} на Al^{3+} сопровождается в данной серии образцов уменьшением числа атомов одновалентного Li в октаэдрическом слое (исключение составляет лишь обр. 553; обр. 472 практически не выпадает из этого правила).

Другой размер элемента структуры — толщина слоя — остается постоянным во всех рассматриваемых образцах в пределах точности измерения, за исключением литиевого биотита (обр. 549), где этот размер больше. Упомянутый образец литиевого биотита, имеющий почти одинаковый состав с протолитионитом (обр. 472), отличается от него по толщине слоя: он имеет большее значение $2 \sin \beta$. Это можно объяснить меньшим содержанием в нем фтора, поскольку известно, что при небольших колебаниях в катионном составе увеличение содержания F приводит к уменьшению толщины слюдяного слоя (Gower, 1957). Сохранение величины $\sin \beta$ изученных слюд при заметном изменении размера b обусловлено, возможно, сложностью химического состава и встречным влиянием различных замещений.

Интенсивность дебаевских линий при приблизительно одинаковой геометрии элементарной ячейки вещества определяется прежде всего сортом атомов (их рассеивающими способностями), степенью заполнения октаэдрических положений, а также наличием или отсутствием упорядочения в расположении атомов. Закономерного изменения интенсивностей линий с изменением состава на дебаеграммах при визуальной оценке интенсивностей не обнаружено, что также можно объяснить различным содержанием в данных образцах многих компонентов.

Дебаеграммы слюд рассматриваемой изоморфной серии различаются в области, чувствительной для определения полиморфных модификаций слюд, от 4 до 2,50 \AA . Это различие чаще всего состоит в появлении дополнительных слабых линий при увеличении числа слоев в элементарной ячейке. Однако поскольку полиморфные модификации $^1 1M$ и $3T$ триоктаэдрических слюд дают одинаковые дебаеграммы, а сложные типы полиморфизма по ним можно не заметить, необходима съемка монокристаллов на рентгеновском гониометре, позволяющая однозначно определить

¹ Символы, принятые для обозначения полиморфных модификаций, основаны на следующем: первая цифра обозначает число слоев в элементарной ячейке, буква соответствует сингонии (M — моноклинная, T — тригональная).

полиморфную модификацию слюды по геометрии расположения пятен на нулевой развертке вокруг оси a . Эти исследования привели к следующим результатам.

Литиевый биотит (обр. 549) принадлежит к типу¹ $2M_1$. Укажем, что тип $2M_1$, по литературным данным, характерен для структуры мусковита. Нулевые развертки $0kl$ — $2M_1$ мусковита и $2M_1$ биотита имеют геометрическое различие: на нулевых развертках триоктаэдрических слюд отсутствуют отражения $06l$ с $l \neq 2n$, что свидетельствует об их близости к идеальной структуре Джексона и Веста; у мусковита $2M_1$ эти отражения имеются, что связано, как показал Родослович (Podoslovich, 1960), с отклонением октаэдрических катионов от их идеальных положений из-за неполного заполнения октаэдрического слоя. Изученный нами литиевый биотит дал развертку $0kl$, характерную для двуслойной биотитовой структуры.

Предшествующие исследователи полиморфизма природных триоктаэдрических слюд показали, что большинство из них кристаллизуется в форме $1M$, иногда встречается $3T$ и редко — $2M_1$. Так, Хендрикс и Джефферсон (Hendricks, Jefferson, 1939) указывают, что из приблизительно 60 образцов изученных ими триоктаэдрических слюд, 45 оказались $1M$, восемь — $3T$, пять — $2M_1$. В работе Смита и Иодера (Smith, Joder, 1956) упомянут биотит, кристаллизовавшийся в такой же полиморфной модификации, как и изученный нами, — $2M_1$.

Работы Иодера и Ойгстера (Joder, Eugster, 1954, 1955) по синтезу слюд показали, что при одинаковом химическом составе по мере увеличения температуры и времени кристаллизации мусковит изменяется от полиморфной модификации $1Md^2$ к $1M$, а затем — к $2M_1$. Для триоктаэдрических флогопитов в качестве конечного продукта получается полиморфная модификация $1M$ или $3T$, а природная $2M_1$ форма после тепловой обработки переходит в форму $1M$. Таким образом, для мусковитов и флогопитов наиболее устойчивы полиморфные модификации $2M_1$ и $1M$ соответственно. Принадлежность рассматриваемого нами биотита к типу $2M_1$ являющаяся, как мы видим, редкостью, может быть обусловлена присутствием в решетке Li или необычностью условий образования. Сопоставление с близким по составу, в том числе и по содержанию Li протолитионитом (обр. 472), не являющимся двуслойной модификацией, дает основание предполагать, что решающим в этом случае оказывается генезис.

Данные дебаеграммы подтвердили принадлежность литиевого биотита к типу $2M_1$; индексы линий в области, характерной для полиморфизма, приведены в табл. 2.

Циннвальдит из ранней зоны (обр. 1143) и циннвальдит из поздней зоны (обр. 1358) принадлежат к типам $3T$ и $1M$ соответственно. Переход от полиморфной модификации $3T$ к $1M$ сопровождается увеличением содержания Li. С другой стороны, если перенести результаты исследования Иодера и Ойгстера (Joder, Eugster, 1954), полученные на триоктаэдрическом флогопите, на изученные нами, также триоктаэдрические слюды, правда, с иным химическим составом, — то переход от формы $3T$ (обр. 1143) к $1M$ (обр. 1358) соответствует приближению к наиболее равновесной форме, что коррелируется с конкретными условиями образования.

Протолитионит (обр. 553) оказался смесью полиморфных модификаций $3T$ и $2M_1$, что подтверждает переход протолитионита в мусковит, отмеченный геологическими наблюдениями. Протолитионит обр. 160 ока-

¹ Вторая цифра условно обозначает, что угол $\beta = 95^\circ$.

² Буква d обозначает неупорядоченность наложения слоев.

зался полиморфной модификацией $3T$. Протолитионит обр. 472 методом монокристалла не исследовался. По данным дебаеграммы, его можно отнести к модификации $1M$ или $3T$, так как дополнительные слабые линии, характерные для $2M_1$, на снимке отсутствуют.

При сопоставлении полученных результатов с диаграммами Левинсона (Levinson, 1953) и Гинзбурга (1957), связывающими количество Li_2O с полиморфизмом, оказывается, что, во-первых, обр. 1358 не попадает в область существования однослойной слюды; во-вторых, обр. 1143, 160 и 553 удалены по составу еще больше от области $3T$, чем однослойный образец; в-третьих, обр. 549, дающий биотитовую структуру $2M_1$, вообще не имеет аналога на диаграмме, в которой $2M_1$ имеют только диоктаэдрические литиевые слюды или слюды с небольшим избытком октаэдрических катионов (заполнено более $\frac{2}{3}$ общего количества кислородных октаэдров). Такое несоответствие вызвано, по-видимому, необычными составом и генезисом образцов.

На всех нулевых развертках описанных образцов отсутствуют признаки неупорядоченности в наложении слоев. Подобная неупорядоченность дает на рентгенограммах двухмерную дифракцию, проявляющуюся в возникновении непрерывных полос интенсивности на кривых типа Ok_l с постоянным k при $k \neq 3n$. В то время как по литературным данным (Hendricks, Jefferson, 1939) в случае триоктаэдрических биотитов часто присутствуют непрерывные полосы двухмерной дифракции, Амелинке и Декейзер (Amelinckx, Dekeyser, 1952) считают, что неупорядоченность в биотитах обусловлена обычно высокой температурой их кристаллизации. Отсутствие неупорядоченности в рассматриваемом случае говорит, по-видимому, о спокойных условиях роста и низкой температуре кристаллизации биотита. О справедливости подобного предположения можно судить и по сравнительной простоте выбора однородных и совершенных монокристаллов для рентгеновской съемки, обычно же процесс отборки хорошего, не нарушенного напряжениями и трещинами монокристалла слюды бывает долгим и трудоемким (подобная трудность возникла при выборе монокристалла флогопита).

Снимок монокристалла флогопита (обр. 141) обнаружил, что последний является полиморфной модификацией $3T$. Этот флогопит, как и трёхслойный, фигурирующий в работе Смитта и Иодера (Smith, Joder, 1956), взятый из известняков, дает не наиболее устойчивый тип для чистого флогопита (последний чаще всего дает полиморфную модификацию $1M$). На снимке заметны очень слабые полосы двумерной дифракции, отсутствующие на всех других снимках. Следовательно, при последовательном наложении слоев флогопита друг на друга иногда происходит ошибка наложения, выражающаяся в смещении последовательных слоев на $\pm \frac{nb}{3}$. Но имеем ли мы в данном случае дело с ошибкой в наложении трёхслойных пачек, или с переслаиванием трёхслойного флогопита с беспорядочно наложенным однослойным, — решить без детальных расчетов интенсивностей трудно.

При сравнении дебаеграмм обр. 141 с данными Иодера и Ойгстера (Joder, Eugster, 1954) по синтетическому, чисто магниальному флогопиту видна разница между ними в распределении интенсивностей, связанная, по-видимому, с наличием железа в кристаллической решетке исследованного нами флогопита.

Два литийсодержащих мусковита снимались только методом порошка. Оба они хорошо проиндицировались в решетке $2M_1$ с распределением интенсивностей, характерным для диоктаэдрического минерала. Различие химического состава наших образцов не сказалось на полиморфизме.

По литературным данным, мусковиты разного состава, возникшие в неодинаковых условиях, также, как правило, дают структуру $2M_1$.

Что касается сопоставления рентгеновских данных с оптикой, то слюды с полиморфизмом $3T$ должны быть близки к одноосным. Это подтверждается данными табл. 3.

В заключение нужно подчеркнуть, что полученные результаты не дают возможности однозначно решить вопрос о том, что являлось решающим фактором для образования той или иной полиморфной модификации слюды — химический состав или условия образования. По-видимому, каждая конкретная серия образцов дает свой ответ на этот вопрос. Приводимые в литературе данные рентгеновского изучения слюд неполные — они не сопровождаются детальными сведениями о химическом составе, условиях нахождения и генезисе слюд; поэтому нам не удалось использовать этот материал для выводов и пришлось основываться почти исключительно на сравнении слюд, изученных нами. Поэтому наши результаты следует рассматривать как накопление фактического материала по сопоставлению химизма слюд, их структуры и условий образования в природе.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

Химический состав слюд иллюстрируется данными, приведенными в табл. 3.

Химический состав биотита из крупнозернистых порфировидных гранитов значительно отличается от среднего химического состава биотита

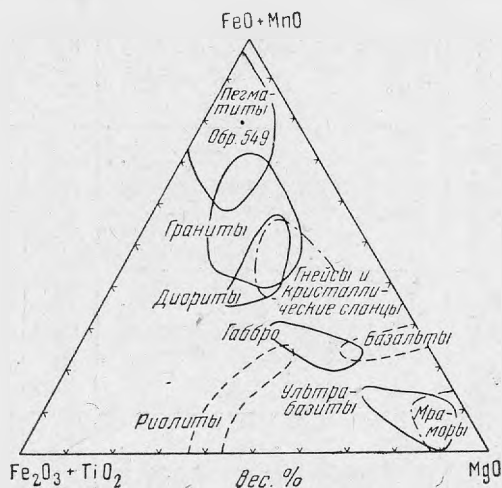


Рис. 5. Вариации химического состава биотита в зависимости от типа породы (диаграмма составлена Jodes a. Eugster, 1954, по данным Heinrich, 1946)

гранитов, определенного П. Н. Чирвинским (1953). Можно отметить в нем повышенное содержание Al_2O_3 на 3%, FeO — на 7%, MnO — на 1%, K_2O — на 1%; Li_2O — 0,8 против 0,21% (кроме того, наш биотит содержит Rb_2O и Cs_2O); F — на 2%; пониженное содержание Fe_2O_3 на 6–7%, MgO — на 6%, CaO и Na_2O — на 1% (наш биотит их почти не содержит), H_2O — на 1%. Следует упомянуть и наличие в изученном нами биотите незначительной примеси олова.

Указанные особенности исследованного образца находят отражение и при нанесении его состава на сводную диаграмму вариации химического состава биотита (рис. 5), заимствованную у Иодера и Ойгстера (Joder,

Таблица 3

Химический состав слюд (вес. %)

Компоненты	Слюды изоморфного ряда биотит — лепидолит						Флогопит из призмальной оторочки кварцевой жилы, залегающей в аэроконтатковой зоне, обр. 141	Мусковит из околосильного слюдяно-кварцевого грейзена		
	средний химический состав биотита гранитов, по П. Н. Чирвинскому (1953)	литиевый биотит из крупнозернистого порфировидного гранита, обр. 549	циннвальдит из гранитной дайки с ритмично-зональным строением		протолитионит			обр. 1059	обр. 543	
			из ранней зоны, обр. 1143	из поздней зоны, обр. 1358	из околосильного слюдяно-кварцевого грейзена					
					обр. 553	обр. 472				из пострудного моно-минерального грейзена, обр. 160
SiO ₂	36,46	36,93	40,56	43,92	43,80	38,42	39,75	43,05	45,30	47,66
TiO ₂	1,25	2,11	1,10	0,41	0,75	0,60	0,50	0,29	0,35	0,02
Al ₂ O ₃	17,15	19,86	22,73	21,00	22,89	20,35	23,21	13,32	27,63	29,69
Fe ₂ O ₃	8,17	1,28	0,30	0,50	2,95	2,23	0,71	0,24	6,25	1,89
FeO	14,46	20,92	13,68	11,32	9,11	19,65	14,80	5,78	2,94	2,10
MnO	0,36	1,64	2,31	2,40	1,73	2,36	2,15	0,19	1,07	—
MgO	8,70	2,76	0,18	0,32	3,21	0,47	0,66	22,30	0,56	2,74
CaO	0,98	Следы	0,43	0,00	0,00	0,26	0,24	0,00	0,16	0,40
BaO	0,01	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	0,04	Не опр.	Не опр.	Не опр.
K ₂ O	8,23	9,31	10,84	9,96	9,99	9,96	10,40	9,88	10,44	10,52
Na ₂ O	0,91	0,24	0,35	0,31	0,28	0,24	1,05	0,40	0,22	0,38
Li ₂ O	0,21	0,80	3,07	4,26	1,51	1,12	1,41	0,36	0,23	0,19
Rb ₂ O	Не опр.	0,49	0,95	0,85	0,49	0,60	0,66	0,40	0,33	0,26
Cs ₂ O	»	0,05	0,06	0,14	0,04	0,04	0,02	0,02	0,014	0,00
F	0,18	2,50	4,88	7,46	4,00	3,92	4,85	6,21	1,70	2,30
H ₂ O+	2,87	1,96	1,03	0,93	0,81	1,70	1,76	0,56	3,58	2,90
H ₂ O-	Не опр.	0,06	0,00	0,00	0,14	0,00	0,16	0,00	0,00	0,00
WO ₃	»	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Следы	Не опр.	Не опр.	Не опр.
Сумма . . .	99,94	100,91	102,47	103,78	101,70	101,89	102,37	103,00	100,77	101,05
— F ₂ = O	—	1,05	2,05	3,10	1,68	1,65	2,03	2,72	0,71	0,97
Итого . . .	—	99,86	100,42	100,68	100,02	100,24	100,34	100,28	100,06	100,08
Аналитик		Т. М. Митюшина		В. М. Некрасова			Д. Н. Гнязева	В. М. Некрасова	Т. М. Митюшина	Н. Н. Нисенбаум
Уд. вес	—	3,133	3,040	2,989	2,985	3,106	3,050	2,912	2,913	2,860
Осность	—			Одноосные отрицательные					Двуосные отрицательные	
Ng	—	1,636 *	1,598	1,578	1,589	1,616	1,601	1,561	1,620	1,593
Nm	—	1,636	1,598	1,576	1,589	1,613	1,599	1,561	1,611	1,589
Np	—	1,569	1,562	1,545	1,571	1,566	1,561	1,529	1,567	1,553
Ng — Np	—	0,069	0,040	0,033	0,027	0,045	0,040	0,036	0,053	0,037

Плеохроизм: по Ng	—	Темно-коричневый	Зеленовато-коричневый	—	Розовато-сиреневый	Зеленый с синеватым оттенком	В зеленых тонах	Буроватый	В серовато-зеленых тонах	Бесцветный
по Np	—	Коричневый почти бесцветный	Почти бесцветный	—	Розоватый, почти бесцветный	Зеленовато-желтоватый, почти бесцветный		Бесцветный		
Окраска макроскопическая	—	Черная	Черная	Темно-зеленая	Темно-зеленая	Черная	Черная	Золотисто-коричневая	Зеленая	*

* Измерено с помощью иммерсионных жидкостей с точностью $\pm 0,002$.



Eugster, 1954). На этой диаграмме, представляющей компиляцию частных диаграмм состава биотита из магматических пород разных групп, составленных Генрихом (Heinrich, 1946), наш биотит попадает в центральную часть поля биотита пегматитов, а не гранитов. Возможно, что неясные пока причины необычно позднего выделения биотита во время кристаллизации гранита обусловили и повышенное содержание в нем легкоплавких компонентов — лития и железа, характерное для биотита пегматитов.

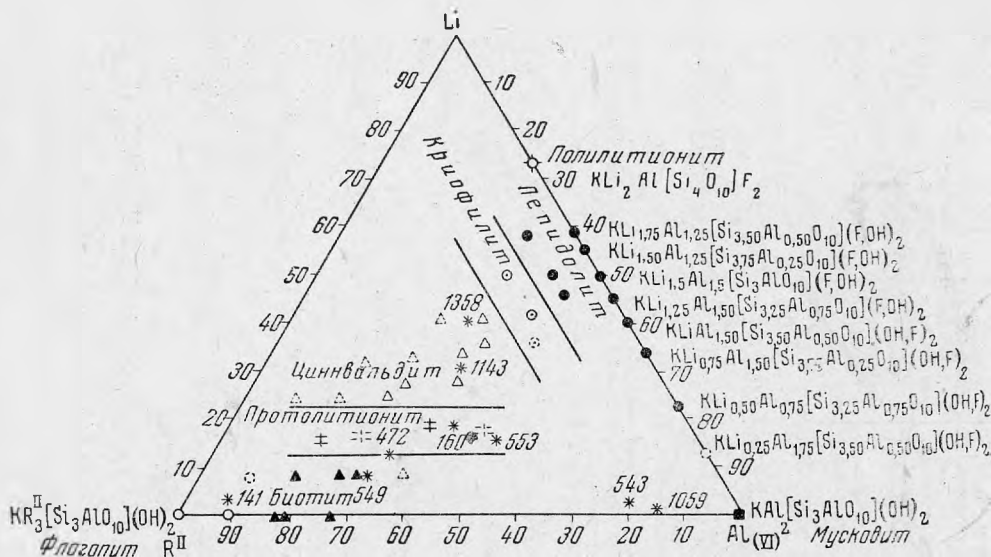


Рис. 6. Тройная диаграмма Li — R^{II} — Al_{VI} (по А. И. Гинзбургу, 1953). Li, R^{II} и Al_{VI} — атомные количества катионов, находящихся в шестерной координации. На диаграмме нанесены идеальные, теоретически выведенные составы слюд. Пунктиром показаны слюды, до настоящего времени в природе не известные. Звездочками нанесены изученные нами слюды

Несомненно, что эти особенности не случайны: в еще большей степени они характеризуют слюды изоморфного ряда биотит — лепидолит, встречающиеся в гранитных дайках, околожильных грейзенах и рудных жилах.

Согласно подразделению слюд ряда биотит — лепидолит, предложенному А. И. Гинзбургом (1953), описываемая слюда по содержанию лития относится к литиевому биотиту, но по относительно малому содержанию железа и магния — к протолитиониту. В диаграммах состава литиевых слюд она попадает в поле биотита вблизи его границы с полем протолитионита (рис. 6, обр. 549).

Химический состав циннвальдита, как видно из данных, приведенных в табл. 3, не постоянен. Циннвальдит из ранней зоны ориентированного роста имеет состав, соответствующий центральной части диаграммы литиевых слюд А. И. Гинзбурга (рис. 6, обр. 1143); в осевой зоне той же дайки, являющейся продуктом конечной кристаллизации в магматической камере, этот минерал относительно обогащен литием и до предела насыщен фтором¹. По химическому составу циннвальдит из поздней зоны близок к выведенной А. И. Гинзбургом теоретически, ранее не

¹ При этом в парагенезисе с ним появляется топаз.

встреченной в природе, разновидности, относительно бедной алюминием и богатой литием (рис. 6, обр. 1358).

В состав околожильных грейзенов входит слюдка, на диаграмме состава литиевых слюд попадающая в поле протолитионита (рис. 6, обр. 553), в ту ее часть, которая соответствует теоретически выведенному составу слюд, до настоящего времени в природе не встреченному. От биотита гранитов эта слюда отличается несколько большим содержанием лития, значительно большим содержанием алюминия и меньшим — железа. Это крайне богатый алюминием среди известных к настоящему времени протолитионитов. Вторичная слюда, развивающаяся по протолитиониту, отличается от него, согласно данным спектрального анализа и судя по характеру изменения удельного веса, меньшим содержанием титана, магния и железа, наличием примеси меди ($0,000n$ —) и бария ($0,0n$). В конечные стадии изменения эта слюдка обесцвечивается, что свидетельствует о дальнейшей потере ею железа.

Другой образец протолитионита (рис. 6, обр. 472) отличается меньшим содержанием лития и особенно алюминия и значительно более высоким — железа. Последнее интересно в том отношении, что косвенно свидетельствует о близости во времени изменения боковой породы и образования жильного заполнения, так как этот образец взят из зальбанда жилы с особенно большим содержанием другого минерала железа — вольфрамита.

Расчет данных химического анализа слюды из почти мономинерального грейзена привел к формуле, также отвечающей на диаграмме полю протолитионита (рис. 6, обр. 160).

Химическая формула изученного нами флогопита соответствует железистой разновидности. По составу наш флогопит сходен с биотитом из Изумрудных копей Урала (Власов, 1938). Из данных химического анализа выявляется, что флогопит беднее исследованных нами слюд изоморфного ряда биотит — лепидолит литием, железом, марганцем, алюминием и титаном.

Особенности состава флогопита объясняются тем, что он образовался в особых условиях — в среде, резко обогащенной магнием. Это обстоятельство, благодаря проявлению закона действия масс, вызвало резкое сокращение и даже лишение решетки флогопита примеси изоморфных с магнием элементов. По-видимому, с этим же связано и отсутствие зональности или какой-либо другой неоднородности окраски этой слюды, что характерно именно для флогопита и ни для одной другой слюды.

Изученный мусковит относится к магниезально-железистой разновидности минерала, на диаграмме состава слюд попадающей в участок, в котором отсутствуют другие анализы (рис. 6, обр. 1059 и 543), — в пробел в изоморфном ряду биотит — мусковит.

При сравнении состава слюд из крупнозернистого порфиroidного и мелкозернистого гранитов выявляется, что содержание щелочей (калия, натрия, рубидия и цезия) приблизительно сохраняется; сильно варьирует лишь содержание лития. По-видимому, группа элементов с координационным числом 12 является менее емкой по отношению к примесям и слабее отражает изменение условий формирования слюд. К такому же выводу пришел Генрих (Heinrich, 1946). Во всех слюдах калий и литий резко преобладают над другими щелочами. Наличие цезия отражается в формуле только магматических слюд; в гидротермальных слюдах содержание его слишком мало. Соотношение щелочей приведено в табл. 4. Из этих данных можно заключить, что отношение $K : Na$ в магматических слюдах сходно, но уменьшается по мере перехода к более поздним генерациям. В гидротермальных слюдах это соотношение сильно колеблется.

В слюдах из мономинеральных грейзенов, по сравнению со слюдами из других образований, резко повышено содержание натрия. По-видимому, при образовании этих грейзенов, наряду с калием, но в подчиненных ему количествах, растворами привносился натрий.

Таблица 4

Соотношение щелочей и F:Li в слюдах

Отноше- ние	Литиевый биотит	Циннвальдит		Протолитионит			Флого- пит	Мусковит	
	обр. 549	обр. 1143	обр. 1358	обр. 553	обр. 472	обр. 160	обр. 141	обр. 1050	обр. 543
K : Na	25	23	21	24	26	6	17	37	18
K : Rb	40	23	26	71	35	31	52	110	74
K : Cs	495	575	212	707	3030	1571	1500	2200	—
Rb : Cs	12	25	8	19	87	50	29	20	—
F : Li	2,4	1,3	1,4	2,0	2,9	2,3	14,0	45,0	10,0

Тяжелыми элементами — рубидием и цезием — наиболее богаты слюды магматического генезиса; отношение Rb:Cs в этих слюдах сильно колеблется (8—25). Слюды из ритмично-зональных тел обогащены рубидием; в конечные стадии кристаллизации этих тел выделялись слюды, резко обогащенные цезием, но несколько обедненные рубидием (отношение Rb:Cs в них соответствует отношению этих элементов в лепидолитах пегматитов). В гидротермальных же слюдах отношение калия как к рубидию, так и к цезию резко возросло; отношение Rb:Cs не постоянно.

Наиболее богаты железом, как выяснилось в результате определения содержания железа по графику зависимости удельного веса от состава слюд и из данных спектрального анализа (произведенного А. С. Дудыкиной), слюды из крупнозернистого гранита и гранит-порфира; слюды из мелкозернистого гранита дорудных и внутрирудных даек близки по содержанию железа к слюдам из протолитионито-кварцевых грейзенов, по-видимому, связанных с ними парагенетически. Вблизи рудных жил в слюдах из гранитов содержание железа снижается, а лития — повышается. В кварцевых жилах, как и в ритмично-зональных дайках, поздние генерации слюды обеднены железом, а в жилах, содержащих флогопит, такое же обеднение происходило и в отношении магния.

Слюды из ритмично-зональных тел, образовавшиеся в условиях замкнутой магматической камеры, особенно в конечные стадии кристаллизации, резко обогащены литием и обеднены двухвалентными элементами по сравнению со слюдами гранитов. Следовательно, с течением времени из расплава кристаллизовались слюды, все более богатые литием, занимавшим в кристаллической решетке те же места, что магний и железо в ранних слюдах. В постмагматических слюдах содержание лития резко снизилось по сравнению с его содержанием в слюдах из ритмично-зональных тел; в протолитионитах оно все же выше, чем в биотите гранитов, в флогопите и мусковите — наиболее низкое.

Максимальная фиксация лития в слюдах из ритмично-зональных тел, возможно, связана с обилием здесь альбита¹; в более поздних телах

¹ На тесную парагенетическую связь минералов натрия и лития указывают А. Е. Ферсман, А. И. Гинзбург (1957).

слюды не ассоциируются с натровыми минералами и содержат меньше лития.

Следует обратить внимание на аналогию в характере тектонической обстановки формирования богатых литием околожильных грейзенов и литиевых пегматитов. А. И. Гинзбург отмечает как одну из характерных черт, что литиевые пегматиты появляются при вполне определенных физико-химических условиях: литиевые слюды не встречаются в пегматитах, сформировавшихся в сложных тектонических условиях характеризующихся многофазностью развития и неоднократными резкими падениями давления в процессе их становления, при которых возникала возможность удаления летучих. Он отмечает прямую зависимость между содержанием в слюдах из пегматитов фтора и лития. Отношение атомных количеств $F:Li$ в этих слюдах, по данным А. И. Гинзбурга, близко к единице.

В изученном массиве жилы, сопровождаемые литиевыми грейзенами, также сформированы в относительно спокойной тектонической обстановке. Здесь не проявилось существенных внутрирудных подвижек; нет различных генераций минералов (за редкими исключениями) либо различных парагенезисов минералов в пределах одной рудной жилы.

Содержание лития и фтора в изученных нами слюдах (исключая флогопит) также связано прямо пропорциональной зависимостью; однако отношение атомных количеств $F:Li$ здесь всегда больше единицы (табл. 4). Это отношение, если исключить биотит гранитов, закономерно и значительно, скачками от одной разновидности слюды к другой, увеличивается от ранних генераций слюд к поздним.

Из всех изученных нами слюд, укладываемых в приводимую А. И. Гинзбургом (1957₂) схему взаимозависимости содержания фтора и лития в литиевых слюдах (ряда мусковит—лепидолит—полилитнионит), флогопит является исключением: он содержит много фтора и очень мало лития. Этот факт можно объяснить тем, что в условиях среды, очень богатой магнием, последний, в соединениях, где он изоморфен с литием вследствие закона действия масс, входит в кристаллическую решетку, вытесняя литий.

Если принять предположение А. И. Гинзбурга о привносе Li в виде LiF (Гинзбург, 1957₂), то напрашивается вывод, что в нашем случае рудообразование происходило в условиях, благоприятных для выноса лития (постоянный избыток фтора¹), но рудоносный очаг был беден этим элементом и содержание его в растворах понижалось с течением времени, по мере снижения температуры. Особенно бедны были литием растворы, вызвавшие образование мусковитокварцевых жил.

Тот факт, что содержание лития не соответствует содержанию фтора в слюдах не только гидротермального, но и магматического генезиса, наряду с другими признаками, свидетельствует о генетическом родстве оруденения с вмещающими гранитами. Недосыщенность литием даже наиболее богатых им слюд из ритмично-зональных тел позволяет считать, распространяя на наши магматические и постмагматические образования выводы А. И. Гинзбурга (1954) о минералах — геохимических индикаторах, мало вероятным нахождение в жильных телах массива других минералов лития².

В мусковитах, по сравнению с прочими разновидностями слюд, увеличено отношение $OH:F$ и особенно резко — $Fe^{3+}:Fe^{2+}$.

¹ Этот вывод подтверждается и другими фактами. Напомним, что литиевые слюды содержатся в жилах, богатых фтористым топазом и флюоритом.

² Следует указать, что в других минералах массива литий, если и присутствует составляет незначительную примесь.

Отметим, что почти во всех образцах слюд ОН и F частично замещены кислородом. Не связано ли это с близповерхностными условиями образования¹?

По данным спектрального анализа (аналитик А. С. Дудыкина), слюды различного химического состава содержат Li (не менее десятых долей процента), Be (десятые доли процента; в флогопите содержание этого элемента возрастает до сотых долей процента), Ba (сотые доли процента), Zr (до сотых долей процента)², Ga (тысячные доли процента, в ритмично-зональных телах — сотые доли процента), Cu (тысячные и десятитысячные доли процента). Во всех разновидностях слюд, исключая флогопит обнаружено Sn в сотых долях процента; в слюдах из ритмично-зональных тел — сотые доли процента (в слюдах из ранних зон) и тысячные (в слюдах из осевых тел).

Только или преимущественно в слюдах изоморфного ряда биотит—лепидолит обнаружены следующие элементы: Zn — сотые доли процента, Nb — сотые доли процента (в биотите) и тысячные (в протолитионите), в слюдах из ритмично-зональных тел — от сотых долей процента (в слюдах из ранних зон ориентированного и неориентированного роста) до тысячных (в слюдах из осевых зон ориентированного роста); Sc — тысячные доли процента. В десятитысячных долях процента отмечается V — во всех образцах, за исключением биотита гранитов, флогопита и некоторых образцов мусковита (в которых обнаружены тысячные доли процента).

В слюдах изоморфного ряда биотит—лепидолит изредка (в образцах магматического происхождения) выявляется Pb; в слюдах гидротермального генезиса — протолитионитах, флогопитах и мусковитах — этот элемент не установлен. В различных разновидностях слюд, исключая мусковит, нередко присутствует в различных количествах (до сотых долей процента) Mo. Замечено, что в слюдах из ритмично-зональных тел этот элемент не обнаружен в тех случаях, когда в парагенезисе со слюдой нет молибденита. Флогопит, в отличие от других слюд, не содержит цинка и олова (в биотитах — сотые доли процента), а содержание галлия в нем снижено до тысячных долей вместо сотых долей процента в биотитах; содержит примесь никеля, хрома и бария (сотые доли процента), иногда меди, кобальта (очень слабые линии) и таллия (следы линий).

Ни в одном образце не обнаружен W.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Поскольку биотит гранитов содержит литий не только вблизи, но и на значительном удалении от рудных жил, сходство состава биотита гранитов и слюд изоморфного ряда биотит — лепидолит из наиболее ранних грейзенов и рудных жил нельзя объяснить только околожилным метасоматозом. Это сходство говорит о генетическом родстве жильных тел с вмещающими гранитами. Геохимические особенности рудоносной магмы нашли отражение в наиболее «емких» в отношении возможности содержания различных примесей и наиболее способных реагировать изменением состава на изменение физико-химических условий образования породообразующих минералах — слюдах. Это показывает, насколько справедливы были высказывания С. С. Смирнова (1947) и В. Соболева (1950)

¹ Глубина формирования гранитных массивов, несущих редкометальное оруденение, определяется в 2 км (Щерба, 1961).

² Отметим, что слюды из ритмично-зональных тел Ba и Zr не содержат.

о необходимости детального изучения темноцветных компонентов (слюд — в частности) в породах, особенно в гранитах.

Из диаграммы вариаций состава биотита, построенной по данным Генриха (рис. 5), видно, что состав биотита закономерно связан с содержанием в породах кремнекислоты. По мере повышения содержания последней биотиты обедняются магнием и обогащаются железом и марганцем при приблизительном сохранении содержания суммы Fe_2O_3 и TiO_2 . Является общепризнанным, что породы с повышенной кислотностью образуются при более низкой температуре, чем породы с меньшим содержанием кремнекислоты; поэтому можно допустить, что и биотиты с повышенным содержанием $FeO + MnO$ кристаллизуются при более низких температурах, чем биотиты, обогащенные MgO . Это позволяет предположить, что изученный нами биотит, обогащенный $FeO + MnO$ более, чем известные ранее, и попадающий в поле биотита пегматитов, кристаллизовался при пониженных температурах.

Это предположение согласуется с геологическими наблюдениями — биотит гранита кристаллизовался одним из последних минералов. Поздним выделением биотита обусловлены, по-видимому, и относительное обогащение его другим легкоплавким компонентом — литием и большое сходство по составу с протолитонитом из рудных жил.

В этой связи интересно то, что наш биотит выделялся в виде исключительно редко встречающейся полиморфной модификации $2M_1$. До настоящего времени исследовались преимущественно биотиты вкрапленников эффузивных пород, все они оказались полиморфной модификацией $1M$; биотиты метаморфических пород относятся либо к модификации $3T$, либо $1M$. Установлено, что обе эти модификации триоктаэдрических слюд устойчивы при высокой температуре.

На основании изложенного, а также учитывая, что близкая по составу слюда из грейзена кристаллизовалась в форме $3T$, мы пришли к выводу, что причиной кристаллизации биотита в форме $2M_1$ явились специфические условия образования, — возможно, пониженная, по сравнению с обычной для магматических тел, температура кристаллизации. Причины же позднего выделения нашего биотита не ясны и являются специальной проблемой.

2. Поскольку литий и фтор в постмагматических образованиях гранитных массивов района парагенетически тесно связаны с бериллием, молибденом, вольфрамом, — повышенное содержание бериллия, лития и фтора в первичном минерале гранитов — биотите указывает на то, что с этими гранитами генетически связано высокотемпературное молибдено-вольфрамовое оруденение, и, следовательно, может служить косвенным поисковым признаком.

3. Один из интереснейших объектов изучения — слюды ритмично-зональных тел. Эти слюды являются средним членом изоморфного ряда биотит — лепидолит (цинвальдитом) и имеют ряд особенностей: они значительно богаче литием, фтором (на целые проценты), галлием (содержат сотые доли процента вместо тысячных во всех других образцах); очень характерно, что барий и цирконий в них не обнаружены вовсе (данные спектрального анализа). Содержание некоторых компонентов (литий, фтор) в слюдах из осевых пегматоидных линз этих тел выше, чем в слюдах из ранних зон; содержание других компонентов — ниже (железа — на целые проценты, ниобия и олова — в несколько раз: содержатся тысячные доли процента, а не сотые). Эти особенности слюд ритмично-зональных тел, как видно из фактического материала, вызваны не принадлежностью их к определенному изоморфному ряду, а условиями образования.

Характер изменения состава слюд ритмично-зональных тел (относительное обогащение циннвальдитов осевых тел литием, фтором и обеднение железом, ниобием, оловом) подтверждает вывод, сделанный нами на ос-

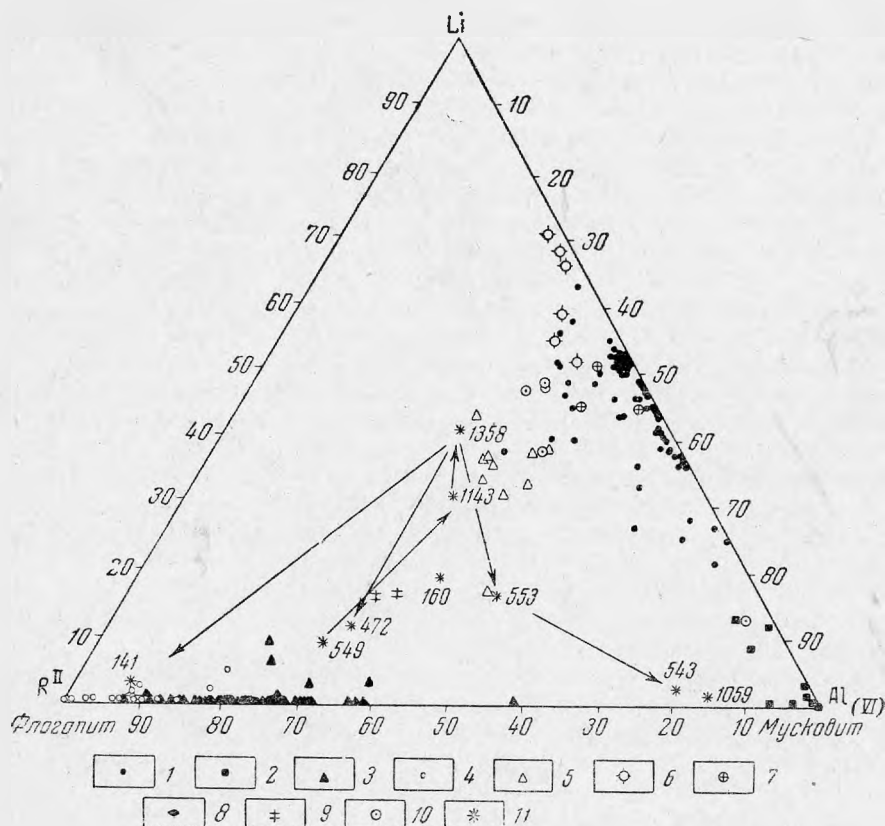


Рис. 7. Тройная диаграмма Li—R^{II}—Al_(VI) (по А. И. Гинзбургу, 1953). Li, R^{II} и Al_(VI) — атомные количества катионов, находящихся в шестерной координации

1 — лепидолит; 2 — мусковит; 3 — биотит; 4 — флогопит; 5 — циннвальдит; 6 — полилитониит; 7 — ирвингит; 8 — тайниолит; 9 — фенгит; 10 — протолитониит; 11 — криофиллит; 12 — кукцит; 13 — изученные нами слюды: обр. 549 — литиевый биотит; обр. 1143 и 1358 — циннвальдит; обр. 553, 472 и 160 — протолитониит; обр. 141 — флогопит; обр. 1059 и 543 — мусковит. Стрелки показывают последовательность кристаллизации

новании геологических наблюдений, что кристаллизация ритмично-зональных тел происходит от их контактов к центральным частям.

Два исследованных методом монокристалла образца циннвальдита оказались разными полиморфными модификациями, при высоких температурах наиболее устойчивыми для триоктаэдрических слюд. Один из них является модификацией 3Т, другой, более поздний и, с большим содержанием Li₂O — 1М. Рентгеновское исследование двух монокристаллов циннвальдитов с содержанием Li₂O 4,01 и 5,35% из коллекции Р. М. Константинова, образовавшихся в условиях, аналогичных первому из наших образцов, дает основание предположить, что решающей причиной смены модификаций 3Т → 1М для данного типа слюд является химический состав. Точка перехода находится между 3,07 и 4,01% Li₂O.

4. Повышение содержания лития, сопровождаемое снижением содержания железа, в биотитах гранитов вблизи рудных жил свидетельствует о том, что при образовании грейзенов и жильного заполнения литий приносился растворами и замещал во вмещающих породах железо, поступавшее в растворы, по крайней мере частично, из вмещающих пород. Такие скрытые изменения химического состава слюды происходили вне околожильных зон грейзенов, захватывая большие площади и объемы пород, и могут служить поисковым признаком на слепые рудные тела. Подобный же процесс литиевого метасоматоза вмещающих пород — замещение магния и железа в биотите и роговой обманке литием, но уже вокруг литиевых пегматитов, — в свое время отметил А. И. Гинзбург (1959), а еще раньше — Koch a. Teucher (1951) вокруг грейзеновых месторождений.

5. Рассмотрение тройной диаграммы $Li - R^{II} - Al$ (рис. 7) показывает, что слюды вначале обеднялись R^{II} за счет обогащения литием и лишь в ничтожной мере — алюминием (вектор, направленный к обр. 1143); затем, при постоянном соотношении $R^{II} : Al$, за счет этих элементов резко обогащались литием (вектор, направленный к обр. 1358), после чего еще более резко обеднялись литием, также при сохранении отношения $R^{II} : Al_{(VI)}$ или лишь за счет уменьшения содержания Al при приблизительном постоянстве содержания R^{II} .

После образования биотита гранитов в слюдах изоморфного ряда биотит — лепидолит, за исключением слюды из мономинеральных грейзенов (обр. 160), происходило, грубо говоря, лишь изменение отношения $Li : Al$ (слюды из гидротермальных образований богаче алюминием, а из ритмично-зональных тел — литием) при приблизительном сохранении содержания R^{II} .

Разнонаправленность вектора, отражающего характер изменения состава слюд при кристаллизационной дифференциации в ритмично-зональных телах, и вектора изменения состава слюд от конечных членов кристаллизации этих тел к гидротермальным образованиям, возможно, говорит о том, что гидротермы не являются производными ритмично-зональной кристаллизации.

6. Причиной большого содержания железа в составе изученных слюд, помимо обилия железа и недостатка серы в расплавах и растворах, явилась, вероятно, высокая температура образования. Железистые слюды (сидерофиллит, циннвальдит) установлены в ранних жилах высокотемпературных вольфрамитовых месторождений (Шерловая гора, месторождения Рудных гор). В низкотемпературных слюдах (серицит, онкозин) железо в кристаллическую решетку в сколько-нибудь заметных количествах не входит.

7. Флогопит по составу занимает в изоморфном ряду биотит — флогопит — лепидолит особое место. Он формировался в специфической магниезальной среде. Магний, вследствие проявления закона действия масс, занял в кристаллической решетке те места в октаэдрических группах, которые могли быть заняты изоморфными с ним элементами. В связи с этим флогопиты лишены примеси цинка и олова и содержат значительно меньше железа, марганца, лития, алюминия, галлия и титана. Зато в них входят, наряду с магнием, хром, никель и кобальт, а содержание MgO в нашем флогопите в 40—100 раз превышает содержание этого компонента в слюдах, развитых в гранитах. По-видимому, месторождения слюд, богатые галлием и литием, не могут быть обнаружены в магниезальной среде, что следует учитывать при поисках. На основании этих данных можно считать, что поиски на литий в районах с широким развитием магниезальных вмещающих пород должны проводиться лишь на те минералы,

в кристаллической решетке которых литий занимает иное, чем магний, положение или изоморфен не с магнием, а с каким-либо другим элементом (примером таких минералов может служить литийсодержащая роговая обманка — гольмквистит).

8. Состав растворов с течением времени упрощался, о чем можно судить по обеднению минерального состава и уменьшению содержания в жилах любых минералов, исключая кварц; одновременно снижалось содержание элементов-примесей в слюдах, на основании чего можно судить о поисковом значении слюд на сопутствующие минералы. Таким образом, наш материал позволяет расширить выводы А. И. Гинзбурга (1954) о поисковом значении минералов — геохимических индикаторов пегматитов на пневматолито-гидротермальные образования, что, вообще говоря, могло быть и не так, поскольку последние возникли в более открытой системе, в условиях более интенсивного взаимодействия растворов с вмещающими породами. Этот вывод особенно важен в отношении поисков на литий, так как из литиевых минералов, по данным А. И. Гинзбурга (1957), в зоне окисления наиболее устойчивы именно слюды.

Авторы пользуются возможностью выразить глубокую благодарность доктору геолого-минералогических наук И. Д. Борнеман-Старынкевич за ценные советы по пересчетам данных химических анализов слюд на структурные формулы и кандидату геолого-минералогических наук Р. М. Константинову, любезно разрешившему использовать для сравнения некоторые из его неопубликованных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

- А р е н с Л. Х., Л и б е н б е р г У. Р. 1. Геохимическое исследование редких элементов южноафриканских минералов и пород. Литий в слюдах и полевых шпатах. Сб. «Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах». Изд-во АН СССР, 1952.
- А р е н с Л. Х., Л и б е н б е р г У. Р. 2. Олово и индий в слюдах по данным спектрохимических определений. Сб. «Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах». Изд-во АН СССР, 1952.
- В л а с о в К. А. Каталитическая роль фтора в процессе десиликации пегматита и генезиса берилла (Изумрудные копи, Средний Урал).— Труды Ломоносовского ин-та геохимии, кристаллографии и минералогии, вып. IX, 1938.
- Г и н з б у р г А. И. О минералах — геохимических индикаторах и их значении при поисках руд редких металлов в пегматитах.— Докл. АН СССР, 98, № 2, 1954.
- Г и н з б у р г А. И., Б е р х и н С. И. О составе и химической конституции литиевых слюд.— Труды Мин. музея АН СССР, вып. 5, 1953.
- Г и н з б у р г А. И. 1. Некоторые особенности геохимии лития.— Труды Мин. музея АН СССР, вып. 8, 1957.
- Г и н з б у р г А. И. 2. Об изоморфных замещениях в литиевых слюдах.— Труды Мин. музея АН СССР, вып. 8, 1957.
- Гинзбург А. И. К вопросу о взаимодействии вмещающих пород и гранитных пегматитов натро-литиевого типа.— Труды Мин. музея АН СССР, вып. 9, 1959.
- Д р и ц В. А., К а ш а е в А. А. Рентгенографическое изучение монокристалла каолинита.— Кристаллография, 5, № 2, 1960.
- Л е й з е р з о п М. С. Синтетическая слюда и ее применение в производстве новых электро- и теплоизоляционных материалов.— Труды ВНИИАсбестцемент, вып. 9, 1958.
- О с т р о в с к и й И. А., П е т р о в В. П. Материалы по связи окраски и химического состава магнезиально-железистых слюд.— Труды Ин-та геол. наук АН СССР, вып. 36, 1940.
- С м и р н о в С. С. Некоторые общие вопросы изучения рудных месторождений.— Изв. АН СССР, серия геол., № 5, 1946.
- С о б о л е в В. Значение железистости фемических минералов и вспомогательные диаграммы для определения состава биотитов, роговых обманок и ромбических пироксенов. Мин. сборник Львовск. геол. об-ва, № 4, 1950.

- Цветков А. И., Вальяшихина Е. П. Материалы по термическому исследованию минералов. Слюды.— Труды Ин-та геол. рудн. мест., петрогр., минер. и геохимии АН СССР, вып. 4, 1956.
- Чирвинский П. Н. Средний химический состав главных минералов изверженных, метаморфических и осадочных пород. Гостеолиздат, 1953.
- Ямзин И. И., Тимофеева В. А., Шашкина Т. И., Белова Е. Н., Глики Н. В. Структура и морфологические особенности фтор-флогопита и теинолита.— Записки Всес. минер. об-ва, ч. 84, № 4, 1955.
- Amelinckx S. et Dekeyser W. Le polytypisme des minéraux micacés et argileux.— Comptes rendus de la dix-neuvième session, 1952.
- Bradley W. F. Current progress in silicate structures.— Clays and clay minerals, 1957.
- Foster M. Interpretation of the composition of trioctahedral Micas.— Geolog. survey profes. paper 354-B, 1960.
- Gower J. A. X-ray measurement of the iron-magnesium ratio in biotites.— Amer. J. Sci., 255, № 2, 1957.
- Heinrich E. W. Studies in the mica group: the biotite-phlogopite series.— Amer. J. Sci., 244, № 12, 1946.
- Heinrich E. W., Levinson A. Studies in the mica group. Mineralogy of the rose muscovites.— Amer. Miner., 38, № 1—2, 1953.
- Heinricks S., Jefferson M. Polymorphism of the mica with optical measurements.— Amer. Miner., 24, № 12, 1939.
- Joder H. S., Eugster H. P. Phlogopite synthesis and stability range.— Geochimica et Cosmochimica Acta, 6, 1954.
- Joder H. S., Eugster H. P. Synthetic and natural muscovites.— Geochimica et Cosmochimica Acta, 8, 1955.
- Kohn J. A., Hatch R. A. Synthetic mica investigations, VI: X-ray and optical data on synthetic fluor-phlogopite.— Amer. Miner., 40, № 1, 2, 1955.
- Koch W., Teuscher E. O. Die zonale Verteilung des Lithiums in osterzgebirgischen Greisen.— Neues Jahrb. f. Miner., 82. H. 1/2, 1951.
- Levinson A. Studies in the mica group. Relationship between polymorphism and composition in the muscovite-lepidolite series.— Amer. Miner., 38, № 1—2, 1953.
- Newham R. E., Brindly G. W. The crystal structure of dickite.— Acta cryst. 9, 1956.
- Radoslovich E. W. The structure of muscovite, $KA_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$.— Acta cryst., 13, 1960.
- Smith J. V., Joder H. S. Experimental and theoretical studies of the mica polymorphs.— Amer. Miner., 40, № 1—2, 1956.
- Tokitinda, Rustum Roy. OH—F exchange in fluorine phlogopite.— Amer. Miner., 41, № 11-12, 1956.

Л. Н. Россовский

**ПЕГМАТИТЫ В МАГНЕЗИТОВЫХ МРАМОРАХ
ИЗ РАЙОНА МЕСТОРОЖДЕНИЯ БЛАГОРОДНОЙ ШПИНЕЛИ
КУГИ-ЛЯЛЬ НА ЮГО-ЗАПАДНОМ ПАМИРЕ**

Пегматиты, описываемые в настоящей статье, расположены в пределах известного месторождения благородной шпинели Куги-Ляль, на левом берегу р. Куги-Ляль в 1 км выше по течению реки от одноименного кишлака.

Впервые об этих пегматитах очень кратко упомянул А. Н. Лабунов (1930). В дальнейшем они изучались автором и геологами Памирской экспедиции А. Н. Шостацким и Л. С. Зильберфарбом в 1958—1959 гг.

Вмещающими пегматиты породами являются сильно минерализованные форстеритом и другими магнезиальными силикатами магнезитовые мраморы. Внешне они выглядят как плотные серые мелко- и среднекристаллические породы. В шлифах видно, что порода состоит из агрегата зерен магнезита с неровными контурами. Размер зерен — 0,2—3 мм.

Структура породы гранобластовая. Химический анализ (аналитик В. И. Шаповалова) вмещающих пород на участке развития пегматитов дал следующие результаты: SiO_2 — 5,79%; TiO_2 — 0,05%; Al_2O_3 — 0,61%; Fe_2O_3 — 0,13; FeO — 0,46%; CaO — 0,65%; MgO — 47,54%; MnO — 0,00; P_2O_5 — 0,20%; S — 0,01%; П. п. — 43,46%; сумма — 98,80%. Как видно из результатов анализа, состав породы близок к чистому магнезиту.

Пегматиты залегают в виде серии грубо параллельных четковидных жил и линз. Магнезитовые мраморы на участке распространения пегматитов интенсивно перемяты и трещиноваты, поэтому элементы залегания пегматитовых тел очень сильно колеблются. Преобладают жилы с простиранием на СВ (70—80°) и падением от вертикального до юго-восточного, с углом падения до 30°. Длина жил по простиранию варьирует от 2 до 20 м, мощность — от 2 см до 2,5 м; размер линз от 8×20 см до 0,8×3 м.

Внутреннее строение пегматитовых тел в основном массивное, местами зональное.

Основная масса пегматитовых образований сложена олигоклазовым пегматитом неяснографической и графической структуры. Зональность встречается редко и выражается в закономерной смене от зальбандов жил к их центру пегматита графической, неяснографической и пегматоидной структуры. Участки пегматитов, имеющие пегматоидную структуру, сложены идиоморфными блоками олигоклаза и микроклина, между которыми заключены резко ксеноморфные выделения кварца. Размер блоков полевых шпатов в упомянутых выше структурных разновидностях пегматита колеблется от 5 до 25 см в поперечнике. В некоторых жилах встречаются небольшие занорыши размером от 3 до 10 см.

На контакте пегматитов с вмещающими породами обязательно присутствуют контактовые оторочки, всегда имеющие зональное строение (рис. 1). По направлению от пегматита к вмещающей породе наблюдаются следующие зоны: флогопитовая (флогопита — 80—100%, иногда до 20% кордиерита); тальковая (талька — 95—100%; тремолита до 5%); шинель-флогопит-энстатитовая (энстатита — 60—70%, флогопита — 10—20%, шинели 5—10%, форстерита — до 5%), тремолитовая (тремолита —

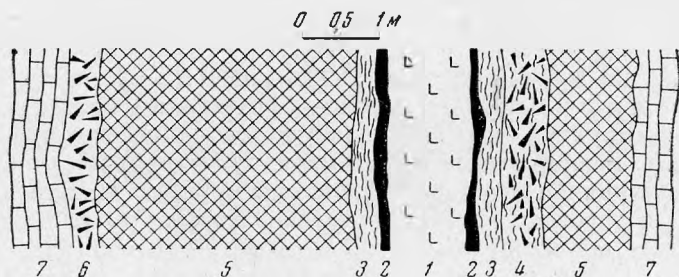


Рис. 1. Строение контактовых оторочек вокруг пегматитов
1 — олигоклазовый пегматит графической и неяснографической структуры; 2 — флогопитовая зона; 3 — тальковая зона; 4 — тальковая зона с тремолитом; 5 — шинель-флогопит — энстатитовая зона; 6 — тремолитовая зона; 7 — магнетитовый мрамор

95—100%, талька и флогопита — до 5%). Часто тремолитовая зона располагается между пегматитом и тальком вместо флогопитовой зоны. В последнем случае наблюдается исключительно интенсивное замещение пегматитового тела тремолитом вплоть до полного преобразования пегматита в мономинеральную тремолитовую породу, вокруг которой развиты упомянутые выше контактовые оторочки.

Мощность контактовых оторочек варьирует от 0,7 до 5 м; мощность отдельных зон в оторочках — от 0,05 до 3 м. Наиболее мощной обычно являются шинель-флогопит-энстатитовая зона.

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ПЕГМАТИТОВ

В рассматриваемых пегматитах выделяются две группы минералов.

Минералы, слагающие собственно пегматитовые тела. Главные породообразующие минералы — олигоклаз, микроклин, кварц; типоморфные минералы — дравит, кордиерит, андалузит, ильменорутил, магноколумбит; минералы занорышей — горный хрусталь, апатит, мусковит; вторичные минералы — тальк по кордиериту, мусковит по андалузиту, серицит по плагиноклазу.

Минералы контактовых оторочек: флогопит, тальк, энстатит, шинель, форстерит, тремолит.

Ниже приводится краткое описание минералов; основное внимание уделяется типоморфным минералам, обусловившим необычный облик пегматитов.

Минералы, слагающие собственно пегматитовые тела

Главные породообразующие минералы

Олигоклаз является главным породообразующим минералом и слагает пегматит графической, неяснографической и местами пегматоидной структуры. Содержание олигоклаза составляет от 50 до 70% всего

объема пегматитовых тел. Размер кристаллов олигоклаза колеблется от 5 до 25 см в поперечнике. В пегматите графической и неяснографической структуры контуры кристаллов олигоклаза неровные, извилистые; в участках пегматоидной структуры кристаллы олигоклаза имеют призматический облик и являются резко идиоморфными по отношению к кварцу. Цвет минерала белый и зеленовато-белый, местами встречается очень красивый полупрозрачный олигоклаз. В шлифах наблюдаются полисинтетические двойники по альбитовому закону. Многие зерна олигоклаза серицитизированы и подвергнуты катаклазу. Показатели преломления¹: $N_g = 1,547$; $N_m = 1,540$; $N_p = 1,536$, $N_{cp} = 1,539$. Состав олигоклаза, вычисленный по N_{cp} (Марфунин, 1959), равен 15-му номеру.

М и к р о к л и н встречается только в участках пегматоидной и неяснографической структур, в резко подчиненном количестве по отношению к олигоклазу. Размер кристаллов микроклина варьирует от 4—5 до 8—10 см. В участках пегматоидной структуры кристаллы микроклина четко оформлены, в участках неяснографической структуры они имеют неровные контуры. Цвет минерала серый. В шлифах наблюдаются развитие по микроклину альбита в виде пертитов замещения и местами — пелитизация. Показатели преломления следующие: $N_g = 1,525$; $N_m = 1,522$; $N_p = 1,518$. Замеры на федоровском столике дали следующие результаты: $N_m \perp (001) = 15^\circ$; $-2V = 60^\circ$.

К в а р ц встречается в виде графических вростков в олигоклазе; неяснографических вростков в олигоклазе и микроклине, имеющих вытянутую неправильную форму; ксеноморфных выделений между кристаллами олигоклаза и микроклина в участках пегматоидной структуры; сплошных обособлений размером 15×30 см в одной из жил. Цвет кварца серовато-белый.

Типоморфные минералы

Д р а в и т — наиболее широко распространенный типоморфный минерал — содержится в пегматитах в количестве от 5 до 15%. Дравит образует несколько разновидностей.

1. Кристаллы короткостолбчатого габитуса медово-желтого цвета встречаются обособленно от других разновидностей дравита в олигоклазовом пегматите графической и неяснографической структур. Размер кристаллов — от $0,5 \times 0,5$ до 3×3 см. Они хорошо образованы; по измерениям А. Н. Лабунцова (1930), наблюдаются следующие грани: призматические (1010) и (1120), одинаково развитые, пинакоид (0001) и пирамидальные (1011) и (0221).

2. Дравит, наиболее часто встречающейся разновидности, образует кристаллы призматического и конусовидного габитуса, обладающие большим количеством разнообразных кристаллографических форм. Наиболее крупные кристаллы достигают 30—35 см в длину, при поперечном сечении 3—4 см.

Конусовидные кристаллы дравита длиной 10—15 см и поперечным сечением в 2—3 см нередко прерываются у основания конуса (рис. 2) и на их продолжении растет серия более тонких (0,1—0,5 см в поперечнике) кристаллов призматического габитуса, иногда сросшихся по призме. Цвет кристаллов медово-желтый, коричневый, желтовато-белый. Дравит данной разновидности приурочен к участкам пегматоидной структуры

¹ Показатели преломления минералов, приводимые в настоящей статье, измерены в белом свете в стандартном наборе иммерсионных жидкостей. Жидкости перед употреблением проверены рефрактометром. Точность измерения — $\pm 0,002$.

и встречается в парагенезисе с олигоклазом, ильменорутилом, магноколумбитом, кордиеритом, андалузитом.

3. Прозрачные кристаллы медово-желтого цвета, тонкопризматического и игольчатого габитуса встречаются в занорышах. Длина кристаллов — 0,5—5 см, при диаметре 0,01—0,7 см. Парагенетическая ассоциация: андалузит, мусковит, ильменорутил, магноколумбит.

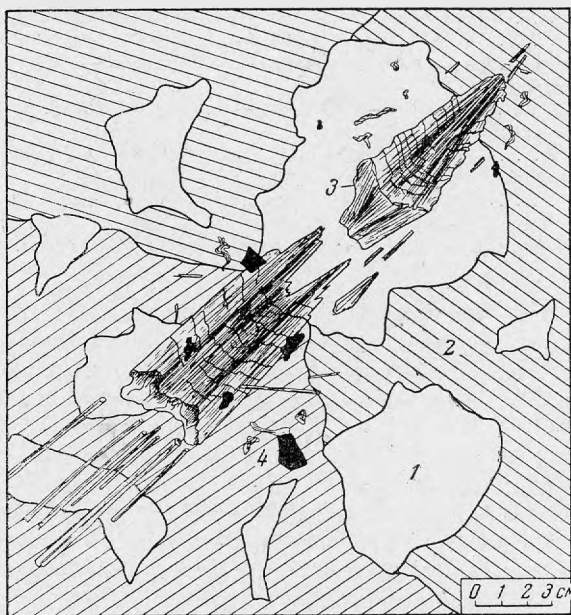


Рис. 2. Конусовидные кристаллы дравита

1 — кварц; 2 — олигоклаз; 3 — конусовидный медово-желтый дравит; 4 — ильменорутил

4. Полихромные прозрачные и полупрозрачные дравиты развиваются по трещинам в виде радиально-лучистых агрегатов кристаллов в пегматите неяснографической и пегматоидной структур, а также в друзах. Габитус кристаллов в основном призматический; нередко наблюдаются пластинчатые кристаллы, Длина кристаллов — 1—8 см. Цвет светло-зеленый и светло-синий; часто встречаются совершенно бесцветные прозрачные кристаллы. Окраска меняется как по длине, так и от осевой к наружной части кристалла. Зональные кристаллы имеют осевую часть желтовато-коричневого цвета, затем следуют зоны голубой и светло-зеленой окраски. Наружная часть кристалла обычно бесцветная. Иногда мелкие бесцветные кристаллики беспорядочно нарастают сверху на светло-зеленые и светло-синие кристаллы.

5. В тальковой оторочке одной из жил встречены короткостолбчатые плохо образованные кристаллы дравита размером 0,5—1 см. На некоторых кристаллах развиты грани пирамиды (1011). Цвет кристаллов светло-желтый и бутылочно-зеленый.

Показатели преломления прозрачных кристаллов всех разновидностей дравита практически не отличаются и равны: $N_o = 1,637$; $N_e = 1,618$. Только дравит бутылочно-зеленоватого цвета в тальке имеет несколько отличающиеся показатели преломления: $N_o = 1,644$; $N_e = 1,621$.

Результаты химических анализов дравита и пересчет анализов на кристаллохимическую формулу приведены в табл. 1. Спектральным анализом, помимо Si, Al, Ca, Mg, Fe, Mn, K, Na, B, установлены следующие элементы:

Разновидности дравита	Li	Be	Sc	Ga	Nb	Sn	Ag	Pb	Cu	Zr	V	La	Sr
Бесцветный	0,0n	0,0n	—	0,00n	—	0,00n	—	—	0,00n	—	—	—	—
Зеленый	0,0n	0,00n	—	0,00n	—	0,00n	0,00n	0,00n	0,00n	—	—	—	—
Голубой	—	0,00n	—	0,00n	—	0,00n	0,00n	—	0,00n	—	—	0,00n	—
Медово-желтый из друз	—	0,00n	—	0,00n	—	0,00n	0,00n	—	0,00n	0,00n	—	—	0,0n
Медово-желтый конусовидный	—	0,00n	0,00n	0,00n	—	0,00n	0,00n	0,00n	0,00n	—	—	—	—
Светло-желтый из тальковой зоны	—	0,00n	—	0,00n	Сл.	0,00n	0,00n	—	0,00n	—	—	—	—
Бутыльно-зеленый из тальковой зоны	0,0n	0,00n	—	0,00n	0,0n	0,00n	0,00n	0,00n	0,00n	0,00n	0,00n	0,00n	0,0n

0,0n — сотые доли процента; 0,00n — тысячные доли процента; Сл. — следы.

К о р д и е р и т распространен в пегматитах очень неравномерно, тяготея в основном к зальбандам жил. Чаще всего кордиерит встречается в виде выделений неправильной формы и плохо выраженных бочонковидных кристаллов гексагонального облика. Размер кристаллов варьирует от $0,5 \times 0,5$ до 5×5 см. Местами наблюдаются выделения своеобразного кордиерит-дравит-кварцевого минерального агрегата, развивающегося в виде прожилков и явно замещающего олигоклазовый пегматит графической и неяснографической структуры. Соотношения минералов в кордиерит-дравит-кварцевом агрегате примерно равные. Кордиерит в этом минеральном комплексе образует псевдографические сростания с кварцем, напоминающие ихтиоглинты кварца в олигоклазе. При этом вростки кордиерита в кварце гаснут одновременно. Границы зерен кордиерита с олигоклазом извилистые; мыски кордиерита далеко вдаются в олигоклаз, иногда наблюдаются реликты олигоклаза в кордиерите. Цвет кордиерита серый, зеленовато-серый, синевато-серый; блеск стеклянный, излом раковистый.

Наблюдается хорошо выраженная отдельность по (001). Показатели преломления кордиерита: $N_g = 1,544$; $N_m = 1,538$; $N_p = 1,536$; $N_g - N_p = 0,008$; $-2V = 75^\circ$; 66° ; 56° . Отмечаются колебания $2V$ до 10° даже в одном и том же зерне. В проходящем свете кордиерит бесцветный; двойники в шлифах не наблюдались. Кордиерит интенсивно замещается тальком по плоскостям отдельности и на границах с другими минералами. Замещенный тальком кордиерит приобретает зеленоватый цвет и легко царапается ножом.

В результате пересчета химического анализа (табл. 2) получена следующая формула: $(Na_{0,16}K_{0,05})_{0,21}(Al_{2,86}Fe_{0,05}^{3+})_{2,91}Mg_{1,49}[Si_{4,73}Ti_{0,01}Al_{1,26}O_{18}(OH)_{1,35}$.

Кроме того, спектральным анализом установлены: Be — десятые доли процента; Li, Ga — сотые доли процента; Ge, Ba, Sn, Cu, Pb — тысячные доли процента.

А н д а л у з и т распространен в пегматитовых телах очень неравномерно в количестве от 0 до 20%. Типичная парагенетическая ассоциация — дравит второй и третьей разновидности и кварц. Андалузит образует отдельные крупные кристаллы в полевых шпатах и кварце, а также цепочки мелких кристаллов. Последние совместно с кварцем наблюдаются в виде прожилков в микроклине (рис. 3). Развитие андалузита с кварцем по микроклину, очевидно, происходит по следующей реакции: $2K[AlSi_3O_8] + H_2O \rightarrow 2KOH + Al_2[SiO_5] + SiO_2$ (Ферсман, 1940).

Отдельные, хорошо образованные кристаллы андалузита имеют призматический (110) габитус. Более часто встречаются удлиненные конусовидные кристаллы. Размер кристаллов андалузита колеблется от $0,01 \times 0,1$ до $1,5 \times 8$ см. Цвет минерала коричнево-розовый с серым оттенком. Показатели преломления: $N_g = 1,640$; $N_m = 1,633$; $N_p = 1,627$; $N_g - N_p = 0,013$; $+2V = 84^\circ$. В проходящем свете андалузит сильно плеохроирует пятнами от желтовато-розового цвета по N_g до бесцветного по N_p . В сечениях, близких к (110) хорошо видны два направления спайности,

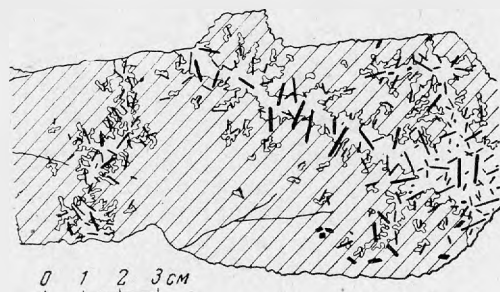


Рис. 3. Кварцево-андалузитовые прожилки в микроклине

угол между которыми равен $84-86^\circ$. Удлинение минерала отрицательное, угасание прямое. Андалузит по периферии кристаллов и по спайности замещается мелкочешуйчатым мусковитом. В некоторых случаях замещение происходит настолько интенсивно, что образуются псевдоморфозы мусковита по андалузиту.

Подсчет химического анализа андалузита (табл. 3) приводит к формуле ¹: $(Al_{2,05}Fe_{0,01}^{3+}Mg_{0,02}Na_{0,07}K_{0,02})_{2,17}[Si_{0,89}O_5]$.

Спектральным анализом установлены Li, Ge, Ga — сотые доли процента; Cu, Pb, Sn, Ni, Ba, Be — тысячные доли процента.

Ильменорутил распространен в пегматитах крайне неравномерно. В среднем его содержание составляет примерно 0,1%. Наибольшее количество ильменорутила приурочено к участкам пегматоидной структуры, где он наблюдается в парагенезисе с олигоклазом, микроклином, кварцем, конусовидным дравитом, андалузитом. В пегматите графической и неяснографической структур ильменорутил встречается спорадически, без всякой закономерности. Ильменорутил образует отдельные кристаллы и сростки кристаллов.

Размер кристаллов варьирует в широких пределах: длина — от 0,1 до 4 см, поперечное сечение — от 0,05 до 2,5 см. Габитус кристаллов короткопризматический, реже встречаются призматические и игольчатые кристаллы. Наиболее часто наблюдается тетрагональная призма (110) в комбинации с тетрагональной дипирамидой (111). Более редкой является тетрагональная дипирамида, повернутая на 90° относительно призмы. В единичных случаях наблюдались коленчатые двойники. Цвет ильменорутила черный, черта черная, блеск полуметаллический, на гранях — алмазный. Излом раковистый, неровный. Спайность макроскопически выражена плохо. Удельный вес, определенный пикнометрически, равен 4,83. В проходящем свете ильменорутил имеет пятнистую окраску вследствие сильного плеохроизма от темного синевато-зеленого цвета по N_p до коричневатого-желтого с зеленоватым оттенком по N_g . Интерферен-

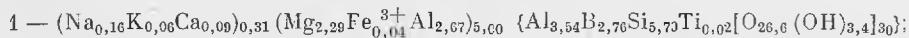
¹ Присутствие K_2O и Na_2O , по-видимому, объясняется тем, что в анализируемый материал попали мельчайшие чешуйки мусковита.

Химический

Компоненты	1					2					
	Желтовато-белый, вторая разновидность					Темно-коричневый, вторая разновидность					
	вес. %	молекулярные количества	атомные количества катионов	атомные количества анионов	число атомов катионов, рассчитанное на O_{30}	вес. %	молекулярные количества	атомные количества катионов	атомные количества анионов	число атомов катионов, рассчитанное на O_{30}	
SiO ₂	38,03	6331	6331	12 662	5,70	38,01	6325	6325	12650	5,86	
TiO ₂	0,13	16	16	32	0,02	0,34	42	42	84	0,04	
Al ₂ O ₃	35,02	3435	6870	10 305	6,19	36,68	3597	7194	10791	6,73	
Fe ₂ O ₃	0,35	22	44	66	0,04	0,81	51	102	153	0,09	
B ₂ O ₃	10,65	1529	3058	4587	2,76	10,72	1539	3078	4617	2,85	
MnO	0,01	1	1	1	0,00	0,02	3	3	3	0,00	
CaO	0,54	96	96	96	0,09	0,12	21	21	21	0,02	
MgO	10,26	2545	2545	2545	2,29	9,28	2302	2302	2302	2,13	
K ₂ O	0,29	31	62	31	0,06	0,29	31	62	31	0,06	
Na ₂ O	0,54	87	174	87	0,16	0,52	84	168	84	0,16	
H ₂ O ⁺	3,40	1889	3778	1889	3,40	3,16	1756	3512	1756	3,25	
H ₂ O ⁻	0,32	—	—	—	—	0,34	—	—	—	—	
Сумма	99,54	—	—	33 301	—	100,29	—	—	32 492	—	
Общий делитель		33 301 : 30 = 1110					32 492 : 30 = 1081				

Аналитик П. Н. Тимакова

Результаты пересчета анализов драгита на формулу $(Na, Ca)(MgAl)_6[Al_3B_3Si_6O_{25}(OH, F)_5]$ (Белова, 1949) дали следующие результаты:



дионная окраска желтовато-бурая, очень высокая. Слайность в шлифах видна отчетливо, погасание относительно слайности прямое.

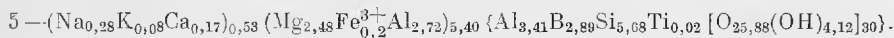
Проведенный в 1957 г. К. П. Януловым в Академии наук Таджикской ССР рентгеноструктурный анализ подтверждает идентичность описываемого минерала ильменорутилам из других месторождений. Рентгеноспектральный анализом установлено содержание TiO₂ > 10%; Nb₂O₅ — 12%; Ta₂O₅ — 5%; Zr — 0,2%; Fe — 4—5%. Данные спектральных анализов: Ti, Nb, Ta, Fe > 1%; Mg, Si — десятые доли процента; Al, Sc, Mn — сотые доли процента; Sn, Be — тысячные доли процента.

Магноколумбит найден в 1958 г. А. Н. Шостацким. В соответствии с высоким содержанием MgO (9%) минерал назван магноколумбитом (Матиас и др., 1962). Магноколумбит распространен в пегматитах спорадически в качестве акцессорного минерала и наблюдается, главным образом, в участках пегматитной структуры вблизи занорышей, в самих занорышах и гораздо реже — в пегматите неяснографический структуры. Характерная парагентическая ассоциация для магноколумбита — ильменорутил, драгит второй и третьей разновидности, иногда андалузит и кордиерит.

Т а б л и ц а 1

состав драгита

3					4					5				
Прозрачный медово-желтый, третья разновидность					Голубой и светло-зеленый полихромный, четвертая разновидность					Бутильно-зеленый из тальковой зоны контактовых оторочек, пятая разновидность				
вс. %	молекулярные количества	атомные количества катионов	атомные количества анионов	число атомов катионов, рассчитанное на O ₃₀	вс. %	молекулярные количества	атомные количества катионов	атомные количества анионов	число атомов катионов, рассчитанное на O ₃₀	вс. %	молекулярные количества	атомные количества катионов	атомные количества анионов	число атомов катионов, рассчитанное на O ₃₀
37,17	6185	6185	12 370	5,63	38,39	6388	6388	12 776	5,86	36,87	6133	6133	12 266	5,68
0,26	32	32	64	0,03	0,06	7	7	14	0,00	0,18	22	22	44	0,02
38,12	3738	7476	11 214	6,86	35,76	3507	7014	10 521	6,43	33,73	3309	6618	9927	6,13
1,42	89	178	267	0,16	0,84	52	104	156	0,09	1,75	109	218	327	0,20
11,07	1589	3178	4767	2,99	11,14	1599	3198	4797	2,93	10,86	1559	3118	4677	2,89
0,03	4	4	4	0,00	0,02	3	3	3	0,00	0,01	1	1	1	0,00
Следы	—	—	—	—	0,24	43	43	43	0,04	1,01	180	180	180	0,17
8,73	2165	2165	2165	1,99	9,84	2441	2441	2441	2,24	10,78	2674	2674	2674	2,48
0,20	21	42	21	0,04	0,29	31	62	31	0,06	0,40	42	84	42	0,08
0,50	81	162	81	0,15	0,58	94	188	94	0,18	0,95	153	306	153	0,28
3,12	1733	3466	1733	3,18	3,38	1878	3756	1878	3,45	4,01	2228	4456	2228	4,12
0,22	—	—	—	—	0,40	—	—	—	—	0,32	—	—	—	—
100,84	—	—	32 686	—	100,94	—	—	32 754	—	100,87	—	—	32 519	—
	32 686 : 30 = 1089					32 754 : 30 = 1091					32 519 : 30 = 1084			



Магноколумбит встречается большей частью в виде сростаний с ильменорутилом. На поверхностях сростания кристаллов магноколумбита и ильменорутила всегда присутствует индукционная штриховка. Более редко магноколумбит образует самостоятельные выделения и развивается по трещинкам в породообразующих минералах в виде цепочек зерен с зубренными контурами. Кристаллы магноколумбита имеют изометричную форму и обычно плохо образованы. Размер выделений минерала колеблется от 0,5 до 2 см. Кроме того, в одной из жил была встречена другая морфологическая разновидность магноколумбита в виде хорошо образованных кристаллов игольчатого облика размером до 0,2 × 1,5 см. Поверхность игольчатых кристаллов гладкая.

Цвет магноколумбита коричневаточерный, черта бурая, блеск полуметаллический с матовым оттенком. Излом зернистый, неровный. Удельный вес, измеренный В. В. Матнасом, равен 5,17 (у игольчатой разновидности удельный вес 5,27).

В проходящем свете магноколумбит имеет коричневатую и красно-коричневую окраску. Минерал отчетливо плеохроитует от коричнево-желтого (по Np) до коричнево-красного (по Ng) цвета. Окраска при

Таблица 2

Химический состав кордиерита

Компоненты	Вес. %	Молекулярные количества	Атомные количества катионов	Атомные количества кислорода	Число атомов катионов, рассчитанное на O ₁₈
SiO ₂	47,44	7895	7895	15 790	4,73
TiO ₂	0,06	8	8	16	0,01
Al ₂ O ₃	35,01	3434	6868	10 302	4,12
Fe ₂ O ₃ *	0,63	39	78	117	0,05
MnO	0,05	7	7	7	0,00
CaO	Следы	—	—	—	—
MgO	13,94	2485	2485	2485	1,49
K ₂ O	0,40	42	84	42	0,05
Na ₂ O	0,85	137	274	137	0,16
H ₂ O ⁺	2,02	1122	2244	1122	1,35
H ₂ O ⁻	0,32	—	—	—	—
Сумма	100,72	—	—	30 018	—

Общий делитель: 30 018 : 18 = 1668

Аналитик Р. Н. Тимакова

* В химическом анализе кордиерита и всех других минералов, кроме магноклумбита и энстатита, определялось только общее железо (Fe₂O₃ + FeO).

Таблица 3

Химический состав андалузита

Компоненты	Вес. %	Молекулярные количества	Атомные количества катионов	Атомные количества кислорода	Число катионов, рассчитанное на O ₅
SiO ₂	32,78	5455	5455	10 910	0,89
TiO ₂	0,11	15	15	30	0,00
Al ₂ O ₃	63,55	6233	12 466	18 699	2,05
Fe ₂ O ₃	0,30	18	36	54	0,01
MnO	0,05	7	7	7	0,00
MgO	0,46	114	114	114	0,02
CaO	Следы	—	—	—	—
Na ₂ O	1,42	229	458	229	0,07
K ₂ O	0,57	60	120	60	0,02
П. п. п.	0,48	—	—	—	—
H ₂ O ⁻	0,24	—	—	—	—
Сумма	99,96	—	—	30 314	—

Общий делитель: 30 314 : 5 = 6063

Аналитик Р. Н. Тимакова

Т а б л и ц а 4

Химический состав магноколумбита

Компоненты	Вес. %	Молекулярное количество	Атомные количества кислорода	Атомные количества катионов	Число катионов, рассчитанное на O ₆
Nb ₂ O ₅	70,59	2656	13 280	5312	1,69
Ta ₂ O ₅	10,46	237	1185	474	0,15
TiO ₂	4,61	577	1154	577	0,18
SiO ₂	0,46	77	154	77	0,03
WO ₃	0,86	37	111	37	0,01
Al ₂ O ₃	1,12	110	330	220	0,07
Fe ₂ O ₃	0,30	19	57	38	0,01
FeO	2,21	308	308	308	0,10
MgO	9,00	2232	2232	2232	0,71
MnO	0,17	24	24	24	0,01
H ₂ O±	}	Не обнаружены			
Σ TR ₂ O ₃					
CaO					
С у м м а	99,77%	—	18 835	—	—

Общий делитель: 18835 : 6 = 3139

Аналитик Т. И. Столярова (ВИМС)

плеохроизме неровная, пятнистая. Интерференционная окраска минерала очень высокая, но вполне различимая — красная, зеленая, синяя. Показатели преломления, измеренные В. В. Матиасом в твердых сплавах, равны: $Ng' = 2,40 \pm 0,05$ и $Np' = 2,33 \pm 0,05$; $-2V \approx 80^\circ$. В шлифах у магноколумбита наблюдаются две системы почти перпендикулярной спайности: одна из них выражена более четко, другая — менее. Относительно более четкой спайности угасание минерала прямое и удлинение отрицательное. Иногда встречаются двойники. Граница между двойниками ровная, четкая. Угол между погасанием одного двойника и другого равен 25° .

В магноколумбите довольно много включений ильменорутила, которые хорошо отличаются от магноколумбита по синевато-зеленым оттенкам плеохроизма. Включения ильменорутила имеют изометричную форму и располагаются в магноколумбите незакономерно. Размер включений — 0,05—0,1 мм. В ряде случаев наблюдались графические вросстки магноколумбита в ильменорутиле. Вросстки имеют угловатые неправильные контуры и гаснут одновременно. Размер вросстков — до 1 мм. Во вросстках магноколумбита наблюдается подобие граней роста, окрашенных в более темный красно-коричневый цвет, чем остальной минерал. Не исключено, что графические вросстки магноколумбита в ильменорутиле — продукт распада твердого раствора. В результате пересчета В. В. Матиасом химического анализа магноколумбита (табл. 4) получена формула: $(Mg_{0,71}Fe_{0,10}^{2+}Al_{0,07}Fe_{0,01}^{3+}Mn_{0,01})_{0,80}(Nb_{1,69}Ta_{0,15}Ti_{0,18}W_{0,01}Si_{0,03})_{2,06}O_6$. Спектральным анализом установлено присутствие Ca ~ 0,1%; Zr, Y, Yb ~ 0,01%; Ni, V, Cu, Sn, Ga — 0,001%.

¹ Si в эту группу В. В. Матиасом включен вследствие того, что проанализированный материал не содержал механических включений кварца или других кремнийсодержащих минералов.

Минералы занорышей

Занорыши встречаются в пегматитах довольно редко и приурочены к участкам пегматоидной структуры. В одних занорышах встречаются только кристаллы олигоклаза и хорошо ограненные кристаллы горного хрусталя короткостолбчатого габитуса. Другие занорыши минерализованы более интенсивно; в них наблюдаются следы выщелачивания и, наряду с кристаллами горного хрусталя и олигоклаза, встречаются тонкопризматические и игольчатые прозрачные медово-желтые, светло-желтые, светло-голубые, светло-зеленые и бесцветные кристаллы дравита, андалузита, ильменорутила, магноколумбита, апатита, мусковита. Последние два минерала за пределами занорышей не встречаются.

Апатит образует хорошо ограненные кристаллы, в которых развиты гексагональная призма (1010) и пинакoid (0001). Размер кристаллов — от $0,5 \times 1$ до $1,5 \times 3,5$ см. Более редко апатит наблюдается в занорышах в виде сплошных выделений неправильной формы, размером до 7 см. Цвет апатита серовато-зеленый. Минерал одноосный, отрицательный. Показатели преломления: $N_o = 1,637$; $N_e = 1,642$. Спектральный анализ апатита показал: Ca, P $> 1\%$; Si, Al, Mg, Mn — 1—0,5%; Y, Yt, Yb, La, Ce, Na, Sr — десятые доли процента; Co — сотые доли процента; Ba, Cu, Pb, Ag, Be, Ga, Ti — тысячные доли процента.

Мусковит встречается в виде прозрачных, белых, хорошо оформленных тонколистватых кристаллов псевдогексагонального облика. Размер кристаллов — от 0,5 до 1,5 см по базопинакoidу. Мусковит нарастает на породообразующие минералы стенок занорышей. Нередко кристаллы мусковита протыкаются тонкими игольчатыми кристаллами медово-желтого дравита. Показатель преломления $N_m = 1,596$; $-2V \approx 40-50^\circ$.

Спектральным анализом мусковита установлены: Si, Al, K $> 1\%$; Na, Mg — около 1%; Fe — десятые доли процента; Ti, Nb, Ba — сотые доли процента; Mn, Cu, Ag, Sn, Ga, Be, Sc — тысячные доли процента.

Минералы контактовых оторочек

Флогодипит слагает почти мономинеральную зону (см. рис. 1) непосредственно на контакте с пегматитом, а также встречается в других зонах контактовых оторочек и в самих пегматитовых телах, большей частью вблизи их контакта. Кристаллы флогопита имеют поперечный размер от $1,0 \times 1,5$ до 5×8 см и толщину до 1,5 см. Цвет флогопита коричневый и светло-коричневый. Показатель преломления $N_m = 1,589$; $-2V \approx 10-15^\circ$; $r < v$.

Тальк образует в основном тальковую зону (см. рис. 1), состоящую из мелкочешуйчатого, сильно перемятого талька. Отдельные чешуи и агрегаты талька нередко встречаются и в других зонах. Цвет талька белый, желтовато-белый, грязно-серый. Показатель преломления: $N_m = 1,577$; $-2V \approx 10-20^\circ$; $r > v$.

Энстатит — главный породообразующий минерал шпинель-флогопит-энстатитовой зоны, где его содержание составляет 60—70%. Для энстатит-шпинель-флогопитовой породы характерны необычайная вязкость и плотность. Энстатит образует призматические и таблитчатые кристаллы длиной до 10 см. Наиболее характерны агрегаты сросшихся без всякой закономерности кристаллов, с неровными контурами. Хорошо образованных кристаллов не встречено.

Цвет минерала серый. Блеск стеклянный. Спайность по призме (110) совершенная. Показатели преломления: $N_g = 1,670 \pm 0,004$; $N_p =$

$= 1,658 \pm 0,004$; $Ng - Np = 0,010$ (измерено компенсатором Берека); $Ng = C$; $+2V = 60^\circ$ (измерено на федоровском столике); $r > v$ (неясная). В проходящем свете минерал бесцветный. Угол между спайностями, измеренный на федоровском столике, равен 88° (возможно в шлифы попали не совсем удачные разрезы энстатита).

Удлинение минерала положительное, угасание прямое. Довольно часто наблюдаются отклонения от прямого угасания до $3-4^\circ$.

Химический анализ энстатита (табл. 5) показывает повышенное содержание Al_2O_3 , равное 5,27%. Очевидно, в данном случае алюминий входит в состав радикала, частично замещая кремний. Пересчет химического анализа на шесть атомов кислорода приводит к формуле $(Mg_{1,89}Fe_{0,05}Al_{0,05})_{1,99}(Si_{1,84}Al_{0,16})_2[O_{5,94}(OH)_{0,06}]_6$.

Таблица 5

Химический состав энстатита

Компоненты	Вес. %	Молекулярные количества	Атомные количества катионов	Атомные количества кислорода	Число атомов катионов, рассчитанное на O_6
SiO_2	53,95	8978	8978	17 956	1,84
TiO_2	0,15	19	19	38	0,00
Al_2O_3	5,27	517	1034	1551	0,21
Fe_2O_3	0,07	4	8	12	0,00
FeO	1,85	257	257	257	0,05
MnO	0,09	13	13	13	0,00
CaO	0,23	41	41	41	0,00
MgO	37,16	9216	9216	9216	1,89
K_2O	0,10	11	22	11	0,00
Na_2O	0,07	11	22	11	0,00
H_2O^+	0,30	167	334	167	0,06
П. п. п.	0,33	—	—	—	—
H_2O^-	0,14	—	—	—	—
SO_3	0,04	—	—	—	—
P_2O_5	0,04	—	—	—	—
Сумма	99,72	—	—	29 273	—

Общий делитель: $29\,273 : 6 = 4879$

Аналитик Л. Ф. Миронова

Спектральным анализом, дополнительно к данным химического анализа, установлены: Be — десятые доли процента; Zn — сотые доли процента; Ni , Co , Cu — тысячные доли процента.

Следует отметить, что в связи с повышенным содержанием Al_2O_3 необходимо произвести рентгеноструктурное изучение минерала.

Шпинель присутствует в количестве 5—10% в шпинель-флогопит-энстатитовой зоне, образуя плохо оформленные кристаллы и зерна неправильной формы размером до 3 см. Цвет шпинели серый и темно-серый, реже наблюдается прозрачная, слегка розоватая шпинель. В шлифах видно, что зерна шпинели находятся чаще всего между выделениями энстатита и форстерита. Более редко шпинель встречается в виде включений в энстатите и форстерите. Рельеф шпинели очень высокий, с хо-

рошо выраженной шагреневой поверхностью. Минерал изотропный, со слабыми явлениями анизотропии, которые выражаются в том, что отдельные участки зерен шпинели имеют серую интерференционную окраску.

Форстерит в виде зерен неправильной формы и зернистых агрегатов присутствует в количестве до 5% в шпинель-флогопит-энстатитовой зоне. Размер выделений форстерита — 0,01–2 см. Цвет светло-зеленый. Показатели преломления: $N_g = 1,668$; $N_m = 1,657$; $N_p = 1,642$; $N_g - N_p = 0,026$; $\pm 2V = 90^\circ$. Микроскопическое изучение показывает, что спайность у форстерита выражена плохо, относительно спайности минерал имеет прямое угасание. В проходящем свете форстерит бесцветный.

Тремолит образует мономинеральную тремолитовую зону (см. рис. 4), состоящую из сноповидных агрегатов кристаллов. Отдельные

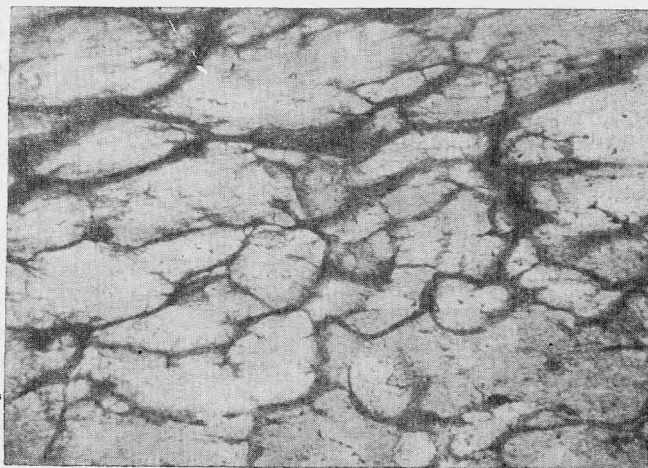


Рис. 4. Прожилки из мельчайших кристалликов тремолита в пегматите. Без анализатора, увел. 24

кристаллы тремолита белого и желтовато-белого цвета достигают 10 см в длину. Когда тремолитовая зона находится непосредственно на контакте с пегматитовым телом, тремолит интенсивно замещает породообразующие минералы пегматита. Вначале тремолит развивается между зернами породообразующих минералов, напоминая при этом корневую систему растений (рис. 4). Затем из трещин в первую очередь тремолит замещает олигоклаз, далее — флогопит, кордиерит, микроклин и кварц. Кристаллы дравита обычно только обволакиваются мелкокристаллическим тремолитовым агрегатом и замещаются лишь в случае наиболее интенсивного развития тремолита. В шлифах видно, что тремолитовый агрегат состоит из множества сросшихся мельчайших игольчатых кристалликов тремолита, толщиной не более 0,001 мм. В проходящем свете тремолит бесцветный. Показатели преломления: $N_g = 1,637$; $N_p = 1,619$; $N_g - N_p = 0,018$; $cN_g = 13-15^\circ$; $-2V \approx 70-80^\circ$.

При расчете химического анализа тремолита (табл. 6) оказалось, что $\frac{0,0H}{24} = 1194 < \frac{Y+Z}{13} = 1227$. Это неравенство, по И. Д. Борнеман-Старинкевич (1960), свидетельствует о том, что вся вода входит в структуру

Таблица 6

Химический состав тремолита

Компоненты	Вес. %	Молекулярные количества	Атомные количества кислорода	Атомные количества катионов	Сумма Y + Z	Число атомов катионов, рассчитанных на O ₂₄
SiO ₂	49,37	8216	16 432	8216	15 847	6,88
TiO ₂	0,20	25	50	25		0,02
Al ₂ O ₃	8,32	816	2448	1632		1,36
Fe ₂ O ₃	0,51	32	96	64		0,05
MnO	0,41	58	58	58		0,05
MgO	23,00	5952	5952	5952		4,98
CaO	12,83	2287	2287	2287	—	1,91
K ₂ O	0,47	49	49	98	—	0,08
Na ₂ O	1,88	303	303	606	—	0,51
H ₂ O ⁺	1,77	984	984	1968	—	1,69
H ₂ O ⁻	0,34					
Сумма	99,57		28 659			

Общий делитель 28 659:24=1194

Аналитик Р. Н. Тимакова

в виде иона гидроксила (ОН)⁻ и что часть Mg(Mn) находится не в группе Y, а в группе X. Поэтому расчет произведен на основе $\frac{O,OH}{24}$ и часть Mg отнесена в группу X. В результате расчета получена формула $(Ca_{1,91}Na_{0,51}K_{0,08}Mg_{0,34})_{2,84}(Mg_{4,64}Mn_{0,05}Fe^{2+}_{0,05}Al_{0,26})_5[(Si_{6,88}Ti_{0,02}Al_{1,1})_5O_{22}] \times [(OH)_{1,7}O_{0,3}]_2$.

На основании парагенетических и возрастных взаимоотношений минералов в рассматриваемых пегматитах и контактовых оторочках можно отметить следующие четыре периода минералообразования (рис. 5).



Рис. 5. Схема образования минералов в пегматитах и контактовых оторочках

1. Кристаллизация пегматита из пегматитового расплава-раствора, в течение которой образуется существенно олигоклазовый пегматит графической, неяснографической и пегматоидной структуры (геофазы *C — D*, по А. Е. Ферсману).

2. Метасоматическое образование минералов (примерно соответствует геофазам *E — F — G*). В течение данного периода особенно заметно скаывается ассимиляция магния из вмещающих пород и происходит образование типоморфных минералов — дравита, кордиерита, андалузита, магноколумбита и большей части ильменорутила. Метасоматическое образование этих минералов доказывается тем, что они замещают породообразующие минералы (кордиерит замещает олигоклаз, андалузит с кварцем — микроклин и т. д.), развиваются по трещинам среди породообразующих минералов в виде цепочечных выделений (дравит, андалузит, кордиерит, магноколумбит), образуют несвойственные им кристаллографические формы (конусовидные и пластинчатые кристаллы дравита).

3. Образование минералов в занорышах. Данный период минералообразования по существу завершает предыдущий этап. Вначале периода происходит частичное растворение породообразующих минералов (о чем свидетельствуют следы выщелачивания полевых шпатов и кварца на стенках пустот), а затем начинается рост минералов внутри занорышей в условиях свободной среды (геофазы *G и H*). Образование минералов в занорышах, по-видимому, завершает формирование пегматитов из пегматитового расплава-раствора.

4. Биметасоматическое преобразование пегматитов на контакте с магнетитовыми мраморами.

По нашему мнению, возникновение мощных и своеобразных контактовых оторочек вокруг пегматитов, вероятно, не связано непосредственно с деятельностью пегматитового расплава-раствора. Первичные контактовые оторочки — результат взаимодействия пегматитового расплава-раствора с вмещающими породами, — по-видимому, затухеваны более поздними биметасоматическими процессами (Коржинский, 1947).

Формирование контактовых оторочек вокруг пегматитовых тел можно, вероятнее всего, связывать с деятельностью гидротермальных растворов, за счет которых образовались уникальные шпинель-форстеритовые метасоматические жилы месторождения Куги-Ляль, широко развитые вблизи описанных пегматитов.

Упомянутые гидротермы в одних случаях, очевидно, локализовались непосредственно в зонах дробления магнетитовых мраморов в виде ярких шпинель-форстеритовых метасоматических жил; в других случаях, проникая по контакту пегматитов с магнетитовыми мраморами, гидротермы обусловили обменные реакции: пегматит \rightleftharpoons вмещающие породы. В результате этого процесса пегматиты подверглись биметасоматическому преобразованию и вокруг пегматитовых тел возникли контактовые оторочки зонального строения.

Биметасоматическое преобразование пегматитовых тел протекало в различной степени интенсивно. Как уже упоминалось выше, отдельные пегматитовые тела подверглись полному биметасоматическому преобразованию и по простиранию постепенно переходят в тремолитовые жилы, окруженные флогопитовой, тальковой и шпинель-флогопит-энстатитовой зонами.

ЛИТЕРАТУРА

- Белова Е. Н. Структура турмалина. Автореферат диссертации. Ин-т кристаллографии АН СССР, 1949.
- Борнеман-Старынкевич И. Д. Химические формулы минералов. III. Амфиболы. — Записки Всес. минер. об-ва, ч. 79, вып. 2, 1960.
- Коржинский Д. С. Биметасоматические флогопитовые и лазуритовые месторождения архея Прибайкалья. — Труды Ин-та геол. наук АН СССР, вып. 29, 1947.
- Лабунцов А. Н. Геолого-минералогические исследования на Западном Памире и в провинции Бадахшан в Афганистане в 1928 г. Труды Памирской экспедиции, вып. IV. Минералогия, 1930.
- Матиас В. В., Россовский Л. Н., Шостацкий А. Н., Кумскова Н. М. О новом минерале магноколумбите. — Докл. АН СССР, 148, № 2, 1963.
- Марфуни А. С. Эмпирическое уравнение зависимости среднего светопреломления плагиоклазов от состава. — Записки Всес. Минер. об-ва, ч. 88, вып. 3, 1959.
- Ферсман А. Е. Пегматиты. Изд-во АН СССР, 1940.

Е. Б. Халезова

О ТИПОМОРФИЗМЕ ЦИРКОНА ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ ПОРОД
ВИШНЕВЫХ И ИЛЬМЕНСКИХ ГОР

В течение ряда лет (1954—1959 гг.) автор занимался изучением цирконов Урала в районах Вишневых и Ильменских гор. Анализ большого и разнообразного материала позволил обобщить характерные свойства этого важного акцессорного минерала и сделать некоторые выводы, являющиеся предметом настоящей статьи.

Геологическое строение района отражено в статье Б. М. Роненсона (1959).

Циркон в различных породах распределен неравномерно. Он наиболее характерен для миаскитов и их пегматитов и очень редко встречается

Таблица 1

Последовательность образования и преобразования пород и время выделения циркона

Порода	Ассоциация циркона
Ранние гранитные пегматиты	} Циркон в К-Na-полевоом шпате
Миаскиты	
Миаскитовые пегматиты и гибридные пегматиты	} Циркон совместно с пирохлором в альбите
Альбитизированные миаскиты, гранитные и миаскитовые пегматиты и альбититы	
Карбонатизированные миаскитовые пегматиты и миаскиты	Циркон в позднем канкрините
Цеолитизированные миаскитовые пегматиты	Раздробленный реликтовый циркон, сцементированный цеолитом
Поздние гранитные пегматиты	Циркон в альбите
Кварцево-арфведсонитовые прожилки	Циркон в ассоциации с арфведсонитом

в гранитах. В табл. 1 приведена вероятная последовательность образования и преобразования пород и время выделения в них циркона. На основании всех сделанных нами наблюдений устанавливаются три этапа формирования циркона (табл. 1). Первый этап, при котором выделилась сравнительно небольшая часть циркона, одновременно с К-Na-полевым шпатом, относится к ранней стадии кристаллизации пегматита. Второй этап связан с мощным процессом более поздней альбитизации. На этом этапе выделилась основная масса циркона, который тесно ассоциирует здесь с пирохлором (рис. 1, а, б). Последняя стадия формирования циркона связана с еще более поздними процессами карбонатизации.

Форма кристаллов циркона весьма разнообразна: 1) призматические

кристаллы трех типов — а) цирконовый, с развитием граней призмы $\{110\}$ и дипирамиды $\{111\}$, б) гиацинтовый, с развитием граней призмы $\{010\}$ и дипирамиды $\{111\}$ и в) смешанный, обладающий как теми, так и другими формами; 2) кристаллы изометричного облика; 3) кристаллы дипирамидального облика двух типов — а) ауэрбахитовый, состоящий только из дипирамиды $\{111\}$ и иногда из призмы $\{110\}$ очень слабо развитой в виде тоненькой полоски, и б) дипирамидальный, состоящий из двух или даже из трех дипирамид $\{111\}$, $\{221\}$ и $\{331\}$ или $\{112\}$.

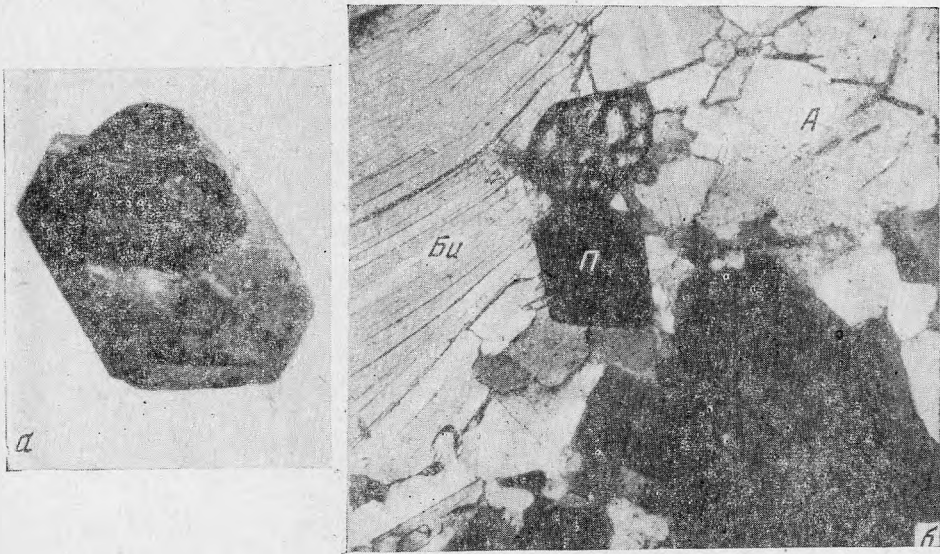


Рис. 1. Сростание циркона с пирохлором. Вишневые горы

а — циркон (светлый), пирохлор (темный); жила 135, увел. 10; б — циркон (Ц) и пирохлор (П) на контакте биотита (Бц) и альбита (А); жила 141, николи скрещены, увел. 34

Наиболее распространенной формой кристаллов является призматическая, гиацинтового типа, особенно характерная для ильменских пегматитов. Несколько менее распространена дипирамидальная форма, которая более типична для пегматитов Вишневых гор, чем Ильменских. Наименее часто встречается призматическая форма кристаллов цирконового типа.

Облик кристаллов циркона до некоторой степени определяется условиями образования и преобразования включающих его горных пород (табл. 2). Это особенно отчетливо выражено в породах сложного генезиса. Например, в фенитизированных гранитных пегматитах встречаются цирконы двух типов: 1) цирконового облика, свойственные неизменным гранитным пегматитам (рис. 2, а, б), и 2) гиацинтового, близкие к облику циркона, характерному для гибридизированных пород (рис. 3, а, б). Призматический циркон цирконового типа характерен для гранитных пегматитов и пород, более богатых кварцем.

В случае интрузивных образований щелочной магмы (миаскитов и их пегматитов) цирконы из краевых зон миаскитовых массивов отличаются от цирконов из центральных частей. В первом случае — это кристаллы гиацинтового облика (см. рис. 3), во втором — дипирамидального (рис. 4, а, б) или изометричного (рис. 5). Цирконы из гибридных миаскитовых пегматитов имеют призматическую форму гиацинтового типа.

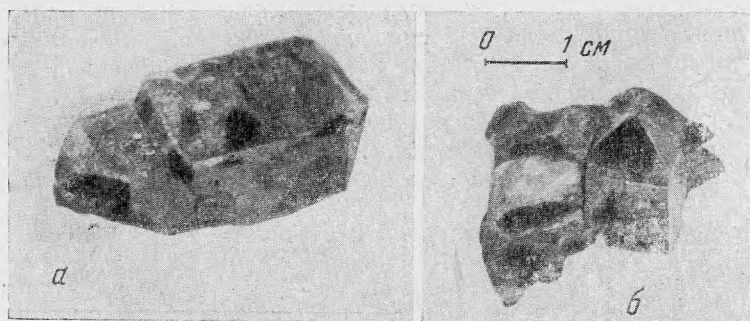


Рис. 2. Длиннопризматический кристалл циркона цирконового типа. Вишневые горы

a — жила 45, увел. 10; *б* — циркон в ассоциации с эгирин-авгитом из кварцево-арфведсонитовых прожилков; жила 35, образец Н. С. Самсоновой

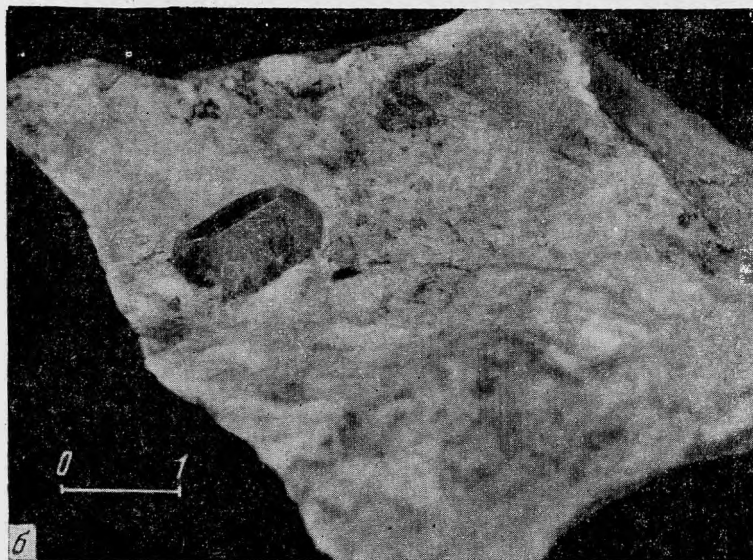
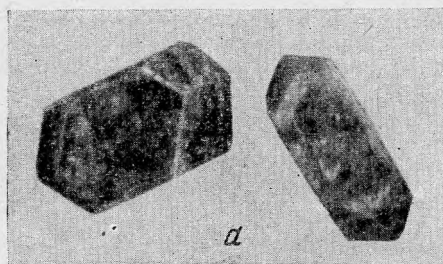


Рис. 3. Длиннопризматические кристаллы гвацитового облика. Ильмены, копь 179

a — увел. 5; *б* — циркон в альбитизированном миекситовом пегматите

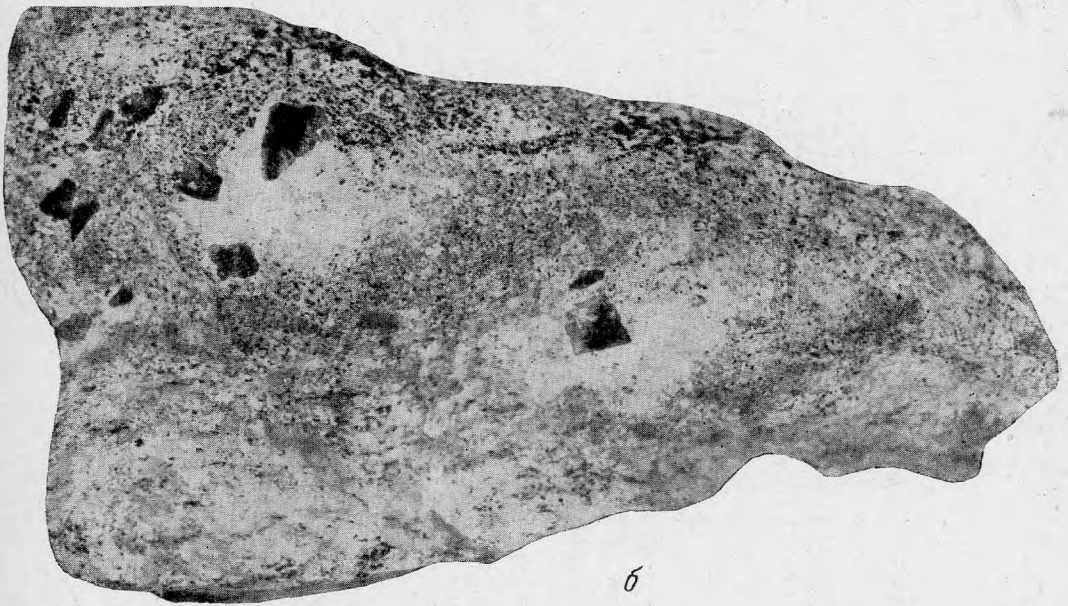
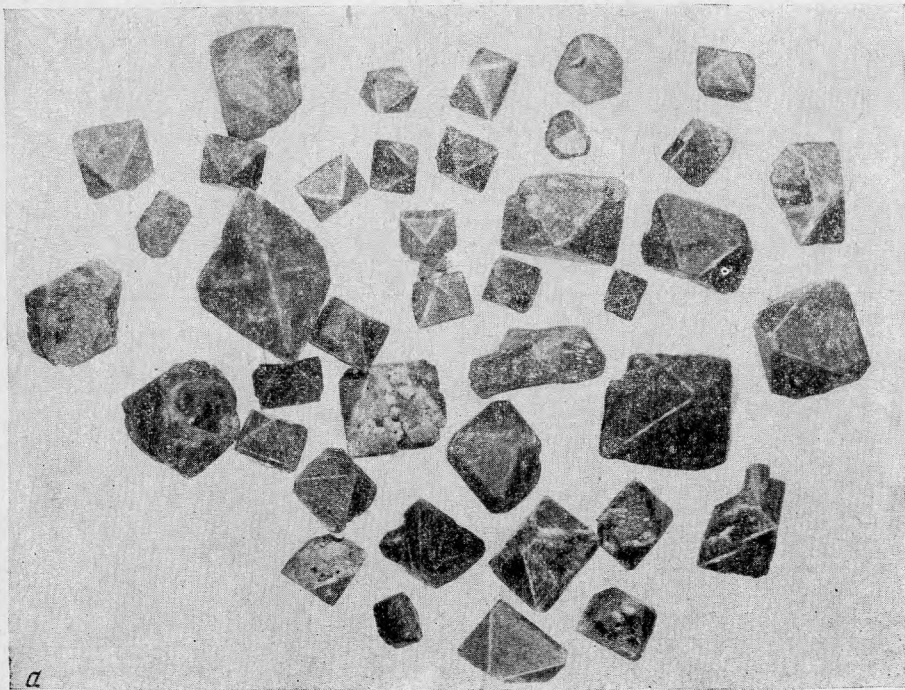


Рис. 4. Дипирамидальные кристаллы циркона. Вишневые горы, Курочкин лог
а — циркон из россыпей; б — циркон в альбитизированном миеските (центральная часть миекитового массива)

Типы пегматитов	Типы кристаллов *	Характерные формы	Примеры пегматитовых жил
Гранитные пегматиты		$m \{110\}$, $s \{111\}$, реже $a \{010\}$	Вишневые горы, жила 145; Ильмены — копи 183 и 61
Альбититы по гранитным пегматитам		$s \{111\}$, $p \{221\}$, иногда $π \{331\}$ и $β \{112\}$	Вишневые горы, район жилы 37
Мяскистые пегматиты		$s \{111\}$, $a \{010\}$, иногда $c \{001\}$	Вишневые горы, Курочкин лог, жила 5
Альбитизированные мяскастые пегматиты и альбититы		$a \{010\}$, $s \{111\}$, иногда $m \{110\}$, $λ \{131\}$, $φ \{141\}$	Вишневые горы, жилы 135, 5 и 141; Ильмены, копи 117, 115, 11 и др.
Карбонатизированные мяскастые пегматиты		$s \{111\}$, $p \{221\}$, иногда $π \{331\}$	Вишневые горы, Курочкин лог, Плодово-ягодный питомник
Гибридные пегматиты		$a \{010\}$, $s \{111\}$, иногда $m \{110\}$	Вишневые горы, жила 133; Ильмены, копи 28, 30 и 210

* Рисунки кристаллов циркона взяты из атласа Гольдшмидта.

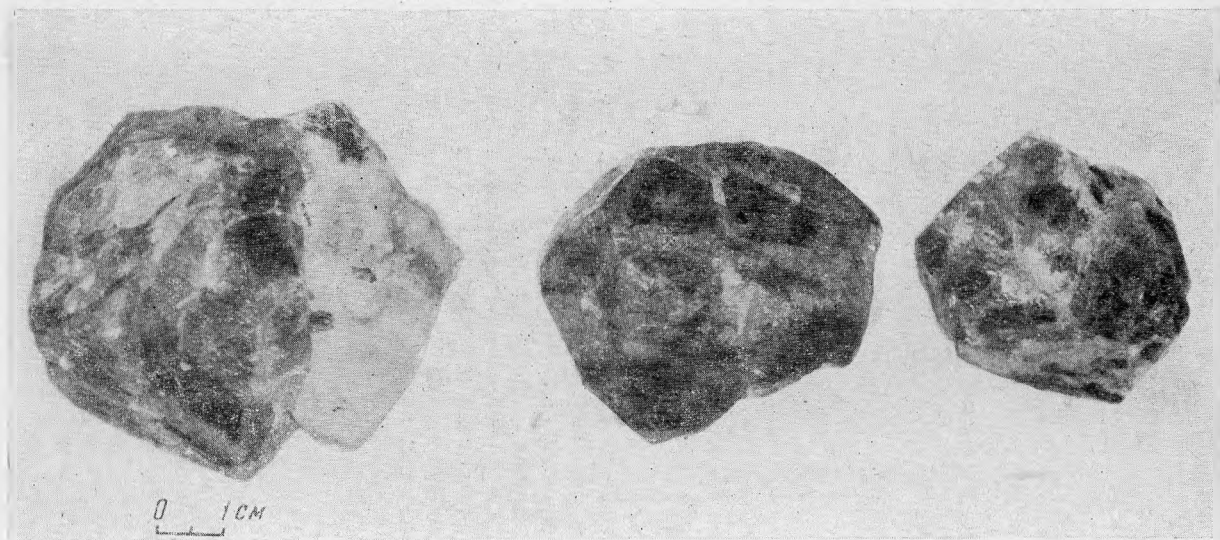


Рис. 5. Крупные изометричные кристаллы циркона из альбитизированного псфелин-полевошпатового пегматита. Винные горы, жила 5

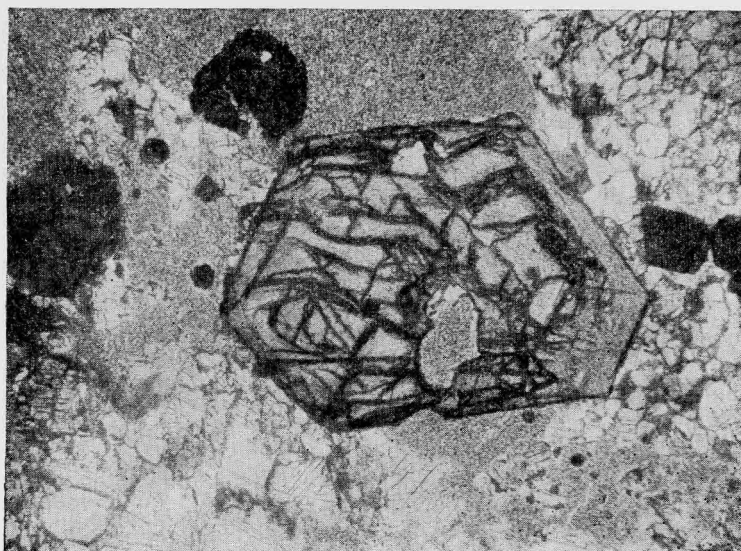


Рис. 6. Зональный кристалл циркона в ассоциации с пироксеном в альбите. Свита жил 147, без анализатора, увел. 17

В альбититах встречены цирконы всех типов. Это объясняется образованием альбититов за счет альбитизации различных пород и пегматитов; в них циркон нередко является реликтовым, и циркон II образуется вокруг кристаллов циркона I, копируя его форму (рис. 6).

Особенно интересна форма цирконов, состоящая из двух или трех дипирамид. Она характерна для цирконов позднего генезиса. Цирконы такой формы встречаются в альбититах (рис. 7) и в продуктах позднего метасоматоза, связанных с процессом карбонатизации (рис. 8).

Таким образом, каждому комплексу пород свойственна вполне определенная форма выделения циркона. Однако для объяснения этого явления до настоящего времени нет достаточных оснований.

Химический состав циркона довольно однообразен (табл. 3). Все химические анализы довольно хорошо укладываются в формулу циркона $ZrSiO_4$. Для циркона характерны изоморфные замещения Zr и Hf. Почти всегда постоянны примеси TR и Ca; иногда присутствуют Nb и Ta, количество их обычно ограничивается десятками долями процента и меньше.

Цвет цирконов из щелочной полосы Урала весьма различен и варьирует от бесцветного до молочно-белого, желтого, серого, гиаингово-красного, коричневого, темно-бурого и даже черного. Иногда разнообразные цвета и оттенки можно наблюдать в кристаллах одной и той же жилы и даже в разных частях одного и того же кристалла.

Как правило, более светлые различия циркона связаны с миаскитовыми пегматитами. Примером может служить циркон из жил 5, 29, 30, 135, 132 и ряда пегматитов на хребте Вишневых гор, а также из копей 115, 117, 11, 5, 6, 135 и др. — в Ильменах. Исключением являются темные цирконы из нефелин-полевошпатовых пегматитов Курочкина лога в Вишневых горах и нефелин-полевошпатовых пегматитов в Увильдинской полосе. Циркон, включенный в биотит (копь 374 — Ильмены) или в кальцит (свита жил 140 — Вишневые горы; рис. 9), нередко прозрачен и имеет винно-желтую окраску, напоминающую окраску гиаинта.

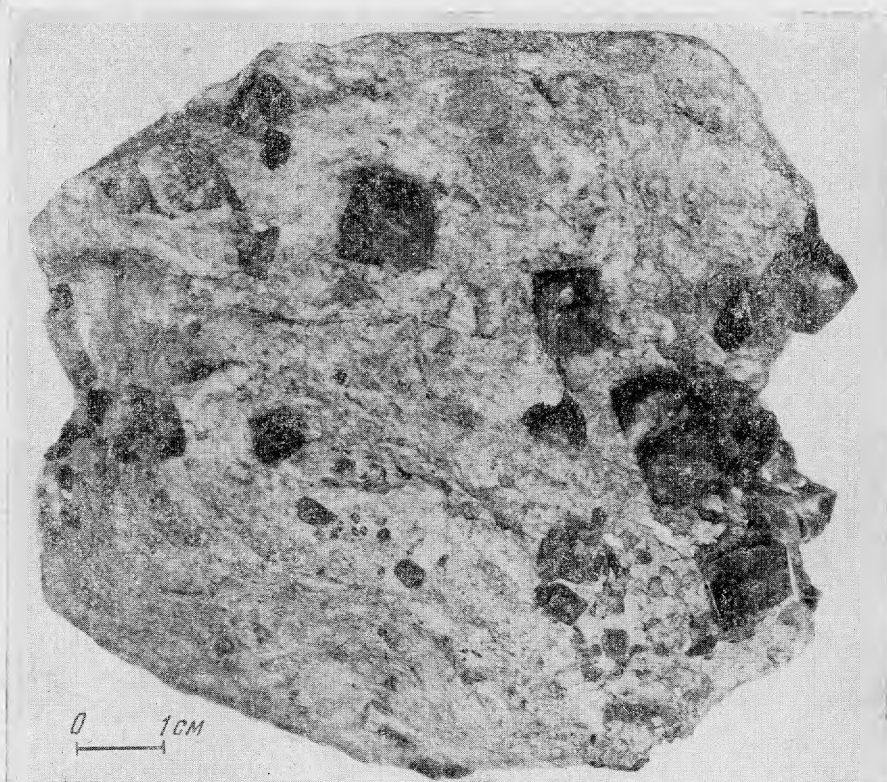


Рис. 7. Темный дипирамидальный циркон в альбититах. Вишневые горы, район жилы 37



Рис. 8. Циркон в калкрините. Вишневые горы, Курочкин лог

Таблица 3

Химический состав циркона (вес. %)

Компоненты	Стадии						
	магматическая	пегматитовая		альбитизация в пегматитах	метасоматическая альбитизация		карбонатизация
	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	31,72	33,46	32,23	32,71	32,05	32,04	32,25
TiO ₂	Следы	Следы	—	—	Следы	—	Следы
Al ₂ O ₃	—	0,90	Не опр.	0,85	0,75	1,82	0,61
Fe ₂ O ₃	0,11	0,51	0,30	0,17	0,12	0,44	0,03
FeO	—	—	0,27	—	—	—	—
MnO	—	—	0,02	—	—	Следы	—
MgO	0,10	0,11	—	0,14	0,18	0,12	0,22
CaO	0,31	0,58	0,65	0,56	0,35	1,23	0,66
(Zr, Hf)O ₂	67,71	63,93	63,68	65,24	66,23	63,91	65,63
ΣTR	—	—	0,34	0,18*	0,30*	0,30*	0,38*
Nb ₂ O ₅	} 0,02	—	Не опр.	—	0,06	—	—
Ta ₂ O ₅		—	»	—	0,04	—	—
Na ₂ O	Не опр.	Не опр.	0,18	Не определялись			
K ₂ O	»	»	0,37				
H ₂ O ⁺	0,33	0,02	0,40	0,26	} 0,37	0,35	} 0,12
H ₂ O ⁻	0,03	0,06	0,32	—		—	
P ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—	0,53
П. п. п.	—	0,30	—	—	—	—	0,39
Сумма	100,33	99,87	98,76	99,93	100,15	99,91	100,44
Аналитик	Т. А. Капитонова		—	И. С. Разина	В. М. Некрасова	И. С. Рафина	Т. А. Капитонова
Удельный вес	4,613	4,637	4,531	4,568	4,643	4,601	4,645
Литературный источник	Еськова, Мухитдинов, Халезова, 1959		Рубель, 1949	Автор			

* ΣTR определена колориметрически В. П. Богдановой. Сумма анализа пересчитана без учета ΣTR.

1 — Дипирамидальный серовато-желтый циркон из миаскитов Вишневых гор (средняя проба).

2 — Бурый циркон гиацитного облика из гибридного пегматита, Увильды

3 — Красноватый циркон гиацитного облика из гибридного пегматита, Ильмены, копь 128.

4 — Бесцветный циркон из миаскитового альбитизированного пегматита Вишневых гор, жила 141.

5 — Бурый дипирамидальный циркон из альбититов, образовавшихся по гранитным пегматитам, Вишневые горы, район жилы 37.

6 — Коричневый дипирамидальный (ауэрбахитовый) циркон из альбитизированных миаскитов Вишневых гор, Курочкин лог.

7 — Желтый и коричневый дипирамидальный циркон из карбонатизированного миаскитового пегматита Вишневых гор, Курочкин лог.

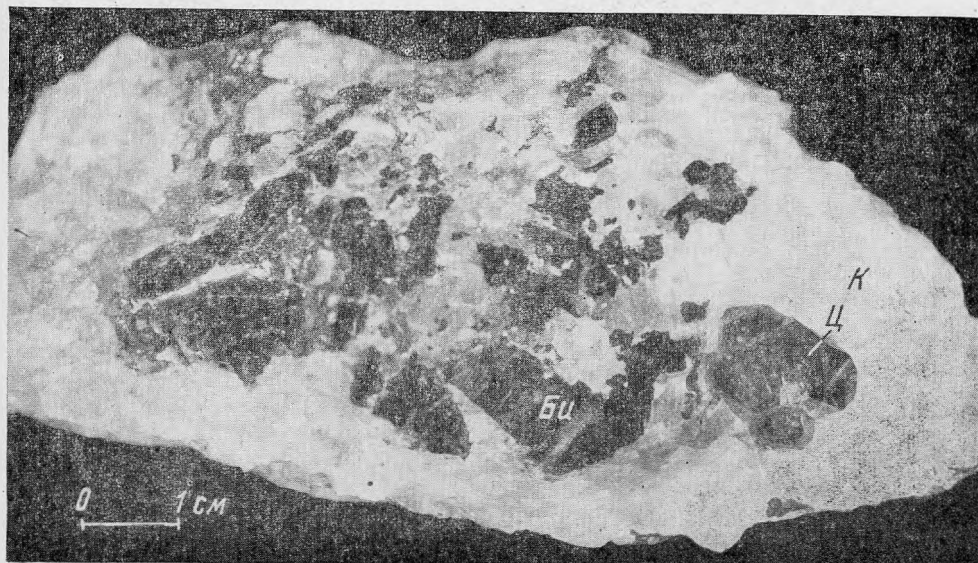


Рис. 9. Прозрачный зопальный кристалл циркона (Ц) гнацитового типа среди кальцита (К) и биотита (Би). Образец Е. С. Ильменсва

Цирконы из гибридных пегматитов, ассоциирующие с красноватым и желтым полевым шпатом, ортитом, эшинитом, иногда монацитом и другими, обычно не просвечивают, окрашены в бурые, красновато-бурые и темно-бурые тона.

В гранитных пегматитах цирконы окрашены в коричневые цвета и непрозрачны.

Блеск на гранях у цирконов из мнаскитовых пегматитов и альбититов стеклянистый, у прозрачных разновидностей — сильный, почти алмазный. Цирконы же из гибридных пегматитов, как правило, имеют слабый блеск, иногда они почти матовые; у цирконов из гранитных пегматитов блеск несколько сильнее.

Удельный вес Вишневогорского циркона, определявшийся как Г. Г. Прохоровой, так и автором, меняется от 4,578 до 4,710; по наблюдениям других исследователей (Бонштедт-Куплетская, 1951; Костылега, Владимирова, 1934; Рубель, 1949; Шафрановский, 1933) — от 4,474 до 4,716. По нашим наблюдениям, величина удельного веса изменяется параллельно с изменением окраски, что согласуется с мнением Кёхлина (Köchlin, 1909).

Светлые цирконы, как правило, имеют более низкий удельный вес (4,57—4,63), желтые и коричневые цирконы — более высокий (4,64—4,74). Исключением составляют цирконы из Вишневитовой жилы 135 (светлый прозрачный циркон с удельным весом 4,8).

Ильменские цирконы отличаются более темной окраской. Лишь цирконы из нефелин-полевошпатовых пегматитов обладают светлыми тонами. Наибольшее количество циркона в Ильменах приурочено к полевошпатовым пегматитам и окрашено в коричневые и бурые тона. Удельный вес колеблется от 4,57 до 4,7.

Была сделана попытка определить удельный вес различно окрашенных частей одного кристалла циркона из кальцитового прожилка среди мнаскистов в районе жилы 140 (табл. 4). Мы видим, что даже в пределах

Таблица 4

Изменение физических свойств в одном кристалле циркона из кальцитово-жилки в миаските

Габитус	Цвет циркона	Цветовой эффект при фосфоресценции	Удельный вес	Микротвердость		Содержание Нf, %
				в кг/мм ²	по шкале Мооса	
Призматический кристалл гвашиитового типа	Бесцветный	Белый	4,64	1152,6	7,15	1,6
	Лимонно-желтый Желтый	Белый с желтоватым оттенком	4,66	1169,8	7,2	} 1,7
				1204,8	7,3	
	Розовый	Не опр.	4,72	Не опр.	Не опр.	1,8
	Оранжевый	Желтый	4,75	1385,8	7,8	Не опр.

одного кристалла удельный вес связан с окраской и увеличивается на 0,1 при переходе от бесцветных частей к оранжевым.

Микротвердость цирконов, определенная на приборе ПМТ-3 С. И. Лебедевой и Н. И. Разенковой, оказалась различной на разных гранях одного и того же кристалла циркона.

Для того чтобы сопоставить цирконы из пегматитов и горных пород различного типа, сравним твердость одной и той же грани, которая присутствует во всех типах кристаллов, а именно: грани дипирамиды (111) (табл. 5) Как видим, твердость цирконов из горных пород различного возрастного положения закономерно изменяется, уменьшаясь от более ранних образований к более поздним.

Для сравнения в табл. 5 приводятся данные о твердости циркона из альбитизированного пегматита Ловозерского щелочного массива и из мариуполитов Мариупольского щелочного массива. Твердость первого (табл. 5, п. 9) близка к твердости циркона Вишневогорских альбитизированных пегматитов (табл. 5, п. 3), а твердость второго (табл. 5, п. 10) соответствует твердости циркона из альбитизированных миаскитов Вишневых гор (табл. 5, п. 6).

На основании просмотра цирконов в ультрафиолетовых лучах ультрамикроскопа УИ-1 с коротковолновым источником излучения ультрафиолетового света (длина волны 2800 Å), мы пришли к тому же выводу, что и Б. В. Чесноков (1959): ранее большинство кристаллов циркона обладали способностью люминесцировать, были прозрачны и имели красновато-бурую окраску; впоследствии эти свойства были в той или иной степени утрачены под действием более поздних процессов. Существуют как целиком светящиеся, так и несветящиеся кристаллы, в зависимости от того, в какой степени они подверглись изменению при воздействии более поздних процессов.

Цирконы, встречающиеся в наименее измененных участках жилы и обладающие прозрачностью и коричневато-красноватой или желтоватой окраской, люминесцируют во всей своей массе. Такие кристаллы редки и встречены нами на г. Каравай (Вишневые горы). Это ранние цирконы, ассоциирующие с микроклином.

В альбититах иногда наблюдаются зональные кристаллы цирконов, внутренняя зона которых более темная и прозрачная, а наружная, подвергшаяся процессу Na-метасоматоза, — более светлая и замутненная. Сила свечения таких кристаллов уменьшается от центра к периферии. Нами во многих случаях отмечалось свечение только на сколах; в пери-

Микротвердость цирконов в разновозрастных горных породах

№ п/п	Типы образований	Парагенетические ассоциации	Характеристика циркона	Микротвердость на грани (111)		Месторождение
				средняя твердость кг/мм ²	по шкале Мооса	
1	Гибридные пегматиты	Циркон, магнетит, эшинит, ортит, розовый K-Na полевой шпат, биотит	Темно-бурые кристаллы гиацитного облика, непрозрачные	1416	7,9	Ильмены, копь 30
2	То же	То же	Кристаллы гиацитного облика, коричневые полупрозрачные	1387	7,85	Увильды
3	Альбитизированные мнаскитовые пегматиты	Циркон, пироклор, альбит	Кристаллы гиацитного облика, бурые, непрозрачные	1257	7,5	Ильмены, копь 179
4	То же	Циркон, пироклор, альбит	Изометричные кристаллы серовато-белые, полупрозрачные	1246	7,4	Вишневые горы, жила 5
5	Альбититы	Циркон, альбит	Дипирамидальные кристаллы ({111}, {221}, {331}), темно-бурого цвета, слегка просвечивают в краях	1250	7,45	То же, жила 37
6	Мнаскиты альбитизированные	То же	Кристаллы ауэрбахитового типа {111}, коричневого цвета, непрозрачный	1097	6,95	То же, Курочкин лог
7	Поздние метасоматические процессы (биотит-кальцитовая жила, циркон в канкрините)	Циркон, канкринит, сфен, магнетит, гатчетолит, альбит пластинчатый (клевеландит)	Дипирамидальный ({111}, {221}, {331}), темно-бурый, слегка просвечивает в краях	1116	7,0	То же
8	Рухляки, гишгергевые процессы	Циркон, пироклор, альбит	Кристаллы гиацитного облика, светлые, почти белые, непрозрачные	965	6,55	То же, свита жил 147
9	Альбитизированные пегматиты	Циркон, альбит, эгириин	Кристаллы ауэрбахитового типа, темно-бурого цвета, просвечивают в краях	1200	7,3	Ловозеро
10	Альбитизированные маршуполиты		Кристаллы ауэрбахитового типа, светло-коричневого цвета, непрозрачные (образец Е. И. Семенова)	1055	6,85	Мариуполь

ферических частях и на гранях кристаллов свечения нет. В работе Б. В. Чеснокова (1959) это явление описано более детально.

Представляют интерес прозрачные, близкие к гиадинту, кристаллы циркона из кальцитового прожилка среди миаскитов (рис. 9), которые обнаруживают во всех своих частях яркое свечение. Это, а также их прозрачность и свежесть, наводят на мысль, что данный циркон в противоположность другим разновидям, встречающимся в кальцитовых прожилках (Курочкин лог, Вишневые горы), не является реликтовым, а обязан своим происхождением более поздним процессам карбонатизации.

Таким образом, по яркости и оттенкам люминесценции можно судить не только о степени изменения кристаллов циркона, но и о времени образования циркона. На основании данных по фосфоресценции цирконов¹ выяснилось, что цирконы из различных типов пегматитов, приуроченных к различным породам, обладают при фосфоресценции различным цветовым эффектом. Так, цирконы из интрузивных пород — миаскитов и биотитовых сиенитов дают зеленый цветовой эффект; таков же цветовой эффект и у цирконов из миаскитовых пегматитов, расположенных в центральных частях миаскитового массива.

Цирконы из альбитизированных миаскитовых пегматитов дают при фосфоресценции белый цветовой эффект иногда с сиреневым, реже с зеленым оттенками. В пегматитах, где наиболее сильно проявлен процесс альбитизации, и в альбититах цвет фосфоресценции цирконов лиловый или белый с сиреневым оттенком. Призматический циркон из жилы 145 (Вишневые горы), относящийся к альбитизированным гранитным пегматитам, имеет зеленовато-желтый цветовой эффект. По мнению А. К. Трофимова, фосфоресценция цирконов обусловлена присутствием редких земель.

Столь заметные изменения всех физических свойств циркона, а также различное содержание гафния (см. ниже), в зависимости от приуроченности его к тем или другим породам, должны бы сказаться и на оптике циркона; но, несмотря на попытки, нам не удалось этого выявить. Наименьший показатель преломления по удлинению минерала ($N_o = N_p$) лежит в интервале 1,900—1,918. Более точных данных о светопреломлении цирконов получить не представилось возможным.

Можно наметить некоторые типоморфные особенности циркона в связи со временем его выделения (табл. 6). Наиболее интересной особенностью, связанной с типоморфными признаками циркона, является содержание гафния², которое закономерно уменьшается от более ранних образований к более поздним.

1. Для цирконов из гранитных пегматитов, обладающих наибольшим количеством гафния (2,8%), характерна длиннопризматическая форма кристаллов чаще всего цирконового типа и темная окраска (исключение составляет светлый циркон из копи 51 в Ильменских горах); такие цирконы непрозрачны.

2. Для цирконов из миаскитовых пегматитов, обладающих таким же или несколько меньшим содержанием гафния (2,35%) и относительно высоким содержанием иттрия (0,4%), характерны дипирамидальный и гиадинтовый облик кристаллов, более светлая окраска, полупрозрачность, относительно высокий удельный вес, зеленый цветовой эффект при фосфоресценции и в некоторых случаях содержание Be 0,0025%.

3. Для цирконов из гибридных пегматитов, содержащих меньшее количество гафния (1,4%) и иттрия (0,1—0,2%), характерны призматиче-

¹ Нами совместно со старшим научным сотрудником А. К. Трофимовым в Государственном оптическом институте в Ленинграде было просмотрено в искровом фосфороскопе конструкции ГОИ 72 образца циркона как из щелочных пород, так и из различного типа пегматитов.

² Все определения NiO_2 были произведены Л. И. Сосновской.

ская форма кристаллов гиацинового облика, темная окраска, непрозрачность, повышенная микротвердость, повышенный удельный вес и бледно-лиловый цветовой эффект при фосфоресценции.

4. Цирконы из поздних гранитных пегматитов, содержащие наименьшее количество гафния (1,23%), так же как и цирконы ранних гранитных пегматитов, имеют длиннопризматический габитус, но, в отличие от последних, светло окрашены. Они непрозрачны и очень мелкие.

5. В альбитизированных зонах всех упомянутых выше типов пегматитов цирконы, как правило, содержат меньшее количество гафния и иттрия. Циркон из альбитизированных миаскитовых пегматитов иногда содержит Be и Sc . Форма цирконов или остается прежней, или приобретает гиациновый вид. Они обычно непрозрачны. Цвет фосфоресценции желтый (в случае альбитизации гранитных пегматитов), зеленый (в случае альбитизации миаскитовых пегматитов) или лиловый (в случае альбитизации гибридных пегматитов).

Цирконы альбититов обладают чаще всего бледно-сиреневым или лиловым цветовым эффектом.

6. При позднем метасоматозе, обусловленном влиянием поздних кальцито-биотитовых жил на ранее сформированный пегматит, количество гафния в цирконах снижается до 0,8%. Форма кристаллов дипирамидальная с развитием двух или трех дипирамид {111}, {221} и {331}. Окраска темная; они слегка просвечивают в краях. Сильный стеклянный блеск на гранях. Такого же облика цирконы встречаются в случае поздней альбитизации (альбититы района жилы 37). Обладая одинаковой формой и окраской, эти цирконы несколько различаются по содержанию гафния (1,09 и 0,78%) и по цветовому эффекту фосфоресценции: у циркона из альбититов он чаще всего лиловый, у циркона же из продуктов позднего метасоматоза — зеленый.

Изменение удельного веса и окраски обнаруживает связь с содержанием гафния и иттрия, но не согласуется с данными по относительному возрасту пород и пегматитов, в которых встречается циркон (см. табл. 6).

В изученных цирконах, по мере увеличения содержания гафния и иттрия, удельный вес возрастает и окраска становится более темной.

Некоторые разности циркона окрашены неравномерно, и отдельные части одного кристалла часто отличаются друг от друга по удельному весу, содержанию гафния и иттрия (табл. 7). У зонально окрашенных кристаллов можно наблюдать изменение физических свойств по зонам; хорошо прослеживается связь окраски с удельным весом и содержанием гафния и иттрия (рис. 10 и табл. 4); краевые части обесцвечены по сравнению с центральной зоной, и по своей окраске, а также по пониженному содержанию гафния и иттрия, сходны с цирконами тех пегматитов, которые подверглись интенсивному Na-метасоматозу. Светлоокрашенные зоны в неравномерно и зонально окрашенных кристаллах могли образоваться: а) как новая генерация минерала в процессе Na-метасоматоза; б) при метасоматическом изменении циркона; в) в процессе кристаллизации из расплава при изменении содержания гафния в расплаве.

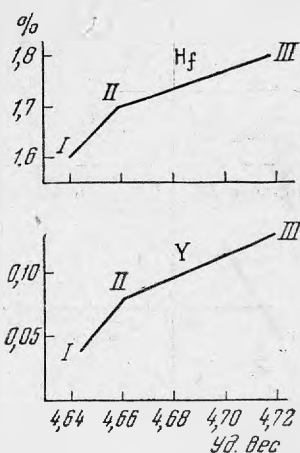


Рис. 10. Зависимость удельного веса от содержания Hf и Y в различно окрашенных зонах одного кристалла циркона

I — периферическая бесцветная зона; II — средняя желтая зона; III — центральная розовая зона

Типоморфизм

Свойства	Типы образований, из которых взят циркон,					
	ранние гранитные пегматиты		миаскитовые пегматиты		гибридные пегматиты	
	центральная часть жилы	приконтактная часть жилы	центральная часть жилы	приконтактная часть жилы	центральная часть жилы	приконтактная часть жилы
	циркон, магнетит, монацит, эпидит, К-Na-полевой шпат	чевкинит, альбит, циркон	микроклин, циркон	микроклин, циркон, альбит	циркон, магнетит, монацит, ортит, корунд, альбит, К-Na-полевой шпат, бетафит	
Содержание HfO_2 , %	$\frac{2,8^*}{2,6-3}$	$\frac{1,8}{1,7-1,9}$	$\frac{2,35}{2,3-2,4}$	1,8	$\frac{1,4}{1,3-1,7}$	$\frac{1,17}{1,1-1,2}$
Морфология	Длиннопризматический — цирконовый		Дипирамидальный и изометричный		Призматический — гиацитовый	
Цвет	Темно-бурый		Коричневый и сероватый		Темно-бурый	
Прозрачность	Непрозрачный		Полупрозрачный		Непрозрачный	
Микротвердость	Данных нет				$\frac{1416^{**}}{7,9}$	
Удельный вес	4,59		4,69—4,70		4,68—4,74	
Цвет флюоресценции	Данных нет		Белый с зеленоватым оттенком или зеленый		Данных	
Данные спектрального анализа, %	Данных нет		Be — 0,0025; Y — 0,4; Sc — нет		Y — 0,1—0,2; Be — нет; Sc — нет	

* В числителе — среднее содержание HfO_2 , в знаменателе — пределы колебаний HfO_2 .

** Числитель — в кг/мм^2 , знаменатель — по шкале Мооса.

В пользу первого предположения говорят факты обрастания хорошо ограненного темноокрашенного циркона светлоокрашенными. Внешняя светлоокрашенная зона свободно отделяется от внутреннего кристалла, грани которого сохраняют свежесть и блеск (циркон из рухляков зоны 147; рис. 6). Второе предположение подтверждается прежде всего пятнистой обесцвеченностью цирконов, при которой метасоматические растворы проникали вдоль сети неправильных трещин (циркон из пегматита 5, гора Каравай). В пользу третьего предположения свидетельствует тот факт, что соединения циркона плавятся при менее высокой темпера-

Таблица 6

циркона

и их парагенетические ассоциации

поздние гранитные интрузии	альбитизация					карбонатизация
	фенитизиро- ванные и аль- битизирован- ные ранние гранитные пегматиты	альбитизиро- ванные миас- китовые пег- матиты	альбитизиро- ванные гиб- ридные пег- матиты	альбититы		
				за счет гра- нитных пег- матитов	за счет миас- китовых пегматитов	
1) циркон, альбит; 2) циркон, арфведсо- нит	альбит, цир- кон, пирохлор	альбит, пирохлор, циркон, блотит	циркон, пирохлор, альбит			поздний метасо- матоз, связанный с кальцит-биоти- товыми жилами
$\frac{1,23}{1,2-1,3}$	$\frac{1,18}{1,1-1,2}$	$\frac{1,5}{1,3-1,7}$	$\frac{0,91}{0,87-0,97}$	$\frac{1,09}{0,90-1,30}$	$\frac{0,89}{0,73-1,15}$	$\frac{0,78}{0,66-0,86}$
Длинно- призматиче- ский цирконо- вый и гиа- цинтовый	Длинно- призматиче- ский цирконо- вый и гиа- цинтовый	Дипирами- дальный и гиацинтовый	Призматиче- ский — гиа- цинтовый	Дипира- мидальный {111}, {221}, {331}	Гиацинто- вый	Дипирамидаль- ный {111}, {221}, {331}
Серова- то-белый	Темно-бу- рый и серо- вато-белый	Темно-бу- рый (дипира- мидальный) серовато-бе- лый (гиацин- товый)	Серовато- белый	Темно-бу- рый	Серовато- белый	Темно-бурый
Непро- зрачный	Непрозрач- ный	Непрозрач- ный (темный) и полупро- зрачный (свет- лый)	Непрозрач- ный	Слегка просвечива- ет в краях	Непро- зрачный	Слегка просве- чивает в краях
Данных нет	Данных нет	$\frac{1235-1257}{7,4-7,5}$	Данных нет	$\frac{1250}{7,45}$	$\frac{1097}{6,95}$	$\frac{1116}{7,0}$
4,64	Данных нет	4,57—4,68	4,7	4,64	4,59—4,60	4,64
нет	Желтый	Белый или белый с зеле- новатым или сиреневым оттенком	Бледно- лиловый	Бледно- сирене- вый	Лиловый	Зеленый
Данных нет	Данных нет	Be — 0,0005; Y — 0,1—0,5; Sc — 0—0,00п	Y — 0,1; Be — нет Sc — нет	Y — 0,1—0,2; Be — нет Sc — нет	Y — 0,1; Be — нет Sc — нет	Be — 0,00п; Y — 0,0п (+)—0,1; Sc — 0—0,00п

туре (2680°), чем соединения гафния (2780°). Поэтому нужно думать, что из магматического расплава первыми будут выпасть кристаллы, наиболее богатые гафнием (например, темноокрашенная центральная часть зонального циркона из рухляков свиты 147); по мере роста кристалла и остывания магмы количество гафния как в расплаве, так и в кристаллах циркона будет убывать и в соответствии с этим будет уменьшаться удельный вес и меняться окраска внешних зон кристалла.

Эти различия в свойствах ZrO₂ и HfO₂, видимо, до некоторой степени проявляются и при метасоматическом образовании, и при метасоматическом замещении циркона.

Таблица 7

Удельные веса и содержание Hf и Y в образцах различно окрашенных зон отдельных кристаллов циркона* из Вишневых гор

Номер образца	Типы образований	Местонахождение	Цвет циркона	Y**	HfO ₂ ***	Удельный вес
187a	Нефелин-полевошпатовый пегматит	Свита жил 147, гора Каравай	Желтый.	0,06	2,24	4,70
187			Темно-желтый	0,07	2,36	4,71
18	Альбитизированный нефелин-полевошпатовый пегматит	Пегматитовая жила 5	Бесцветный	0,11	1,43	4,64
17			Серый	0,18	1,59	4,66
175a	Серицитизированный нефелин-полевошпатовый пегматит	Жила 30	Светло-желтый	—	1,4	—
175б			Розовато-оранжевый	0,09	1,8	—
193б	Фенитизированный гранитный пегматит	Жила 133	Светло-коричневый	0,15	0,87	4,7
193a			Темно-коричневый	0,20	1,30	
пр. 97	Альбитизированная порода	Свита жил 144	Серовато-желтый	0,09	0,44	—
пр. 97a			Темно-оранжевый	0,11	0,57	—
147/57в	Рухляки	Свита жил 147	Светло-желтый	—	0,87	—
147/57б			Темно-оранжевый	—	0,93	4,6
15	Кальцитовая жила в миаскитах	Свита жил 140	Бесцветная, слегка розоватая краевая зона кристалла	0,03	1,6	4,644
13			Темно-розовый, центральная часть кристалла	0,13	1,8	4,72

* У более темных зон иногда обнаруживается Th в количестве ~ 0,2 % (обр. 187 и 193a).

** Определен рентгенохимическим методом (в %).

*** Определена спектрально (в %).

Как следует из приведенных выше данных (см. табл. 6), количество гафния в цирконах согласуется с относительным возрастом содержащих циркон пегматитов. Эта связь настолько четкая, что в некоторых случаях она позволяет коррелировать относительный возраст минерала по содержанию в нем гафния. Так, например, циркон, связанный с сахаровидным альбитом из пегматитов Курочкина лога, принимался Э. М. Бонштедт-Кушлетской (1951) за наиболее поздний циркон, связанный с Na-метасоматозом (т. е. альбитизацией). Однако данные о содержании гафния в этом цирконе (1,7%) говорят о том, что это циркон более раннего происхождения; он находился совместно с микроклином и образовался в собственно пегматитовую стадию, а затем микроклин был замещен более поздним сахаровидным альбитом. Это подтверждают и шлифы. Как видно на

рис. 8, зерно циркона очень сильно корродировано по краям более поздним по сравнению с ним альбитом. На рис. 11 изображен шлиф, где хорошо видно, как ранний циркон разбит трещинами и залечен более поздним (сахаровидным) альбитом и как затем по этому альбиту развиваются более поздние цеолиты.

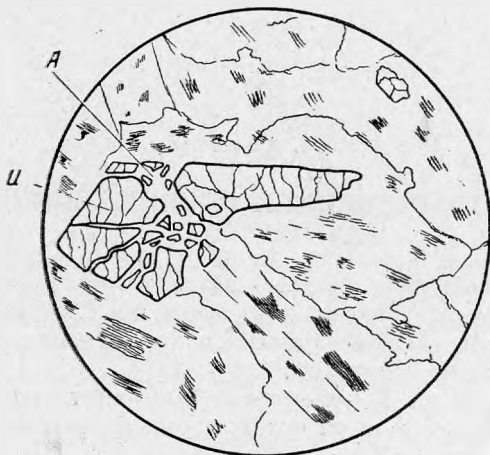


Рис. 11. Циркон в сахаровидном альбите. Циркон (ц) разбит трещинами и залечен альбитом (А). Никולי скрещены, увел. 72

В заключение необходимо подчеркнуть, что внешние признаки типоморфизма циркона, выраженные в его кристаллографической форме и окраске, отражают ряд его физических и химических свойств, — таких, как микротвердость, удельный вес, фосфоресценция, содержание гафния и иттрия. Таким образом, морфологические признаки минерала тесно увязываются не только с условиями его нахождения, но и с особенностями его внутреннего строения и химического состава. Поэтому в понятие типоморфизм в применении к цирконам, а может быть, в применении и к другим минералам, следует вкладывать более глубокий смысл, чем это обычно принято.

ЛИТЕРАТУРА

- Бонштедт-Куплетская Э. М. Минералогия щелочных пегматитов Вишневых гор. Изд-во АН СССР, 1951.
- Еськова Е. М., Мухитдинов Г. Н., Халезова Е. Б. Некоторые особенности химико-минералогического состава щелочных пород Вишневых гор. — Труды ИМГРЭ, вып. 3, 1959.
- Костылева Е. Е., Владимирова М. Е. Циркон. Минералогия СССР, серия А, вып. 2, 1934.
- Роненсон Б. М. Основные черты геологического строения северной части Вишневых гор. — Изв. высш. уч. завед., геология и разведка, № 1, 1959.
- Рубель Р. Б. Циркон. Сб. «Минералы Ильменского заповедника». Под редакцией академика А. Н. Заварицкого. Изд-во АН СССР, 1949.
- Шафрановский И. И. Цирконы Вишневых гор. — Записки Всес. мин. об-ва, ч. 62, вып. 1, 1933.
- Чесноков Б. В. О люминесценции и внутреннем строении кристаллов циркона из Вишневых гор на Урале. — Записки Всес. мин. об-ва, серия 2, ч. 88, вып. 5, 1959.
- Köschlin R. Density of zircons. — Min.-Petr. Mitt., 22, 1909.

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

К. К. Абрашев

О ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ГРУППЕ ЛЕЙКОФАНА

Публикуемое сообщение является результатом предварительного рентгеноструктурного исследования лейкофана $(Ca, Na, H)_2 [Be Si_2O_6] (OH, F)$. Предметом исследования служили обломки табличатых зеленовато-желтых кристаллов из Норвегии.

В камере РКВ на $Cu-K_{\alpha_1}$ -излучении были сняты рентгенограммы вращения вокруг осей a , b и c , из которых определены параметры ромбической ячейки минерала: $a = b = 7,38 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $c = 9,94 \pm 0,02 \text{ \AA}$. Последние в пределах допустимой ошибки совпадают с данными Захариасена (Zachariasen, 1931). При плотности норвежских образцов, равной $2,96 \text{ г/см}^3$, и на основании химического анализа был повторен расчет числа формульных единиц на ячейку лейкофана. Оказалось, что $Z = 4$.

На рентгенгонометре нами были сняты нулевые, первые и вторые развертки слоевых линий вращения вокруг a и c , которые позволили с уверенностью определить дифракционный класс их как $D_{2h} = mmm$. На них не оказалось систематических погасаний типа hkl , однако отсутствовали пинакоидальные рефлексы с нечетными h , k и l . Такие погасания приводят только к одной возможной пространственной группе $D_2^4 = P2_12_12_1$, а не $D_2^3 = P2_12_12$, как это указано в известном справочнике Штрунца (Strunz, 1957).

Наличие пьезоэффекта в кристаллах (определение производилось на кафедре кристаллофизики МГУ, за что выражаем благодарность), а также указанные выше погасания, однозначно позволяют считать лейкофан принадлежащим к группе $D_2^4 = P2_12_12_1$.

Автор выражает благодарность Ю. А. Кувшинникову за его помощь при исследовании лейкофана.

ЛИТЕРАТУРА

- Zachariasen W. H. — Norsk. Geol. Tidsskr., 12, 577, 1931.
Strunz H. Mineralogische Tabellen. Leipzig, 1957.

Г. А. Анненкова, В. А. Молева

О РЕДКОЗЕМЕЛЬНОМ ЭВКОЛИТЕ ИЗ ХИБИН

При обработке полевого материала, собранного в Хибинском щелочном массиве в 1958 г., был обнаружен желтый эвколит с высоким содержанием TR, Ti, Mn, отличающийся от известных эвколитов других щелочных массивов. Минерал этот найден в шпироподобном пегматитовом теле в крупноглыбовой осыпи на юго-восточном склоне западного Рисчорра. Площадь наблюдаемого пегматита составляла $1,3 \times 1,5 \text{ м}^2$. По структуре и распределению минералов в пегматите выделяются периферическая среднезернистая и центральная крупнозернистая зоны. Периферическая зона имеет резкий, но нечеткий контакт с вмещающими среднезернистыми нефелиновыми сенинтами, который устанавливается по увеличению размеров выделений полевого шпата до 6 см. Структура зоны пегматоидная, обусловленная сростанием полевого шпата, нефелина и эгирин-авгита, сцементированных бурым эвколитом. Нефелин в значительной степени замещен натролитом и желтым канкринитом. Последний приурочен к краевым участкам нефелина, где образует шестоватые, иногда серповидной формы выделения размером до 5 см. Центральная зона в основном сложена крупными (до $10 \times 70 \text{ см}$) кристаллами зеленоватого микроклина. Одиночные кристаллы раннего эгирин-авгита почти нацело замещены агрегатом мелкошуйчатого биотита, спутанно-волоконистого эгиринита и частично натролитом. С натролитом ассоциирует постоянный комплекс минералов, размер которых не превышает 1 мм: коричневый сфен, астрофиллит, ринколит, слюдоподобный катаплеит и желтый эвколит.

Желтый эвколит встречается в виде мелких зерен и таблитчатых кристаллов гексагонального габитуса, обычно образующих сростки по плоскости пинакоида. Размер отдельных кристаллов в поперечнике — до 0,5—0,8 мм. Минерал соломенно-желтый до желтого¹; блеск жирный, излом раковистый, водяно-прозрачный. Под бинокулярной лупой в тонких сколах очень похож на сфен, что затрудняет диагностику минерала. В отличие от известных эвколитов сильно электромагнитен. Удельный вес, определенный методом непосредственного измерения объема и веса минерала из микронавески, равен 3,07, что несколько выше обычного.

Порошкограмма (табл. 1) отвечает эвколиту. По данным рентгеновского анализа, выполненного С. С. Квитка, параметры элементарной ячейки: $a_0 = 13,1$ и $c_0 = 29,96 \text{ \AA}$; сингония тригональная, класс ромбоэдрический, пространственная группа $R \bar{3} m$.

¹ Измерение поглощения в отраженном свете (лаборатория С. В. Грум-Гржимайло) показало, что окраска минерала не может быть объяснена присутствием Ti или Mn.

Т а б л и ц а 1

Порошкограмма желтого эвколита (Fe-излучение; $2R = 57,3$ мм; $d = 0,6$ мм)

$2l$	l	d/n	$2l$	l	d/n	$2l$	l	d/n	$2l$	l	d/n
10,2	1	10,88	44,5	6	2,59	69,9	2	1,701	106,2	1	1,214
12,1	1	9,251	46,8	3	2,52	71	3	1,677	109,4	4	1,189
14,2	2	7,824	48,8	4	2,37	72,7	3	1,643	111,2	4	1,176
18,2	2	6,114	49,8	2	2,32	75	6	1,599	113,5	3	1,160
19,2	2	5,798	51,1	2	2,27	78,1 III	3	1,545	117	8	1,138
20,2	2	5,68	54,6	7	2,13	82	6	1,483	118,7	2	1,127
26,7	4	4,28	55,3	1	2,10	83,4	1	1,462	120,6	8	1,117
27,9	3	4,10	56,8	2	2,05	85,8	5	1,429	123	2	1,102
29	3	3,94	57,8	1	2,02	87,6	5	1,405	128,8	4	1,075
32,5	4	3,52	59	5	1,982	90,1	8	1,374	131,7	4	1,063
33,6	3	3,40	60,6	3	1,934	92,1	8	1,350	133,8	4	1,054
36,4	9	3,15	61,7	5	1,902	94	3	1,329	143	10	1,021
38,7	10	2,96	64,2	6	1,835	97,2	1	1,295	147,7	4	1,008
40,2	10	2,85	66,3	7	1,783	100	2	1,268			
43	3	2,67	67,1	2	1,764	102,1	1	1,249			

Оптически четко одноосный, отрицательный; показатели преломления, определенные в иммерсионном препарате, $N_o = 1,650$; $N_e = 1,648$.

На химический анализ была отобрана проба весом 100 мг. Ограниченное количество материала не позволило провести определения воды и закисного железа. О составе редких земель можно судить по данным спектрального анализа, которым установлено присутствие La и Y. Результаты данного анализа хорошо рассчитываются в формулу типа $A_4B_2Si_5O_{16}$, т. е. $(Ca_{1,01}Na_{2,56}Sr_{0,04}K_{0,09}TR_{0,34})_{4,0}(Zr_{0,69}Ti_{0,34}Mn_{0,68}Fe_{0,26}^{3+})_{1,97}[Si_{4,97}(O_{15,91} \cdot Cl_{0,09})_{16}]$. Анализ желтого эвколита можно пересчитать (при условии широкого изоморфизма) и на формулу $(Ca, Na, Fe)_6 Zr [Si_6O_{18}] (O, OH, Cl)$, которая наиболее часто приводится в литературе по эвколитам. Тогда $(Ca_{1,203}Na_{3,032}TR_{0,404}Mn_{0,802}K_{0,109}Sr_{0,055}Zr_{0,386})_6(Zr_{0,422}Ti_{0,273}Fe_{0,305}^{3+})_{1,00} [(Si_{5,97} \cdot Ti_{0,13})O_{18}](O_{0,768}OH_{0,004}Cl_{0,228})$.

При сравнении с эвколитами других месторождений (табл. 2) видно, что у желтого эвколита в катионной части наблюдается дефицит Ca, Na и Fe, который точно компенсируется TR, Mn и частично Zr. Избыток Ti приводит к тому, что, с одной стороны, он входит в анионную группу где компенсирует недостаток Si, с другой, — в катионную, где изоморфно замещает Zr.

Особенности химического состава желтого эвколита и явились причиной заметного возрастания величин показателей преломления и удельного веса, появления электромагнитности (последнее можно объяснить высоким содержанием Mn).

Желтый эвколит, несомненно, является вторичным минералом и, вероятно, образуется в процессе изменения бурого эвколита, о чем свидетельствует его тесная ассоциация с реликтами бурого эвколита.

Бурый эвколит, крупные (до 4 см) выделения которого наблюдаются в периферической зоне, является ранним минералом и выделяется после полевого шпата и нефелина. Бурая окраска, по-видимому, связана со вторичными процессами, так как в центральных частях его выделений сохраняются ярко-красный цвет и стеклянный блеск. Минерал оптически

Таблица 2

Химические анализы эвколитов (вес. %)

Компоненты	Хибинь, Юк-спор, по М. Д. Дорфману (1962)	Хибинь, по В. С. Салтыковой (1959)	Массив Оди-хинга, по Г. Г. Моор (1958)	Турый мыс, по Л. С. Бороздину (1957)	Хибинь, Рисчорр	
					вес. %	атомные отношения по катионам
SiO ₂	45,98	46,02	46,70	50,88	43,40	7226
TiO ₂	0,28	1,02	0,50	1,13	4,00	501
ZrO ₂	11,94	10,99	12,95	12,23	12,40	1007
Al ₂ O ₃	0,28	1,82	1,04	—	—	—
Nb ₂ O ₅	2,40	3,68	1,82	0,61	—	—
TR ₂ O ₃	3,83	0,80	0,50	—	8,20	497
Fe ₂ O ₃	0,07	1,88	0,40	0,96	3,00	375,6
FeO	2,68	—	5,02	3,70	—	—
MgO	0,18	Следы	0,17	0,27	—	—
CaO	10,62	10,96	11,86	15,04	8,30	1480
SrO	0,44	—	2,58	—	0,70	67,5
BaO	—	0,48	Не опр.	—	—	—
MnO	3,49	10,78	0,54	0,82	7,00	987
Na ₂ O	11,16	7,47	7,44	11,63	11,57	3732
K ₂ O	1,36	0,46	1,04	1,10	0,63	133,76
CO ₂	2,51	—	2,52	—	—	—
S	0,08	—	—	—	—	—
Cl	0,42	0,72	1,90	0,62	2,00	—
F	—	—	Нег	—	Нег	—
H ₂ O ⁺	1,37	2,47	2,64	1,45	—	—
H ₂ O ⁻	0,16	0,23	0,37	—	—	—
Сумма	99,25	99,78	99,99	100,44	101,20	—
— O = Cl ₂	0,09	0,16	0,43	0,14	0,46	—
Сумма	99,16	99,62	99,56	100,30	100,74	—
Аналитик	З. И. Горо-шенко	М. Е. Каза-кова	Л. Б. Туми-лович	И. И. Наза-ренко	В. А. Молева	—

одноосный, отрицательный, $N_e = 1,611$ и $N_o = 1,614$, не электромагнитен. Частными определениями, выполненными Г. М. Варшал, установлено 1,3% MnO₂, 2,57% TR₂O₃ + ThO₂. Состав редких земель существенно цериевый (CeO₂ 35% от всей суммы редких земель и тория). Таким образом, состав и свойства бурого эвколита аналогичны обычным эвколитам.

Сравнение раннего бурого и вторичного желтого эвколитов указывает на различие не только их оптических и физических, но и химических свойств, что обусловлено разными условиями образования этих минералов. Образование желтого эвколита связано с интенсивной постмагматической деятельностью, которая очень характерна для этого пегматита. Почти все минералы пегматита подверглись значительным изменениям: полевой шпат альбитизирован, эгирип-авгит биотитизирован и эгирипизирован, нефелин натролитизирован и канкринитизирован (интересно отметить, что канкринит, по данным спектрального анализа, отличается очень высоким содержанием редких земель). По бурому эвколиту, являющемуся ранним минералом пегматита, образуется желтый эвколит и другой циркониевый силикат — слюдоподобный катаплеит, также с высоким со-

держанием TR. Вторичные процессы привели не только к перегруппировке элементов, давшей вторичный эвколит и катаплеит, но и сопровождалась привнесом TR, Ti, Mn. Это может объяснить такое необычно высокое содержание TR₂O₃ (8,20%) в желтом эвколите, что впервые отмечается для Хибин.

Появление желтого эвколита, катаплеита, канкринита, характеризующихся повышенным содержанием редких земель, и образование таких минералов, как ринколит, сфен, астрофиллит, свидетельствуют об увеличении роли TR и Ti на конечных этапах гидротермальной деятельности.

ЛИТЕРАТУРА

- Д о р ф м а н М. Д. Минералогия пегматитов и зон выветривания в ийолит-уртитах горы Юкспор Хибинского массива. Изд-во АН СССР, 1962.
- Б о р о д и н Л. С., Н а з а р е н к о И. И. Эвдиалит из щелочных пород Турьего мыса и химическая формула эвдиалита.— Докл. АН СССР, 112, № 2, 1957.
- М о о р Г. Г. Эвколит из щелочных пород северной окраины Сибирской платформы.— Информационный бюллетень Ин-та геологии Арктики, вып. 8, 1958.
- С а л т ы к о в а В. С. Анализы минералов, содержащих редкие земли.— Труды ИМГРЭ АН СССР, вып. 2, 1959.

Г. Е. Белоусов, В. И. Кудряшова

ЗЕЛЕНЬЙ АПОФИЛЛИТ С РЕКИ НИДЫМ
(ЭВЕНКИЙСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ОКРУГ)

Нижнетунгусские цеолиты и близкие к ним минералы, связанные с излившимися трашами Сибирской платформы, давно известны в нашей литературе. Впервые они были отмечены А. Л. Чекановским (1896) и описаны по его коллекции Е. Е. Костылевой (1916). Позже, в связи с поисками месторождений исландского шпата, минералы цеолитовой формации — спутники оптического кальцита — были подвергнуты более тщательному изучению. Им посвящена специальная работа М. Н. Шкабары и Е. А. Штурм (1940); им уделяется внимание в работах В. С. Соболева (1936), А. В. Скропышева (1955) и др. В ходе всех исследований устанавливается своеобразная макроскопическая особенность нижнетунгусских цеолитов — все они бесцветны или белого цвета.

«Цветная провинция» цеолитов была открыта при вскрытии месторождений исландского шпата в среднем течении р. Нидым, левого притока р. Нижней Тунгуски в районе пос. Тура. Здесь обнаружены розовые кристаллы десмина, гейландита, ломонтита и апофиллит зеленоватого цвета. Сочетание хорошо образованных кристаллов розовых и снежно-белых цеолитов с зеленоватым апофиллитом на фоне темных вмещающих пород дает необычайно красивые штуфы (см. рисунок).

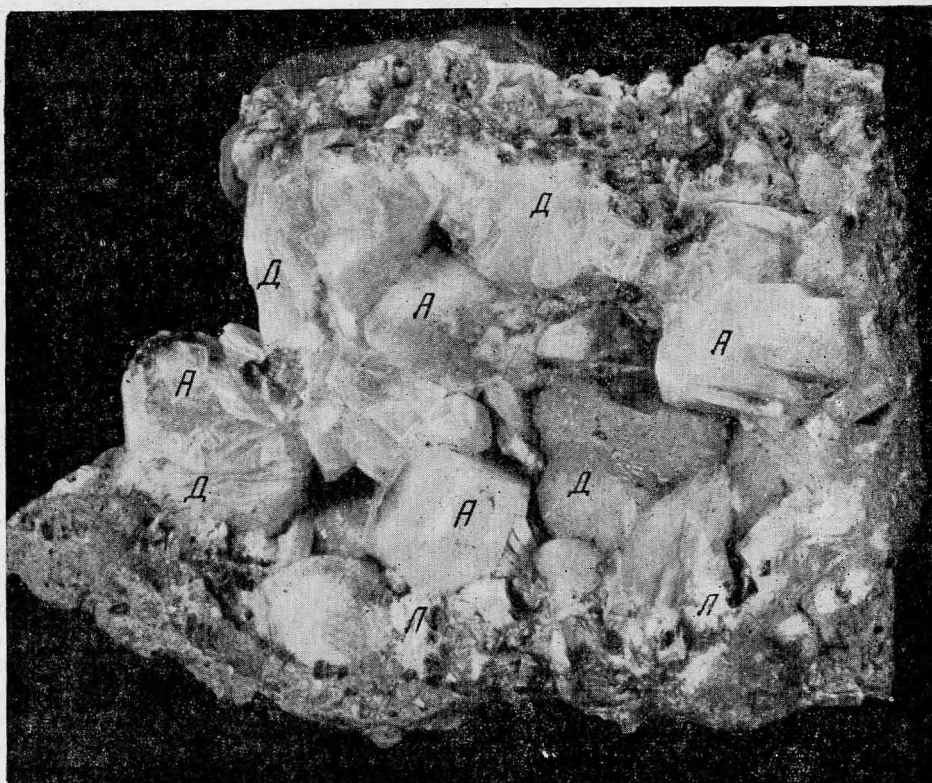
Цеолиты, апофиллит, кальцит и другие гидротермальные минералы приурочены к покровам шаровых лав в основании лавовой свиты (T_1), где они образуют гнездовые скопления в межшаровой породе.

Апофиллит присутствует в виде крупных кристаллов в форме простых тетрагональных призм размером до 3—4 см по длине и 2—2,5 см в поперечнике. Кристаллы полупрозрачные, светло-зеленоватой (светло-изумрудной) окраски; мелкие осколки прозрачны и бесцветны. Они разбиты трещинами отдельности поперек призмы и обладают совершенной спайностью по пинакоиду. Физические и оптические свойства зеленого апофиллита — обычные для этого минерала; показатель преломления $1,532 \pm 0,001$.

Исследования под биноклем и микроскопом не выявили каких-либо посторонних примесей или включений, которые придавали бы минералу зеленую окраску.

Химический состав нидымского апофиллита (табл. 1), анализ которого выполнен в ИГЕМ АН СССР аналитиком Е. Ломейко, близок к составу белого апофиллита с р. Нижней Тунгуски (Лебедев, 1955). По содержанию фтора он относится к группе β -апофиллита, в целом же состав его не выходит за пределы колебаний химического состава апофиллитов (Вернадский, Курбатов, 1936).

Причина зеленой окраски апофиллита выясняется только при спектроскопическом изучении. Спектральные анализы выполнены одним из ав-



Штуф зеленого апофиллита (А) с розовым десмином (Д) и белым ломонитом (Л)

торов обычным полуколичественным методом. Анализы показали, кроме основных элементов Na, Mg, Si, Al, Ca и CaF_2 , присутствие Mn, Ti, Fe, Sr, Ba и V. Сравнение спектральных анализов белых апофиллитов с р. Нижней Тунгуски и зеленого нидымского апофиллита (табл. 2) показало, что они отличаются только по содержанию ванадия. В зеленом апофиллите ванадий присутствует в количестве 0,08—0,09%, в белых апофиллитах он отсутствует. Такое же содержание ванадия обнаружено и в образце зеленоватого апофиллита с р. Виви.

Ванадий в состав апофиллита входит, вероятно, в трехвалентной форме, соединения которого окрашены в зеленый цвет. Очевидно, катион V^{3+} реагирует в минерале с группой KF, образуя двойные соединения типа M_2VF_3 , где M — одновалентные и двухвалентные металлы (Некрасов, 1939).

Апофиллиты, окрашенные в зеленый цвет, — не редкое явление. Они встречаются в Ахалцихском районе Грузинской ССР, в ущелье Гекмана Хибинских тундр, в Пруднянском карьере Черкасской области. К сожалению, только в последнем случае сделана попытка выяснить причину окраски (Кононов, 1961). По основным химическим компонентам зеленый апофиллит с Черкащины совершенно аналогичен белому, с которым он встречается совместно. Различие между ними установлено только спектральным анализом. В зеленом апофиллите отмечается присутствие Ce (0,0n%), La, Sr (0,0n%) и Y (0,00n%), которых нет в белой разновидности (на присутствие ванадия указаний нет). Ю. В. Кононов считает, что зе-

Хе!

Таблица 1

Химический состав апофиллитов из сибирских траппов (вес. %)

Компоненты	Зеленый апофиллит с р. Нидым	Белый апофиллит скалы Суслова, р. Нижняя Тунгуска	Колебания химического состава апофиллитов
SiO ₂	51,35	52,35	50,2—53,5
Al ₂ O ₃	0,40	0,20	0,0—1,8
Fe ₂ O ₃	—	0,10	0,0—0,3
MgO	0,08	0,09	0,0—0,5
CaO	25,17	25,21	23,2—26,7
Na ₂ O	0,20	0,04	0,0—1,1
K ₂ O	3,46	4,22	3,1—6,3
H ₂ O ⁻	0,22	0,10	—
H ₂ O ⁺	17,79	16,97	15,4—17,0
F	2,00	0,41	0,0—2,2
П.п.п.	—	0,71	—
Сумма	100,67	100,40	—
— O = F ₂	0,84	0,17	—
Сумма	99,83	100,23	—

леная окраска вызвана присутствием церия. Следует отметить, что в тунгусских зеленых апофиллитах редкие земли не обнаружены ни спектральными, ни рентгенохимическими анализами.

Образование нидымского апофиллита, так же как сопутствующих цеолитов и других минералов, связано с низкотемпературной гидротермальной деятельностью траппового магматизма. Источником ванадия в гидротермальных растворах являются сами вмещающие породы — лавовые покровы диабазов и мандельштейнов. Содержание ванадия в сибирских траппах, по данным В. В. Ляховича (1957), колеблется от 0,018 до 0,029%; при этом наибольшие концентрации отмечаются в магнетитах габбро-диабазов и мандельштейнах. Ванадий постоянно присутствует в виде примеси почти во всех гидротермальных минералах, связанных с нижнетунгусскими траппами. Максимальные концентрации V₂O₅ (0,40%) отмечаются в титаномагнетитах из магнетит-апатит-цеолитовых жил (Кудряшова, 1959).

Таблица 2
Спектральные анализы апофиллитов (%)

Местонахождение	Mn	V	Na	Ti	Mg	Si	Al	Fe	Ca	Sr	Ba	CaF ₂
Белый апофиллит												
Поселок Тура	—	—	0,1	0,004	0,04	>10	0,04	—	>10	—	—	Есть
Скала Суслова	—	—	0,1	—	0,08	>10	0,04	—	>10	—	—	»
Река Турку	0,0003	—	0,2	0,002	0,02	>10	0,4	0,002	>10	0,04	—	»
Река Нижняя Тунгуска	0,001	—	0,2	0,002	0,02	>10	0,8	0,008	>10	0,04	0,002	»
Зеленый апофиллит												
Река Нидым	—	0,09	0,2	0,008	0,02	>10	0,2	—	>10	—	—	»
Река Вивп	0,02	0,09	0,2	0,004	0,008	>10	0,2	0,004	>10	0,02	—	Следы

Л И Т Е Р А Т У Р А

- Вернадский В. И., Курбатов С. М. Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналоги. ОНТИ, 1936.
- Кононов Ю. В. Домінералогіі пегматіт ів з Пруднянського кар'єру на Черкащині. — Доповіді АН УРСР, № 10, 1961.
- Костылева Е. Е. Минералы Нижней Тунгуски из коллекции А.Чекановского. — Изв. Росс. Акад. наук, 1916.
- Кудряшова В. И. Гидротермальная минерализация в связи с траппами среднего течения р. Нижней Тунгуски. — Изв. АН СССР, серия геол., № 9, 1959.
- Лебедев А. П. Трапповая формация центральной части Тунгусского бассейна. — Труды Ин-та геол. наук АН СССР, вып. 161, 1955.
- Ляхович В. В. О распределении микроэлементов в сибирских траппах. — Труды Ин-та минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов АН СССР, вып. 1, 1957.
- Некрасов Б. В. Курс общей химии. ГОНТИ, 1939.
- Скропышев А. В. О твердых включениях в исландском шпате. — Записки Ленинградского горного ин-та, 30, № 2, 1955.
- Соболев В. С. Петрология траппов Сибирской платформы. — Труды Аркт. научно-исслед. ин-та, 43, 1936.
- Чекановский А. Л. Дневник экспедиции А. Л. Чекановского по рекам Нижней Тунгуске, Оленеку и Лене в 1873—1875 годах. — Записки Русск. географ. об-ва, 20, 1896.
- Шкабара М. Н., Штурм Е. А. Цеолиты Нижнетунгусского района. — Записки Всерос. мин. об-ва, ч. 69, вып. 1, 1940.

В. В. Дистлер, С. Д. Попов, З. Ф. Овчарова

СТРЮВЕРИТ — АКЦЕССОРНЫЙ МИНЕРАЛ ГРАНИТОВ

При изучении особенностей состава и распределения акцессорных минералов в гранитоидах Забайкалья в одном из массивов авторами был обнаружен стрюверит. Это первая находка стрюверита в гранитах. До сих пор он описан как акцессорный минерал гранитных пегматитов (Дана, 1953; Залашкова, Сидоренко, 1959) и в одном случае встречен в экзоконтактных грейзенах одного из месторождений Восточной Сибири (Ситнин, Леонова, 1961).

В рассматриваемых гранитах стрюверит обнаружен в электромагнитной фракции искусственного шлиха протолочки породы. Количество его составляет около 50 г/т. В шлихе стрюверит присутствует в основном в виде хорошо образованных мелких кристаллов. Размер зерен колеблет-

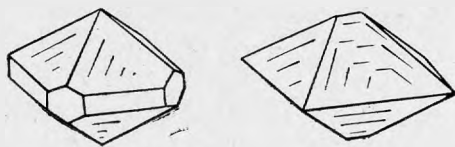


Рис. 1. Форма кристаллов стрюверита из гранитов Забайкалья

ся от 0,07 до 0,5 мм. Преобладают зерна размером около 0,1 мм. Наиболее характерная форма кристаллов — тетрагональная дипирамида. Нередко в дипирамидальных зернах развиты грани призмы (100), (010) и (110) (рис. 1).

Спайность в минерале отсутствует. Излом неровный, раковистый. Хрупкий. Твердость — около 5. Удельный вес 4,98, определен микрометодом. Цвет минерала черный, цвет порошка черный с зеленоватым оттенком. Блеск смоляной. Прозрачен только в тонких сколах. Слабо электромагнитен. В обычных кислотах нерастворим, кроме H_2SO_4 , где порошок минерала при длительном кипячении частично разлагается.

В шлифах в проходящем свете стрюверит непрозрачен и просвечивает лишь в отдельных, наиболее тонких участках. В более тонких зернах в иммерсионном препарате буровато-зеленоватый, с ясным плеохроизмом от темно-зеленого, черного (непрозрачного) по Ne до светлого-бурого, бурого по No. Абсорбция $Ne > No$. Одноосный, положительный. Показатель преломления $Ne' \approx 2,56$, измерен в серо-селеновых сплавах. Двупреломление — около 0,010.

В отраженном свете цвет стрюверита серый. Отражательная способность (R) для оранжевого света ($\lambda = 590 \text{ м}\mu$) — 20,9%. (Эталон: пирит

$R = 54,4\%$ и сфалерит $R = 17,1\%$ для тех же условий). Обладает слабозаметным двуотражением. Анизотропен. В местах с нарушенной полированной поверхностью обладает внутренними рефлексами желтого цвета. Для тех же условий нами была определена отражательная способность стрюверита из пегматитов Монгольского Алтая (образец из фондов Минералогического музея АН СССР). Этот образец характеризуется соотношением $Ta_2O_5 : Nb_2O_5 = 33,12 : 9,3$ (аналитик М. В. Кухарчик). Отражательная способность его близка к нашему образцу и составляет $22,1\%$.

Таблица 1

Интенсивности и межплоскостные расстояния стрюверита (Fe-излучение, $d = 0,4$ м.м. экспозиция — 3 часа)

Забайкалье		Малайский архипелаг, по В. И. Михееву (1957)		Забайкалье		Малайский архипелаг, по В. И. Михееву (1957)	
I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
5	3,66	4	(3,59)	3	1,495	4	1,492
10	3,27	8	3,25	4	1,465	5	1,465
3	2,78	4	2,76	6	1,372	7	1,374
9	2,50	7	2,50	3	1,358	6	1,360
1	2,46	—	—	2	1,257	4	1,255
3	2,32	4	2,32	3	1,180	7	1,180
4	2,21	4	2,20	3	1,156	6	1,16
1	2,07	2	2,07	4	1,107	7	1,106
4	1,883	4	1,88	2	1,092	6	1,093
1	1,815	—	—	3	1,053	8	1,054
9	1,701	10	1,70	3	1,044	7	1,046
6	1,641	6	1,64	2	1,034	6	1,039
1	1,511	2	1,512				

Аналитик Г. В. Басова.

Стрюверит из грейзенового месторождения Восточной Сибири характеризуется более низкой отражательной способностью: $R = 15,8\%$. Для данного образца соотношение $Ta_2O_5 : Nb_2O_5 = 6,07 : 0,20$ (аналитик Г. Н. Леонова).

Дебаграмма стрюверита, снятая микрорентгеновым методом, идентична эталонной дебаграмме стрюверита (табл. 1), по В. И. Михееву (1957).

Химический анализ стрюверита проводился из очень малой навески и поэтому определены лишь некоторые компоненты (табл. 2).

Как видно из табл. 2, содержание TiO_2 , FeO и Nb_2O_5 описываемого образца наиболее близко соответствует образцам стрюверита из пегматитов Монгольского Алтая и Южной Дакоты.

Гранитный массив, в котором обнаружен стрюверит, представляет собой гиабиссальный интрузив, приуроченный к широтной тектонической зоне. Возраст массива верхнеюрский. Формирование массива происходило в несколько этапов. Наиболее ранняя фаза представлена порфировидными биотитовыми микроклиновыми гранитами. Эти граниты составляют до 70% площади массива. Остальную часть массива составляют тела метасоматически измененных двуслюдяных и мусковитовых гранитов. Жильная серия интрузива представлена дайками гранит-порфиров, аплитов, аплит-пегматитов и пегматитов.

Таблица 2

Химический состав стрюверита (вес. %)

Компоненты	Граниты, Забайкалье	Пегматиты		Грейзены, Восточная Сибирь, по А. А. Ситниву и Т. Н. Леоновой (1961)
		Монгольский Алтай, по Н. Е. Залашковой и Г. А. Сидоренко (1959)	Южная Дакота, по Д. Дана (1953)	
MgO	—	0,03	—	—
CaO	0,94	0,05	—	—
MnO	2,64	0,09	—	0,11
FeO	8,78	9,70	7,3	8,60
Fe ₂ O ₃	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	3,51	0,60	—	—
SiO ₂	—	0,41	2,0	—
TiO ₂	46,39	47,00	47,8	83,55
SnO ₂	—	—	1,3	1,10
Nb ₂ O ₅	6,43	9,30	6,2	0,20
Ta ₂ O ₅	> 5*	33,12	34,8	6,07
H ₂ O	—	—	0,4	—
Сумма . .	—	100,3	99,8	99,63
Аналитик	Т. А. Бурова	М. В. Кухарчик	Хес	Т. Н. Леонова
Уд. вес	4,98	5,47	—	4,2

* В связи с малой навеской содержание Ta₂O₅ не было определено. В анализе приводятся данные определения тантала полуквантитивным рентгенохимическим и спектральным анализами.

Стрюверит встречается в порфировидных, биотитовых и мусковитизированных гранитах (рис. 2). Средний минеральный и химический составы этих гранитов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Минеральный и химический составы гранитов

Компоненты	Вес. %	Числовые характеристики по А. Н. Заварицкому	Минералы	Объемн. %
SiO ₂	73,82	$a = 14,5$	Калиевый полевой шпат	36
TiO ₂	0,13	$c = 0,3$	Плагиоклаз	21
Al ₂ O ₃	14,44	$b = 5,1$	Кварц	34
Fe ₂ O ₃	0,54	$s' = 80,1$	Биотит	2
FeO	1,09	$a' = 64$	Мусковит	6
MnO	0,04	$f' = 28$	Акцессорные минералы	До 1
MgO	0,24	$m' = 8$		
CaO	0,28	$n = 57$		
Na ₂ O	3,90	$\varphi = 8$		
K ₂ O	4,46	$a/c = 48$		
H ₂ O ⁺	0,74	$Q = 30,9$		
H ₂ O ⁻	0,14			
Сумма	99,82	—		

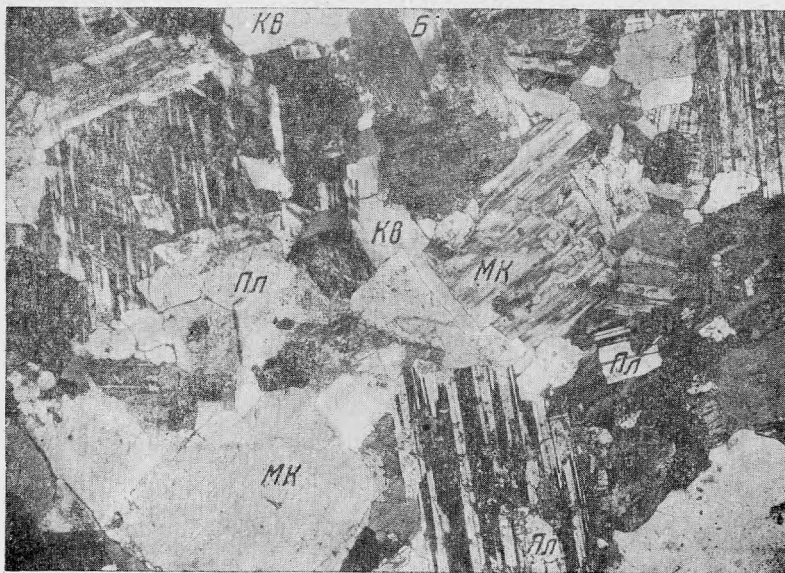


Рис. 2. Порфировидный биотитовый микроклиновый гранит.
Прозрачный шлиф. Николи скрещены, увел. 10

Кв — кварц; Пл — плагиоклаз; Мк — микроклин; Б — биотит

К а л и е в ы й п о л е в о й ш п а т представлен решетчатым, слабо пертитовым микроклином. Он образует крупные, размером до 5 см, порфировые вкрапленники и присутствует в основной массе породы.

П л а г и о к л а з представлен тремя генерациями. Наиболее ранние (I и II) таблитчатые зерна слагают порфировидные вкрапленники породы и входят в состав основной ее массы. Обе эти генерации по составу относятся к альбит-олигоклазу (№ 12—15). В шлифах часто наблюдается замещение альбит-олигоклаза зернами микроклина.

Более поздний альбит в породе присутствует в незначительном количестве. Он в основном представлен в виде пертитов замещения и развивается по микроклину.

Б и о т и т — единственный темноцветный минерал породы. Количество его колеблется от 2 до 5%. Чаще всего он интенсивно замещается мусковитом. Малоизмененные чешуйки биотита обычно в большом количестве содержат включения мелких идиоморфных зерен акцессорных минералов — циркона, апатита, ильменита, анатаза, брукита.

К в а р ц является одним из наиболее поздних минералов. Количество его — около 34% объема породы. Кварц корродирует почти все породообразующие минералы.

Широким развитием в порфировидных гранитах пользуется м у с к о в и т, количество которого в различных участках колеблется от 2 до 8%. Мусковит в той или иной степени замещает большинство породообразующих минералов. По плагиоклазу он обычно развивается в виде мелких разноориентированных чешуек. По микроклину мусковит развивается вдоль трещин спайности, образуя характерные петьельчатые выделения. Наиболее интенсивному замещению подвергается биотит, от которого сохраняются лишь мелкие реликты неправильной формы. В шлифах видны почти все стадии замещения биотита от тонких оторочек по периферии чешуек до полных псевдоморфоз.



Рис. 3. Мелкие кристаллы стрюверита, приуроченные к зерну мусковита, замещающему биотит. Прозрачный шлиф. Николи скрещены, увел. 30

Кв — кварц; Пл — плагиоклаз; М — мусковит

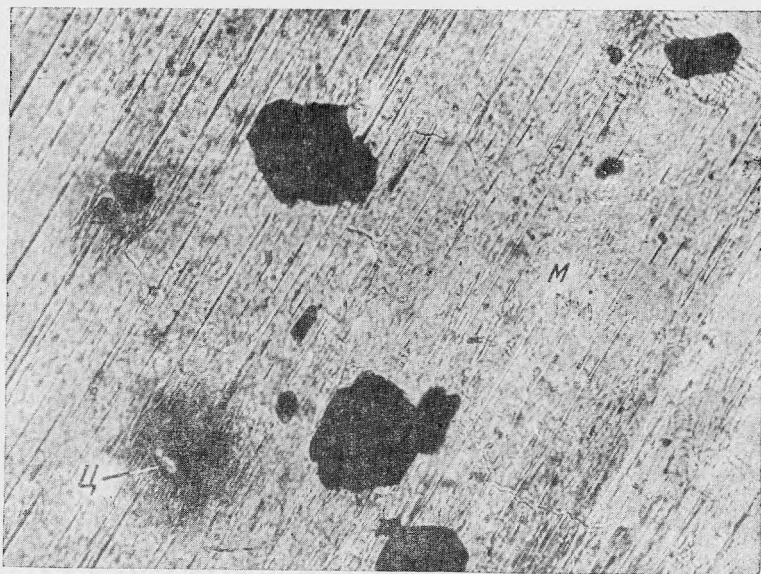


Рис. 4. Идиоморфные кристаллы стрюверита (черное) в мусковите. Прозрачный шлиф. Без анализатора, увел. 90

Ц — циркон; М — мусковит

Акцессорные минералы, находившиеся в биотите, при этом подвергаются частичному замещению. Часто в чешуйках мусковита наблюдаются разъединенные зерна циркона, апатита, анатаза и брукита. По ильмениту нередко развивается лейкоксен. При этом, очевидно, происходит и переотложение части освобождающихся компонентов. Так, в мусковите вдоль трещин спайности наблюдается сегрегация новообразований гематита и мелких (сотые доли миллиметра) игольчатых кристаллов рутила.

Кроме указанных выше акцессорных минералов, в ассоциации со стрюверитом в гранитах встречается и целый ряд других. Наиболее характерными из них являются касситерит, вольфрамит, шеелит, фергюсонит, флюорит. Если для ильменита, анатаза, брукита, циркона и апатита характерна ассоциация с биотитом, то для касситерита, вольфрамита, шеелита, фергюсонита и флюорита отмечается тесная связь с мусковитом, причем наблюдается закономерность увеличения количества этих минералов в зависимости от интенсивности развития мусковитизации.

Взаимоотношения этих минералов с породообразующими и некоторыми акцессориями указывают на их более позднее образование. В шлифах видно, как по полевым шпатам и биотиту развиваются касситерит, флюорит и фергюсонит в ассоциации с мусковитом.

Во всех наблюдавшихся случаях в шлифах и протолочках стрюверит также ассоциирует с мусковитом, замещающим биотит (рис. 3 и 4). Стрюверит образует идиоморфные зерна, чаще всего — внутри чешуек мусковита. Размер выделений его достигает 0,5 мм. В этих же чешуйках встречаются корродированные зерна ранних акцессорных минералов. Кроме того, в одном шлифе нами наблюдалось замещение стрюверитом кристалла апатита. Распределение стрюверита в массиве неравномерное. По имеющимся данным, участки, обогащенные им, тяготеют к центральным и западным частям массива.

Тесная ассоциация стрюверита с мусковитом, его взаимоотношения с другими минералами, разложение некоторых акцессорных минералов в процессе мусковитизации, образование других поздних Та и Nb-содержащих минералов в гранитах позволяют нам говорить об образовании его в стадию автометаморфической мусковитизации.

Наблюдающиеся случаи разрушения некоторых минералов и переотложение освобождающихся компонентов в виде новообразований дают возможность предполагать, что источниками некоторых компонентов для образования стрюверита являются первичные минералы породы. В частности Ti, Fe и частично Nb, очевидно, освобождаются в процессе замещения биотита и акцессорных минералов титана. В биотитах спектральным анализом установлено постоянное присутствие ниобия от 0,01 до 0,03% и титана до 3%; в мусковите же количество ниобия не превышает 0,005%, а титана 0,5—0,7%. В отношении тантала вопрос пока не ясен. Возможно, что в автометаморфическую стадию происходит частичный его привнос.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- Д а н а Дж. Д. Система минералогии. Т. 1, полутом 2., ИЛ, 1953.
 З а л а ш к о в а Н. Е., С и д о р е н к о Г. А. Стрюверит из пегматитов Монгольского Алтая. — Труды ИМГРЭ, вып. 3, 1959.
 С и т н и н А. А., Л е о н о в а Т. Н. О находке стрюверита в экзоконтактных грейзенах одного из месторождений Восточной Сибири. — Докл. АН СССР, 137, № 3, 1961.
 М и х е е в В. И. Рентгенометрический определитель минералов. Госгеолтехиздат, 1957

Е. И. Доломанова, В. А. Молева

**ДАНАЛИТ ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЯ
КАССИТЕРИТО-КВАРЦЕВО-СУЛЬФИДНОЙ ФОРМАЦИИ СИБИРИ**

Площадь месторождения сложена песчанико-сланцевыми породами (С₁), которые прорваны сложными по форме и составу интрузиями диоритовых порфиров и плагиигранитов варисского возраста. По крупным тектоническим разломам, секущим эти породы, внедрялись интрузии

Т а б л и ц а 1

Химический состав даналита

Компоненты	Обр. 1271 из скважины, глуби- на — 616 м, кварц-плагноклаз- актинолитовые прожилки с да- налитом в порфирите; темно- красный*		Даналит из пегматитовой жилы, по Ив. Ф. Григорьеву (1944); красно-бурый	
	вес. %	молекулярные количества	вес. %	молекулярные количества
SiO ₂	31,87	530	32,18	536
TiO ₂	—	—	Сл.	—
Al ₂ O ₃	—	—	2,71	26
Fe ₂ O ₃	—	—	0,22	1
FeO	38,40	534	34,23	476
MnO	7,06	100	17,35	245
ZnO	6,80	83	1,82	22
BeO	13,42	536	8,05	320
S	5,58	174	5,25	173
CaO	—	—	0,07	—
MgO	—	—	0,32	8
K ₂ O + Na ₂ O	—	—	0,18	—
П. н. п.	—	—	0,08	—
С у м м а	103,13	—	102,46	—
— S = O ₂	2,79	—	2,63	—
С у м м а	100,34	—	99,83	—
Уд. вес	3,41	—	3,44	—
Показатель преломления	1,760±0,002	—	1,759±0,002	—

* Формула: (Fe,MnZn)₃[BeSiO₄]S₂.

Таблица 2

Интенсивности и межплоскостные расстояния даналита (Fe-излучение;
 $2R = 57,3 \text{ мм}; d = 0,6 \text{ мм}$)

Даналит						Даналит					
обр. 1271 из скважины, глубина — 616 м; кварц-плагиоклаз-актинолитовые прожилки с даналитом в порфирите; темно-красный		из пегматитовой жилы, по Ив. Ф. Григорьеву (1944); красно-бурый		Гельвин; эталон лаборатории ИГЕМ АН СССР		обр. 1271 из скважины, глубина — 616 м; кварц-плагиоклаз-актинолитовые прожилки с даналитом в порфирите; темно-красный		из пегматитовой жилы, по Ив. Ф. Григорьеву (1944); красно-бурый		Гельвин; эталон лаборатории ИГЕМ АН СССР	
I	d_{α}	I	d_{α}	I	d_{α}	I	d_{α}	I	d_{α}	I	d_{α}
—	—		(4,08)	—	—	8	1,449	8	1,454	6	1,454
7	3,66	6	3,68	5	3,69	7	1,405	7	1,411	5	1,413
—	—	1	3,48	—	—	7	1,364	8	1,372	6	1,374
10	3,34	10	3,35	10	3,34	8	1,329	8	1,334	6	1,337
2	2,87	4	2,88	2	2,90	3	1,297	4	1,302	1	1,305
7	2,56	6	2,60	5	2,60	9	1,266	9	1,268	7	1,271
4	2,36	5	2,36	4	2,37	3	1,239	4	1,241	2	1,242
2	2,26	4	2,27	2	2,27	3	1,222	4	1,225	2	1,228
7	2,19	8	2,19	7	2,19	2	1,208	4	1,215	2	1,215
2	2,12	2	2,14	2	2,14	3	1,183	4	1,187	4	1,191
3	2,05	3	2,05	2	2,06	5	1,159	5	1,164	4	1,178
10	1,922	10	1,937	10	1,943	3	1,126	4	1,130	2	1,132
5	1,835	6	1,838	5	1,840	10	1,114	10	1,119	8	1,120
2	1,787	3	1,792	3	1,797	7	1,075	7	1,080	5	1,082
3	1,745	2	1,754	1	1,761	4	1,049	5	1,053	3	1,055
7	1,673	7	1,677	6	1,677	10	1,041	10	1,044	8	1,045
4	1,603	5	1,614	3	1,616	1	1,025	1	1,028	—	—
3	1,522	4	1,528	2	1,530	10	1,015	10	1,010	9	1,014
6	1,497	6	1,500	4	1,503	7	1,007	—	—	7	1,012

гранитоидов и кварцевых порфиров предположительно верхнеюрского возраста. На пересечении северо-восточного древнего разлома и меридионального сброса существовал вулкан, от которого в настоящее время сохранились туфовидные кварцевые порфиры, фельзиты и туфы их.

По этим тектоническим нарушениям, заложенным еще до внедрения упомянутых интрузий верхнеюрского возраста, и по северо-восточному молодому сбросу неоднократно происходили тектонические движения и в период рудообразования, генетически связанного с интрузиями J₃. В результате во всех перечисленных породах образовались сложные штокверковые зоны, вмещающие касситерито-полиметаллическое оруденение.

Рудные тела сформировались в течение шести стадий минералообразования: кварцево-плагиоклазовой, кварцево-топазовой, амфибол-аксинитовой, кварцево-турмалиновой, турмалино-кварцево-касситерито-сульфидной, кварцево-цеолито-карбонатной.

Даналит был обнаружен в виде акцессорного минерала в прожилках, образовавшихся в амфибол-аксинитовую стадию минерализации. Он заполняет осевые части малоощных (5—7 мм) кварц-плагиоклаз-актинолитовых и кварцево-плагиоклазовых прожилков, залегающих в амфиболовых порфиритах. Размер выделений даналита достигает $3 \times 0,6 \text{ см}$. Окраска темно-красная, в шлифах — розовая. Блеск стеклянный. На

некоторых разрезах отчетливо видна спайность в двух взаимно перпендикулярных направлениях (см. рисунок). Оптически изотропный; $N = 1,760 \pm 0,002$. В прожилках даналит нарастает на оторочки призматических кристаллов олигоклаза (№ 25—27), слагающих зальбанды, на коричневый биотит, окаймляет зерна кварца, бывает включен в них. Выделения даналита пронизаны игольчатыми кристаллами зеленого актинолита и содержит включения идиоморфных мелких листочков биотита. В промежутках между зернами даналита иногда встречаются минералы более поздних стадий минерализации — зеленый биотит, мусковит, хлорит, карбонаты, пирит, халькопирит, сфалерит.

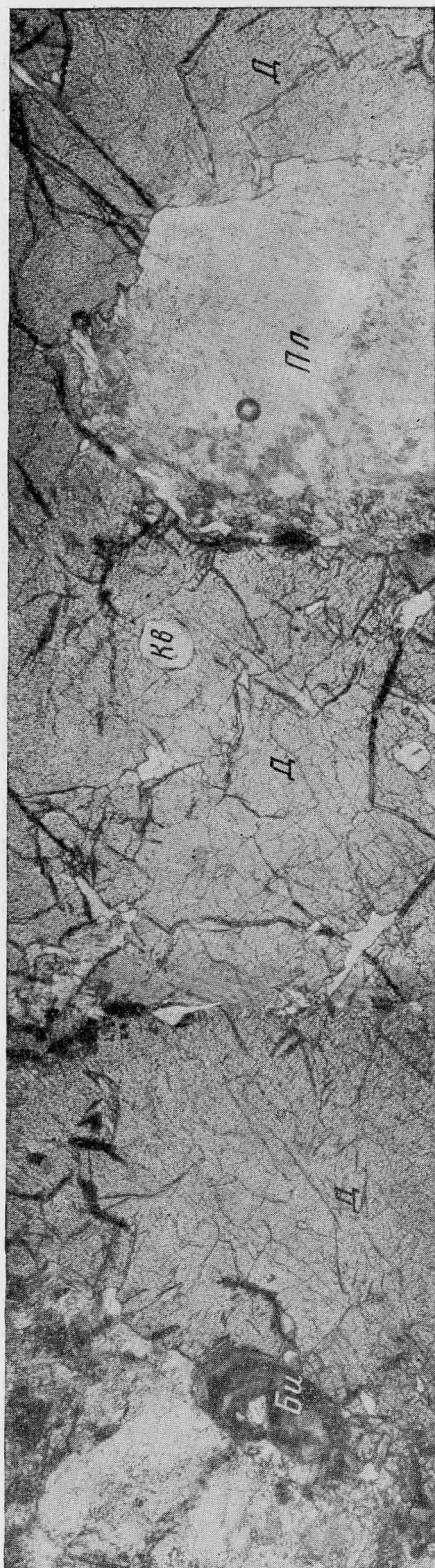
По простиранию прожилков даналит сменяется кварцем, аксинитом, флюоритом, всегда содержащим включения апатита, чем он отличается от более позднего флюорита. Значительно более редки в этом флюорите включения шеелита.

Спектральный анализ обнаружил в даналите в виде элементов-примесей незначительные количества висмута, свинца, олова, скандия, меди, сурьмы, титана, иттрия, магния, кальция, алюминия.

Химический анализ даналита, выполненный В. А. Молевой, приведен в табл. 1.

Сравнение состава описанного даналита с даналитом из касситерит-пегматитовых жил того же региона показало, что первый отличается от второго значительно большим содержанием ZnO , BeO , FeO и меньшим — MnO (см. табл. 1).

Эта особенность химического состава минерала объясняется тем, что рудные растворы, из которых образовалось



Даналит (Д) в кварцево-плагноклазовых прожилках. Биотит (Би), кварц (Кв), плагноклаз (Пл). Шлиф 1271. Без анализатора, увел. 46. Скважина, глубина — 616 м.

штокверковое месторождение, содержали значительно больше бериллия, цинка, железа, серы, чем растворы-расплавы, из которых формировались пегматитовые жилы.

Таким образом, на примере даналита видно, что состав минерала зависит не только от состава рудных растворов и вмещающих пород, но и от концентрации в растворах тех элементов, которые идут на его построение.

Рентгенограммы даналита с обоих упомянутых выше месторождений и гельвина (Михеев, 1957) оказались сходными (табл. 2).

Л И Т Е Р А Т У Р А

- Г р и г о р ь е в Ив. Ф. Даналит в пегматитах Ималкинского месторождения Восточного Забайкалья. — Докл. АН СССР, 44, № 3, 1944.
М и х е е в В. И. Рентгенометрический определитель минералов. Госгеолтехиздат, 1957.

М. Д. Дорфман, Т. А. Бурова

ГИПЕРГЕННЫЙ БАРИТ
В ХИБИНСКОМ ЩЕЛОЧНОМ МАССИВЕ

Образование анатаза по лампрофиллиту, сфену и мурманиту под влиянием процессов выветривания в Хибинском массиве описано Е. И. Семеновым (1957) и М. Д. Дорфманом (1960). Отмечено, что при изменении сфена образуется анатаз, при изменении мурманита — ниобанатаз, а при выветривании лампрофиллита — вместе с анатазом и лимонит (Семенов, 1957). Натрий, стронций, кальций и другие элементы выщелачиваются и выносятся.

Интересный случай поверхностного изменения лампрофиллита с образованием анатаза и барита был установлен нами в Хибинском массиве на плато Расвумчорр близ апатитового цирка. В рихторрите среди свалов-глыб обнаружено небольшое гнездо лампрофиллита (в поперечнике до 15 см), почти полностью замещенное землистой массой лейкоксена. Псевдоморфозы сохраняют не только очертания крупных пластин первичного агрегата, но даже и следы спайности минерала. Мелкие реликты неизмененного лампрофиллита (3—6 мм) видны лишь на участках близ контакта гнезда с вмещающей породой или внутри глыб, где процессы выветривания проявились в слабой степени.

Преобладает землистая масса (твердость 1), окрашенная участками в желтый или желтовато-серый цвет. В ней в направлении вытянутости измененных пластин лампрофиллита наблюдаются очень тонкие прерывистые ярко-желтые полоски толщиной не более 0,1 мм, которые, соединяясь поперечными перегородками, образуют своеобразный каркас. Твердость их — около 3, излом раковистый или неровный. Полоски хрупкие.

Внутри ячеек, заполненных землистым веществом псевдоморфозы, в свою очередь обособляются мелкие стяжения неправильной формы или овалы того же состава (0,1—0,3 мм в диаметре), что и каркас. Кроме того, в псевдоморфозах наблюдается небольшое количество очень мелких, разрозненных, почти нацело окисленных зерен пирротина, до 2 мм в поперечнике. Иногда видны пленки окислов железа, а также тонкие секущие прожилки неизмененного эгирина. Следы выветривания обнаруживает и нефелин. Полевой шпат остается неизменным, что характерно для процессов выветривания нефелиновых сиенитов Хибинского массива (Дорфман, 1960).

В иммерсионных препаратах землистая разновидность лейкоксена, как и «каркасная», на поляризованный свет не реагирует. Лишь в первой наблюдаются слабо поляризующие участки, видимо, за счет механической примеси. Каркасная разновидность просвечивает в тонких сколах зеленовато-желтым цветом. Показатель преломления у землистой разновидности больше 1,78, у каркасной $Ng' = 1,643$, $Np' = 1,633$.

Отбор материала на спектральный, химический и рентгеновский анализы представлял значительные трудности, так как все отмеченные выше разновидности тесно сростаются друг с другом. Поэтому результаты спектрального анализа (табл. 1) характеризуют не мономинеральный состав каждой из выделенных разновидностей, а преобладающую часть смеси — землистую или каркасную.

Состав свежего лампрофиллита по результатам спектрального анализа мало отличается от состава продуктов его изменения. В землистой разновидности несколько увеличивается содержание Ta, Nb, Fe, в то время как в «каркасной», по сравнению с землистой, резко возрастает количество Ba.

Таблица 1

Таблица 2

Результаты спектрального анализа лампрофиллита и продуктов его выветривания

Элементы	Лампрофиллит	Землистый анатаз	Ячеистый каркас (барит с анатазом)
Be	—	2	—
Ta	—	2	—
Mn	3	3	1
Mg	5	6	3
Si	9	10	5
Nb	—	4	—
Fe	6	10	4
Al	1	1	5
V	—	3	2
Ti	9	10	8
Cu	1	4	1
Ca	3	4	3
Sr	6	5	6
Ba	<1	2	10
Na	5	5	6
Y	7	6	—
Ce	—	—	1

Неполный химический анализ продуктов выветривания лампрофиллита

Оксиды	Вес. %	Атомные количества
SiO ₂	15,81	2635
TiO ₂	46,72	5846
ZrO ₂	—	—
Al ₂ O ₃	0,82	160
Fe ₂ O ₃	15,21	1901
MgO	1,54	382
MnO	0,08	12
CaO	0,03	5
SrO	0,01	1
BaO	1,92	125
Nb ₂ O ₅	0,56	42
Ta ₂ O ₅	0,05	2
SO ₃	1,17	140
H ₂ O ^{-110°}	5,19	—
H ₂ O до 500°	4,37	5672
H ₂ O до 900°	0,65	—
Сумма	94,13	

Результаты химического анализа (табл. 2) отражают суммарный состав продуктов выветривания лампрофиллита. На химический анализ была выделена небольшая навеска в 0,5 г¹. Малое количество материала не позволило определить в ней предполагаемые элементы, в частности — щелочи, Cl и др. О том, что Na (возможно, и K), Al, Mg входят в состав пробы, говорят результаты спектрального и химического исследования. Вероятно, эти элементы являются составной частью механической смеси — силикатов типа полевого шпата, нефелина или цеолита.

Расчет анализа приводит к следующим результатам²: анатаза — 52,5% (в нем Ti изоморфно замещается Nb и Ta), барита со следами Sr — 2,4%,

¹ Проба с трудом разлагается в крепкой серной кислоте.

² Содержание каждого минерала в псевдоморфозах рассчитывалось без учета воды, входящей в состав гидротермита и кремневой кислоты в неопределенных количествах. Вероятно, часть воды связана также с силикатами и, возможно, с анатазом.

гидрогётита — 16,7%, кремневой кислоты — 18%. О том, что вода в минералах связана в основном с гидрогётитом и аморфной кремневой кислотой, говорят результаты последовательного нагрева навески до 110, 500 и 900° (табл. 2).

Термическим анализом, кроме ряда остановок до 500°, отвечающих выделению воды, установлен экзотермический эффект при 915°, связанный, по-видимому, с переходом анатаза в рутил (Щепочкина, 1958). Небольшая, но четкая эндотермическая остановка с максимумом при 1180° характерна для баритового эффекта. Последующая эндотермическая реакция при 1200—1215° отвечает, видимо, эвтектике и частичному плавлению пробы (Цветков, Вальяшихина, 1955).

Для подтверждения полученных выводов и более точной диагностики минералогического состава продуктов выветривания лампрофиллита был получен ряд порошкограмм. Землистая разновидность оказалась идентичной анатазу (табл. 3).

Таблица 3

Порошкограмма анатаза (Си-антикатод;
2R = 57,2 мм; d = 0,3 мм)

hkl*	I	$\frac{d_{\alpha}}{n}$	hkl	I	$\frac{d_{\alpha}}{n}$
—	4	4,617	203	5	1,676
101	10	3,505	—	3	1,493
—	3	2,832	116	1	1,372
—	1	2,583	—	2	1,348
103	5	2,425	300	4	1,253
200	7	1,913	224	3	1,175
210; 105	8	1,715	—	—	—

* Индексы приводятся по В. И. Михееву (1957) при сравнении с порошкограммой анатаза.

Диффузный характер линий свидетельствует либо о слабой кристалличности минерала, либо о микрокристалличности агрегатов. Порошкограмма «каркасной» разновидности оказалась сходной с порошкограммой барита (табл. 4). Эти качественные показатели в общем не давали ясного представления о характере выделения вторичных минералов, об особенностях морфологии кристаллов, если таковые образовывались, и, наконец, о взаимоотношениях между анатазом и баритом. Однозначный ответ на все эти вопросы был получен с помощью электронной микроскопии, выполненной методом реплик в лаборатории ИГЕМ АН СССР А. И. Горшковым.

Землистый анатаз, составляющий резко преобладающую часть псевдоморфоз, даже при увеличении в 24 000 раз не обнаружил заметных следов кристалличности. Для всех разновидностей оказалась типичной однородная шагреневая поверхность, отдельные утолщения которой не превышают сотых долей микрона. По формам выделения различаются: а) округлые почковидные стяжения (рис. 1); б) сплошные «зернистые» массы с кристаллами барита (см. рис. 3); в) участки, состоящие из параллельных друг другу полос; эта последняя разновидность, видимо, отражает направление реликтовой спайности первичного минерала, обладавшего весьма совершенной спайностью в одном направлении.

Участки, слагающие каркас псевдоморфоз, местами имеют существенно баритовый состав. Барит нередко образует правильные хорошо

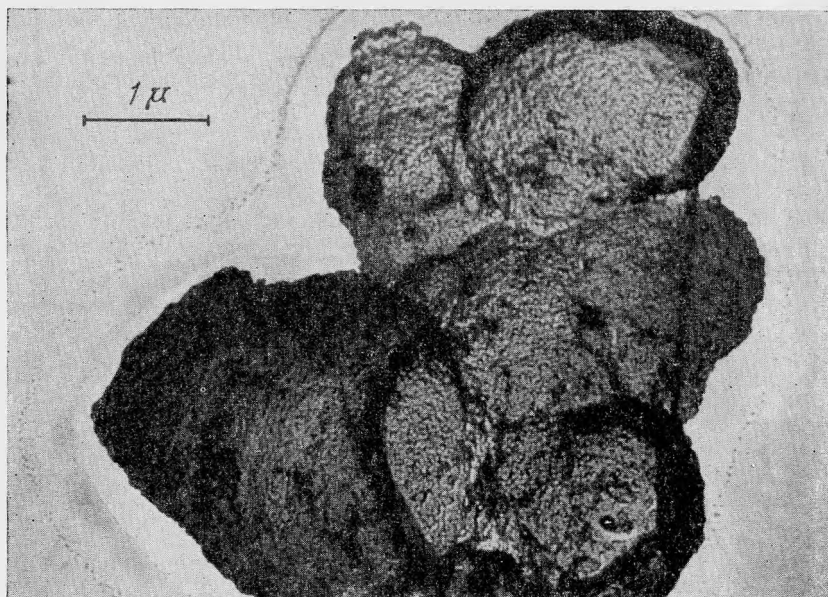


Рис. 1. Почковидные образования анатаза. Снимок под электронным микроскопом

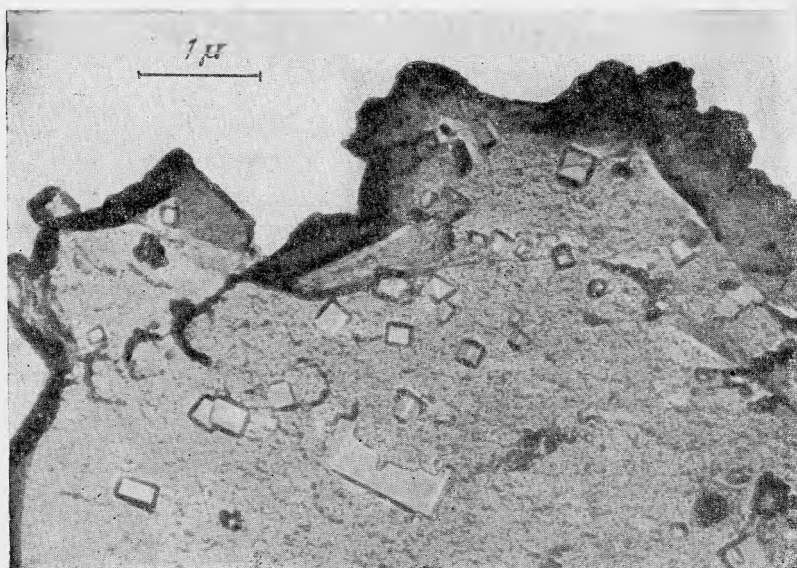


Рис. 2. Кристаллы барита в анатазе. Снимок под электронным микроскопом

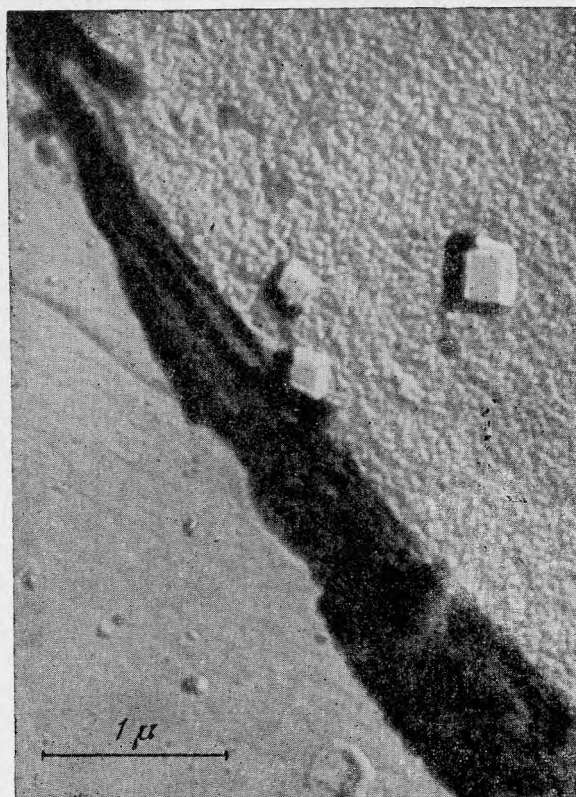


Рис. 3. Скелетные формы роста барита в анатазе. Снимок под электронным микроскопом

ограниченные кристаллы, среди которых различаются три разновидности¹ -- таблитчатая, псевдокубическая и скелетная. Таблитчатая (рис. 2; рис. 4, а) разновидность характеризуется сильным развитием грани пинакоида c (001) и сравнительно слабым развитием ромбической призмы o (011)

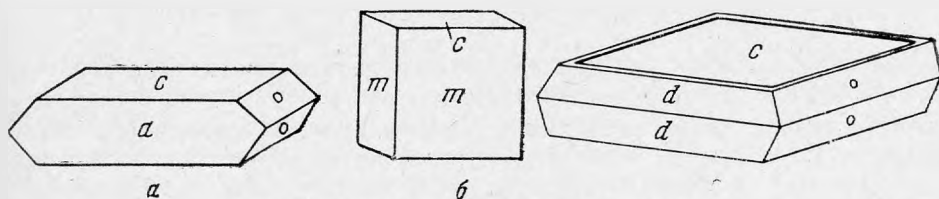


Рис. 4. Разновидности кристаллов барита:
а — таблитчатая; б — псевдокубическая; в — скелетная

и пинакоида a (100). Максимальный размер отдельных кристаллов достигает 1 μ . Кристаллы этого типа, нередко срастаясь параллельно, образуют почти сплошные участки барита. У псевдокубической разновидности (рис. 2; рис. 4, б) грани c (011) и m (110) развиты более или менее в одинаковой степени. Размер кристаллов не превышает 0,2 μ . Очень интересны

¹ Форма кристаллов, наблюдаемая в электронном микроскопе, определялась по атласу Гольдшмидта. По стереографическим снимкам методом сравнения устанавливались также и индексы отдельных граней.

и характерны скелетные формы роста (рис. 3). На снимках видны грани с (001), *o* (011) и *d* (102) (рис. 4, *a, б*). По бордюру (001) выделяется узкая полоска, за которой следует впадина (рис. 4, *в*). Кристаллы этой разновидности встречаются сравнительно редко и, как кристаллы второй разновидности, приурочены к анатазу, выполняющему ячейки каркаса или участки близ перегородок каркаса.

Выветривание лампрофиллита в обычном случае, как отмечено было выше, приводит к образованию анатаза и лимонита. В присутствии пирротина процесс развивается по-иному.

[Как известно, выветривание минерала начинается с того, что первыми выносятся самые крупные катионы. Когда структура минерала уже в какой-то степени нарушена, начинают выноситься и другие катионы, если они не входят в состав новообразований. В хибинском лампрофиллите постоянно присутствуют Ва от 1,09 до 6,75%, иногда до 10,51% (Дудкин, 1959), и Sr от 7,99 до 14,49% (Бонштедт, 1937). Стронций изоморфно замещается Ва, Na ← К; Ti ← Nb, Та, Fe, Mn. Самыми крупными катионами являются Ва — 1,43 Å, Sr — 1,27 Å, Na — 0,98 Å.

Таблица 4

Порошкограмма барита (Cu-аникатод;
2R = 57,3 мм; d = 0,3 мм)

<i>hkl</i> *	<i>I</i>	$\frac{d_x}{n}$	<i>hkl</i>	<i>I</i>	$\frac{d_x}{n}$
—	5ш	3,415	—	4	1,513
021	4	3,325	006	2	1,460
112	5	3,047	035	4	1,412
121	3	2,810	400	2	1,350
200	3	2,695	421; 235	6ш	1,252
122	1	2,440	226	1	1,210
212	4	2,205	—	1	1,187
131; 221	10	2,103	306	1	1,145
104	2	2,042	—	1	1,130
033	3 } ш	1,860	263	5дв	1,092
	3 } ш	1,830	—	2	1,027
232	3	1,650	—	—	—

* Индексы приводятся по В. П. Михееву (1957) при сравнении с порошкограммой барита.

Начальная стадия выветривания лампрофиллита характеризуется высвобождением бария и одновременным окислением пирротина с образованием серной кислоты. Барий вступает в реакцию с ионом SO_4^{2-} и выпадает в виде барита, минерала определенного структурного мотива. В дальнейшем в реакции может принимать участие и Sr, но он вынужден подчиняться существующей уже структуре барита и изоморфно замещать в ней барий.

Выпадение $BaSO_4$ на первой стадии процесса объясняется также более низкой растворимостью в воде $BaSO_4$, чем $SrSO_4$ (табл. 5).

Кроме того, свободная энергия при кристаллизации $BaSO_4$ несколько выше, чем свободная энергия при образовании $SrSO_4$: $\Delta F_{BaSO_4}^\circ = 323$ ккал, $\Delta F_{SrSO_4}^\circ = 318$ ккал.

Из сказанного видно, что несмотря на количественное преобладание Sr над Ва, по лампрофиллиту образуется барит, но не целестин. О том, что в образовании барита принимает некоторое участие и Sr, говорят результаты спектрального и химического анализов. Количество барита, обра-

Таблица 5

Растворимость * $BaSO_4$ и $SrSO_4$ (в г/л)

Соединения	Температура, °С			
	18	25	50	100
$BaSO_4$	0,00222	0,00223	0,00336	0,0039
$SrSO_4$	—	0,01130	—	0,0114

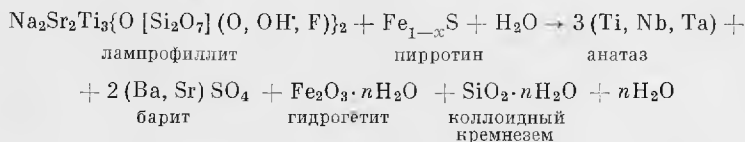
* Справочник по растворимости. Изд-во АН СССР, т. I, 1961.

зующееся в процессе выветривания лампрофиллита, лимитируется только содержанием окисляющегося пирротина. Именно поэтому в проанализированной пробе сравнительно мало Ba и почти нет Sr, хотя суммарное содержание этих элементов в первичном лампрофиллите не менее 14%.

Кристаллы барита и целестина имеют совершенно одинаковый облик, и по внешним признакам различить их невозможно. При диагностике этих кристаллов решающей оказалась порошкограмма, которая для каждого из этих двух минералов имеет вполне определенную характеристику.

Таким образом, в Хибинах установлен новый для этого массива минерал — барит.

Схема реакции выветривания лампрофиллита, учитывая изоморфные в нем замещения, будет следующей:



Все отмеченные в реакции минералы наблюдаются в образцах. Неясным остается только форма нахождения кремнезема. Результаты спектрального и химического анализов указывают на присутствие кремнезема в псевдоморфозах, однако методами рентгеновского и оптических исследований, а также с помощью электронного микроскопа он не устанавливается. Вероятно, $SiO_2 \cdot nH_2O$ выпадает в виде рентгенаморфного тонкодисперсного коллоида. Не исключена возможность, что часть кремнезема, как и избыточное количество Sr, не вошедшее в состав $BaSO_4$, и некоторые другие элементы уносятся за пределы псевдоморфоз и рассеиваются.

ЛИТЕРАТУРА

- Бонштедт Э. М., Борнеман-Старынкевич И. Д. Лампрофиллит. Сб. «Минералы Хибинских и Ловозерских тундр». Изд-во АН СССР, 1937.
- Дудкин О. Б. О бариевом лампрофиллите. — Записки Всес. минер. об-ва, ч. 88. вып. 6, 1959.
- Дорфман М. Д. Линейная (трещинная) кора выветривания в нефелиновых сенинтах Хибинских тундр. Сб.: «Кора выветривания», вып. 3, 1960.
- Михеев В. П. Рентгенометрический определитель минералов. Госгеолтехиздат, 1957.
- Семенов Е. И. Окислы и гидроокислы титана и ниобия в Ловозерском щелочном массиве. — Труды ИМГРЭ АН СССР, вып. 1, 1957.
- Цветков А. И., Вальящихина Е. П. Материалы по термическому исследованию минералов, II. — Труды Ин-та геол. наук АН СССР, вып. 157, 1955.
- Щепочкин Н. И. Физико-химические исследования титанатов бария и железа. — Труды ИГЕМ АН СССР, вып. 11, 1958.

М. Д. Дорфман, К. К. Абрашев

О ГИПЕРГЕННОМ ФОСФАТЕ НАТРИЯ В ХИБИНСКОМ МАССИВЕ НЕФЕЛИНОВЫХ СИЕНИТОВ

При просмотре керна скв. 45, пройденной на Расвумчорре в рисчорритах, было замечено, что один из участков породы (в интервале 80—90 м глубины) распался на мелкие обломки и на поверхности обломков и по трещинкам выступил белый порошковатый минерал. По сведениям Т. И. Столяровой, документировавшей скважину, породы этого отрезка были очень прочными и керн извлекался на поверхность большими кусками до 3—5 м длины, без нарушения целостности. Процесс дезинтеграции рисчоррита проходил в кернохранилище постепенно в течение одного-полутора лет.

Предварительное исследование порошковатого минерала позволила установить, что он легко растворяется в воде; в нем много Na и P, но не содержится CO_2 . Это последнее обстоятельство вызвало особый интерес, так как землистые образования подобного вида, обнаруженные нами ранее на отдельных участках пегматита штольни «Материальная», оказались содой (Дорфман, 1961). Трудности получения значительных количеств чистого вещества (в дальнейшем минерал для удобства описания будем называть фосфатом натрия) не позволили повторить химический анализ, получить термическую кривую нагревания, провести прямое определение воды.

Для получения более полной характеристики минерала требовались зерна более крупного размера. Для этого землистая масса фосфата натрия растворялась в воде и из нее выращивались кристаллы, подходящие для изучения. Идентичность полученных порошкограмм минерала в естественном состоянии и раскристаллизованного из раствора позволила уточнить показатели преломления, подтвердить сингонию минерала, установленную оптическим путем, определить формы кристаллов и параметры элементарной ячейки.

ПОЛУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ

Порошок фосфата натрия после растворения в холодной дистиллированной воде отфильтровывался для удаления механической примеси. Далее раствор выпаривался на водяной бане при температуре 40—50° до объема в 5—6 см³ и переносился на часовое стекло. При 16—18° и медленном испарении образовывались кристаллы.

В случае незначительного содержания фосфата натрия в растворе (2—5 мг на 5—6 см³ воды) вслед за пленкой тонкокристаллического осадка выпадали мелкие скелетные и дендритные кристаллы. Вначале выкристаллизовывались единичные плоские кристаллы, имеющие в сечении ром-

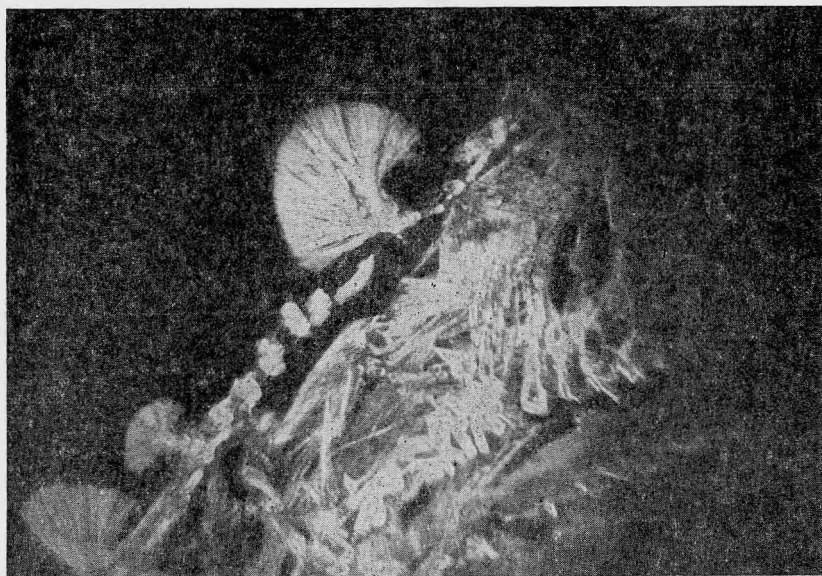


Рис. 1. Дендритные формы роста кристаллов фосфата натрия. Увел. 20

боэдрический облик, а затем вытянутые пустотелые с очень тонкими стенками. При увеличении концентрации раствора (20 мг на 5—6 см³ воды) образовывались кристаллы более крупного размера — до 0,1—2 мм. На первой стадии выпадали одиночные веерообразные скопления кристал-

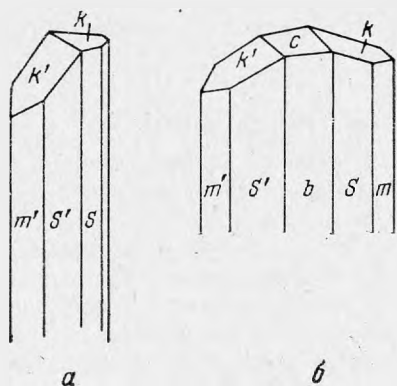


Рис. 2. Кристаллы фосфата натрия удлинено-призматического (а) и коротко-призматического (б) облика

лов и мелкие разрозненные кристаллы изометричных очертаний, а затем — основная масса удлинено-призматических кристаллов, дающих дендритные сростки (рис. 1).

Измерение двух типов призматических кристаллов проведено на гониометре Гольдшмита. В результате установлено, что минерал — ромбической сингонии, ромбопирамидального вида симметрии. Отношение $a : b : c = 0,391 : 1 : 0,453$.

Формы:	Φ	ρ
<i>c</i> (001)	0°00'	0°00'
<i>b</i> (010)	0°00'	90°00'
<i>m</i> (120)	52°00'	90°00'
<i>s</i> (110)	60°30'	90°00'
<i>k</i> (021)	0°00'	29°30'

Главными формами кристаллов коротко-призматического облика являются грани ромбической призмы *m*, *s*, *k* и грани пинакоидов *b* и *c* (рис. 2). Грани часто развиты неодинаково и поэтому облик кристаллов меняется от изометричного до пластинчатого. Главными формами кристаллов удлинено призматического облика являются сильно развитые грани призмы *m* и *s*, в направлении которых обычны вецинали. При очень сильном развитии одной из граней *k* создается впечатление, что головка кристалла как бы косо срезана. Скелетные формы кристаллов образуются лишь в конечную стадию выпаривания раствора.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Минерал мягкий, очень хрупкий и легко рассыпается в порошок. Излом неровный, землистый, а в плотных комочках полураковистый, Цвет снежно-белый. В выращенных кристаллах — водянисто-прозрачный; через несколько дней белеет.

В иммерсионных препаратах тонкоигольчатый. Погасание прямое, удлинение отрицательное. Показатель преломления в естественных препаратах: $N_g' = 1,462 \pm 0,003$, $N_p' = 1,455 \pm 0,003$; в выкристаллизованных: $N_g = 1,460 \pm 0,003$, $N_p = 1,452 \pm 0,003$; $N_g - N_p = 0,007 - 0,008$. Двусосный, положительный.

Параметры, полученные на выращенных кристаллах методом качания, следующие: $a = 7,15$; $b = 18,25$; $c = 8,31 \pm 0,03$ Å. Отношение $a : b : c = 0,392 : 1 : 0,455$ близко к кристаллографическим. Дифракционный класс $D_{2h} = mmm$.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

На химический анализ выделена проба весом в 100 мг. Для удаления посторонних примесей минерал был растворен в дистиллированной воде, после чего проанализирован. Na и K определялись методом пламенной фотометрии, P отделялся от Ca и R_2O_3 при помощи колонки со смолой КУ-2; Cl определялся объемным микрометодом, а F — колориметрическим с помощью циркон-ализаринового лака. Содержание воды отвечает, по-видимому, потере при прокаливании и является повышенным, так как определение производилось из навески в 20 мг. Спектральным путем, кроме того, установлены очень слабые линии Sn, Mg, Yb, La и следы Be, Ti, Ce.

Расчет химического анализа (табл. 1) показал, что проба неоднородная и является, по-видимому, смесью минералов разного состава. Преобладающей составной частью является фосфат натрия типа $Na_2HPO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ (98—98,5%); два других — $AlF_3 \cdot H_2O$ и $2CaO \cdot Al_2O_3$ — имеют резко подчиненное значение (1,5—2%). Избыток натрия, оставшийся неучтенным при расчете, является, вероятно, результатом ошибки анализа, что вполне допустимо, если иметь в виду ничтожную навеску в несколько миллиграммов при очень больших содержаниях натрия.

Существование гипергенного фосфата натрия подтверждается не только химическим анализом и оптическими константами, но и сходством

Таблица 1

Химический анализ фосфата натрия

Компоненты	Вес. %	Молекулярные количества	Атомные количества
Al ₂ O ₃	5,50	539	1078
CaO	9,50	1694	1694
Na ₂ O	39,86	6429	12858
K ₂ O	0,31	33	66
H ₂ O (П. п. п.)	9,90	5500	11000
F	0,90	474	
Cl	0,26	73	
P ₂ O ₅	35,50	2500	5000
Сумма	101,73		
— O = F ₂	0,38	—	—
— O = Cl ₂	0,05		
Сумма	101,30	—	—

порошкограмм: некоторые из интенсивных линий совпадают с характерными линиями фосфатов, в частности Na₂HPO₄ (3,41; 2,79; 2,64; 2,53; 2,30; 2,10; 1,988), что указывает на их структурное сходство (табл. 2).

Таблица 2

Порошкограмма природного фосфата натрия
(Cu-излучение; D = 57,3 мм; d = 0,3 мм)

I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
8	5,52	2	2,10	1,5	1,423	0,5	1,124
8	4,78	2	1,98	1	1,377	>1	1,096
2	4,06	2	1,93	>0,5	1,358	>1	1,074
1,5	3,74	>1	1,83	>0,5	1,294	>0,5	0,976
10	3,39	>1	1,76	>0,5	1,250	>0,5	0,959
10	2,97	>1	1,66	>0,5	1,234	>0,5	0,936
2,5	2,80	>1	1,61	>0,5	1,215	>1	0,872
2	2,64	0,5	1,56	>0,5	1,192	>0,5	0,798
3	2,51	0,5	1,533	>0,5	1,177	>0,5	0,791
2	2,30	1	1,478	>1	1,153	>0,5	0,779
1,5	2,22			>0,5	1,135		

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ФОСФАТА НАТРИЯ

Образование воднорастворимого фосфата натрия на поверхности обломков зерна могло произойти только за счет первичных фосфорсодержащих минералов, легко выветривающихся на поверхности при слабом, но обязательном увлажнении породы. При визуальном просмотре зерна было установлено, что в рихсчоррите, пойкилитическом полевошпат-нефелиновом сиените, на отдельных участках породы, кроме пироксена, эвдиалита и астрофиллита, наблюдаются в качестве аксессуарных единич-

ные зерна ломоносовита (до 1 см в поперечнике), мелкие (до 0,2—0,4 см) скопления вадеита и чешуйки дельхайелита, известные ранее в Хибинах только как минералы пегматитовых тел (Тихоненков, 1960; Дорфман, 1962). В межзерновых пространствах отмечаются скопления пектолита в поперечнике до 0,2 см. При просмотре шлифов выяснилось, что мелких разрозненных зерен ломоносовита особенно много на участках образования фосфата натрия. Здесь довольно часто встречаются идиоморфные зерна апатита, главным образом в полевоом шпате. С пектолитом всегда ассоциирует изотропный минерал с очень низким показателем преломления [флюорит (?), виллиомит (?); или воднорастворимый фосфат натрия (?); Дорфман, 1962], который из-за очень мелких размеров зерна диагностировать трудно. Этот минерал, выделяясь на границе пектолита и полевого шпата или нефелина, энергично их разъедает. В том случае, когда пектолит контактирует со сфеном, со стороны последнего образуется реакционный волокнистый рамзаит.

Из приведенного списка минералов, входящих в состав породы, только два содержат фосфор — ломоносовит и апатит. Не исключено, что фосфор присутствует также и в отмеченном выше изотропном минерале. Экспериментально установлено, что из ломоносовита водой легко вымывается Na_3PO_4 (Борнеман-Старынкевич, 1946). Апатит растворяется только в кислой среде, но в щелочной устойчив. Нефелин, один из главных породообразующих минералов, легко гидролизуется в воде; при этом в раствор переходят не только Na и K, повышающие pH среды, но и другие его элементы — Ca, Al, Si (Дорфман, 1962).

Таким образом, основным источником фосфора является, по-видимому, ломоносовит. Процесс перехода фосфорной соли в раствор и затем его выпадения был длительным и неоднократно прерываемым. Этому способствовали условия хранения керна и специфические особенности климата Хибин, где обычна смена ливневых дождей, снега, туманов и солнечных дней.

Выпадение природного фосфата натрия из растворов происходило в щелочной среде. «Высаливание» фосфата натрия по микротрещинкам сопровождалось увеличением объема новообразования, что в конечном итоге со временем привело к нарушению целостности породы.

Образование воднорастворимых минералов в условиях гипергенеза имеет, видимо, более широкое развитие, чем представляется это нам сейчас. Изучение такого рода минералов, несомненно, имеет не только минералогическое, но и геохимическое значение, так как о судьбе многих элементов, переходящих в раствор при выветривании первичных минералов, в частности — фосфора, мы имеем в общем довольно слабое представление. Можно полагать, что в условиях Хибин образуются не только фосфат натрия и соды, но и ряд других.

В заключение выражаем благодарность химикам Т. А. Буровой, Н. И. Забавниковой, Р. Л. Тимофеевой, Л. М. Крутецкой и В. В. Данилиной за помощь в работе.

ЛИТЕРАТУРА

- Борнеман-Старынкевич И. Д. О химической природе мурманита. Сб.: «Вопросы минералогии, геохимии и петрографии», посвященный академику А. Е. Ферману. Изд-во АН СССР, 1946.
- Дорфман М. Д. Минералогия пегматитов и зон выветривания в ийолит-уртитях горы Юкспор Хибинского массива. Изд-во АН СССР, 1962.
- Тихоненков И. П., Кухарчик М. В., Петенко Ю. А. О вадеите из Хибинского массива и условия его образования. — Докл. АН СССР, 134, № 4, 1960.

А. Ф. Ефимов, Т. Б. Горбачева

О КАЛИЕВЫХ ПОЛЕВЫХ ШПАТАХ ЩЕЛОЧНЫХ ПЕГМАТИТОВ
ИНАГЛИНСКОГО МАССИВА

Щелочные пегматиты Инаглинского концентрически-зонального щелочного ультраосновного массива образуют дайкообразные тела до 20 м мощностью (чаще не превышающие 3—5 м). Пегматиты в основном секут дунитовое ядро массива и делятся на два типа: эккерманит-полевошпатовые и эгирин-эккерманит-полевошпатовые.

Жилы первого типа состоят из калиевого полевого шпата и эккерманита, жилы второго типа — из калиевого полевого шпата, эккерманита и эгирина. Кроме того, в жилах этого типа наблюдаются мелкие (до $0,5 \times 0,3 \times 0,3$ м) гнездовидные выделения альбита и натролита, к которым приурочена редкометалльная минерализация. Таким образом, калиевые полевые шпаты являются основными породообразующими минералами в жилах обоих типов и слагают до 95% жильной массы в пегматитах первого типа и 80—85% — в пегматитах второго типа.

Полевые шпаты жил первого типа представлены в основном мелкозернистой массой, величина кристаллических зерен которой не превышает 1—2 мм. Лишь изредка встречаются более крупнокристаллические участки с величиной кристаллических зерен до 1—1,5 см. Полевые шпаты жил этого типа — светлые, желтовато-серые, непрозрачные, с тусклым стекляннм блеском. Удельный вес этих полевых шпатов равен 2,49.

Полевые шпаты жил второго типа представлены агрегатом гигантокристаллов — до 20 см длиной. Основная масса полевых шпатов этих жил непрозрачна, имеет серовато-белую, реже — зеленовато-серую окраску и стекляннм блеск. Часто встречаются прозрачные участки кристаллов, имеющие темно-серую или светло-розовую окраску и голубую приризацию «лунного камня».

При более детальном макроскопическом изучении полевых шпатов жил этого типа намечается закономерность в распределении прозрачных и непрозрачных полевых шпатов. Прозрачные полевые шпаты обычно слагают участки в центральных частях крупных кристаллов, расположенных в периферических частях жил. В сложно дифференцированных жилах с довольно крупными гнездами альбита и натролита и редкометалльной минерализацией прозрачные полевые шпаты наблюдаются лишь в виде небольших ($4 \times 2 \times 1$ см) участков с неровными округлыми очертаниями в центральных частях крупных кристаллов. В слабо дифференцированных жилах прозрачные полевые шпаты имеют более широкое распространение, часто нацело слагая гнезда величиной до $1 \times 0,5 \times 0,3$ м, состоящие из нескольких гигантокристаллов.

Прозрачные участки, постепенно мутнея, переходят в серовато-белый полевой шпат, который наблюдается в периферических частях прозрач-

ных кристаллов или образует целиком непрозрачные серовато-белые кристаллы. Такой полевой шпат серовато-белого цвета, иногда с зеленоватым или желтоватым оттенком, благодаря множеству микровключений иглолочек эгирина, слагает основной объем пегматитовых тел. Непосредственно на контакте с альбитовыми и натролитовыми гнездами полевой шпат обычно имеет белую окраску. Даже в тех местах жильных тел, где альбитовые гнезда расположены вблизи от прозрачного калиевого полевого шпата, между ними всегда наблюдается промежуточная зона белого калиевого полевого шпата. К зоне перехода от прозрачного полевого шпата к белому полевому шпату приурочено выделение батисита (титано-силиката бария) первой генерации.

Удельный вес прозрачного и белого шпатов соответственно равен 2,59 и 2,50.

Наличие в жилах второго типа прозрачных и белых разновидностей калиевого полевого шпата и постепенных переходов между ними, так же как и постоянное присутствие зоны белого полевого шпата между участками, сложенными прозрачными шпатами и гнездами альбита или натролита и приуроченность выделений батисита к этой зоне, — все это заставило обратить основное внимание на изучение калиевых полевых шпатов жил этого типа. Кроме того, гигантокристалличность шпатов в жилах второго типа и наличие довольно отчетливой спайности позволило применить для определения их оптической ориентировки коноскопический метод (Марфунин, 1961). Дальнейшее описание относится к полевым шпатам только этого типа.

Было проведено оптическое и химическое изучение отдельно серого прозрачного, непрозрачного белого, серовато-белого и промежуточных полевых шпатов с отдельными мелкими прозрачными участками. Прозрачные шпаты в своих центральных частях монокристалличны, даже при больших увеличениях, хотя и обладают мозаичным угасанием. Однако при приближении к границе с белым полевым шпатам в зонах помутнения они замещаются мелкодвойникованным агрегатом полевого шпата (рис. 1).

Серовато-белый полевой шпат представляет собой агрегат крупнодвойникованного калиевого полевого шпата, соединяющийся с монокристаллическим шпатам через зону мелкодвойникованного шпата, с постепенным увеличением размеров двойниковых неделимых.

Очень характерен тип двойникования этих полевых шпатов. В разрезах по 001 неделимые имеют вид довольно неправильных пятен, имеющих ступенчатые ограничения (рис. 2, а). В разрезах \perp 001 и 010 неделимые имеют вид более или менее вытянутых веретен (рис. 2, б). Подобный тип двойникования характерен для многих калиевых полевых шпатов щелочных пегматитов агпаитового ряда (Хибины, Ловозеро — СССР, Южная Норвегия; Солодовникова, 1959; Власов и др., 1959; Brögger, 1890). Для такого вида двойникования калиевых полевых шпатов Хибинского и Ловозерского массивов был введен термин «микроклин-изопертит». Однако это название нельзя считать удачным, так как под термином пертит мы обычно понимаем присутствие двух фаз, тогда как этот крупнодвойниковый шпат может состоять лишь из одной калиевой фазы. Мелкодвойникованный полевой шпат, как правило, содержит довольно много численные пертитовые вросстки альбита, располагающиеся параллельно двойниковым плоскостям калиевого полевого шпата и часто лишь в одной системе неделимых, которые, вероятно, представляют собой пертиты распада. Крупнодвойникованный полевой шпат обычно содержит меньшее количество пертитовых вростков альбита или же не содержит их вовсе.



Рис. 1. Замещение монокристаллического калиевого полевого шпата микродвойникованным. (Видно постепенное увеличение размеров двойниковых неделимых). Увел. 30

Чистый белый полевой шпат, приуроченный к контактам с гнездами альбита и натролита и иногда образующий мелкие идиоморфные кристаллы в этих гнездах, сдвойникован наиболее крупно и не содержит альбитовых вростков.

Результаты определения оптической ориентировки, приведенные в таблице, показали, что прозрачные монокристаллические полевые шпаты имеют незначительное отклонение от моноклининой ориентировки. Угол оптических осей ($-$) $2V$ прозрачных шпатов, напротив, колеблется в широких пределах — от 68 для центральных частей прозрачных кристаллов до 82 для мелких прозрачных реликтов, среди сдвойникованного полевого шпата.

Таким образом, прозрачные полевые шпаты, имея оптическую ориентировку, близкую к моноклининой, при сильно варьирующем угле $2V$, достигающем иногда величины, характерной для микроклинов, могут быть названы промежуточными ортоклазами. Для мелкосдвойникованного полевого шпата обычно не удавалось определить оптическую ориентировку, так как он не дает суммарной коноскопической картины, а величина неделимых слишком мала для определения ориентировки ортоскопическим методом. В тех случаях, когда такие блок-кристаллы давали суммарную коноскопическую картину, они имели ориентировку, близкую к моноклининой и ($-$) $2V = 85^\circ$. Крупносдвойникованный шпат харак-

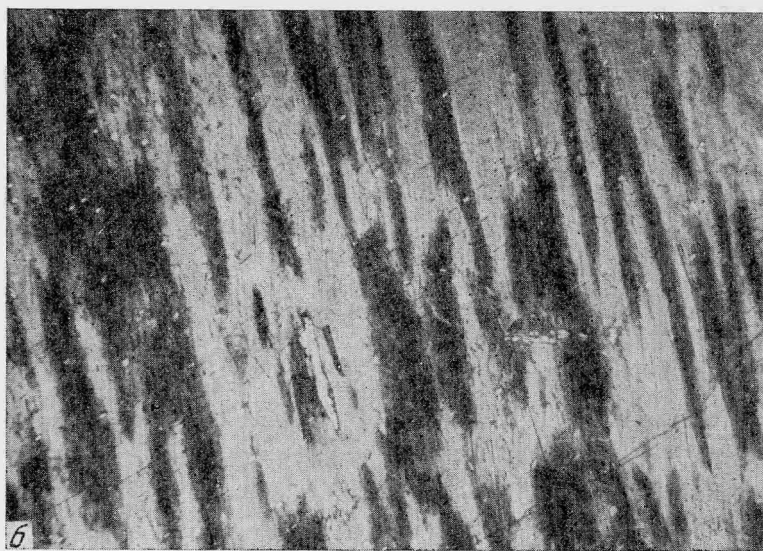


Рис. 2. Характер двойникования микроклинов. Николы скрещены, увел. 30

a — разрез $\parallel (001)$; *b* — разрез $\perp (001)$ и (010)

теризуется углом $\perp 010 : Ng = 19^\circ$ и $(-)$ $2V = 88-89^\circ$ и, следовательно, является тищичным микроклином.

В таблице приводятся результаты определения щелочей методом фотометрирования пламени (аналитики Т. Г. Уварова и Г. Попова) и химического определения окисей бария, стронция и кальция (аналитик З. Т. Катаева). Эти определения показали, что прозрачные полевые шпаты содержат значительное количество натрия и бария. Их состав можно выразить в виде $An_{0,0}Or_{68,3}Ab_{27,4}Cs_{4,3}$.

Химический состав и оптические свойства калиевых полевых шпатов целочных пегматитов Инаглинского массива

Номер образца	Тип жил	Краткая макроскопическая характеристика	Содержания щелочных и щелочноземельных элементов							Краткая микроскопическая характеристика	(-) 2 V	A		B		L (010) : Ng	Погасание по (010)	Удельный вес
			K	Na	Rb	Cs	CaO	SrO	BaO			+λ	+φ	+λ	-φ			
41	Эккерманит-Полевошпатовый	Среднезернистый, светлый, желтовато-серый, мутный	11,31	1,39	0,011	0,0016	0,097	0,038	0,32	Монокристаллический, иногда сдвойникованный по карлсбадскому закону	56°	—	—	—	—	2?	—	—
5011	То же	Крупнозернистый, светло-серый, непрозрачный	—	—	0,004	Не опр.	—	—	0,31	Монокристаллический сильно пелитизированный	68	—	—	—	—	—	—	2,49
5002	Эгирин-эккерманит-полевошпатовый	Гигантозернистый, розовато-серый, прозрачный	9,45	2,42	0,013	0,0008	0,087	0,062	2,40	Монокристаллический, иногда на периферии замещается тонкосдвойникованным (рис. 1)	58,5	5	32	4	26	3	4,5	2,55
5012	То же	Гигантозернистый, серый, мутный с прозрачными участками	9,49	2,41	—	—	—	—	2,07	Мелкие реликты монокристаллического в массе, сдвойникового с переменными размерами неделимых	67—78	2	34	1,5	30	3,5	1,75	2,59
5013	»	Гигантозернистый, серовато-белый, непрозрачный	9,72	1,99	—	—	0,09	0,03	0,09	Сдвойникованный с отдельными реликтами монокристаллического, пертитовые вроски альбита	82—85	0	45	0	40	2	0	2,55
500 X	»	Гигантозернистый, белый, непрозрачный	13,41	0,53	0,01	Не опр.	0,09	0,02	0,09	Крупносдвойникованный без пертитовых вросков альбита (рис. 2, а, б)	88	—	—	—	—	19	—	2,50
5014	Пегматоидный сиенит	Крупнозернистый, светло-серый, непрозрачный	—	—	—	—	—	—	—	Мелкосдвойникованный с пертитовыми вросками альбита	69,4	7	35	8	35	1,5	7,5	

Крупносдвойникованный микроклин, не содержащий пертитовых вростков, содержит незначительное количество натрия и бария. Его состав может быть выражен, как $\text{An}_{0,0}\text{Or}_{94,0}\text{Ab}_{6,0}$.

Колебания в составе отражаются на удельном весе шпатов и на их показателях преломления. Так, если для прозрачных шпатов характерны удельный вес 2,55—2,59 и $\text{Ng} = 1,529$, то для белого крупносдвойникового микроклина, не содержащего пертитовых вростков, характерны удельный вес 2,50 и $\text{Ng} = 1,522$. Правда, в данном случае невозможна прямая интерпретация свойств шпатов по содержанию одного компонента, так как и барий, и натрий увеличивают эти константы.

Бреггер (Brögger, 1890) рассматривал моноклинные оптические монокристаллические шпаты щелочных пегматитов Южной Норвегии как криптосдвойникованный агрегат микроклина и альбита и установил постепенный переход от монокристаллического моноклинового криптосдвойникового полевого шпата к крупносдвойникованному, содержащему пертитовые вростки альбита, который он называл микроклин-микрпертитом.

По современным представлениям о природе калиево-натриевых полевых шпатов степень триклинности этих шпатов зависит от степени упорядоченности Al и Si в решетке шпата. Показателем упорядоченности калиевых полевых шпатов является увеличение величины $2V$, которая, как было показано работами А. С. Марфунина (1961), очень мало зависит от других факторов (содержание натриевого компонента и двойникования).

Степень триклинности всего криптосдвойникового блок-кристалла зависит, кроме упорядоченности, еще и от двойникования, в результате которого упорядоченный полевой шпат, состоящий, вероятно, из криптосдвойникованных триклиновых индивидов, может иметь суммарную псевдомоноклиновую ориентировку всего блок-кристалла.

Как мы видим, в случае наших пегматитов прозрачный полевой шпат, имеющий ориентировку, близкую к моноклиновой, представляет собой не сдвойникованный блок-кристалл микроклиновых индивидов, а, возможно, и криптосдвойникованный агрегат, но не микроклиновых индивидов, а промежуточных полевых шпатов, о чем говорит колебание $(-)\text{V}$ от 58° до 78° .

Таким образом, переход прозрачных оптически монокристаллических, близких к моноклинным, полевых шпатов в непрозрачные серовато-белые и белые триклинные микроклины происходит постепенно в результате упорядоченности этих шпатов, приводящей на определенной ступени к распаду оптически монокристаллического шпата на микросдвойникованный с альбитовой составляющей, представленной в виде пертитовых вростков (пертит распада).

Обобщая все сказанное выше, мы можем представить образование полевых шпатов жил второго типа следующим образом. При внедрении пегматитового расплава-раствора в дуниты прежде всего кристаллизовались неупорядоченные оптически монокристаллические моноклинные полевые шпаты, по своему составу в основном отвечающие составу внедрившегося расплава-раствора, исключая фемические компоненты.

В результате кристаллизации приконтактных частей жил внутри этих жил, благодаря защитной корке, а также значительному количеству щелочей и летучих, создались условия для медленной кристаллизации; в результате образовывались предельно упорядоченные микросдвойникованные полевые шпаты.

Растворы конечной стадии процесса, проникая по трещинам и интерстициям, воздействовали на уже выкристаллизовавшиеся массы полевых

шпатов (чему немало способствовала и внутрирудная тектоника), приводя к упорядочению периферические части кристаллов монокристаллических полевых шпатов. При этом натриевая составляющая все более и более обособлялась, сначала в виде пергитовых вростков, а затем образующая небольшие альбитовые гнезда. Барий, входящий в виде изоморфной примеси в калиевую составляющую неупорядоченных полевых шпатов, не входит в упорядоченный микроклин, что обуславливает выпадение Ва-Тi-силикатов в зоне замещения оптически монокристаллического полевого шпата сдвойникованным микроклином.

Что касается полевых шпатов жил первого типа, то они под микроскопом представляют собой зернистую массу из овальных оптически монокристаллических зерен, лишь иногда сдвойникованных по карлсбадскому закону. По результатам определения оптической ориентировки ортоскопическим методом можно говорить о чрезвычайно малом отклонении этой ориентировки от моноклиной $\perp (010)$: $Ng = 2-3^\circ$, $(-)2V = 56^\circ$ для мелкокристаллического полевого шпата и $(-)2V = 68^\circ$ — для крупнокристаллических участков.

Таким образом, полевые шпаты первого типа имеют почти моноклиновую оптическую ориентировку и угол $2V$, характерный для ортоклазов. Что касается химического состава полевых шпатов жил первого типа, можно говорить об обеднении этих монокристаллических шпатов натрием и барием по сравнению с монокристаллическими шпатами жил второго типа. Недонасыщенность натрием характерна и для другого породообразующего минерала этих жил — эккерманита (эккерманит жил второго типа содержит 6,8% натрия, эккерманит жил первого типа — лишь 4,6% натрия).

В заключение выражаем глубокую благодарность А. С. Марфунину за помощь, оказанную при выполнении данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

- В л а с о в К. А., К у з ь м е н к о М. В., Е с ь к о в а Е. М. Ловозерский щелочной массив. Изд-во АН СССР, 1959.
- М а р ф у н и н А. С. Зависимость оптической ориентировки кали-натриевых полевых шпатов от различных факторов. — Изв. АН, серия геол., № 2, 1961.
- С о л о д о в н и к о в а Л. Л. Полевые шпаты Кукисвумчоррского апатитового месторождения. В кн.: «К минералогии постмагматических процессов». Изд. ЛГУ, 1959.
- В r ö g g e r W. C. Die Mineralien der Syenitpegmatitgänge der süd-norwegischen Augit- und Nephelinsienite. — Zeitschr. für Kristall und Min., Bd. 16, 1890.

В. И. Кудряшова

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ ПИРОКСЕН
ИЗ ТРАПОВ РЕКИ НИЖНЕЙ ТУНГУСКИ

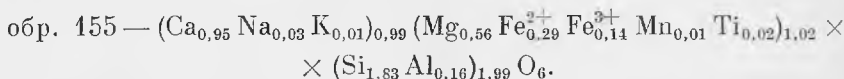
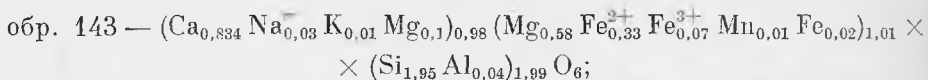
В гидротермальных жилах, связанных с дайками оливниновых долеритов в среднем течении р. Нижней Тунгуски, выше пос. Тура (Кудряшова, 1962) встречены крупные кристаллы моноклинного пироксена.

Пироксен образует темно-зеленые, почти черные, хорошо ограненные кристаллы короткопризматического и удлиненнопризматического габитуса. Первые образуют четырех- или восьмигранные призмы высотой до 1—1,5 см и до 1 см в поперечнике и представлены формами a (100), b (010), m (110), c (001), u (111), s (111), d (131) (рис. 1, а). Удлиненно-призматические (грубопластинчатые) кристаллы достигают 2—3 см по длине и 2—5 мм по «толщине»; они отличаются развитием в основном граней b (010), a (100), m (110), u (111) (рис. 1, б). Широко распространены двойники сростания по a (100) (рис. 1, в).

Порошкограммы трех образцов моноклинного пироксена с р. Нижней Тунгуски с учетом примеси магнетита и цеолита (томсонита) близки рентгенограмме авгита по справочнику В. И. Михеева (1957).

В прозрачных шлифах под микроскопом пироксен имеет светло-зеленый цвет без заметного плеохроизма, хорошо выраженную спайность под углом 87°. Показатели преломления, измеренные в иммерсионных жидкостях, в трех образцах колеблются; $n_g = 1,720, 1,725, 1,745$; $n_p = 1,682, 1,687, 1,707$; двупреломление 0,038. Угасание $c n_g = 41—43^\circ$. Оптически положительный; $2V = 60^\circ$. По оптическим константам, согласно диаграммам Винчелла (1953), состав пироксена определяется как $En_{35}Wo_{45}Fs_{20}$.

Для обр. 143 и 155 выполнены полные химические анализы (аналитик К. Соколова, ИГЕМ АН СССР). Пересчеты анализов (табл. 1) из расчета на 6 атомов кислорода дают следующие структурные формулы:



или молекулярные формулы: обр. 143 — $En_{37}Wo_{45}Fs_{18}$; обр. 155 — $En_{30}Wo_{52}Fs_{18}$.

По химизму клинопироксен в среднем отвечает составу салита — $En_{34}Wo_{48}Fs_{18}$. Спектральные анализы показали присутствие в пироксенах V, Ni, Cr, Co, Zr, Sr, Ga, Sc, Be.

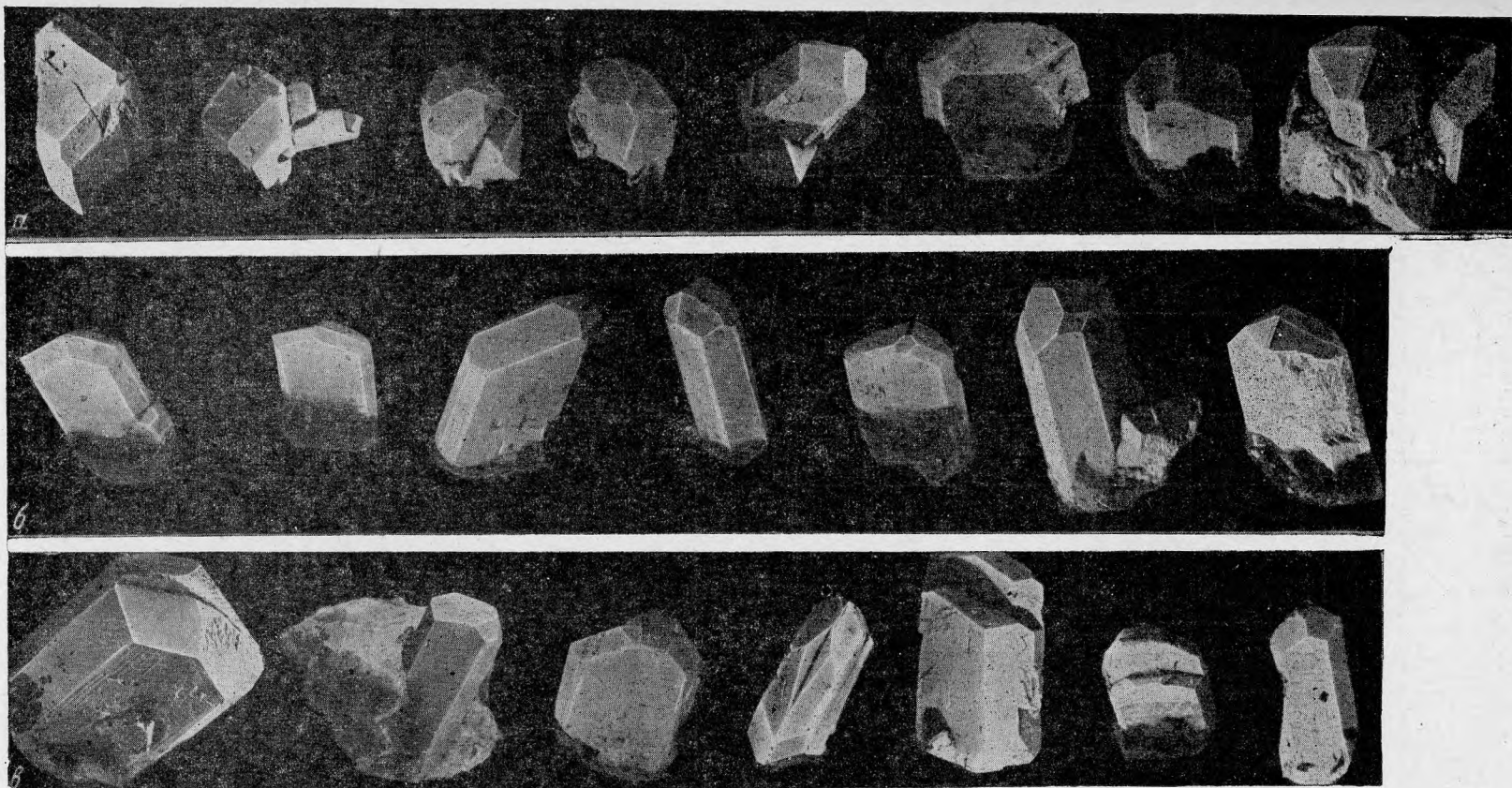


Рис. 1. Форма кристаллов

а — коротко-призматические кристаллы пироксена, увел. 2—3; б — удлиненно-призматические (грубопластинчатые) кристаллы пироксена, увел. 3—5; в — двойниковые сростки кристаллов пироксена, увел. 2—3

Таблица 1

Химические анализы и оптические константы клинопироксенов из гидротермальных жил р. Нижней Тунгуски

Компоненты	Обр. 143					Обр. 155				
	вес. %	молекулярные количества	атомные количества кислорода	атомные количества кальция	атомные количества калия на 6 кислорода	вес. %	молекулярные количества	атомные количества кислорода	атомные количества кальция	атомные количества калия на 6 кислорода
SiO ₂	51,22	0,853	1,706	0,853	1,950	47,60	0,793	1,586	0,793	1,833
Al ₂ O ₃	0,88	0,009	0,027	0,018	0,041	3,60	0,035	0,105	0,070	0,162
TiO ₂	0,67	0,009	0,018	0,009	0,020	0,91	0,011	0,022	0,011	0,025
Fe ₂ O ₃	2,63	0,016	0,048	0,032	0,073	4,96	0,030	0,090	0,060	0,138
FeO	10,78	0,149	0,149	0,149	0,334	9,05	0,126	0,126	0,126	0,291
MnO	0,35	0,005	0,005	0,005	0,011	0,21	0,003	0,003	0,003	0,007
MgO	12,10	0,300	0,300	0,300	0,686	9,75	0,242	0,242	0,242	0,560
CaO	20,46	0,365	0,365	0,365	0,834	23,09	0,412	0,412	0,412	0,952
Na ₂ O	0,48	0,008	0,008	0,016	0,036	0,50	0,008	0,008	0,016	0,036
K ₂ O	0,09	0,001	0,001	0,002	0,004	0,13	0,001	0,001	0,002	0,004
H ₂ O	0,70	—	—	—	—	0,62	—	—	—	—
Сумма	100,36	—	2,627	—	—	100,42	—	2,595	—	—
Коэффициент пересчета	6 : 2,627 = 2,286					6 : 2,595 = 2,312				
Ng	1,725					1,745				
Np	1,687					1,707				
cNg	42—43					41				
2V	60					60				

Тесная ассоциация салита с титанистым магнетитом, редкоземельным апатитом (Васильева, Кудряшова, 1958) и цеолитами позволяют предполагать, что образование жил относится к пневматолито-гидротермальной стадии траппового магматизма.

Гидротермальные жилы с пироксеном имеют сравнительно постепенные переходы к вмещающим оливиновым долеритам через пегматоидную зону. Это дает возможность проследить химическую эволюцию пироксена в ходе кристаллизационной дифференциации трапповой магмы. К сожалению, мы не располагаем химическими анализами пироксенов из долеритов, вмещающих данные гидротермальные жилы. Однако крайнее однообразие состава интрузивных траппов центральной части Сибирской платформы (Лебедев, 1955) дает нам некоторое право на относительное сопоставление состава породообразующих пироксенов с гидротермальным салитом и наметить их эволюцию.

Клинопироксены из нормальных пойкилофитовых, такситовых и других диабазов, согласно их оптическим свойствам и химизму, относятся к авгитам с умеренным содержанием кальция (Wo_{28-35}). В более поздних по времени кристаллизации призматически-офитовых и пегматоидных диабазах и диабаз-пегматитах клинопироксен становится

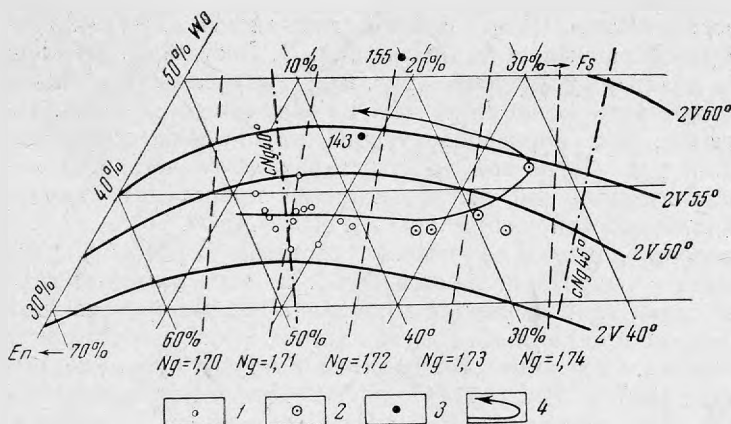


Рис. 2. Оптические свойства и молекулярный состав клинопироксенов из траппов Тунгусского бассейна.

1 — пироксены нормальных пойкилофитовых, такситовых и тому подобных диабазов; 2 — клинопироксены из призматически-офитовых диабазов и диабаз-пегматитов (1,2—по Лебедеву, 1955); 3— клинопироксены из гидротермальных жил в траппах; 4 — ход химической эволюции клинопироксенов в траппах

Таблица 2

Химические составы клинопироксенов из траппов Сибирской платформы (вес. %)

Компоненты	1	2	3	4	5
SiO ₂	50,57	50,26	48,57	51,22	47,60
TiO ₂	0,54	2,31	1,22	0,67	0,91
Al ₂ O ₃	3,42	1,57	1,87	0,88	3,60
Fe ₂ O ₃	0,79	—	2,91	2,63	4,96
FeO	7,28	11,70	18,35	10,78	9,05
MnO	—	0,17	0,43	0,35	0,21
MgO	16,17	14,45	9,79	12,10	9,75
CaO	20,09	17,98	16,25	20,46	23,09
Na ₂ O	Следы	0,30	0,56	0,48	0,50
K ₂ O	»	0,06	0,16	0,09	0,13
H ₂ O	0,88	1,17	—	0,70	0,62
Сумма	99,74	99,97	—	100,35	100,42
CaO : MgO	1,2	1,2	1,5	1,7	2,3
FeO : (FeO+MgO)	0,3	0,4	0,65	0,4	0,4

1 — клинопироксен из среднезернистого оливнивого диабаза, ниже течения р. Чуни (Лебедев, 1958)

2 — клинопироксен из траппа Тулуно-Удинского района (Левинсон-Лессинг, 1932).

3 — клинопироксен из диабаз-пегматита р. Уда (Унксов, 1934).

4 — клинопироксен из гидротермальной жилы р. Нижняя Тунгуска, 73 км выше пос. Тура.

5 — клинопироксен из гидротермальной жилы, р. Нижняя Тунгуска, 55 км выше пос. Тура.

более известковистым (Wo_{40}) и более железистым (Fs_{25-35}). Особенности состава породообразующих пироксенов А. П. Лебедев (1955) схематически отразил на диаграмме Винчелла (рис. 2). Подкрепляя это положение химическим изучением клинопироксена из траплов р. Чуни, А. П. Лебедев (1958) считает, что породообразующие пироксены составляют единый генетический ряд магнезиально-известковистого состава, в котором по мере кристаллизационной дифференциации происходит накопление железа и увеличение отношения $FeO : (FeO + MgO)$.

При сопоставлении химического состава породообразующих клинопироксенов с гидротермальными (табл. 2) ясно намечается некоторый перелом в химической эволюции минерала. Клинопироксен на гидротермальной стадии кристаллизации становится более известковистым и менее железистым. Перелом особенно резко выступает при сравнении отношений $CaO : MgO$ и $FeO : (FeO + MgO)$. При относительно постоянном содержании MgO отношение $CaO : MgO$ возрастает, а отношение $FeO : (FeO + MgO)$ падает.

Образцы кристаллов саита переданы в Минералогический музей АН СССР.

ЛИТЕРАТУРА

- Васильева З. В., Кудряшова В. И. Апатит из сибирской трапповой формации. — Изв. АН СССР, серия геол., № 7, 1958.
- Винчелл А. и Г. Оптическая минералогия. ИЛ, 1953.
- Кудряшова В. И. Интрузивные траппы среднего течения р. Нижней Тунгуски. — Труды ИГЕМ АН СССР, вып. 77, 1962.
- Лебедев А. П. О составе породообразующего клинопироксена из траплов р. Чуни (Восточная Сибирь). — Записки Всес. минер. об-ва. ч. 87, № 6, 1958.
- Лебедев А. П. Трапповая формация центральной части Тунгусского бассейна. — Труды ИГН АН СССР, вып. 161, 1955.
- Левинсон-Лессинг Ф. Ю., Гинзберг А. С., Дилакторский Н. Л. Траппы Тулуно-Удинского и Братского районов в Восточной Сибири. — Труды СОПС АН СССР, серия сибирская, вып. 1, 1932.
- Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. Госгеолиздат, 1957.
- Унксов В. А. Траппы района рек Уды — Чуни — Тасевой. — Труды СОПС АН СССР, серия сибирская, вып. 18, 1934.

Е. Д. Надеждина, В. В. Юдина, Н. И. Забавникова

**АКЦЕССОРНЫЙ СФЕН
ИЗ МЕТАСОМАТИЧЕСКИ ИЗМЕНЕННЫХ ТРАППОВ
СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ
(РАЙОН РЕКИ БОЛЬШОЙ БОТУОБИИ)**

Сфен широко известен как акцессорный минерал кислых и щелочных изверженных пород; он часто встречается в пегматитах и жилах альпийского типа, нередко также в метаморфических (контактных) породах. Опубликованные данные об особенностях состава и генезиса сфенов относятся, главным образом, к сфенам гранитоидов и щелочных пород (Бонштедт, 1934; Забавникова, 1957).

Присутствие сфенов в производных основных магм отмечается крайне редко, в особенности скудны сведения об его составе и генезисе (Ляхович, 1961).

Изученный нами сфен является акцессорным минералом пород, образовавшихся при автореакционном метасоматическом изменении траппов (Юдина, 1961).

Аподолеритовые метасоматиты не слагают самостоятельных интрузивов, а образуют участки неправильной формы и линейно-вытянутые зоны в дифференцированных пластовых и секущих интрузиях траппов, пространственно приуроченных к зоне интенсивных тектонических нарушений северо-северо-западного простирания, протянувшейся в виде узкой полосы вдоль среднего течения р. Большой Ботуобии и являющейся южным окончанием Ахтарандинской зоны дробления.

Содержащие сфен метасоматические аподолеритовые породы макроскопически заметно отличаются от нормальных траппов лейкократовым обликом и крайне неоднородным составом и структурой. Они состоят из реликтовых минералов исходных траппов — моноклинного пироксена (пижонита), основного плагиоклаза, титаномагнетита и новообразованных — зеленого диопсид-авгита, фассаита, альбита, анальцима и цеолитов, причем отдельные участки этих пород значительно обогащены сфеном и апатитом. Степень метасоматических изменений долеритов различна и меняется от места к месту. Можно наблюдать, как лейкократовые участки беспорядочно чередуются с меланократовыми, мелкозернистые — сменяются гнездами и скоплениями крупных кристаллов пироксена, сфена, апатита и цеолитов.

Микроскопическое изучение метасоматически измененных траппов показало, что в отдельных участках измененных долеритов наблюдается интенсивная сфенизация пироксена — как реликтового (пижонита), так и новообразованного (диопсид-авгита), а отчасти также и титаномагнетита.

Процессы сфенизации пироксенов идут, вероятно, параллельно с анальцимизацией и цеолитизацией плагиоклазов, о чем свидетельствуют постоянные тесные парагенетические ассоциации и взаимное прорастание сфена и цеолитов. В породах, подвергшихся интенсивной сфенизации, количество сфена, по подсчетам в шлифах, достигает 4% от общего объема породы.

В шлифах можно отчетливо проследить все стадии последовательного замещения сфеном породообразующих минералов.

Крупные кристаллы пироксена с периферии начинают замещаться агрегатами мелких кристалликов сфена, которые в виде цепочек, а затем и отдельных более крупных зерен располагаются также в межзерновых швах, по плоскостям спайности (рис. 1, а). Следующей стадией замещения пироксена является образование сфена в виде крупных псевдоморфоз по пироксену с сохранением в отдельных участках его реликтов незамещенного пироксена (рис. 1, б). В результате можно видеть пойкилобластовые кристаллы сфена значительных размеров, часто скелетные, разобщенные, полностью заместившие пироксен, с сохранившимися пойкилитическими вростками цеолитизированного плагиоклаза (рис. 1, в).

Параллельно с изменением пироксена идет сфенизация рудного минерала (титаномагнетита). Сфен в виде широких кайм обрастает зерна титаномагнетита, а иногда и полностью его замещает (рис. 2, а). В некоторых случаях по титаномагнетиту развивается мелкоагрегатный сфен как по периферии зерен, так и с сохранением решетчатой структуры первоначального минерала (рис. 2, б).

Наблюдаемые формы выделения сфена и его парагенетические ассоциации позволяют однозначно решать вопрос в пользу позднего времени его образования, связанного с общими процессами Na-Ca-метасоматоза долеритов в данном районе. Тяжелые фракции протолокчек метасоматически преобразованных долеритов значительно обогащены сфеном по сравнению с нормальными траппам, что дало возможность детально изучить его оптические, физические и химические свойства.

В неизмененных долеритах сфен присутствует в единичных зернах, а в лейкократовых аподолеритовых метасоматитах он составляет 1,5—2 кг на 1 т породы. В протолокчках пород сфен концентрируется, главным образом, в тяжелых слабоэлектромагнитных фракциях, хотя нередко встречается также и в неэлектромагнитных, совместно с апатитом и цирконом.

Изученный нами сфен характеризуется большим разнообразием форм. Как правило, это несовершенные кристаллы с крайне неравномерно развитыми гранями. Обычны искаженные, уродливые формы со ступенчатыми, ребристыми гранями, входящими углами, иногда покрытые ржаво-бурой или беловатой коркой. Иногда на гранях видна обычная для сфенов тонкая штриховка.

Размеры кристаллов сфена в протолокчках варьируют в широких пределах. Диаметр мелких зерен — от 0,1 до 0,5 мм, крупных — до 2 мм. В штуфах породы наблюдались сфены до 1—1,5 мм в диаметре. Одиночные зерна не характерны; более обычны сростки и неправильной формы агрегаты различно ориентированных кристаллов сфена.

Цвет яркий, медово-желтый, светло-желтый; у крупных индивидуумов цвет более интенсивный — буроватый, желтовато-коричневый.

Интенсивность окраски связана нередко с увеличением внутренней трещиноватости, наблюдаемой у крупных кристаллов, и с возрастанием количества посторонних включений в них.

Мелкие кристаллы сфена прозрачны и бледно окрашены; крупные, из-за обилия трещин и включений, мутны, полупрозрачны и темнее

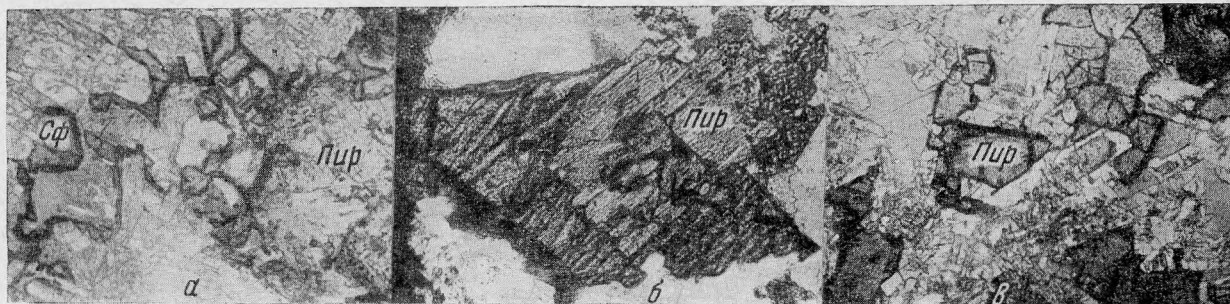


Рис. 1. Стадии замещения пироксена (Пир) сфеном (Сф) в метасоматически-измененных долеритах
а — мелкоагрегатный сфен, развивающийся по периферии пироксена; шлиф 252, увел. 46, без анализатора; *б* — псевдоморфоза сфена по пироксену (с реликтами пироксена); шлиф 184, увел. 90, без анализатора; *в* — крупный пойкилобластовый (разоб-
 щенный) кристалл сфена; шлиф 82, увел. 46, без анализатора



Рис. 2. Замещение титаномагнетита (черное) сфеном (Сф) в метасоматически-измененных долеритах.

а — сфен, развивающийся по периферии титаномагнетита; шлиф 242, увел. 90, без анализатора; *б* — мелкоагрегатный сфен, заместивший решетку ильменита в титаномагнетите (магнетит замещен цеолитами); шлиф 95, увел. 46, без анализатора

окрашены. Крупные темноокрашенные разновидности имеют матовую поверхность и жирный блеск в изломе. Сохранность мелких кристаллов сфена хорошая, но у крупных кристаллов ухудшается с увеличением количества внутренних трещин, полостей и включений, по которым развиваются тонкие пленки гидроокислов железа. Нередко, благодаря обилию пленок гидроокислов железа, сфен окрашен в темный, ржаво-бурый цвет.

Наиболее обычны для сфена двухфазовые газожидкие включения (полости, заполненные жидкостью с пульсирующими пузырьками газа); нередко также включения посторонних минералов — пироксена, апатита, плагиоклазов, циркона и титаномагнетита.

Оптические свойства сфена изучены под микроскопом в шлифах и в иммерсионных препаратах. В шлифах отмечается у сфена заметный плеохроизм с обычной схемой абсорбции $N_g > N_m = N_p$. Окраска по N_g — желтовато-буроватая, буровато-коричневатая, по N_m и N_p — бледно-бурая, часто почти бесцветная. Измерение показателей преломления и $2V$ сфена проводилось в монохроматическом натровом свете. Показатели преломления определялись в ориентированных разрезах в фосфорных иммерсионных жидкостях. Угол оптических осей замерен на федоровском столике в коноскопе в разрезах, \perp острой биссектрисе N_g (табл. 1).

Таблица 1

Физические свойства сфена

Константы	Сфен из аподолеритовых метасоматитов, обр. 98, левый берег р. Большой Ботуобии	Сфен из аподолеритовых метасоматитов (обр. 258), правый берег р. Большой Ботуобии, в 23 км ниже по течению от места взятия обр. 98
N_g	$\geq 2,060^*$	$\geq 2,060$
N_m	1,909	1,909
N_p	1,857	1,860
$+2V$	31—32	30—31
Дисперсия оптических осей	$r \gg v$	$r \gg v$
Схема абсорбции	$N_g > N_m = N_p$	$N_g > N_m = N_p$
Удельный вес**	3,475	3,502

* Точность измерения N_g , N_m и $N_p \pm 0,003$.

** Удельный вес сфена определен В. С. Амалиной методом гидростатического взвешивания (навеска — 2 г).

Для полного химического анализа был отобран сфен из двух протолок аподолеритовых метасоматитов.

Минерал разлагался смесью сульфата аммония и серной кислоты с последующим растворением в H_2SO_4 с H_2O_2 . После отделения кремнекислоты производилось трехкратное осаждение полуторных окислов и обработка их фтористо-водородной кислотой для отделения редкоземельных элементов. Элементы группы полуторных окислов определялись параллельно из алиquotных частей. Sr, Na и K определялись методом пламенной фотометрии. Сумма редких земель была расшифрована сотрудниками ИГЕМ АН СССР Г. М. Варшал и Л. С. Шустовой, методом бумажной хроматографии.

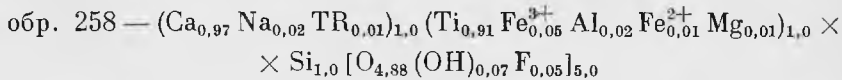
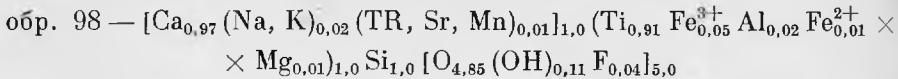
Результаты анализов, а также их пересчет на кристаллохимические формулы приведены в табл. 2.

Химический состав сфенов и расчет структурных формул

Обр. 38				Обр. 58						
Компоненты	вес. %	атомные количества	коэффициенты при катионах	валентность катионов	группа (O, OH, F)	вес. %	атомные количества	коэффициенты при катионах	валентность катионов	группа (O, OH, F)
SiO ₂	30,88	5139	1,00	4,00	O ²⁻ =9,85—5=4,85 (F, OH) ¹⁻ =5—4,85=0,15 OH=0,15—0,04=0,11	30,56	5085	1,00	4,00	O ²⁻ =9,88—5=4,88 (F, OH) ¹⁻ =5—4,88=0,12 OH=0,12—0,05=0,07
Al ₂ O ₃	0,48	94	0,02	0,06		0,52	102	0,02	0,06	
TiO ₂	37,23	4660	0,91	3,64		36,64	4586	0,91	3,64	
Ne обн.	»	—	—	—		Ne обн.	—	—	—	
Ta ₂ O ₅	»	—	—	—		»	—	—	—	
ZrO ₂	0,26	21	0,00	—		0,26	21	0,00	—	
HfO ₂	2,15	269	0,05	0,15		1,87	234	0,05	0,15	
FeO	0,24	33	0,01	0,02		0,44	61	0,01	0,02	
MgO	0,25	62	0,01	0,02		0,27	67	0,01	0,02	
MnO	0,03	4	0,00	—		0,02	3	0,00	—	
TiR ₂ O ₃	0,20	12	0,00	—		0,53	32	0,01	0,03	
CaO	27,74	4946	0,97	1,94		27,45	4893	0,97	1,94	
StrO	0,01	1	0,00	—		0,01	1	0,00	—	
Na ₂ O	0,26	84	0,02	0,02	0,25	81	0,02	0,02		
K ₂ O	0,08	16	0,00	—	0,08	16	0,00	—		
H ₂ O ⁻	Ne обн.	—	—	—	Ne обн.	—	—	—		
H ₂ O ⁺	0,39	(433)	(0,08)	—	0,46	(511)	(0,10)	—		
F	0,35	184	0,04	—	0,47	242	0,05	—		
Сумма	100,55	—	Остаток = 15341 3 = 5114	9,85	99,83	—	Остаток = 15182 3 = 5061	9,88		
—O = F ₂	0,15	—	—	—	0,20	—	—	—		
Сумма	100,40	15341	—	—	99,63	15182	—	—		

Расчет формул сфена сделан по способу, предложенному И. Д. Борнеман-Старинкевич (1960) для амфиболов.

В результате пересчета анализов выведены следующие формулы:



Чистый компонент CaTiSiO_5 составляет: в обр. 98 — 88,6 мол.%, в обр. 258 — 87,9 мол. %.

Т а б л и ц а 3

Состав и содержание редких земель в сфенах
(в относительных процентах к сумме TR)

Элементы	Обр. 98	Обр. 258
La	9,90	10,5
Ce	34,40	35,8
Pr	4,82	3,0
Nd	15,10	18,8
Sm	4,95	3,0
Gd	6,65	4,1
Tb	} 18,90	} 24,7
Y		
Dy		
Ho	Следы	Следы
Er	»	»
Yb	»	»
Сумма TR_2O_3 в минерале, в %	0,20	0,53

Насколько известно, сфен из основных пород беден изоморфными примесями и не содержит вообще примесей редких элементов. Таковы сфены из Кузинского, Вишневогорского и Баранчинского массивов на Урале и др. (Забавникова, 1957). Их состав близок к чистому CaTiSiO_5 . Однако описываемые сфены содержат в качестве изоморфных примесей Fe, Al, Mg, Mn, Na, K, OH, F, а также редкие элементы TR, Zr, Sr. Кроме того, спектральным анализом в них обнаружены V (o,n—) и Sb, Sn, Cu (0,00n). Результаты расшифровки редких земель, сведенные в табл. 3, показывают, что преобладающей является цериевая группа элементов, составляя примерно 75% от всей суммы редких земель.

Присутствие такого количества элементов-примесей характерно для сфена щелочных и кислых магм. Наличие редких земель при полном отсутствии Nb и Ta роднит изученный сфен со сфенами кислых пород, в которых Σ TR количественно почти всегда преобладает над Σ Nb, Ta.

Как и в других случаях, сфен в данном районе характеризует физико-химические условия минералообразования. Являясь своего рода собирателем, принимающим в свою решетку большое количество элементов, в том числе и редких, содержащихся в растворе, сфен служит геологическим индикатором среды.

Повышенное содержание сфена в аподолеритовых метасоматитах свидетельствует о накоплении в постмагматических растворах (наряду с Ca и Na) титана, что подтверждается химическими анализами нормальных и измененных долеритов (Юдина, 1961).

Присутствие TR и Zr в составе новообразованного сфена указывает на то, что редкие элементы, содержащиеся в трапповой магме, концентрируются на послемагматическом этапе в условиях щелочной среды.

Концентрация редких элементов в растворах, с которыми связаны метасоматические преобразования долеритов, подтверждается не только обогащением аподолеритовых метасоматитов сфеном и анатитом, содержащими редкие элементы, но также отсутствием последних или крайне ничтожным содержанием их в минералах нормальных неизменных траппов.

ЛИТЕРАТУРА

- Б о р н е м а н - С т а р ы н к е в и ч И. Д. Химическая формула минералов. IV. Амфиболы. — Записки Всес. минер. об-ва, ч. 89, серия 2, 1960.
- Б о н ш т е д т Э. М. Титанит (сфен). Минералогия Союза, серия А, вып. 3, Изд-во АН СССР, 1934.
- З а б а в н и к о в а Н. И. Об изоморфных замещениях в сфенах. — Геохимия, № 3, 1957.
- Л я х о в и ч В. В., Б а р и н с к и й Р. Л. Особенности состава редких земель в акцессорных минералах гранитоидов. — Геохимия, № 6, 1961.
- Ю д и н а В. В. Субщелочные разновидности сибирских траппов в бассейне р. Большой Ботуобии (правый приток р. Вилюя). — Изв. АН СССР, серия геол., № 6, 1961.

Н. Н. Смольянинова, В. М. Сендерова

АРСЕНИОСИДЕРИТ ИЗ ЮЖНОЙ КИРГИЗИИ

Впервые арсениосидерит—водный основной арсенат кальция и железа—был исследован в 1842 г. Дюфренуа (Dufrenoy, 1842) на образцах из Романеша во Франции. Арсениосидерит в Романеше встречен в виде прожилкообразных выделений среди марганцевых руд вместе с псиломеланом, романешитом, гематитом и гётитом. Минерал золотисто-желтого и желтовато-коричневого цвета, волокнистый; волокна сильно уплощенные.

Последующие находки арсениосидерита (с 1842 по 1889 гг.) относятся к разным местам Германии. Так, около Шнееберга он был найден Бертрандом (Hintze, 1933) в ассоциации с эритрином и розелитом; Зандбергером (Sandberger, 1885, 1886) в Нойбулахе (Вюртемберг)—с фармакосидеритом в псевдоморфозах по сидериту, в Виттихене (Баден) с эритрином и в Ауэрбахе (Гессен) с саффоритом.

В 1889 г. Кёниг (König, 1889) описал из района Мацапил в Мексике (рудник Св. Мария) минерал под названием мацапилит. Мацапилит образует псевдоморфозы по скородиту с сохранением формы его кристаллов; ассоциируется с кальцитом, арагонитом, фармаколитом и хризоколлаой. Отличается от ранее изученного арсениосидерита более темным до черного цветом и несколько иным соотношением кальция, железа и мышьяка. Сравнивая оптические свойства арсениосидерита и мацапилита, Ларсен в 1918 г. (Larsen, 1918) указал на их сходство и предположил, что эти два минерала идентичны. Различия же в химическом составе он объяснил недостаточной чистотой анализированного материала, считая, что чистое вещество должно иметь, скорее всего, состав мацапилита.

В 1937 г. Фошаг (Foshag, 1937) исследовал темно-коричневый арсениосидерит, образующий псевдоморфозы по скородиту, из Мопими в Мексике и показал, что по химическому составу он близок к мацапилиту. Таким образом, укрепилось мнение, что арсениосидерит и мацапилит тождественны. Наиболее известным и распространенным оказалось название арсениосидерит.

В 1939 г. Майкснером (Meixner, 1939) описан арсениосидерит из Гюттенберга в Каринтии (Австрия), где этот минерал ассоциируется со скородитом, симплезитом, птитцитом, фармакосидеритом и трёгеритом. В 1938 г. Пабст (Pabst, 1938) описал арсениосидерит из Сан-Бернардино в Калифорнии. Из последних находок следует отметить арсениосидерит из нескольких месторождений Англии (Kingsbury, Hartley, 1957). Арсениосидерит в этих месторождениях, расположенных в Камберленде, Корнуэлле и Девоншире, встречен в почковидных волокнистых агрегатах и в корочках, сложенных мелкими коричневыми блестящими чешуйками; ассоциируется с арсенопиритом, скородитом, фармакосидеритом, бедантином, карминитом и эритрином; образовался за счет скородита и эритрина.

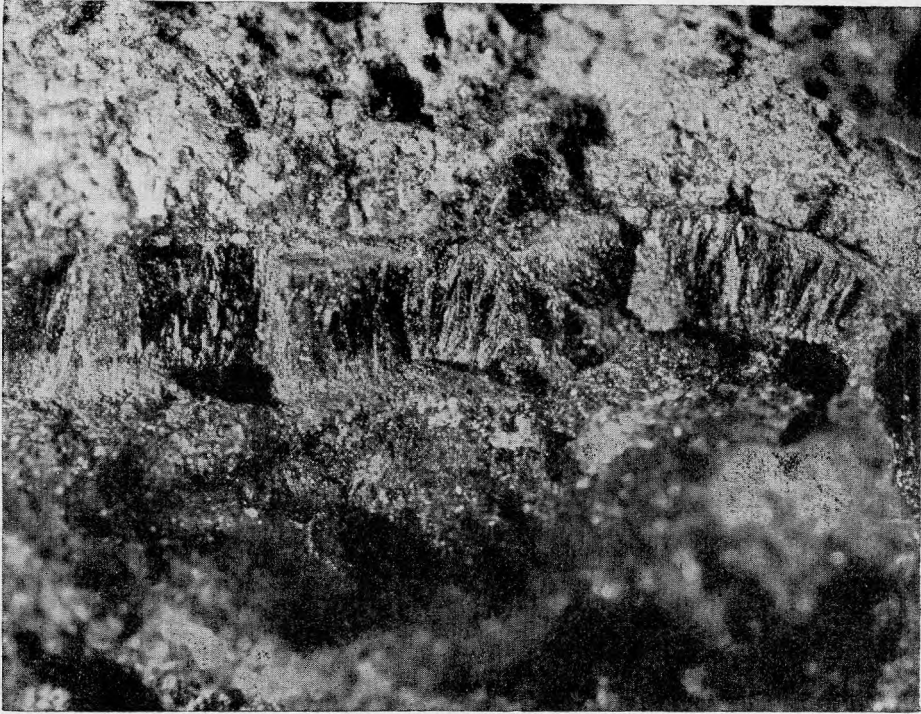


Рис. 1. Прожилкообразное выделение арсениосидерита в мергеле. Увел. 8

В СССР арсениосидерит найден Л. К. Яхонтовой (1961) в Тувинской автономной области в составе сложных желтых мышьяково-железистых охр, являющихся конечным продуктом изменения ховахсита, смольяниновита, феррисимплезита и минералов вмещающих пород.

В Южной Киргизии арсениосидерит встречается в очень небольшом количестве в зоне окисления кальцито-баритовых тел в известняках. Арсениосидерит образует линзочки и прерывистые прожилки длиной до 5 см и мощностью до 2 мм среди мергелистых отложений в карстовых полостях. Минерал представлен агрегатом золотисто-желтых и желтовато-бурых с шелковистым блеском уплощенных волокон или тонких длинных пластинок; длина последних — до 2 мм, ширина — до 0,5–1 мм, толщина — до 0,1 мм. Пластины плотно прилегают уплощенными сторонами друг к другу и располагаются перпендикулярно к трещинам, образуя характерные жилковатые агрегаты (рис. 1).

Мергель, в котором найден арсениосидерит, пропитан черными окислами марганца. В том же мергеле в небольшом количестве встречаются кальциевый фольбортит и мелкокристаллический кальцит. По отношению к этим минералам арсениосидерит является более поздним; он выделился на корочках кальцита, разъедавая его, и на кальциевом фольбортите. Первичные мышьяковые минералы на месторождении не встречаются, но мышьяк обнаруживается, кроме арсениосидерита, и в некоторых других вторичных минералах; например, в деклуазите содержится до 3,00% As_2O_5 и в кальциевом фольбортите — до 2,84% As_2O_5 .

В табл. 1 приведены некоторые оптические константы арсениосидерита из Южной Киргизии и для сравнения — арсениосидерита из Романеша и мацапилита из Мацапила.

Таблица 1

Оптические свойства арсениосидерита и мацапилита

Константы	Арсениосидерит			Мацапилит	
	Южная Киргизия	Романеш, Франция		Мацапил, Мексика	
	1	2	3	4	5
Осность	Слабо двуосный, почти одноосный	Слабо двуосный, почти одноосный		Слабо двуосный, почти одноосный	
Знак	Отрицательный	Отрицательный		Отрицательный	
Ng	1,886±0,005	1,886±0,005	1,870±0,005	1,883±0,005	1,898±0,005
Np	1,808±0,004	1,801±0,003	1,792±0,005	1,810±0,005	1,815±0,005
Плеохроизм:					
Np	Почти бесцветный	Почти бесцветный		Почти бесцветный	
Ng	Темно-красновато-коричневый	Буровато-красный		Темно-красновато-бурый	
Погасание по отношению к удлинению	Прямое	Прямое	—	Прямое	—
Удлинение	Положительное	Положительное	—	Положительное	—

1, 2, 4—определения сделаны авторами на музейном материале с помощью фосфорных жидкостей в белом свете.
3, 5—определения Ларсена (Larsen, 1918).

Химический анализ арсениосидерита из Южной Киргизии выполнен В. М. Сендеровой. Данные этого анализа, а также химических анализов арсениосидерита, имеющих в литературе, приведены в табл. 2¹. В настоящее время для арсениосидерита и мацапилита принята следующая формула²: $\text{Ca}_3\text{Fe}_4(\text{AsO}_4)_4(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Этой формуле наиболее точно отвечают химические анализы 4 и 5-й (табл. 2). Из этих же анализов можно вывести также другую формулу: $\text{Ca}_2\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Остальные химические анализы, хотя и ближе к формуле $\text{Ca}_3\text{Fe}_5(\text{AsO}_4)_4(\text{OH})_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n < 1$, но возможно, что избыток железа в этом анализированном материале связан с примесью гематита. Так, гематит установлен в арсениосидерите из Романеша (музейный образец) в виде темно-вишнево-красных включений, иногда образующих небольшие прослои. Диагностика его подтверждена рентгеновским методом. Обнаружено, что линии гематита имеются также на всех дебаграммах арсениосидерита из Романеша (см. табл. 5).

Для арсениосидерита из Романеша (образец из Минералогического музея МГРИ) и для арсениосидерита из Южной Киргизии в ИГЕМ АН СССР Е. П. Вальяшихиной получены дифференциальные кривые нагревания (рис. 2 и 3). Первый образец показал эндотермические эффекты с максимумами при 200° и около 450°. На втором образце эндотермический эффект, связанный с потерей воды до 300°, оказался сглаженным³.

¹ Не приведены только самые старые анализы Дюфренуа (Dufrenoy, 1842) и Раммельсберга, 1846 (Hintze, 1933).

² В формуле, приведенной у Дана (1953) и у Штрунца (1957), — $\text{Ca}_3\text{Fe}_4[\text{OH}/\text{AsO}_4]_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ допущена ошибка: нет равенства суммы валентностей катионов и анионов.

³ Плохо выраженные эффекты на этой кривой и приподнятость всей кривой над нулевой линией объясняются тем, что навеска исследуемого вещества была значительно меньше навески эталона, и термические условия были поэтому не одинаковы — исследуемое вещество нагревалось быстрее, чем эталон.

Таблица 2

Химический состав арсениосидерита

17 Минералы СССР

Компоненты	1			2			3			4			5			6	7
	вс. %	АТОМ. КОЛЛ. КАТИОНОВ	ОТН. АТОМ. КОЛЛ. КАТИОНОВ	вс. %	АТОМ. КОЛЛ. КАТИОНОВ	ОТН. АТОМ. КОЛЛ. КАТИОНОВ	вс. %	АТОМ. КОЛЛ. КАТИОНОВ	ОТН. АТОМ. КОЛЛ. КАТИОНОВ	вс. %	АТОМ. КОЛЛ. КАТИОНОВ	ОТН. АТОМ. КОЛЛ. КАТИОНОВ	вс. %	АТОМ. КОЛЛ. КАТИОНОВ	ОТН. АТОМ. КОЛЛ. КАТИОНОВ	вс. %	вс. %
K ₂ O	—	—	—	0,47	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CaO	14,34	2557	—	15,53	2769	—	14,14	2521	—	14,82	2643	1	14,44	2575	—	15,94	14,59
CuO	0,40	0050	1	—	—	1	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—
MgO	0,73	0181	—	0,18	0045	—	0,17	0042	—	—	—	—	0,61	0151	1	—	—
PbO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,28	0012	—	—	—
FeO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,12	0016	—	—	—
Fe ₂ O ₃	33,24	4162	1,59	35,75	4478	1,59	36,45	4564	1,78	30,53	3824	1,45	32,71	4096	1,48	30,26	31,17
Al ₂ O ₃	1,42	0278		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
As ₂ O ₅	37,75	3284	1,23	39,86	3468	1,23	37,65	3276	1,28	43,60	3794	—	42,67	3712	1,34	43,56	44,86
V ₂ O ₅	1,49	0164		—	—	—	0,18	0020		—	—	—	1,45	—	—	—	—
P ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,14	0020	—	—	—	—	—	—
Sb ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,25	0016	—	—	—	—	—	—
H.ост.	2,17	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,40	—	—	—	—
H ₂ O ⁺	8,11	9004	3,23	7,87	8736	3,40	8,06	8946	3,49	9,83	10912	4,43	9,34	10368	3,76	10,24	9,38
H ₂ O ⁻							0,30	0332									
Сумма	99,65	—	—	99,66	—	—	96,95	—	—	99,17	—	—	100,57	—	—	100,00	100,00
Удельный вес	3,529	—	—	3,36	—	—	—	—	—	3,58	—	—	—	—	—	—	—

1 — Арсениосидерит, Южная Киргизия, анализтик В. М. Сендерова.

2 — Арсениосидерит, Романеш, Франция (Church, 1873).

3 — Арсениосидерит, Сан-Бернардино, Калифорния (Rabst, 1938).

4 — Мацанилит, Мацанил, Мексика (König, 1889).

5 — Арсениосидерит, Мацими, Мексика (Foshag, 1937).

6, 7 — Теоретический состав, отвечающий формулам: Ca₂Fe₄(AsO₄)₄(OH)₈·3H₂O (6) и Ca₂Fe₃(AsO₄)₃(OH)₄·2H₂O (7).

Однако, судя по кривой обезвоживания арсениосидерита из Южной Киргизии и кривой потери веса арсениосидерита из Романеша, поведение воды до 300° в них одинаково (рис. 2 и 4). Имеются также данные Кёнига (König, 1889) по обезвоживанию мацапилита¹; характер выделения воды в нем тот же. Основная масса воды во всех исследованных образцах выделяется от 300° до 600°; ее, по-видимому, надо считать за

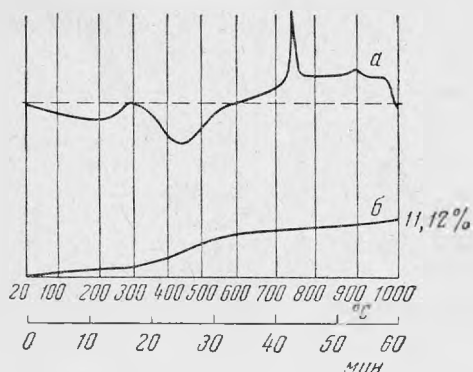


Рис. 2. Дифференциальная кривая нагревания (а) и кривая потери веса (б) арсениосидерита из Романеша. Навеска 105,2 мг

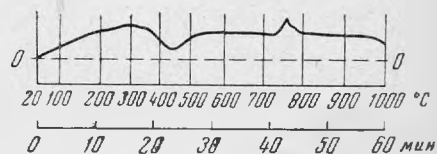


Рис. 3. Дифференциальная кривая нагревания арсениосидерита из Южной Киргизии

гидроксильную. До 300° выделяется относительно слабо связанная вода. Количество той и другой воды в этих образцах показано на табл. 3.

Таблица 3
Количество воды (%), выделившейся из арсениосидерита и мацапилита при различных температурах

Температура выделения воды, °С	Арсениосидерит		Мацапилит
	Южная Киргизия (химический анализ 1, табл. 2). По кривой обезвоживания	Франция (химический анализ 2). По кривой потери веса	Мексика (химический анализ 4). Прямое определение (König, 1889)
До 300	3,50	2,26	4,91
От 300 до 600	4,67	5,62	4,92

Количество непосредственно определенной гидроксильной воды в общем соответствует количеству гидроксильной воды, которая теоретически требуется для формул: $\text{Ca}_3\text{Fe}_4(\text{AsO}_4)_4(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Ca}_2\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (табл. 4). Если же исходить из формулы $\text{Ca}_3\text{Fe}_5(\text{AsO}_4)_4(\text{OH})_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n < 1$, то большую часть воды, выделяющуюся и до 300°, придется считать за гидроксильную, что вообще мало вероятно.

Дебаграммы арсениосидерита из Южной Киргизии, арсениосидерита из Романеша и мацапилита из Мексики одинаковы. Все они получены в одних условиях в лаборатории ИГЕМ АН СССР Н. И. Органовой (табл. 5). Рентгеновские данные для мацапилита с еще более полной определенностью указывают на идентичность его с арсениосидеритом.

Представляет интерес сравнение арсениосидерита с основным фосфатом кальция и железа — митридатитом. Ф. В. Чухровым (1937) была выведена для митридатита формула: $\text{Ca}_3\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Указание на сходство формул арсениосидерита и митридатита имеется у Хей (Heu, 1955). Однако детальное изучение митридатита, произведенное Ф. В. Чухровым, В. А. Молевой и Л. П. Ермиловой (1958), привело к новой формуле

¹ Кениг показал, что мацапилит при нагревании до 130° теряет 0,66%, при нагревании до 270° — 4,91% и до 360° — 9,83% H_2O .

Таблица 4

Пересчет воды на гидроксильную и слабо связанную в арсениосидерите и маццилите*

Минерал	Для формулы $\text{Ca}_3\text{Fe}_4(\text{AsO})_4(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		Для формулы $\text{Ca}_2\text{Fe}_3(\text{AsO})_3(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
	ОН	H_2O	ОН	H_2O
Арсениосидерит (химический анализ 1)	5,57	2,08	3,71	1,39
Арсениосидерит (химический анализ 2)	6,64	1,33	4,43	0,89
Маццилит (химический анализ 4)	6,19	3,09	4,13	2,06

* Коэффициенты получены делением атомных количеств водорода (исходя из данных, приведенных в табл. 3) на атомные количества кальция (взяты из соответствующих химических анализов) и последующим умножением этих отношений на 3 или 2 согласно формулам.

минерала: $\text{Ca}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где n — около 2. Эта формула выведена как средняя из всех имеющихся химических анализов митридатита, причем за единицу принималось железо.

Нельзя не отметить, что наблюдается очень большое сходство состава арсениосидерита и митридатита. Вполне вероятно, что эти два минерала обладают аналогичными формулами, но какую из них считать наиболее правильной, сказать трудно, так как расчеты химических анализов разных образцов арсениосидеритов и митридатитов приводят к весьма дробным коэффициентам, которые почти с одинаковой погрешностью могут удовлетворять формулам: $\text{Ca}_3\text{Fe}_4(\text{RO}_4)_4(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Ca}_2\text{Fe}_3(\text{RO}_4)_3(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где R — P или As .

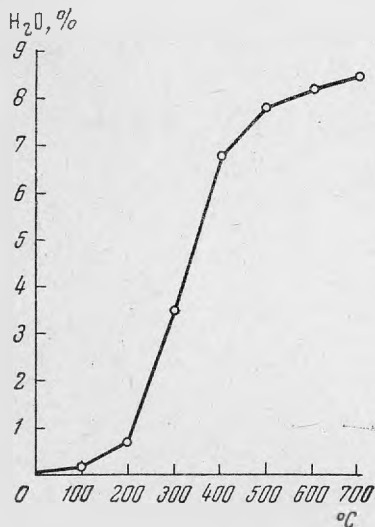


Рис. 4. Кривая обезвоживания арсениосидерита из Южной Киргизии.

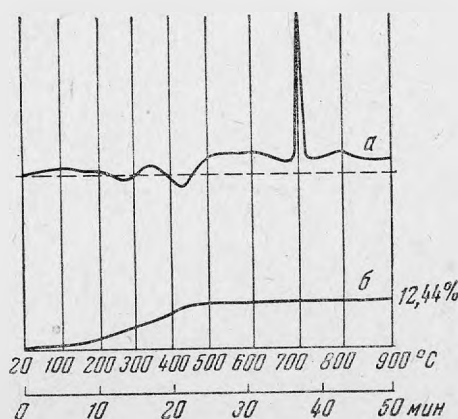


Рис. 5. Дифференциальная кривая нагревания (а) и кривая потери веса (б) митридатита с Керченского полуострова (Чухров, Молева, Ермилова, 1958). Навеска 86,0 мг.

Таблица 5

Межшлюскостные расстояния арсениосидерита, мацапилита и митридатита (Fe-палучение; $2R = 57,3$ мм; $d = 0,6$ мм)

Арсениосидерит								Темные включения в арсениосидерите		Мацапилит		Гематит		Митридатит	
Южная Киргизия; аналитик Н. И. Органова		Тувинская авт. обл. (Яхонтова, 1961)		Романеш, Франция (Михеев, 1957)		Романеш, Франция (музейный образец); аналитик П. И. Органова		Романеш, Франция (музейный образец); аналитик Н. И. Органова		Мацапил, Мексика (музейный образец); аналитик Н. И. Органова		данные по справочнику (Михеев, 1957)		Яныш-Тавиц, Керченский полуостров; (Чухров, Молева и Ермилова, 1958)	
I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d
7	9,80	—	—	10	8,95	7	9,89	—	—	6	9,89	—	—	—	—
—	—	—	—	2	7,11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	8,73	—	—	—	—	10	8,86	—	—	6	8,73	—	—	7ш	8,74
4	5,65	8	5,62	7	5,64	1	5,65	—	—	4	5,65	—	—	6	5,57
2	4,57	—	—	2	4,558	2	4,38	—	—	4	4,57	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	(4,04)	—	—
—	—	—	—	1	3,732	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	1	3,673	2	3,68	6	3,68	—	—	4	3,68	—	—
1	3,57	5	3,55	4	3,555	—	—	—	—	3	3,58	—	—	—	—
7	3,22	10	3,27	7	3,261	4	3,25	—	—	9	3,25	—	—	7	3,19
—	—	—	—	2	(3,056)	—	—	—	—	—	—	—	—	2	3,02
9	2,94	—	—	8	2,953	9	2,94	1	2,95	5	2,93	3	(2,98)	—	—
—	—	—	—	1	2,814	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	2,78	8	2,79	10	2,768	5	2,78	—	—	10	2,78	2	(2,768)	10	2,73
—	—	—	—	8	2,694	5	2,70	10	2,67	—	—	10	2,696	—	—
6	2,61	2	2,57	5	2,608	5	2,61	—	—	4	2,61	—	—	—	—
7	2,50	—	—	9	2,502	7	2,50	9	2,50	4	2,50	10	2,518	7	2,56
—	—	—	—	1	2,406	1	2,45	—	—	—	—	2	(2,432)	1	2,43
—	—	—	—	2	2,330	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9	2,22	3ш	2,25	7	2,202	9	2,22	7	2,19	6	2,21	6	2,199	5	2,19

1	2,14	2	2,13	2	2,118	—	—	—
—	—	—	—	2	2,045	—	—	—
1	1,955	—	—	2	1,981	1	1,946	—
1	1,891	—	—	1	(1,864)	—	—	—
—	—	—	—	5	1,835	4	1,840	8
—	—	—	—	1	(1,801)	—	—	—
4	1,764	3m	1,772	7	1,761	2	1,768	—
—	—	—	—	8	1,693	7	1,696	10
9	1,637	7m	1,632	7	1,636	6	1,639	1
—	—	—	—	1	(1,601)	—	—	—
7	1,576	—	—	1	1,534	5	1,579	5
—	—	—	—	1	1,525	—	—	—
4	1,504	3m	1,494	—	—	—	—	—
—	—	—	—	10	1,486	4	1,481	9
2	1,442	—	—	10	1,447	7	1,455	10
2	1,401	—	—	5	1,418	1	1,401	—
—	—	—	—	5	1,372	—	—	—
2	1,363	—	—	—	—	1	1,359	—
—	—	—	—	6	1,350	—	—	1
1	1,329	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	5	1,313	3	1,316	7m
1	1,270	—	—	—	—	2	1,259	7
2	1,241	—	—	5	1,246	1	1,242	—
—	—	—	—	—	—	—	—	1
—	—	—	—	—	—	—	—	1
2	1,200	—	—	6	1,192	3	1,192	4
1	1,178	—	—	4	1,169	1	1,167	4
1	1,148	—	—	7	1,139	3	1,143	8
—	—	—	—	10	1,108	3	1,104	9
1m	1,069	—	—	—	—	2	1,074	1
1m	1,049	—	—	—	—	3	1,057	9
1	1,030	—	—	—	—	—	—	4

—	2	2,15	—	—	2	2,10
—	—	—	2	(2,021)	—	—
—	1	1,952	—	—	2	1,919
—	1	1,891	2	(1,860)	—	—
1,838	—	—	10	1,834	—	—
—	1	1,809	—	—	—	—
—	2	1,766	—	—	2	1,731
1,692	—	—	10	1,688	—	—
1,635	7	1,637	3	(1,633)	7	1,614
—	—	—	—	—	—	—
1,599	2	1,576	5	1,595	3	1,553
—	—	—	—	—	—	—
—	2	1,504	—	—	—	—
1,483	—	—	9	1,483	—	—
1,452	1	1,431	9	1,448	1	1,419
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
—	1	1,363	—	—	—	—
1,349	—	—	2	1,344	—	—
—	—	—	—	—	—	—
1,307	—	—	5	1,307	—	—
1,258	—	—	3	1,257	—	—
—	2	1,241	—	—	—	—
1,231	1	1,222	1	1,223	—	—
1,213	—	—	1	1,211	—	—
1,190	1	1,190	2	1,187	—	—
1,163	—	—	2	1,160	—	—
1,138	—	—	4	1,137	—	—
1,102	—	—	6	1,101	—	—
1,074	—	—	—	—	—	—
1,055	—	—	4	1,053	—	—
1,037	—	—	—	—	—	—

Обращает на себя внимание сходство дебаеграмм арсениосидерита и митридатита (см. табл. 5), а также кривых нагревания (рис. 5).

Исходя из всего сказанного, можно было бы предположить, что эти минералы изоструктурны. Однако, по имеющимся данным, они относятся к разным сингониям. Но если принадлежность митридатита к моноклинной или триклинной сингонии установлена на основании электронограмм (Чухров, Молева и Ермилова, 1958), то отнесение арсениосидерита к гексагональной или тетрагональной сингонии сделано только по оптическим данным (Dana, 1953) и не может считаться надежным.

В заключение можно сказать следующее. Арсениосидерит — минерал зоны гипергенеза. Характерной для него (в месторождениях, где он установлен до настоящего времени) является ассоциация со вторичными минералами марганца, кобальта, мышьяка и ванадия.

Результаты исследований показали, что арсениосидерит из Южной Киргизии аналогичен арсениосидериту из Романеша во Франции и маццилиту из Мексики. Отмечается полное сходство между ними по физическим и оптическим свойствам, поведению воды при нагревании и по химическому составу. Межплоскостные расстояния их также одинаковы. Арсениосидерит довольно близок по своим свойствам к митридатиту. Не исключена возможность существования ряда минералов промежуточного состава — водных основных арсенато-фосфатов кальция и железа

ЛИТЕРАТУРА

- Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. Госгеолтехиздат, 1957.
- Чухров Ф. В. О составе и генезисе митридатита. — Труды Ломоносовского ин-та АН СССР, вып. 10, 1937.
- Чухров Ф. В., Молева В. А., Ермилова Л. П. Новые данные о митридатите. — Изв. АН СССР, серия геол., № 8, 1958.
- Яхонтова Л. К. Бурые и желтые продукты окисления шмальтина и саффорита. — Труды Мин. музея АН СССР, вып. 12, 1961.
- Church A. H. New analyses of certain of certain mineral arseniates and phosphates. — J. Chem. Soc., 26, 1873.
- Dana. System of Mineralogy. Edition 7, 2, 1953.
- Dufrenoy M. De l'arseniosiderite, nouvelle espèce d'arseniate de fer. — Annales des Mines, ser., 4, 11, 1842.
- Foshag W. F. Carminite and associated minerals from Mapimi, Mexico. — Amer. Min., 22, № 5, 1937.
- Hey M. H. An index of mineral species and varieties arranged chemically, 1955.
- Hintze C. Handbuch der Mineralogie, Bd. 1, Abt. 4, H. 1, 1933.
- Kingsbury A. W., Hartley I. New occurrences of arseniosiderite. — Min. Mag., 31, № 237, 1957.
- König G. A. Neue amerikanische Mineralvorkommen. — Zeitschr. für Kryst. und Mineral., Bd. 17, 1889.
- Larsen E. S. The probable identity of mazapilite with arseniosiderite. — Amer. Min., 3, 1918.
- Meixner H. Arseniosiderit von Hüttenberg, Kärnten. — Zentralblatt für Min., Geol. und Paläont., A, H. 10, 1939.
- Pabst A. Minerals of California. State of California. Dep. of natural resources. — Division of mines. Geologie branch, Bull., № 113, 1938.
- Sandberger F. Untersuchungen über Erzgänge, H. 2, 1885.
- Sandberger F. Arseniosiderite in Pseudomorphosen nach Eisenspath von Neubulach bei Calw in Württemberg. — N. J. Min., Bd. 1, 1886.
- Strunz H. Mineralogische Tabellen. Leipzig, 1957.

Л. Б. Шлаин

К ВОПРОСУ О СЕРВАНТИТЕ

В 1947 г. при изучении гипергенных сурьмяных минералов некоторых месторождений Средней Азии (Кадамджай, Терексай, Касансай, Хайдаркан) автором был обнаружен минерал, который по химическому составу и оптическим свойствам оказался близким сервантиту (Sb_2O_4), но отличается от него присутствием воды.

Минерал этот, как водная разновидность сервантита, был назван гидросервантитом ($Sb_2O_4 \cdot nH_2O$) (Шлаин, 1950). В Кадамджайском и Терексайском месторождениях он пользуется широким распространением.

По имеющимся данным, «собственно сервантит» встречается крайне редко, и минералы типа сервантита в сурьмяных месторождениях представлены обычно гидросервантитом. Представляло интерес сравнение полученных рентгеновских данных для гидросервантита с данными для искусственного окисла Sb_2O_4 , который по существу является искусственным аналогом сервантита.

Для окисла Sb_2O_4 Дильстрёмом (Dihlström, 1938) была установлена ромбическая сингония и определены параметры элементарной ячейки. Новая таблица межплоскостных расстояний для окисла Sb_2O_4 опубликована Национальным бюро стандартов в Вашингтоне.

В табл. 1 приводятся межплоскостные расстояния гидросервантита, полученные в рентгеновской лаборатории ИГЕМ (аналитик М. Т. Янченко) и межплоскостные расстояния для окисла Sb_2O_4 , заимствованные из циркуляра, выпускаемого Американским национальным бюро стандартов (1960)¹.

Сравнение межплоскостных расстояний гидросервантита с данными для окисла Sb_2O_4 указывает на их большую близость.

На основании близости рентгеновских данных гидросервантита и искусственного окисла Sb_2O_4 ромбической сингонии можно считать, что имеется водный минерал типа сервантита, предположительно ромбической сингонии; формула этого минерала нуждается в уточнении.

Кроме гидросервантита, в сурьмяных месторождениях встречается близкий к нему по составу минерал стибиконит. В некоторых месторождениях [Джизикрут в Таджикской ССР (Новикова, 1952)] он является самым распространенным гипергенным сурьмяным минералом.

¹ В более полной дебаеграмме имеются дополнительные линии слабой интенсивности, затрудняющие сравнение. Появление этих линий, видимо, связано с иными условиями съемки.

Таблица 1

Межплоскостные расстояния гидросервантита и сравнение их с данными для искусственного окисла Sb_2O_4

Гидросервантит* из месторождения Терексай, Fe-излучение		Sb_2O_4 **		Sb_2O_4 **		Гидросервантит* из месторождения Терексай, Fe-излучение		Sb_2O_4 **		Sb_2O_4 **	
		Mo-излучение		Cu-излучение				Mo-излучение		Cu-излучение	
I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d
—	—	—	—	3	5,901	—	—	—	—	4	1,524
—	—	—	—	9	4,455	—	—	—	—	1	1,509
—	—	1	3,50	3	3,604	3	1,490	15	1,48	12	1,487
7	3,40	33	3,45	35	3,445	4	1,472	—	—	10	1,469
2	3,24	—	—	100	3,073	8	1,433	12	1,43	9	1,431
10	3,03	100	3,08	4	3,033	1	1,383	1	1,37	2	1,377
9	2,94	23	2,94	44	2,942	—	—	—	—	2	1,372
—	—	—	—	8	2,718	7	1,324	9	1,32	6	1,325
7	2,65	17	2,66	23	2,651	8	1,256	8	1,25	4	1,255
—	—	3	2,46	7	2,470	4	1,230	—	—	2	1,229
7	2,41	7	2,39	17	2,404	—	—	—	—	2	1,210
—	—	1	2,22	10	2,235	3	1,203	5	1,20	1	1,201
—	—	—	—	5	2,195	—	—	—	—	1	1,195
—	—	—	—	3	2,162	—	—	—	—	1	1,178
—	—	—	—	3	2,112	8	1,161	7	1,16	1	1,168
2	2,06	—	—	2	2,062	—	—	—	—	6	1,160
—	—	—	—	2	2,026	—	—	—	—	2	1,119
—	—	2	1,99	5	1,998	—	—	—	—	1	1,116
3	1,973	—	—	5	1,971	—	—	—	—	4	1,112
—	—	—	—	4	1,917	—	—	—	—	2	1,109
9	1,869	20	1,86	25	1,862	4	1,098	15	1,11	2	1,095
4	1,800	—	—	6	1,801	10	1,060	8	1,06	4	1,059
8	1,783	17	1,78	22	1,781	10	1,036	3	1,01	3	1,013
6	1,725	27	1,72	19	1,723	—	—	4	1,00	1	0,9982
—	—	—	—	10	1,697	—	—	—	—	1	0,9958
5	1,686	3	1,68	5	1,679	—	—	—	—	2	0,9779
6	1,639	7	1,63	11	1,636	—	—	—	—	1	0,9678
—	—	—	—	4	1,607	—	—	—	—	3	0,9350
1	1,592	1	1,59	2	1,591	—	—	—	—	1	0,9330
—	—	—	—	2	1,557	—	—	—	—	3	0,9310
1	1,535	2	1,53	3	1,536	—	—	—	—	—	—

* Аналитик М. Т. Явченко.

** По данным циркуляра, выпускаемого Американским национальным бюро стандартов (1960).

Стибиконит — минерал кубической сингонии со структурой пирохлора и формулой $(Sb^{3+}, Ca)_ySb_{2-x}^{5+}(O, OH, H_2O)_{6-7}$, где y близок к 1, а x колеблется от 0 до 1 (Vitaliano, Mason, 1952); от гидросервантита он отличается более низким показателем преломления (y стибионита — обычно не более 1,77, y гидросервантита — 2,09—2,16), а также рентгеновскими данными.

Сравнение межплоскостных расстояний гидросервантита и стибионита и его искусственного аналога Sb_3O_6OH (табл. 2) показывает, что на дебаеграммах стибионита и искусственного соединения Sb_3O_6OH от-

Таблица 2

Межплоскостные расстояния гидросервантита, стибиконита и его искусственного аналога — Sb_2O_6OH

Гидросервантит*, Fe-излучение		Стибиконит, по Vitaliano, Mason, 1952; Си-излучение		Sb_2O_6OH , Dählström, Westgren, 1937; Cr-излучение		Гидросервантит, Fe-излучение		Стибиконит, по Vitaliano, Mason, 1952; Си-излучение		Sb_2O_6OH , Dählström, Westgren, 1937; Cr-излучение	
I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d
7	3,40	90	5,93	—	—	8	1,256	20	1,28	6	1,287
2	3,24	—	—	—	—	4	1,230	—	—	—	—
10	3,03	70	3,09	6	3,096	4	1,203	—	—	—	—
9	2,94	100	2,96	10	2,998	8	1,161	40	1,18	4	1,188
7	2,65	40	2,57	8	2,570	4	1,098	—	—	10	1,180
7	2,41	10	2,36	2	2,357	10	1,060	40	1,15	—	—
2	2,06	—	—	2	2,102	10	1,036	10	1,13	—	—
3	1,973	30	1,98	6	1,981	—	—	10	1,08	—	—
9	1,869	—	—	—	—	—	—	20	1,05	—	—
4	1,800	80	1,81	8	1,819	—	—	20	0,987	—	—
8	1,783	—	—	—	—	—	—	10	0,908	—	—
6	1,725	30	1,74	6	1,740	—	—	10	0,897	—	—
5	1,686	—	—	—	—	—	—	30	0,868	—	—
6	1,639	—	—	—	—	—	—	20	0,855	—	—
1	1,592	20	1,57	4	1,569	—	—	10	0,847	—	—
1	1,535	60	1,55	8	1,551	—	—	10	0,824	—	—
3	1,490	30	1,48	6	1,487	—	—	20	0,811	—	—
4	1,472	—	—	—	—	—	—	10	0,785	—	—
8	1,433	30	1,44	6	1,441	—	—	20	0,783	—	—
1	1,383	—	—	—	—	—	—	20	0,774	—	—
7	1,324	30	1,34	6	1,340	—	—	—	—	—	—

* Аналитик М. Т. Янченко.

сутствует ряд интенсивных линий, которые имеются на дебаеграммах гидросервантита и искусственного окисла Sb_2O_4 (1,869—9, 1,783—8, 1,686—6, 1,639—6). Из этого следует, что минерал типа сервантита является самостоятельным минеральным видом и не тождествен стибикониту (Vitaliano, Mason, 1952)¹.

ЛИТЕРАТУРА

- Новикова Т. Н. Окисные минералы сурьмы Джижикрутского ртутно-сурьмяного месторождения. Известия отд. естествен. наук, 2, 1952.
- Шлаин Л. Б. Гидроромеит некоторых месторождений Союза. — Записки Всес. минер. об-ва, вып. 1, 1950.
- Circulars Am. National Bureau of Standards, 10, № 8, 1960.
- Dählström K., Westgren A. Über den Bau des sogenannten Antimontetroxyds und der damit isomorphen Verbindung $BiTa_2O_6F$. — Zeitschr. für anorg. und allgem. Chemie, 235, 1937.
- Dählström K. Über den Bau des wahren Antimontetroxyds und des damit isomorphen Stibiotantalits $SbTaO_4$. — Zeitschr. für anorg. und allgem. Chemie, 239, 1938.
- Vitaliano C. I., Mason B. Stibiconite and cervantite. — Amer. Miner., 37, № 11-12, 1952.

¹ После сдачи статьи в печать вышла работа N. Gründer, U. Pätzold, U. Strunz (N. Jahrb. Min., 1962, Н. 5), в которой также указывается, что сервантит является самостоятельным минеральным видом.

З. В. Шлюкова

КОССИРИТ ИДЕНТИЧЕН С ЭНИГМАТИТОМ

В связи с написанием статьи «Энигматит» для справочника «Минералы», издаваемого Академией наук СССР, автор обратил внимание на то, что в современных справочных изданиях по минералогии (А. Г. Бетехтин, А. Н. Винчелл и Г. Винчелл, М. Хей, Х. Штрунц) коссирит рассматривается как разновидность энигматита, в то время как в ряде оригиналь-

Таблица 1.

Химические составы коссирита и энигматита (вес. %)

Компо- ненты	1	2	3	4	5	6
Na ₂ O	6,61	6,25	6,07	6,83	6,58	6,58
K ₂ O	Следы	0,61	0,16	0,17	0,62	0,51
MgO	0,57	0,60	2,23	1,98	1,31	0,33
CaO	0,77	1,23	0,74	0,43	0,48	1,36
BaO	—	—	—	0,09	—	—
MnO	1,39	0,99	2,26	1,52	2,42	1,00
FeO	34,69	34,94	29,32	32,97	31,50	35,88
Al ₂ O ₃	0,20	2,27	1,20	2,35	1,87	3,23
Fe ₂ O ₃	5,31	3,94	9,97	3,73	6,28	5,81
SiO ₂	40,80	40,88	38,59	39,66	40,86	37,92
TiO ₂	8,22	7,86	10,11	9,53	8,16	7,57
H ₂ O	1,29	0,24	Не опр.	{ -0,26	{ -0,04	—
P ₂ O ₅	—	—	—	{ +0,55	{ +0,21	—
S	—	—	—	0,03	—	—
Cl	—	—	—	—	0,14	—
	—	—	—	—	Следы	—
Сумма	99,85	99,81	100,65	100,10	100,47	100,19
Удель- ный вес	3,74	3,732	3,758	3,77	—	3,80

1 — Коссирит, Пантеллерия, (Soellner, 1909). 2 — Энигматит, Хибинские тундры, анал. С. М. Курбатов (Костылева, 1930). 3 — Энигматит, Хибинские тундры, аналитик И. Д. Борнеман-Старынкевич (Костылева, 1930). 4 — Энигматит, Хибинские тундры, аналитик В. Г. Загинайченко (Оригинал дебаеграммы), по данным О. Дудкина. 5 — Энигматит, Ловозерские тундры, аналитик М. Е. Владимирова (Герасимовский, 1939). 5 — Энигматит, Гренландия (Brögger, 1890).

Таблица 2

Межплоскостные расстояния коссирита и энigmatита
(Fe-излучение; $2R = 57,3 \text{ м.м.}$, $d \approx 0,6 \text{ м.м.}$; $2R = 65,8 \text{ м.м.}$,
 $d = 0,5 \text{ м.м.}$)

Коссирит		Энigmatит		Коссирит		Энigmatит	
I	d	I	d	I	d	I	d
3	8,80	—	—	3	1,675	2	1,674
9	7,97	—	—	9	1,618	9	1,623
1	4,77	1	4,709	1	1,596	1	1,587
1	4,36	2	4,112	1	1,562	3	1,557
3	3,68	2	3,657	4	1,515	1	1,513
3	3,47	4	3,428	3	1,497	6	1,496
9	3,12	9	3,107	10	1,467	10	1,465
7	2,93	9	2,916	1	1,371	1	1,392
2	2,79	2	2,785	6	1,349	4	1,349
8	2,68	10	2,680	6	1,330	5	1,330
8	2,53	10	2,530	3	1,278	2	1,282
4	2,40	3	2,398	3	1,261	2	1,263
1	2,35	2	2,325	2	1,222	1	1,224
			2,300	3	1,208	1	1,206
1	2,19	1	2,202	2	1,774	1	1,168
9	2,11	10	2,111				
4	2,07	4	2,068	1	1,154	1	1,153
6	2,01	4	2,003	1	1,138	1	1,127
1	1,946	1	1,965	1	1,113	1	1,115
2	1,910	3	1,902	3	1,074	1	1,061
1	1,809	3	1,798	9	1,056	5	1,056
3	1,723	2	1,726	8	1,020	1	1,022

ных работ высказывается предположение об идентичности коссирита с энigmatитом.

Коссирит — минерал из липаритовой лавы острова Пантеллерия — был описан Ферстнером (Foerstner, 1881) как новый минерал, близкий к роговой обманке; Брёггер (Brögger, 1890), сравнивая кристаллографические свойства и химический состав энigmatитов с данными, полученными Ферстнером для коссирита (TiO_2 в анализе последнего не определялась), высказал предположение, что в анализе коссирита ошибочно пропущен титан, и что коссирит, возможно, является энigmatитом.

Кристаллографическое изучение коссирита с острова Пантеллерия, выполненное Зёлнером (Soellner, 1909), и приведенный в этой работе химический анализ Дитриха, установившего присутствие TiO_2 в коссирите, подтвердили предположение Брёггера.

Е. Е. Костылева (1930) на основе сопоставления данных изучения Хибинского энigmatита и коссирита, также указала на сходство химического состава и кристаллографических свойств коссирита и энigmatита. Боуэн (Bowen, 1937) получил одинаковые значения для показателей преломления энigmatитов из Хибинских тундр, из Гренландии и коссирита с острова Пантеллерия. Как видно из табл. 1, состав коссирита (анализ 1) ничем не отличается от состава энigmatитов; развитие кристаллов также

однотипно, межгранные углы одинаковы в пределах точности измерений несовершенных кристаллов.

	Энигматит (Хибинь), по Е. Е. Костылевой (1930)	Коссирит (Пантеллерия), по Ферстнеру (1881)
(100) : (010)	89°42'	89°40'
(010) : (110)	56 31	56 38
(010) : ($\bar{1}\bar{1}0$)	57 09	57 06
(110) : ($\bar{1}\bar{1}0$)	66 19	66 16

Для окончательного решения этого вопроса автором был передан на рентгеновское изучение коссирит с острова Пантеллерия, полученный из коллекции Минералогического музея АН СССР имени А. Е. Ферсмана. Порошкограмма этого коссирита, снятая А. С. Анисимовой в рентгеновской лаборатории ИГЕМ АН СССР, оказалась идентичной с порошкограммой энигматита Хибинских тундр (оригинал, химический анализ 4), выполненной в рентгеновской лаборатории Кольского филиала АН СССР Д. Л. Рогачевым (табл. 2).

Все указанное выше свидетельствует о том, что коссирит не может считаться разновидностью энигматита; оба минерала идентичны, и название «коссирит» следует исключить.

ЛИТЕРАТУРА

- Герасимовский В. И. Пегматиты Ловозерского щелочного массива.— Труды ИГи АН СССР, вып. 18, 1939.
- Костылева Е. Е. Энигматит Хибинских тундр.— Труды Мин. музея АН СССР, вып. 4, 1930.
- Bowen N. L. A note on aenigmatite.— Amer. Min., 22, N 2, 1937.
- Brögger W. C. Die Mineralien der Syenitpegmatitgänge der südnorwegischen Augit- und Nephelinsyenite.— Zeitschr. Krist., 6, 1890.
- Foerstner H. Über Cossyrit, ein Mineral aus den Liparitlaven der Insel Pantelleria.— Zeitschr. Krist., 5, 1881.
- Soellner J. Beiträge zur Kenntnis des Cossyrits von Pantelleria.— Zeitschr. Krist., 46, 1909.

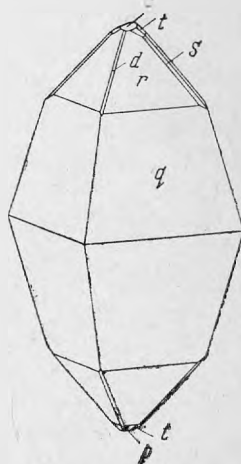
Т. А. Яковлевская, Е. И. Семенов

НЕКОТОРЫЕ НОВЫЕ ДАННЫЕ О ЧКАЛОВИТЕ

Чкаловит ($\text{Na}_2\text{BeSi}_2\text{O}_6$) найден в 1936 г. В. И. Герасимовским в пегматитах Ловозерского щелочного массива (г. Малый Пункаруайв) в виде неправильных зерен белого цвета среди уссингита и натролита (Герасимовский, 1939). В кристаллах аксессуарный чкаловит найден не был. При рентгеновском исследовании минерала Ю. А. Пятенко установил ромбическую сингонию (Пятенко и др., 1956). Зерна, выколотые по спайности, им устанавливались так, что ось второго порядка была перпендикулярна плоскости лучшей спайности, принятой за (100). Пространственная группа $C_{2v}^{19} - F2dd$; ромбо-пирамидальный класс L_22p ; $a_0 = 21,1$, $b_0 = 21,1$, $c_0 = 6,87\text{\AA}$; $a_0 : b_0 : c_0 = 1 : 1 : 0,3256$. Как видно из параметров ячейки, минерал является псевдотетрагональным вследствие равенства параметров по двум осям.

Нами были обнаружены кристаллы чкаловита в пегматитах гор Сенгисчорр и Нейха (долина р. Мотчисуай, Ловозерский щелочной массив). Это очень хрупкие псевдопирамидальные кристаллы псевдотетрагонального облика (см. рисунок). Чаще сохраняются отпечатки кристаллов в массе уссингита, сами же кристаллы сохраняются очень редко. Ромбо-пирамидальный класс подтвердился также и морфологически. Присутствие грани p ($2\bar{2}\bar{3}$) на нижней головке кристалла и отсутствие ее на верхней говорят о том, что горизонтальной плоскости симметрии не существует. Из имеющихся в нашем распоряжении кристаллов два можно было измерить на двукружном гониометре Гольдшмидта. При установке кристаллов их ось второго порядка была взята за вертикальную ось, как это принято для кристаллов ромбо-пирамидального класса. Таким образом, макроскопически заметная хорошая спайность, принятая Ю. А. Пятенко за (100), в нашей установке будет (001).

По данным гониометрических измерений отношение осей $a : b : c = 1 : 1 : 0,978$, что отличается от рентгеновского отношения переменных местами a и c и в три раза большими значениями по оси c . (По рентгеновским данным $c_0 : b_0 : a_0 = 0,3256 : 1 : 1$; $0,3256 \times 3 = 0,9768$). При рентгеновском отношении осей индексы граней становятся более сложными.



Кристалл чкаловита

Т а б л и ц а 1

Символы и координаты наблюдавшихся граней

Символы	Количество измерений	Колебания результатов измерений		Средние данные измерений		Вычисленные данные	
		φ	ρ	φ	ρ	φ	ρ
c 001	4	—	0°00' *	—	0°00'	—	0°00'
d 101	5	89°01'—90°13'	44°22'—44°31'	89°54'	44°28'	90°00'	44°22'
p 223	3	44 30—45 20	42 39—42 44	45 02	42 40	45 00	42 41
r 111	8	44 51—45 10	54 02—54 18	45 00	54 09	45 00	54 08
q 331	8	44 20—44 52	76 20—76 43	44 45	76 31	45 00	76 27
t 269	4	18 10—18 45	34 15—34 50	18 30	34 24	18 26	34 30
S 133	4	18 05—18 40	45 50—46 35	18 21	46 01	18 26	45 52

* Установка производилась по пинакледу.

В. И. Герасимовский не имел хорошо образованных кристаллов, поэтому ему не удалось определить оптическую ориентировку чкаловита; он лишь указал, что плоскость оптических осей совпадает с плоскостью наиболее выраженной спайности. Нами с помощью федоровского столика выяснена оптическая характеристика чкаловита. Он двuosный, оптически положительный. Плоскость оптических осей (001); $Nm = c. 2V = 78^\circ 30'$. Отмечается слабая дисперсия оптических осей. $Ng = 1,549$, $Nm = 1,543$, $Np = 1,540$.

Кроме макроскопически заметной спайности в шлифах, В. И. Герасимовским наблюдалась плохо выраженная спайность обычно в одном, реже в двух направлениях. Им приведены замеры полюсов этих спайностей относительно оптических индикатрисс:

$$\begin{array}{l}
 \text{Ng} = 51^\circ \\
 P_1 - Nm = 54^\circ 30' \\
 \text{Np} = 60^\circ
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{l}
 \text{Ng} = 51^\circ \\
 P_2 - Nm = 89^\circ \\
 \text{Np} = 39^\circ
 \end{array}$$

Первые измерения отвечают спайности, выраженной несколько лучше, чем вторая. Эти спайности в принятой нами установке будут по плоскостям (111) — первая и по (110) — вторая. Нами наблюдалась хорошая спайность по (001) и менее выраженная — по (111).

Чкаловит является характерным бериллиевым минералом резко выраженных агпаитовых пегматитов, генетически связанных с пойкилитовыми содалитовыми сиенитами. Приконтактовую зону этих пегматитов слагают содалит, нефелин, эвдиалит, рамзаит, арфведсонит; центральную — преимущественно уссингит. Чкаловит находится в массе уссингита в ассоциации с шизолитом, нептунитом, мурманитом, стенструпином и др. В подобной ассоциации чкаловит обнаружен в пегматитах Ловозерского массива (горы Пункаруайв, Сенгисчорр, Карнасург) и Южной Гренландии (Юлианехоб) (Sørensen, 1960). Чкаловит-уссингитовые пегматиты часто подвергаются интенсивной гидротермальной переработке, выраженной, главным образом, в цеолитизации. При этом уссингит и содалит замещаются натролитом, а чкаловит — мелкокристаллическим агрегатом аксессуарных эпидидимита и сферобертрандита. Подобные псевдоморфозы по чкаловиту с сохранением хорошо образованных псевдотетраго-

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

М. В. А х м а н о в а, Л. Л. Л е о н о в а. Исследование метамиктного распада силикатов с помощью ИК-спектроскопии.	3
Г. П. Б а р с а н о в, М. Е. Я к о в л е в а. Цвета минералов.	32
Б. В. Б р о д и н. Роль диффузии при замещении минералов и распаде твердых растворов.	79
В. А. К о р н е т о в а. Об ассоциации ильменорутила и монацита в пегматитах Сибири.	96
В. А. К о р н е т о в а, В. Б. А л е к с а н д р о в, М. Е. К а з а к о в а. Основой разновидности эшинита, богатой танталом, из гранитных пегматитов Сибири	108
В. В. П л о ш к о, В. И. Б о г д а н о в а. Минералы группы эпидота в породах Уруштенского магматического комплекса (Северный Кавказ).	122
М. М. П о в и л а й т и с, Н. И. О р г а н о в а. К вопросу о составе и свойствах слюд.	140
Л. Н. Р о с с о в с к и й. Пегматиты в магнетитовых мраморах из района месторождения благородной шпинели Куги-Ляль на Юго-Западном Памире.	166
Е. Б. Х а л е з о в а. О типоморфизме циркона из щелочных пород Вишневых и Ильменских гор.	182
Минералогические заметки	
К. К. А б р а ш е в. О пространственной группе лейкофана.	200
Г. А. А н н е н к о в а, В. А. М о л е в а. О редкоземельном эвколите из Хибин	201
Г. Е. Б е л о у с о в, В. И. К у д р я ш о в а. Зеленый апофиллит с реки Нидым (Эвелькийский национальный округ).	205
В. В. Д и с т л е р, С. Д. П о п о в, З. Ф. О в ч а р о в а. Стрюверит — акцессорный минерал гранитов.	209
Е. И. Д о л о м а н о в а, В. А. М о л е в а. Даналит из месторождения касситерито-кварцево-сульфидной формации Сибири.	215
М. Д. Д о р ф м а н, Т. А. Б у р о в а. Гипергенный барит в Хибинском щелочном массиве.	219
М. Д. Д о р ф м а н, К. К. А б р а ш е в. О гипергенном фосфате натрия в Хибинском массиве нефелиновых сиенитов.	226
А. Е. Е ф и м о в, Т. Б. Г о р б а ч е в а. О калиевых полевых шпатах щелочных пегматитов Инаглинского массива.	231
В. И. К у д р я ш о в а. Гидротермальный пироксен из траппов реки Нижней Тунгуски.	238
Е. Д. Н а д е ж д и н а, В. В. Ю д и н а, Н. И. З а б а в н и к о в а. Акцессорный сфен из метасоматически измененных траппов Сибирской платформы (район реки Большой Ботуобин).	243
Н. Н. С м о л ь я н и н о в а, В. М. С е н д е р о в а. Арсениосидерит из Южной Киргизии.	250
Л. Б. Ш л а и н. К вопросу о сервантите.	259
З. В. Ш л ю к о в а. Коссирит идентичен с энigmatитом.	262
Т. А. Я к о в л е в с к а я, Е. И. С е м е н о в. Некоторые новые данные о очкаловите.	265

Минералы СССР

Труды Минералогического музея им. А. Е. Ферсмана вып. 14

Утверждено к печати Минералогическим музеем им. А. Е. Ферсмана

Редактор Издательства В. К. Шлепов. Художник А. Г. Сорензон
Технические редакторы О. М. Гуськова, И. А. МакагоноваРИСО АН СССР №101—61. Сдано в набор 14/II 1963 г. Подписано к печати 25/V 1963 г.
Формат 70×108^{1/16}. Печ. л. 16,75=22,95 усл. печ. л. Уч.-изд. л. 20,9. Тираж 1700 экз. Т-06949.
Изд. № 1386. Тип. зак. № 1849

Цена 1 руб. 46 коп.

Издательство Академии наук СССР, Москва, К-62, Подсосенский пер., 21

2-я типография Издательства АН СССР, Москва Г-99, Шубинский пер., 40