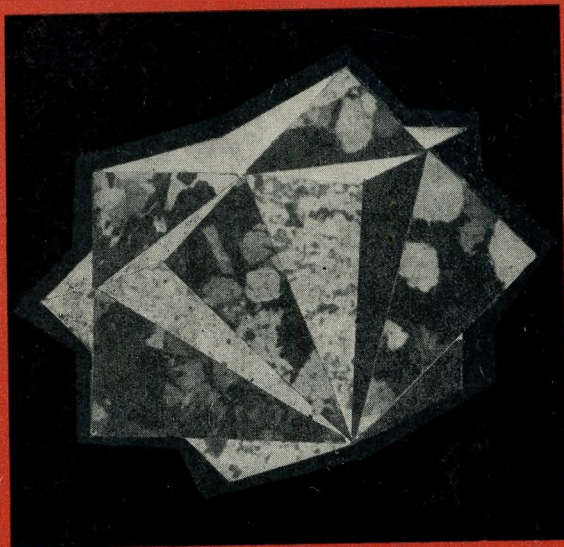
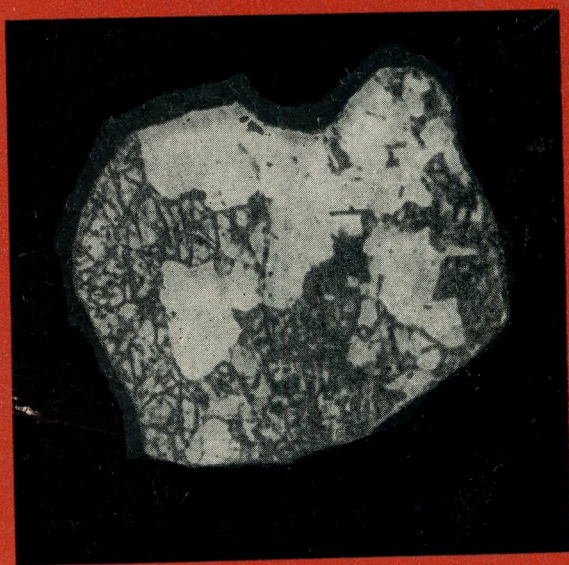


Академия наук СССР



Новые данные о минералах СССР



Издательство «Наука»

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ МУЗЕЙ им. А. Е. ФЕРСМАНА

Труды, вып. 17

НОВЫЕ ДАННЫЕ О МИНЕРАЛАХ СССР



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

МОСКВА 1966

БИБЛИОТЕКА
Минералогического музея
Академии Наук СССР

УДК 549.01 (47)

ОТВЕТСТВЕННЫЙ РЕДАКТОР

доктор геол.-мин. наук Г. П. БАРСАНОВ

Г. Ш. БАРСАНОВ, М. Е. ЯКОВЛЕВА

ЭЛЬБАИТ И НЕКОТОРЫЕ
РЕДКИЕ РАЗНОВИДНОСТИ ТУРМАЛИНА

Эльбаит

В предыдущих статьях авторами описаны дравит и шерл (Барсанов, Яковлева, 1964, 1965), условные границы которых по химическому составу были приняты равными: для дравита 6—15% MgO и до 7,5% суммы окислов хромофоров, для шерла 0—14% MgO и 7—24% суммы окислов хромофоров.

В настоящей работе обобщен накопленный в литературе фактический материал по группе турмалина эльбаитового состава, имеющего, как известно, низкое содержание магнезии и суммы окислов хромофоров, но характеризующегося высоким содержанием глинозема.

Химические анализы эльбаита, нанесенные на график с координатами, отражающими весовые содержания магнезии и суммы окислов хромофоров, принятые для разграничения дравита и шерла (рис. 1), разместились обособленно вблизи начала координат. Граница между эльбаитом и шерлом выявляется достаточно четко. Она проходит в интервале 7—8% суммы окислов хромофоров. Турмалины, анализы которых попадают в этот интервал, макроскопически описываемые как черные, относятся обычно к шерлу, а зеленые и синие — к эльбаиту. Необходимо еще раз отметить, что приводимое в литературе определение цвета субъективно, поэтому граница эльбаит—шерл несколько растянута, однако она отбивается более отчетливо по сравнению с условно принятой границей между дравитом и шерлом. В содержании магнезии между эльбаитом и дравитом существует разрыв.

Турмалин эльбаитового состава подразделяется на две основные разновидности: 1) окрашенный в розовые и красные цвета разной интенсивности рубеллит и бесцветный ахроит, содержащие не более 2% MgO и не более 2,6% суммы окислов хромофоров; 2) окрашенный в зеленый цвет верделит и в синий цвет индиголит, содержащие 2—8% суммы окислов хромофоров и в основном около 2% MgO¹.

Обе эти разновидности образуют и самостоятельные кристаллы, и зонарно окрашенные кристаллы. В последних, так называемых полихромных турмалинах, смена цветов происходит и по вертикали кристалла,

¹ Только в № 32 сумма хромофоров снижается до 1,53% и в № 43 MgO повышается до 3,92%.

Состав и свойства

Окислы	1	2	2а	3	3а	4	5
SiO ₂	38,01	38,26	38,38	39,84	38,64	37,19	39,14
TiO ₂	—	—	—	—	—	Сл.	—
B ₂ O ₃	10,51	9,29	9,72	9,02	10,04	11,01	9,63
Al ₂ O ₃	41,48	43,97	42,48	42,50	41,14	41,92	42,64
Fe ₂ O ₃	—	—	—	0,80	0,64	0,09	0,07
FeO	0,27	—	—	0,14	0,14	0,16	0,13
MnO	1,48	1,53	1,53	0,08	0,17	0,58	0,26
MgO	—	1,62	1,62	1,48	1,82	0,35	0,24
CaO	0,57	0,62	0,62	2,36	3,89	1,26	0,74
Li ₂ O	1,75	0,48	0,50	0,60	0,50	0,13	0,23
Na ₂ O	2,17	1,53	1,53	2,83	2,54	1,39	3,19
K ₂ O	0,21	0,21	0,23	—	—	0,04	0,16
H ₂ O ⁺	3,18	2,49	3,41	0,44	0,59	5,33	2,98
H ₂ O ⁻	—	—	—	—	—	0,07	—
F ⁻	0,96	0,70	—	—	—	0,96	0,32
С у м м а	100,59	100,70	100,02	100,09	100,11	100,48	99,73
Уд. вес	3,006	3,082	3,064	—	—	3,024—3,035	—
<i>N_g</i>	1,639	—	—	—	—	—	—
<i>N_p</i>	1,618	—	—	—	—	—	—
<i>N_g—N_p</i>	0,021	—	—	—	—	—	—
Сумма хромофоров	1,75	1,53	1,53	1,02	0,95	0,83	0,46

Окислы	11	11а	12	13	13а	14	15	16
SiO ₂	37,89	38,85	38,06	36,70	36,33	37,19	38,19	38,07
TiO ₂	0,04	—	0,02	—	—	—	—	—
(Ti ₂ O ₃)	—	—	—	—	—	—	—	—
B ₂ O ₃	10,28	9,52	10,88	10,76	9,79	10,06	9,97	9,99
Al ₂ O ₃	43,85	44,05	41,78	42,99	40,99	42,43	42,63	42,24
Fe ₂ O ₃	—	—	0,035	—	—	Нет	—	—
FeO	0,11	—	—	1,35	1,35	0,52	—	0,26
MnO	0,11	0,92	0,45	0,28	0,37	0,79	1,94	0,35

1 — красный; СССР, Урал, Мурзинна; пегматиты (Ферсман, 1925; Kunitz, 1929); в оригинале сумма 1917; Ферсман, 1925); 3 — белый с зеленоватым и розоватым оттенком; 3а — розовый; СССР, Казахстан, повоочный край, Моховое; пегматиты в гранитах (Агафонова, 1947, 1949); 5 и 5а — розовый; СССР, Фонова, 1947, 1949); 6 — бледно-розовый; 6а — розовый, 6б — буровато-красный; СССР, Борщовочный Сибирь, Нерчинск (Kunitz, 1929); 8 — красный; Чехословакия, Сушице; пегматиты в магнезиаль-ная, Рожнов; пегматиты в кристаллических сланцах (Sekanin, 1928; Kunitz, 1929; Ферсман, 1960);

Таблица 1

эльбанга (вес. %)

5а	6	6а	6б	7	8	9	10
37,21	38,32	37,34	37,48	37,68	38,49	37,73	37,37
Сл.	0,02	0,02	Сл.	—	—	—	—
11,25	10,20	10,80	10,00	10,58	8,25	10,24	10,08
42,81	44,42	43,70	43,63	40,05	41,49	41,22	41,07
Нет	0,10	0,08	0,17	—	—	—	—
0,22	—	0,04	—	0,52	0,35	1,21	0,52
0,47	0,01	0,54	0,85	2,04	0,60	0,94	1,67
0,61	0,30	0,26	0,35	0,28	—	—	0,12
1,35	0,36	0,29	0,62	1,13	0,82	0,87	0,90
0,14	1,12	1,43	1,34	1,62	1,68	1,38	1,43
1,16	1,56	2,41	2,18	2,36	1,32	2,04	2,56
0,09	0,31	0,15	0,20	0,19	2,14	0,53	—
4,15	1,49	2,12	1,69	3,04	4,61	3,16	3,44
0,09	0,03	—	—	—	—	—	—
0,80	1,60	0,88	0,10	1,06	0,43	0,64	0,81
100,35	99,84	100,06	98,61	100,55	100,18	99,96	99,97
3,052—3,061	3,041	3,043	3,049	3,014	2,913	3,004	3,020
—	1,6385	1,6403	1,6390	1,642	—	—	1,642
—	1,6180	1,6199	1,6187	1,621	—	—	1,623
—	0,0205	0,0204	0,0203	0,021	—	—	0,019
0,69	0,13	0,68	1,02	2,56	0,95	2,15	2,19

Таблица 1 (продолжение)

17	18	19	19а	20	21	22	23	24
37,57	37,54	37,72	37,78	37,06	37,52	37,29	37,58	39,07
—	—	—	—	—	—	—	0,59	—
10,65	9,12	9,58	9,46	11,03	10,70	10,05	10,01	—
42,18	43,46	41,14	41,25	40,53	40,08	38,91	40,22	41,25
—	2,60	0,65	0,42	0,40	0,40	0,78	0,50	—
0,19	—	—	—	—	—	—	0,12	0,19
0,24	—	1,72	1,83	1,23	0,63	0,52	0,65	0,54

100, 49%; 2 и 2а — красный; СССР, Урал, Шайтанна; пегматиты в змеевиках (Hintze, 1897; Doelter, Калбинский хребет; пегматиты в гранитах (Шавло, 1958); 4 — розовый; СССР, Восточная Сибирь, Бор-Борщовичский край, Усовское; пегматиты в контакте биотитовых гнейсов и жилы спессартина (Ага-вряж; пегматиты (Сливко, 1955), 6б — в оригинале сумма 100, 64%; 7 — темно-красный; СССР, Восточ-ных мраморах (Scharizer, 1889); SnO₂ — следы; 9 — светло-розовый; Чехословакия, Западная Мора-10 — красный; ГДР, Верхняя Саксония, Цениг; пегматиты в гранулитях (Hintze, 1897; Kunitz, 1929;

	11	11a	12	13	13a	14	15	16
MgO	—	0,20	0,02	0,10	0,16	Нет	0,39	0,07
CaO	0,07	—	0,72	0,60	0,95	0,57	0,45	0,56
Li ₂ O	1,66	1,22	1,55	0,89	1,31	1,73	1,17	1,59
Na ₂ O	2,43	2,00	2,48	3,36	3,04	2,24	2,60	2,18
K ₂ O	—	1,30	0,25	0,49	0,50	0,23	0,68	0,44
H ₂ O ⁺	3,47	2,41	3,02	2,75	4,02	3,90	2,00	4,26
H ₂ O ⁻	—	—	Нет	0,24	0,45	—	—	—
F	0,10	0,70	0,92	0,10	0,39	—	1,18	0,28
Сумма	100,01	101,17	100,185	100,61	99,65	99,66	101,20	100,29
Уд. вес	3,05	3,022	3,025	—	—	3,028	3,019	2,997
<i>Ng</i>	1,651	—	1,6391	—	—	—	—	—
<i>Np</i>	1,630	—	1,6205	—	—	—	—	—
<i>Ng—Np</i>	0,021	—	0,0186	—	—	—	—	—
Сумма хромо-форов	0,26	0,92	0,505	1,63	1,72	1,31	1,94	0,61

Ферсман, 1960); 11 — бледно-розовый; Италия, Эльба; перматиты в гранитах (Schaller, 1913; Doelter, 12 — красный; Швеция, Варутреск (Varutrask); перматиты в амфиболитах (Quensel, 1957); Rb₂O — сланцах (Holmqvist, 1910; Sjorgen, 1916); P₂O₅ — нет; в оригинале сумма 100, 70%; 13a — светло-серый, Минас-Жерайс; перматиты (Bauer, 1832; Riggs, 1888); 15 — красный; США, штат Мэн, Парис (Paris); дянх сланцах и гнейсах (?) (Riggs, 1888; Hintze, 1897; Dana, 1911); 17 — розовый; США, штат Кали 18 — розово-алый; США, полуостров Нижняя Калифорния у Сан-Диего; из слюдяных сланцев, иньс-сгоих, 1922); 19 — темно-красный; Антсунгумбату (Antsongombato); перматиты в известняках; 19a — Тсилаизина (Tsilaiizina); перматиты в кварцитах; 22 — красный; Антабуака (Antaboaka); перматиты 24 — розовый; Западная Австралия, Юго-Западный округ, Равинсторп (Ravensthorpe); перматиты

Таблица 2

Пределы содержания окислов в рубеллите и ахронте (вес. %)

Окислы	Пределы содержания	Преобладающие содержания	Окислы	Пределы содержания	Преобладающие содержания
SiO ₂	36,33—39,84	37—38,5	MgO	0,02—1,82	0,02—0,5
TiO ₂	Сл.—0,02 (0,59) *	Нет	CaO	0,07—4,10	0,07—1,5
B ₂ O ₃	8,25—11,25	9—11	Li ₂ O	0,11—1,92	0,5—1,7
Al ₂ O ₃	38,91—44,42	40—44	Na ₂ O	0,80—3,36	1—2,5
Fe ₂ O ₃	Нет—0,80	Нет	K ₂ O	0,04—2,14	0,04—0,7
FeO	0,04—0,22	»	H ₂ O	0,44—5,33	1,5—4,5
MnO	0,01—2,04	До 10%	F	0,10—1,60	0,1—1,2
			Сумма хромофоров	0,13—2,60	Нет

* Одно определение.

Таблица 1 (окончание)

17	18	19	19a	20	21	22	23	24
—	0,27	0,24	0,20	0,43	0,39	0,30	0,07	0,10
1,20	0,64	0,90	1,03	2,58	2,44	4,10	4,00	0,29
1,92	0,56	1,13	1,01	0,41	0,66	1,03	0,71	1,28
2,05	2,51	2,12	2,39	0,80	1,58	0,76	1,72	2,32
—	1,58	0,09	0,08	0,43	0,09	0,10	0,24	0,20
3,38	1,87	4,16	4,08	4,02	4,14	4,39	3,13	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,39	0,12	0,78	0,81	1,23	1,05	1,40	0,98	—
99,77	100,27	100,23	100,34	99,55	99,68	99,63	100,52	—
3,04	3,116	3,0483	3,015	2,978	3,061	3,0474	3,052	3,01
1,647	—	1,6425	1,6391	1,6408	1,6374	1,6411	—	1,637
1,628	—	1,6231	1,6205	1,6246	1,6214	1,6256	—	1,619
0,019	—	0,0194	0,0186	0,0162	0,0160	0,0155	—	0,018
0,43	2,60	2,37	2,25	1,63	1,03	1,30	1,86	0,73

1917; Ферсман, 1960); 11a — красноватый; там же; пегматиты в гранитах (Hintze, 1897; Doelter, 1917); 0,01%; Cs₂O и Cr₂O₃ — нет; 13 — розовый; Швеция, о. Утё; пегматиты в гнейсах и кристаллических почти бесцветный; там же (Sjorgen, 1916); P₂O₅ — нет; 14 — бесцветный до розоватого; Бразилия, штат пегматиты в гранито-гнейсах (Dana, 1911); 16 — розовый; США штат Мэн, Рамфорд; пегматиты в слюфорния, графство Сан-Диего, Меса-Гранде; пегматиты в габбро (?) (Schaller, 1913, 1925; Ферсман, 1960); цированных пегматитами (Wittich, 1914; Bauer, 1932); 19—23 — Мадагаскар (Duparc и. а., 1913; Лавелло-красный; там же; 20 — розовый; Маруанду (Maroondo); пегматиты в кварцитах (?); 21 — розовый; в слюдяных сланцах; 23 — темно-красный; Анжанабууина (Anjanabouina); пегматиты в кварцитах; (Simpson, 1951).

зом, касситеритом и отчасти серицитом (Cissarz, 1927). Наконец, также зеленый турмалин (анализ 42) из Камполунго, Швейцария, описывается Энгельманном (Engelmann, 1878). По предположению Губелина (Gübelin, 1939), он генетически связан с кристаллическими сланцами.

По химическому составу турмалины Милдона, Кузнечихи и Камполунго не отличаются от таковых из пегматитов. В турмалине же из грейзенов Маунт-Бишоф сравнительно высоко содержание магнелии — 3,92%, тогда как обычно оно не поднимается выше 2,17%. Такое резкое увеличение магнелии связано, вероятно, с извлечением ее из вмещающих пород, тем более что турмалинизация даек более развита по контакту с боковыми породами. Однако данными о составе вмещающих пород авторы не располагают.

Приведенные выше данные, касающиеся химической характеристики турмалина эльбаитового состава, позволяют наметить некоторые выводы об особенностях его химизма по сравнению с описанными ранее шерлом и дравитом. Здесь же, исходя из положений, изложенных в предыдущих статьях (Барсанов, Яковлева, 1964, 1965), мы коснемся и ряда

Состав и свойства

Окислы	25	26	26а	27	27а	27б	28
SiO ₂	36,36	37,80	39,92	36,00	37,30	37,26	36,38
TiO ₂	Сл.	—	—	0,08	0,11	0,04	—
B ₂ O ₃	10,30	9,94	10,84	9,75	10,00	10,50	8,12
Al ₂ O ₃	40,48	36,00	36,54	36,89	37,93	41,48	39,77
Fe ₂ O ₃	—	4,72	3,52	3,58	3,33	0,95	—
FeO	3,64	0,15	0,34	2,14	1,74	0,12	4,17
MnO	1,05	0,28	0,18	1,40	0,78	0,93	2,83
MgO	0,09	1,93	2,14	1,84	0,65	0,38	—
CaO	0,67	3,41	3,33	0,27	0,55	0,53	—
Li ₂ O	1,27	0,12	0,24	1,25	1,56	1,64	1,54
Na ₂ O	2,20	3,60	3,20	2,41	2,62	2,71	1,93
K ₂ O	0,44	—	—	0,52	0,72	0,14	0,93
H ₂ O ⁺	3,64	0,19	0,30	2,00	2,57	2,06	4,29
H ₂ O ⁻	0,08	—	—	Нет	0,05	0,18	—
F	0,10	—	—	2,10	1,20	1,07	—
Сумма	100,32	98,14	100,55	100,23	101,11	99,99	99,96
Уд. вес	3,096	—	—	3,075	3,062	3,047	3,103
Ng	1,644	—	—	1,648	1,6370	1,6371	—
Np	1,623	—	—	1,621	1,6188	1,6191	—
Ng—Np	0,021	—	—	0,027	0,0182	0,0180	—
Сумма хромофоров	3,69	5,15	4,04	7,20	5,96	2,04	7,00

Окислы	32г	32д	32е	33	34	35	35а	36	36а
SiO ₂	37,05	37,74	36,91	36,00	36,96	38,46	38,39	38,14	37,85
TiO ₂	—	—	—	0,30	0,03	—	—	Нет	Нет
B ₂ O ₃	9,09	11,54	9,87	9,11	11,00	9,73	10,64	10,25	10,55
Al ₂ O ₃	40,03	38,43	38,13	46,54	39,56	36,80	36,37	39,60	37,73
Fe ₂ O ₃	—	1,58	0,31	—	—	—	—	0,30	0,42
FeO	2,36	1,93	3,19	1,21	2,14	6,38	5,48	1,38	3,88
MnO	2,35	1,25	2,22	0,02	2,00	0,78	1,08	1,38	0,51
MgO	0,32	0,06	0,04	0,45	0,15	1,88	0,14	Сл.	0,04
CaO	0,47	0,66	0,38	0,56	1,28	—	0,72	0,43	0,49
Li ₂ O	0,60	1,66	1,61	0,72	1,64	0,72	1,02	1,34	1,34
Na ₂ O	3,18	2,37	2,70	1,49	2,10	2,47	2,53	2,36	2,16
K ₂ O	Сл.	0,07	0,28	0,53	—	0,47	0,27	0,27	0,62
H ₂ O ⁺	3,23	3,21	3,64	1,56	3,10	2,31	3,94	4,16	4,18

Таблица 3

эльбанга (вес. %)

29	30	30а	31	32	32а	32б	32в
37.74	37.30	38.10	36.48	37.39	38.06	38.01	37,40
—	0.06	0.09	—	—	—	—	—
9.99	10.18	10.70	9.74	10.29	10.09	9.64	10.74
41.89	37.63	38.50	40.08	39.65	37.81	39.00	39.02
—	—	—	—	0.15	—	—	—
1.38	4.53	3.87	3.51	2.29	5.83	3.40	2.35
2.51	1.04	0.46	0.40	1.47	1.13	2.50	2.57
0.41	Нет	0.10	0.08	Нет	0.92	0.60	0.20
—	0.18	0.10	Сл.	0.49	—	—	0.60
0.74	1.05	1.52	1.11	1.71	1.30	1.30	1.33
2.40	4.24	2.93	2.99	2.42	2.21	2.21	3.59
0.34	0.10	0.21	0.86	0.25	0.42	0.42	0.29
2.60	2.80	2.69	3.85	3.63	2.23	2.92	3.08
—	Нет	Нет	0.17	—	—	—	—
0.50	0.77	0.77	0.40	0.32	0.70	0.70	0.98
100.50	99.88	100.04	99.67	100.06	100.70	100.70	102.15
—	3.110	3.065	—	—	3.107	—	3.029
—	1.6427	1.6423	—	—	—	—	—
—	1.6230	1.6224	—	—	—	—	—
—	0.0197	0.0199	—	—	—	—	—
3.89	5.63	4.42	3.91	3.91	6.96	5.90	4.92

Таблица 3 (продолжение)

36б	37	38	39	40	Окислы	41	42	43
36.26	36.72	37.88	36.08	37.92	SiO ₂	38.46	39.26	36.86
Нет	0.06	0.02	—	—	TiO ₂	0.22	—	—
9.94	10.60	10.80	10.32	—	B ₂ O ₃	9.86	9.40	10.56
36.68	41.27	38.75	39.73	39.18	Al ₂ O ₃	40.37	38.33	36.72
0.15	—	0.50	—	—	FeO	2.41	4.51	5.66
7.07	1.13	3.18	4.88	2.14	MnO	Сл.	1.12	0.66
0.72	1.48	0.63	0.72	1.34	MgO	2.17	1.02	3.92
0.16	—	0.69	0.82	0.40	CaO	0.59	—	0.34
0.17	0.87	0.70	0.37	0.22	Na ₂ O	1.80	2.43	3.57
1.05	1,76	1,44	1,23	1,24	K ₂ O	0,10	0,38	1,11
2.88	2.23	2.07	2.45	2.64	H ₂ O ⁺	4.26	2.41	1,16
0.44	—	0.13	0.32	0.42	H ₂ O ⁻	0.03	—	—
4.05	3.33	2.64	2.89	—	F	0.30	0.60	0,61

Окислы	32г	32д	32е	33	34	35	35а	36	36а
H ₂ O ⁻	—	—	—	—	—	—	—	—	—
F	1,15	0,57	0,14	—	1,13	0,55	—	0,62	0,62
С у м м а	99,83	101,07	99,42	98,49	101,09	100,55	100,58	100,23	100,39
Уд. вес	—	3,019	—	—	—	3,108	3,078	3,07	—
Ng	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Np	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ng—Np	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Сумма хромофоров	4,71	4,76	5,72	1,53	4,17	7,16	6,56	3,06	4,81

25 — светло-зеленый; Англия, графство Девоншир, Милдон (Meldon); аплиты (Deer a. o., 1962); Казахстан, Калбинский хребет; натро-литиевые пегматиты в гранитах (Шавло, 1958); 27 — синевато-натро-литиевые пегматиты (Сливко, 1955); 28 — сине-зеленый; Чехословакия, Сушице; натро-литие-зеленый; Италия, Эльба; натро-литиевые пегматиты в гранитах (Hintze, 1897; Ферсман, 1960; Eskola, Фиболитах (Quensel, 1957); в обоих анализах отсутствуют Rb₂O, Cs₂O, Sr₂O₃; в анализе 30 отсутствуют цах (Holmquist, 1910; Sjorgen, 1916; Ферсман, 1960) P₂O₅ 0,17%; 32 — бледно-зеленый; Бразилия, штат 32б — зеленый; там же (Doelter, 1917); 32в и 32г — зеленый; там же (Jannasch, Calb, 1889; Hintze, Hintze, 1897); P₂O₅ 0,11%; 33 — бутылочно-зеленый; Бразилия, штат Минас-Жераис, Санта-Мария Коннектикут, Хаддам (Haddam); натро-литиевые пегматиты в гранитогнейсах (Penfield, Foote, 1899; пегматиты в слюдяных сланцах (Hintze, 1897; Emerson, 1898; Kunitz, 1929; Ферсман, 1960); 36 — бледно-литиевые пегматиты в гранитах и гранитогнейсах (Riggs, 1888; Hintze, 1897; Bastin, 1914; Ферсман, натро-литиевые пегматиты в габбро (?) (Schaller, 1913; 1925; Ферсман, 1960); 38 — светло-синий; Юго-Ферсман, 1960); 39 — светло-зеленый; Юго-Западная Африка, Усакас (?); натро-литиевые пегматиты: Западная Австралия, Юго-Западный округ, Равинсторп (Ravensthorpe); пегматиты (Simpson, 1951; 42 — зеленый; Швейцария, Камполунго (Engelmann, 1878; Gübelin, 1939); в кристаллических сланцах (?); низированных дайках кварцевого порфира.

типоморфных особенностей эльбаита, связанных с особенностями его химического состава.

Цвета турмалинов эльбаитового состава: рубеллита розовый до красного, верделита зеленый, индиголита синий, ахроит бесцветен. Причину окраски изучали многие исследователи. Квенсел и Габриельсон (Quensel, Gabrielson, 1939), сопоставляя химические анализы зеленых и красных литиевых турмалинов, пришли к выводу, что красный цвет вызывает марганец, обладающий более высокой степенью окисления, а зеленую окраску — закисное железо, но при этом марганец присутствует в двухвалентной форме. Т. Н. Агафонова (1947), основываясь на данных химического состава и окраски турмалина Борщовочного кряжа (розового, зеленого и черного), полагает, что кристаллохимическая роль Mn (т. е. валентность и положение в структуре) различна в разноокрашенных образцах.

Исследованием спектров поглощения турмалина эльбаитового состава занимались Кольбе (Kolbe, 1935), С. В. Грум-Гржимайло (1948, 1958), Бродли (Baueг a. o., 1953), М. М. Сливко (1952, 1955, 1957, 1959а).

С. В. Грум-Гржимайло и М. М. Сливко считают, что розовая окраска турмалина обусловлена трехвалентным марганцем, зеленая — двухвалент-

Таблица 3 (окончание)

366	37	38	39	40	Окислы	41	42	43
—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,71	0,31	1,16	1,01	—	—	—	—	—
100,28	99,76	100,59	100,82	—	Сумма	100,57	99,46	100,17
—	3,053	—	3,086	3,04	Уд. вес	2,92	2,969	3,042
—	1,646	1,6394	1,646	1,634	<i>Ng</i>	1,636	—	—
—	1,628	1,6208	1,625	1,619	<i>Np</i>	1,613	—	—
—	0,018	0,0186	0,021	—	<i>Ng—Np</i>	0,023	—	—
7,94	2,67	4,33	5,60	3,48	Сумма хромов	2,63	5,63	6,32

26 — темно-синий, зеленовато-синий; 26a — темно-зеленый, зеленый до розовато-зеленого; СССР, зеленый интенсивный; 27a — травяно-зеленый; 276 — желтовато-зеленый; СССР, Борщовочный край; вые пегматиты в магнезиальных мраморах (Scharizer, 1889; Ферсман, 1960); SnO_2 0,04%; 29 — светло-1962); 30 — синий; 30a — зеленый; Швеция, Варутреск (Varutrask); натро-литиевые пегматиты в ам-также Cu, Ni, Co; 31 — синий; Швеция, о. Утё; литиевые пегматиты в гнейсах и кристаллических слан-Минас-Жераис; пегматиты (Riggs, 1888; Bauer, 1932); P_2O_5 следы; 32a — зеленый; там же (Hintze, 1897); 1897; 32d — там же (Doelter, 1917); цвет не указан; P_2O_5 нет; 32e — оливково-зеленый (Riggs, 1888; у Суасуи; пегматиты (Coelho, 1948) в реферате сумма анализа не указана; 34 — зеленый; США, штат Ферсман, 1960); 35, 35a — зеленый; США штат Массачусетс, Честерфилд (Chesterfield); натро-литиевые зеленоватый; 36a — светло-зеленый; 366 — темно-зеленый; США, штат Мэн, Оберн (Auburn); натро-1960); P_2O_5 следы; 37 — бледно-зеленый; США, штат Калифорния, графство Сан-Диего, Меса-Гранде; Западная Африка, Усако; натро-литиевые пегматиты в биотитовых гнейсах (?) (Rath, Puchelt, 1957; в биотитовых гнейсах (?) (Kunitz, 1929; Ферсман, 1960); в оригинале сумма 100, 79; 40 — зеленый; 41 — зеленый (?); СССР, Урал, Кузнецка (Лазаренко, 1954; Сливко, 1955); в колчеданных залежах; 43 — светло-голубой; Тасмания, Маунт-Бишоф (Mount Bischoff) (Hintze, 1897; Cissarz, 1927); в грейзе-

ным железом, синия — одновременным влиянием двух- и трехвалентного железа. По мнению В. С. Соболева (1949), ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} в синих турмалинах занимают особые места в решетке и изоморфно не замещают друг друга. Бродли объясняют зеленую окраску также присутствием закисного железа, но розовая окраска турмалина, по их мнению, вызвана двухвалентным марганцем. В. М. Винокуров и М. М. Зарипов (1959), основываясь на магнитной восприимчивости розового турмалина, тоже пришли к заключению, что окрашивающим является двухвалентный марганец. Синюю окраску турмалина с Эльбы Карроби и Пируцини (Carrobi, Pieruccini, 1947) объясняют влиянием примеси меди; окраска усиливается при деформации иона Cu^{2+} , находящегося в позиции, аналогичной позиции Fe^{2+} .

Таким образом, все исследования сводятся к тому, что розовая окраска вызывается марганцем, о степени валентности которого мнения расходятся. Интенсивность розовой окраски, по данным М. М. Сливко (1955), в турмалинах Борщовочного края усиливается с увеличением содержания марганца.

Зеленая окраска, по общему мнению, вызывается закисным железом, влияние которого, по данным М. М. Сливко (1955), сказывается даже

в том случае, когда содержание окисного железа во много раз превышает содержание закисного, что объясняется катализирующим влиянием натрия, усиливающим действие закисного железа; интенсивность зеленой окраски прямо пропорциональна содержанию FeO.

Сопоставление данных табл. 2 и 4 подтверждает вывод Квенсела и Габриельсона (Quensel, Gabrielson, 1939) о том, что содержание марганца и лития в розовых и в зеленых турмалинах колеблется в близких пределах. Однако их мнение, что в розовых турмалинах все железо представлено в окисной форме, не соответствует действительности. Из табл. 5, отображающей данные анализов, содержащих раздельные определения окисного и закисного железа, видно, что соотношения их колеблются в обеих разновидностях.

Таблица 4

Пределы содержания окислов в верделите и индиголите (вес. %)

Окислы	Пределы содержания	Преобладающие содержания	Окислы	Пределы содержания	Преобладающие содержания
SiO ₂	36,00—39,92	36—38,5	MgO	Нет—2,14	Нет
TiO ₂	Сл.—0,11 (0,30) *	Нет	CaO	Сл.—3,41	До 1,5
B ₂ O ₃	7,26—11,54	9,5—11	Li ₂ O	0,12—1,76	0,5—1,7
Al ₂ O ₃	36,00—46,54	36—42	Na ₂ O	1,49—4,24	2—3,5
Fe ₂ O ₃	0,15—4,72	Нет	K ₂ O	Сл.—0,93	0,1—0,9
FeO	0,12—7,07	»	H ₂ O	0,19—4,29	2—4,3
MnO	0,02—2,83	0,5—1,5	F	0,14—2,10	0,1—1,2
			Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃	36,8—42,4	Нет
			Сумма хромо- форов	1,53—7,94	»

* Одно определение.

Турмалин зеленого и сине-зеленого цвета с преобладающим содержанием окисного железа над закисным был сопоставлен с дравитом, окрашенным в бурый и коричневые цвета и также содержащим больше окисного, чем закисного железа. Оказалось, что количество Na₂O у дравита колеблется в пределах 1,04—2,43% (Барсанов, Яковлева, 1964; химические анализы ¹/₇, ²/₁, ⁶/₁₄, ⁸/_{2а}, ⁹/₆), а у эльбаита — в пределах 2,41—3,60% (химические анализы 26, 26а, 27, 27а, 27б, табл. 3), что не противоречит высказыванию М. М. Сливко (1955) и В. С. Соболева (1949) о его катализирующем влиянии, усиливающим красящие свойства закисного железа. Однако возможно, что в возникновении зеленого цвета играет роль и марганец. Это можно проследить на следующих анализах: дравит (Барсанов, Яковлева, 1964; анализ ⁸/_{2а}) темно-бурый содержит 3,01% Fe₂O₃, 1,67% FeO, 0,04% MnO, 2,43% Na₂O и верделит (анализ 27а) травяно-зеленый: 3,33% Fe₂O₃, 1,74% FeO, 0,78% MnO, 2,62% Na₂O. То же подтверждают данные анализов 3 и 27б (табл. 5), у которых при близких содержаниях окисного и закисного железа турмалин с 0,08% MnO (анализ 3) бесцветен, а с 0,93% MnO (анализ 27б) желто-вато-зеленого цвета.

Существует предположение о связи окраски с соотношением между марганцем и железом (Riggs, 1888; Warner, 1935). При розовых и красных окрасках марганец преобладает над железом, при зеленых — наоборот. Все имеющиеся по этому вопросу данные приведены в табл. 6, из которой видно, что в рубеллите и ахроните соотношение железа и марганца колеблется от 12:1 до 1:16. При этом можно заметить общую тенденцию в образовании светлых окрасок при значительном преоблада-

нии железа над марганцем и более темных — при преобладании марганца над железом. В турмалине зеленого и синего цвета темные окраски отмечаются при значительном преобладании железа над марганцем; начиная с соотношения 9 : 1 окраска светлеет, и в двух случаях наблюдается преобладание марганца над железом. В интервале соотношений Fe : Mn от 10 : 1 до 1 : 2 отмечаются розовые, зеленые и синие окраски. При более высоком содержании железа отсутствуют розовые цвета, при более высоком содержании марганца — зеленые и синие.

Таблица 5

Окраска эльбаита и содержание хромофоров (в %)

Анализ	Окраска	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	TiO ₂
3	Почти бесцветный с розоватым и зеленоватым оттенком	0,80	0,14	0,08	—
3а	Розовый	0,64	0,14	0,17	—
23	Темно-красный	0,50	0,12	0,65	0,59 *
6а	Розовый	0,08	0,04	0,54	0,02
4	»	0,09	0,16	0,58	Сл.
5	»	0,07	0,13	0,26	—
5а	»	Нет	0,22	0,47	Сл.
26	Темно-синий, зеленовато-синий . .	4,72	0,15	0,28	—
27	Синеvато-зеленый интенсивный . .	3,58	2,14	1,40	0,08
26а	Темно-зеленый, зеленый до розовато-зеленого	3,52	0,34	0,18	—
27а	Травяно-зеленый	3,33	1,74	0,78	0,11
27б	Желтовато-зеленый	0,95	0,12	0,93	0,04
38	Светло-синий	0,50	3,18	0,63	0,02
36а	Светло-зеленый	0,42	3,88	0,51	Нет
32е	Оливково-зеленый	0,31	3,19	2,22	—
36	Бледно-зеленый до бесцветного . .	0,30	1,38	1,38	Нет
32	Бледно-зеленый	0,15	2,29	1,47	—
36б	Темно-зеленый	0,15	7,07	0,72	Нет

* В темно-красном рубеллите, Урал (№ 5423), по данным спектрального анализа, содержится 0,00n % Ti, 0,2n % Mn и 0,2n % Fe.

Следовательно, если связывать окраску турмалина с соотношением железа и марганца, то только в отмеченных интервалах, т. е. при преобладании железа над марганцем, начиная от 10 : 1 и выше, наблюдается зеленая и синяя окраска, а при преобладании марганца, начиная от 1 : 2 и выше, — розовая и красная. В интервале между этими соотношениями окраска может быть розовой, зеленой, синей. Это, как нам кажется, может свидетельствовать о различной валентности марганца при розовой окраске, с одной стороны, и при зеленой и синей — с другой. Это же, может быть, приводит к тому, что при незначительном колебании состава раствора в пограничных областях при росте турмалина появляется возможность образования многократно зональных полихромных разновидностей.

Как показал М. М. Сливко (1952), температура, при которой кристаллизуется турмалин, не является решающей в характере его окраски.

Химическая природа турмалина эльбаитового состава и его структура так же сложны, как дравита и шерла. Структура рубеллита из Бразилии изучалась Ито и Саданага (Ito, Sadanaga, 1951), которые формулу его изображают в следующем виде:



Сопоставление цвета с соотношением железа и марганца в эльбаите

Анализ	Цвет	Fe : Mn (атомные количе- ства)	Анализ	Цвет	Fe : Mn (атомные количе- ства)
3	Почти бесцветный с розовым и зеленым оттенками	12 : 1	33	Бутылочно-зеленый	57 : 1
6	Бледно-розовый	10 : 1	26а	Темно-синий	21 : 1
3а	Розовый	8 : 1	26	Темно-зеленый, зеленый до розовато-зеленого	17 : 1
13	»	1,5 : 1			
13а	Светло-серый, почти бесцветный	1,4 : 1	36б	Темно-зеленый	10 : 1
9	Светло-розовый	1,3 : 1	36а	Светло-зеленый	9 : 1
22	Красный		35	Зеленый	8 : 1
11	Бледно-розовый	1 : 1	30а	»	7,5 : 1
17	Розовый	1 : 1,1	39	Светло-зеленый	6,7 : 1
4	»	1 : 1,2	27а	Травяно-зеленый	6,6 : 1
5а	»	1 : 1,3	38	Светло-синий	6 : 1
16	»		32а	Зеленый	5,4 : 1
21	»		35а	»	5 : 1
19	Темно-красный		30	Синий	4,5 : 1
14	Бесцветный до розового	1 : 1,6	27	Синева-зеленый интенсивный	3,7 : 1
8	Красный		25	Светло-зеленый	3,5 : 1
5	Розовый	1 : 2,2	32	Бледно-зеленый	1,6 : 1
4	»	1 : 2,5	32е	Оливково-зеленый	
20	»	1 : 3	40	Зеленый	
10	Красный	1 : 3,3	28	Сине-зеленый	1,5 : 1
7	Темно-красный	1 : 4	32б	Зеленый	1,4 : 1
19а	Светло-красный	1 : 4,1	36	Бледно-зеленый до бесцветного	1,2 : 1
6б	Буровато-красный	1 : 6			
6а	Розовый	1 : 7,5	27б	Желтовато-зеленый	1 : 1
1	Красный	1 : 9	32в	Зеленый	
12	»	1 : 16	32г	»	
			34	»	
			37	Бледно-зеленый	1 : 1,3
			29	Светло-зеленый	1 : 1,9

М. М. Сливко (1962) формулу эльбаита изображает так: $\text{Na Li Al}_5 [(\text{B}, \text{Al})_6 (\text{Si}, \text{Al})_6 (\text{O}, \text{OH}, \text{F})]_{30}$, а Дир с соавторами (Deer а. о., 1962) следующим образом: $\text{Na} (\text{Li}, \text{Al})_3 \text{Al}_6 \text{B}_3 \text{Si}_6 \text{O}_{27} (\text{OH}, \text{F})_4$.

Как видно из приведенных выше данных, описываемая группа турмалина характеризуется в сравнении с дравитом и шерлом более высоким содержанием глинозема и лития, причем наиболее «частый» эльбаит, т. е. содержащий незначительные количества железа и магния, представлен преимущественно бесцветными, а также розовыми и светлыми желтовато-зелеными разностями, тогда как зеленые и синие являются переходными к шерлу. Последнее отражено на рис. 1, показывающем, что по содержанию хромофоров шерл переходит в эльбаит, в котором сумма окислов хромофоров не превышает 8%.

Из табл. 7, отражающей содержание некоторых окислов условно «чистых» разностей турмалина (дравита, шерла и эльбаита), видно, что эльбаит более обогащен глиноземом и кремнеземом, чем шерл. Содержание в шерле окиси лития в основном колеблется от следов до 0,4%

(65 химических анализов) и только в единичных случаях (пять анализов) колеблется от 0,56 до 0,84%, в то время как в эльбаите по основной массе анализов (53 анализа) содержание Li_2O от 0,48 до 1,92% и только в единичных анализах (шесть анализов) — от 0,11 до 0,24%.

Таким образом, в эльбаите как конечном члене изоморфного ряда все октаэдры в основном заселены глиноземом (анализ 4, табл. 1) или глиноземом и литием (анализ 17) и в подчиненном количестве присутствуют двухвалентные катионы: Mg, Mn, Fe, а также Fe^{3+} . Промежуточные разновидности — зеленый и синий эльбаит — содержат больше двухвалентных катионов в октаэдрических позициях. Следовательно, изоморфный ряд шерл—эльбаит характеризуется тем, что в шерле (конечном члене) октаэдрические позиции заняты в основном Al^{3+} и Fe^{2+} , причем последнее

Таблица 7

Содержание некоторых окислов в конечных членах дравита—шерла—эльбаита (в %)

	SiO_2	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	FeO	MgO	CaO	Na_2O	Li_2O
Mg-дравит	35—39	28—33,5	До 1	11—15	0,4—5	0,2—4,4	—
Fe^{2+} -шерл	34—36	33—39	10,7—15	До 1	Нет—1,4	0,3—3,6	Сл.—0,8
Эльбаит	37—39	41—44	До 0,5	До 0,6	0,3—4	1—3	0,1—1,9

занимает немногим больше пятой части позиций; в эльбаите же (конечном члене) либо октаэдры заняты в основном только глиноземом, который, однако, заполняет не более четырех пятых октаэдрических позиций, либо вместе с глиноземом участвует литий, занимающий максимально только седьмую часть позиций. Содержание двухвалентных катионов, занимающих октаэдрические позиции, колеблется в рубеллите от 0,22 до 2,3% $\text{FeO} + \text{MnO} + \text{MgO}$ (поднимаясь в анализе № 2 до 3,15%), а у верделита и индиголита — от 2,36 до 5,45% (в анализах 276 и 33), снижается соответственно до 1,43% у темновато-зеленого и 1,68% у бутылочно-зеленого и поднимается в анализе 366 до 7,95% у темно-зеленого эльбаита. В общем количество двухвалентных катионов увеличивается от рубеллита—ахроита через верделит—индиголит к шерлу, и основной изоморфизм в ряду эльбаит—шерл заключается в замещении двухвалентного железа в октаэдрической позиции шерла глиноземом и литием в эльбаите как конечных членах ряда. Верделит же и индиголит, промежуточные члены этого ряда, сравнительно резко отграничены от рубеллита—ахроита (см. рис. 1) и имеют с шерлом несколько более расплывчатую границу. Отличия рубеллита-ахроита от верделит—индиголита заключаются в том, что последние содержат меньше глинозема и больше железа, в содержании же других окислов они характеризуются близкими значениями.

Удельный вес, свето- и двупреломление эльбаита. По Диру (Deer а. о., 1962) для всей группы эльбаита характерны: удельный вес 3,03—3,10; $N_g = 1,640—1,655$; $N_p = 1,615—1,620$; $N_g - N_p = 0,017—0,024$. Согласно собранным нами данным, у рубеллита—ахроита удельный вес 2,913—3,116; $N_g = 1,6374—1,651$; $N_p = 1,618—1,630$; $N_g - N_p = 0,0155—0,024$; у верделита—индиголита удельный вес 3,019—3,110; $N_g = 1,6370—1,648$; $N_p = 1,6188—1,623$; $N_g - N_p = 0,018—0,027$.

Рис. 2 показывает, что увеличение суммы окислов хромофоров в эльбаите не сопровождается увеличением свето- и двупреломления, но удельный вес возрастает.

Интересно отметить, что в дравите, характеризующемся теми же пре-

делами содержания суммы хромофоров, что и эльбаит, отмечается общая тенденция возрастания значений оптических констант и удельного веса с увеличением содержания суммы хромофоров и постепенный переход в шерл. Такой переход оптических констант от эльбаита к шерлу не наблюдается. Это вместе с отмеченной ранее сравнительно резкой сменой окраски турмалина в интервале 7—8% суммы хромофоров позволяет высказать предположение о существовании разрыва в эльбаит-шерловом изоморфном ряду.

Формы выделения эльбаита разнообразны: он встречается в виде зерен, призм, игл и кристаллов; образует радиально-лучистые,

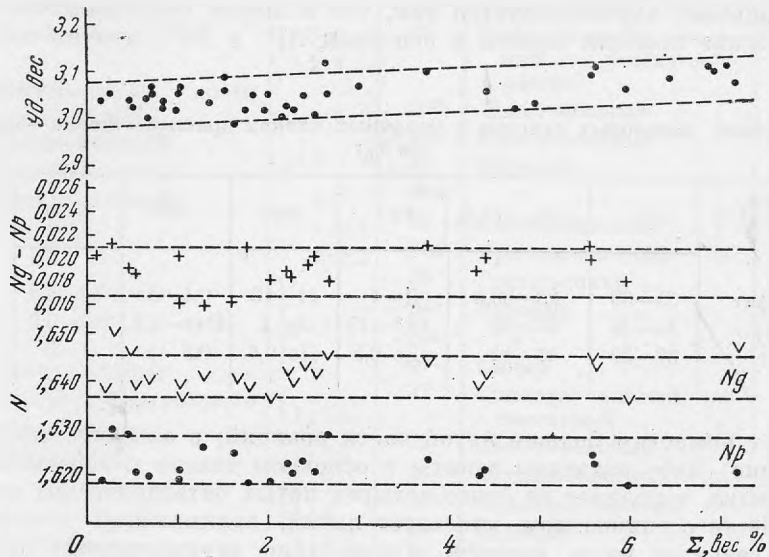


Рис. 2. Зависимость удельного веса, светопреклонения (N) и дупреклонения ($N_g - N_p$) эльбаита от суммы окислов хромофоров

параллельно-шестоватые и лучисто-шестоватые сростки. Крупный параллельно-шестоватый сросток многих кристаллов полихромного турмалина, имеющих общее основание, описан из пегматитовых жил Сибири. Размер сростка — до 14 см по длинной оси при поперечнике в основании кристалла 5,5 см и весе 1,1 кг (Тарновский, 1961). Лучисто-шестоватый сросток полихромного турмалина из пегматитов Борщовочного кряжа (Восточное Забайкалье) достигает в длину 17 см, поперечник в нижней части сростка равен 3 см, в верхней 6 см, вес — около 1 кг (Тарновский, 1954). В коллекции Минералогического музея шестоватый сросток кристаллов рубеллита имеет 18 см в длину, 11 см в основании сростка и 9 см в верхней части.

Хорошо ограненные кристаллы встречаются одно- и двухконечные. На примере турмалина Борщовочного кряжа (Забайкалье) М. М. Сливко (1952) установил, что зеленые кристаллы богаче гранями, чем розовые и многоцветные; число граней головки возрастает с увеличением интенсивности зеленой окраски; небольшое число граней головки кристаллов — характерная черта турмалина из натро-литиевых пегматитов. Г. Н. Тарновский (1961) отмечает, что в полихромных турмалинах с преобладающим развитием зеленой окраски более богат кристаллографическими формами антилогичный полюс, а с преобладающим развитием розовой окраски — аналогичный полюс. Уменьшение числа граней у розового турмалина в сравнении с зеленым отмечено также для Липовки на Урале (Ферсман, 1920, стр. 128).

Генетический тип пород, с которыми связан турмалин эльбаитового состава, весьма постоянен. Это гранитные пегматиты натро-литиевого типа (V тип по Ферсману), характеризующиеся широко раз-витыми процессами замещения, ко времени проявления которых и при-урочено выделение эльбаита. Минералы, ассоциирующиеся с эльбаитом: кварц, клевеландит, сподумен, поллунит, петалит, колумбит, берилл, ортоклаз, касситерит, амблигонит, микролит, лепидолит.

Образование эльбаита в пегматитах, по данным М. М. Сливко (1952), может протекать в гидротермальную стадию, тогда как А. Е. Ферсман (1960) относит его к пневматолитовой фазе. Последовательность выделе-ния разноокрашенного эльбаита такова: в пегматитах, содержащих цвет-ные турмалины, чаще отмечается более ранняя кристаллизация верделита и индиголита, чем рубеллита и ахроита (Scharizer, 1889; Heinrich, 1948; Staatz a. oth., 1955; Ферсман, 1960; Сливко, 1957), однако наблюдаются и отклонения. Например, в пегматитах Варутреска, Швеция (Quensel, 1957), верделит начинает выделяться в более раннюю литиевую стадию замещения, а рубеллит и индиголит — в более позднюю натровую стадию замещения, к которой относится также полихромный турмалин, имею-щий красное ядро и зеленую оболочку. Следовательно, зеленым эльбаи-том заканчивается кристаллизация цветного турмалина. В пегматитах Калбинского хребта (Шавло, 1958) индиголит сменяется верделитом, затем следует ахроит, после которого кристаллизуется рубеллит; в то же время в полихромном турмалине рубеллитовое ядро окружено ахроитовой зоной, переходящей в верделитовую оболочку. В пегматитах Борщовочного кряжа (Сливко, 1955) турмалин кристаллизуется в сле-дующем порядке: черный, зеленый, розовый, зеленый, розовый. Темпера-тура гомогенизации включений в первом зеленом турмалине 281—276°, во втором розовом 270—240°.

Таким образом, смена зелено-синих турмалинов бесцветно-розовыми может иногда повторяться в одной и той же последовательности или мож-жет закончиться вновь образованием зеленого турмалина.

Турмалин зеленого и голубого цвета найден также в аплитах, в кол-чеданных залежах, в грейзенизированных дайках кварцевого порфира и предположительно в кристаллических сланцах, но из-за недостаточ-ности материала нельзя выявить какие-либо отличительные особенности у турмалина неpegматитового генеза от турмалина, кристаллизующегося в пегматитах.

Марганцевый турмалин — т с и л а и з и т

Тсилаизит встречается сравнительно редко. Он подробно рассмотрен М. М. Сливко (1959а, 1962), который отмечает, что по составу тсилаизит наиболее близок к эльбаиту и занимает промежуточное положение между эльбаитом и шерлом. Формуле его М. М. Сливко придает следую-щий вид: $\text{NaMnAl}_5 [(\text{B}, \text{Al})_6 (\text{Si}, \text{Al})_6 (\text{O}, \text{OH}, \text{F})_{30}]$.

Содержание марганца в группе турмалина колеблется в пределах: в дравите 0—1,36% MnO , в шерле от следов до 2,68% MnO , в эльбаите 0,01 до 2,83% MnO .

Дравит с самым высоким содержанием MnO (1,36%) присутствует в грейзенизированных порфировидных гранитных дайках, развитых вблизи контакта с известняками в Прихангайском районе Южного При-морья (Руб, 1960; Барсанов, Яковлева, 1964). Шерл с содержанием более 1% MnO встречается только в пегматитах (Барсанов, Яковлева, 1965). Эльбаит по содержанию MnO постепенно переходит в тсилаизит, поэтому условно все разности, содержащие более 3% MnO , мы отнесли к тсилаи-зиту, а менее — к эльбаиту. В связи с этим два химических анализа шерла (№ 59 с 3,75% MnO и № 77 с 5,39% MnO) должны быть отне-сены к тсилаизиту.

Состав и свойства марганцевого и цинкового турмалина

Окислы	44	45	45а	45б	45в	45г	46	47	48	48а	48б	49	50
SiO ₂	36,29	35,61	34,91	36,00	35,58	36,34	36,02	38,36	36,77	35,79	35,54	37,02	36,88
TiO ₂	Нет	0,13	0,26	0,24	0,23	0,18	—	0,13	—	—	—	0,11	—
B ₂ O ₃	7,50	10,04	9,63	10,16	10,64	10,31	—	9,54	9,90	10,22	10,97	10,39	7,26
Al ₂ O ₃	37,72	38,64	37,67	38,64	37,69	37,33	37,61	40,10	39,12	30,06	37,43	39,08	45,08
Fe ₂ O ₃	Сл.	0,79	6,14	0,20	0,39	1,28	—	0,24	0,58	0,61	4,07	0,63	0,30
FeO	1,60	0,33	1,16	1,91	1,99	1,29	—	0,58	—	—	—	0,17	0,30
MnO	4,10	4,52	3,27	5,13	6,29	4,72	8,21	4,06	5,14	5,85	5,69	4,86	—
MgO	0,20	0,61	0,40	0,54	0,50	0,57	—	0,48	0,21	0,19	0,13	0,07	0,35
CaO	3,24	0,85	0,85	0,78	0,58	0,86	0,73	1,69	0,77	0,90	0,58	2,86	0,50
Li ₂ O	1,75	0,30	0,30	0,12	0,18	0,15	0,78	0,45	0,59	0,18	0,11	0,51	—
Na ₂ O	3,45	3,30	1,60	1,96	1,29	1,60	2,58	0,24	1,47	1,22	1,43	1,01	1,75
K ₂ O	0,33	0,42	0,20	0,13	0,09	0,03	—	2,20	0,10	0,10	0,10	0,19	0,47
H ₂ O ⁺	3,25	3,53	3,38	3,86	3,88	4,74	—	2,94	3,88	3,81	3,44	2,82	3,76
H ₂ O ⁻	Нет	—	—	0,03	0,04	0,10	—	—	—	—	—	—	—
F	0,88	0,76	0,41	0,64	0,77	0,80	—	0,56	1,24	0,90	0,73	0,81	—
ZnO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,85
С у м м а	100,31	99,83	100,18	100,34	100,14	100,30	85,93	101,57	99,77	99,83	100,22	100,53	99,50
Уд. вес	—	—	—	3,111—3,112	3,105—3,114	3,105—3,096	3,135	—	3,102	—	3,1269	3,092	—
<i>N_g</i>	—	—	—	—	—	—	1,6546	—	1,6430	1,6470	1,6525	—	1,643
<i>N_p</i>	—	—	—	—	—	—	1,6298	—	1,6224	1,6244	1,6279	—	1,623
<i>N_g—N_p</i>	—	—	—	—	—	—	0,0248	—	0,0206	0,0226	0,244	—	0,020
Сумма хромофоров	5,70	5,77	10,83	7,48	8,90	7,47	—	5,01	5,72	6,46	9,76	5,77	0,60

44 — розовый; СССР, Северная Карелия, Плотная Ламбина; литиевые пегматиты в амфиболсодержащей толще (Никитин, Саухатас, 1957); внешняя зона полихромного турмалина: центр — черный, далее сине-зеленый, зеленый, бледно-желтый, розовый, бесцветный; 45, 45а, б, в, г — зеленый; СССР, Борщовочный край, Усовское; натро-литиевые пегматиты в контакте биотитовых гнейсов и жилы спессартина (Агафонова, 1947); 45в — в оригинале сумма 100,10%; 46 — темно-желтый; СССР, Нерчинск (Kupitz, 1929); в оригинале суммы нет; 47 — розовый; СССР, Борщовочный край, Урульга; натро-литиевые пегматиты (Doelger, 1917; Сливно, 1955); P₂O₅ 0,56%. 48 — соломенно-желтый, 48а — коричневый, 48б — черный; Мадагаскар, Тсилаизина (Tsilaisina); натро-литиевые пегматиты (Duparc u. a., 1913; Lasroix, 1922); 49 — темный зеленовато-желтый; Мадагаскар, Анжанабунуина (Anjanabouina); натро-литиевые пегматиты в кварцитах (Lasroix, 1922); 50 — синий; Конго Майка (Mika); литиевые (?) пегматиты, содержащие амблигонит (Jedwab, 1962); в статье сумма 100,20%.

В табл. 8 приведены химический состав, удельный вес и оптические свойства тсилаизита с трех месторождений. Содержание марганца в тсилаизите колеблется в основном от 3,27 до 6,29% MnO и только в одном анализе достигает 8,21 MnO¹. Цвет тсилаизита розовый, желтый, зеленовато-желтый, коричневый, зеленый, черный. Причина окраски подробно разобрана М. М. Сливко (1959а).

Генетически тсилаизит связан с гранитными пегматитами, причем тсилаизит, близкий к эльбаиту, встречается только в пегматитах натролитиевого типа, тогда как для тсилаизита, близкого к шерлу (Барсанов, Яковлева, 1965; анализы 59 и 77), тип пегматита остался неустановленным.

Редко встречающиеся разновидности турмалина

К очень редко встречающимся разновидностям турмалина относятся хромовый, ванадиевый, цинковый, свинцовый, титановый. Состав этих турмалинов, кроме цинкового, подробно рассмотрен М. М. Сливко (1959б).

Хромовый турмалин с высоким содержанием окиси хрома представлен только одним полным химическим анализом, приведенным в табл. 9.

Таблица 9

Состав и свойства хромового турмалина

Окислы	1	2	Окислы	1	2
SiO ₂	36,79	—	Na ₂ O	1,36	—
TiO ₂	—	0,24	K ₂ O	Сл.	—
B ₂ O ₃	9,51	—	H ₂ O ⁺	2,25	—
Al ₂ O ₃	30,56	—	F	0,65	—
Cr ₂ O ₃	10,86	2,73			
Fe ₂ O ₃	—	3,84	Сумма	100,08	—
FeO	2,91	1,02			
MnO	Сл.	Нет	Уд. вес	3,12	3,093
MgO	4,47	9,50			
CaO	0,72	1,20	<i>N_g</i>	1,687	1,648
			<i>N_p</i>	1,641	1,618

1 — темно-зеленый до черного; СССР, Урал, Нижне-Исетский район, около дер. Шабры (Hintze, 1897); 2 — СССР, Урал (Сливко, 1955).

Более низкие содержания Cr₂O₃ (4,32, 2,73, 1,60, 1,166%) наблюдаются в турмалине, богатом MgO, и отнесены нами к дравиту (Барсанов, Яковлева, 1964; анализ 3 в табл. 4, анализы 2 и 8 в табл. 8). Частичный анализ турмалина (анализ 1а в табл. 9), в данных которого в статье о дравите допущены ошибки, вновь повторен в табл. 9.

Генетически хромовый турмалин связан с ультраосновными породами, богатыми хромом. Так, «в Нижне-Исетском районе Урала, близ дер. Шабры, в трещинах среди залежей хромистого железняка и на границах их с тальковыми сланцами были обнаружены довольно крупные (до нескольких сантиметров в длину и до 1 см в поперечнике) кристаллы хромового турмалина темно-зеленого или почти черного цвета. Развиты также лучистые и шестоватые агрегаты» (Ветехтин, 1950, стр. 749). В США, в штате Мериленд, в поместье Колумбос Граффит, темно-зеленый хорошо ограниченный турмалин размером 2 × 1 см развит на поверхности хромовой залежи в серпентините (Hintze, 1897; Барсанов,

¹ В натро-литиевых пегматитах Сибири тсилаизит коричневого цвета содержит 4,62% MnO и 0,43% TiO₂ (устное сообщение М. Б. Чистяковой). Зеленовато-желтый турмалин с Эльбы содержит 3,89% MnO (обр. № 13752, Минералогический музей).

Яковлева, 1964, стр. 62). Хромсодержащий турмалин встречается также в кварцевых обособлениях, залегающих в хлоритовых сланцах, например на горе Точильной на Урале (Ауэрбах, 1868; Барсанов, Яковлева, 1964, стр. 55), образуя шаровидные лучистые сростки.

Ванадиевый турмалин установлен только в двух местах: в Темур-Кабуже, где он слагает зальбанды кварцевых жил и скопления в кварцитах недалеко от кварцевых жил (Бадалов, 1951а, б; содержание V_2O_3 5,76%) и в Танганьике в Гереви-Хилс в гнейсах (Bassett, 1953; V_2O_3 1,50%). Так как в обоих случаях турмалины высокомагнезиальны, их химические анализы приведены в статье о дравите (Барсанов, Яковлева, 1964; анализы 6 и 2 в табл. 2 и 4; в анализе 2 следует читать: V_2O_3).

Цинковый турмалин описан только из амблигонитсодержащего пегматита Конго, Мюика (Jedwab, 1962), где он образует радиально-волоконистый агрегат синего цвета (табл. 8, анализ 50); плеохроизм — от синего до бесцветного.

Свинцовый турмалин описан из гранитных пегматитов хребта Малый Хинган, Дальний Восток (Лебедев, 1937). Он содержит 1,16% PbO (определение дано в виде $PbS = 1,25\%$). Так как в турмалине содержится 13,64% $Fe_2O_3 + FeO$, он отнесен нами к шерлу (Барсанов, Яковлева, 1965; анализ 45). Плеохроизм турмалина от бледно-голубовато-зеленого до темно-коричневого. Сопутствующие минералы: кварц, микроклин-пертит, альбит, мусковит, сфен, апатит, магнетит, циркон.

Титановый турмалин. Титан присутствует в шерле и в дравите преимущественно в количестве от 1,25% TiO_2 . Более высокое содержание встречается редко, поэтому условно к титановому турмалину отнесены шерл и дравит с содержанием более 1,5% TiO_2 , а именно: 1) турмалин дравитового состава из Монро (штат Коннектикут, США), входящий в состав хлоритовых сланцев, содержащий 1,61% TiO_2 (Барсанов, Яковлева, 1964; анализ 9а в табл. 6); 2) турмалин шерлового состава (Барсанов, Яковлева, 1965) из: а) пегматитов Ньюлин, штат Пенсильвания, США, содержащий 1,72% TiO_2 (анализ 77); б) кварц-турмалиновых жил Узбекистана с содержанием 1,76, 2,07, 2,16% TiO_2 (анализы 105, 107); в) серпентинитов Сысерти, Урал, с 2,52% TiO_2 (анализ 125); г) известняков (?) Цейлона с наивысшим содержанием TiO_2 3,81% (анализ 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из анализа литературного материала по составу и генезису группы турмалинов можно сделать следующие выводы.

1. В турмалиновом минеральном виде типоморфны высокомагнезиальный дравит, эльбаит и его разновидности и хромовый турмалин. Шерл, как было показано в предыдущей статье (Барсанов, Яковлева, 1965), генетически связан с самыми разнообразными породами и минералообразующими процессами. Состав его чрезвычайно непостоянен, и поэтому он не может быть отнесен к типоморфным минералам.

2. Высокомагнезиальный дравит генетически связан с карбонатными породами, гипсами и породами ультраосновного и основного состава. Хромовый турмалин приурочен только к ультраосновным породам, богатым хромом. Эльбаит и его разновидности, богатые марганцем и цинком, связаны с гранитными пегматитами натро-литиевого типа.

3. Основной изоморфизм в шерл-дравитовом и в шерл-эльбаитовом рядах — изоморфизм между двух- (плюс литий в эльбаите) и трехвалентными катионами в октаэдрических позициях, причем чем проще состав турмалина, тем отчетливее проявляется эта взаимозависимость. Так, в дравите, обладающем относительно более простым составом, точки,

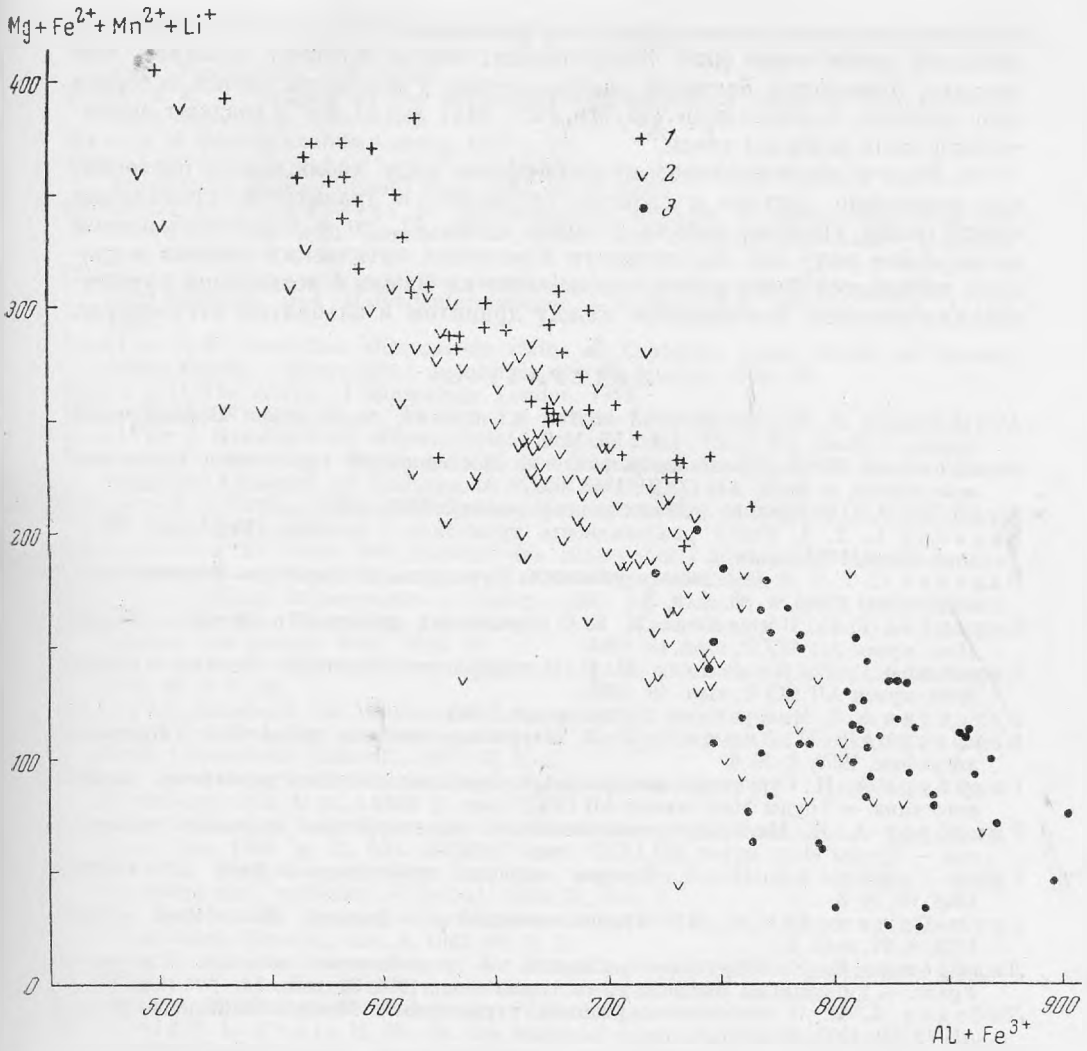


Рис. 3. Соотношение атомных количеств $(Al + Fe^{3+})$ и $(Mg + Fe^{2+} + Mn^{2+} + Li^+)$ в группе турмалина
 1 — дравит, 2 — шерл, 3 — альбаит

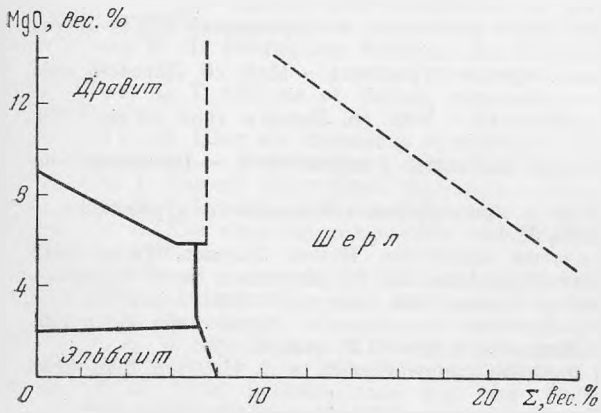


Рис. 4. Поля состава дравита, шерла и альбаита

По оси абсцисс — сумма окислов хромофоров

отражающие соотношение двух- и трехвалентных катионов, образуют довольно узкое поле (рис. 3); у шерла, состав которого сложнее, чем дравита, отмечается больший разброс точек; у эльбаита, состав которого еще сложнее, соотношения (Li, Mn, Fe^{2+}, Mg) и (Al, Fe^{3+}) создают значительное поле разброса точек.

4. Если в шерл-дравитовом изоморфном ряду наблюдается постепенное изменение состава и свойств от шерла к дравиту и проводимая между ними граница весьма условна (рис. 4), то в шерл-эльбаитовом изоморфном ряду нет постепенного изменения оптических свойств и граница отбивается более резко, что наводит на мысль о возможном существовании разрыва. Изоморфизм между дравитом и эльбаитом отсутствует.

ЛИТЕРАТУРА

- Агафонова Т. Н. Химический состав и окраска турмалинов Борщовочного кряжа. — Докл. АН СССР, 1947, 55, № 9.
- Агафонова Т. Н. Кристаллографические исследования турмалинов Борщовочного кряжа. — Докл. АН СССР, 1949, 65, № 2.
- Ауэрбах А. О турмалине русских месторождений. СПб., 1868.
- Бадалов С. Т. 1. Новая разновидность турмалина. — Записки Узб. отд. Всес. мин. об-ва, 1951а, вып. 2.
- Бадалов С. Т. 2. О ванадиевых разностях турмалина и граната. — Записки Всес. мин. об-ва, 1951б, ч. 80, вып. 3.
- Барсанов Г. П., Яковлева М. Е. О турмалинах дравитового состава. — Труды Мин. музея АН СССР, вып. 15, 1964.
- Барсанов Г. П., Яковлева М. Е. О турмалинах шерлового состава. — Труды Мин. музея АН СССР, вып. 16, 1965.
- Бетехтин А. Г. Минералогия. Госгеолиздат, 1950.
- Винокуров В. М., Зарипов М. М. Магнитные свойства турмалина. — Кристаллография, 1959, 4, № 6.
- Гинзбург А. И. Структура минеральных агрегатов сложных пегматитов литиевого типа. — Труды Мин. музея АН СССР, вып. 1, 1949.
- Гинзбург А. И. Минералого-геохимическая характеристика литиевых пегматитов. — Труды Мин. музея АН СССР, вып. 7, 1955.
- Грум-Гржимайло С. В. Розовая окраска турмалинов. — Докл. АН СССР, 1948, 60, № 8.
- Грум-Гржимайло С. В. Окраска самоцветов. — Записки Всес. Мин. об-ва, 1958, ч. 87, вып. 2.
- Лазаренко Е. К. Нерудные минералы в колчеданных залежах Среднего Урала. — Уч. записки Львовск. ун-та, серия геол., 1954, 31, вып. 7.
- Лебедев А. П. О свинцовосодержащем турмалине с Малого Хингана. — Докл. АН СССР, 1937, 14, № 1.
- Матвеев К. К. Из наблюдений над многоцветными турмалинами. — Сб. «Вопросы минералогии, геохимии и петрографии». Изд-во АН СССР, 1946.
- Никитин Ю. В., Саухатас И. С. О литиевых пегматитах Северной Карелии. — Труды Лабор. геол. докембрия АН СССР, вып. 7, 1957.
- Руб М. Г. Гранитоиды Приханкайского района и основные черты их металлоносности. — Труды ИГЕМ АН СССР, вып. 33, 1960.
- Сливко М. М. О полихромных турмалинах. — Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 1952, № 6.
- Сливко М. М. Исследование турмалинов некоторых месторождений СССР. Изд-во Львовск. ун-та, 1955.
- Сливко М. М. Примеры изменения окраски турмалина. — Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 1957, № 11.
- Сливко М. М. О марганцевых турмалинах. — Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 1959а, № 13.
- Сливко М. М. Редкие и рассеянные элементы в турмалинах. — Проблемы геохимии, 1959б, вып. 1.
- Сливко М. М. Химический состав и изоморфные замещения в турмалинах. — Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 1962, № 16.
- Соболев В. Введение в минералогия силикатов. Изд-во Львовск. ун-та, 1949.
- Тарновский Г. Н. Полихромные турмалины из пегматитовых жил Борщовочного кряжа (Восточная Сибирь). — Труды Мин. музея АН СССР, вып. 6, 1954.
- Тарновский Г. Н. Кристаллографическое исследование турмалинов из пегматитовых жил Сибири. — Труды Мин. музея АН СССР, вып. 12, 1961.
- Ферсман А. Е. Драгоценные и цветные камни России, т. I, Пг., стр. 128; 1920; т. II, Л., 1925.
- Ферсман А. Е. Пегматиты. Избранные труды, т. VI. Изд-во АН СССР, 1960.

- Шавло С. Г. Пегматиты и гидротермалиты Калбинского хребта. Алма-Ата, 1958.
- Bassett H. A vanadiferous variety of tourmaline from Tanganyika. — *Rec. Geol. Surv. Tanganyika*, 1953 (1956).
- Bastin E. S. Geology of the pegmatites and associated rocks of Maine. — *Bull. Geol. Surv. U. S.*, 1911, N 445.
- Bauer M. *Edelsteinkunde*. Leipzig, 1932.
- Bradley J. E. S., Bradley O. Observation on the colouring of pink and green zoned tourmaline — *Mineral Mag.*, 1953, 30, N 220.
- Carrobi G., Pieruccini R. Spectrographic analysis of tourmalines from the Island of Elba with correlation of colour and composition. — *Amer. Mineralogist*, 1947, 32, N 3—4.
- Cissarz A. Übergangslagerstätten innerhalb der intrusiv-magmatische Abfolge. T. 1. Zinn-Wolfram- und Molybdenformationen. — *Neues Jahrb. Mineral. Abt. A*, 56, 1927.
- Coelho J. S. Turmalina «fibrosa» da «Mina do Cruzeiro», Santa Maria do Suassui, Minas Gerais. — *Mineração e metalurgia*, Rio de Janeiro, 1948, 13.
- Dana J. D. *The system of mineralogy*. London, 1911.
- Deer W. A., Howie R. A., Zussman J. *Rock-forming minerals*. 1. London, 1962.
- Doelter C. *Handbuch der Mineralchemie*. Leipzig, 1917.
- Duparc L., Wunder M., Sabot R. Die Mineralien der Pegmatite in der Umgebung von Antsirabé auf Madagascar. — *Z. Kristallogr.*, 1913, 52, H. 3.
- Emerson O. *Geology of old Hampshire, Massachusetts*. — *Monogr. U. S. Geol. Surv.*, 29, Washington, 1898.
- Engelmann Th. Über den Dolomit des Binnenthales und seine Mineralien verglichen mit dem des Campolungo. — *Z. Kristallogr.*, 1878, 2, H. 3.
- Eskola P. Elban kallioperusta. — *Geologi*, 1962, 14, N 8—9; *P. Ж.*, 1963, 9B, 378.
- Gübelin E. Die Mineralien im Dolomit von Campolungo (Tessin). — *Schweiz. mineral. und petrogr. Mitt.*, 1939, 19.
- Heinrich E. W. Pegmatites of eight mile park, Colorado. — *Amer. Mineralogist*, 1948, 33, N 9—10.
- Hintze C. *Handbuch der Mineralogie*. Leipzig, 1897.
- Holmquist P. J. The Archaean geology of the coastregions of Stockholm. — *Geol. fören. i Stockholm förhandl.*, 1910, 32, h. 4.
- Ito T., Sadanaga R. Fourier analysis of the structure of tourmaline. — *Acta crystallogr.*, 1951, 4, pt. 5.
- Jannasch P., Calb G. Ueber die Zusammensetzung des Turmalins. — *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1889, Jg. 22, Sitz. 28, Mitt. 44.
- Jedwab J. Turmaline zincifère dans une pegmatite du Muika (Congo). — *Bull. Soc. belge géol., paléontol. et hydral.*, 1962, 71, fasc. 1.
- Kolbe E. Über die Farbung von Mineralien durch Mangan, Chrom und Eisen. — *Neues Jahrb. Mineral., Abt. A*, 1935, 69, H. 2.
- Kunitz W. Die Mischungsreihen in der Turmalin-Gruppe und die genetischen Beziehungen zwischen Turmalinen und Glimmer. — *Chem. Erde*, 1929, 4, H. 2.
- Lacroix A. *Minéralogie de Madagascar*. Paris, 1922.
- Penfield S. L., Foote H. W. On the chemical composition of tourmaline. — *Amer. J. Sci.*, 1899, 7, N 38.
- Quensel P., Gabrielson. Minerals of the Varuträsk pegmatite. XIV. The tourmaline group. — *Feol. fören. i Stockholm förhandl.*, 1939, 61, H. 1.
- Quensel P. The paragenesis of the Varuträsk pegmatite. — *Arkiv mineral. och geol.*, 1957, 2, h. 2.
- Rath R., Puchelt H. Indigolith von Usakos. — *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 1957, H. 9.
- Riggs R. B. The analysis and composition of tourmaline. — *Amer. J. Sci. Ser. 3*, 1888, 35, N 205.
- Schaller W. T. Beitrag zur Kenntnis der Turmalin-Gruppe. — *Z. Kristallogr.*, 1913, 51, H. 4.
- Schaller W. T. Genesis of lithium pegmatites. — *Amer. J. Sci.*, ser. 5, 1925, 10, N 57.
- Scharizer R. Über die chemische Konstitution und die Farbe des Turmalins von Schüttenhofen. — *Z. Kristallogr.*, 1889, 15, H. 4.
- Sekanin J. Nerosty moravských pegmatitu. — *Časopis Mor. Zem. Musea*, 1928, 26.
- Simpson E. S. *Minerals of Western Australia*, v. 2. Perth, 1951.
- Sjogren H. The chemical composition of tourmaline from Utö. — *Bull. geol. Inst. Upsala*, 1916, 15.
- Staatz M. H., Murata K. J., Glass J. J. Variation of composition and physical properties of tourmaline with its position in the pegmatite. — *Amer. Mineralogist*, 1955, 40, N 9—10.
- Warner T. W. Spectrographic analysis of tourmalines with co-relation of colour and composition. — *Amer. Mineralogist*, 1935, 20, N 7.
- Wittich E. Über Edelsteinfunde auf der Halbinsel Nieder-Kalifornien. — *Chl. Mineral, Geol. und Paläontol.*, 1914.

Ю. К. ВОРОБЬЕВ

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ИЗОМОРФИЗМА
И ГЕНЕЗИСА МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ГУМИТА

При обработке литературного материала, касающегося минералов группы гумита (при написании соответствующих статей для справочника «Минералы»), автор обратил внимание на ряд фактов, не получивших должного освещения в литературе. Сопоставление и анализ этих фактов представляются полезными для уяснения некоторых особенностей изоморфизма и генезиса минералов этой группы. В этой статье рассмотрены главным образом соотношения между F и OH и роль этих компонентов в образовании минералов группы гумита.

В группу гумита входят четыре минерала, образующие своеобразный морфотропный ряд¹: норбергит $Mg(F, OH)_2Mg_2SiO_4$, хондродит $Mg(F, OH)_2Mg_2SiO_4$, гумит $Mg(F, OH)_2Mg_2SiO_4$, клиногумит $Mg(F, OH)_2Mg_2SiO_4$.

Общая формула может быть представлена в виде $Mg(F, OH)_2nMg_2SiO_4$. Структура минералов группы, по Тэйлору и Уэсту (Taylor, West, 1928), состоит из чередующихся вдоль оси *a* слоев $Mg(F, OH)_2$ и *n* слоев Mg_2SiO_4 . Мощность блоков Mg_2SiO_4 , имеющих оливинтовую структуру, возрастает в соответствии с увеличением *n* от норбергита к клиногумиту. Симметрия оливинтовых блоков определяет и симметрию всей структуры: при *n* нечетном блоки Mg_2SiO_4 обладают плоскостью симметрии (100) — ромбические минералы; при *n* четном в блоках Mg_2SiO_4 такой плоскости нет — моноклинные минералы. При рассмотрении структурных особенностей и химизма в минералах группы ранее установлены следующие изоморфные замещения: Mg^{2+} на Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ti^{4+} и F^- на OH^- .

Долгое время считалось, что Ti^{4+} , находящийся в гумитах, замещает четырехвалентный же Si (Zambonini, 1919). Однако, как указал Махачки (Machatschki, 1930), а позднее доказали И. Д. Борнеман-Старынкевич и В. С. Мясников (1950), Ti^{4+} в структуре гумитовых минералов замещает Mg^{2+} . При этом одновременно происходит компенсационное замещение части $(F, OH)^-$ на O^{2-} . Таким образом, Ti может замещать лишь Mg селлаит-бруситовых слоев. Установлено также, что с возрастанием

¹ В эту же группу входят три марганцевых минерала, образующие аналогичный ряд и являющиеся гомологами магнезиальных членов группы. Эти минералы в настоящей статье не рассматриваются из-за их недостаточной изученности.

содержания TiO_2 убывает содержание F. Это дало основание предположить, что TiO_2 замещает группу MgF_2 .

В отношении F и OH работами Сёгрена (Sjögren, 1893), Пенфильда и Хоу (Penfield, Howe, 1894) установлено, что они изоморфно замещают друг друга. Как показал Сахама (Sahama, 1953), замещение происходит в достаточно широких пределах. Сахама рассматривал всю группу гумита в целом и нашел, что отношение F:OH у ее членов колеблется от 3:7 до 8:2. Этот автор, так же как много ранее Пенфильд и Хоу, попытался проанализировать величину F:OH в каждом минерале группы. В обоих случаях, однако, из-за ограниченности аналитических материалов не были получены отчетливые результаты.

При рассмотрении имеющихся в литературе химических анализов минералов группы гумита автор обратил внимание на то, что величина отношения F:OH для каждого минерала группы колеблется около определенного значения¹. Для уточнения этой закономерности имеющиеся анализы были пересчитаны по каждому минералу. По данным этого пересчета составлена табл. 1; в нее не вошли те анализы, которые по соотношению $Mg:Si:(F+OH)$ нельзя было отнести к определенному минералу. В связи с подмеченной закономерностью обращает на себя внимание следующее:

1) в природе отсутствуют бесфтористые гумитовые минералы (за исключением Ti-содержащих разностей — преимущественно клиногумитов);

2) существуют минералы с очень малым содержанием воды — норбертит из Франклина (Larsen a. o., 1928), клиногумит с Медвежьего озера (Walker, Parsons, 1927);

3) F-аналоги природных «гумитов» легко синтезируются различными путями (Van-Valkenburg, 1955, 1961; Hinz, Kunth, 1960, 1961; Карякин, Гулько, 1954; Rankama, 1947);

4) не удалась ни одна попытка получить чисто гидроксильные члены группы (Van-Valkenburg, 1961; Bowen, Tuttle, 1949; Jander, Fett, 1939);

5) как показывает выполненный пересчет химических анализов, каждый минерал группы характеризуется определенным средним значением отношения F:OH (табл. 1);

6) Ван-Валькенбург получил аналогичные данные для синтетических «гумитов». Данные Пенфильда и Хоу, Ван-Валькенбурга и автора сопоставлены в табл. 2.

Из приведенных фактов можно сделать некоторые заключения.

1. Между F и OH существуют определенные для каждого минерала группы соотношения, которые можно объяснить двояко. С одной стороны, напрашивается мысль о стехиометрии. Этому, однако, противоречит прежде всего то, что возможен синтез чисто фтористых соединений без гидроксила, что невозможно в случае стехиометрических отношений. Другое возможное объяснение — существование ограниченного изоморфизма между F и OH. Предел замещения F на OH различен для каждого гумитового минерала (причины, влияющие на величину этого предела, разобраны ниже). Значения F:OH, приведенные в табл. 2, показывают лишь изменение этой величины от норбергита к клиногумиту. При установлении же предела замещения F на OH в каждом минерале следует, очевидно, ориентироваться на минимальные значения F:OH.

¹ Некоторые исследователи считали, что между F и OH существуют стехиометрические отношения. В прошлом веке такого мнения придерживался Вингард (1884 г.), давший для «трех типов гумита» (гумит, хондродит, клиногумит) одну формулу: $H_2(Mg, Fe)_{19}Si_8O_{34}F_4$. В 1938 г. Яндер и Фетт без достаточных оснований предположили, что слой $Mg(F, OH)_2$ в структуре имеют вид основной соли $Mg(OH)F$ и, следовательно, отношение F:OH во всех «гумитах» равно 1:1. Это предположение полностью опровергается фактическим материалом (см. табл. 1).

Сравнивая данные по искусственным и природным соединениям (табл. 2), можно видеть, что значения F:OH для первых несколько выше (особенно для норбергита). Расхождения могут быть объяснены тем, что величина F:OH для искусственных соединений получена лишь по одному определению и не изучена при других значениях температуры, тогда как природные минералы образуются в некотором интервале температур (от температуры зависит химический потенциал H₂O). С другой стороны, во многих анализах природных минералов не отражены изоморфные замещения, в частности Mg²⁺ — Ti⁴⁺, в титансодержащих минералах величина F:OH часто понижена. Кроме того, F и H₂O

Таблица 2

Отношение F:OH в минералах группы гумита по данным различных авторов

Минерал	Penfield, How (1894) (по отдельным анализам)		Van-Valkenburg (1955) (для синтетических гумитов)		Пересчет анализов по новым данным F:OH
	анализ	F:OH	F (в %), замещенный на OH	F:OH	
Норбергит	—	—	10 ± 2	9:1	2,97:1 ≈ 3:1
Хондродит	1	1:1	26 ± 3	(2,44—3,35):1	1,89:1 ≈ 2:1
	2	2:1			
	3	2 ¹ / ₃ :1			
Гумит	1	2 ² / ₃ :1	45 ± 5	(1—1,5):1	1,45:1 ≈ 1,5:1
	2	1:1			
Клиногумит	1	2:1	—	—	0,82:1 ≈ 1:1
	2	1:1			

ввиду трудности анализа определены не всегда точно, в особенности в старых работах.

2. Природу ограниченного изоморфизма между F и OH можно объяснить следующим образом.

Ионные радиусы F⁻ и OH⁻ равны соответственно 1,33 и 1,36 Å (Боккй, 1960), т. е. практически одинаковы. Однако расстояния Mg—F и Mg—OH несколько различны, вероятно, вследствие различия поляризационных свойств этих ионов, и равны соответственно 1,99 ± 0,01 Å при κ. ч. = 6 (по International Tables..., 1962) и 2,09 Å в брусите (по Strukturbericht, 1934). Разность ~0,1 Å (5% от меньшей связи). MgF₂ и Mg(OH)₂ обладают совершенно различными структурами (в отличие от пары MgF₂ — TiO₂), что не способствует совершенному изоморфизму. Поэтому при замещении MgF₂ на Mg(OH)₂ в решетке должны возникать напряжения, которые будут допустимыми до определенного предела. Выше этого предела структура становится неустойчивой. Величина допустимых напряжений, возможно, связана с мощностью оливиновых блоков в структуре: отношение F:OH и мощность оливиновых блоков возрастают от норбергита к клиногумиту. Оливиновые пакеты остаются неизменными при этом замещении и играют как бы роль амортизаторов. Таким образом, изменение величины отношения F:OH находится в хорошем согласии с общей морфотропией ряда.

3. В основе структуры гумитовых минералов лежат фтористые соединения вида MgF₂ · nMg₂SiO₄. Это следует прежде всего из того, что синтетические F-«гумиты» легко получаются и совершенно аналогичны в структурном отношении природным минералам, синтез же чисто гидроксильных соединений невозможен. Гидроксил может лишь замещать

фтор до некоторой степени, но его присутствие необязательно для образования этих минералов.

Поскольку в природных процессах образования минералов группы гумита (см. ниже) $\mu_{F_2} \ll \mu_{H_2O}$ (μ — химический потенциал), F⁻ в структуре будет замещаться OH⁻ при почти тождественной близости заряда и радиуса этих ионов.

4. Так как основой структуры минералов является соединение $MgF_2 \cdot nMg_2SiO_4$, отпадает вопрос о том, что именно замещается TiO_2 — MgF_2 или $Mg(OH)_2$ (Борнеман-Старынкевич, Мясников, 1950). И TiO_2 , и $Mg(OH)_2$ занимают в структуре места MgF_2 . Оба эти замещения могут проявляться в различной степени независимо одно от другого. Замещение MgF_2 на TiO_2 должно происходить гораздо легче, чем на $Mg(OH)_2$: селлаит и рутил изоструктурны, а расстояния Ti—O (при к. ч. = 6) равны 2—1,979 и 4—1,942 Å (по International Tables., 1962). Представляется возможным, с этой точки зрения, полное замещение MgF_2 на TiO_2 и образование соединений вида $TiO_2 \cdot nMg_2SiO_4$, структурно аналогичных чисто фтористым гумитам. С учетом легкости замещения MgF_2 на TiO_2 в табл. 1 и 2 используется отношение $(F + O_{Ti}) : OH$ вместо $F : OH$ (разумеется, в тех случаях, когда содержание TiO_2 определялось и оказалось значительным).

Говоря о том, что замещения MgF_2 на TiO_2 и MgF_2 на $Mg(OH)_2$ идут параллельно и независимо друг от друга, следует отметить, что все же в Ti-содержащих минералах часто наблюдается полное замещение F на OH и O_{Ti} . Чаще всего это осуществляется для клиногумитов, обладающих наиболее мощными оливиновыми блоками. Тем не менее нет оснований считать, что Ti-содержащие разности обязательно должны быть обогащены OH и обеднены F. Хорошим примером этого является анализ клиногумита с Медвежьего озера (табл. 3). Очевидно, соотношение между F и OH в Ti-содержащих минералах обусловлено прежде всего геохимическими особенностями минералообразующих растворов. Это хорошо видно при сравнении минеральных ассоциаций в месторождениях различных типов.

Минералы группы гумита связаны почти исключительно с формацией магнезиальных скарнов, где они развиваются по форстериту (о магнезиальных скарнах см.: Коржинский, 1955; Жариков, 1960; Шабынин, 1960). Гумитовые минералы сопровождаются здесь F-содержащими минералами: обычно флогопитом, реже варвикитом, флюоборитом, иногда апатитом, флюоритом. Ti-содержащие минералы для этих месторождений не характерны и почти не встречаются. По-видимому, минералообразующие растворы были очень бедны Ti. Вследствие этого в минералах группы гумита из скарновых месторождений отмечается лишь замещение F на OH и практически отсутствует замещение F на O_{Ti} .

Изредка отмечается замещение гумитовыми минералами оливина в серпентинитах, развивающихся аутометаморфическим путем по ультраосновным породам. В серпентинитах F-содержащие минералы отсутствуют совершенно, но постоянно отмечаются, часто в больших количествах, минералы Ti, из которых наиболее обычен перовскит. В соответствии с этим для серпентинитов весьма характерны титанклиногумиты, в которых часто F полностью замещен на $(O_{Ti} + OH)$ ¹. По характеру минеральной ассоциации промежуточное положение занимают Ахматовские и Шишимские копи Южного Урала. Здесь, в контакте доломитовых известняков и габбро, клиногумит, реже хондродит с различным содержанием TiO_2 , F и OH, ассоциирует с Ti-содержащими (перовскит, ильменит, титаномагнетит) и F-содержащими минералами (Мясников, 1954).

¹ Клиногумит, содержащий Ti и F, отмечен в одном случае и из серпентинитов (Власов, Кутукова, 1960).

Находки гумитовых минералов известны также в карбонатитах. В этих месторождениях минералы группы, по-видимому, распространены более, чем можно заключить из немногочисленных литературных указаний. Условия образования «гумитов» в карбонатитах близки к магнезиальным скарнам.

Образование гумитовых минералов принципиально возможно из газовой фазы, содержащей F, но необязательно содержащей H₂O. При этом будут образовываться минералы с высоким содержанием F или чисто фтористые. С этой точки зрения интересен анализ норбергита из Франклина (№ 4 в табл. 1), показывающий очень высокое содержание F и

Таблица 3

Анализ клиногумита с Медвежьего озера
(Wakler, Parsons, 1927)

Окислы	Вес. %	Атомные количества	Сумма атомных количеств катионов	Атомные количества анионов	Атомные отношения
SiO ₂	37,12	0,6180	2,0533	0,0284	3,914
TiO ₂	1,14	0,0142			
MgO	56,32	1,3968			
FeO	1,27	0,0177			
MnO	0,10	0,0014			
Fe ₂ O ₃	0,46	0,0052			
F	5,04	0,2653			
H ₂ O ⁺	0,56	0,0622	0,0622		
—O=F ₂	102,31			0,3539	
	2,12				
	100,19		2,0533 : 13 = 0,1579		
			0,1579 = 1		

$$\frac{F + O_{Ti}}{OH} = \frac{0,2937}{0,0622} = 4,72$$

очень низкое H₂O; F : OH = 18,94. Таким путем синтезированы F-«гумиты» в работе Л. И. Карякина и Н. В. Гулько (1954). Образование F-«гумитов» возможно также при плавлении смесей соответствующего состава и при реакциях в твердом состоянии. Однако в природе такие условия не встречаются.

Рассмотрим более подробно образование минералов группы гумита в основном типе месторождений — магнезиальных скарнах. Как и во всех остальных типах месторождений, минералообразование происходит из водных растворов или насыщенного пара над ними (Коржинский, 1940). Вода находится в избытке и относится к числу наиболее подвижных компонентов. В исходной породе (в идеальном случае чистый доломит) F отсутствует, и содержание его в метаморфической породе обусловлено лишь концентрацией в метаморфизирующем растворе. Поэтому F также вполне подвижный компонент.

Время образования гумитовых минералов в процессе скарно-образования не вполне ясно. Одни исследователи (Жариков, 1959) относят их к магматической стадии, несмотря на то, что они наложены на первичные форстеритсодержащие ансамбли магматической стадии. Другие, исходя из гистерогенного характера этих минералов по отношению к упомянутым ансамблям, считают их после-магматическими (Шабынин, 1960), что может быть верным лишь для фаций большой глубинности, так как в гипабиссальных условиях в послемагматическую стадию образуются извест-

ковые скарпы. В обоих случаях образование гумитовых минералов происходит при инертном поведении MgO и SiO_2 . Инертное поведение этих компонентов выражается, в частности, в том, что минералы группы гумита всегда образуются в виде псевдоморфоз по форстериту или по другому члену группы. MgO не только насыщает все парагенезисы, но часто и отлагается в виде либо чистого компонента MgO — периклаза (редко), либо брусита и доломита.

При воздействии на форстерит F-содержащих растворов должна возникнуть следующая последовательность замещения, соответствующая постепенному увеличению содержания F в минералах:



При достаточной интенсивности этого процесса произойдет полное замещение форстерита минералом тыловой зоны, равновесным с притекающим раствором. В природных условиях наиболее часто образуется клиногумит, несколько реже — хондродит. Гумит отмечается очень редко², норбергит известен в единичных случаях.

Приведенная выше последовательность замещения ни в одном месторождении полностью не наблюдалась. Кроме того, довольно часто встречаются отклонения от этой последовательности — кажущиеся неравновесными ассоциации с выпадением одного или двух промежуточных минералов. Рассматривая условия нахождения и парагенезисы минералов группы гумита (включая форстерит, табл. 4), нужно отметить, что в подавляющем большинстве месторождений наиболее распространен лишь один

Таблица 4

Парагенезис минералов группы гумита

Парагенезис	Ссылка
$Fo + Khum$	Лабунцов, 1930; Мясликов, 1954; Волотовская, 1958; Шабанни, 1958, 1960; Гитар, Лаффитт, 1961; Капо, 1951; Geijer, 1939; Struwe, 1959
$Fo + Chon$	Сущинский, 1905; Гитар, Лаффитт, 1961; Read, Double, 1935; Sadashivaiah, Ghosh, 1953; Bennett, 1962
$Fo + Hum$	Гитар, Лаффитт, 1961
$Khum + Chon$	Tilley, 1951
$Khum + Hum$	Tilley, 1951
$Hum + Chon$	Sjögren, 1894; Rankama, 1938
$Chon + Norb$	Geijer, 1926; Guha, 1956; Palache, 1935; Rankama, 1938
$Fo + Hum + Chon$	Dearley, 1961
$Fo + Khum + Chon$	Bennett, 1962; Struwe, 1959

минерал; другие могут присутствовать лишь локально и в подчиненном количестве. Парагенезис двух минералов группы (включая форстерит) встречается довольно часто. При этом всегда один минерал образуется позже другого, замещая его; впервые это подметил еще Сёгрэн (Sjögren, 1893). Очень редко встречается равновесная ассоциация трех минералов группы гумита.

На диаграмме (рис. 1) показаны составы отдельных фаз в системе $MgO-SiO_2-F (+OH)$. Конноды, соединяющие отдельные составы, почти

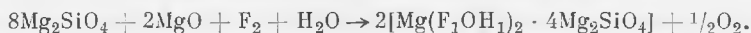
¹ Здесь и далее приняты обозначения: *Fo* — форстерит, *Khum* — клиногумит, *Hum* — гумит, *Chon* — хондродит, *Norb* — норбергит.

² Возможно, часто принимается за форстерит.

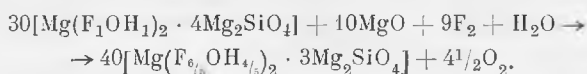
совпадают и ложатся на одну линию. Эта линия очень близка к направлению луча, соединяющего точку *Fo* и вершину *F* (+ОН), т. е. к направлению максимальной изменчивости химического потенциала фтора. Следовательно, образование тех или иных парагенезисов в рассматриваемой системе зависит от величины химического потенциала фтора или, точнее, от соотношения μ_{F_2} и μ_{H_2O} .

Рассмотрим систему в координатах μ_{F_2} — μ_{H_2O} . Для построения диаграммы химических потенциалов использованы уравнения реакций, по которым определены направления соответствующих моновариантных линий:

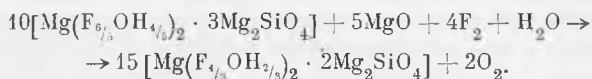
Fo — *Khsm*:



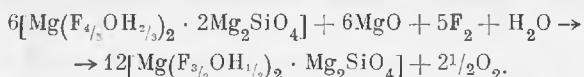
Khsm — *Hum*:



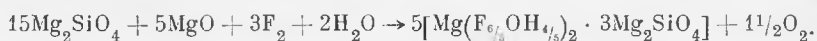
Hum — *Chon*:



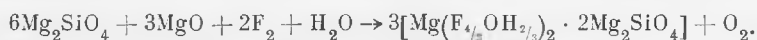
Chon — *Norb*:



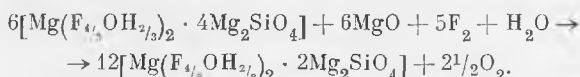
Fo — *Hum*:



Fo — *Chon*:



Khsm — *Chon*:



(В формулах минералов использованы приведенные в табл. 2 значения *F*:ОН.)

С учетом рассмотренных изоморфных замещений и условий образования минералов группы гумита по диаграмме рис. 2 можно отметить следующее:

1. Образование того или иного минерала зависит от величины химических потенциалов *F* и H_2O . Так как линии диминеральных равновесий в большинстве случаев полого наклонены к оси μ_{H_2O} , главную роль играет величина μ_{F_2} . В поле устойчивости каждого минерала значения μ_{F_2} и μ_{H_2O} могут произвольно и взаимонезависимо изменяться, с чем и связаны, очевидно, широкие колебания отношения *F*:ОН. Соотношение μ_{F_2} и μ_{H_2O} (а также и μ_{TiO_2}) определяет, следовательно, степень замещения *F* на ОН (и *F* на O_{Ti}) в каждом минерале.

2. Кажущиеся неравновесными минеральные ассоциации, такие, как *Fo* + *Chon*, *Khsm* + *Chon*, *Fo* + *Hum* + *Chon*, и другие, закономерны и устойчивы при определенных значениях μ_{F_2} и μ_{H_2O} .

3. Так как большинство месторождений характеризуется преобладающим развитием одного минерала группы, из этого можно сделать вывод о высокой подвижности F и постоянстве его химического потенциала на площади всего месторождения. Поскольку наиболее распространен клиногумит, очевидно, что потенциал F в большинстве случаев невысок.

4. С учетом редкости нахождения гумита поле его представлено на диаграмме узким клином. Ограниченным полем устойчивости этого минерала объясняется, по-видимому, частое выпадение его из нормальной последовательности замещения.

5. В природных образованиях до сих пор не отмечалась ассоциация *Khum* + *Hum* + *Chon*, но она может быть обнаружена.

6. При построении диаграммы допущены условности: а) ввиду отсутствия анализов минералов из конкретных парагенезисов все минералы приняты имеющими постоянный состав со средним отношением F:OH для каждого минерала (табл. 2), поэтому моноварианты получились прямыми, а не криволинейными; б) из-за недостатка сведений о парагенезисах норбергита поле его ограничено лишь направлением моноварианта *Chon* — *Horb*; в) построенная диаграмма строго применима к случаю кальцифиров, когда

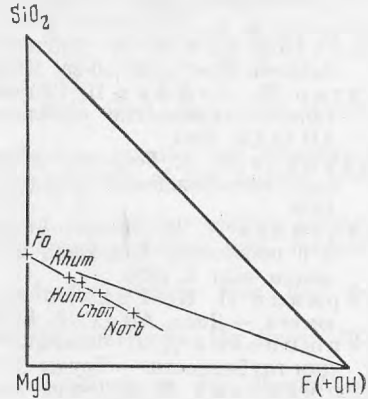


Рис. 1. Составы отдельных фаз в системе $MgO-SiO_2-F(+OH)$

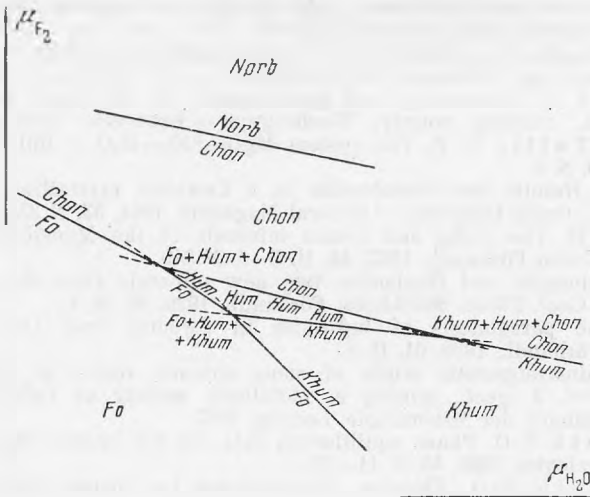


Рис. 2. Диаграмма изоморфных замещений минералов группы гумита

MgO является избыточным компонентом и его можно для простоты исключить из рассмотрения. Тем не менее сделанные выводы, по-видимому, приложимы к любой зоне магнезиальных скарнов, где образуются минералы группы гумита.

ЛИТЕРАТУРА

- Боккий Г. Б. Кристаллохимия. Изд. МГУ, 1960.
- Борнеман-Старынкевич И. Д. Руководство по расчету формул минералов. Изд-во «Наука», 1964.
- Борнеман-Старынкевич И. Д., Мясников В. С. Изоморфные замещения в клиногумите. — Докл. АН СССР, 1950, 71, № 1.
- Власов К. А., Кутукова Е. И. Изумрудные копи. Изд-во АН СССР, 1960.
- Волотовская Н. А. Магматический комплекс пород массива Вуорри-Ярви. — Записки Всес. мин. об-ва, 1958, ч. 87, вып. 3.
- Гитар Ж., Лаффит П. Скарны пика Костабони (Восточные Пиринеи). — В кн. «Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд». Изд-во АН СССР, 1961.
- Жариков В. А. Геология и метасоматические явления скарновополиметаллических месторождений Западного Карамазара. — Труды ИГЕМ АН СССР, вып. 14, 1959.
- Лабунцов А. Н. Геолого-минералогические исследования на Западном Памире и в провинции Бадахшан в Афганистане в 1928 г. — Труды Памирской экспедиции, вып. 4, 1930.
- Карякин Л. И., Гурько Н. В. К генезису кунсида и минералов группы юмита. — Докл. АН СССР, 1954, 96, № 3.
- Коржинский Д. С. Факторы минеральных равновесий и минералогические фации глубинности. — Труды ИГН АН СССР, вып. 12, 1940.
- Коржинский Д. С. Очерк метасоматических процессов. — Сб. «Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях». Изд-во АН СССР, 1955.
- Мясников В. С. Минеральные копи Шинимских и Назямских гор. — В кн. «Минералогия Урала», т. 1. Изд. Уральского фили. АН СССР, 1954.
- Сушинский П. П. Заметка об острове Паргасе. — Труды Имп. СПб. об-ва естествоисп., отд. геол. и мин., 1905, 33, вып. 5.
- Шабьнин Л. И. О генезисе Южно-Якутских железорудных месторождений. — Изв. АН СССР, серия геол., 1958, № 1.
- Шабьнин Л. И. Магнезиальные скарны и связанное с ними оруденение. — В кн. «Генетические проблемы руд». Труды 24-й сессии Межд. геол. конгр. Докл. сов. геологов. Изд-во АН СССР, 1960.
- Barth T. On contact minerals from the Pre-Cambrian limestones in Southern Norway. — Norsk. Geol. Tidsskr., 1925, 8, H. 1—2.
- Bennett W. A. G. Mineralogy and geochemistry of the Read magnetite deposit, Southwestern, Stewens county, Washington. — Economic Geol., 1962, 57, N 6.
- Bowen N. L., Tuttle O. F. The system $MgO-SiO_2-H_2O$. — Bull. Geol. Soc. America, 1949, 60, N 3.
- Dearnley R. Humite and chondrodite in a Lewisian crystalline limestone from the South Harris, Outer Hebrides. — Mineral Magazine, 1961, 32, N 254.
- Eckermann H. The rocks and contact minerals of the Mansjö Mountain. — Geol. Fören. Stockholm Förhandl., 1922, 44, H. 3—4, N 349.
- Geijer P. Norbergite and fluoborite, two new minerals from the Norberg mining district. — Geol. Fören. Stockholm Förhandl., 1926, 48, H. 1.
- Geijer P. The paragenesis of ludwigite in Swedish Iron Ores. — Geol. Fören. Stockholm Förhandl., 1939, 61, H. 1.
- Guha S. A mineralogical study of some contact rocks of Palamau district, Bihar. — Quart. J. geol. mining a. metallurg. society of India. 1956, 28, N 2.
- Hintze C. Handbuch der Mineralogie. Leipzig, 1897.
- Hinz W., Kunth P.-O. Phase equilibrium data for the system $MgO-MgF_2-SiO_2$. — Amer. Mineralogist, 1960, 45, N 11—12.
- Hinz W., Kunth P.-O. Flüssige Entmischung im System $MgO-MgF_2-SiO_2$. — Silicatechnik, 1961, 12, N 9.
- Jander W., Fett R. Hydrothermale Reaktionen. — Z. anorg. Chem., 1939, 242, 155.
- Johansson K. Three analysis of minerals from Kafveltorp. — Geol. Fören. Stockholm Förhandl., 1948, 70, H. 3.
- Kano H. Clinohumite and its paragenesis from Tonzawa Mountainland, Kanagawa Prefecture. — J. Japan. assoc. mineral., petrol., econ. Geology, 1954, 35, N 2.
- Larsen E. S., Bauer L. H., Berman H. Norbergite from Franklin. New Jersey. — Amer. Mineralogist, 1928, 13, N 7.
- Machatschki F. Über «Titanolivin». Ein Beitrag zur Frage der Rolle des Titans in Silicaten. — Neuen Jahrb. Mineral., Geol. und Paläontologie, Abt. A, 1930, N 5.
- Muthuswami T. N. Clinogumite Sausar series, Bhandara district. India. — Proc. Indian Acad. Sci., sect. A, 1958, 48, N 1.
- Palache Ch. The minerals of Franklin and Sterling Hill, Sussex county. New Jersey. — U. S. Geol. Survey. Prof. Paper N 180, 1935.
- Penfield S. L., Howe W. T. H. Chemical composition of chondrodite, humite and clinohumite. — Amer. J. Sci., 1894, 47, 188.

- Quervein F. Zur Kenntnis der Titanklinohumites (Titanolivin). — Schweiz. Mineral. und Petrogr. Mitt., 1938, 18.
- Rankama K. On the mineralogy of some members of the humite group found in Finland. — Comptes Rendes de la Soc. geologique de Finland, 1938, N 12 (160).
- Rankama K. Synthesis of norbergite and chondrodite by direct dry fusion. — Amer. Mineralogist, 1947, 32, N 3—4.
- Read H. H., Double I. S. On the occurrence of chondrodite in the Glenelg limestone of Inverness-shire. — Mineralogical Magazine, 1935, 24, N 149.
- Sadashivaiah M. S., Ghosh S. D. Chondrodite from lime-silicate rocks of Latehar, Palamau district. — Proc. Indian Acad. Sci., 1953, sect. A, 37, N 6.
- Sahama T. G. Mineralogy of humite group. Helsinki, 1953.
- Sjögren H. Contribution to swedish mineralogy. — Bull. Geol. Inst. Univ. Upsala, 1893, 1, N 1.
- Sjögren H. On the chemical composition chondrodite, humite and clinogumite from Nordmark, and on the constitution of the minerals of the humite group in general. — Bull. Geol. Inst. Univ. Upsala, 1894, 2, N 2.
- Struwe H. Data on the mineralogy and petrology of the dolomitebearing northern contact zone of the Querigut granite, French Pyrenees. — Leidse geol. mededel., Deel 22, 1959.
- Taylor W. H., West J. Crystal structure of chondrodite series. — Proc. Roy. Soc. London, ser. A, 1928, 117, 517.
- Taylor W. H., West J. The structure of norbergite. — Zeitschr. für Krist., 1929, 70, H. 5—6.
- Thiele E. Die Beziehung der chemischen Zusammensetzung zu den physikalisch-optischen Eigenschaften in einigen Mineralien des Kontakts. — Chemie der Erde, 1940, 13, N 1.
- Tilley C. E. The zoned contact-skarns of the Broadford area, Skye: a study of boron-fluorine metasomatism in dolomites. — Mineralogical Magazine, 1951, 29, N 214.
- Van-Valkenburg A. Synthesis of the humites. — Amer. Mineralogist, 1955, 40, N 3—4.
- Van-Valkenburg A. Synthesis of humites $n \cdot \text{Mg}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Mg}(\text{F}, \text{OH})_2$. — J. Res. nation. Bur. Stand. Phys. Chem. USA, 1961, 65, N 5.
- Walker T. L., Parsons A. L. Clinohumite from Chaffey's Lake, Ontario. — Univ. Toronto Studies, geol. ser., 1927, N 24. «Contribution to Canadian mineralogy».
- Zambonini F. Sur la véritable nature du titanolivin de la vallée d'All (Piemont). — Bull. Soc. franc. Min., 1919, 42, 250.

И. В. ГИНЗБУРГ, Ю. С. КРАКОВСКИЙ

ПИЖОНИТ ИЗ МИКРОДОЛЕРИТОВ
СИБИРСКИХ ТРАПШОВ

О термине пижонит

Название пижонит впервые было применено в 1900 г. (Winchell, цитировано по Дольтеру) для клинопироксена с малым углом оптических осей ($2E = 13-22^\circ$)¹. Позднее такие же клинопироксены (с $2V = 15-23^\circ$) были названы Валем сначала магnezальными диопсидами (Wahl, 1906), а затем энстатит-авгитами (Wahl, 1907). В русской литературе они фигурировали под тремя этими названиями (Лодочников, 1947) или же как диопсид Валя (Соболев, 1936) и пироксен Валя (Годлевский, Баталиев, 1958). В иностранной литературе границы термина пижонит долгое время не были общепризнанными, хотя большинство авторов придерживалось определенных рамок. Сводка принятых разными авторами границ пижонита удачно дана на фоне изменения угла $2V$ и увеличения содержания кальция (Benson, 1944). После известной работы Хесса (Hess, 1941) за рубежом термин пижонит стали употреблять в единственном значении: им обозначается клинопироксен с $2V = 0-30^\circ$ в плоскости (010) или \perp (010), обладающий к тому же низким содержанием CaO (3-7 вес. %).

В нашей стране термин пижонит имел двойное толкование (табл. 1).

Вслед за Соболевым (1936) ряд исследователей называл пижонитами (пиджонитами) клинопироксены с большим углом $2V$ ($40-55^\circ$) и с высоким содержанием CaO (13-24 вес. %) при малом содержании Al_2O_3 и Fe_2O_3 (Лебединский, 1949; Годлевский, Баталиев, 1958; Масайтис, 1958; Золотухин, 1964). Иногда такие пироксены именовались пижонит-авгитами² (Лебедев, 1958; Лебединский, 1961).

Другие исследователи относили подобные пироксены к авгитам или пижонит-авгитам, оставляя название пижонит за клинопироксенами с $2V = 0-30^\circ$ (Яковлева, 1947; Гоньшакова, 1953; Хряпина, 1959; Вакар, 1962; Гинзбург и др., 1964).

Рентгенографическими исследованиями у пижонита с малым $2V$ и низким содержанием кальция установлена сугубо индивидуальная картина дебаеграм и дифрактограмм (Kuno, Hess, 1953; Zwaan, 1955; Гинзбург,

¹ Повторные определения (Hess, 1941) для ядер зерен дали сходные значения $2V$.

² Название пижонит-авгит (Pigeonitic-augite) ранее было применено для клинопироксена с $2V > 32-45^\circ$ (MacDonald, 1944).

Наименования разных по составу и свойствам Са-Mg-Fe-клинопироксенов сибирских траппов

$2V = 40-55^\circ$, СаО 16-24 вес. %	$2V = 0-30^\circ$, СаО 3-7 вес. %	Источник
Пиджонит (=пижонит)	Диоксид Валя	Соболев, 1936
Авгит	Пижонит	Яковлева, 1947
Авгит	Пижонит	Гоньшакова, 1953
Нормальный кальциевый пижонит или обычный пижонит	Субкальциевый (=бедный кальцием) пижонит	Годлевский, Баталиев, 1958
Пижонит-авгит	—	Лебедев, 1958
Пижонит	—	Масайтис, 1958
Пижонит-авгит	Пижонит	Хряпина, 1959
Нормальный пижонит	Субкальциевый пижонит	Золотухин, 1964
—	Пижонит	Авторы

Сидоренко, 1964), а также определена примитивная моноклинная ячейка и расшифрованы особенности кристаллической структуры (Morimoto, 1956; Morimoto a. o., 1960). После этих работ только бедный кальцием клинопироксен с небольшим углом $2V$ можно именовать пижонитом (Гинзбург, 1963, 1964; Deeg a. o., 1963; Сеницын, 1965). В этом смысле пижонит здесь и употребляется.

Характеристика пижонитосодержащих микродолеритов

Трапповые интрузии западной и центральной частей Сибирской платформы содержат обширные зоны закаленных пород (микродолеритов), которые тяготеют, как правило, к кровле недифференцированных силлов и боковым контактам секущих тел, залегающих среди туфов. Микродиориты характеризуются афонитовым роговиковоподобным сложением, подвергнуты интенсивным процессам автобрекчирования и содержат значительное количество ксенолитов, представленных и разнородными породами траппового облика, и чужеродным — осадочным и туфогенным — материалом. В разрезах контактовых зон интрузий наблюдаются крайне постепенные переходы от микродолеритов к плагиоклаз-пироксеновым апотуфовым роговикам, от наиболее метаморфизованных разновидностей которых микродолериты почти неотличимы.

В работах Ю. С. Краковского (1964, 1965) уже отмечались явления перекристаллизации микродиоритов и апотуфовых роговиков, происходящие в основном под воздействием их локального наложенного расплавления. Плавление пород повсеместно начинается вблизи ксенозоров и обломков спалического материала и распространяется затем в массу вмещающих их образований. Процесс местами достигает уровня выплавления анатектического стекла, неизменно кислого ($N = 1,501-1,515$), состав которого, очевидно, обусловлен контаминацией веществом обломков. Наиболее вероятной причиной анатексиса служит повторный разогрев пород, связанный с поступлением дополнительных порций базальтового расплава.

Частичная кристаллизация новообразованных стекол приводит к появлению своеобразной минеральной ассоциации, контрастной обычным парагенезисам долеритов и микродолеритов и постоянно включающей пижонит. Порядок образования минералов из стекла следующий: оливин → титаномагнетит → пижонит → плагиоклаз (+ ромбический пироксен) → плагиоклаз. Местами кристаллизуются тримит и кварц.

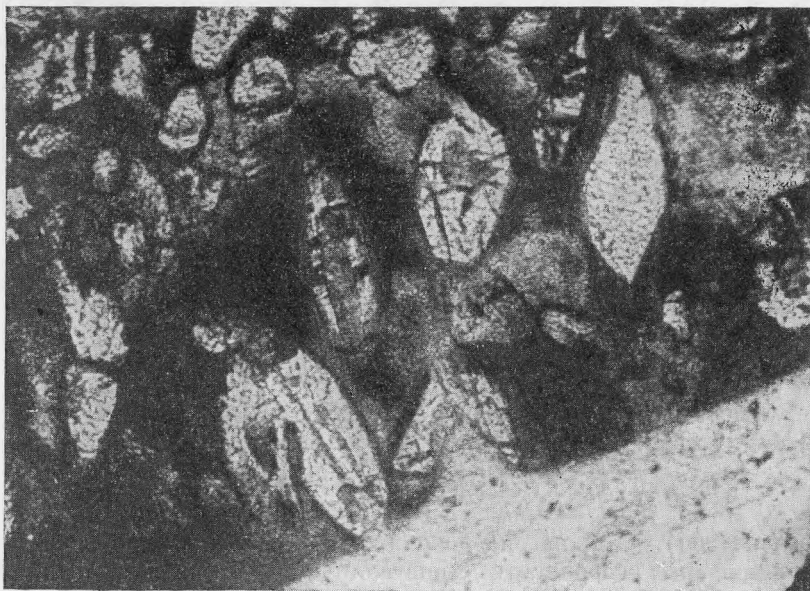


Рис. 1. Кристаллы пажонита в анатектическом стекле и на реликтовом зерне кварца. Увел. 150, при одном никеле

Оливин выделяется редко, обычно при расплавлении обломков троктолит-долеритов в микродолеритах. Характеризуется более высокой железистостью, чем оплавленный оливин I (соответственно Mg_{51-57} и Mg_{24-26}).

Титаномагнетит образует включения в пироксенах и вследствие своей ранней кристаллизации, вероятно, обуславливает их достаточно высокую магнезиальность. По содержанию в титаномагнетите (24,75 вес. %) с использованием метода Баддингтона с соавторами (Buddington a. o., 1955) определена температура кристаллизации этого минерала в 1000—1050°.

Бронзит (Fe_{22-32}) слагает вытянутые пойкилокристаллы, келифитовые оторочки вокруг вкрапленников оливина, а также массу тончайших кристаллитов.

Андезин (N_{33-38}) образует мономинеральные скопления тончайших кристаллов, характеризуется высокотемпературным структурным состоянием, т. е. равновесен по отношению к стеклу с содержанием нормативного анортита 7,0 (вычислено по химическому анализу стекла).

Пажонит, постоянно присутствующий в кристаллизующихся стеклах, наблюдается в трех устойчивых морфологических вариантах.

1) мелкие (первые сотые доли миллиметра), неправильные и короткопризматические зерна, заключенные в вулканическом стекле;

2) пойкилокристаллы неправильной, часто изометричной формы с поперечником 0,1—0,4 мм, насыщены вростками минералов промежуточной массы микродолеритов, не испытывавшими плавления (и вследствие этого мало пригодны для отбора);

3) келифитовые оторочки вокруг реликтовых (по отношению к стеклу) вкрапленников оливина и ксенозерен кварца; в таких оторочках пажонит либо монокристаллический, либо представлен множеством радиально расходящихся призматических индивидов.

Во всех выделяемых морфологических типах пажонита заметна кристаллизация его из анатектического стекла. В мелких сферических обо-

соблениях («кашлях» стекла) пижонит содержится в идиоморфных призматических кристаллах, расположенных беспорядочно или радиально по отношению к центру обособлений. В более крупных массах стекла кристаллы пижонита тяготеют к их внешним стенкам, но кое-где сконцентрированы вблизи инородных включений, приспособились к их резорбированному стеклом контурам (рис. 1).

Пижонит в зернах прозрачен, почти бесцветен или окрашен в бледный буровато-зеленый цвет. В шлифах отмечается светло-бурая до бесцветной окраска пижонита. Хорошо выражена призматическая спайность минерала, характерно обилие простых и полисинтетических двойников по (100). Нет признаков распада на фазы.

Оптические свойства пижонита варьируют незначительно. Угол оптических осей, определенный с помощью коноскопирования на столике Федорова¹, колеблется в пределах (+) 18—26° при угле погасания $cNg = 35—41°$. Плоскость оптических осей $\perp (010)$, т. е. $b = Np$. Дисперсия оптических осей умеренная: $r < v$. Величина $Np = Nm = 1,684—1,692$, изредка (в периферических зонах наиболее крупных пойкилокристаллов) достигает 1,701—1,704. Соответственно $Ng = 1,705—1,710$, местами до 1,728. Полученные константы (Hess, 1949) определяют магниевый состав пижонита: $Mg_{58-64}Ca_{5-7}Fe_{30-36}$. В краевых частях пойкилокристаллов пижонит более железистый: $Mg_{48-51}Ca_{5-7}Fe_{43-47}$.

Результаты подробного изучения пижонита

Для более определенной диагностики пижонита впервые для трапсов Сибири была выделена его мономинеральная фракция в количестве около 300 мг. Был использован образец стекловатой породы с низовьев р. Чуя (правого притока Подкаменной Тунгуски), не содержащей, по оптическим данным, других пироксенов. Пижонит в ней развит в виде мельчайших (0,1—0,01 мм) зерен (рис. 2), заключенных в стекле и лишенных каких-либо включений и вростков. Для отделения пижонита от остальных компонентов породы — стекла, плагиоклаза, рудного минерала и кварца — были применены магнитная сепарация, двукратное центрифугирование в бромформе и окончательная очистка пироксенового концентрата под бинокулярной лупой.

Рентгенометрический анализ пижонита выполнен Г. А. Сидоренко. Дебаеграмма его, снятая в камере РКД-57 (Fe-нефильтрованное излучение, 35 kW, 12 mA), оказалась сходной с эталонным пижонитом Закарпатья (Гинзбург, Сидоренко, 1964). По индифференциальному отраженней дебаеграммы, полученных в камере РКУ-114 (табл. 2), путем сопоставления с данными для пижонита из Иумото, Япония (Kuno, Hess, 1953), были вычислены размеры элементарной ячейки нашего пижонита: $a_0 = 9,695 \pm 0,005$; $b_0 = 8,907 \pm 0,005$; $c_0 = 5,234 \pm 0,05$ kX; $\beta = 72°25' \pm 0°20'$.

Спектральным анализом пижонита Сибири и Закарпатья определены, в частности, средние (> 1%) значения Ca и примесь Ni и V.

Результаты химического анализа пижонита (произведенного из навески 230 мг Р. Л. Телешовой совместно с Л. С. Абрамовой) и сравниваемых с ним двух других пижонитов, их оптические константы, удельный вес и параметры ячейки приведены в табл. 3.

Химические составы этих трех пижонитов отличаются незначительно. Сибирский пижонит содержит больше CaO, TiO₂ и K₂O, но меньше Fe₂O₃, FeO, MnO; по отношению Ca : Mg : Fe он более известковистый.

¹ При коноскопировании без столика Федорова получается едва расходящийся крест, и тогда угол $2V$ определяется как близкий к нулю.

Таблица 2

Межплоскостные расстояния пиконита
(Cu-нефилтрованное излучение РКУ-114; 40 kw, 16 mA)

<i>hkl</i>	$(d : n) \alpha$	<i>I</i>	<i>hkl</i>	$(d : n) \alpha$	<i>I</i>	<i>hkl</i>	$(d : n) \alpha$	<i>I</i>	<i>hkl</i>	$(d : n) \alpha$	<i>I</i>
—	7,08	1	13 $\bar{1}$	2,354	4	260	1,414	5	—	1,076	6
110	6,36	1	400	(2,275)	2	53 $\bar{1}$	1,388	6	660	1,070	4
200	4,56	2	222	2,226	5	—	1,372	3	513	1,067	3
111	4,40	2	112	2,152	1	—	1,363	1	—	1,064	1
—	4,01	3	331	2,134	7	—	1,350	2	750	1,058	4
—	(3,875)	1	421	2,105	3	—	1,335	4	—	1,052	2
—	3,748	3	402	2,063	1	—	1,318	2	—	1,048	2
—	(3,607)	2	270	2,033	6	—	1,300	1	—	1,044	2
—	(3,508)	4	—	2,001	1	—	1,291	2	—	1,042	1
—	3,435	1	202	1,940	2	—	1,282	2	—	1,035	4
021	3,307	8	422	1,872	1	—	1,275	4	—	1,028	2
220	3,189	10	510	1,825	3	—	1,257	1	—	1,022	2
—	3,112	2	24 $\bar{1}$	(1,785)	4	—	1,242	2	—	1,020	1
221	2,993	10	150	1,750	5	—	1,225	4	—	1,015	2
311	2,918	2	42 $\bar{1}$	1,725	1	—	1,199	1	—	1,010	2
310	2,890	10	151	1,692	1	—	1,188	1	—	1,007	3
—	(2,821)	3	312	1,655	1	—	1,178	2	—	1,005	1
—	(2,729)	2	531	1,620	9	—	1,168	1	—	0,9962	1
—	2,633	1	023	1,555	1	800	1,156	1	—	0,9865	1
131	2,559	9	350	1,540	5	—	1,129	1	—	0,9833	2
112	2,506	4	600	1,532	4	—	1,118	2	—	0,9759	3
002	2,485	5	060	1,484	5	—	1,101	1	—	0,9737	1
22 $\bar{1}$	2,450	6	402	1,470	3	—	1,091	2	—	0,9705	3
—	2,396	1	—	1,455	3	—	1,083	1	—	—	—

Таблица 3

Состав и свойства пиконитов

	1	2	3		1	2	3
SiO ₂	51,55	51,13	49,30	Плоскость оптических осей Дисперсия <i>cNg</i> <i>Ng</i> <i>Nm</i> <i>Np</i> <i>a</i> ₀ <i>b</i> ₀ <i>c</i> ₀ , Å β Ca Mg Fe	\perp (010)	(010)	(010)
TiO ₂	0,70	0,50	0,60		$r < v$	$r - v = 1^\circ$	$r > v$
Al ₂ O ₃	1,58	1,76	0,68		36—40°	39—43°	—
Fe ₂ O ₃	3,52	4,27	3,83		1,710	1,722	—
FeO	20,08	20,17	23,17		1,686	1,719	1,713
MgO	15,80	16,51	15,38		1,686	1,695	1,713
MnO	0,43	0,47	2,44		9,715	9,740	9,712
CaO	5,49	4,50	3,14		8,925	8,982	8,959
Na ₂ O	0,28	0,28	—		5,245	5,235	5,251
K ₂ O	0,21	0,06	—		72°25'	70°36'	71°27'
H ₂ O ⁺	0,61	0,00	—		7* ; 12	9	7
Сумма	100,26	99,65	98,54		62* ; 48	53	45
Уд. вес (вычисл.)	3,47	3,173	—		31* ; 40	38	48
2 <i>v</i> (+)	20°	22—25°	11—20°				

1 — из микродolerитов п. Чуя, Сибирь (данные авторов); 2 — из крупнопорфирового андезита г. М. Сияк, Закарпатье (Гинзбург и др., 1964); 3 — из нереплавленного кварцевого диорита, образующего включение (блок) в пемзе Нумото: вулкан Хаконе, Япония (Kuno, Hess, 1953; Kuno, 1955).

* По оптическим константам; остальные значения из химических формул.

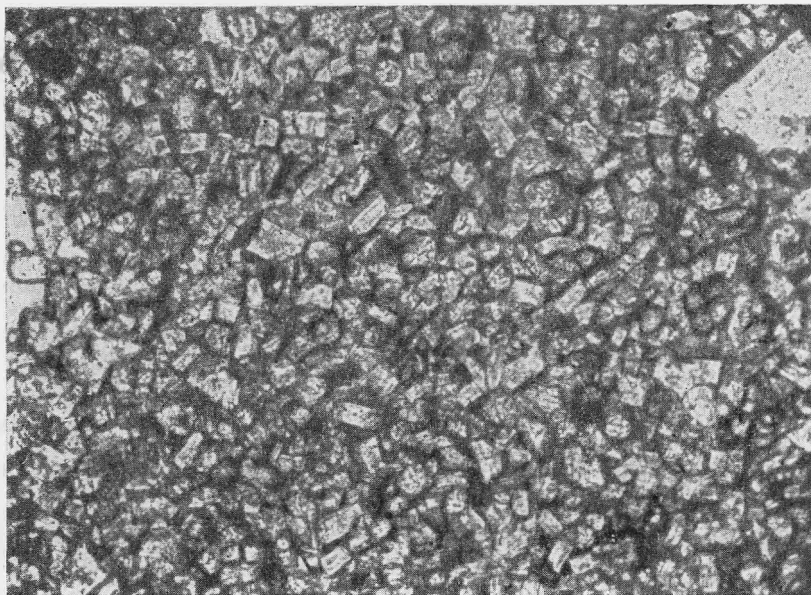
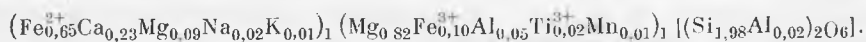


Рис. 2. Микродолерит, из которого были извлечены зерна пижонита для изучения. Увел. 90, при одном никеле

Вычисленная на основе четырех катионов формула пижонита из района р. Чуны, следующая:



Состав, оптика и параметры ячейки пижонитов, судя по данным табл. 3, не поддаются взаимной увязке.

Относительно условий образования пижонитов можно сказать, что только для пижонита из Иумото (анализ 3, табл. 3) указывается нахождение его в переплавленном кварцевом диорите, образующем блоковое включение в пемзе (Kuno, 1955, химический анализ № 15). Более подробных сведений об этом пижоните нет. Подобно ему, описанный здесь пижонит с р. Чуны происходит не из первичного, а из вторичного расплава, возникшего на месте при силификации исходной базальтовой магмы. Все остальные известные по публикациям пижониты (Deer а. о., 1963; Гинзбург и др., 1964; Силицын, 1965) считаются возникшими из «чистой» магмы андезитового или базальтового состава на ранних или более поздних этапах ее кристаллизации, соответственно в приконтактных зонах или на некотором удалении от них. Обязательное условие возникновения пижонитов — быстрая кристаллизация, т. е. закалка.

Состав и свойства пижонита при этом не отражают предшествующую его появлению историю расплава.

Авторы глубоко признательны Г. А. Сидоренко и Р. Л. Телеповой за участие в исследовании пижонита.

ЛИТЕРАТУРА

- Вакар В. Трапная формация Сибири. — Петрография Восточной Сибири, т. 1, 1962.
- Гинзбург И. В. Современное состояние изученности пироксенов. — Бюлл. МОИП, отд. геол., 1963, 38, вып. 2.
- Гинзбург И. В. Диагностика амфиболов и пироксенов по их дебаеграмме и ее петрогенетическое значение. Физико-химические условия магматизма и метасоматоза. — Труды III Всес. петрогр. совещ. Изд-во «Наука», 1964.
- Гинзбург И. В., Малеев Е. Ф., Сидоренко Г. А., Телешова Р. Л. О новой находке пиконита в СССР. — Докл. АН СССР, 1964, 6.
- Гинзбург И. В., Сидоренко Г. А. Некоторые особенности кристаллохимии пироксенов, выявленные при их диагностике по дебаеграммам. — Минералы СССР, вып. 15. Изд-во «Наука», 1964.
- Годлевский М. Н., Баталиев А. Д. Фемические минералы дифференцированных интрузий Норильского района. — Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 1958, № 12.
- Гоньшакова В. И. О трапах Ангаро-Илимского района (юго-западная часть Сибирской платформы). — Труды ИГН АН СССР, серия петрогр., вып. 147, № 43, 1953.
- Золотухин В. В. Основные закономерности прототектоники и вопросы формирования рудоносных трапных интрузий. Изд-во «Наука», 1964, стр. 94.
- Краковский Ю. С. Некоторые метаморфические и реоморфические явления в эдиоконтактовых зонах трапных интрузий. — Тезисы докладов к конференции по петрологии трапов и связанному с ними оруденению. М.—Л., Изд-во «Недра», 1965.
- Краковский Ю. С. Выступление на III Всесоюзном петрографическом совещании. — Сб. «Магматические формации». Изд-во «Наука», 1964.
- Лебедев А. П. О составе породообразующего клинопироксена из трапов р. Чуни (Восточная Сибирь). — Записки Всес. мин. об-ва, 1958, ч. 87, вып. 6.
- Лебединский В. И. О пиконите габбро-диабазов Восточной Волины. — Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 1949, № 3.
- Лебединский В. И. Пиконит-авгит из интрузивных пород Крыма. — Записки Всес. мин. об-ва, 1961, ч. 90, вып. 5.
- Лодочников В. Н. Главнейшие породообразующие минералы. Госгеолиздат, 1947.
- Масайтис В. Л. Петрология Аламджахской трапной интрузии. — Труды ВСЕГЕИ, т. 22, Госгеолтехиздат, 1958.
- Синицын А. В. Пироксены дифференцированной интрузии долеритов. — Записки Всес. мин. об-ва, 1965, ч. 94, вып. 5.
- Соболев В. С. Петрология трапов Сибирской платформы. — Труды Арктического ин-та, т. 43, 1936.
- Хрянина Л. П. О диабаз-монцоните бассейна р. Учамы (Сибирская платформа). — Материалы по геол. рудн. месторожд., петрогр., минер. и геохим. Изд-во АН СССР, 1959.
- Яковлева М. Е. Петрография дифференцированных габбро-диабазов г. Черная. — Докл. АН СССР, 1947, 55, № 3.
- Benson N. W. The basic igneous rocks of eastern Otago and their tectonic environment. — Trans. Roy. Soc. N. Z., 1944, 74, pt. 1.
- Buddington A. F., Fahey Y., Vlisidis A. Thermometric and petrogenetic significance of titaniferous magnetite. — Amer. J. Sci., 1955, 253, N 9.
- Deer W. A., Howie B. A., Zussman J. Rock-forming minerals, v. 2. London, 1963.
- Hess H. H. Pyroxenes of common mafic magmas. — Amer. Mineralogist, 1941, 26, N 9—10.
- Hess H. H. Chemical composition and optical properties of common clinopyroxenes. — Amer. Mineralogist, 1949, 34, N 9—10.
- Kuno H. Ion substitution in the diopside-ferropigeonite series of clinopyroxenes. — Amer. Mineralogist, 1955, 40, N 1—2.
- Kuno H., Hess H. H. Unit cell dimensions of clinoenstatite and pigeonite in relation to other common clinopyroxenes. — Amer. J. Sci., 1953, 251, N 10.
- Mac-Donald G. A. Pyroxenes in Hawaiian lavas. — Amer. J. Sci., 1944, 242, N 11.
- Morimoto N. The existence of monoclinic pyroxenes with the space group $C_{2h}^2 - P_{21}^2$. — Proc. Japan Acad., 1956, 32, N 10.
- Morimoto N., Appleman D. E., Haward T. E. The crystal structure of clinoenstatite and pigeonite. — Z. Kristallogr., 1960, 114, H. 1—2.
- Wahl W. Über einen Magnesiumdipäsid Festschrift Rosenbusch, Stuttgart, 1906.
- Wahl W. Die Enstatitangite. — Tschermaks Mineral. und petrogr. Mitt., 26, 1907.
- Zwaan P. C. On the determination of pyroxenes by x-ray powder diagrams. — Liedse geol. meded., 1955, 19.

М. Д. ДОРФМАН, Е. Н. БЕЛОВА, Н. И. ЗАБАВНИКОВА

НОВЫЕ ДАННЫЕ О РАМЗАИТЕ

При изучении минералогии пегматитовых тел рискорритовой полосы Хибинского массива (М. Д. Дорфман) были обнаружены новые интересные тела с рамзаитом. Этот минерал типичен и характерен для Хибин и Ловозера, однако после сводной работы «Минералы Хибинских и Ловозерских тундр» (1937) новых сведений о нем в литературе почти не появлялось. Лишь в статье Е. И. Семенова и Т. П. Тихоненкова (1961) приведены результаты исследования главным образом вторичного рамзаита. При описании рамзаита мы сосредоточили внимание не только на новых минералогических наблюдениях, но и на дифрактограммах, ИК-спектрах, т. е. на новых сведениях, неизвестных ранее для этого минерала.

В процессе изучения рамзаита возникла необходимость в получении сравнительного материала. Для этой цели мы получили образцы рамзаитов из Средне-Татарского массива в Енисейском кряже (Е. В. Свешникова), из Инаглинского массива (А. Ф. Ефимов), из массива Бурпала (А. М. Портнов), из Хибинского массива (Е. И. Семенов и Б. Е. Боруцкий). Ловозерский материал был собран М. Д. Дорфманом при посещении этого массива.

Среди изучаемых пород Хибинского массива выделяются два генетических типа рамзаита: первичный и вторичный — продукт переработки титансодержащих минералов (ильменита, сфена, лампрофиллита). По времени образования оба типа относятся к низкотемпературному этапу минералообразования, но вторичный рамзаит более ранний, чем первичный.

Рамзаит первичный

Рамзаит этого типа наиболее широко развит в пегматитах Цирконовой перемычки, где в результате интенсивных процессов замещения от слабо минерализованного полевошпат-нефелинового тела сохраняются лишь его периферические части или отдельные реликты.

Минерал образует удлиненнопризматические кристаллы размером до $5 \times 0,4 \times 0,2$ см. Главные формы кристаллов $m(210)$, реже $a(100)$ и $e(221)$ (рис. 1). Грань $s(111)$ видна лишь тогда, когда сохраняется головка. В направлении вытянутости кристалла грань призмы m обычно усложнена вецинальной штриховкой. Грань e развита слабо и не всегда четко выражена. Грань пинакоида a чаще всего образует узкую полосу,

но в параллельных сростках эта форма нередко развита так же сильно, как и грань *m*.

Иногда некоторые кристаллы обнаруживают следы деформации, выражающиеся в искривлении отдельных участков грани или всего кристалла. В отдельных случаях на грани *m* наблюдаются следы роста, напоминающие скелетные кристаллы.

Рамзаит находится в тесной ассоциации с натролитом и темно-зеленым эгирином. Как правило, он приурочен к периферическим участкам крупнозернистых скоплений натролита или к округлым выделениям мелкозернистого натролита. Содержание рамзаита в направлении к внешним зонам натролитовых образований в интервале 2—5 см быстро увеличивается. Здесь в наиболее удаленных от периферии участках зерна рамзаита обычно неправильных очертаний. Хорошие кристаллы образуются лишь в пустотах. Часто можно наблюдать, как через два соседних «шарика» натролита проходит длинный кристалл рамзаита (рис. 2).

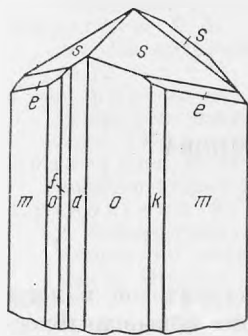


Рис. 1. Кристалл рамзаита (по В. И. Герасимовскому)

Сопровождающий рамзаит эгирин также длиннопризматического облика и примерно таких же, как рамзаит, размеров. По-видимому, оба минерала образовались в близких условиях, так как находятся в тесном срастании. Случаи, когда на несколько более крупных кристаллах пироксена нарастают кристаллы рамзаита, указывают, по-видимому, на то, что эгирин начал кристаллизоваться несколько раньше. Изредка на поверхности кристаллов рамзаита в свою очередь растут мелкие (до 1 мм) кристаллики ильменита.

Первичный рамзаит этого типа — минерал низкотемпературный, так как ассоциирует только с натролитом — типичным образованием низкотемпературных гидротермальных растворов.

Рамзаит вторичный

Рамзаит, образовавшийся в результате изменения титансодержащих минералов, наблюдается лишь тогда, когда развиты вторичные постмагматические процессы. По утверждению Е. И. Семенова и И. П. Тихоненкова (1961), не было случая, когда бы в альбитизированной породе ильменит оставался свежим. Рамзаит замещает также лампрофиллит и сфен, однако этот процесс не всегда связан с альбитизацией.

Образование рамзаита по ильмениту

Наиболее широко этот процесс проявился в пегматитах горы Поачвум-чорр. Здесь ильменит часто образует большие тонкие пластины, замещенные рамзаитом светло-розового или пепельно-серого цвета. В результате активного процесса замещения пегматит претерпевает сильное изменение, и от первичного комплекса сохраняются только реликты. Так, нефелин почти нацело переходит в гакманит и в канкринит, микроклин альбитизируется, а затем корродируется с образованием пустот выщелачивания до 30 см в поперечнике. В дальнейшем эти полости выполняются зеленым эгирином и натролитом. В зависимости от масштабов и степени развития процесса замещения вокруг пластин ильменита образуется рамзаитовая оторочка, мощность которой изменяется от 2—3 до 7 мм. Даже в пределах одного штуфа можно проследить все стадии изменения ильменита, начиная с тонкой пленки по периферии до сплошных тонковолокнистых агрегатов плотного сложения, где в ядре от первичного минерала сохраняется лишь черная полоска.

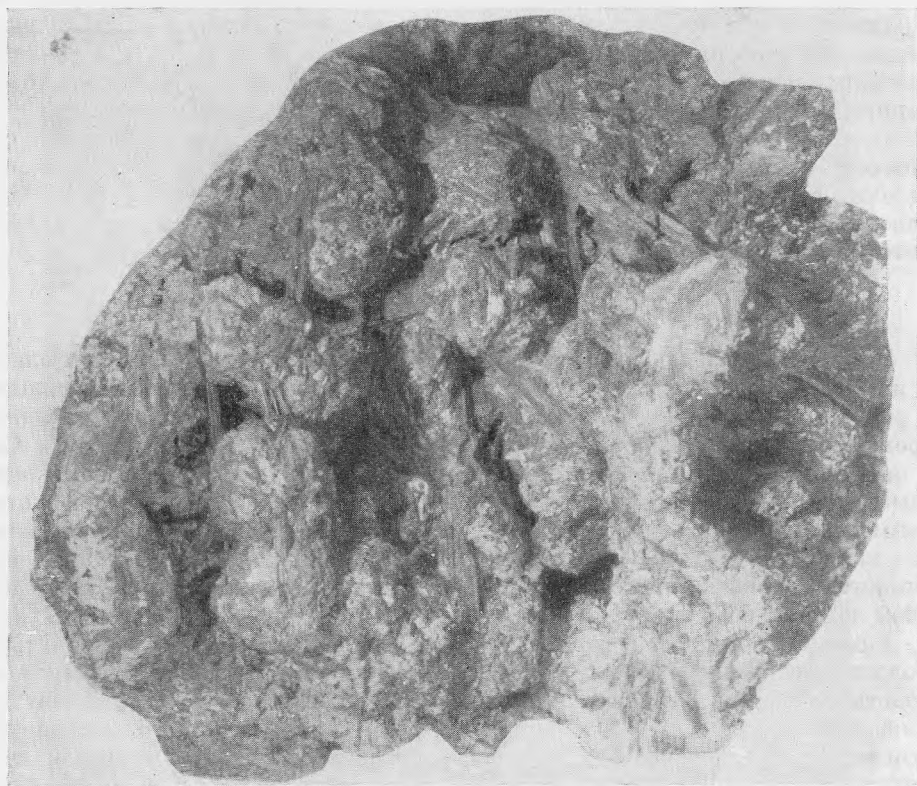


Рис. 2. Призматические кристаллы рамзаита, прорастающие «шарики» натролита.
Натур. вел.

Тонкие волокна рамзаита растут перпендикулярно к пластинчатости ильменита или под углом к той же пластине с образованием на некоторых участках складок типа пloidчатости. В периферической части рамзаитового коронита в интервале до 0,1 мм иногда наблюдается светло-зеленый эгириин в параллельном срастании с волокнистым рамзаитом. При пересечении или соприкосновении зон замещения вдоль крупных пластин ильменита на стыке их образуются мелкие пустоты, выполненные прозрачными короткопризматическими кристаллами рамзаита размером до 0,5—2 мм. Цвет их коричневый, блеск стеклянный. По-видимому, эта разновидность — продукт переотложения волокнистого рамзаита.

Образование рамзаита по лампрофиллиту

В одном из пегматитов того же типа с крупнопластинчатым ильменитом на горе Поачвумчорр встречаются, по наблюдениям Г. А. Ашпенковой, и псевдоморфозы по лампрофиллиту. От последнего только иногда сохраняются мелкие (до 3 мм) реликты неправильной формы. Псевдоморфозы сиренево-розового цвета с реликтовой спайностью несколько напоминают мурманит, но отличаются высокой твердостью (равной 6) и шелковистым блеском. Размер псевдоморфоз до 3×7—8 см.

Рамзаит представляет собой агрегат тончайших волокон, вытянутых параллельно удлинению пластин измененного лампрофиллита или ориентированных косо к ограничениям кристалла. Судя по тому, что в пределах одной и той же псевдоморфозы наблюдаются оба вида ориентировки



Рис. 4. Замещение сфена волокнистым рамзаитом в полевошпат-нефелиновом пегматите
 Шлиф. Увел. 15, при одном николе; 1 — сфен, 2 — рамзаит, 3 — пектолит, 4 — микроклин

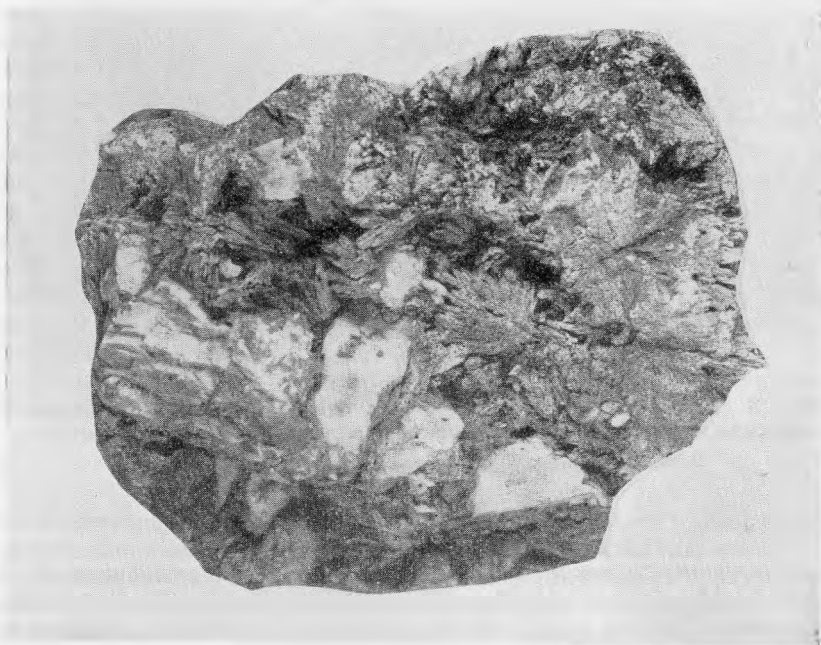


Рис. 5. Псевдоморфозы пепельно-серого спутанно-волокнистого рамзаита по низкотемпературному сфену в пустотах или трещинах натролита
 Увел. 1,5

Химические анализы рамзаита (в вес. %)

Окислы	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
SiO ₂	35,14	35,25	34,56	34,06	34,64	34,07	33,94	34,60	35,40	35,72	35,25	30,90	34,30
Al ₂ O ₃	0,10	1,15	1,72	0,90	0,21	—	0,30	1,06	He обн.	—	0,71	0,87	2,19
TiO ₂	43,40	42,22	41,41	46,26	45,02	47,00	42,05	43,50	43,16	45,23	43,10	46,26	43,39
ZrO ₂	0,13	—	—	—	0,11	—	0,40	—	0,07	—	—	—	He обн.
Nb ₂ O ₅	2,08	2,67	2,98	—	2,14	—	3,07	1,10	3,89	0,91	2,21	0,14	1,10
Ta ₂ O ₅	—	—	—	—	He обн.	—	—	0,30	He обн.	0,27	—	—	—
Fe ₂ O ₃	0,68	1,29	2,36	—	»	—	0,47	0,63	»	0,49	1,11	1,14	0,36
FeO	0,22	—	—	1,03	0,42	1,71	1,19	—	0,34	—	—	0,32	0,72
MgO	He обн.	0,45	0,15	сл.	сл.	сл.	0,09	0,39	He обн.	0,42	0,28	0,10	He обн.
MnO	сл.	—	—	0,02	0,02	—	0,07	—	сл.	—	сл.	0,01	0,03
TR	He обн.	—	—	0,32	0,07	—	—	—	0,07	—	—	—	—
CaO + SrO	0,05	0,82	0,21	0,35	0,09	0,09	0,25	1,16	0,20	0,26	0,19	0,57	0,21
Na ₂ O	17,51	16,95	16,55	16,20	16,79	16,88	16,61	16,55	16,23	16,12	16,70	17,40	16,54
K ₂ O	0,19	—	0,87	0,28	сл.	0,12	0,94	0,30	He обн.	0,49	0,69	0,38	0,08
H ₂ O ⁺	0,51	—	—	—	0,48	—	0,37	—	0,42	—	—	—	—
H ₂ O ⁻	He обн.	—	—	—	0,20	—	0,10	0,30	0,17	—	—	—	0,35
F	»	—	—	—	0,07	—	—	—	0,38	—	—	—	—
П. п. п.	—	—	—	0,33	—	—	—	—	—	0,41	0,19	0,50	0,73
Сумма	100,01	100,80	100,81	99,75	100,23	99,87	99,85	99,99	100,17	100,32	100,41	99,59	100,00
Уд. вес	3,446	3,469	3,407	3,43	—	—	3,42	3,4	—	3,12	3,457	3,437	3,37

Рамзаиты первичные: 1 — Хибины, «Цирконовая перемычка». Материал М. Д. Дорфмана, аналитик Н. И. Забавникова, 1965 г. 2 — Хибины, Партом-чорр. Материал Е. И. Семенова и И. П. Тихоненкова, аналитик Т. А. Капитонова, 1961 г. 3 — Хибины, Кукавумчорр. Игольчатый рамзаит из натролита. Материал Е. И. Семенова и И. П. Тихоненкова, аналитик Т. А. Капитонова, 1961 г. 4 — Ловозеро, Таваик. Материал Е. Е. Костылевой, аналитик К. Ф. Белоглазов, 1937 г. 5 — Ловозеро. Аналитик Knorring (Sahawa, 1947 г.). 6 — Ловозеро, Ангвундасчорр. Материал Е. Е. Костылевой, аналитик С. М. Курбатов, 1937 г. 7 — Ловозеро, рамзаит из фойзитов. Материал К. А. Власова и др., аналитик М. Е. Казакова, 1959 г. 8 — Якутия, Инаглинский массив. Таблитчатый рамзаит. Материалы А. Е. Ефимова, С. М. Кравченко, Е. В. Власова, аналитик Э. В. Бузова, 1963 г. 9 — Гренландия, Нарсарсук. Аналитик Knorring (Sahawa, 1947 г.). Рамзаиты вторичные: 10 — Хибины, Поачвумчорр. Рамзаит по ильмениту. Материал Е. И. Семенова и И. П. Тихоненкова, аналитик Е. И. Семенов, 1961 г. 11 — Хибины, Партом-чорр. Перестолженный рамзаит. Материалы Е. И. Семенова и И. П. Тихоненкова, аналитик Т. А. Капитонова, 1961 г. 12 — Ловозеро, Вавенбед. Радиально-лучистый рамзаит по ильмениту. Материал Е. И. Семенова и И. П. Тихоненкова, аналитик А. В. Бывова, 1961 г. 13 — Кондерский массив. Метасоматический рамзаит. Материал Г. В. Андреева, аналитик В. Худякова, 1961 г.

При пересчете анализов по элементарной ячейке и удельному весу фактор пересчета определялся из формулы

$$X = \frac{V \cdot 0,006023 \cdot d}{Z},$$

при $X = 0,978 \cdot d$ (где d — удельный вес образца); $V = abc = 649,4083 \text{ \AA}^3$; $Z = 4$.

Во всех пересчитанных этим способом анализах коэффициенты в формуле занижены. По-видимому, причина этого в том, что образование микрополостей при дроблении вследствие особенностей минерала (совершенная спайность, волокнистость) дает во всех случаях заниженное значение удельного веса.

Наиболее существенная примесь в рамзаите — ниобий, замещающий титан по схеме $\text{Ti}_2 \rightarrow \text{NbFe}$. На содержание ниобия были проанализированы рамзаиты различных месторождений и генетических типов (табл. 3). Изменение в содержании Nb_2O_5 , по-видимому, отражает условия образования минерала. Как правило, первичные рамзаиты содержат его больше, чем вторичные, образованные по другим минералам. Исключением является лишь анализ 11 (табл. 1). Такое распределение ниобия в рамзаите закономерно и понятно, если учесть условия образования этого минерала. В случае замещения рамзаитом первичных титансодержащих минералов, в которых ниобий отсутствует или содержится в ограниченных количествах (пльменит, сфен, лампрофиллит), происходит главным образом перегруппировка элементов. В результате в рамзаите сосредотачиваются лишь те количества ниобия, которые были в первичном минерале.

В низкотемпературных гидротермальных условиях роль ниобия, как и других редких элементов в Хибинском массиве, заметно возрастает. Поэтому минералы, связанные с этим процессом, естественно, обогащены ниобием. Так, в первичном рамзаите содержание Nb_2O_5 достигает 2—4%, в ниоболопарите натролитового комплекса его даже 26% (Тихоненков, Казакова, 1957). В высокотемпературных рамзаитах, если таковые существуют, также можно ожидать больших содержаний ниобия.

Попытка определить Ti^{3+} с помощью измерения спектров поглощения шлифа рамзаита на спектрофотометре EPS-2 (Б. Н. Гречушников) показала, что в области 500 мμ наблюдаются слабо выраженные полосы поглощения, которые могут быть объяснены поглощением иона Ti^{3+} (Low, 1960; McClure, 1962). Количественное определение содержания Ti^{3+} из-за слабости полос затруднено. По-видимому, в соответствии с результатом химического анализа, Ti^{3+} в минерале присутствует в незначительном количестве.

Рентгеновское исследование

Структура рамзаита была опубликована Л. М. Беляевым и Н. В. Беловым в 1949 г. Они определили для него размеры ромбической элементарной ячейки: $a = 14,26 \text{ \AA}$, $b = 8,57 \text{ \AA}$, $c = 5,09 \text{ \AA}$. Эти параметры (особенно c) явно занижены. Е. Н. Белова для этого же материала установила параметры элементарной ячейки: $a = 14,41 \text{ \AA}$, $b = 8,65 \text{ \AA}$, $c = 5,21 \text{ \AA}$. Близкие размеры приведены в «Минералогических таблицах» Штрунда (1962). Нами были получены порошковые диаграммы с ряда образцов рамзаита, результаты измерения которых и расчет дифрактограмм приведены в табл. 4. Съемка производилась на дифрактометре УРС 50-И на Си-излучении с Ni-фильтром. Дифрактограммы удалось проиндифицировать с помощью приведенных выше параметров элементарной ячейки.

* В основу расчета объема элементарной ячейки приняты параметры, полученные Е. Н. Беловой.

Таблица 2

Пересчет химических анализов

	Анализ 1			Анализ 4			Анализ 5			Анализ 7			Анализ 8		
	Атомное количество (a)	Расчет по катионам (a : 2911)	Расчет по элементарной ячейке (a · 3,37)	Атомное количество (a)	Расчет по катионам (a : 2878)	Расчет по элементарной ячейке (a · 3,35)	Атомное количество (a)	Расчет по катионам (a : 2879)	Расчет по элементарной ячейке (a · 3,35)	Атомное количество (a)	Расчет по катионам (a : 2879)	Расчет по элементарной ячейке (a · 3,34)	Атомное количество (a)	Расчет по катионам (a : 2929)	
Si	5848	2,01	1,97	5671	1,97	1,96	5651	1,97	1,91	5760	1,97	1,97	208	0,07	
Al	20	0,01	—	176	0,06	—	58	0,02	—	208	0,07	—	—	—	
Ti	5432	1,87	—	5789	2,01	—	5263	1,83	—	5444	1,86	—	—	—	
Zr	11	—	—	—	—	—	32	0,01	—	—	—	—	—	—	
Nb	150	0,05	1,93	—	—	—	224	0,10	—	98	0,04	—	14	—	
Ta	—	—	—	—	—	—	58	0,02	—	178	0,06	—	—	—	
Fe ³⁺	85	0,03	—	—	—	—	166	0,05	—	—	—	—	—	—	
Fe ²⁺	31	0,01	—	143	0,04	—	22	0,01	—	97	0,03	—	—	—	
Mg	—	—	—	—	—	—	9	—	—	—	—	—	—	—	
Mn	—	—	—	2	0,01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
TiR	—	—	—	18	—	—	45	0,02	—	207	0,07	—	—	—	
Ca	—	—	—	62	0,02	—	198	0,07	—	5340	1,84	—	64	0,02	
Na	5050	1,94	—	5226	1,82	—	198	0,07	—	64	—	—	—	—	
K	40	0,01	—	58	0,02	—	137	0,05	—	111	—	—	—	—	
H ₂ O	189	0,06	1,98	122	0,04	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Валентность катионов	17,88	—	—	18,12	—	—	18,10	—	—	18,00	—	—	18,01	—	
O по валентности	8,94	—	—	9,06	—	—	9,04	—	—	9,00	—	—	9,00	—	
F	—	—	—	—	—	—	0,01	—	—	—	—	—	—	—	

Содержание Nb_2O_5 в рамзайтах

Nb_2O_5 , %	Тип образца	Местонахождение	Коллекция	Аналитик
0,14	Радиально-лучистый по ильмениту	Ловозеро	Семенова, Тихоненкова	Быкова
0,91	Вторичный по ильмениту	»		Семенов
1,00	Периферическая волокнистая светло-бурая зона (по первичному рамзаиту)		Дорфмана	
1,1	Вторичный метасоматический	Кондер	Минералогического музея	Шулик
1,38	Псевдоморфоза по ильмениту	Хибины	Семенова	
1,60	Коронит вокруг сфена	»	Дорфмана	
1,60	Темно-бурое ядро первичного рамзайта	Ловозеро	»	
1,70	Первичный светло-бурый	Енисейский край	Свешниковой	
1,73	Крупные бурые кристаллы	Хибины	Борудкого	Бурова
2,08	Первичный бурый призматический	»	Дорфмана	Шулик
2,14	Первичный	Ловозеро	Sahama	Knorring
2,21	Вторичный переотложенный	Хибины	Семенова, Тихоненкова	Капитонова
2,5	Первичный игольчатый	Инаглинский массив	Ефимова	Шулик
2,67	Первичный	Ловозеро	Семенова, Тихоненкова	Капитонова
2,98	Первичный, игольчатый из натролита	Хибины		
3,07	Первичный из фойяита	Ловозеро	Власова, Кузьменко, Еськова	Казакова
3,89	Первичный	Гренландия	Sahama	Knorring

Оставлены только те индексы, которые соответствуют пространственной группе рамзайта $D_2^{14} = Pnca$. Из табл. 4 видно, что порошкограммы различных рамзайтов мало отличаются друг от друга; это указывает на постоянство структуры рамзайта, не зависящее от условий его образования.

Имеющиеся небольшие различия в величинах межплоскостных расстояний (а следовательно, и в параметрах элементарной ячейки рамзайта), как в интенсивностях, следует, очевидно, объяснить различиями в химическом составе. Можно полагать, что увеличение содержания Ca (Sr) и закисного железа приводит к увеличению элементарной ячейки. Так, наибольшие межплоскостные расстояния (табл. 4) имеют инаглинский рамзаит, содержащий 1,16% CaO + SrO (табл. 1, анализ 8), и ловозерский рамзаит, содержащий 1,71% FeO (анализ 6). Это объясняется тем, что Ca (Sr) в структуре рамзайта замещает Na, а Fe — титан. Ионные радиусы $Na_{0,98}^+$, $Ca_{1,04}^{2+}$, $Sr_{1,20}^{2+}$, $Fe_{0,80}^{2+}$, $Ti_{0,64}^{4+}$.

Ниобий, атомный радиус которого близок к атомному радиусу титана (Nb 0,69), по-видимому, не оказывает влияния на изменения размера

Таблица 4 (окончание)

hkl	1		2		3		4		5		6		7		8	
	d_{α}	I	d_{α}	I	d_{α}	I	d_{α}	I	d_{α}	I	d_{α}	I	d_{α}	I	d_{α}	I
142; 042; 213	1,654	4	1,664	4	—	—	1,649	4	—	—	—	—	—	—	—	—
242; 640	1,614	30	1,614	30	1,610	8	1,613	10	1,611	28	—	—	1,616	3ш	—	—
313	1,601	18	1,603	18	1,600	4	1,598	7	1,599	17	1,605	9	1,601	6	1,629	9
341	1,589	10	1,589	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
223; 450	1,568	16	1,568	14	1,564	4	1,565	6	1,565	12	1,565	1	—	—	—	—
830	1,535	3	—	—	—	—	—	—	—	—	1,537	1	—	—	—	—
323	1,516	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
033	1,492	6	1,492	6ш	—	—	—	—	—	—	—	—	1,497	3	1,495	3
313; 423	1,473	6ш	1,473	6ш	—	—	—	—	—	—	—	—	1,476	3	1,474	1ш
060; 10.00	1,448	25	1,448	20	1,442	3	1,445	15	1,446	26	1,451	5	1,448	3	—	—
10.1.0	1,428	14	1,428	10	1,421	3	1,425	15	1,425	10ш	—	—	—	—	—	—
260	1,409	4ш	1,409	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
650	—	—	1,394	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
840	1,385	10	1,385	10	—	—	—	—	1,384	7	1,388	6	1,383	4	—	—
433	1,373	4ш	1,376	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10.2.0	1,355	10ш	1,355	10	—	—	—	—	1,355	18	1,358	4	1,352	3	—	—
143	1,342	5	1,342	4	—	—	1,339	3	1,337	4	—	—	—	—	—	—
243	1,328	8	1,328	10	1,27	3ш	1,325	3	1,325	7	1,326	2	1,327	2	—	—
004; 104	1,295	6ш	1,300	6ш	—	—	—	—	—	—	1,299	3	—	—	—	—
204; 10.3.0	1,289	4	1,290	6	—	—	—	—	1,288	6	1,288	2	—	—	—	—
214	1,269	4ш	1,271	5	—	—	—	—	—	—	1,271	2	1,265	1ш	—	—
304	1,261	4	1,267	4ш	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
314; 024; 124	1,250	6ш	1,250	3	—	—	1,251	3	1,257	6	1,250	6	1,248	3ш	—	—
850	—	—	1,244	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
660	1,241	5	1,240	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12.00; 324	1,206	16	1,207	16	—	—	1,204	15	1,204	18	1,209	5	1,206	2ш	—	—
234	1,175	5ш	1,175	4ш	—	—	—	—	—	—	1,173	4	—	—	—	—
—	1,163	4	1,163	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
334	1,150	4	1,148	4	—	—	—	—	—	—	1,149	3	—	—	—	—
—	1,143	2	1,141	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	1,138	4	1,138	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	1,130	4	1,132	4ш	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
860	1,121	4	1,125	6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	1,113	12	1,113	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10.5.0	1,109	8	1,110	10	—	—	—	—	—	—	1,111	4	—	—	—	—
—	1,098	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0.80	1,079	7ш	1,080	6ш	—	—	—	—	—	—	1,078	8	1,078	6ш	1,084	3
—	1,064	3ш	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	1,055	4	1,056	2	—	—	—	—	—	—	1,059	1	—	—	—	—
14.0.0	1,041	6ш	1,062	4ш	—	—	—	—	—	—	1,041	1	—	—	—	—

1 — Хибинь «Ширконовая перемычка» (анализ 1, табл. 1); 2 — Ловозеро; рамзаит из пегматита горы Пункаруйв; 3 — Ловозеро; рамзаит из пегматитов горы Тулбьюнуай; 4 — Хибинь, гора Поачвумчорр (анализ 10); 5 — Сибирь, Вурдала; 6 — Ловозеро, Ангуудасчорр (анализ 6); 7 — Сибирь, Кондерский массив (анализ 13); 8 — Якутия, Инаглинский массив (анализ 8). С образцов 1—5 (табл. 4) авторами получены и рассчитаны дифрактограммы, интенсивности оценены по 100-бальной шкале; для образцов 6—8 результаты расчета порошкограмм взяты по литературным данным. Интенсивности оценены по 10-бальной шкале; для Инаглинского рамзаита (№ 8) имеются результаты промера и расчеты только основных линий.

элементарной ячейки, хотя содержание Nb_2O_5 достигает 2,5—4% вместо обычных 1—1,5%.

Вызвали недоумение приведенные у Штрунца параметры элементарной ячейки лоренценита, содержащего 12% ZrO_2 , сходные с обычным рамзаитом. Как известно, аналитик Кнорринг (Sahama, 1947) повторил анализ лоренценита, установил, что цирконий в нем почти полностью отсутствует (табл. 1, анализ 9) и тем самым доказал идентичность лоренценита с рамзаитом.

ИК-спектры

В ИК-спектрах рамзаита имеются полосы поглощения в области валентных колебаний (максимумы 1110, 1050, 1000, 950, 920 $см^{-1}$) и деформационных колебаний SiO_4 (максимумы 660, 550, 495, 430 $см^{-1}$) (рис. 6). Кроме того, имеется слабое поглощение в области 700—800 $см^{-1}$. В области 400—600 $см^{-1}$ могут проявляться колебания связи $Me-O$ ($Na-O$, $Ti-O$). В ИК-спектре отсутствуют полосы поглощения воды или

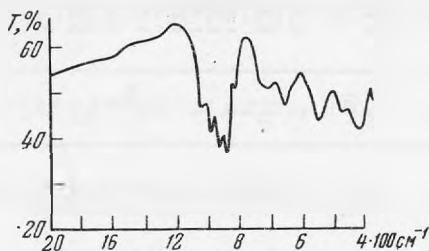


Рис. 6. Инфракрасные спектры рамзаита

ОН-группы, что находится в соответствии с малым количеством воды в минерале. ИК-спектры исследованных образцов рамзаита одинаковы. Причиной большего числа полос поглощения в области валентных колебаний SiO_4 -группы в ИК-спектре рамзаита, чем, например, в ИК-спектрах энстатита или диоксида (Saksena, 1961, Moenke, 1960), могут быть, во-первых, неодинаковые расстояния $Si-O$ в пределах одной SiO_4 -группы, во-вторых, наличие изгиба в цепочках между двумя соседними SiO_4 -группами, которого нет в цепочках обычных (классических) пироксенов.

Заключение

Исследование хибинского рамзаита и анализ литературных данных показали, что минерал образуется в относительно низкотемпературных условиях — в стадию альбитизации и особенно натролитизации (цеолитизации). Наблюдаются два типа рамзаита: более ранний, вторичный, образующийся под влиянием щелочного натрового метасоматоза при замещении титансодержащих минералов — сфена, лампрофиллита и ильменита, и более поздний, первичный, кристаллизующийся непосредственно из низкотемпературных растворов.

Несмотря на кажущуюся стабильность химического состава рамзаита, в нем отмечаются изоморфные замещения $Na \rightarrow Ca, Sr, K$; $Ti \rightarrow Fe, Zr, Nb, Mg$. Эти элементы-примеси присутствуют в минерале в небольших количествах, однако некоторые из них (Ca, Sr, Fe^{2+}) вызывают изменение параметров элементарной ячейки. Содержание Nb_2O_5 колеблется в более заметных пределах — от 0,1 почти до 4%, но замена Ti на Nb вследствие близости их ионных радиусов на размерах элементарной ячейки не отражается.

Наличие в решетке рамзаита оксония, изоморфно замещающего натрия, кажется возможным, однако ИК-спектрами из-за малых количеств воды в минерале не подтверждено.

При развитии рамзаита по титаносиликатам с образованием псевдоморфоз или коронита в последних содержание Nb_2O_5 не превышает 1,5—2%. При кристаллизации непосредственно из растворов содержание Nb_2O_5 в рамзаите увеличивается и достигает 3—4%. Это следствие условий образования минерала.

Авторы выражают благодарность М. В. Ахмановой за ИК-спектроскопию, О. К. Мельникову и Т. Н. Танакиной за получение диффрактограмм.

ЛИТЕРАТУРА

- Андреев Г. В. Рамзаит из щелочных пегматитов Кондерского массива. — Сб. «Геология месторождений редких элементов», вып. 9. Гостеолтехиздат, 1961, стр. 91—98.
- Белов Н. В., Беляев Л. М. Кристаллическая структура рамзаита $Na_2Ti_2Si_2O_9$. — Докл. АН СССР, 1949, 69, № 6.
- Власов К. А., Кузьменко М. В., Еськова Е. М. Ловозерский щелочной массив. 1959.
- Ефимов А. Ф., Кравченко С. М., Власова Е. В. К минералогии щелочных пегматитов Инаглинского массива. — Труды ИМГРЭ, вып. 16, 1963.
- Костылева Е. Е. Рамзаит. — Сб. «Минералы Хибинских и Ловозерских тундр». Изд-во АН СССР, 1937.
- Семенов Е. И., Тихоненков И. П. О низкотемпературном рамзаите. — Сб. «Вопросы минералогии и геохимии редких элементов». Труды ИМГРЭ, вып. 7, 1961.
- Тихоненков И. П., Казакова М. Е. Ниоболопарит — новый минерал из группы перовскита. — Записки Всес. мин. об-ва, 1957, ч. 86, № 6.
- Штрунц Х. Минералогические таблицы. 1962.
- Low W. Solid state physics. N. Y. Acad. Press, Inc., 1960, Suppl. 2.
- McClure D. S. Optical spectra of transition-metal ions in corundum. — J. Chem. Phys., 1962, 36, N 10.
- Moенке H. Ultrarotspectralphotometer als Hilfsmittel bei der Prospektion auf Erz-lagerstätten. Jena, 1960, Jahrb. II.
- Sahama Th. G. Analysis of ramsayite and lorenzenite. — Amer. Mineralogist, 1947, 32, N 1, 2.
- Saksena B. D. Infrared absorption studies of some silicate structures. — Trans. Faraday Soc., 1961, 57 (2).

Т. Б. ЗДОРИК

БЕРБАНКИТ И ПРОДУКТЫ ЕГО ИЗМЕНЕНИЯ

Среди редкоземельных карбонатов наименее изучена, пожалуй, группа простых безводных карбонатов (сахамалит, бербанкит, карбоцернаит), которые были открыты в течение последнего десятилетия (Pescorè, Kerr, 1953; Булах и др., 1961). Немногочисленность находок минералов этой группы в значительной мере объясняется их крайней неустойчивостью, создающей возможность широкого развития псевдоморфных замещений.

В одном из карбонатитовых массивов Восточной Сибири автором установлена серия простых и сложных псевдоморфоз различных, главным образом редкоземельных, минералов по бербанкиту.

Массив представлен эллипсоидным в плане телом (отношение длины к ширине 2 : 1), залегающим в терригенно-карбонатных отложениях спийского возраста в активизированной части платоформы вблизи границы с молодой складчатой областью. Массив сложен преимущественно карбонатитами, составляющими 87,2% вскрытой площади. Силикатные породы залегают в карбонатитах в виде реликтовых тел неправильной формы площадью от нескольких квадратных метров до 0,2 км² и представлены породами гипербазитового состава (6,4%), ийолит-уртитам (3,4%) и нефелиновыми сиенитами (3%), перечисленными в возрастном порядке. Карбонатиты характеризуются вариациями минерального состава и значительным разнообразием текстур и структур. В процессе их формирования выделяются четыре последовательные стадии (Фролов, Эпштейн, 1962 г.), каждой из которых свойственны своеобразный парагенезис породообразующих и редкометалльных минералов и специфические текстурно-структурные признаки.

Краткий перечень стадий карбонатитообразования и минеральные парагенезисы каждой из этих стадий приведены в табл. 1.

В крупно- и гигантозернистых жильных анкеритовых карбонатитах (IV стадии) наблюдаются замещенные кристаллы двух типов: длиннопризматические или шестоватые с восьмиугольным сечением (рис. 1) и конические или короткопризматические с гексагональным сечением (рис. 2). И те и другие являются полными псевдоморфозами, сложенными мелкозернистым агрегатом различных минералов. Состав длиннопризматических псевдоморфоз представлен тонким агрегатом серицита или серицита, хлорита и альбита, что дает основание предположить силикатный состав замещенного минерала. У гексагональных же кристаллов при сравнительно постоянном габитусе цвет и величина зернистости замещающего комплекса варьируют в широких пределах: встречаются белые, розовые, светло-желтые, серо-зеленые и темно-серые разновидности

Минеральный состав карбонатов

Этапы гидротермальной деятельности	Стадии процесса	Разновидности карбонатов	Минеральные ассоциации	
			породообразующие	акцессорные
Карбонатный	I	Авгитдиопсид-кальцитовые, форстерит-кальцитовые, биотит-кальцитовые, кальцитовые	Кальцит, авгит-диопсид, форстерит, биотит, апатит, магнетит	Дизаналит I, кальспирит
	II	Диопсид-кальцитовые, форстерит-кальцитовые, флогопит-кальцитовые, кальцитовые	Кальцит, диопсид, форстерит, флогопит, апатит, магнетит	Пирохлор I и II, ниркелит, бадделит, дизаналит II
	III	Амфибол-кальцитовые, амфибол-доломитовые, флогопит-кальцитовые, доломитовые	Кальцит, доломит, эркерманит, магнезиоарфведсонит, флогопит, магнетит, апатит	Пирохлор III, феррерит, луешит, линдокист, циркон, бербанкит I
	IV	Эгирин-доломитовые, амфибол-анкеритовые, анкеритовые	Анкерит, сидерит, доломит, эгирин, арфведсонит, хлорит, серицит, биотит, барит, стронцианит, флюорит	Пирохлор IV, колумбит, феррерит II, фергусонит, бербанкит II, карбопернит, ангицит (?), бастнезит I, монацит I, сульфиды (пирит, сфалерит, галенит, молибденит)
Посткарбонатный		Кальцитовые, кальцит-песолитовые, кальцит-альбитовые, кальцит-кварцевые	Кальцит, кварц, альбит, цезолит	Бастнезит II, ортит, монацит

подобных псевдоморфоз; в тонкозернистых псевдоморфозах невооруженным глазом невозможно выделить минеральные индивиды, в среднезернистых иногда отчетливо выделяются кристаллы бастнезита, кальцита, барита, реже — ортита. Была подмечена следующая закономерность в расположении гексагональных кристаллов в анкеритовых жилах: вблизи зальбандов мелкие кристаллы (около 1 см в поперечнике) располагаются веерообразно или субпараллельно друг другу и перпендикулярно к линии контакта жилы. При этом тонкие концы конических кристаллов прикреплены к плоскости зальбанда, а расширяющиеся обращены к центральной части жил (рис. 3). По направлению к центру директивность общей текстуры теряется, резко возрастает размер поперечного сечения кристаллов (до 6—8 см), габитус изменяется от конического до короткопризматического.

Размер шестоватых восьмигранных псевдоморфоз также увеличивается от долей сантиметра до 1,5—2 см в поперечнике и 12—15 см в длину. Вытянутые ромбоэдри анкерита располагаются вокруг гексагональных псевдоморфоз, расходятся от них, как от центров кристаллизации, радиально и перпендикулярно к длинной оси замещенных кристаллов.

Несмотря на обилие гексагональных конических псевдоморфоз, долгое время не удавалось выяснить, по какому минералу они возникли, хотя валовой химический состав псевдоморфоз (Ca, Sr, Ba, TR) и их форма позволяли предположить, что замещенным минералом должен был быть гексагональный карбонат стронция, бария, кальция и редких земель.

В 1961 г. горными выработками на контакте анкеритовых и доломитовых карбонатов была вскрыта полоса амфибол- и эгирин-доломитовых карбонатов, в которых нам сразу же посчастливилось встретить свежие, почти не затронутые вторичными процессами лимонно-желтые кристаллы



Рис. 1. Реликты шестоватых кристаллов с восьмигранным сечением в анкеритовых карбонатах. Полные псевдоморфозы, сложенные серицитом, альбитом и хлоритом
Натур. вел.

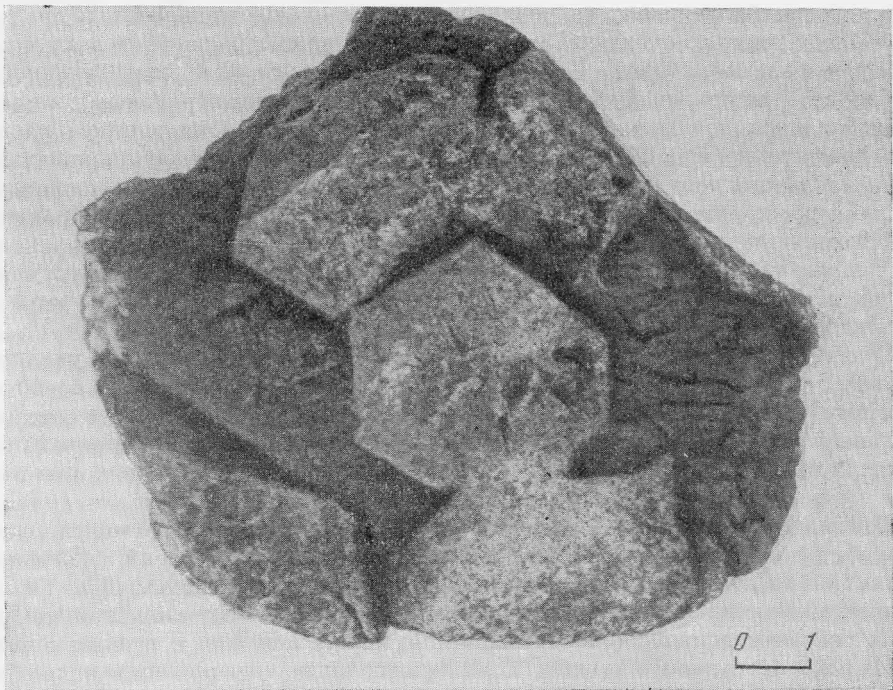


Рис. 2. Реликты гексагональных кристаллов в анкеритовых карбонатах. Поперечный разрез
Натур. вел. Полные псевдоморфозы, сложенные агрегатом различных, в том числе редкоземельных минералов, сохраняют облик замещенных кристаллов

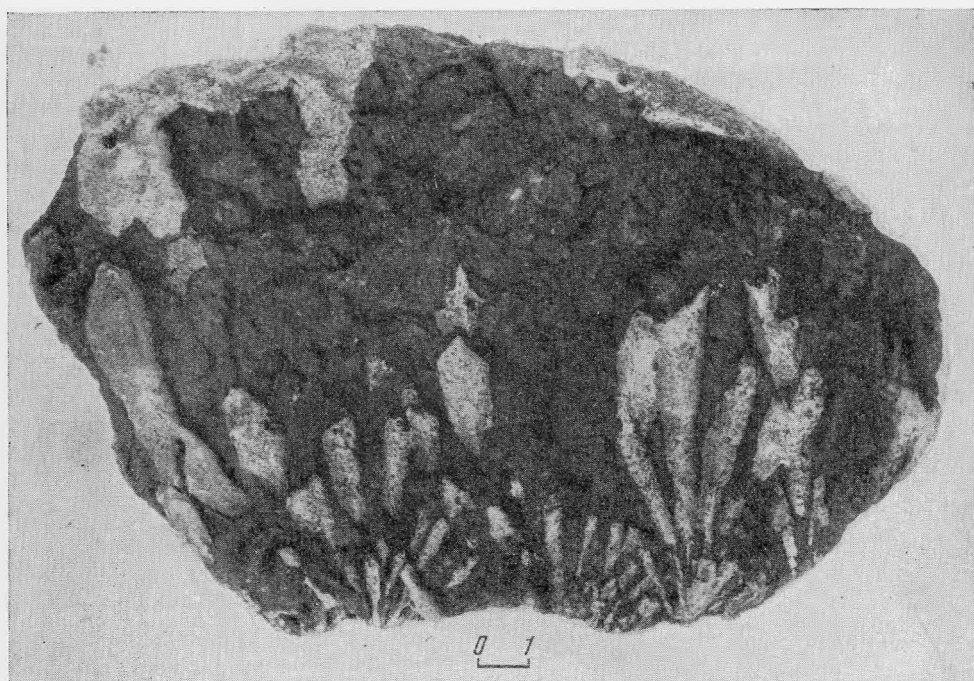


Рис. 3. Расположение замещенных конических кристаллов в анкеритовой жиле.
Натур. вел.

бербанкита, форма которых была совершенно идентична форме описанных выше псевдоморфоз (рис. 4). На самом контакте в розовато-серых псевдоморфозах обычного облика были обнаружены реликтовые участки бербанкита.

В среднезернистых амфибол-кальцитовых карбонатитах в непосредственной близости от доломитовых карбонатитов была установлена разновидность бербанкита, представленная овальными и прожилковидными выделениями. В доломитовых карбонатитах кристаллы бербанкита, как уже упоминалось, имеют гексагональную, коническую или призматическую форму. Крупные одиночные кристаллы достигают 3—4 см в поперечнике и 6—7 см в длину. Мелкие кристаллы образуют розетки и веерообразные сростки. Цвет минерала лимонно-желтый; в осколках он почти бесцветный, прозрачный. Отмечается неясная спайность по удлинению и грубая отдельность в двух направлениях: по базопинакоиду и по диагонали (20—25°) к удлинению. Твердость 4,5, удельный вес 3,58—3,60. Минерал легко растворяется в кислотах (HCl и HNO₃). Оптически одноосный, отрицательный.

$N_o = 1,629$, $N_e = 1,617$, $N_o - N_e = 0,012$. Низкое двупреломление (цвета интерференции обычно серые) — характерное свойство бербанкита. Очень типична также сеть из пересекающихся трещин отдельности, обычно заполненных вторичными продуктами.

В химическом составе минерала (анализ К. А. Дорофеевой, ВИМС) преобладают кальций, барий, стронций, натрий и редкие земли, в качестве примеси отмечаются магний и железо (табл. 2). Раздельное определение редких земель рентгеноспектральным методом (Е. М. Шмелева, ВИМС) свидетельствует об исключительном присутствии церевых земель. Характерно почти равное количество лантана (42%) и церия (44%).

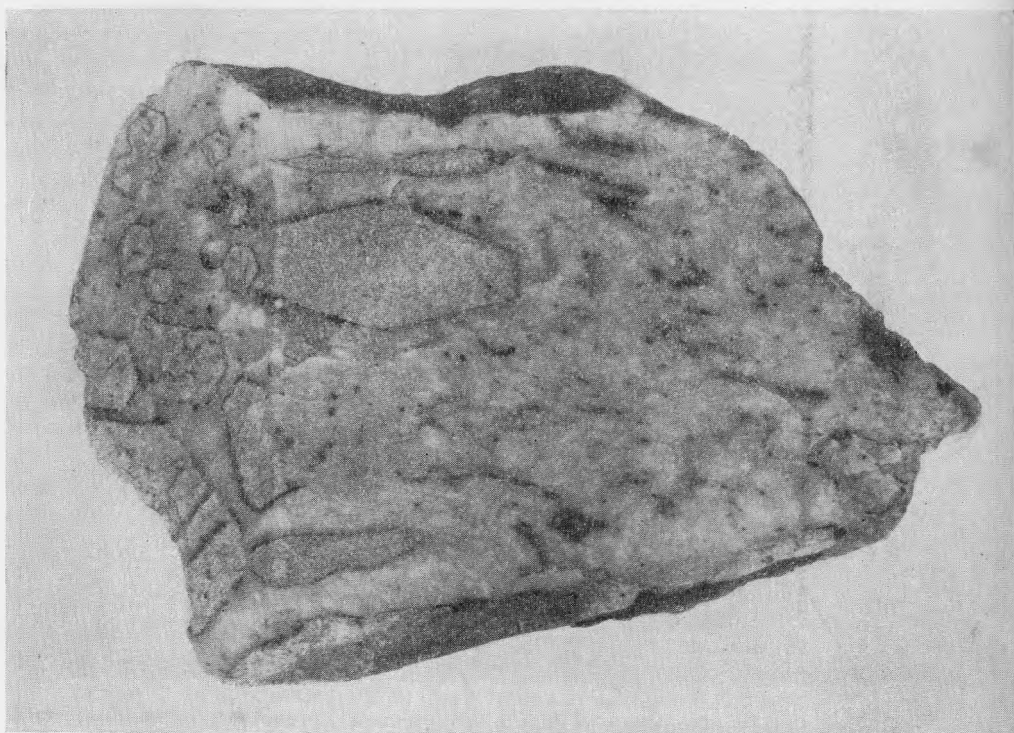


Рис. 4. Призматические и бочонковидные кристаллы бербанкита в доломитовых карбонатах

Натур. вел. На поперечном срезе видно гексагональное сечение минерала

Параметры кристаллической решетки бербанкита: $a_0 = 10,43 \text{ кХ}$, $c_0 = 6,38 \text{ кХ}$ (получены Г. А. Сидоренко путем индицирования порошковой граммы минералов по кривым Хелла). В табл. 3 приведены значения межплоскостных расстояний и интенсивности линий дебаеграмм.

При сопоставлении состава и свойств данного бербанкита с бербанкитом из Монтаны и Кольского полуострова видна прямая зависимость величины параметров решетки от суммы атомных количеств бария и стронция, а удельного веса — от количества редкоземельных окислов. Последняя закономерность проявлена очень четко, на что неоднократно указывалось (Капустин, 1964; Тихоненкова, Казанцева, 1964).

Прокаливанием бербанкита (А. П. Цветков, ИГЕМ, 1964) установлено наличие двух максимумов (при 680 и 750°), что свидетельствует о диссоциации карбоната в два этапа. Аналогичные данные получил и Ю. Л. Капустин для бербанкита Вуори-Ярви. Это позволило ему представить состав минерала следующим образом: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 4\text{CaCO}_3$ или $\text{Na}_2\text{Ca}_2[\text{CO}_3]_5$, где в группу Ca могут изоморфно входить Sr, Ba, TR и, очевидно, избыток Na.

Формула данного бербанкита, пересчитанная подобным образом, имеет вид: $\text{Na}_2(\text{Ca}_{1,4}\text{Sr}_{1,3}\text{Ba}_{0,2}\text{TR}_{0,9}\text{Na}_{0,6})_{4,4}(\text{CO}_3)_5$.

В ассоциации с бербанкитом в доломитовых карбонатах встречаются магниевый арфведсонит и эгирин; последний образуется несколько позже бербанкита. Наряду с крупными сростками игольчатых кристаллов, ксеноморфными по отношению к бербанкиту, тончайшие игольчатые кристаллики эгирина нередко развиваются по плоскостям спайности бербанкита. Логично предположить, что шестоватые восьмигранные кристаллы,

Таблица 2

Химический состав и свойства бербанкитов

Компоненты	Восточная Сибирь	Бирнау Маунтин (Монтана)	Вуори-Ярви	Ловозерский массив
TR	20,00	9,48	15,12	18,95
Al ₂ O ₃	0,41	0,25	1,05	—
Fe ₂ O ₃	0,24	0,03	0,48	Сл.
BaO	5,49	13,56	11,62	2,33
SrO	16,60	19,42	12,86	26,35
CaO	12,38	13,46	10,86	7,09
MgO	0,14	0,14	0,35	Сл.
Na ₂ O	11,62	9,69	11,44	14,52
K ₂ O	0,03	0,15	0,99	Сл.
SiO ₂	0,16	0,16	0,19	—
P ₂ O ₅	—	0,12	—	—
CO ₂	32,40	32,55	34,30	30,77
F	0,03	—	—	—
H ₂ O ⁺	0,023	0,18	0,86	—
S	—	0,24	—	—
—O = S	—	0,12	—	—
Сумма	99,55	99,31	100,23	100,31
Аналитик	К. А. Дорофеева	М. К. Carron	Т. А. Капитонова	М. Е. Казакова
Автор	Т. Б. Здорик	Ресога, Kerr, 1953	Л. С. Бородин, Ю. Л. Канустин, 1962	Р. П. Тихоненкова, Казанцева, 1964
Параметры элементарной решетки	$a = 10,43$ $c_0 = 6,38$	$a = 10,53$ $c_0 = 6,47$	$a_0 = 10,46$ $c_0 = 6,48$	—
Уд. вес	3,58—3,60	3,50	3,54	3,60
Показатели преломления	$1,629 \pm 0,002$ $1,617 \pm 0,002$	$1,627 \pm 0,002$ $1,615 \pm 0,002$	$1,632 \pm 0,002$ $1,620 \pm 0,02$	$1,606 \pm 0,002$ $1,618 \pm 0,002$
$N_o - N_e$	0,012	0,012	0,012	0,012

Таблица 3

Межплоскостные расстояния бербанкита

Восточная Сибирь			Бирнау Маунтин		Восточная Сибирь			Бирнау Маунтин	
d	I	hkl	d	I	d	I	hkl	d	I
—	—	100	9,16	2	2,59	10	202	2,64	10
—	—	101	5,28	7	(2,34)	4	212	2,358	1
4,52	1	200	4,56	1	2,13	9	401	2,150	7
3,71	2	201	3,73	6	2,07	3	103	2,107	1
(3,31)	1	210	3,44	1	2,02	5	222	2,045	2
—	—	002	3,25	3	1,970	4	410	1,990	2
3,00	6	211	3,04	8	1,934	5	203	1,956	2
(2,86)	2	—	—	—	1,845	5	402	1,864	1
2,71	2	112	2,76	3	(1,825)	1	—	—	—

Таблица 3 (окончание)

Восточная Сибирь			Бирнау		Восточная Сибирь			Бирнау	
<i>d</i>	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>I</i>
1,741	9	322		2	1,201	5			
1,649	9	421	1,757	2	1,170	2			
1,578	1	511	1,664	0,5	1,162	1			
1,557	1	—	1,588	0,5	1,141	1			
1,507	6	—	1,569	1	1,117	5			
1,448	2		1,519		1,102	1			
1,415	2				1,094	4			
1,367	6				1,084	2			
1,340	2				1,050	4			
1,308	4				1,028	5			
1,268	3				1,009	5			
1,234	4				0,991	6			
1,212	1								

Американский образец Fe/Mn-излучение, камера USGS; образец из Восточной Сибири: FeK α -излучение, камера РКД; $d = 57,3$ м.м., экспозиция 5 час.; $V = 35$ кV; $I = 10$ А. Аналитик Г. А. Сидоренко.

Таблица 4

Межплоскостные расстояния карбоцернита

Восточная Сибирь			Кольский п-ов		Восточная Сибирь			Кольский п-ов	
<i>hkl</i>	<i>d : n</i>	<i>I</i>	<i>d : n</i>	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d : n</i>	<i>I</i>	<i>d : n</i>	<i>I</i>
100	6,32	2	6,7	1ш	500	1,413	3	1,416	3
001 β	—	—	5,86	1ш	151	—	—	1,368	4ш
001	5,16	2	5,29	4	341	1,326	1	1,332	1ш
110	4,77	3	4,92	4	252 β	—	—	1,296	3
111	—	—	4,10	3	500	1,279	9	1,278	7
	4,025	2			043	—	—	1,253	1ш
020			3,66	5	522 β ; 143	1,232	2	1,229	3
111	3,51	3	3,58	4	234 β	—	—	1,203	3
021 β	3,27	2	3,34	5	252	1,191	1		
200	3,20	2	3,20	3		1,180	8	1,174	8ш
021	2,97	10	3,00	10	161	—	—	1,155	1
002 β	2,93	1	2,89	0,5	134	1,121	2	1,128	1ш
121	2,70	1	2,71	1	621 β	1,109	2	1,109	1
002	2,55	7	2,60	7ш	522	1,094	3	1,093	5
0,30	2,41	1	2,43	1	234	1,083	7	1,080	5
42	2,29	5ш	2,29	7ш	360	1,0585	3	1,054	1ш
230 β	2,17	3	2,16	3	361	1,049	2		
131	2,13	4	2,082	5		1,039	1	1,036	1
202	2,007	9	2,015	9	621			1,001	4
230	1,946	7	1,948	5ш	270; 205			0,9896	3
231	1,810	8	1,813	8	163			0,9819	1
003; 140	1,734	5	1,742	3	135			0,9475	4
0,41	1,712	1	1,709	5	315			0,9295	1ш
103	1,673	1	1,671	1	371			0,9172	2ш
302; 141	1,645	2	1,655	4	710			0,9051	3
312	1,607	2	1,610	2	073			0,8931	1ш
023	1,571	1	1,571	1ш	372			0,8803	2ш
203	1,537	2	1,531	1ш	006			0,8678	1ш
042	1,504	2	1,492	2	182			0,8518	1ш
050; 142	1,468	2	1,454	1	380			0,8368	1ш

Размеры элементарной ячейки: $a = 6,38 \pm 0,03$ нX; $b = 7,29 \pm 0,05$ нX; $c = 5,17 \pm 0,03$ нX. Условия съемки: камера РКД, $d = 57,3$ м.м., FeK α -излучение 35 кV, 10 мА. Аналитик Н. И. Чернова.

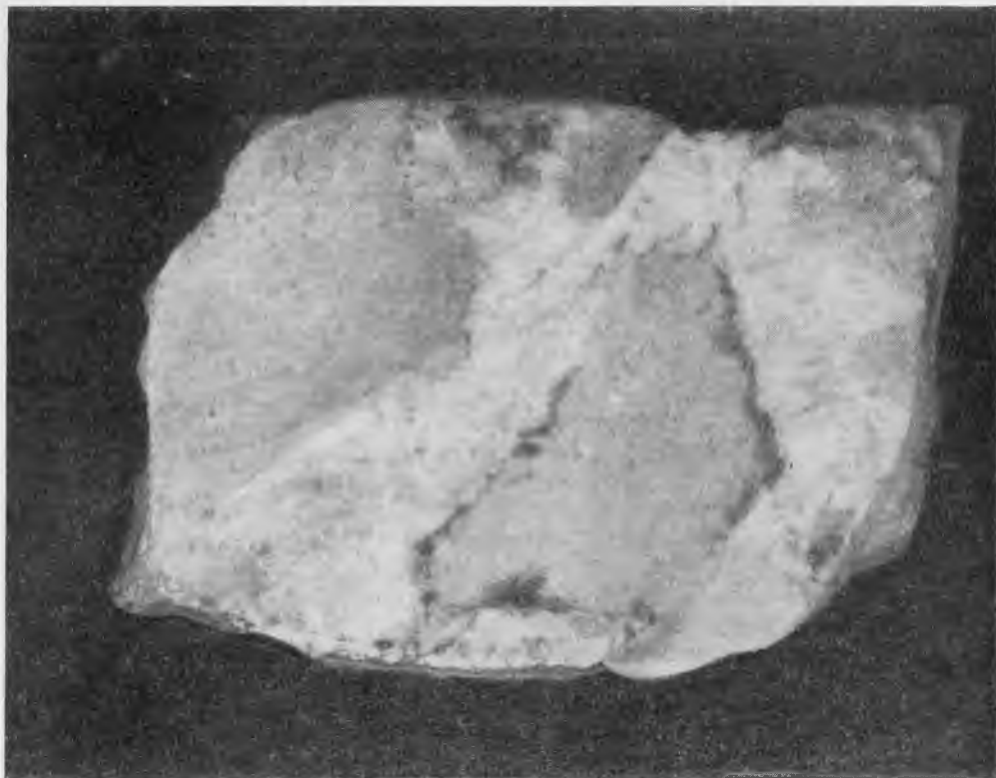


Рис. 5. Кристаллы бербанкита, пацело замещенные агрегатом призматических кристаллов карбоцернаита. С периферии кристаллов развивается бастнезит. Полированный штуф

Увел. 2

полностью замещенные в анкеритовых карбонатах агрегатом серицита и хлорита, были первоначально сложены арфведсонитом или эггрином. Судя по правильной восьмиугольной форме поперечного сечения псевдоморфоз, более вероятен последний, хотя в отличие от бербанкита в шестоватых серицит-хлоритовых псевдоморфозах реликтовые участки эггрина не встречены.

В эггрин-доломитовых карбонатах (IV стадии) отмечается развитие по бербанкиту карбоцернаита (рис. 5).

Карбоцернаит, сравнительно недавно открытый карбонат редких земель, кальция, бария и стронция (А. Г. Булах и др., 1961), по составу очень близок к бербанкиту, но отличается от него сингонией и деталями состава: некоторым увеличением количества кальция и редких земель и уменьшением натрия и бария $(Ca, Na)_3(TR, Sr, Ba)_2[CO_3]_5$. Карбоцернаит образует полные псевдоморфозы по бербанкиту, сложенные агрегатом тонких субпараллельных пластинчатых кристаллов (рис. 5). Размер кристаллов 0,5—1 мм. Цвет белесо-желтый до бесцветного, блеск жирный до стеклянного, в агрегате матовый. Удельный вес 3,4. Минерал двуосный, оптически отрицательный; $N_g = 1,709 \pm 0,02$; $N_p = 1,570 \pm 0,02$; $N_g - N_p = 0,139$.

Структура минерала, судя по порошкограмме, идентична структуре карбоцернаита, описанной Булахом (табл. 4).

Параметры кристаллической решетки: $a_0 = 6,38 \pm 0,03$ кХ; $b_0 = 7,29 \pm 0,05$ кХ; $c_0 = 5,17 \pm 0,03$ кХ.

При гидратации бербанкита по нему развивается тонкозернистый анкилит. Анкилит $Sr_3(Se, La, Dy)_4(OH)_4(CO_3)_7 \cdot 3H_2O$, переполненный точечными включениями гидроокислов железа, выполняет трещины отдельности и развивается с периферии зерен, придавая розоватый оттенок даже малозамещенным кристаллам бербанкита. Часты полные псевдоморфозы анкилита по бербанкиту. Сильное загрязнение анкилита пылевидными частицами гидроокислов железа препятствовало его более детальному изучению.

Таким образом, в эгирин-доломитовых карбонатитах (IV стадия) устанавливается развитие простых полных псевдоморфоз карбоцернаита по бербанкиту путем замещения монокристаллов последнего тонкокристаллическим агрегатом вновь образованных минералов. Химизм этого процесса сводится к понижению количества натрия, сопровождающемуся сужением сингонии минералов. Условно к этой стадии можно отнести и образование анкилитовых псевдоморфоз¹.

Анкеритизация доломитовых карбонатитов сопровождается полной диссоциацией бербанкита и замещением его суммой простых карбонатов стронция, кальция и редких земель. Основные минералы псевдоморфоз в анкеритовых карбонатитах — стронцианит (70—80%) и бастнезит (20—30%).

Этот тип псевдоморфоз особенно характерен для описанных выше крупно- и гигантозернистых анкеритовых жил (см. рис. 3). Закономерная ориентировка кристаллов бербанкита и их крупные размеры в центральных частях жил позволяют предположить, что жильный бербанкит, вероятно, можно считать самостоятельной генерацией этого редкого минерала. Образование стронцианит-бастнезитовых псевдоморфоз по бербанкиту происходит, очевидно, одновременно с выполнением тонкозернистым стронцианитом осевых частей анкеритовых жил. В непосредственном контакте доломитовых и анкеритовых карбонатитов в стронцианит-бастнезитовых псевдоморфозах отмечаются реликты анкилитизированного по трещинам бербанкита.

Окраска стронцианит-бастнезитовых псевдоморфоз варьирует в серых тонах и зеленовато- до розовато-серой. На сколе наблюдается плотная фарфоровидная поверхность. Характерна сферондальная текстура псевдоморфоз: в участках наиболее интенсивного развития сферолитов стронцианита бастнезит, обычно образующий неправильные зерна, также кристаллизуется в лучистых и сноповидных сростках (рис. 6).

Валовый химический анализ наиболее однородных и плотных псевдоморфоз подобного типа показывает, что при их образовании по бербанкиту происходило заметное увеличение содержания стронция при почти неизменном количестве редких земель (табл. 5). Стронцианит-бастнезитовые псевдоморфозы могут быть названы сложными псевдоморфозами второго порядка.

Таким образом, в анкеритовых карбонатитах происходит смена натрийсодержащих карбонатов редких земель (бербанкита, карбоцернаита) фторкарбонатами.

Одновременное образование стронцианита и бастнезита (бастнезит I), вероятно, может быть следствием возрастания химической активности стронция и фтора в результате распада сложных галогенных соединений стронция (Бурков, Подпорина, 1962) с понижением температуры растворов и увеличением окислительного потенциала при смене доломитовых карбонатитов анкеритовыми.

¹ Отнесение анкилита к минералам эгирин-доломитовых карбонатитов IV стадии условно основано на нахождении его в породах этой стадии и на наличии реликтов анкилитизированного бербанкита в стронцианит-бастнезитовых псевдоморфозах. Но характер изменения бербанкита в этом процессе дает основание предположить и значительно более позднее, посткарбонатитовое время анкилитизации.

Таблица 5

Химический состав бербанкита и продуктов его замещения (вес. %)

Оксиды	Бербанкит	Карбопер- анит	Стронциа- нит + бастне- зит	Кальцит + бастнезит + барит	Ортит
Na ₂ O	11,62	2,43	0,07	0,07	0,27
K ₂ O	0,03	0,20	He обн.	—	0,10
CaO	12,38	19,27	8,36	24,32	6,41
MgO	0,14	4,29	He обн.	5,21	0,30
MnO	—	—	—	0,17	0,15
BaO	5,49	2,50	0,10	10,60	—
SrO	16,60	16,33	44,24	0,4	3,72
FeO	—	—	—	—	11,31
Fe ₂ O ₃	0,24	0,49	0,25	2,44	5,74
Al ₂ O ₃	0,41	0,31	0,42	0,5	11,66
TR	20,0	17,06	17,15	17,29	28,07
ThO ₂	He обн.	—	—	—	0,10
U ₃ O ₈	—	—	—	—	0,51
SiO ₂	0,16	He обн.	0,26	3,71	30,12
TiO ₂	—	» »	—	0,05	0,22
CO ₂	32,40	36,82	28,78	29,08	—
H ₂ O ⁺	0,23	0,50	1,10	0,81	0,07
H ₂ O ⁻	He обн.	He обн.	0,08	0,22	0,06
F	0,027	0,04	—	—	0,029
SO ₃	—	—	0,1	5,79	—
С у м м а	99,58	100,21	100,76	100,66	99,46
Аналитик	К. А. Доро- феева	Т. И. Ухина	Т. И. Ухина	Т. И. Ухина	К. А. Доро- феева
Уд. вес	3,54—3,58	3,40	—	—	4,07
Объемный вес	—	—	3,44	3,48	—

Дальнейшее изменение псевдоморфоз происходило путем замещения стронцианита поздним кальцитом. Процесс начинался с возникновения кальцит-бастнезитовых гнезд по периферии стронцианит-бастнезитовых псевдоморфоз и вдоль трещин в их центральных частях. Этот процесс нередко сопровождался перекристаллизацией бастнезита с образованием крупных (до 1 см) призматических и боченковидных кристаллов (бастнезит II) (рис. 8). К кальцит-бастнезитовым псевдоморфозам часто приурочен барит, содержание которого варьирует от 1—2 до 10—20%. Логично связывать возникновение кальцит-бастнезитовых и кальцит-бастнезит-баритовых псевдоморфоз (сложных псевдоморфоз третьего порядка) с образованием поздних кальцитовых и кальцит-баритовых прожилков, секущих анкеритовые карбонаты.

При образовании тонкозернистых однородных псевдоморфоз кальцит-бастнезит-баритового состава содержание стронция резко убывает (табл. 5). При этом вынос стронция из псевдоморфоз сопровождается перетолжением его в виде тонких прожилков стронцианита в породе.

Количество редкоземельных окислов в псевдоморфозах в среднем остается без изменения, что отвечает довольно постоянному в различных псевдоморфозах количеству бастнезита. Бастнезит из кальцит-бастнезитовых псевдоморфоз был проанализирован (Т. И. Столярова, ВИМС). Анализом бастнезита выявлены некоторые его особенности по сравнению

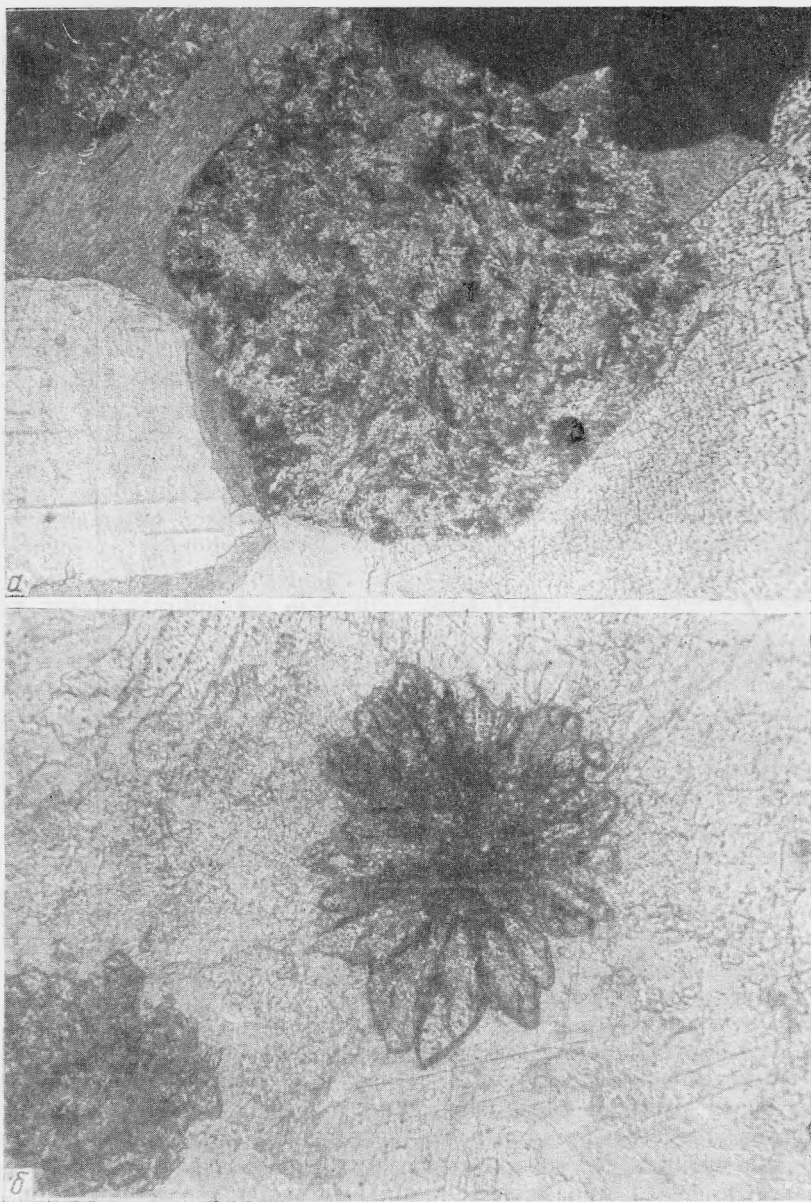


Рис. 6. Псевдоморфоза стронцианит-бастнезитового состава (а; видна лучистая структура псевдоморфоз; увел. 72, николи+) и радиально-лучистый сросток бастнезита (б; увел. 160, при одном николе)

с эталонными минералами этого вида. Как видно из табл. 6, для приводимого нами бастнезита характерно пониженное количество фтора и резко повышенное количество гидроксипла. Наиболее близок описываемый бастнезит гидроксил-бастнезиту, полученному И. В. Александровым синтетически. Им проанализирован также подобный бастнезит с другого участка нашего месторождения (Александров и др., 1965). Аналогичный бастнезит описан А. С. Кирилловым (1964) в одном из карбонатитовых массивов Кольского полуострова.

Оба типа сложных псевдоморфоз — стронцианит-бастнезитовые и кальцит-бастнезитовые — замещаются ортитом. Развитие тонкого агрегата

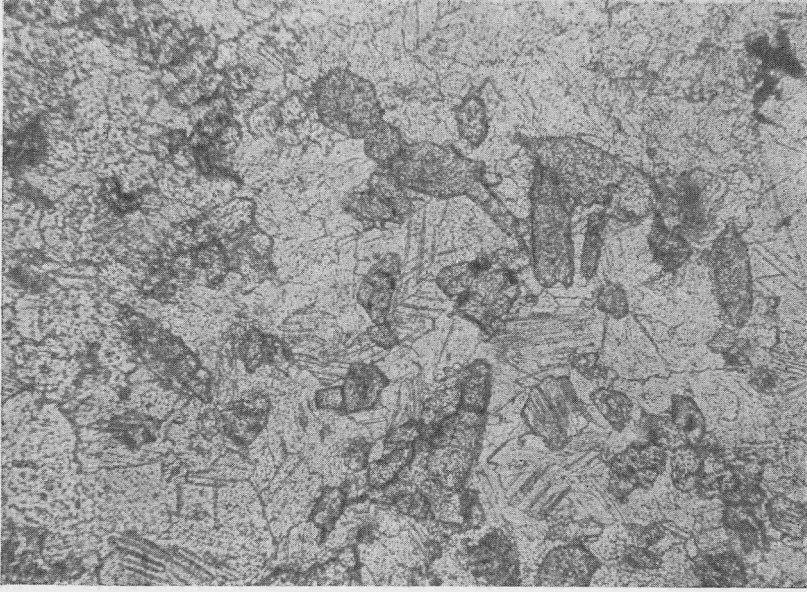


Рис. 7. Псевдоморфоза кальцит-бастнезитового состава. Кристаллы бастнезита имеют призматический габитус
Увел. 70, при одном николе

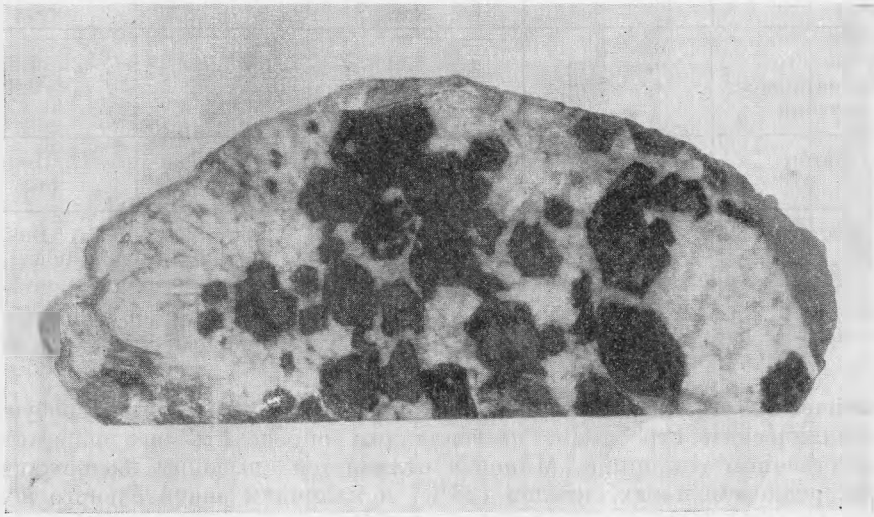


Рис. 8. Ортит-строфантитовые псевдоморфозы по бербанкиту

пластинчатых кристаллов ортита происходит первоначально вдоль трещин и в периферической части гексагональных псевдоморфоз. Далее ортит образует плотную рубашку и наконец полные псевдоморфозы (рис. 6, а). Вполне развитые ортитовые псевдоморфозы отличаются от всех более ранних искажением внешней формы первичных кристаллов вследствие нарастания агрегата пластинчатых кристаллов ортита субперпендикулярно

Т а б л и ц а 6

Сравнительная таблица химического состава бастнезитов (вес. %)

Окислы	Бастнезит (теоретический состав)	Бастнезит	Гидроксилбастнезит	Гидроксил (?) бастнезит
		из карбонатитов		
	1	2	3	4
TR	74,77	63,70	75,20	74,31
P ₂ O ₅	—	0,57	Сл.	0,23
ThO ₂	—	5,36	Не опр.	0,50
CO ₂	20,17	20,40	20,70	17,70
SiO ₂	—	1,10	—	0,30
TiO ₂	—	—	—	0,04
Al ₂ O ₃	—	0,35	—	—
Fe ₂ O ₃	—	0,84	0,30	2,17
Na ₂ O	—	—	—	0,13
CaO	—	2,47	—	0,40
BaO	—	—	—	0,70
MgO	—	1,57	Сл.	0,16
MnO	—	—	—	0,06
H ₂ O ⁺	—	2,54	4,00	3,96
H ₂ O ⁻	—	—	0,30	0,11
F	8,73	0,98	0,22	1,15
SO ₃	—	—	—	0,40
—O=F ₂	3,67	0,40	0,09	0,50
С у м м а	100,00	99,45	100,63	100,36
Параметры элементарной лчейки	a ₀ = 7,16 c ₀ = 3,79	a ₀ = 7,11 c ₀ = 9,88	a ₀ = 7,21 c ₀ = 9,92	a ₀ = 7,23 c ₀ = 9,98
Автор	Е. И. Семенов	Т. Б. Здорик	П. В. Александров	А. С. Кириллов
Аналитик		Т. И. Столярова	Л. А. Силькова	К. А. Бакланова

Анализы 2 и 3 — образцы из Восточной Сибири, анализ 4 — образец с Кольского полуострова.

к коническим граням замещенных кристаллов. Ортит характеризуется кристаллическим строением, позволяющим определить его параметры в естественном состоянии. Минерал отличается высоким содержанием суммы редкоземельных окислов (28%) и наличием значительного количества Sr (SrO 3,72%) (Здорик и др., 1964).

Образование ортита происходило, вероятно, в позднюю силикат-карбонатную стадию, на что указывает его парагенезис с хлоритом и альбитом.

Еще более поздний редкоземельный минерал — монацит, развивается в виде мелких бесцветных друз на поверхности ортитовых псевдоморфоз. TR-фосфат развит весьма незначительно, полных псевдоморфоз он не образует. В некоторых случаях удается наблюдать замещение ортита

Схема развития ряда последовательных псевдоморфоз по бербанкиту

Тип карбонатитов	Амфибол-доломитовые	Эгирин-доломитовые	Анкеритовые	Кальцитовые	Альбит-цеолит-кварц-кальцитовые	
Минеральная ассоциация	Доломит, магний-арфведсонит, пироклор, циркон	Доломит, эгирин, пироклор-циркон, ильменит, ширит	Анкерит, серицит, хлорит, альбит, пирит, сфалерит, галенит, ильменит	Кальцит сидерит, барит, флюорит, кварц, ширит, молибденит	Кальцит, хлорит, натролит, альбит, кварц, рутил	
Размер индивидов	0,5—5 см	1—2 мм	0,5—1 мм	0,2—1,5 см	0,2—2 см	0,1—1 мм
Состав псевдоморфоз	Бербанкит	Карбоцернаит, анкилит (?)	Стронцианит+бастнезит	Кальцит+бастнезит+барит	Ортит	Монацит+эпидот
Тип псевдоморфоз	Первичный незамещенный минерал	Простые полные псевдоморфозы 1-го порядка	Сложные полные псевдоморфозы 2-го порядка	Сложные полные псевдоморфозы 3-го порядка	Простые полные псевдоморфозы 4-го порядка	Частичные псевдоморфозы 5-го порядка
Форма псевдоморфоз	Гексагональные призматические кристаллы (часто конические)	Форма замещенных кристаллов полностью сохраняется			Форма сильно искажается вследствие нарастания пластинчатого ортита	То же
Текстура псевдоморфоз	То же	Агрегат тонких призматических или пластинчатых кристаллов	Тонкокристаллическая, сферолитовая	Характерны крупные идиоморфные кристаллы бастнезита и барита в среднесернистом кальците	Агрегат пластинчатых, часто двойникованных кристаллов	Тонкие призматические кристаллы
Основные черты химизма	»	Вынос натрия (в случае развития анкилита—гидратация)	Привнос стронция, вынос натрия	Привнос кальция, бария, вынос стронция	Привнос кремния	То же

тонкопризматическим эпидотом. Этот процесс тоже широко не распространен.

Полная картина развития псевдоморфоз по бербанкиту представлена в табл. 7.

Порядок последовательного развития редкоземельных минералов по бербанкиту в общих чертах соответствует смене редкоземельных минералов в карбонатитах Вуори-Ярви, установленной Ю. Л. Капустиним (1964) и А. С. Кирилловым (1964), и, очевидно, отвечает позднему этапу эволюции редкоземельной минерализации в карбонатитовом процессе в целом.

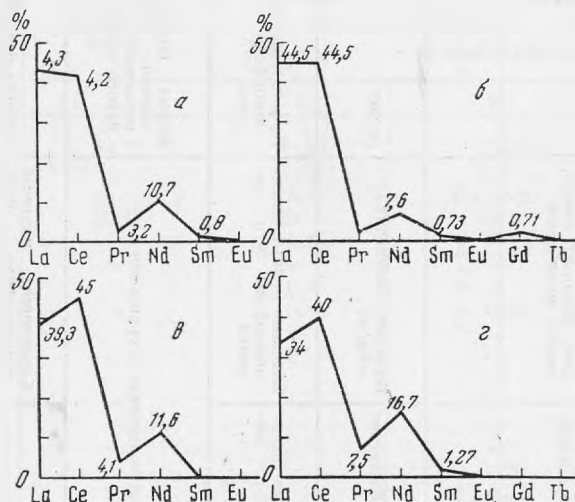


Рис. 9. Кривые соотношения редких земель в редкоземельных минералах

a — бербанкит, *б* — карбоцернаит, *в* — бастнезит, *г* — ортит

Состав редкоземельных окислов в различных последовательно сменяющихся редкоземельных минералах, как это видно из приведенных кривых (рис. 9), очень близок. Тем не менее в изменении их соотношения улавливается отчетливая тенденция: уменьшение отношения $La : Ce$ от бербанкита к ортиту при общем высоком его значении, характерном для низкотемпературных процессов.

Проследим, как сменяется отношение суммы церия и лантана к сумме прозеодимия и неодимия ($Ce + La$) : ($Pr + Nd$) в последовательно сменяющихся минералах редких земель: бербанкит 6,13, карбоцернаит 8,71, бастнезит 5,37, ортит 3,06. Считая величину этого отношения в бербанките и карбоцернаите довольно близкой (учитывая точность анализа $\pm 20\%$), в целом следует отметить постепенное относительное уменьшение роли основных редких земель от более ранних минералов к более поздним.

Выводы

1. Сложный карбонат натрия, кальция, стронция и редких земель бербанкит — соединение, устойчивое лишь на узком интервале температур и кислотности растворов.

2. Простыми псевдоморфозами первого порядка являются полные псевдоморфозы карбоцернаита. Процесс развития этих псевдоморфоз происходит в эгирин-доломитовых карбонатитах IV стадии.

3. Образование анкеритовых карбонатитов приводит к диссоциации натрий- и стронцийсодержащих карбонатов и смене их агрегатом простых карбонатов Sr, Ca и фтор-карбонатов редких земель — стронцианитом и бастнезитом (сложные псевдоморфозы второго порядка). Совместное одновременное образование стронцианита и бастнезита, возможно, является следствием разрушения галоидных стронцийсодержащих комплексов при понижении температуры растворов.

4. Образование кальцит-бастнезитовых псевдоморфоз (сложные псевдоморфозы третьего порядка) сопровождается выносом стронция и заменой его кальцием. Очевидно, эту стадию псевдоморфоз следует сопоставлять с появлением поздних кальциевых прожилков в анкеритовых карбонатитах.

5. Силикатно-карбонатная стадия, сопровождающаяся образованием поздних силикатов, — хлорита, биотита, альбита, цеолитов, приводит к замещению стронцианит-кальцит-бастнезитовых псевдоморфоз ортитом и хлоритом.

6. Наиболее поздний процесс, не приводящий к развитию полных псевдоморфоз, — развитие по ортиту монацита и эпидота.

ЛИТЕРАТУРА

- Александров И. В., Иванов В. И., Синькова Л. А. Новые сведения о бастнезите. — Записки Всес. мин. об-ва, 1965, № 3.
- Бородин Л. С., Капустин Ю. Л. Бербанкит — первая находка в СССР. — Докл. АН СССР, 1962, 147, № 2.
- Булах А. Г., Кондратьева В. В., Баранова Е. Н. Карбопернаитовый карбонат редких земель. — Записки Всес. мин. об-ва, 1961, ч. 90, вып. 1.
- Бурков В. В., Подпорина. Стронций. — Труды ИМГРЭ, вып. 12, 1962.
- Здорик Т. Б., Куприянова И. И., Кумскова Н. М. Кристаллический ортит из некоторых метасоматических образований Сибири. — Труды Мин. музея АН СССР, вып. 15, 1964.
- Здорик Т. Б. Эволюция редкоземельной минерализации в карбонатитах на примере одного из месторождений Восточной Сибири. — Сб. «Геология месторождений редких элементов», вып. 30. Госгеолтехиздат, 1966.
- Капустин Ю. Л. Акцессорная редкометалльная минералогия карбонатитов Кольского полуострова. — В кн. «Минералогия и генетические особенности щелочных массивов». Изд-во «Наука», 1964.
- Кириллов А. С. Новая разновидность бастнезита — гидроксилбастнезит. — Докл. АН СССР, 1964, 159, № 5.
- Пожарицкая Л. К., Багдасаров Ю. А., Березина Л. В., Развозжаева О. А. О некоторых закономерностях развития и размещения редкометалльной минерализации в одном из карбонатитовых массивов Восточной Сибири. — В кн. «Вопросы геохимии изверженных пород и рудных месторождений Восточной Сибири». Изд-во «Наука», 1965.
- Тихоненкова Р. П., Казанцева М. Е. Первая находка бербанкита в массиве нефелиновых сиенитов. — В кн. «Минералогия и генетические особенности щелочных массивов». Изд-во «Наука», 1964.
- Цветков А. И., Вальяшихин Е. П. Дифференциальный термический анализ карбонатных минералов. Изд-во «Наука», 1964.
- Pesota W. T., Kerr J. H. Burbankite and calkinkite two new carbonate minerals from Montana. — Amer. Mineralogist, 1953, 38, p. 1169.

В. А. КОРНЕТОВА, М. Е. КАЗАКОВА, В. Б. АЛЕКСАНДРОВ

ОКИСЛЕННЫЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ГАДОЛИНИТ ИЗ ХРУСТАЛЕНОСНЫХ ПЕГМАТИТОВЫХ ЖИЛ СИБИРИ

Кристаллический гадолинит встречается в природе редко. В 1961 г. Е. А. Петрова, Г. А. Сидоренко и Т. И. Иванова описали кристаллический гадолинит из альбитизированных сиенитов с редкометальной минерализацией. Впервые в той же работе приведен химический анализ кристаллического гадолинита; до этого все имеющиеся анализы гадолинита относились к метамиктным разновидностям.

В альбитизированных пегматитах натро-литиевого типа по классификации А. Е. Ферсмана (альбитовый подтип) кристаллический неметамиктный гадолинит был встречен нами в 1964 г. в ассоциации с мусковитом и форманитом в одном из месторождений Сибири.

В настоящей работе описывается кристаллический гадолинит из хрусталеносных пегматитов, едва затронутых альбитизацией.

Пегматитовое тело, в котором был встречен гадолинит, имеет зональное строение: полость с кристаллами мориона окружена зоной блокового микроклина и кварца. Затем следует зона тонкокристаллического графического пегматита, окруженная крупнозернистой графикой. Граница между двумя соседними зонами резкая. Крупнозернистый или разнозернистый графический пегматит постепенно переходит в розовый жильный гранит. Жила залегает в серых среднезернистых двуслюдяных гранитах.

Гадолинит оказался не только кристаллическим, но, как выяснилось в процессе исследования, и окисленным. В связи с этим нам показалось интересным проследить этапы окисления и попытаться установить их природу.

Гадолинит встречается в толстопризматических кристаллах, которые обычно локализуются в монокристаллах микроклина, окружающих небольшие пустоты неподалеку от главной центральной полости — занорыша. Кристаллы располагаются цепочками один за другим на расстоянии 1—2 см.

Размеры кристаллов гадолинита не превышают 0,5 см. Если замечен один кристалл, то рядом, несомненно, располагаются и другие. Иногда их можно насчитать до десятка.

Кроме микроклина, с ним ассоциирует только монацит. Поверхность кристаллов гадолинита всегда черная, глянцевитая, независимо от степени измененности минерала.

Кристаллы гадолинита покрыты многочисленными гранями, очень часто несущими косую штриховку. Для гониометрических измерений

пригодным оказался лишь один небольшой кристалл (1 мм в длину), отобранный из 50 кристаллов, извлеченных целыми из микроклина. Следует заметить, что кристаллы гадолинита при ударе довольно легко выскакивают из микроклина, если они хоть немного изменены. В последнем случае вокруг них в микроклине развивается черный ореол, окраска которого к периферии ослабевает.

На двукружном гониометре системы Гольдшмидта был измерен один кристалл и установлены индексы граней. Большая часть граней ромбической призмы отличалась хорошими сигналами, лишь грани головки давали нечеткие сигналы или расплывчатые пятна (табл. 1). После измерения кристалл был вычерчен в соответствии с рентгеновскими данными, которые предполагают вертикальным пояс ромбических призм

Т а б л и ц а 1

Результаты измерения кристалла гадолинита на гониометре

В установке Гольдшмидта (1897)						В рентгеновской установке (Strunz, 1957)			
индекс	буквенные обозначения	φ *	ρ	измеренные		индекс	φ **	ρ	число измерений
				φ **	ρ				
001	<i>c</i>	90°00'	00°33'	90°00'	00°00'	100	0°00'	90°00'	2
100	<i>a</i>	90 00	90 00	90 00	90 00	001	—	0 00	1
012	<i>w</i>	0 50	33 25	0 00	33 38	210	56 24	90 00	3
011	<i>q</i>	0 25	52 51	0 00	52 54	110	37 05	90 00	4
021	<i>y</i>	0 12	69 15	0 00	69 36	120	20 24	90 00	4
110	<i>n</i>	57 57	90 00	57 49	90 00	011	0 39	32 11	2
111	<i>o</i>	57 50	-68 02	~ 58	-68 40	111	37 52	38 28	1
111	<i>p</i>	58 04	68 10	58	-68 40	111	37 45 [?]	38 [?]	4

(плохого качества)

* Гольдшмидт (1897). ** Наши измерения.

(по Штрунцу), т. е. кристалл вытянут по оси *c* (рис. 1); кристалл вычерчен в природном развитии в стереографической проекции.

Обращает на себя внимание неравномерность развития граней головки. Так, наибольшее развитие имеют грани (111) и (011), в то время как симметричные им (111) и (011) представлены лишь узкими полосками. Грани наибольшего развития, в том числе (111) и (011), покрыты грубой косою штриховкой; иногда последняя имеет коленчатый излом. Большая часть кристаллов гадолинита, извлеченных из микроклина, несет негативные отпечатки граней микроклина, имеющих вид ступенек. Иногда эти ступеньки замыкаются в многоугольный контур. Очень часто поверхность кристаллов гадолинита покрыта черным порошковатым налетом. Если кристалл включен в кварц, то в последнем вокруг гадолинита развивается округлый правильный ореол потемнения, имеющий четкую границу с остальным кварцем.

Почти все кристаллы гадолинита в той или иной степени изменены, поэтому цвет их зависит от степени измененности. В самой середине кристалла (ядре) гадолинит может быть даже совершенно свежим. Тогда цвет его бутылочно-зеленый, блеск сильный стеклянный, минерал совершенно прозрачен и сильно напоминает осколок стекла.

Под бинокляром отчетливо видно, как ядро по краям начинает краснеть и одновременно становится менее прозрачным, приобретая жирный блеск. Затем красный цвет становится преобладающим, а минерал — похожим на гранат. Далее наступает побурение, и минерал превращается

в оранжево-желтый порошокатый материал, напоминающий лимонит. Можно проследить все стадии окисления гадолинита в одном кристалле. У сильно измененных кристаллов нет прозрачного ядра, ни красного, ни бурого, не говоря уж о зеленом. Черный блестящий футляр наполнен продуктами изменения, зонарно сменяющимися друг друга. Ниже описан такой измененный кристалл. Тонкая блестящая черная рубашка сменяется бурым измененным гадолинитом (рис. 2), затем следует внутренний футляр из серого полупрозрачного опаловидного вещества, далее — серая фарфоровидная масса, переходящая в оранжевую охристую, составляющая основную массу измененного гадолинита. В центре наблюдаются радиальные неправильные трещины, заполненные черным порошокатым минералом.

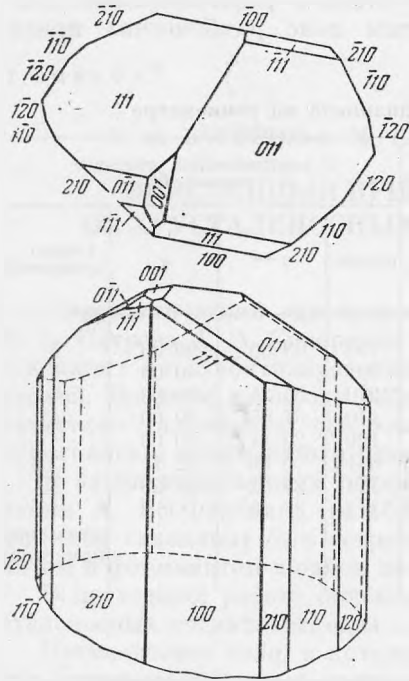


Рис. 1. Кристалл гадолинита в установке, соответствующей рентгеновской. Стереографическая проекция
Поворот 10° , наклон 10°

Бутылочно-зеленое ядро дало прекрасную порошокатую, т. е. гадолинит оказался кристаллическим, совершенно не затронутым метамиктным распадом (см. рентгенограмму, табл. 2), а при рентгеновском исследовании этих ядерных участков методами Лауэ, качения и фотографирования обратной решетки было установлено, что симметрия кристалла моноклиная, $a_0 = 9,94$, $b_0 = 7,57$, $c_0 = 4,73$, $\beta = 90^\circ 08'$.

Окисленные кристаллы, несмотря на их неоднородность, дали совершенно идентичную порошокатую. По-видимому, в продуктах изменения не оказалось другой кристаллической фазы, а окисление Fe не внесло существенных изменений в кристаллический каркас гадолинита, несмотря на фарфоровидный облик.

Некоторые сильно измененные кристаллы имеют колломорфный облик и весьма пестро окрашены: общий светло-коричневатый фон пестрит серыми и синими пятнами, излом раковистый, матовый. Рентгенограмма также показывает превосходную дифракционную картину.

Некоторые сильно измененные кристаллы имеют колломорфный облик и весьма пестро окрашены: общий светло-коричневатый фон пестрит серыми и синими пятнами, излом раковистый, матовый. Рентгенограмма также показывает превосходную дифракционную картину, полностью совпадающую с таковой для нематамиктных кристаллических гадолинитов (см. работу Петровой, Сидоренко и Ивановой, 1961).

Под микроскопом, в шлифе, зеленый неизменный гадолинит при одном николе окрашен в желтовато-зеленый цвет (светло-оливковый). Некоторые кристаллы зональны. При одном николе видно, как более желтые зоны таких кристаллов чередуются с более зелеными по периферии зерна, окружая более однородное срединное ядро. Несколько разрушенные кристаллы пятнисто окрашены бурыми потеками окислов Fe.

На столике Федорова в коноскопе ядро имеет $2V = 58-62^\circ$, близлежащая зона 67° . Оптически положительный. Дисперсия $r > v$ слабая. В разрезе $\perp Ng$ плеохроизм не наблюдается; $Ng-Np$ порядка 0,020, не более, точно судить об этом трудно; $Nm > 1,780$.

В шлифе видно, что вокруг гадолинита в микроклине возникает ореол, который имеет очертания, повторяющие кристалл. Микроклин в ореоле обладает более четкой и более резкой двойниковой решеткой,

имеющей оптическую ориентировку, отличающуюся от ориентировки остальных частей зерна. Большие грубые пертиты распада прерываются зерном гадолинита. В пертитах замещения, наблюдающихся по соседству

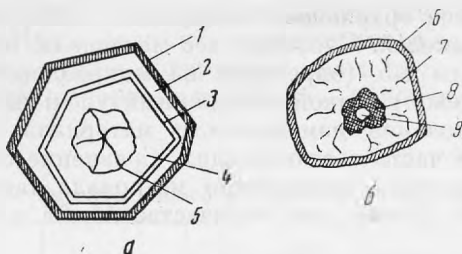


Рис. 2. Поперечные сечения окисленного гадолинита
a — сильная степень изменения: 1 — черная блестящая «рубашка»; 2 — буровато-красное вещество; 3 — опаловидная серая полупрозрачная скорлупка-перегородка («футляр»); 4 — оранжево-желтое охристое вещество; 5 — радиальные трещины, покрытые пленками окислов Mn; *b* — менее окисленный гадолинит: 6 — черная наружная корочка; 7 — серая полосчатая масса, переходящая в охристую; 8 — красно-коричневый полупрозрачный материал; 9 — бутылочно-зеленый прозрачный свежий неизменный гадолинит (реликт)

с кристаллом гадолинита, увеличивается число двойников по альбитовому закону, и они становятся более крупными по сравнению с двойниками в других пертитах.

Таблица 2

Рентгенограмма кристаллического гадолинита хрусталеносных пегматитов и сравнение с кристаллическим гадолинитом из Сибири

Зеленый неизменный гадолинит *				Окисленный гадолинит **		Гадолинит из Сибири (Петрова, Сидоренко, Иванова, 1961)	
<i>I</i>	<i>d</i> : <i>n</i>	<i>I</i>	<i>d</i> : <i>n</i>	<i>I</i>	<i>d</i> : <i>n</i>	<i>I</i>	<i>d</i> : <i>n</i>
—	—	4,5	1,578	—	—	2	5,98
4,5	4,76	2	1,445	3	4,74	5	4,69
—	—	2	1,422	2	4,15	3	4,11
—	—	2	1,405	—	—	3	3,74
2	3,57	2	1,328	2	3,55	3	3,51
—	—	2	1,290	2	3,43	5	3,43
10	3,14	2	1,256	5	3,14	10	3,13
2	3,05	1,5	1,213	—	—	2	3,03
2,5	2,97	2	1,182	2	2,96	3	2,94
10	2,85	1,5	1,167	5	2,84	10	2,83
9	2,57	1,5	1,150	5	2,57	9	2,56
—	—	2,5	1,111	—	—	1	2,47
2,5	2,37	2	1,092	2	2,38	3	2,37
2,5	2,27	2	1,074	2	2,27	4	2,24
2,5	2,22	1,5	1,061	2	2,22	3	2,21
2	2,13	2	1,021	—	—	2	2,12
—	—	—	—	1	2,05	2	2,06
—	—	—	—	—	—	2	2,03
5,5	1,975	—	—	2	1,980	7	1,970
5,5	1,874	—	—	3	1,887	7	1,867
5,5	1,775	—	—	2	1,778	—	—
—	—	—	—	2	1,684	2	1,694
3,5	1,671	—	—	2	1,672	—	—***
3,5	1,640	—	—	1	1,640	—	—

* Снято В. В. Александровым. Fe-излучение.

** Снято Э. П. Размановой. Fe-излучение на УРСВО (трубка ВСВ-4), β-линии не вписаны.

*** Дальнейшие данные не приводятся из-за опечаток в оригинальной работе.

Для химического анализа не было возможности отобрать достаточное количество зеленого свежего гадолинита, поэтому необходимая навеска в 830 мг содержала окисленный материал буровато-красного цвета, но в ней не было примеси оранжевого аморфного. Химический анализ был выполнен М. Е. Казаковой. Удельный вес материала, пошедшего на анализ, оказался равным 3,5 (определен из микронавески в лаборатории ИМГРЭ С. И. Лебедевой). Такой заниженный удельный вес явно свидетельствует о значительной измененности материала, возможно, о его гидратации и выносе части составляющих. Сравнение спектральных анализов (табл. 3) свежего и измененного материала также указывает на вынос Be и Y, в то время как количество Al, Ca и Si соответственно возрастает.

Таблица 3

Спектральный состав гадолинита

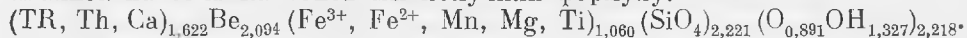
Неизмененного	Измененного	Сильно измененного (включение в берилле)	Неизмененного	Измененного	Сильно измененного (включение в берилле)
10* Be, Y			5*	Ca	
9	Si		4 Mg	Mn, Na, P	Si, Fe, Al
8	Al		3 Ca, Sr	Bi	Ca, Be
7 Si	Fe, Y, Mg	V	2 Mn, Al	Pb, V, Cu, Ag, Nb, La	P, Mg, Cu
6 Fe	Be		1 Ti	Sc, Ga, Sr, Zr	Bi, La

* Числа перед элементами — интенсивности.

В табл. 4 приведены химический анализ окисленного гадолинита, условия пересчета его на формулу и ~~сравнение с окисленным гадолинитом.~~

При расчете на формулу мы придерживались следующих условий: исключили минусовую воду как адсорбированную и не входящую в формулу минерала; пересчитали анализ на 100%; учитывали реальный состав р. з. э. (см. табл. 5); рассчитывали анализ на семь катионов. Все расчеты приведены в табл. 4.

Нами был произведен пересчет химического анализа и другими способами, например с учетом 2% минусовой воды, на $Si=2$ или на $Be=2$. Конечные формулы пересчета приведены ниже. При расчете полного анализа на семь катионов мы получили формулу:



Переводя избыток в другие соединения — продукты распада и окисления, вероятно находящиеся в аморфном состоянии, получаем: $(TR$ и др.) $_{1,622} Be_2 (Fe$ и др.) $_1 (SiO_4)_2 (O_{0,891}, OH_{1,103})_2 \cdot Be(OH)_2 \cdot Fe_2O_3 \cdot H_2O$ и SiO_2 — аморфная.

В книге Брёггера «Минералы пегматитов Южной Норвегии» (1922) стадии окисления кристаллического гадолинита описываются подробно (светло-зеленое вещество свежего гадолинита становится светло-коричневым, затем красно-коричневым). Изменение окраски связано с окислением железа; одновременно происходит впитывание воды. Побурение связано с явным увеличением объема. При этом утверждается (стр. 112), что светло-коричневое и красно-коричневое вещество обладает большой способностью противостоять метамиктизации. В литературе встречаются указания на образование по гадолиниту лимонита, тенгерита — редкого карбоната Y и Be (Hess, 1907), а также β-гидроокиси Be—βBe(OH)₂

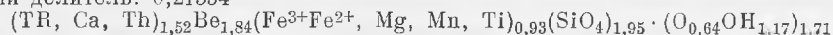
(Ehlmann а. о., 1964). Кроме того, М. А. Кудрина и В. С. Кудрин в 1961 г. исследовали вторичные продукты, развивающиеся по гадолини- ниту. Эти продукты представляли собой «аморфную массу кирпично- красного цвета, которая в виде тонких корочек покрывает зерна гадоли- нита» (стр. 125). Масса оказалась рентгеноаморфна, и после прокали- вания по дебаграмме была обнаружена смесь двух минералов, один из которых имел структуру торинита, другой — бадделита.

Таблица 4

Химический состав окисленного гадолинита из хрусталеносных жил

Окислы	Полный химический анализ	Пересчет на 100% без 2% H ₂ O ⁻	Молекуляр- ное коли- чество	Атомное количество катионов	На 7 катионов	W _г
SiO ₂	24,70	25,26	42057	42057	1,9512	7,620
TiO ₂	0,14	0,14	1752	1752	0,0813	0,325
Fe ₂ O ₃	9,76	9,98	6250	12500	0,5799	1,740
FeO	3,72	3,80	5288	5288	0,2453	0,490
MnO	0,17	0,17	240	240	0,0111	0,022
MgO	0,10	0,10	248	248	0,0115	0,023
CaO	0,64	0,65	1159	1159	0,0537	0,107
ThO ₂	1,48	1,51	571	571	0,0265	0,106
TR ₂ O ₃	43,15	44,13		31130	1,4442	4,332
BeO	9,70	9,92	3964	3964	1,839	3,678
H ₂ O ⁺	4,20	4,29	25235	25235	1,171	
H ₂ O ⁻	2,00	—				
Сумма	99,76	99,95		150881		

Общий делитель: 0,21554



Е. И. Семенов (1963) сообщает (стр. 163), что в псевдоморфозах по гадолини- ниту иногда находится красное коллоидное вещество состава $mBeO \cdot nFe_2O_3 \cdot pSiO_2 \cdot qH_2O$ (BeO 9,16; CaO 1,27; TR₂O₃ 6,03; Al₂O₃ 4,98; Fe₂O₃ 35,06; Th O₂ 0,10; SiO₂ 20,04; H₂O 12,35; п. п. п. 14,59%; анализ М. Е. Казаковой). Описываемый состав псевдоморфозы представляет собой, вероятно, крайнюю степень изменения минерала, по-видимому к тому же загрязненного какими-то примесями.

Э. Е. Вайнштейн, И. Т. Александра и Н. В. Туранская (1960) изу- чали образующиеся на кристаллах гадолинита желтовато-оранжевые корочки с точки зрения состава р. з. э. Они установили, что по сравнению с неизменным минералом эти корочки отличаются повышенным содержанием V и р. з. э. цериевой группы и пониженным содержанием р. з. э. иттриевой группы.

Размеры выделений гадолинита в наших образцах малы и не позво- ляют произвести детальный анализ продуктов изменения, однако сравне- ние нашего анализа с анализами других неизменных гадолинитов по- могает сделать определенные выводы о ходе его разрушения.

Действительно, при рассмотрении формулы становится очевидным, что больше всего выделены Y и TR, затем Be, некоторое количество Fe и кремнекислоты. Изменение состава началось с окисления Fe, причем в нашем случае оно окислилось на три четверти, но не выносилось. Параллельно шел процесс выноса TR и Y, и минерал гидратировался. Вы- несено более 6% TR и Y, и появилось столько же H₂O. При этом часть (меньшая, 2%) воды — адсорбированная, свидетельствует о значительной степени разрушенности вещества.

~~Анализ окисленного гадолинита подтверждает сильную степень окисления Fe, но меньшую чем у нас, в то время как вынос В и TR еще не происходил.~~

Таблица 5

Состав р. з. э. в гадолините из хрусталеносных жил

Элемент	Среднее из двух определений из минерала ($\Sigma TR = 47,87$)	Из осадка TR, в процессе анализа	Перерасчет на Nd = 1	В минерале, хим. состав которого см. в табл. 4
La ₂ O ₃	0,65	1,2	0,05	0,52
CeO ₂	7,95	8,5	0,69	3,67
Pr ₆ O ₁₁	2,10	2,8	0,18	1,21
Nd ₂ O ₃	11,45	11,9	1	5,13
Sm ₂ O ₃	10,00	9,5	0,87	4,10
Gd ₂ O ₃	8,40	9,7	0,73	4,18
Tb ₂ O ₃ + Y ₂ O ₃	51,30	48,0	4,4	20,71
Dy ₂ O ₃	4,75	6,2	0,41	2,68
Ho ₂ O ₃	0,35	0,3	0,03	0,13
Er ₂ O ₃	1,60	1	0,14	0,43
Tm ₂ O ₃	0,10	0,1	0,01	0,04
Yb ₂ O ₃)	1,35	0,6	0,11	0,26
Lu ₂ O ₃)		0,1		0,04
Сумма	100,0	99,9		43,10

В образце гадолинита, изучаемого нами, красного, но прозрачного, в лаборатории ИГЕМ (Г. М. Варшал) было определено содержание TR + Y и Th, оно оказалось равным 47,87%, а ThO₂ 1,08%. Здесь также уже наблюдается некоторый вынос TR и Y. Состав TR Г. М. Варшал определяла методом хроматографии непосредственно из навески минерала, а также из осадка TR, выделенного Казаковой в процессе химического анализа. В табл. 5 приведено сравнение составов двух этих анализов в расчете на $\Sigma TR = 100$. Сходимость результатов очевидна, наблюдается лишь небольшое перераспределение отдельных р. з. э. Из рассмотрения состава р. з. э. видно, что более половины их приходится на

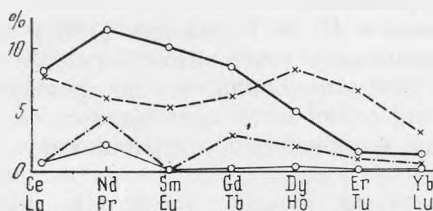


Рис. 3. Сравнение состава TR в гадолините из хрусталеносных пегматитов (сплошные линии) и кристаллическом гадолините (пунктирные линии) из Сибири (Петрова и др., 1961)

Y, а Nd, Sm, Gd в сумме слагают треть; содержание каждого из последних трех элементов примерно одинаково.

На рис. 3 сравниваются составы TR в гадолините из хрусталеносных пегматитов и кристаллическом гадолините из Сибири (Петрова и др., 1961), а на рис. 4 — с некоторым средним составом TR, определенным Э. Е. Вайнштейном, И. Т. Александровой и Н. В. Туранской (1960) для гадолинитов из гранитных пегматитов с редкоземельной и урановой минерализацией и широко развитыми в них процессами замещения. Относительное содержание Nd = 1.

В обоих случаях общего сходства состава нет, лишь содержание Се примерно одинаковое. Наш гадолинит отличается повышенным содержанием Sm и Gd и, напротив, пониженным содержанием Dy и Er. Подобное отклонение, вероятно, указывает на специфические геохимические условия описываемой провинции. В 1960 г. Э. Е. Вайнштейн с соавторами писали (стр. 498): «Гадолиниты, подобно другим комплексным минералам, должны быть способны особенно чутко реагировать на изменения соотношения TR в окружающей среде... представляют в этом смысле исключительно большой интерес в качестве минералов индикаторов».

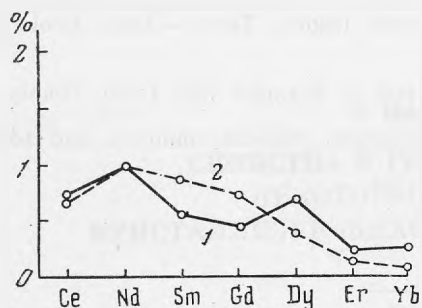


Рис. 4. Сравнение состава TR в гадолините из хрусталеносных пегматитов (1) со средним составом TR в гадолинитах гранитных пегматитов с редкоземельной и урановой минерализацией и широко развитыми в них процессами замещения (2). Относительное содержание $Nd=1$ (по Вайнштейну и др., 1960)

На основании всего изложенного можно прийти к следующим выводам.

1. Отсутствие метамиктного распада в описываемом гадолините следует объяснять малым содержанием радиоактивных элементов. Количество ThO_2 , достигающее 1,5%, по-видимому, недостаточно для этого.

2. Налицо процесс окисления минерала, идущий параллельно с гидратацией, а также вынос части элементов.

3. Несмотря на далеко зашедший процесс окисления, структура минерала оказалась весьма прочной и способной долго сохранять основной каркас, который дает на рентгенограмме четкую дифракционную картину.

4. Продукты изменения гадолинита в рассматриваемом случае носят аморфный характер, так как без прокаливания не дают линий на порошковой диаграмме.

5. Состав р. з. э., из которых более половины принадлежит Y, отличается оригинальностью и характеризуется повышенными количествами Sm и Gd при пониженном содержании Dy и Er, что, вероятно, следует связывать со специфическими геохимическими особенностями района.

~~6. Иной состав р. з. э. приводит не только к изменению постоянных решеток, но и к повышению симметрии.~~

7. В первую очередь выносились р. з. э., причем нехватка примерно 6% р. з. э. компенсируется 6% H_2O . Сравнение состава р. з. э. в 1 и 2-й колонках табл. 5, из которых первая содержит данные о значительно менее разрушенном минерале ($\Sigma TR = 47,87$), а вторая — о более окисленном ($\Sigma TR = 43,15$), не позволяет судить о скорости выноса того или иного р. з. э.

8. Гадолинит образовался в ту стадию развития пегматитового процесса, которая следует непосредственно за образованием графических зон и которую принято считать пегматоидной. Он выделился раньше берилла, так как встречается в виде включений в кристаллах последнего, и ассоциирует с микроклином и кварцем.

9. Окисление гадолинита могло происходить с равной степенью вероятности и в гидротермальную фазу, в стадию гипергенеза.

ЛИТЕРАТУРА

- Байнштейн Э. Е., Александрова И. Т., Туранская Н. В. Состав редких земель в гадолинитах из месторождений различных генетических типов. — *Геохимия*, 1960, № 6.
- Кудрина М. А., Кудрин В. С. Гадолинит из щелочных пегматитов Сибири. — Сб. «Геология месторождений редких элементов». Госгеолтехиздат, вып. 9, 1961.
- Петрова Е. А., Сидоренко Г. А., Иванова Т. И. О кристаллическом гадолините. — Там же.
- Семенов Е. И. Минералогия редких земель. Изд-во АН СССР, 1963.
- Brogger W. C. Die Mineralien der südnorwegischen Granitpegmatitgänge. Kristiania, Kommiss. bei J. Dybwad. 1922. T. 1, Bd. 2.
- Ehlmann A. J., Walper J. L., Williams J. A new Baringer Hill-type rare-earth pegmatite from the Central Mineral Region, Texas. — *Econ. Geol.*, 1964, 59, N 7.
- Goldschmidt V. Winkeltabellen. 1897.
- Hess F. L. Minerals of the rare-earth metals at Baringer Hill, Liano County, Texas. — *U. S. Geol. Survey Bull.*, 1907, N 340.
- Parker R. L. Gadolinit aus den Schweizeralpen. *Schweiz. mineral. und petrogr. Mitt.*, 1940, 20, H. 1.
- Strunz H. Mineralogische Tabellen, 1957, S. 271.
-

М. Н. МАЛЕЕВ

**СВОЙСТВА И ГЕНЕЗИС АГРЕГАТОВ
НЕКОТОРЫХ МИНЕРАЛОВ,
КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ НА ПОРИСТЫХ СРЕДАХ****Введение**

В последние годы нитевидные кристаллы («висеры», «усы»), для которых при толщине в несколько микрон отношение длины к диаметру составляет примерно 10^3 , стали объектом усиленного изучения физиков, металлургов, кристаллографов. Интерес к этим кристаллам вызван их уникальными свойствами. Величины прочности и предела текучести для нитевидных кристаллов в десятки и сотни раз выше, чем у обычных кристаллов, и приближаются к теоретическим, рассчитанным на основе сил межатомного взаимодействия. Скорости окисления и растворения «усов» значительно ниже, чем обычных кристаллов. При нагревании «уса» железа до 500° в потоке кислорода его скорость окисления оказалась в 50 раз меньше скорости окисления очень чистого поликристаллического железа. Фазовые превращения «усов» происходят при более высоких температурах. Обычные кристаллы вюртцита при 400° начинают разупорядочиваться, в то время как «усы» вюртцита нужно нагреть до 750° , чтобы получить подобное разупорядочивание (Харди, 1960).

Необычные свойства нитевидных кристаллов объясняются высоким совершенством их структуры — отсутствием дислокаций или их малым количеством, что для отдельных кристаллов доказано экспериментально различными методами (Amelinckx, 1958; Webb, 1958).

Рост нитевидных кристаллов может происходить в самых разнообразных условиях — из паров, раствора, расплава, в гелях, а также в твердой фазе (Nabarro, Jackson, 1958).

Многообразие условий, при которых происходит образование нитевидных кристаллов, по-видимому, обуславливает и различные механизмы их роста. Большинство предложенных гипотез исходят из идеи Франка о росте реальных кристаллов путем осаждения вещества у выхода винтовой дислокации. При этом постулируется, что зародыш нитевидного кристалла содержит винтовую дислокацию с осью, параллельной определенному кристаллографическому направлению, и что пересыщение при таком росте меньше пересыщения, необходимого для появления двумерных зародышей (Надгорный, 1959).

Нитевидные кристаллы широко распространены в природе и наблюдаются во всех классах минералов, образованных при различных процессах минералообразования. Минералы могут встречаться в виде обо-

собленных «усов» разнообразной формы — самородные Au, Ag, Cu, Pb, S, миллерит, различные сульфосоли, марказит, халькотрихит, рутил; могут слагать параллельно-шестоватые агрегаты — лед, галит, селенит, таумасит; могут образовывать асбестовидные агрегаты — хризотил, щелочные асбесты, брусит (немалит), кеммерерит, гюмбелит, а также спутанно-волокнистые массы — минералы группы пилотических асбестов. Вероятно, к нитевидным кристаллам следует отнести и весьма тонкие волокна, слагающие сферокристаллы халцедона, кварца и ряда других минералов¹.

Особенности природных нитевидных кристаллов, обусловленные их структурным совершенством, почти не изучены. Исключения составляют асбесты, необычные механические свойства которых известны с глубокой древности. Причина этого, по-видимому, в том, что структурно-чувствительные свойства не являются константами минеральных видов и их исследование менее распространено в минералогической практике.

Результаты, полученные при изучении свойств, структуры и механизма роста искусственных «усов», могут быть с успехом применены при выяснении свойств, а также генезиса природных нитевидных кристаллов и их агрегатов.

Свойства нитевидных кристаллов гипса, галита, эпсомита и кальцита

Один из широко распространенных способов образования нитевидных кристаллов в породе — кристаллизация на пористом субстрате. Условия роста нитевидных кристаллов и механизм образования их разнообразных по форме агрегатов рассматриваются на примере гипса, галита, эпсомита и кальцита.

Обособленные пучки волокон гипса найдены в трещинах среди глауконитовых песчаников (Cr_1h), обнажающихся в ущелье Ай-Маки-Гергебиль в Горном Дагестане. В этом же ущелье в алеволитах и аргиллитах (J_2) обнаружены эпсомит, гексагидрит и гипс, слагающие как сплошные корки, так и закрученные пучки разнообразной формы. Замечательные образцы скрученных нитевидных кристаллов гипса и галита встречены у селения Леваши на стенках обрывов, сложенных глинистыми известняками (Cr_2m). Изогнутые агрегаты нитевидных кристаллов кальцита, нарастающего на халцедон, найдены недалеко от Коктебеля (Крым) в раздувах халцедоновых прожилков, пересекающих небольшое тело диабазовых порфиритов.

Нитевидные кристаллы описываемых минералов не встречаются обособленно, а образуют срастания-агрегаты, в которых все индивиды расположены параллельно. Такая структура агрегата наблюдается на всем его протяжении — от контакта с субстратом до вершины. Для гипса из ущелья Ай-Маки-Гергебиль найдены также обособленные гибкие волокна, толщиной 0,001—0,006 мм, нарастающие на аргиллит. В некоторых случаях волокна скреплены непрочно в пучки, которые при надавливании стеклом распадаются на отдельные нити.

В агрегатах нитевидные кристаллы на всем своем протяжении имеют постоянную толщину (0,002—0,015 мм). В поперечном направлении агрегаты состоят (как показало изучение в шлифах) из индивидов, тесно срастающихся между собой и проникающих друг в друга. В некоторых образцах гипса из Леваши наблюдается замещение параллельно-волокнистого агрегата крупными ограниченными кристаллами гипса, а также регенерация отдельных волокон. Между неизменными и частично пере-

¹ Кроме формального признака внешней формы, природные нитевидные кристаллы обладают особыми механическими и физико-химическими свойствами, обсуждение которых не входит в задачу данной работы.

кристаллизованными агрегатами нитевидных кристаллов наблюдаются постепенные переходы.

Направление удлинения нитевидных кристаллов, которое определялось различными способами, совпадает с главными зонами в кристалле. Для гипса рентгенометрически определялся период повторяемости вдоль удлинения пучка кристаллов, равный $6,3 \pm 0,1 \text{ \AA}$; это соответствует направлению кристаллографической оси *c*. В случае частично перекристаллизованного гипса вместо точечных слоевых линий на рентгенограммах наблюдаются полосы, что указывает на меньшую степень совершенства ориентировки. Рентгенограммы, полученные с неподвижного пучка нитевидных кристаллов, идентичны с рентгенограммами качания. Это значит, что хотя все кристаллы вытянуты в пучке строго вдоль оси *c*, они повернуты вокруг этой оси на любой угол.

Нитевидные кристаллы эпсомита вытянуты вдоль направления с периодом повторяемости $6,8 \pm 0,2 \text{ \AA}$, которому соответствует ось *c*. При замещении эпсомита гексагидритом ориентировка волокон теряется.

На рентгенограммах галита наблюдается серия концентрических дебаевских колец, что обусловлено отсутствием совершенной ориентировки волокон. Кроме рентгеновского метода, для галита использован способ, предложенный Шмидтом (Schmidt, 1914). Волокна в вертикальном положении приклепляются пластилином к стеклу и опускаются в пересыщенный раствор поваренной соли. Нитевидные кристаллы служат зародышами, и образующиеся кристаллы наследуют их ориентировку. Из 10 волокон четыре растворились, а из остальных выросли кубические кристаллы, ось третьего порядка которых имела положение, близкое к вертикали.

Для нитевидных кристаллов кальцита оптическим методом установлено удлинение вдоль оси третьего порядка. На рентгенограммах, как и в случае галита, наблюдается серия концентрических колец.

В случае изогнутых агрегатов нитевидных кристаллов их кристаллографическая ориентировка следует за деформацией так, что в шлифах при скрещенных николях наблюдается волнистое погасание.

Нитевидные кристаллы нарастают перпендикулярно к поверхности субстрата и слагают сплошные корки или изогнутые пучки, вырастающие на отдельных местах подложки. Промежуточной формой между обособленным пучком и сплошной корой является бугор, центральная часть которого разбита трещинами, выклинивающимися к периферии. Размер агрегата определяется длиной нитевидных кристаллов, которая для гипса равна 8 см, для кальцита 3—4 см, а для галита и эпсомита несколько меньше. Ширина агрегата в случае сплошных корок достигает больших величин, а для обособленных пучков колеблется в широких пределах. Форма агрегата нитевидных кристаллов определяется размерами и формой слагающих его волокон. Изогнутые агрегаты имеют очень разнообразную форму, конкретное описание которой в каждом случае затруднено из-за отсутствия специальных терминов.

При описании формы агрегатов они разделены на группы, обладающие одинаковой внешней симметрией; при этом форма несколько идеализируется и принимается, что агрегат нарастает на ровную поверхность субстрата. В некоторых случаях наблюдаются расщепленные агрегаты, характеризующиеся поверхностью раздела (расщепления) и длиной нитевидных кристаллов вдоль этой поверхности. Выделяются следующие группы агрегатов с одинаковой внешней симметрией.

1) агрегат сложен прямыми нитевидными кристаллами одинаковой длины; образуются корки постоянной толщины или обособленные пучки цилиндрической формы;

2) агрегат сложен прямыми нитевидными кристаллами, но их длина от центра агрегата к его периферии уменьшается; такую форму имеют

бугры среди сплошных корок и обособленные конусовидные агрегаты; симметрия такого агрегата — симметрия конуса $L_{\infty} \infty P$;

3) агрегат расщепляется в центре, пучки нитевидных кристаллов изгибаются от центра агрегата к периферии во все стороны; образуется антодит (от греческого *anthos* — цветок; Шербан, 1961), который в общем случае имеет симметрию $L_n n P$;

4) агрегат расщепляется вдоль определенной плоскости, в обе стороны от которой пучки загибаются; вдоль плоскости расщепления длина волокон постоянна; агрегаты такой формы имеют симметрию $L_2 2 P$ (рис. 1);

5) агрегат расщепляется вдоль определенной плоскости, в обе стороны от которой загибаются пучки; вдоль плоскости расщепления длина волокон от одного края агрегата к другому изменяется постепенно; агрегаты такой формы имеют одну плоскость симметрии P ;

6) агрегат изогнут в одном направлении; волокна, хотя и деформированы, но лежат в одной плоскости; в частном случае форма агрегата может соответствовать дуге спирали; форма таких агрегатов характеризуется одной плоскостью симметрии; такую же симметрию имеют и более сложные образования, когда агрегат расщеплен на пучки, изогнутые в одном направлении, но с различным радиусом кривизны (рис. 2);

7) агрегат закручен вдоль удлинения волокон; он хотя и деформирован и не лежит в одной плоскости, но имеет правильную форму, характеризующуюся одной винтовой осью симметрии; в частном случае форма такого агрегата может соответствовать геликоиде (рис. 3);

8) агрегат изогнут в различных направлениях; при этом в противоположность предыдущему случаю никакая закономерность не наблюдается.

Агрегаты описываемых минералов прикреплены прочно своим основанием к субстрату, от которого могут легко отделяться. На таких образцах удобно наблюдать поверхность соприкосновения агрегата с подложкой, которая является прерывистой и содержит многочисленные пустоты неправильной формы, размер которых колеблется от десятых долей до нескольких миллиметров.

Боковая поверхность агрегатов неровная, гребенчатая. Гребни идут параллельно друг другу вдоль удлинения и более четко выражены при расщеплении агрегата, где гребню одной половины соответствует впадина на другой и наоборот. Сверху агрегаты ограничены ровными поверхностями и часто на своих вершинах несут обломки породы субстрата.

Агрегаты изучаемых минералов, как правило, неоднородны по своему строению. Вдоль удлинения волокон эта неоднородность проявляется в чередовании различных разновидностей минерала, слагающего агрегат, в различной структуре агрегата, в нарушении его непрерывности включениями вещества субстрата. Неоднородность, выраженная сменой различных разновидностей минерала вдоль удлинения волокон, состоит в чередовании прозрачных и белых (т. е. замутненных включениями) участков. Толщина однородных полос не во всех случаях постоянна и может изменяться по направлению от одного края агрегата к другому. Принимая, что данная однородная полоса на всем своем протяжении образовалась в один и тот же период времени, ее можно рассматривать как зону роста, по которой можно судить о кинетике роста агрегата. Если за один и тот же промежуток времени в разных частях агрегата вырастает однородный слой различной толщины, то это указывает на неодинаковую скорость роста различных участков агрегата.

Следует отметить, что агрегаты, в которых отдельные зоны роста имеют переменную толщину, изогнуты, причем направление деформации совпадает с направлением, вдоль которого происходит уменьшение толщины зоны. Изменение структуры агрегата вдоль его удлинения выражается в смене волокнистой структуры зернистой. Как и в предыдущем



Рис. 1. Гипс. Форма агрегата имеет симметрию L_2P
Увел. 6

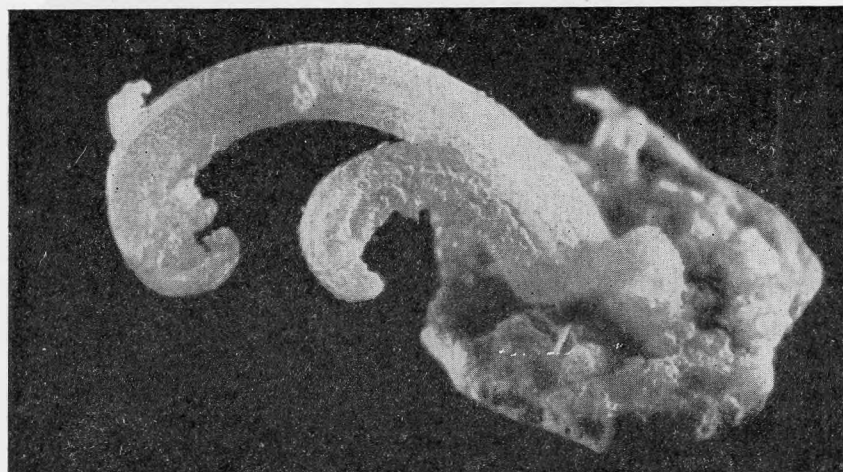


Рис. 2. Гипс. Форма агрегата имеет симметрию P .
Увел. 8

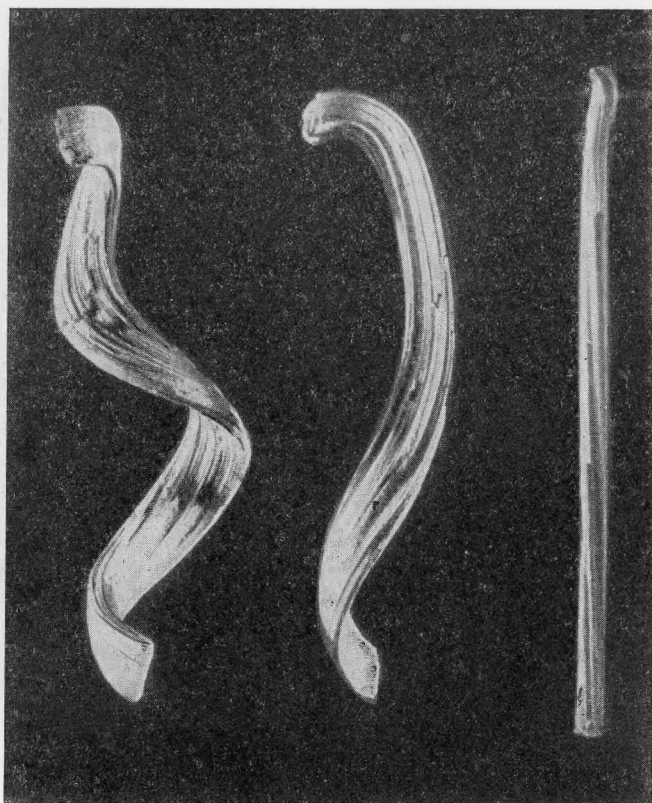


Рис. 3. Гипс. Геликоидально закрученные агрегаты игольчатых кристаллов с различным шагом винта

Увел. 1,5

случае, участки с различной структурой прослеживаются поперек удлинения агрегата и представляют своеобразные зоны роста. Для эпсомита при переходе от волокнистого слоя к зернистому по направлению к основанию агрегата наблюдается частичное растворение волокнистого слоя, и между этими двумя типами структур сплошность агрегата прерывается. При последующей замене зернистого слоя волокнистым такой перерыв сплошности не наблюдается. На рис. 4 показан образец гипса из Леваша, верхняя часть которого сложена конусовидными образованиями гипса. Ниже следует тонкая сплошная корка параллельно-волокнистого агрегата одинаковой толщины, ее сменяют обособленные пучки игольчатых кристаллов, поддерживающие, как колонны, весь агрегат.

Нарушение однородности агрегата механическими примесями вещества субстрата широко распространено для гипса, галита и эпсомита. По размерам обломки могут колебаться от мелких зерен, диаметром меньше миллиметра, до крупных кусков, достигающих в поперечнике 3—4 см (рис. 5). В тех случаях, когда в одном образце наблюдается несколько обломков, выпуклым участкам одного обломка соответствуют вогнутые другого, так что из всех механических включений можно мысленно составить сплошной образец породы субстрата. В местах соприкосновения агрегата с субстратом и механическими включениями его структура такая же, как и в однородном агрегате игольчатых кристаллов.



Рис. 4. Гипс. Различная структура участков агрегата
Увел. 2

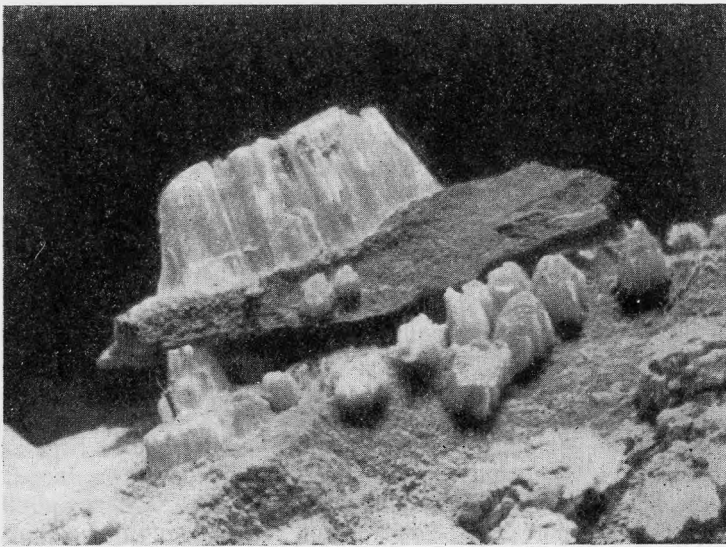


Рис. 5. Разрушение породы и поднятие обломков растущими
нитевидными кристаллами
Увел. 2

Искусственное получение нитевидных кристаллов

Основная идея метода, заключающаяся в предоставлении возможности раствору какой-либо соли испаряться через пористую среду при таких условиях, чтобы кристаллизация соли происходила в порах, была использована Шмидтом (Schmidt, 1914), Табером (Taber, 1916), Хаффом (Huff, 1940) для получения нитевидных кристаллов поваренной соли, квасцов, железного и медного купоросов. Наполнив керамический сосуд раствором NaCl и поставив его в холодном влажном помещении, Шмидт получил через 8 мес. сплошную кору параллельно-волоконистого агрегата поваренной соли, покрывающую внешнюю поверхность сосуда.

В описываемом эксперименте нитевидные кристаллы выращивались на плоском образце, приклеенном эпоксидным клеем к короткому колену изогнутой трубки (рис. 6). В качестве пористого материала применялись алевролит, аргиллит, известняк, диатомит, гидрофановый опал, халцедон. Толщина образца зависит от его пористости. Чем больше пористость, тем толще образец. Ширина образца в 2—3 раза превышает диаметр трубки. В трубку приливается слегка недосыщенный раствор соли, чтобы в более высоком колене он был выше уровня пористого образца и смачивал его основание. Таким образом были выращены нитевидные кристаллы поваренной соли, сульфатов магния и никеля, тиосульфата натрия и алюминиевых квасцов.

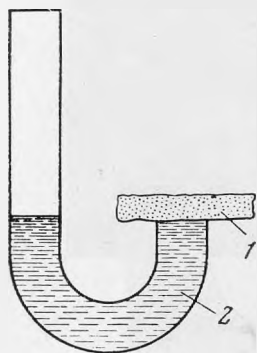


Рис. 6. Схема прибора для выращивания нитевидных кристаллов

1 — пористая среда, 2 — раствор

Описанный способ дает возможность, поднимая уровень раствора в высоком колене трубки, создавать различное гидростатическое давление у основания пористого субстрата и таким образом влиять на скорость поступления раствора к поверхности пористой среды. При использовании плоского пористого образца, размер которого в несколько раз больше диаметра трубки, на его поверхности получают зоны с различными условиями питания раствором и создается возможность на одном и том же образце одновременно изучать кристаллизацию нитевидных кристаллов при постепенно изменяющихся условиях питания. Так, например, зона, расположенная непосредственно над отверстием трубки, смачивается наибольшим количеством раствора, в то время как до участков породы, отстоящих далеко от отверстия, раствор может и не доходить.

Степень насыщенности различных участков поверхности пористого вещества питающим раствором определяется соотношением между скоростью поступления раствора к поверхности и скоростью испарения воды. Если скорость испарения намного меньше скорости поступления раствора, то весь объем породы пропитывается раствором. Когда скорость испарения намного превышает скорость поступления раствора, раствор пропитывает только участок породы, лежащий непосредственно над отверстием трубки. Эти соотношения легко наблюдать при использовании гидрофанового опала, который при заполнении пор водой становится прозрачным.

Экспериментальное получение нитевидных кристаллов проводилось при комнатной температуре и влажности воздуха. Из многочисленных случаев роста нитевидных кристаллов различных солей на разнообразных пористых средах ниже описаны наиболее характерные примеры.

Рост сульфатов магния и никеля на алевролите. Первоначально алевролитовая плитка толщиной 5 мм покрывается тон-

кой сплошной мелкозернистой коркой, за исключением округлого участка, расположенного над отверстием трубки, который покрыт пленкой раствора. С течением времени мелкозернистая корка поднимается над поверхностью породы неравномерно. Зона, примыкающая непосредственно к округлому участку, покрытому пленкой раствора, поднимается с большей скоростью, так что в результате получается пологий конусовидный бугор, осевая часть которого пустая. По мере роста бугра видно, что под мелкозернистой коркой растет параллельно-волоконный агрегат, который не покрывает поверхность субстрата сплошным слоем, а образует отдельные пучки нитевидных кристаллов. Нитевидные кристаллы, слагающие пучок, неплотно скреплены друг с другом. По мере роста вокруг первоначальных пучков образуются все новые и новые нитевидные кристаллы, пучки расширяются и, срастаясь, образуют более или менее сплошную корку. В дальнейшем эта корка из-за неодинаковой скорости роста различных ее участков разбивается на отдельные блоки.

При замене раствора сульфата магния раствором сульфата никеля рост нитевидных кристаллов продолжается и их основание окрашивается в зеленый цвет; это показывает, что кристаллы растут своим основанием. На участке алевролита, находящемся непосредственно над отверстием трубки, из пленки раствора вырастают сферолиты или обычные ограненные кристаллы сульфатов, слагающие кристаллически-зернистую корку.

При поднятии уровня раствора в высоком колене выше уровня алевролита волоконный рост сменяется кристаллически-зернистым, причем уже выросший слой параллельно-волоконного агрегата у своего основания частично растворяется. По мере понижения уровня раствора в высоком колене кристаллически-зернистый рост сменяется волоконным.

Если применять алевролитовую пластинку толщиной 10—15 мм, то в образце над трубкой округлая зона зернистого роста не образуется, а вырастает сплошная корка параллельно-волоконного агрегата. При своем росте нитевидные кристаллы отрывают кусочки алевролита и поднимают их над поверхностью субстрата (рис. 7). По направлению к периферии толщина волоконной корки уменьшается, и в ту же сторону загибаются пучки нитевидных кристаллов, образовавшиеся при расщеплении сплошной корки, вызванном неодинаковой скоростью роста различных его участков.

В случае применения алевролитовой пластинки еще большей толщины (15—20 мм) кристаллизация соли происходит не на поверхности, а внутри ее объема. Алевролит разбивается трещинами, которые раздвигаются все больше и больше вследствие роста в них нитевидных кристаллов. В конечном итоге получается порода, пронизанная системой более или менее параллельных трещин, заполненных параллельно-волоконным агрегатом, нитевидные кристаллы которого расположены перпендикулярно к стенкам.

При кристаллизации на опале поваренная соль вырастает и в виде обособленных нитевидных кристаллов, и в виде пучков и корок. Пучки нитевидных кристаллов часто изогнуты, закручены. Вдоль удлинения чередуются прозрачные и замутненные зоны. Отдельные нитевидные кристаллы прикреплены непрочо к опалу и по достижении длины 15—20 мм падают. В случае корки нитевидные кристаллы поддерживают друг друга и сохраняют устойчивое положение. При соответствующих условиях кристаллизация поваренной соли происходит внутри опала, который при этом раскалывается на множество угловатых мелких кусков и разрушается.

Гидрофановые опалы, которые применялись как пористая среда, разбиты трещинами, вдоль которых приток вещества происходит интенсивнее (это заметно по прозрачной зоне, окаймляющей трещину). При выра-



Рис. 7. Нитевидные кристаллы сульфата магния, поднимающие осколки породы субстрата

Увел. 4

щивании нитевидных кристаллов сульфатов магния и никеля кристаллизация соли происходила на месте выхода трещины на поверхность. В результате получился растущий в двух направлениях «двумерный» тонкопластинчатый кристалл, в поперечном сечении повторяющий форму трещины. Боковые поверхности такого пластинчатого кристалла полосчатые и отражают своей скульптурой скульптуру стенки трещины. Скорость роста пластинчатого кристалла 5—6 мм в сутки. При большей скорости поступления раствора на поверхность опала вокруг трещины происходит рост нитевидных кристаллов. В этом случае к пластинчатому кристаллу, перпендикулярно к его поверхности причленяется корка волокнистых кристаллов. Такая корка зарождается неоднократно, и в конечном итоге вдоль трещины вырастает пластинчатый кристалл, на боковой поверхности которого в перпендикулярном положении через неровные промежутки причленены корки толщиной 0,1—0,5 мм.

Результаты искусственного получения нитевидных кристаллов показывают, что возможность их образования при наличии пористой среды определяется положением верхней границы пересыщенного раствора, из которого они образуются. Если граница находится выше поверхности пористой среды, то кристаллизация происходит в пленке раствора и образуются обычные ограниченные кристаллы в виде кристаллически зернистого агрегата. Если эта граница находится на поверхности пористой среды, то кристаллизация происходит в порах на поверхности породы, в результате чего образуются нитевидные кристаллы и их агрегаты. Если же эта граница расположена ниже поверхности пористого субстрата, то кристаллизация происходит в массе пористого вещества. Порода разрывается, и образуются трещины, заполненные параллельно-волокнистым агрегатом нитевидных кристаллов.

Положение верхней границы пересыщенного раствора определяется исходной концентрацией раствора, скоростью его передвижения к поверхности породы, скоростью испарения воды, зависящей от температуры и влажности воздуха. При изменении этих условий граница пересыщенного раствора передвигается по отношению к поверхности породы и вызывает смену одного типа структуры агрегата другим.

Генезис агрегатов нитевидных кристаллов

Под генезисом агрегата подразумеваются явления, охватывающие собственно образование агрегата, т. е. зарождение слагающих агрегат индивидов, их развитие и изменение (Григорьев, 1961). При выяснении генезиса агрегатов нитевидных кристаллов, кроме особенностей их строения, учитывались результаты моделирования процесса их образования в лабораторных условиях, а также литературные сведения по росту и свойствам нитевидных кристаллов различных веществ.

Водные растворы, пропитывающие пористые породы и содержащие в себе различные соли, поднимаются к поверхности породы, где происходит испарение воды и концентрация растворов повышается вплоть до пересыщения. Зарождение кристаллов, по всей вероятности, происходит в объеме раствора, и зародыш имеет первоначальную форму, соответствующую его структуре и условиям кристаллизации. В зависимости от отношения скорости передвижения раствора к поверхности породы и скорости его испарения рост зародышей происходит либо в пленке раствора на поверхности породы, либо в порах — на поверхности субстрата или внутри него. Так как большинство нитевидных кристаллов изучаемых минералов кристаллизуется в открытых полостях, из двух случаев роста нитевидных кристаллов рассматривается их образование на поверхности пористой среды.

Относительно механизма роста нитевидных кристаллов, объясняющего их форму, имеются различные предположения. Одни авторы (Amelinckx, 1958; Charsley, Rush, 1958) предполагают наличие винтовой дислокации в зародыше кристалла, расположенной перпендикулярно к его основанию. Для отдельных кристаллов NaCl различными методами (дифракционная микрорентгенография; Webb, 1958, декорирование кристаллов золотом; Amelinckx, 1958) доказано наличие осевой винтовой дислокации. Другие авторы (Бережкова, Рожанский, 1963) считают присутствие винтовой дислокации необязательным и объясняют нитевидную форму особенностями роста кристаллов на поверхности пористой среды.

Результаты, полученные при изучении природных нитевидных кристаллов, а также экспериментальные данные можно объяснить, не прибегая к помощи дислокационного механизма, тем более, что некоторые факты этим механизмом трудно объяснимы. Наблюдаемый на опале рост тонкопластинчатого кристалла сульфата магния в месте выхода микроскопической трещины принципиально не отличается от нитевидного роста. Образование тонкопластинчатых кристаллов трудно объяснить дислокационным механизмом, но это легко сделать, учитывая стесненную кристаллизацию в трещине.

Таким образом, благодаря послойному отложению нового вещества кристалл продолжает свой рост в поре, которую можно рассматривать как микроскопический кристаллизатор. Размеры кристалла ограничены размерами поры, которыми и определяется его поперечное сечение. Будучи ограничен сбоку стенками поры, кристалл может продолжать рост либо своим основанием, либо своей вершиной. Рост вершиной требует наличия тонкой пленки раствора вдоль кристалла, по которой растворенное вещество может диффундировать к вершине. Рост кристалла основанием требует затраты механической работы по выталкиванию из поры уже выросшего кристалла. Эта работа совершается за счет кристаллизационного давления, величина которого как показал Хаимов-Мальков (1958), зависит от пересыщения раствора.

Нитевидный рост кристаллов может происходить как вершиной, так и основанием. Для каждого объекта нужно изучать его конкретные особенности, позволяющие судить о возможном механизме его роста. На примере NaCl Дюлай показал, что при небольшой скорости испарения

рост происходит вершиной и образуются прямые нитевидные кристаллы, ограниченные плоскостями (100). При большой скорости испарения раствора рост происходит с основания. Нитевидные кристаллы имеют округлое сечение и образуют сплошную корку из плотно сомкнутых прямых волокон и обособленные закрученные кристаллы, так называемую кристаллическую шерсть (Nabarro, Jackson, 1958).

Нитевидные кристаллы, выращенные при выполнении настоящей работы, росли своим основанием. Это подтверждается последовательным наблюдением за определенным обломком породы, захваченным растущими кристаллами, который со временем все больше и больше приподнимался над поверхностью субстрата, в то время как растущие кристаллы захватывали все новые и новые обломки. Если к раствору сульфата магния прилить раствор сульфата никеля, то бесцветные кристаллы постепенно сменяются светло-зелеными, причем окрашенным оказывается основание растущего нитевидного кристалла.

Изучаемые агрегаты природных нитевидных кристаллов также росли своим основанием, так как ряд особенностей их строения не может найти объяснения в случае роста вершиной. Если кристалл растет своей вершиной, то на протяжении всей истории своего роста он может захватить только один обломок породы субстрата в самом начале своего образования. В дальнейшем этот обломок будет все время отталкиваться от вершины кристалла и, будучи непрочно прикреплен к ней, в какой-то момент упадет на породу. В случае роста вершиной основание кристалла фиксировано постоянно у поверхности субстрата, т. е. неподвижно. С другой стороны, каждый обломок пористой среды среди волокнистого агрегата определяет положение основания агрегата в момент, предшествующий захвату обломка. Нахождение множества обломков субстрата на всем протяжении агрегата указывает на нефиксированное положение основания агрегата, т. е. на его рост основанием. Те же выводы можно сделать и при наличии в агрегате участка такой структуры, которая определяла бы положение основания для определенного момента времени. На рис. 4 сплошная корка гипса приподнимается отдельными пучками нитевидных кристаллов выше поверхности субстрата, что свидетельствует также о нефиксированном положении основания кристаллов.

На основании приведенных выше соображений дальнейший рост кристаллов представляется как рост в порах субстрата с основания за счет раствора, находящегося в зазоре между кристаллом и пористой средой. Силой кристаллизационного давления кристалл непрерывно выталкивает себя из поры по мере роста. Скорость роста нитевидных кристаллов, полученных в лабораторных условиях, 1—2 мм в сутки, а в случае роста пластинчатых кристаллов 5—6 мм в сутки.

Единичный нитевидный кристалл держится непрочно в своем гнезде и по достижении известной длины падает на поверхность субстрата. При росте множества рядом расположенных кристаллов они поддерживают друг друга, в результате чего образуется устойчивый агрегат.

Первоначально диаметр нитевидных кристаллов соответствует размеру поры и кристаллы не связаны друг с другом. В дальнейшем, за счет капиллярного поднятия раствора, нитевидный кристалл растет своими боковыми поверхностями, кристаллы утолщаются и крепко прирастают друг к другу, образуя неделимый агрегат. Такие две стадии роста нитевидных кристаллов на пористом основании отмечались неоднократно (Бережкова, Рожанский, 1963; Charsley, Rush, 1958), а в проведенном эксперименте наблюдались при росте тиосульфата натрия на диатомите.

Направление роста нитевидных кристаллов совпадает с главными кристаллографическими направлениями в кристалле, которые, вероятно, являются направлениями максимальной скорости роста. Для объяснения этого можно воспользоваться опытами А. В. Шубникова (1935) по росту

кристаллов в капиллярной трубке, где кристаллы росли (как и в случае нитевидных) в одном направлении, параллельном стенкам капилляра и совпадающем с направлением максимальной скорости роста кристалла.

При равномерном питании нитевидные кристаллы растут с одинаковой скоростью и образуется параллельно-волоконистый агрегат постоянной толщины. При различной скорости роста нитевидных кристаллов возможны два случая:

1) если кристаллы не скреплены в неделимый агрегат, то они скользят друг относительно друга, в результате чего образуется совокупность прямых кристаллов различной длины (рис. 8, а);

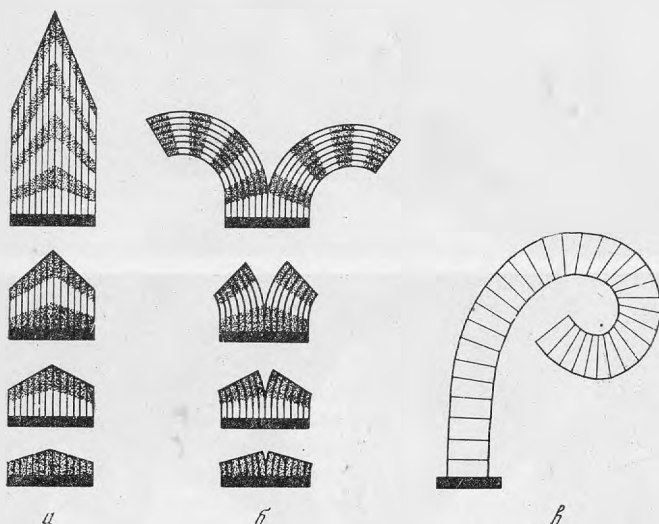


Рис. 8. Влияние различной скорости роста кристаллов, составляющих агрегат, на его форму

а — кристаллы не скреплены в агрегат; б — кристаллы скреплены в неделимый агрегат; отношение максимальной скорости роста к минимальной постоянно; в — отношение максимальной скорости роста кристаллов к минимальной со временем падает

2) в случае плотно сросшихся в агрегат кристаллов скольжение растущих в порах кристаллов не может передаваться вверх и агрегат изгибается в сторону, растущую с минимальной скоростью; при этом кривизна изгиба пропорциональна отношению максимальной скорости роста кристаллов в агрегате к минимальной; скорости роста различных частей агрегата фиксируются зонами роста, т. е. полосами одинаковой прозрачности или структуры, идущими поперек удлинения волокон.

Различное положение в пространстве участка агрегата, растущего с наибольшей скоростью, а также отношение максимальной скорости роста кристаллов в агрегате к минимальной обуславливают все разнообразие внешней формы деформированных агрегатов, условия образования которых рассматриваются ниже.

1. Скорость роста кристаллов в одном направлении постепенно уменьшается от одного края агрегата к другому. В перпендикулярном к этому направлению скорость роста кристаллов постоянна. Агрегат изгибается в сторону наименьшей скорости роста кристаллов. Если отношение максимальной скорости роста к минимальной во времени не изменяется, то кривизна изгиба постоянна, и агрегат принимает форму дуги окружности (рис. 8, б). Если это отношение во время роста падает, то кривизна изгиба уменьшается, и агрегат принимает форму спирали (рис. 8, в).

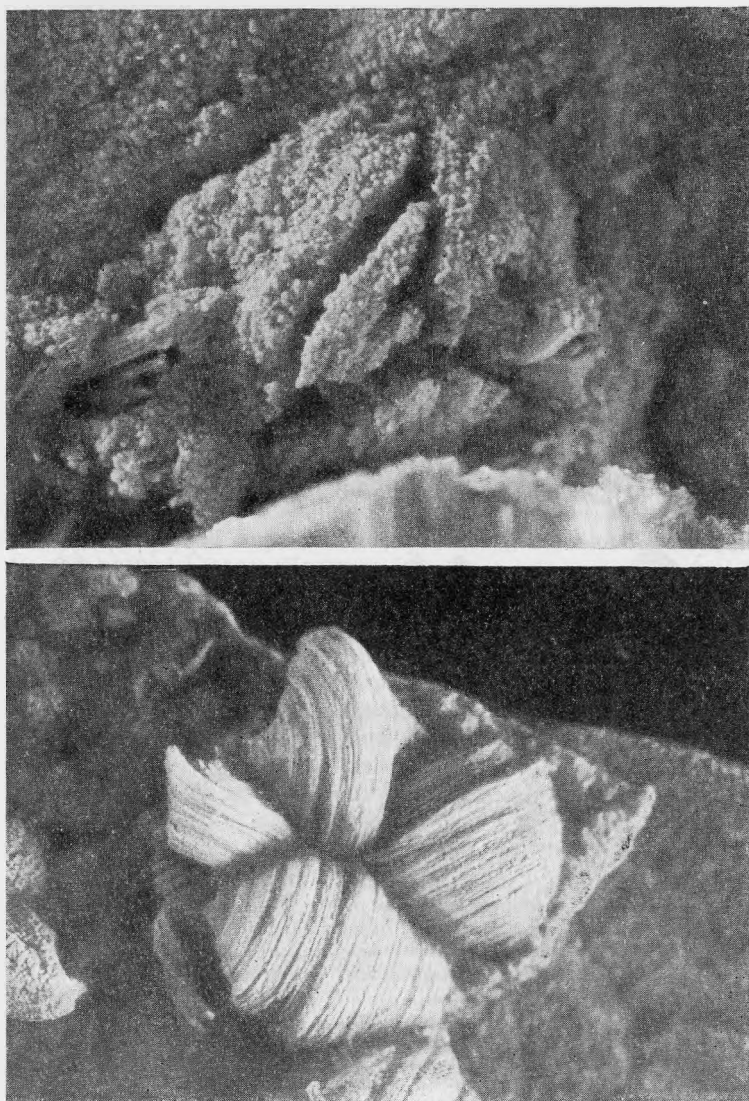


Рис. 9. Последовательные стадии расщепления бугра и образования антодита.

Гипс. Увел. 6

2. Скорость роста кристаллов в одном направлении скачкообразно уменьшается от одного края агрегата к другому. В перпендикулярном к этому направлению скорость роста кристаллов постоянна. Агрегат расщепляется на части, изогнутые в одну сторону, но с различной кривизной изгиба (рис. 2).

3. Скорость роста кристаллов в одном направлении уменьшается постепенно от центра агрегата к его периферии. В перпендикулярном к этому направлению скорость роста кристаллов постоянна. Агрегат расщепляется на две части, которые загибаются к его периферии (рис. 1 и 8, б).

4. Скорость роста кристаллов в одном направлении увеличивается постепенно от центра агрегата к его периферии. В перпендикулярном

к этому направлению скорость роста кристаллов постоянна. Поскольку напряжение направлено к центру агрегата, происходит либо пластическая, либо хрупкая деформация кристаллов в зависимости от их индивидуальных свойств.

5. Скорость роста кристаллов от центральной части агрегата постепенно уменьшается во всех направлениях. Агрегат расщепляется на n частей, которые изгибаются от центра к периферии, и образуется антодит (рис. 9).

6. Скорость роста кристаллов в одном направлении постепенно уменьшается от одного края агрегата к другому. В перпендикулярном к этому направлению скорость роста кристаллов постоянна. Если положение участка агрегата, растущего с максимальной скоростью, во времени изменяется незакономерно, то деформация агрегата происходит в различных плоскостях, и агрегат имеет неправильную форму. Если же положение этого участка во времени перемещается по окружности, то агрегат принимает форму геликоиды (винта), «шаг» которого тем больше, чем меньше скорость передвижения участка по окружности (см. рис. 3).

Пользуясь изложенными выше элементами деформации, можно понять механизм образования более сложных форм агрегатов нитевидных кристаллов.

Нитевидные кристаллы и их агрегаты, образующиеся на пористом субстрате, находятся в равновесии с окружающей средой только в момент своего возникновения. Уже выросший кристалл находится в других условиях, что приводит к его перекристаллизации и последующему уничтожению. При перекристаллизации нитевидные кристаллы теряют свою совершенную кристаллографическую ориентировку и на их рентгенограммах вместо точечных слоевых линий наблюдаются расплывчатые полосы или дебаевские кольца. Это явление разупорядочивания при перекристаллизации отмечает и Шмидт (Schmidt, 1914), который заметил, что чем больше толщина волокон гипса, тем значительнее отклонение их ориентировки от направления оси c . Пример замещения волокнистой соли крупным монокристаллом приводит Браунс в «Химической минералогии» (1904).

Принцип симметрии Кюри и форма минеральных агрегатов

При рассмотрении морфологии агрегатов нитевидных кристаллов видно, что агрегаты одного и того же минерала (например, гипса) имеют самую разнообразную форму — конус, цилиндр, дугу, спираль, геликонду, антодит и т. д. (рис. 1—5 и 10). С другой стороны, различные минералы слагают одинаковые по форме агрегаты. Наиболее необычный вид агрегата нитевидных кристаллов — антодит. В такой форме встречаются галит (кубическая сингония) (рис. 11), эпсомит (ромбическая сингония) (рис. 12), гипс (моноклинная сингония) (рис. 10), самородное серебро (кубическая сингония) (рис. 13), лед (гексагональная сингония), селитра (тригональная сингония), мелантерит (моноклинная сингония) и др. Подобную форму имеют агрегаты нитевидных кристаллов серебра, полученного из паров при восстановлении $AgCl$ (Brenner, 1956; рис. 14), а также олова, выросшего в твердой фазе из тонкого оловянного покрытия стали (Nabarro, Jackson, 1958).

Рост агрегата нитевидных кристаллов в форме антодита не определяется структурой слагающего его вещества, так как антодиты наблюдаются среди минералов почти всех сингоний.

Физико-химические условия, при которых происходит рост антодитов, также различны — водный раствор (гипс, галит, эпсомит), расплав (лед), газ (серебро; Brenner, 1956), твердая фаза (самородное серебро из Саксонии, вырастающее из аргентита). Очевидно, рост агрегата



Рис. 10. Гипс-антодит
Увел. 3



Рис. 11. Галлит-антодит
Увел. 4



Рис. 12. Эпсомит-антодит
Увел. 4

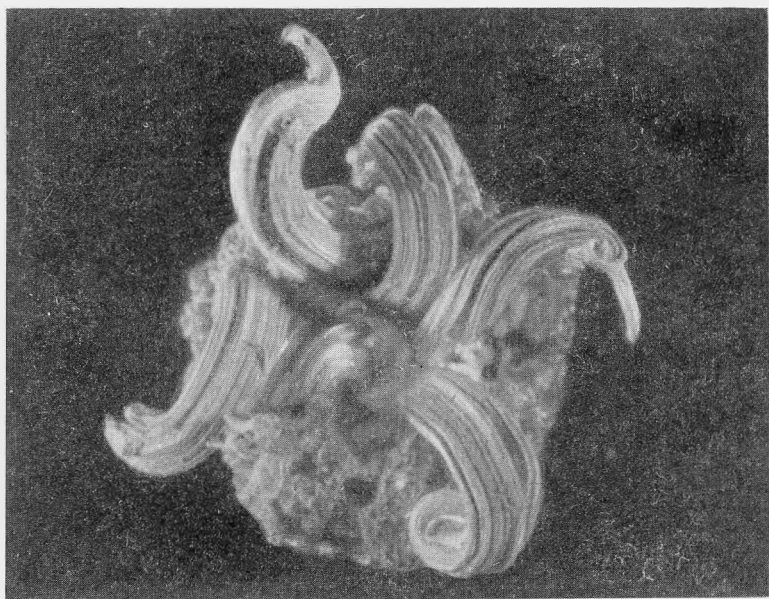


Рис. 13. Самородное серебро-антодит. (Саксония; Музей земледения МГУ),
обр. 12115
Увел. 4

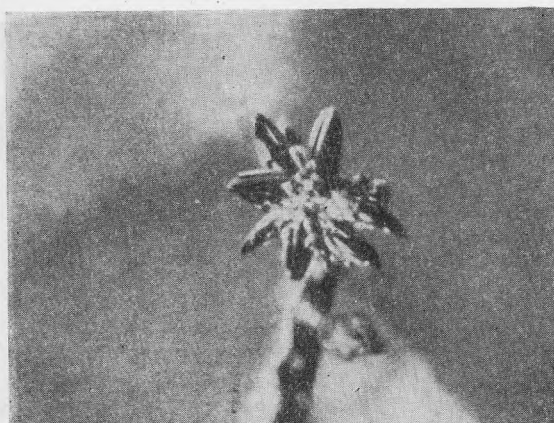


Рис. 14. Серебро-антодит. Кристаллизация из пара (Brenner, 1954)

в форме антодита не определяется и фазовым состоянием среды, в которой происходит его рост.

Конкретное изучение механизма образования антодитов при кристаллизации на пористом субстрате показывает, что расщепление и деформация агрегата вызваны неодинаковой скоростью роста нитевидных кристаллов в различных его частях, что является следствием различного пересыщения раствора у основания растущего агрегата. Таким образом, форма агрегата нитевидных кристаллов зависит исключительно от условий питания слагающих агрегат кристаллов. Эти условия определяются состоянием минералообразующей среды, которая характеризуется определенной симметрией.

Зависимость формы агрегатов от внешних условий на многочисленных примерах из морфологии живых организмов рассмотрена Г. Спенсером, который установил, что законы морфогенеза являются общими как для организма в целом, так и для составляющих его частей различных порядков. «Симметрия формы существует совместно с симметрией в распределении окружающих действий». Причину этого Спенсер видел в том, что «рост неизбежно стремится вызвать изменение в форме агрегата, изменяя итоги как внешних действующих сил, так и тех, которыми воздействуют друг на друга различные части агрегата» (Спенсер, 1870).

В наиболее общей форме значение симметрии среды для изучения происходящих в ней явлений сформулировано П. Кюри в известном принципе симметрии: «Когда определенные причины порождают известные следствия, элементы симметрии причин должны содержаться в порожденных следствиях». Если следствие имеет причиной взаимодействие ряда явлений, каждое из которых имеет свою собственную симметрию, то симметрия причины определяется правилом суперпозиции симметрий. «Когда несколько явлений разной природы накладываются друг на друга, образуя одну систему, диссимметрии их складываются. В результате остаются лишь те элементы симметрии, которые являются общими для каждого явления, взятого отдельно» (Curie, 1894).

Реальный кристалл, образующийся вследствие взаимодействия идеального кристалла с минералообразующей средой, обладает только теми элементами симметрии, которые являются общими для идеального кристалла и среды (Шубников, 1935; Шафрановский, 1954). Поскольку на форму агрегатов минералов не влияет вещество, из которого они состоят, их форма определяется исключительно симметрией минералообразующей

среды. Если минеральный агрегат растет в однородной среде при равномерном поступлении вещества ко всей его поверхности (шаровая симметрия среды), то он принимает форму сферы. Такие условия минералообразования реализуются часто в природе, поэтому агрегаты сферической формы известны для многочисленных минералов, образованных при разнообразных процессах.

При росте агрегата минерала в однородной среде на ровной поверхности субстрата в результате одностороннего питания растущего агрегата образуется крустификационная корка с симметрией конуса, совпадающей с симметрией самой среды.

Одна и та же минералообразующая среда имеет различную симметрию в зависимости от того, какие ее свойства рассматриваются. Множество явлений — движение самой среды, концентрационные потоки, различные поля (магнитное, электрическое, тепловое, гравитационное) и другие, имеющие различную собственную симметрию, сосуществуют одновременно в данной среде. Из них на форму агрегата влияют только те, которые связаны с процессом его роста, и их суммарное действие, составляющее симметрию среды в отношении роста агрегата, определяется правилом суперпозиции симметрий.

Симметрия минералообразующей среды определяет лишь внешнюю форму минеральных агрегатов, вне зависимости от механизма ее возникновения и их структуры. Так, например, параллельно-шестоватые агрегаты первого и второго типов (по Д. П. Григорьеву), а также агрегаты нитевидных кристаллов при росте из однородной в отношении пересыщения среды на ровном субстрате имеют одинаковую симметрию L хотя их структура и способ образования резко отличны.

Выводы

Нитевидное состояние минералов является формой их существования в природе и обусловлено особенностями их кристаллизации. Влияние структуры минерала на нитевидную форму сказывается в совпадении удлинения волокон с главными кристаллографическими направлениями.

Механизм роста нитевидных кристаллов описанных минералов представляет один из возможных способов образования «усов», обладающих особыми свойствами. Это дает основание предположить наличие таких же необычных свойств для природных нитевидных кристаллов.

Образование нитевидных кристаллов при кристаллизации на пористом субстрате вызывается односторонним питанием растущих кристаллов в порах. Возможность образования нитевидных кристаллов определяется положением поверхности пересыщенного раствора по отношению к поверхности пористой среды. Изменение положения этой поверхности является причиной захвата растущим агрегатом нитевидных кристаллов включений материала субстрата или замены волокнистого роста зернистым.

Параллельно-волоконистые агрегаты нитевидных кристаллов отличаются от двух известных типов шестоватых агрегатов (Григорьев, 1964) следующие особенности: отсутствие зоны геометрического отбора, так как кристалл соприкасается с питающим раствором вне зависимости от окружающих его кристаллов; одинаковая кристаллографическая ориентировка удлинения кристаллов; постоянная толщина кристаллов на всем их протяжении; отсутствие индукционных граней, так как кристаллы во время роста не касаются растущими поверхностями; необычный способ роста — с основания, при котором весь ранее выросший кристалл выталкивается вверх силой кристаллизационного давления; вероятно, особое физическое состояние вырастающих кристаллов, т. е. нитевидное.

Все разнообразие морфологии агрегатов нитевидных кристаллов обусловлено неодинаковой скоростью роста кристаллов в агрегате, вызванной неоднородным состоянием минералообразующей среды.

При одинаковой симметрии минералообразующей среды различные минералы, возникающие в результате разнообразных процессов, образуют одинаковые по внешней форме агрегаты. Поэтому форма агрегата минерала не может быть характерным признаком ни в отношении состава минерала, ни в отношении фазового состояния минералообразующей среды.

Автор выражает благодарность доц. В. П. Черевик, под руководством которой проводилось изучение описанных минералов при кафедре минералогии Московского государственного университета.

ЛИТЕРАТУРА

- Бакли Г. Рост кристаллов. ИЛ, 1954.
- Бережкова Г. В., Рожанский В. И. К вопросу о механизмах роста ионных нитевидных кристаллов из растворов. — Кристаллография, 1963, 8, вып. 3.
- Браунс Р. Химическая минералогия. СПб., 1904.
- Барма А. Рост кристаллов и дислокации. ИЛ, 1958.
- Григорьев Д. П. Онтогенез минералов. Изд-во Львовск. ун-та, 1961.
- Капитонов М. Д. Генетическая систематика минеральных агрегатов и микрогеологических тел. — Жизнь Земли, 1961, № 1. Изд. МГУ.
- Надгорный Э. М., Осипьян Ю. А., Перкас М. Д., Розенберг В. М. Нитевидные кристаллы с прочностью, близкой к теоретической. — Усп. физ. наук, 1959, 67, вып. 4.
- Надгорный Э. М. Свойства нитевидных кристаллов. — Усп. физ. наук, 1962, 77, вып. 2.
- Спенсер Г. Основания биологии, т. II. СПб., 1870.
- Ханмов-Мальков В. Я. Рост кристаллов в пористых средах. — Кристаллография, 1958, 3, вып. 4.
- Харди Г. Нитевидный рост металлов. — Усп. физ. металлов, 1960, № 3.
- Чухров Ф. В. Коллоиды в земной коре. Изд-во АН СССР, 1955.
- Шафрановский И. И. Внешняя симметрия реальных кристаллов и симметрия питающей среды. — Записки Всес. мин. об-ва, 1954, ч. 83, вып. 3.
- Шафрановский И. И. Лекции по кристалломорфологии минералов. Изд-во Львовск. ун-та, 1960.
- Шербан Михай, Фиман Иосив, Коман Дан. Пещеры Румынии. Бухарест, Изд-во «Меридианы», 1961.
- Шубников А. В. Как растут кристаллы. Изд-во АН СССР, 1935.
- Шубников А. В. О работах Пьера Кюри в области симметрии. — Усп. физ. наук, 1956, 59, вып. 4.
- Шубников А. В., Леммлейн Г. Г. Об ортотропизме роста кристаллов. — Докл. АН СССР, 1927, № 4.
- Amelinckx S. Dislocation in alkali halide whiskers. — In: Growth and perfection of crystals. N. Y. — London, 1958.
- Amelinckx S. The growth of alkali halide whiskers from solution. — Physica, 1958, 24, N 5.
- Brenner S. The growth of whiskers by the reduction of metal salts. — Acta metallurgica, 1956, 4.
- Charsley P., Rush P. The growth of inorganic salt whiskers from solution. — Philos. Mag., 1958, 29, N 11.
- Curie P. Sur la symetrie dans les phenomenes physiques, symetrie d'un champ electrique et d'un champ magnetique (1894). Oeuvres de P. Curie. Paris, 1908.
- Huff L. Artificial helictiter and gypsum flowers. — J. Geol., 1940, 48, N 4.
- Nabarro F., Jackson P. Growth of crystal whiskers. — In: Growth and perfection of crystals. N. Y. — London, 1958.
- Schmidt R. Über die Beschaffenheit und Entstehung parallelfaseriger Aggregate von Stein-Salz und von Gips. — In: Kali, verwandte Salze und Erdöl, 1914, 8.
- Taber S. The origin of veins of the asbestos from minerals. — Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1946, 2, N 12.
- Webb W. Dislocation structure of whiskers. — In: Growth and perfection of crystals. N. Y.—London, 1958.

Ю. Л. ОРЛОВ, Е. А. АФАНАСЬЕВА

**О ПРОИСХОЖДЕНИИ АЛМАЗОВ I И II ТИПОВ
И ПРИЧИНАХ ОТЛИЧИЯ ИХ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ**

В последние годы большое внимание уделяется разностороннему исследованию кристаллов алмаза и выяснению причин резкого различия их некоторых физических свойств. Как известно, в 1934 г. Робертсон, Фокс и Мартин, анализируя физические свойства алмазов, выделили среди них два типа, отличающиеся поглощением в инфракрасной и ультрафиолетовой областях, а также некоторыми другими свойствами (табл. 1).

Таблица 1

Характерные свойства двух типов алмаза
(по Robertson, Fox, Martin, 1934)

Физические свойства алмазов	Тип I	Тип II
Поглощение ультрафиолетовых лучей	Сплошное с $\lambda = 3000 \text{ \AA}$	Сплошное с $\lambda = 2250 \text{ \AA}$
Поглощение в инфракрасной области	Поглощают в области 4—5 и 8 μ	Поглощают в области 4—5 μ ; для 8 μ прозрачны
Люминесценция	Люминесцируют	Не люминесцируют
Фотопроводимость	Плохая	Хорошая
Двойное лучепреломление	Наблюдается	Не наблюдается

С течением времени многие исследователи, занимаясь изучением алмазов, установили еще ряд других особенностей, отличающих алмазы, относящиеся, согласно классификации указанных исследователей, к типам I и II. Так, Раман и Нилакантан (Raman, Nilakantan, 1940), Лонсдейл и Смит (Lonsdale, Smith, 1941) установили, что алмазы типа I дают экстраотражения (222), видимые у пятен (111) на лауэграммах, снятых в определенной ориентировке. Алмазы типа II не дают экстраотражений и обладают более совершенной структурой. Чемпион (Champion, 1952; Champion, Dale, 1956) и другие исследователи установили, что большинство алмазов типа II обладает способностью считать быстрые частицы (α , β , γ). Позднее было показано, что алмазы типа I могут считать также β -частицы (Urlau, 1961) и α -частицы (Афанасьева, Конорова, 1963), однако механизм счета в них, по-видимому, отличен от механизма счета в алмазах типа II. Кастерс (Custers, 1955a), детально

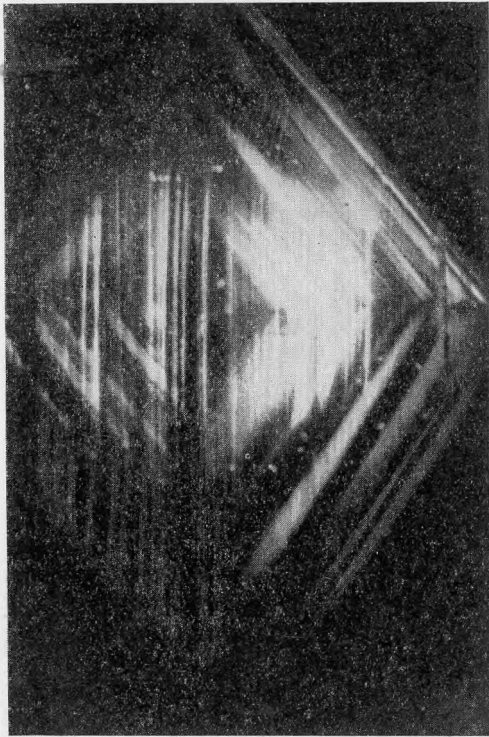


Рис. 1. Пластинчато-зональное строение кристалла алмаза из трубки «Мир», видимое в микроскопе при скрещенных николях в пластинке, выпиленной из октаэдра параллельно плоскости симметрии, проходящей через вершину оси L_4 и середину ребра

Параллельная вертикальная штриховка — неровности поверхности распла

обнаруживается ясное зонально-пластинчатое строение по плоскостям (111) (Denning, 1961; Seal, 1965 и др.), что хорошо видно, например, на фотографии пластинки, вырезанной из алмаза типа I из трубки «Мир» (рис. 1). Алмазы типа II имеют мозаичное строение, выраженное в различной степени. Отмечается, что алмазы типа II имеют более совершенную структуру. Френкель с соавторами (Frenkel a. o., 1957) установили, что алмазы типа II дают значительно более интенсивное двойное отражение рентгеновых лучей, чем алмазы типа I. Это свойство обусловлено, по их мнению, тем, что в алмазах типа II, имеющих мозаичный характер структуры, блоки с совершенной структурой более крупны и более упорядочены, чем в алмазах типа I.

При высокоточном определении удельного веса алмазов статистически было установлено (Mukolajewycz a. o., 1964), что алмазы типа II имеют более низкую плотность (удельный вес их от 3,51477 до 3,51529 г/см³, в среднем 3,51506 г/см³) по сравнению с алмазами типа I (удельный вес от 3,51525 до 3,51542 г/см³, в среднем 3,51537 г/см³). По мнению авторов, это обусловлено либо наличием вакансий в решетке алмазов типа II, либо присутствием в последних примесей элементов с меньшим атомным весом, чем в алмазах типа I. Как установлено работами Кайзера и Бонда (Kaiser, Bond, 1959), в алмазах типа I содержится азота до 0,2%, тогда как в алмазах типа II его нет. В последнее время

исследовавший алмазы типа II, подразделил их на два подтипа — IIa и IIб, которые резко отличаются своей электропроводностью (алмазы типа IIб — полупроводники).

В процессе исследования физических свойств алмазов и выяснения соответствия всех установленных свойств того или иного кристалла свойствам алмазов I или II типа были обнаружены такие кристаллы, которые по свойствам, положенным в основу разделения их на типы, не соответствовали алмазам I и II типов, а занимали какое-то промежуточное положение. Например, было установлено, что часто встречаются кристаллы, край ультрафиолетового поглощения которых находится где-то в интервале от 3000 до 2250 Å. Обычно такие алмазы называют алмазами промежуточного типа. Кроме того, были обнаружены алмазы смешанного типа, у которых одни участки кристалла соответствовали по своим свойствам алмазам типа I, а другие — алмазам типа II.

Как показывают рентгенографические и микроскопические поляризационно-оптические исследования, кристаллы алмазов типа I и типа II имеют разное внутреннее строение. У алмазов типа I

в связи с наличием в алмазах типа I азота их иногда стали называть азотными алмазами, а алмазы типа II — безазотными, хотя последнее название может быть неточно, так как в алмазах типа II, возможно, также азот присутствует, но в значительно меньшем количестве (Соболев и др., 1964).

Обычно в статьях, посвященных описанию результатов исследований физических свойств алмазов типов I и II, как правило, отсутствует подробная кристаллографическая и минералогическая характеристика изученных алмазов. Однако вполне естественно, что в связи с разделением их на два резко отличных по физическим свойствам типа возникает вопрос: различаются ли алмазы типов I и II между собой морфологически, а также по находящимся в них включениям и каким-либо другим генетическим особенностям, которые позволили бы судить об идентичности или резком отличии условий их образования?

Для сравнения алмазов типа I с алмазами промежуточного типа и типа II из огромного количества алмазов из россыпных месторождений Урала и трубки «Мир» были отобраны кристаллы с границей ультрафиолетового поглощения в интервале от 3000 до 2250 Å, а также прозрачные вплоть до 2250 Å. Таким образом были выделены алмазы промежуточного типа и типа II.

При исследовании морфологии этих алмазов было установлено, что среди очень разнообразных по внешней форме плоскогранных кристаллов, находящихся в трубке «Мир», они встречаются только среди октаэдрических кристаллов с тонкопластинчатым, часто полицентрическим развитием граней. Однако от общего числа этого вида кристаллов алмазы промежуточного типа и типа II составляют незначительную долю и в целом встречаются в подчиненном количестве по сравнению с алмазами типа I, т. е. так же, как это отмечается и для зарубежных месторождений.

На рис. 2 изображено несколько типичных кристаллов алмаза из трубки «Мир», отобранных из большого количества образцов, у которых край ультрафиолетового поглощения находится ниже 3000 Å. Алмазы имеют форму октаэдров с пластинчатым и полицентрическим развитием граней. На гранях видна тонкая микрослоистость, характерная для всех кристаллов алмазов промежуточного и II типов. Ребра кристаллов слабо округлены. Среди многих сотен алмазов, прозрачных для ультрафиолетовых лучей с длиной волны менее 3000 Å, не было ни одного кристалла с гладкими блестящими гранями, с острыми прямыми ребрами, хотя такого вида кристаллы достаточно широко распространены среди алмазов из трубки «Мир». Все кристаллы такой формы оказывались алмазами, непрозрачными для ультрафиолетовых лучей с длиной волны большей 3000 Å, т. е. относились к алмазам типа I с $\lambda_{\text{край}} > 3000 \text{ Å}$.

Среди уральских алмазов, а также алмазов из россыпей рек Приленской области (Якутия), все кристаллы алмазов типа II были представлены додекаэдроидами, как правило, сложно деформированными с характерной поверхностью: почти все грани сплошь или ближе к вершинам осей L_4 были скульптурированы микроскопическими удлиненными холмиками, являющимися типичными аксессуориями поверхностей растворения (рис. 3).

Все кристаллы алмаза из трубки «Мир» и уральских россыпей, относящиеся по своим свойствам к промежуточному типу и типу II, отличаются от алмазов типа I относительно слабым «стеклянным» блеском, все они совершенно бесцветные, ни в одном из них не наблюдалось золотисто-желтого налета, часто присущего алмазам типа I¹. В них наблю-

¹ Все слабо или интенсивно окрашенные в желтый цвет алмазы дают на ЭПР спектр азота и, следовательно, не относятся к алмазам типа II. Наряду с бесцвет-

дались включения мелких кристалликов хромшпинелида, пироба и оливины, аналогичные по своим внешним особенностям встречающимся в алмазах типа I. Как известно, оливин, пироп и хромшпинелид — наиболее распространенные включения в алмазах и наряду с более редко встречающимися пироксенами (энстатитом, диопсидом и хромдиопсидом) составляют парагенетическую группу минералов, сингенетичных алмазу.

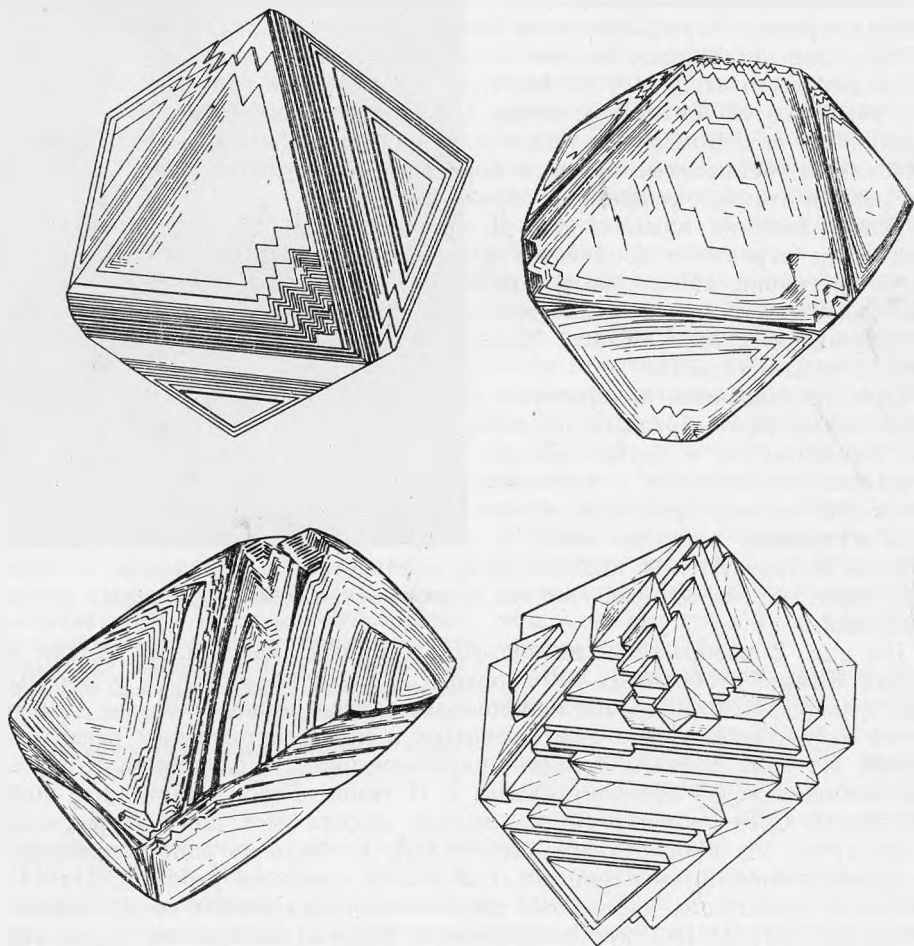


Рис. 2. Морфологические особенности кристаллов алмаза типа II и промежуточного типа из трубки «Мир»

Как и на алмазах типа I, на гранях кристаллов алмазов типа II и промежуточного типа наблюдаются следы линий скольжения, к которым приурочены цепочки треугольных фигур травления.

При сравнении морфологических особенностей кристаллов алмазов I и II типов из одного месторождения и особенно из разных месторождений необходимо иметь в виду существующие представления о генезисе округлых кристаллов алмаза.

Существуют два мнения относительно генезиса округлых кристаллов алмаза. Одни исследователи считают, что они образуются в особых условиях в процессе антискелетного роста (Ван-дер-Веен, Аншелес, Гневу-

ными алмазами среди кристаллов промежуточного типа и типа II могут, очевидно, встречаться эпигенетически окрашенные в дымчатый или розовато-фиолетовый цвет, с пластической деформацией, а также пигментированные зеленоватые кристаллы.

шев и др.), другие (Ферсман, Гольдшмидт, Шафрановский, Кухаренко и др.) пришли к выводу, что округлые кривогранные формы алмаза представляют собой вторичные образования, возникшие в результате частичного растворения плоскогранных форм роста алмаза. Этому вопросу нами было уделено большое внимание; подробно он рассматривается в одной из ранее опубликованных работ (Орлов, 1963), в которой доказывается справедливость взгляда А. Е. Ферсмана, Гольдшмидта и др. Исходя из того, что округлые формы алмазов представляют собой вторичные формы, возникшие в результате растворения, при котором первичные морфологические особенности плоскогранных форм, естественно, изменяются или целиком уничтожаются, мы сначала провели исследование кристаллов алмаза из кимберлитовой трубки «Мир», где процесс растворения кристаллов алмаза проявился сравнительно слабо, в связи с чем округлые формы (додекаэдровиды) встречаются очень редко и преобладают кристаллы, сохранившие особенности первичных плоскогранных форм роста. Нахождение алмазов типа II и промежуточного среди алмазов округлой формы на этом месторождении может быть исключительно редко, и в большом просмотренном нами материале в этой форме здесь они не были встречены. Все алмазы этого типа из трубки «Мир» имеют форму октаэдров с тонкопластинчатым развитием граней, но все же подавляющее большинство октаэдрических кристаллов с пластинчатым и полицентрическим развитием граней, аналогичных морфологическим алмазам типа II, относилось к непрозрачным для ультрафиолетовых лучей с $\lambda < 3000 \text{ \AA}$.

Таким образом, алмазы типа II из трубки «Мир» имеют вполне определенный характер кристаллов, но такого же вида кристаллы в большинстве случаев являются алмазами типа I. Имеющиеся в литературе сведения о морфологии алмазов типа II свидетельствуют о том, что в зарубежных месторождениях алмазы этого более редкого типа имеют аналогичную форму октаэдров, часто сильно искаженного габитуса с пластинчатым характером развития граней (Sutherland a. o., 1954). В тех месторождениях, где широко распространены округлые кривогранные кристаллы, вполне естественно ожидать, что кристаллы алмазов типа II и промежуточного, как и алмазов типа I, в результате растворения приобретают округлую форму. Действительно, как было выяснено, на Урале и в Приленской области (Якутия) алмазы типов I и II имеют преимущественно форму додекаэдров.

Относительно условий образования алмазов разных типов уже высказывались некоторые мнения. Так, основываясь на данных Кастерса (Custers, 1955b) о том, что все крупные алмазы относятся к алмазам типа II, т. е. безазотным, Ружичка (Ružička, 1963) сделал вывод, что без-

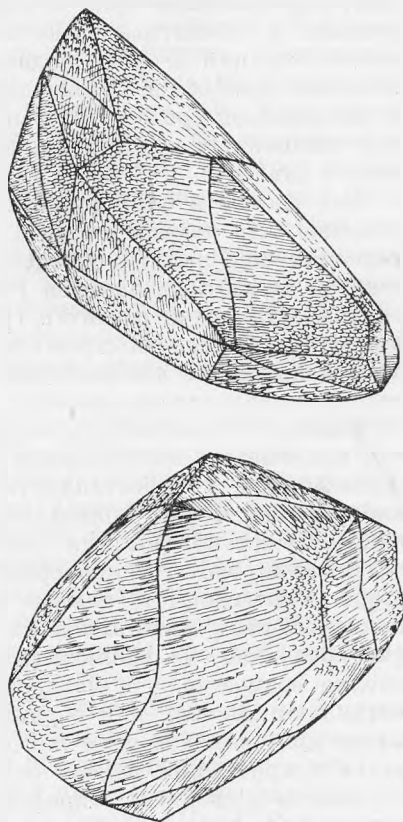


Рис. 3. Морфологические особенности кристаллов алмаза типа II и промежуточного типа из россыпей Урала

азотные алмазы кристаллизуются на больших глубинах в условиях медленного длительного роста, а азотные алмазы образуются в близповерхностных условиях. Нашими исследованиями не подтверждается вывод о том, что все крупные кристаллы относятся к алмазам типа II. По форме кристаллов алмазы типа II (безазотные) имеют аналоги среди алмазов типа I (азотных), содержат включения тех же минералов, подвергаются пластической деформации, растворению и эпигенетическому окрашиванию, как и алмазы типа I, поэтому имеются все основания считать, что азотные и безазотные алмазы возникают в одном и том же процессе кристаллизации и затем подвергаются воздействию одинаковых эпигенетических процессов, развивающихся в результате изменения условий в материнской среде. Этот вывод хорошо подтверждают факты нахождения смешанных кристаллов, разные зоны которых относятся к алмазам типа I или II.

Все факты в совокупности исключают возможность сделать предположение, что алмазы типов I и II возникают в совершенно различных условиях при разных процессах, однако определенный характер кристаллов безазотных алмазов (частое отклонение от изометричной формы, тонкопластинчатое развитие граней) свидетельствует об образовании их при сравнительно быстром росте, так как гладкогранные правильные кристаллы, более совершенные по форме, медленно растущие в спокойных условиях кристаллизации, являются алмазами типа I. Однако между азотными и безазотными алмазами нельзя провести резкую границу, так как имеется значительное количество алмазов промежуточного типа. Алмазы типа II кристаллизуются, очевидно, одновременно с аналогичными им по форме кристаллами алмаза типа I, но необходимым условием для их образования является отсутствие или очень ничтожное содержание азота в непосредственно окружающей растущий кристалл среде. Учитывая, что алмазы кристаллизуются главным образом в виде изолированных кристаллов на значительном расстоянии друг от друга (что очевидно из исключительно низкого содержания их в породе), вполне возможно, что в отдельных местах материнского очага изредка возникают условия для образования безазотных алмазов, хотя основная масса кристаллов в этом же очаге растет с примесью азота. Вхождение азота в кристаллы алмаза оказывает большое влияние на характер их структуры и свойства. Определенное количество азота вызывает развитие кристаллов, имеющих зонально-пластинчатое строение по октаэдру, и резкое изменение многих физических свойств алмаза. Неоднократно возникал вопрос: относятся ли алмазы типов I и II, резко отличающиеся по своим свойствам, к одной и той же структурной модификации или же они принадлежат к двум разным пространственным группам?

Объясняя резкое отличие некоторых физических свойств у кристаллов алмаза типов I и II, некоторые исследователи полагали, что они представляют собой различные структурные модификации алмаза. Хорошо известно предположение Рамана (Raman, 1945) о существовании четырех аллотропных модификаций алмаза (T_d^I , T_d^{II} , O_h^I и O_h^{II}). Он считал, что различия физических свойств определяются тем, что эти модификации, каждая из которых обладает определенными свойствами, встречаются в чистом виде, а также в тесном взаимном прорастании, что обуславливает разнообразие свойств алмазов. Позднее представления Рамана были подвергнуты критике, и, основываясь на последних данных о связи различных свойств алмаза с концентрацией в них азота, можно сделать определенное заключение, что его представления не соответствуют действительности.

Полученные в последние годы данные о химическом составе алмазов типов I и II, а также связи их физических свойств с химическим составом и особенностями строения кристаллов позволяют объяснить все рез-

кое отличие их свойств исходя из того, что оба выделенных типа алмазов относятся к одной структурной модификации, но имеют различный характер тонкой структуры и на свойства их большое влияние оказывает присутствие в них различных примесей и дефектов.

Одной из основных причин, прямо или косвенно обуславливающих различие свойств, положенных в основу разделения алмазов на два типа, является содержание в алмазах примеси азота. Определенно установлено, что концентрация примеси азота вызывает различие спектров поглощения алмазов в инфракрасной и ультрафиолетовой областях. Кайзер и Бонд (Kaiser, Bond, 1959) показали, что коэффициент поглощения инфракрасных лучей в области $7,8 \mu$ прямо пропорционален содержанию азота. Эти данные подтверждены многими исследователями, в частности Е. В. Соболевым с соавторами (1964), изучившими на значительном количестве кристаллов из трубки «Мир» соотношение спектров поглощения в инфракрасной области и содержания азота, которые они устанавливали с помощью ЭПР. В настоящее время имеются сведения, что поглощение в области $7,8 \mu$ появляется у алмазов, имеющих край ультрафиолетового поглощения в интервале длин волн $2850-2950 \text{ \AA}$ (Гомон, 1965). Показано также, что алмазы безазотные (или с очень низким содержанием азота) прозрачны для ультрафиолетовых лучей вплоть до 2250 \AA , тогда как алмазы азотные поглощают ультрафиолетовые лучи начиная уже с 3000 \AA .

Для алмазов промежуточного типа, край ультрафиолетового поглощения которых находится между $3000-2250 \text{ \AA}$, прямых данных, связывающих положение края ультрафиолетового поглощения с концентрацией азота, в работе Кайзера и Бонда нет. Однако ранее Сезерлендом и др. (Sutherland a. o., 1954) было установлено, что край ультрафиолетового поглощения сдвигается в сторону длинных волн при увеличении поглощения в области $7,8 \mu$. Так как, согласно Кайзеру и Бонду, коэффициент поглощения при $\lambda = 7,8 \mu$ прямо пропорционален концентрации азота, логично сделать вывод, что и положение края ультрафиолетового поглощения определяется тоже концентрацией азота.

Как было отмечено, алмазы типов I и II отличаются друг от друга счетными свойствами, поэтому выяснение причины отличия и природы счетных свойств алмазов также важно для решения вопроса о структуре кристаллов алмаза. В связи с этим нами были проведены специальные исследования кристаллов алмаза, отобранных из трубки «Мир». Результаты исследований природы счетных свойств кристаллов алмаза не противоречат предположению, что алмазы типов I и II имеют одну и ту же тонкую структуру, так как отличие у них этих свойств, вероятнее всего, обусловлено неодинаковым характером дефектов в их кристаллической решетке. В связи с имеющимися противоречиями рассмотрим этот вопрос подробнее.

Как известно, алмазы, обладающие способностью считать ядерные частицы, обычно имеют край поглощения в ультрафиолете ($\lambda_{\text{края}}$) в области длин волн $2250-3000 \text{ \AA}$. В связи с этим Кайзер и Бонд высказали предположение, что счетные свойства кристаллов алмаза определяются также концентрацией в них азота, так как, по их мнению, обнаруженная большая концентрация примесей азота будет не только уменьшать время жизни и подвижности носителей заряда, но может также привести к неоднородности в распределении ловушек. В подтверждение этого вывода они ссылаются на работу Чемпиона (Champion, 1952), который показал, что у считающих алмазов $\lambda_{\text{края}} < 3000 \text{ \AA}$, а также на данные Эхерна (Ahearn, 1954), который, сопоставив данные по счету и инфракрасному поглощению при $\lambda = 7,8 \mu$, показал, что эффективность счета уменьшается на два порядка для тех участков кристалла, где поглощение при $\lambda = 7,8 \mu$ соответствует примерно 10^{20} атомов азота/ см^3 .

Изучение имеющихся к настоящему времени сведений об алмазных счетчиках дает основание критически оценить эти выводы. Прежде всего необходимо четко установить, какие именно счетные свойства алмазов должны сравниваться с концентрацией азота. В литературе обычно под характеристикой счетных свойств алмазов подразумевается либо эффективность счета, либо амплитуда максимального импульса. Имеются факты, свидетельствующие о том, что эти характеристики не могут обуславливаться только содержанием азота в том или ином исследованном кристалле. Во-первых, встречаются чистые, прозрачные до 2250 \AA алмазы (безазотные) и тем не менее не считающие частиц (Champion, 1952;

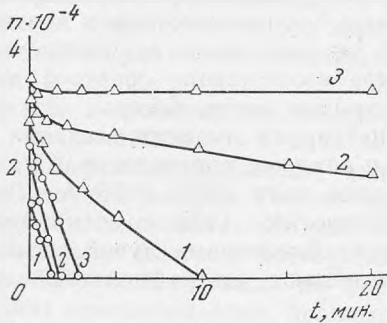


Рис. 4. Зависимость «поляризации» алмазного счетчика от изменения плоскости облучения

Δ и ○ — две противоположные параллельные грани. Напряжение на счетчике: 1—4000V, 2—1200V, 3—1500V. По оси ординат — амплитуда максимального импульса, выраженная в элементарных зарядах. По оси абсцисс — время облучения

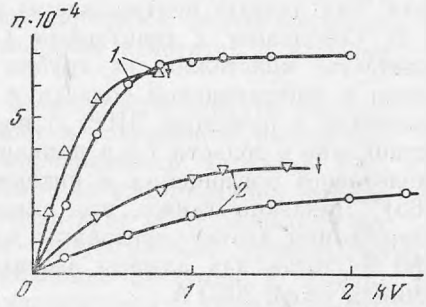


Рис. 5. Зависимость амплитуды максимального импульса от напряжения на счетчике при облучении через противоположные параллельные грани

1 и 2 — номера образцов

Champion, Dale, 1956). Во-вторых, механизм счета алмазами частиц разного рода (α - и β -частиц) явно различен. В-третьих, величина максимального импульса при облучении моноэнергетическими частицами, а также эффективность счета при облучении α -частицами данного кристалла зависят от того, с какой стороны он облучался (Freeman, Van der Velden, 1952).

Концентрация азота, однако, определенная непосредственно и по коэффициенту поглощения при $\lambda = 7,8 \text{ \mu}$, представляет для данного кристалла вполне определенную величину.

Данные, полученные нами при исследовании «поляризации» алмазных счетчиков, свидетельствуют о том, что это «объемное» свойство также зависит от того, с какой стороны облучается образец (рис. 4). Если бы «поляризация» определялась концентрацией азота в объеме кристалла, то в полях, соответствующих насыщению амплитуды максимального импульса по напряжению ϵ (рис. 5, кривые 2), счетчик должен был бы «поляризоваться» одинаково при облучении сквозь любую из двух параллельных граней кристалла. Ни амплитуда максимального импульса, ни эффективность счета (характеризующаяся скоростью счета при некотором фиксированном пороге дискриминации, несколько превышающем уровень шумов) не определялись для трех исследованных нами образцов положением границы ультрафиолетового поглощения. Отобранные нами для исследования три алмаза типа II, представляющие собой плоскопараллельные пластинки толщиной около 1 мм, прозрачные почти до 2250 \AA , в этом отношении вели себя по-разному. Эффективная энергия образования пары электрон—дырка у двух алмазов (№ 1 и 2) отличалась в 2 раза (рис. 6). У алмазов № 1 и 3 величина ϵ была примерно

одинакова, но при этом эффективность счета отличалась почти на порядок (рис. 7).

Отсюда видно, что у алмазов типа II (безазотных) счетные характеристики могут изменяться от образца к образцу в довольно широких пределах. Оценка счетных свойств будет зависеть, таким образом, от выбора характеристики сравнения (амплитуды максимального импульса, эффективности счета или «поляризации») и от направления облучения каждого кристалла (т. е. сквозь какую именно грань он облучается). Так, очевидно, что алмаз № 3 не отличается от других исследованных нами

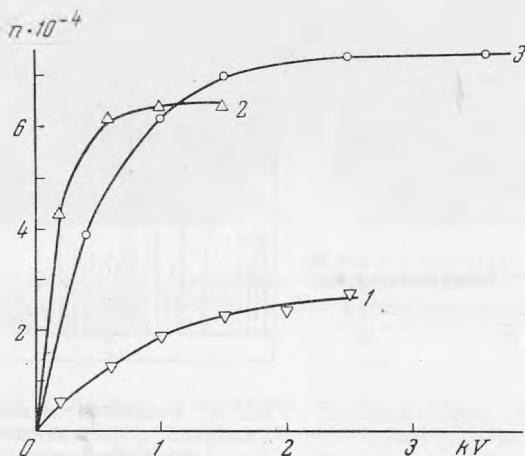


Рис. 6. Зависимость амплитуды максимального импульса от напряжения для трех образцов II типа

Облучение производилось α -частицами $\text{Pu}^{238+242}$. Кривая 1 — образец 2, кривая 2 — образец 3, кривая 3 — образец 1

кристаллов по величине максимального импульса, но зато много хуже их по эффективности счета (рис. 7). Алмаз № 2, представляющий собой пластинку, выколотую по спайности с одной стороны и имеющий естественную грань октаэдра с другой стороны, вел себя следующим образом: при облучении со стороны естественной грани (111) он представлял собой «неполяризующийся» счетчик, а при облучении со стороны искусственной плоскости скола по спайности, параллельной естественной грани, он оказывался «поляризующимся».

Нет никаких оснований предполагать, что при переходе к кристаллам, содержащим то или иное количество азота, факторы, определяющие явления счета в безазотных кристаллах (алмазы типа II), в этих случаях перестанут играть роль. Наоборот, можно ожидать, что к этим факторам добавятся еще новые. Вполне очевидно, что результаты прямого сравнения какой-либо из счетных характеристик с концентрацией азота не могут получить определенного истолкования. В этой связи интересно посмотреть, к каким алмазам ближе по счетным свойствам алмазы промежуточного типа — к алмазам типа I или типа II. Отметим, что Кайзер и Бонд относят алмазы промежуточного типа к алмазам типа I. Однако с точки зрения счетных свойств их следует скорее относить к алмазам типа II. Из графика, взятого из работы Чемпиона (Champion, 1952) (рис. 8), видно, что разница в величине максимального импульса для алмазов с $\lambda_{\text{края}} = 2250$ и 2900 \AA не столь разительна, как для алмазов с $\lambda_{\text{края}} = 2900 \text{ \AA}$ и 3000 \AA . Наши результаты, получен-

ные на алмазах из трубки «Мир» с $\lambda_{\text{края}} \approx 2250 \text{ \AA}$, вполне согласуются с данными, приведенными в работах Эсса и Росселя (Ess, Rossel, 1951) и Альмада и Росселя (Allemand, Rossel, 1954), исследовавших алмазы с $\lambda_{\text{края}} \approx 2900 \text{ \AA}$. Согласно Кайзеру и Бонду, в алмазах с $\lambda_{\text{края}} \approx 2900 \text{ \AA}$

должно быть несравненно больше азота, чем в изученных нами алмазах с $\lambda_{\text{края}} \approx 2250 \text{ \AA}$. Однако и в работе Алеманда и Росселя, и при наших измерениях энергия образования пары

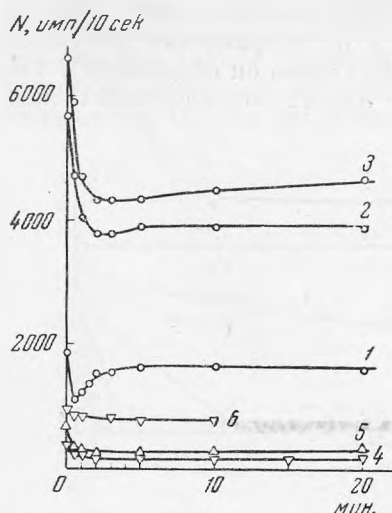


Рис. 7. Зависимость эффективности счета от времени облучения

○ — образец 1; ▽ — образец 3; 1 и 4 — 400 В, 2 и 5 — 1000 В, 3 — 1500 В, 6 — 3600 В

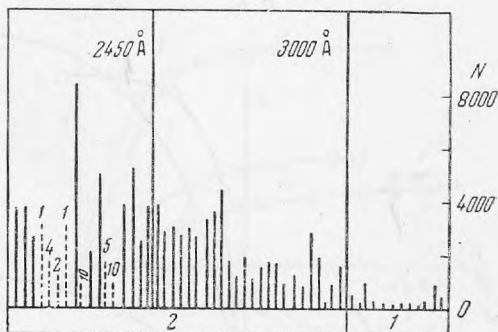


Рис. 8. Величина максимального импульса в алмазах с различным положением края ультрафиолетового поглощения

1 и 2 — спектроскопические группы; N — величина импульса, выраженная в элементарных зарядах (Champion, Humphreus, 1958)

электрон—дырка при облучении α -частицами намного превышала теоретическую (17 eV) и мало зависела от температуры. Амплитуда импульсов при облучении сквозь катод и сквозь анод у алмазов с $\lambda_{\text{края}} = 2250$ и 2900 \AA различалась мало (рис. 9 и 10). Кривая зависимости максимального импульса от напряжения у тех и у других алмазов проходила через нуль и выходила на насыщение.

Наличие среди алмазов типа II

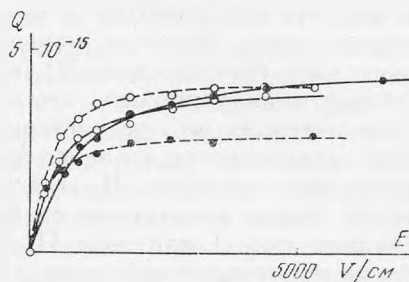


Рис. 9 Зависимость амплитуды максимального импульса от напряжения (Allemand, Rossel, 1954)

○ — при облучении сквозь анод, ● — при облучении сквозь катод

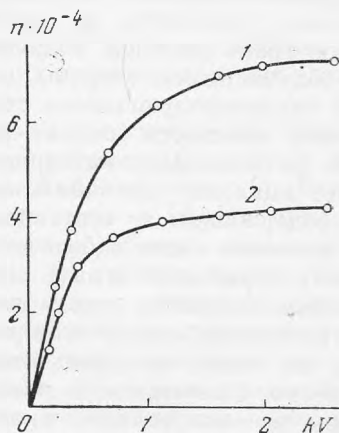


Рис. 10. Зависимость амплитуды максимального импульса от напряжения на счетчике для образца 1

1 — облучение сквозь катод, 2 — облучение сквозь анод

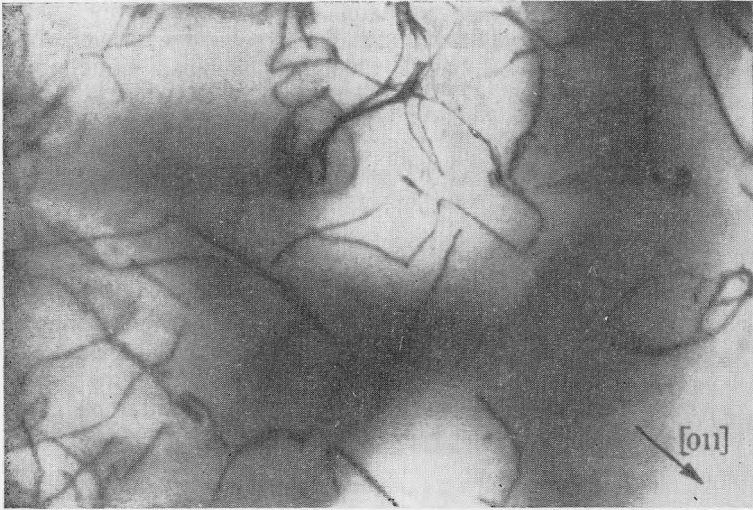


Рис. 11. Характер распределения ~~дислокаций~~ ^{дислокаций} в алмазах типа II (Evans, Phaal, 1962)

кристаллов, не обладающих счетными свойствами, а также все другие данные, приведенные выше, дают основание предполагать, что счетные свойства алмазов с $\lambda_{\text{края}} < 3000 \text{ \AA}$ зависят главным образом не от содержания азота. Более вероятно, что для явления счета решающую роль играют дефекты структуры.

Можно высказать некоторые соображения о природе ловушек, определяющих явления счета в алмазах типа II. Как отмечалось в ряде работ (Freeman, Van der Velden, 1952; Ahearn, 1951 и др.), алмазы типа II, обладающие способностью считать ядерные частицы, имеют мозаичную структуру и считают тем лучше, чем менее ярко она выражена. В работе Ивэнса и Фала (Evans, Phaal, 1962) показано, что алмазы с $\lambda_{\text{края}} = 2250 \text{ \AA}$ (типа II) содержат много дислокаций, причем они располагаются в кристалле не равномерно, а гроздьями (рис. 11). Картина дефектов в алмазах типа I ($\lambda_{\text{края}} > 3000 \text{ \AA}$), содержащих азот, совершенно иная (рис. 12), чем в алмазах типа II. Данных о дефектах в алмазах промежуточного типа пока не имеется, но на основании близости их счетных свойств к счетным свойствам алмазов типа II можно предполагать, что дефекты в них должны быть такого же типа, как в алмазах типа II, а не типа I. Таким образом, отличие считающих свойств алмазов типов I и II, вероятнее всего, связано с неодинаковым характером дефектов в их кристаллической решетке.

Робертсон с соавторами (Robertson а. о., 1934) указывали, что алмазы типов I и II резко отличаются способностью люминесцировать под воздействием ультрафиолетового облучения (см. табл. 1). Однако позднее при исследовании больших количеств алмазов было установлено, что среди алмазов обоих типов встречается большое количество кристаллов, люминесцирующих в ультрафиолете, т. е. не наблюдается зависимости способности свечения от прозрачности алмазов в ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра (Гомон, 1960, 1965). Нами исследовалась фотолюминесценция отобранных алмазов типа II и промежуточного и производилось сравнение характера их свечения с алмазами типа I. Среди тех и других имеется приблизительно одинаковое количество светящихся и нелюминесцирующих алмазов, но статистически выявляется

вполне отчетливо, что среди алмазов, край поглощения которых находится ниже 3000 Å, значительно больше кристаллов, обладающих желто-зеленой люминесценцией, в спектрах которых одновременно фиксировались наиболее интенсивные

линии 415 и 503 м с системой сопровождающих их линий и полос. В последнее время в результате анализа обширного материала относительно природы люминесценции алмазов сделаны выводы, что она обуславливается примесями в кристаллах алмаза, а также, очевидно, смещением атомов углерода от нормального равновесного положения в узлах решетки (Sutherland а. о., 1954; Гомон, 1960, 1965).

Нередко основанием для предположения о различии структур у алмазов типов I и II служил тот факт, что алмазы типа I в отличие от алмазов типа II дают экстраотражения (222). С. И. Футергендлер (1964) отмечает, что пятна аномального рентгеновского отражения отсутствуют также в алмазах промежуточного типа. Однако некоторые исследователи сообщали, что они наблюдали экстраотражение даже в алмазах типа II (Renninger, 1955).

Таким образом, имеются некоторые противоречивые данные по этому вопросу, но даже если безоговорочно принять, что пятна экстраотражений наблюдались только у алмазов типа I и отсутствуют у алмазов

типа II, то это различие можно объяснить следующим образом. Футергендлер предполагает, что аномальное рентгеновское отражение, наблюдаемое у алмазов типа I, может быть вызвано наличием в кристаллической решетке алмазов этого типа «дефектов» в виде субмикроскопических частиц посторонней твердой фазы (например, SiC или других). Предположение о наличии частиц SiC в алмазах произвольно, но сама идея о наличии в решетке дефектов, связанных с примесями, очевидно, соответствует действительности. Ряд исследователей (Takagi, Lang, 1964 и др.) в результате анализа всех данных о корреляции оптических свойств алмазов с особенностями структуры алмазов типа I пришли к выводу, что экстраотражения обусловлены дефектами, связанными с азотом (nitrogen platelets), которые располагаются в плоскостях {100} и хорошо наблюдаются на электронографических снимках (Evans, Phaal, 1962).

Таким образом, результатами многих работ, посвященных исследованию алмазов, появление экстраотражений (222) может быть объяснено не существованием разных структурных модификаций алмаза, а наличием каких-то определенных дефектов в одной и той же кристаллической решетке. В табл. 2 дана сводка основных физических свойств алмазов типов I и II и указаны причины, обуславливающие те или иные различия их.

Выше из анализа минералогического материала (морфологии, парагенезиса и др.) был сделан вывод, что алмазы типов I и II и промежу-

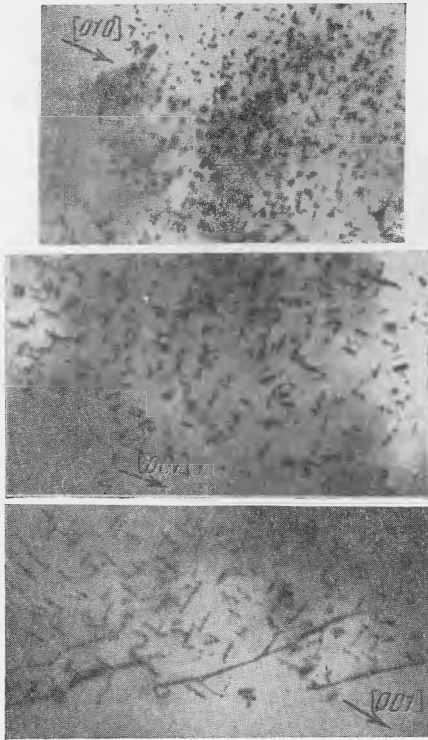


Рис. 12. Распределение азота в алмазах типа I (Evans, Phaal, 1962)

Характерные физические свойства алмазов I и II типов и факторы, обуславливающие их отличие

Свойства	Тип алмаза		Факторы, обуславливающие отличие свойств
	I (азотные)	II (безазотные)	
Прозрачность в ультрафиолете	Прозрачен только до 3000 Å	Прозрачен до 2250 Å	Примесь азота
Прозрачность в инфракрасной области	Поглощает в области 4—5 и 8—10 μ	Поглощает только в области 4—5 μ	То же
Отражение рентгеновских лучей	Наблюдается экстраторражение (222)	Не наблюдаются экстраторражения (222)	Дефекты, связанные с распределением азота по плоскостям (100) (nitrogen platelets)
Счетные свойства	Считают α - и β -частицы. Механизм счета отличен от механизма алмазов типа II	Считают α -, β - и γ -частицы	Характер структуры и дефектов
Люминесценция в ультрафиолетовых лучах	Значительная часть кристаллов люминесцирует; преобладает синее свечение	Значительная часть кристаллов люминесцирует; преобладает желто-зеленая люминесценция	Примеси и смещение атомов углерода от равновесных положений в решетке
Двупреломление	Наблюдается	Наблюдается	Узоры двупреломления отличны в связи с разным характером структуры

точного типа образуются в одном и том же процессе кристаллизации одновременно, в связи с чем трудно предполагать, что они кристаллизуются в двух неодинаковых структурных модификациях, относящихся к разным пространственным группам симметрии. Как видно из табл. 2, несмотря на резкое отличие их физических свойств, они могут относиться к одной структурной модификации, а резкое отличие их физических свойств обусловлено различным характером этой структуры (пластинчато-зональное строение у алмазов типа I и мозаично-блоковое — у алмазов типа II) и наличием в них разных видов дефектов и разнообразных примесей.

ЛИТЕРАТУРА

- Афанасьева Е. А., Конорова Е. А. Некоторые особенности счета α -частиц алмазами типа I. — Физика твердого тела, 1963, 5, вып. 9.
- Гомон Г. О. Поглощение и люминесценция алмаза. — Материалы по изучению алмазов и алмазоносных районов СССР. ВСЕГЕИ, новая серия, вып. 40, 1960.
- Гомон Г. О. Комплексное изучение оптических свойств алмазов. Автореф. дисс. Гос. оптический ин-т им. С. И. Вавилова, 1965.
- Орлов Ю. Л. Морфология алмаза. Изд-во АН СССР, 1963.
- Соболев Е. В., Бокий Г. Б., Дворянкин В. Ф., Самсоненко Н. Д. О корреляции оптических и ЭПР-снимков природных алмазов типа I. 1964.
- Футергендлер С. И. Рентгенографическое исследование отечественных алмазов и включенных в них минералов. Автореф. дисс. Ленингр. горный ин-т им. Г. В. Плеханова, 1964.
- Ahearn A. I. The effect of inhomogeneities on the electrical properties of diamond. — Phys. Rev., 1951, 84, 798.
- Ahearn A. I. Ultraviolet transmission and alpha bombardment conduction inhomogeneities in diamond. — Phys. Rev., 1954, 96, 828.
- Allem and Ch., Rossel I. Conduction électronique dans les cristaux diélectriques. Helv. phys. acta, 1954, 27, 519.
- Champion F. C. Electrical counting properties of diamonds. — Proc. Phys. Soc. B, 1952, 65, N 391.
- Champion F. C., Dale B. Variations in the photoconductivity and in the electrical counting properties of diamonds. — Proc. Phys. Soc. A, 1956, 234, 541.
- Champion F. C., Humphreys D. L. O. — Proc. Phys. Soc., 70, 1958.

- Custers J. F. H. Semiconductivity of a type IIb diamond. — *Nature*, 1955a, 176, N 4473.
- Custers J. F. H. Large type II diamonds. — *Nature*, 1955b, 176, N 4477.
- Denning R. M. Lamellar structure in a type I diamond. — *Amer. Mineralogist*, 1961, 46, N 5—6.
- Ess H., Rossel Y. Sur les impulsions d'ionisation et le mécanisme de transport de charges dans le diamant. — *Helv. phys. acta*, 1951, 24, 247.
- Evans T., Phaal C. Imperfections in type I and type II diamonds. — *Proc. Roy. Soc. A*, 1962, 270, 538.
- Freeman G. P., Vander Velden H. A. Differences between counting and non-counting diamonds. — *Physica*, 1952, 18, N 1.
- Frenkel B. S., Halperin A., Alexander E. Ultraviolet absorption and double X-ray reflections in diamond. — *Phys. Rev.*, 1957, 105, N 5, 1486.
- Kaiser W., Bond W. L. Nitrogen, a major impurity in common type I diamond. — *Phys. Rev.*, 1959, 115, N 4.
- Lang A. R. A proposed structure for nitrogen impurity platelets in diamond. — *Proc. Phys. Soc.*, 1964, 84, N 6.
- Lonsdale K., Smith H. Diffuse X-ray diffraction from the two types of diamond. — *Nature*, 1941, 148, 112.
- Mykolajewycz R., Kalnajs J., Smakula A. High-precision density determination of natural diamonds. — *J. Appl. Phys.*, 1964, 35, N 6.
- Raman C. V. Allotropic modifications of diamond. — *Nature*, 1945, 156, N 3449.
- Raman C. V., Nilakantan P. Reflection of X-ray with change of frequency. — *Proc. Ind. Acad. Sci.*, 1940, 11, 379.
- Renninger M. Beitrag zur Kenntnis der Röntgenographischen Unterschiede zwischen den beiden Diamant-Typen. — *Acta crystallogr.*, 1955, 8, N 10.
- Robertson R., Fox J. J., Martin A. E. Two types of diamonds. — *Philos. Trans. Roy. Soc. London. A*, 1934, 232, 463.
- Ružička P. Fyzikální vlastnosti diamantu. — *Českosl. casop. fys. A*, 1963, 13, N 1.
- Seal M. Structure in diamonds as revealed by etching. — *Amer. Mineralogist*, 1965, 50, N 1—2.
- Sutherland G. B., Blackwell D. E., Simeral W. G. The problems of the two types of diamonds. — *Nature*, 1954, 174, N 4437.
- Takagi M., Lang A. R. X-ray Bragg reflexion, «Spike» reflexion and ultra-violet absorption topography of diamonds. — *Proc. Roy. Soc. A*, 1964, 281, N 1386.
- Urlau R. R. Energy levels in the forbidden gap of insulating diamonds. — *Proc. Phys. Soc.*, 1961, 78, 256.

Ю. А. ПЯТЕНКО

**ВТОРОЕ ПРАВИЛО ПОЛИНГА
И МИНЕРАЛЫ ГРУППЫ ПИРОХЛОРА**

В настоящее время минералы группы пирохлора представляют собой объект особого внимания и минералогов-исследователей, и практиков. Однако, несмотря на весьма большое число работ, посвященных собственно пирохлору и другим представителям его группы, все же существуют значительные пробелы в наших знаниях о рассматриваемом большом семействе сложных кубических окислов. Основные трудности исследования этих минералов связаны прежде всего с характерным для них метамиктным состоянием и возникают при выводе кристаллохимических формул, констатации «первичного» и «вторичного» дефицитов катионов (Бородин, Назаренко, 1957), а также при решении вопросов, связанных с ролью воды в структуре. Стандартность угловых соотношений у кубических кристаллов часто создает дополнительные препятствия при решении проблемы, обычной для метамиктных минералов: иногда невозможно определить, восстанавливается ли их первоначальная структура в результате прокаливании метамиктных образцов. Специфика состава и структуры рассматриваемых минералов делает иногда неоднозначной даже диатностику самого структурного типа. В настоящей работе сделана попытка кристаллохимической интерпретации характерных особенностей разбираемой группы сложных окислов.

В литературе известны работы (Aleshin, Roy, 1962), в которых используются геометрические принципы устойчивости структурного типа пирохлора, причем в этом случае основным является отношение величин радиусов катионов групп А и В, входящих в состав пирохлора¹ и раздельно приводимых в обобщенной формуле $A_2B_2O_6X$. Ранее нами отмечалась (Пятенко, 1961а) недостаточность такого чисто геометрического рассмотрения и одновременно было обращено внимание на существенное значение анализа условий локального баланса валентностей в структуре пирохлора, т. е. степени выполнения хорошо известного в кристаллохимии «второго правила» Полинга (Паулинг, 1947). Однако в нашей предыдущей работе «второе правило» было использовано в его классическом смысле, т. е. подразумевалось равномерное распределение валентных усилий катионов в координационных полиэдрах.

Если мы обратимся к большому числу весьма точных структурных расшифровок, выполненных в течение последних десятилетий, то при-

¹ Здесь и в дальнейшем подразумеваются все представители разбираемого структурного типа.

дем к неизбежному выводу о том, что во многих структурах пая валентности, отдаваемые катионами тем анионам, которые образуют первую координационную сферу, не могут быть равными. На это указывает частый, подчас весьма значительный перепад межатомных расстояний в пределах одного и того же координационного многогранника. В структурных работах можно также встретить важное замечание о том, что в реальных кристаллах недостаток валентных усилий, компенсируется в результате обычного применения «второго правила», компенсируется сокращением соответствующих межатомных расстояний и наоборот. Очевидно, что строгое выражение зависимости между величиной валентного усилия и значением межатомного расстояния не может быть простым. Тем не менее в основу наших дальнейших рассуждений был положен следующий исходный момент, который, правда, следует расценивать лишь как самое первое приближение: величина валентных усилий в координационных полиэдрах обратно пропорциональна квадрату расстояний катион—анион при условии практически полного насыщения валентностей катиона в пределах первой координационной сферы.

Структура пирохлора (Brandenberger, 1931) — весьма подходящий объект для ее анализа с указанной точки зрения. В результате ряда рентгенографических исследований структур типа пирохлора было установлено, что они характеризуются наличием весьма правильных октаэдров, в которых располагаются «мелкие» катионы (В-октаэдры). Поэтому мы сделаем небольшую ошибку, если предположим, что единственный параметр структуры, определяющий положение 48 атомов кислорода в ячейке пирохлора, составляет $x = \sqrt[5]{16} = 0,3125$ (пространственная группа $Fd\bar{3}m$, с началом координат совмещены центры В-октаэдров). Принятый параметр x отвечает идеально правильным В-октаэдрам, в которых все шесть расстояний В—О равны $\sqrt[3]{16}a = 0,4875a$, где a — параметр решетки. Что касается восьмивершинников вокруг крупных А-катионов, то в них мы имеем два типа расстояний: шесть расстояний А—О равны $\frac{1}{16}a \sqrt{17} = 0,2577a$ и два расстояния А—Х составляют лишь $\frac{1}{8}a \sqrt{3} = 0,2165a$.

Таким образом, в А-полиэдрах наблюдается значительный перепад в величинах межатомных расстояний, что указывает на неравномерность распределения валентных усилий между А-катионами и окружающими их анионами. Распределение этих усилий в отношении, обратное пропорциональному квадрату расстояний, дает $p_1(6) = 0,1132w_A$ и $p_2(2) = 0,1604w_A$, где p_1 и p_2 — величины усилий А-катионов, приходящихся соответственно на анионы 48- и 8-кратных комплексов (w_A — валентность катионов группы А). В структуре пирохлора каждый из 48 атомов кислорода принадлежит одновременно двум октаэдрам и двум восьмивершинникам, а каждый Х — четырем восьмивершинникам (и не связан с В-октаэдрами). Итак, на каждом атоме Х сходится $4p_2 = 0,6416w_A$ положительных усилий. Обозначив через w_X валентность анионов Х, имеем $w_X = 0,6416w_A$, откуда $w_A = \frac{w_X}{0,6416}$. Запишем далее условие баланса валентностей для каждого из 48 атомов кислорода, не забывая о равенстве всех расстояний В—О: $2 \cdot \frac{w_B}{6} + 2 \cdot 0,1132w_A = 2$. Подставив в последнее уравнение выражение для w_A , получим $w_B = 6 - 1,059w_X$. В результате значения валентностей w_A и w_B выражены через вели-

¹ Х — атомы второго, беспараметрического анионного комплекса $8(b) : \begin{matrix} 3 & 3 & 3 \\ 8 & 8 & 8 \end{matrix}$ структуры пирохлора. Расстояние А—Х в любом случае зависит только от параметра решетки.

чину w_x . При $w_x = 1$ получаем: $w_A = 1,56$, $w_B = 4,94$, величине $w_x = 2$ соответствуют $w_A = 3,12$, $w_B = 3,88$. С учетом этого итога записываем следующие формулы: $A_2^{+1,56}B_2^{+4,94}O_6(OH, F)$ и $A_2^{+3,12}B_2^{+3,88}O_6O$ и предполагаем, что они должны отвечать наиболее типичным и устойчивым представителям разбираемого структурного типа (при соблюдении геометрических критериев устойчивости).

Сопоставим полученные результаты с имеющимся фактическим материалом. Прежде всего обращаемся к тем представителям типа пирохлора, которые не содержат одновалентных анионов, — основным соединениям, образующимся при пиросинтезе: $A_2B_2O_7$. Так как в этом случае значения идеальных валентностей w_A и w_B весьма близки к величинам 3^+ и 4^+ соответственно, рассмотрим те соединения, которые содержат катионы лишь двух химических элементов. Действительно, в литературе (Roth, 1956) мы находим многочисленные примеры бесспорной принадлежности соединений типа $A_2^{3+}B_2^{4+}O_7$ к структурному типу пирохлора, например: $La_2Zr_2O_7$, $Nd_2Zr_2O_7$, $Tr_2Ti_2O_7$ (где TR — элементы от Sm до Lu). Здесь же следует отметить, что, с другой стороны, даже при благоприятном соотношении величин ионных радиусов для соединений $A_2^{2+}B_2^{5+}O_7$ структурный тип пирохлора нехарактерен (Пятенко, 1961а). Для последних этот факт сейчас можно объяснить слишком низким значением w_A : 2 против идеального 3,12.

Для минералов наибольший интерес представляют природные соединения типа пирохлора, которые обычно кристаллизуются в условиях значительных концентраций летучих компонентов F и H_2O . Если одновременно учесть также стремление атомов к кристаллографической упорядоченности, то, по мнению автора, в природе должна существовать тенденция к образованию таких структур, в которых анионные положения X недефектны и нацело заполнены одновалентными анионами F(OH). Вывод о стабилизирующей роли одновалентных ионов в структуре пирохлора был сделан ранее (Пятенко, 1961а). Выше показано, что в этом случае для устойчивой структуры должно выполняться требование $w_B = 4,94 \approx 5$. Значение w_A (1,56) далеко от целочисленного и не может быть округлено. Поэтому мы приходим к заключению о том, что в недефектной структуре OH(F)-пирохлора группа А обязательно должна быть представлена катионами по крайней мере двух химических элементов, один из которых — с единичной валентностью.

Этот вывод также соответствует тому факту, что состав устойчивых (неметамиктных) представителей группы пирохлора обычно близок к идеальному $NaCaNb_2O_6F$. В этом случае атомы Na и Ca, размещаясь статистически по А-положениям структуры, эквивалентны гипотетическому катиону с $w_A = 1,5$. С другой стороны, и это важно, в природе не встречены минералы, отвечающие, например, составу Ca_2NbTiO_6F , несмотря на явную тенденцию атомов Nb(Ta) и Ti к изоморфизму. Здесь мы не можем сослаться на недостаток «строительного материала»: кристаллизации минералов группы пирохлора в природных условиях сопутствуют, как правило, значительные концентрации Ca и Ti. Исходя из идеального значения $w_A = 1,56$ (и $w_B = 4,94$) для рассматриваемых пирохлоров, мы имеем возможность записать вариант формулы того представителя группы, который идеально отвечает условиям локального баланса валентностей:



Очевидно, что в последней формуле Nb может быть целиком заменен на изовалентный ему Ta. Минералогу нетрудно увидеть, что состав, выраженный последней формулой, очень близок к составу «классического» неметамиктного пирохлора-микролита.

Из изложенного следует, что для представителей рассматриваемой группы значение $w_A \approx 1,5$ должно быть близким к минимальному. Хорошо известно, что в результате химического анализа метамиктных пироксенов часто фиксируется значительная дефектность в группе А, приводящая к формулам типа $A_{2-x}B_2O_6X$. Для этих минералов по формуле $\bar{w}_A = \frac{1}{2} \sum q_A w_A$ (q_A и w_A — количества и соответственно валентности катионов, включаемых в группу А итоговой формулы с $B=2$) можно определить «среднюю» валентность \bar{w}_A . Если $\bar{w}_A < 1,5$, то вслед за предположением о существовании дометамиктной структуры типа пироксена должен следовать обоснованный вывод о «вторичном» дефиците, т. е. о выносе части катионов группы А в период метамиктного существования минерала. В этом случае при прокаливании образца мала вероятность получения однофазного продукта типа пироксена. Если же при дефектности в группе А $\bar{w}_A \geq 1,5$, то первоначальный структурный тип пироксена вероятен. Возможность образования типа пироксена даже при значительной А-дефектности (но с $\bar{w}_A \geq 1,5!$) подтверждается и существованием метамиктных минералов такого типа, и синтетическими продуктами: $Sb^{3+}Sb^{5+}O_6OH$, $BiTa_2O_6F$ (Dihlstrom, Westgren, 1937), $Pb_{1,5}Nb_2O_6O_{0,5}$ (Roth, 1959). К этим структурно охарактеризованным соединениям можно прибавить еще и предполагаемое: $Ca_{1,5}Nb_2O_6OH$. Очевидно, что тенденция к образованию дефектных пироксенов возникает при недостатке атомов Na и избытке более высоковалентных TR, U, Ca. По-видимому, образование дефектности в группе А связано также с меньшими энергетическими потерями, чем в случае неизбежных компенсационных замещений в других частях структуры: $Nb(Ta) \rightarrow Ti$ и $OH(F) \rightarrow O$.

Подобные замещения приводят к гетеровалентному изоморфизму атомов в трех (из четырех) кристаллографических комплексах структуры. В связи с изложенным нельзя не отметить, что формальное введение понов оксония H_3O^+ взамен недостающих до стехиометрии катионов (Сергеев, 1961) следует считать необоснованным. Справедливость последнего замечания усиливается еще и тем, что при вхождении понов H_3O^+ в структуру расстояния $H_3O^+—OH(F)$ оказались бы недопустимо короткими: при параметре решетки $a = 10,50 \text{ \AA}$ они составили бы всего $2,27 \text{ \AA}$. Это намного меньше наблюдаемых в кристаллах расстояний даже при наличии водородных связей¹. Отметим, наконец, что если тем или иным методом ионы оксония обнаружены в метамиктном образце, то нет никаких оснований считать их обязательным атрибутом первоначальной структуры. Хорошо известно, что вторичные изменения состава метамиктных минералов могут быть весьма существенными.

Очевидно, что найденные количественные соотношения могут относиться лишь к тем структурам, для которых тип пироксена установлен вполне надежно, и совершенно неприменимы к другим производным от «исходной» структуры $CaF_2—CeO_2$. Эти производные могут быть и упорядоченными, и неупорядоченными (Пятенко, 1961б), причем структура пироксена является лишь одним из их многочисленных представителей. Неупорядоченные структуры, часто ошибочно относимые к типу пироксена, нередко образуются при прокаливании и кубических, и некубических метамиктных минералов.

Основные критерии для отнесения кристаллов к структурному типу пироксена — установление для них группы $Fd\bar{3}m$ и параметра решетки a , колеблющегося в пределах $10,0—10,6 \text{ \AA}$. В дополнение к табулирован-

¹ Такие расстояния в минералах редки, например в карбонатах, в CO_3 -треугольниках — жестких группировках с очень сильными ковалентными связями, что для структуры пироксена практически исключено.

ным в справочниках типам запрещенных рефлексов, заметим, что специфика расположения атомов в структуре пирохлора делает невозможными также те отражения hkl , у которых два индекса кратны 4, а третий — только 2 (например, 442). Известно, что упорядоченное распределение катионов А и В в структуре пирохлора приводит к удвоению ребра его ячейки по сравнению с «исходной» ячейкой CeO_2 . Единственным дифракционным критерием этого удвоения и одновременно — самого структурного типа является присутствие на рентгенограммах, иногда очень слабых, сверхструктурных отражений с нечетными индексами. Интенсивность этих отражений зависит в первую очередь от разности величин рассеивающей способности катионов групп А и В структуры. Если эта разность мала, то отражения с нечетными hkl могут оказаться незарегистрированными, и мы сталкиваемся с дилеммой: имеем ли мы дело со структурой пирохлора или с другой (неупорядоченной) производной от структуры флюорита. Составим отношение

$$Q = \frac{\left| \sum z_A q_A - \sum z_B q_B \right|}{\sum z_A q_A + \sum z_B q_B},$$

где q — по-прежнему количества отдельных катионов в стандартной формуле минерала, а z — порядковые номера соответствующих элементов в периодической системе. Опыт показал, что в случае структур типа пирохлора при фотографическом способе регистрации интенсивностей и обычных экспозициях линии с нечетными hkl уверенно фиксируются на рентгенограмме порошка при величине $Q > 0,20$. Поэтому если при $Q > 0,20$ сверхструктурные отражения не наблюдаются, то это можно считать вполне надежным отрицанием структуры пирохлора и указанием на другую, неупорядоченную производную. Если же $Q < 0,20$, то следует предпринять попытку вскрыть неопределенность каким-либо другим способом. Так, например, основываясь на том, что в разбираемой структуре группа В представляет собой весьма устойчивую часть кристаллической постройки, можно воспользоваться методом Хейя (Hey, 1939) и определить общее число катионов этой группы, содержащееся в элементарной ячейке. Если сумма близка к 16, то это будет весомым подтверждением структуры пирохлора, так как данное число — идеальное число В-катионов, содержащихся в ячейке рассматриваемого структурного типа. В случае неупорядоченных структур общее количество «мелких» катионов в ячейке неопределенно и может варьировать в широких пределах.

ЛИТЕРАТУРА

- Бородин Л. С., Назаренко И. И. Химический состав пирохлора и изоморфные замещения в молекуле $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_7$. — Геохимия, 1957, № 4.
- Паулинг Л. Природа химической связи. М.—Л., 1947.
- Пятенко Ю. А. О нормальных и дефектных структурах типа пирохлора. — Ж. структ. химии, 1961а, 2, № 5.
- Пятенко Ю. А. О структурах, производных от кубического типа $\text{CaF}_2\text{—CeO}_2$. — Ж. структ. химии, 1961б, 2, № 6.
- Сергеев А. С. Оксониевый пирохлор из фенитов Кольского полуострова. — Записки Всес. мин. об-ва, 1961, ч. 90, вып. 4.
- Aleshin E., Roy R. Crystal chemistry of pyrochlore. — J. Amer. Ceram. Soc., 1962, 45, N 1.
- Brandenberger E. Die Kristallstruktur von Koppit. — Z. Kristallogr., 1931, 76.
- Dihlstrom K., Westgren A. Über den Bau des sogenannten Antimontetroxydes und der damit isomorphen Verbindung $\text{BiTa}_2\text{O}_6\text{F}$. — Z. anorg. und allgem. Chem., 1937, 235, N 1/2, 153—160.
- Hey M. H. On the presentation of chemical analyses of minerals. — Mineral. Mag., 1939, 25, N 166.
- Roth R. S. Pyrochlore-type compounds containing double oxides of trivalent and tetravalent ions. — J. Res. Nat. Bur. Standards, 1956, 56, N 1.
- Roth R. S. Phase equilibrium relations in the binary system lead oxide-niobium pentoxide. — J. Res. Nat. Bur. Standards, 1959, 62, N 1, 27—38.

З. В. ПУДОВКИНА, Ю. А. ПЯТЕНКО

О ЦИРКОНОЛИТЕ
И ЕГО КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИКАХ

В последние годы в отечественной литературе неоднократно приводились результаты исследований весьма интересного минерала из комплексных массивов ультраосновных и щелочных пород, а также карбонатитовых месторождений СССР — цирконолита (Бородин и др., 1956, 1960; Пудовкина, Пятенко, 1964). Однако этот минерал фигурирует в нашей литературе (как показано в дальнейшем — неоправданно) и под другим названием — циркелит (Булах и др., 1960; Семенов, 1963; Булах, 1963). Анализ литературы приводит к выводу об отсутствии единого мнения исследователей по поводу интерпретации результатов рентгенографического и кристаллографического изучения этого минерала. С другой стороны, бесспорно одно: все авторы прямо или косвенно согласны с тем, что отечественные цирконолиты и циркелиты представляют собой один минеральный вид и поэтому должны иметь одно название по минералогической номенклатуре. Тем не менее вопрос о том, какое из названий следует считать более целесообразным и правильным, до сих пор не решен.

Авторы полагают, что результаты экспериментальных исследований минерала, приводимые в настоящей работе¹, а также критический анализ относящегося к теме литературного материала устранят значительную часть неясностей и неопределенностей, связанных с рассматриваемым минералом.

Цирконолит — метамиктный сложный окисел, характеризующийся химической brutto-формулой A_4O_7 , где А — Са, Zr, Ti, Nb, Fe, TR и другие катионы. Некоторые образцы минерала, в частности образец из Африканды, которому Л. С. Бородин впервые дал название цирконолит (Бородин и др., 1956), имеют относительно простой состав и хорошо аппроксимируются стехиометрической формулой $CaZrTi_2O_7$. В естественном состоянии цирконолит полностью или почти полностью рентгеноаморфен. Порошковые дифракционные картины, наблюдаемые иногда от непрокаленных образцов (например, цирконолита из Алданской провинции), обычно представлены несколькими слабыми линиями, которые сопровождаются значительным фоном рентгенограммы. Нетрудно устано-

¹ Здесь приведены лишь основные результаты экспериментальных исследований. Детали и методические подробности можно найти в цитируемых специальных статьях.

вить, что эти линии представляют собой наиболее интенсивные отражения (111, 220, 311) кубической структуры, производной от типа CaF_2 — CeO_2 и характеризующейся параметром $a \approx 5,1 \text{ \AA}$.

Весьма примечательно, что хотя отмеченные линии очень слабы, они, как правило, не обнаруживают сколь-либо существенной диффузности. Поэтому можно предполагать, что указанные отражения обусловлены не высокодисперсными кристаллическими частицами, а небольшим числом достаточно крупных участков, имеющих кристаллическое строение. На рентгенограммах от образцов цирконолита, выдержанных при температурах 400, 600 и 800°, можно наблюдать постепенное увеличение числа линий, разрешенных кубической F -решеткой, причем при 800° мы обычно имеем уже законченный набор интерференций. Отметим, что для полностью метамиктных выделений первые отражения рентгенограмм могут появляться при температурах выше 400°, однако для всех известных авторам образцов при температурах порядка 800° цирконолит дает весьма четкую дифракционную картину. Величина параметра решетки, возникающей при прокаливании кубической фазы, при переходе от образца к образцу колеблется в узких пределах: 5,03—5,07 Å .

Принимая во внимание весьма сложный состав цирконолита, нетрудно прийти к выводу о невозможности упорядоченного распределения атомов в рамках ячейки с ребром $a \approx 5,1 \text{ \AA}$. Последующий анализ показал, что возникающую при умеренных температурах прокаливании кубическую фазу следует рассматривать как метастабильную неупорядоченную постройку, как паллиатив, при котором катионы распределены хотя и неупорядоченно, но по энергетически (и геометрически) выгодным позициям — в узлах кубической гранецентрированной решетки. В одной из работ специально рассмотрен механизм образования структур, производных от кубического типа флюорита — церианита, а также некоторые условия формирования таких структур (Пятенко, 1963). При соответствующем анализе было установлено, что вещественный состав цирконолита, выражаемый обобщенной формулой $AZrB_2O_7$ и представленный крупными, средними и небольшими по «размеру» катионами, оказывается весьма подходящим материалом для образования указанных производных структур.

Разбираемые кубические фазы и особенно их рентгеновские дифракционные картины лишены индивидуальности и не могут служить основой для диагностики цирконолита: подобные фазы формируются при прокаливании многих метамиктных минералов (например, эшинита, кобеита и других сложных окислов). Можно, наконец, предположить, что рассматриваемые кубические фазы в ряде случаев представляют собой промежуточное звено и при метамиктном распаде минералов.

Если образцы цирконолита прокалить при 1100—1200°, то наблюдается новая, значительно более сложная дифракционная картина. Ранее отмечалось (Бородин и др., 1960), что высокотемпературная дифракционная картина цирконолита вполне индивидуальна и по ней можно безошибочно диагностировать этот минерал. Хотя такая картина весьма стабильна для различных образцов, в литературе до последнего времени мы сталкиваемся если не с утверждением, то во всяком случае с настойчивым предположением о неоднородности продукта высокотемпературного прокаливании цирконолита (Булах, 1963). Однако недавно (Пудовкина, Пятенко, 1964) доказана ошибочность этого предположения. Нами было установлено, что при нагревании цирконолита, начиная примерно с 1000°, происходит постепенное фазовое превращение, заканчивающееся к 1100—1200° и приводящее к образованию одной, новой, упорядоченной фазы низкой симметрии. Исследованию этой фазы предшествовало рентгенографическое изучение синтетического аналога цирконолита — кристаллов $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ (Пятенко, Пудовкина, 1964).

Знание кристаллографических характеристик искусственного соединения $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ оказало весьма существенную помощь при установлении специфических особенностей нашей высокотемпературной модификации. Доказано (Пудовкина, Пятенко, 1964), что структура этой фазы, как и структура рассмотренной неупорядоченной метастабильной модификации, представляет собой производную от типа $\text{CaF}_2-\text{CeO}_2$. Однако если неупорядоченная фаза сохраняет кубическую симметрию структуры-прототипа, то новая упорядоченная фаза имеет решетку с гексагональной метрикой при истинной, еще более низкой, моноклинной симметрии структуры в целом.

Схема перехода от исходной идеальной кубической ячейки типа CaF_2 к истинной моноклинной представлена на рис. 1. Здесь приведен фрагмент катионного мотива, охватывающий девять кубических ячеек, ориентированных так, что с нормалью к плоскости чертежа совпадают оси второго порядка исходной структуры. Кружки символизируют узлы F -решетки (=катионы структуры), располагающиеся на различных уровнях ($0, \frac{1}{2}$ и $\frac{1}{4}, \frac{3}{4}$). Если a_1, a_2, a_3 — ребра-вектора исходной кубической ячейки и a, b, c — ребра моноклинной (рис. 1), то переход от кубической к моноклинной ячейке осуществляется по следующей векторной схеме:

$$\left. \begin{aligned} a &= -a_1 - a_2 + 2a_3, \\ b &= a_1 - a_2, \\ c &= \frac{3}{2} a_1 + \frac{3}{2} a_2 + a_3. \end{aligned} \right\} (1)$$

Соответствующая матрица перехода имеет вид: $\left| \begin{matrix} 112 & 110 \\ \frac{3}{2} & \frac{3}{2} & 1 \end{matrix} \right|$.

Для того чтобы получить представление о метрике решетки реальной моноклинной структуры, следует мысленно деформировать (сжать) приведенное на рис. 1 идеальное изображение вдоль одной из осей третьего порядка кубической ячейки, лежащей в плоскости чертежа и показанной на рисунке пунктирной линией. Очевидно, что в таком случае исходные кубические ячейки превращаются в ромбоэдры, а результирующая решетка в целом приобретает гексагональную метрику. Было установлено, что деформация исходной кубической ячейки невелика: в итоге образуется ромбоэдр с углом $\alpha = 92^\circ$. Поэтому псевдогексагональная структура «высокотемпературной» фазы цирконолита (имеющая практически строго гексагональную метрику решетки) оказывается одновременно псевдокубической.

Можно показать, что моноклинная решетка, построенная на векторах a, b, c [система (1)], приобретает гексагональную метрику в тех случаях, когда соблюдаются два условия: $a = b\sqrt{3}$, $-\cos\beta = a/bc$. Для разбираемой высокотемпературной фазы приведенные условия выполняются весьма строго, в чем можно убедиться, если исходить из параметров решетки этой фазы, определенных из рентгенограммы порошка (табл. 1): $a = 12,58 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $b = 7,27 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c = 11,44 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $\beta = 100^\circ 34' \pm 5'$. (Условия съемки рентгенограммы: камера РКУ-114, фильтрованное Cu -излучение, поправки по NaCl .) Параметры псевдо-ячеек: ромбоэдрической $a_0 = 5,05 \text{ \AA}$, $\alpha = 92^\circ 00'$ и соответствующей ей гексагональной (дважды центрированной) $a_{\text{H}} = 7,27$, $c_{\text{H}} = 8,44 \text{ \AA}$, $c_{\text{H}}/a_{\text{H}} = 1,161$. Рентгенограмма порошка высокотемпературной фазы весьма характерна (табл. 1): наиболее интенсивными оказываются отражения, которым могут быть приписаны гексагональные (ромбоэдрические) индексы, соответствующие приведенным выше псевдо-ячейкам. Вспоминая о кубическом прототипе, констатируем, что это именно те

отражения (линии), которые разрешены исходной кубической F -решеткой («основные» отражения). Остальные весьма слабые линии, не индифферентные в гексагональных осях, представляют собой типичные сверхструктурные отражения, указывающие на истинную моноклинную симметрию структуры¹. Отметим, что в первой графе табл. 1 почти каждому отражению соответствует несколько моноклинных индексов. В большинстве случаев наложение рефлексов вызывается отмеченной «гексагонализацией» решетки, а не так называемой неоднозначностью индексирования, свойственной рентгенограммам порошка. Можно показать, что в нашем случае на рентгенограмме попарно сливаются те отражения, моноклинные индексы которых $h_1k_1l_1$ и $h_2k_2l_2$ удовлетворяют соотношению:

$$(h_1^2 - h_2^2) + 2(k_1^2 - k_2^2) + 12(l_1^2 - l_2^2) + 4(h_1l_1 - h_2l_2) = 0.$$

Итак, мы располагаем необходимыми сведениями об основных морфологических характеристиках предполагаемых макрокристаллов, отвечающих рассмотренной высокотемпературной фазе. Очевидно, что эти кристаллы при их даже достаточно точных гониометрических измерениях должны восприниматься как гексагональные, хотя они одновременно и псевдокубические. В табл. 2 проведена оценка степени «псевдокубичности» предполагаемых кристаллов. В первых трех колонках этой таблицы сопоставлены теоретические значения сферической координаты ρ для нескольких граней гипотетического истинно кубического кристалла и предполагаемого кристалла нашей 1100°-фазы. Оба кристалла рассматриваются в гексагональной установке, причем нетрудно показать, что кубическому случаю соответствует величина $c/a = \sqrt{3}/\sqrt{2} = 1,225$.

Из сравнения данных табл. 2 следует, что отклонения теоретических значений угловых величин предполагаемых кристаллов исследуемой высокотемпературной фазы от кубических стандартных значений невелики (1—1,5°). Тем не менее эти отклонения можно уверенно фиксировать при гониометрических измерениях (конечно, при условии достаточно хорошего качества оптических рефлексов).

Морфологические особенности кристаллов метамиктных минералов представляют собой единственное надежное основание для суждений о первоначальной, «дометамиктной» структуре этих минералов. Исключение составляют кубические кристаллы: стандартность угловых величин этих кристаллов не позволяет делать сколь-либо однозначные выводы. К счастью, интересующие нас образцы должны быть лишь псевдокубическими, с величиной c/a , заметно отличающейся от соответствующей величины для истинно кубических кристаллов.

В работе, посвященной первой находке и первому описанию цирконолита (Бородин и др., 1956), отмечается близость химического состава этого минерала и состава так называемой разновидности циркелита

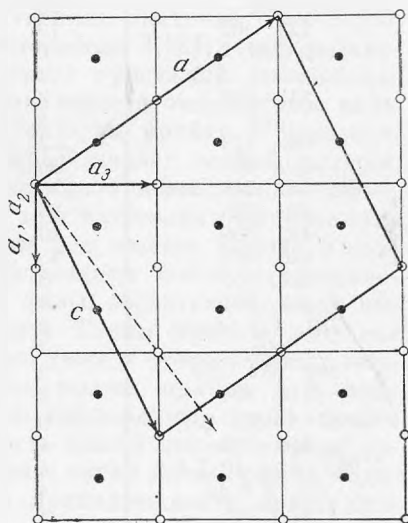


Рис. 1. Схема перехода от кубической ячейки к идеализированной моноклинной ячейке

¹ Моноклинная симметрия высокотемпературной фазы определялась также из анализа соответствующей лауэграммы (Пудовкина, Пятенко, 1964).

**Анализ рентгенограммы порошка высокотемпературной фазы
алданского цирконолита**

<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	Гексагональные индексы	Ромбоэдрические (кубические) индексы
113	4	3,37	—	—
311, 312	3	3,28	—	—
221, 402	100	2,96	2021	111, 111
004	25	2,83	0003	111
223, 402	19	2,53	2022	200, 002
404, 223, 512	6	2,306	—	—
115, 314, 315	3	2,060	—	—
331, 332	3	2,024	—	—
404	3	1,921	—	—
006, 423	2	1,876	—	—
040, 621	30	1,817	2240	220, 202
134, 515, 315, 316	3	1,785	—	—
406, 225	25	1,752	2024	220, 022
442, 800	10	1,548	4041	311, 113
623, 625	15	1,526	2243	113, 311
227, 406	8	1,489	2025	311, 113
442, 804	6	1,473	4042	222, 222
730, 427, 444	2	1,426	—	—
008	2	1,405	0006	222
640, 642, 153	2	1,359	—	—
446, 804	6	1,261	4044	400, 004
840, 10.23, 261	9	1,177	4261	133, 133, 331
446, 808	4	1,152	4045	133, 331
263, 844, 10.2.1	4	1,143	4262	420, 402, 204
229, 4.0.10	4	1,125	2027	133, 331
629, 048	4	1,112	2246	420, 402
661, 12.0.2	4	1,050	6060	422, 224
265, 10.2.7, 844	4	1,035	4264	422, 422, 224

с Цейлона (Blake, Smith, 1913), причем одновременно делается вывод об их несомненной принадлежности к одному минеральному виду. Сейчас следует дополнительно отметить, что состав цейлонского минерала хорошо укладывается в характерную для цирконолита обобщенную формулу A_4O_7 . Кроме того, соотношение количеств крупных, средних и небольших катионов оказалось весьма близким у обоих рассматриваемых минералов. Поэтому с точки зрения состава действительно не существует никаких противопоказаний для возможности единого структурного типа

Таблица 2

**Значения «вертикальной» сферической координаты для некоторых
граней кристаллов**

Индексы граней	Величины $\rho_{теор}$		«Цирконит» Блейка и Смита ($c/a = 1,165$, $\rho_{эксп}$)	Индексы в ромбо- эдрическом аспекте
	кубический кристалл, $c/a = 1,225$	предполагаемый кристалл 110°-фазы цирконолита, $c/a = 1,161$		
0001	0°00'	0°00'	0°00'	111
1012	35 16	33 50	34 10	110
2023	43 19	41 47	42 25	—
1011	54 44	53 17	53 22	100
2021	70 32	69 33	69 16	111

в случае наших отечественных цирконолитов и минерала Блейка и Смита.

Отсутствие рентгеновских данных для цейлонского минерала в известной мере компенсируется результатами гониометрического измерения кристаллов. Блейк и Смит измерили несколько наиболее совершенных кристаллов призматического габитуса и установили их гексагональную симметрию. В четвертой колонке табл. 2 даны усредненные величины $\rho_{\text{эксп}}$, взятые из работы Блейка и Смита. При сравнении этих величин с теоретическими значениями ρ для нашего предполагаемого кристалла обнаруживается хорошее соответствие. Отметим, что, исходя из величины $\rho(10\bar{1}1) = 53^\circ 22'$, Блейк и Смит вычислили значение $c/a = 1,165$, очень близкое нашему «рентгеновскому» отношению 1,161. Следует заметить, что Блейк и Смит допускают для своих кристаллов даже более низкую, чем гексагональная, симметрию. Хотя недостаточно высокое качество кристаллов не позволило английским авторам прийти к однозначным результатам, это их предположение представляет особый интерес, так как соответствует нашему выводу об истинной моноклинной симметрии кристаллической фазы, образующейся при нагревании цирконолита.

Все это явилось достаточным основанием для нашего вывода о том, что кристаллы цейлонского минерала представляют собой макровоплощение атомной структуры кристаллической фазы, образующейся при высокотемпературном прокаливании цирконолита. Таким образом, допустив факт единого «дометамиктного» структурного типа у отечественных циркелит-цирконолитов и цейлонского минерала, можно прийти к выводу о восстановлении первоначальной структуры цирконолита, прокаленного при 1100—1200°. Однако если принадлежность нашей высокотемпературной фазы и кристаллов цейлонского минерала к одной полиморфной модификации можно считать доказанной, то в принадлежности кристаллов цирконолита к той же модификации необходимо еще убедиться. С этой целью подробно рассмотрим морфологические особенности разбираемых кристаллов. Отметим, что из-за весьма низкого качества отечественных кристаллов в нашей литературе не приводятся результаты сколько-нибудь полных и надежных гониометрических измерений. Поэтому в качестве хотя бы частичной компенсации этого существенного недостатка рассмотрим такие характеристики, как габитус кристаллов, особенности их двойникования, штриховка граней и т. д.

Обычная форма кристаллов минерала Блейка и Смита — призматическая с удлинением вдоль $[0001]$. Однако в работе этих авторов есть указание о том, что наряду с призматическими наблюдаются также уплощенные по (0001) кристаллы. Последние не могли быть измерены, так как сколько-нибудь удовлетворительные рефлексы были получены лишь от базальной грани (0001) . Для всех кристаллов обоих габитусов весьма характерна штриховка на гранях (2021) , параллельная ребру этой грани с (0001) . Наконец, важно указание на часто встречающиеся двойники с двойниковой плоскостью $(10\bar{1}1)$. В табл. 2, кроме гексагональных индексов только что названных граней цейлонских кристаллов, приведены также индексы этих граней в ромбоэдрическом аспекте. В связи с этим необходимо помнить, что если грани эктаэдра (111) и $(\bar{1}\bar{1}1)$ в случае строго кубической симметрии кристаллографически идентичны, то при гексагональном (ромбоэдрическом) искажении кубической решетки эти грани становятся независимыми во всех отношениях [из табл. 2 следует, что указанные грани имеют гексагональные индексы (0001) и (2021)].

Обращаясь к рассмотрению отечественных кристаллов цирконолита и «циркелита» (Бородин и др., 1960; Булах и др., 1960; Булах, 1963), прежде всего отметим характерную для них форму треугольных и шестиугольных пластинок (рис. 2). Не менее характерна для этих кристаллов

исптрихованность «косых» граней (s), параллельная ребрам этих граней с базисной гранью (c), дающей обычно хорошие оптические рефлексы. В литературе (Булах и др., 1960) отмечаются также весьма типичные сростки двух или более пластинчатых кристаллов, причем при таких сростаниях грань s одного кристалла оказывается параллельной базисной грани c другого.

Несмотря на малую пригодность отечественных циркелит-цирконолитов для гониометрических измерений, А. Г. Булаху (1963) удалось обнаружить кристаллы, на которых можно было провести некоторые частные измерения. Так, для грани s он приводит среднюю величину $\rho(s) = 70^\circ 03'$ при установке $\rho(c) = 0^\circ 00'$. Эта величина представляет собой результат усреднения указанной сферической координаты по нескольким кристаллам.

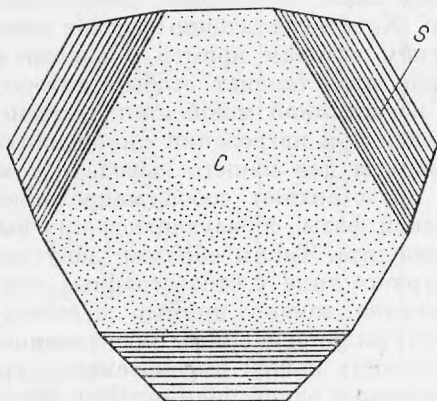


Рис. 2. Схема уплощенного кристалла цирконолита

Однако следует отметить, что измеренные кристаллы были невысокого качества, так как отдельные значения $\rho(s)$ заключены в широких пределах: $67^\circ 15' - 71^\circ 25'$. А. Г. Булах рассматривает пластинчатые кристаллы как уплощенные октаэдры и делает попытку доказать кубическую симметрию измеренных им образцов.

Поэтому, получив величину $\rho(s) = 70^\circ 03'$, близкую к стандартному значению ρ для грани октаэдра ($70^\circ 32'$), А. Г. Булах приходит к выводу о кубической симметрии отечественных циркелит-цирконолитов. Если допустить правильность этого вывода, то за этим сразу следует заключение о том, что отечественные образцы, с одной стороны, и рассмотренный нами минерал Блейка и

Смита — с другой, представляют собой по крайней мере две полиморфные модификации. В таком случае первоначальное предположение Л. С. Бородин (Бородин и др., 1956) о полном родстве цирконолита с цейлонским минералом было бы отвергнуто.

Из нашего анализа, однако, следует, что грань s (рис. 2) может в равной мере представлять собой одноименную грань s (2021) кристаллов Блейка и Смита (см. табл. 2). Как было показано, грань s индексами (2021) — производный эквивалент по отношению к грани октаэдра неискаженной кубической решетки. Величина $\overline{\rho}(s) = 70^\circ 03'$, полученная А. Г. Булахом, заключена между значением $70^\circ 32'$, соответствующим идеальному октаэдру, и теоретической величиной $\rho(2021) = 69^\circ 33'$, вычисленной из полученного нами рентгеновского отношения $c/a = 1,161$. Отсюда следует, что для кристаллов того качества, которые находились в распоряжении А. Г. Булаха, невозможно сделать надежный объективный выбор между истинно кубическим и псевдокубическим кристаллом с гексагональной метрикой, для которой величина $c/a = 1,161$. Наш анализ показал, что между кристаллами цирконолита (циркелита) и цейлонскими образцами могут быть проведены серьезные аналогии. Прежде всего для цирконолита и для минерала Блейка и Смита известны кристаллы уплощенной формы¹. Кроме того, все рассматриваемые кристаллы, в том числе призматического габитуса, имеют

¹ Часто весьма резкая уплощенность кристаллов, даже сама по себе, уже является сильным аргументом в пользу их некубичности.

аналогичные грани, исштрихованные одинаковым образом. С другой стороны, остальные пары аналогичных граней $c(0001)$ весьма гладкие и дают наилучшие оптические рефлексии. Наконец, имеется еще один весьма существенный аргумент, свидетельствующий о некубической симметрии отечественных образцов. В случае кубической симметрии цирконолита грани c и s кристаллов как грани, образующие одну простую форму — октаэдр, должны быть эквивалентными в отношении их свойств. Очевидно, что одно из этих свойств — характер поверхности этих граней. В действительности же наблюдается максимальный контраст: грани c систематически оказываются самыми ровными и блестящими, а грани s наиболее исштрихованы совершенно определенным образом.

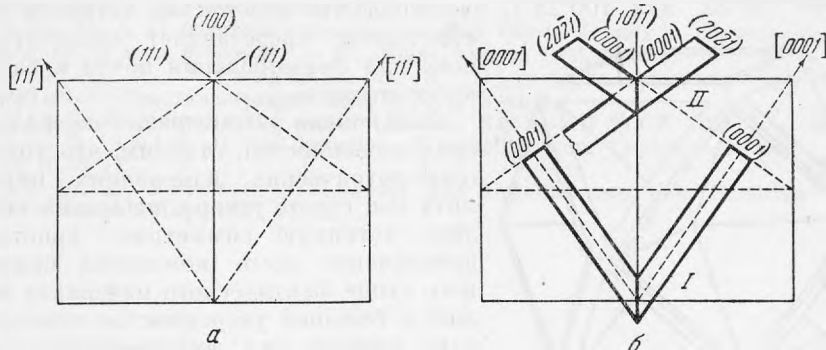


Рис. 3. К интерпретации закономерных срастаний

Рассмотрим теперь характерные срастания. На схеме (рис. 3, а) приведены две кубические ячейки¹, смежные по грани куба (100) и поставленные на ось второго порядка; здесь же показаны индексы необходимых плоскостей и направлений. Напомним, что оси третьего порядка ромбоэдров (кубов) — направления $[111]$ — совпадают с плоскостью чертежа. На рис. 3, б кубическая установка заменена на гексагональную и все кубические индексы преобразованы в соответствующие гексагональные (см. табл. 1). На этом рисунке схема I — закономерный сросток (двойник), образованный двумя призматическими кристаллами Блейка и Смита и нанесенный на остов рис 3, а. Из рис. 3, б следует, что отмечаемая английскими авторами плоскость двойникового (1011) является одновременно плоскостью (100) исходного ромбоэдра (деформированного куба). Это хорошо объясняет тот факт (который, кстати, констатируют Блейк и Смит), что угол между осями шестого порядка сросшихся индивидов весьма близок к стандартной для кубических кристаллов величине $70^{\circ}32'$.

Схема II (рис. 3, б) представляет характерное срастание пластинчатых кристаллов цирконолита. Очевидно, что это образование можно рассматривать также как сросток кристаллов цейлонского минерала, но не удлиненных вдоль $[0001]$, а наоборот, уплощенных по (0001) .

Обращаем внимание на некоторые дополнительные детали. В неоднократно цитированной работе (Булах и др., 1960) угол между гранями (0001) срастающихся пластинок в явном виде не приводится. Однако, как уже упоминалось, авторы отмечают параллельность «косой» грани одного индивидуума базисной грани другого, причем в гексагональной установке величина ρ для этой «косой» грани равна, по А. Г. Булаху

¹ Более строго следовало бы говорить о ромбоэдрах с углом $\alpha = 92^{\circ}$, однако ввиду малых отклонений угла α от 90° для иллюстрации взяты идеально кубические ячейки.

(1963), $70^{\circ}03'$. Из рис. 3 следует, что эта «косая» грань, являющаяся гранью (2021), действительно должна иметь величину ρ , весьма близкую к 70° . Отметим, наконец, что сростки пластинчатых кристаллов могут рассматриваться либо как двойники по (10 $\bar{1}$ 1), либо как закономерное нарастание одного кристалла на другой, при котором с гранью (0001) одного индивида срастается грань (2021) другого: обе эти грани генетически связаны с октаэдрическими плоскостями {111} исходной кубической решетки.

Аналогично объясняется также характерное для цирконолита срастание четырех пластинчатых кристаллов (рис. 4). Так как каждая пара пластинок срастается под углом, близким к идеальному «тетраэдрическому» ($70^{\circ}32'$ или $100^{\circ}28'$), очевидно, что сросток из четверки таких кристаллов представляет скелетную основу для формирования почти идеальных кубооктаэдров.

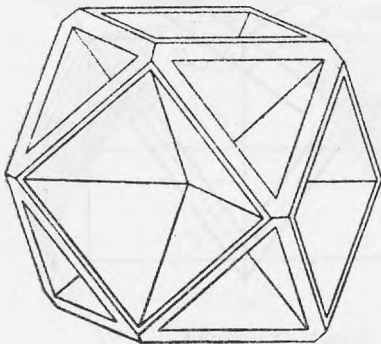


Рис. 4. Перспективный чертеж сложного сростка кристаллов цирконолита (по А. Г. Булаху и др., 1960)

Заканчивая рассмотрение морфологических особенностей, отметим, что хотя при гониометрических измерениях цирконолита мы, строго говоря, не можем определить истинную симметрию кристаллов, привлечение всего комплекса приведенного выше фактического материала позволяет с большой уверенностью констатировать единый тип дометамактовой структуры у отечественных цирконолитов (циркелитов) и минерала Блейка и Смита. Из этого следует, что для рассмотренных образцов выполняется требование единства состава и строения, необходимое и достаточное для отнесения их к одному минеральному виду.

Если подходить к вопросу о названии исследуемого минерала в свете результатов, изложенных в настоящей работе, нельзя не вспомнить, что цейлонский минерал Блейка и Смита фигурирует в одном из самых авторитетных справочников Дэна с соавторами как «минерал без названия». Авторы этого справочника справедливо решили, что Блейк и Смит не имели в свое время достаточных оснований называть свой минерал циркелитом по аналогии со слабо изученным минералом Гуссака и Прайора (Hussak, Prior, 1895). Поэтому, очевидно, что в 1956 г. Л. С. Бородин имел все основания присвоить «минералу без названия» самостоятельное наименование — цирконолит.

Выводы

1. При относительно низких температурах прокаливания (до 800°) отечественных цирконолитов и циркелитов образуется кубическая неупорядоченная метастабильная фаза, не отвечающая первоначальной структуре минералов.

2. При высоких температурах ($1100-1200^{\circ}$) восстанавливается первоначальная дометамактовая структура изученного минерала — производное от типа $\text{CaF}_2-\text{CeO}_2$. Истинная симметрия структуры — моноклиная, но с четко выраженной псевдогексагональностью.

3. Описанные в нашей литературе «цирконолиты» и «циркелиты», а также «разновидность циркелита с Цейлона» представляют собой один минеральный вид.

4. Предпочтительное название этого вида — цирконолит.

ЛИТЕРАТУРА

- Бородин Л. С., Назаренко И. И., Рихтер Т. Л. О новом минерале цирконолите — сложном окисле AB_3O_7 . — Докл. АН СССР, 1956, 110, № 5.
- Бородин Л. С., Быкова А. В., Капитонова Т. А., Пятенко Ю. А. Новые данные о цирконолите и его ниобиевой разновидности. — Докл. АН СССР, 1960, 134, № 5.
- Булах А. Г., Ильинский Г. А., Кухаренко А. А. Циркелит из месторождений Кольского полуострова. — Записки Всес. мин. об-ва, 1960, ч. 89, вып. 3.
- Булах А. Г. О циркелите и цирконолите из карбонатитов Кольского полуострова. — Записки Всес. мин. об-ва, 1963, ч. 92, вып. 6.
- Пудовкина З. В., Пятенко Ю. А. Рентгенографическое исследование цирконолита и его синтетического аналога. — Сб. «Рентгенография минерального сырья», вып. 4. Изд-во «Недра», 1964.
- Пятенко Ю. А. О некоторых количественных соотношениях в структурах, производных от типа флюорита. — Ж. структ. химии, 1963, 4, № 5.
- Пятенко Ю. А., Пудовкина З. В. О метрике решетки кристаллов $CaZrTi_2O_7$. — Кристаллография, 1964, 9, № 1, 98—100.
- Семенов Е. И. Минералогия редких земель. Изд-во АН СССР, 1963, стр. 56.
- Blake G. S., Smith H. On varieties of zirkelite from Ceylon. — Mineral. Mag., 1913, 16, N 77.
- Hussak Dr. E., Prior G. T. Lewisite and zirkelite, two new Brazilian minerals. — Mineral. Mag., 1895, 11, 86.

Н. И. СМОЛЬЯНИНОВА

МОРФОЛОГИЯ КРИСТАЛЛОВ КРИДИТА ИЗ НЕКОТОРЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЦЕНТРАЛЬНОГО КАЗАХСТАНА

Введение

Кридит $[\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SO}_4) \cdot \text{F}_8(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ — сейчас не столь редкий минерал, каким он считался до недавнего времени. Он известен в Колорадо (Larsen, Wells, 1916), Неваде (Foshag, 1932), Боливии (Herzenberg, 1949; Frenzel, 1953), Калифорнии (Pabst, 1952). В Советском Союзе кридит впервые найден М. Д. Дорфманом в Центральном Казахстане (Дорфман, 1950, 1951; Fleischer, 1952; Ермилова, Молева, 1953). В 1953 г. кридит был установлен на месторождении Караоба Л. П. Ермиловой, после чего он стал отмечаться на многих других месторождениях Центрального Казахстана (Мирошниченко, 1955; Цыкункова, 1956; Чухров, 1960), причем на некоторых из них в очень большом количестве.

Кристаллографически кридит был изучен Фошагом на материале из флюоритового месторождения Уэгон-Уил-Гэп, штат Колорадо, США (Foshag, 1921), и из золоторудных флюорит-кварцевых жил Грэнити, штат Невада, США (Foshag, 1932). Фошаг показал, что кридит относится к моноклинной сингонии ($a:b:c=1,6199:1:1,1597$; $\beta=94^\circ 30'$) и установил для него следующие кристаллографические формы: $c(001)$, $m(110)$, $a(100)$, $\delta(101)^1$, $l(201)$, $i(101)$, $p(111)$, $d(221)$, $v(331)^2$, $n(\bar{1}11)$. Кристаллы, изученные Фошагом, призматические, трех типов: 1) с преобладанием грани $p(111)$ на головке, 2) с равным развитием граней $p(111)$ и $n(\bar{1}11)$ и 3) с большим базопинакоидом $c(001)$. Судя по чертежам двуконечных кристаллов, класс симметрии для кридита, по Фошагу, должен быть $C_{2h} - 2/m(L_2PC)$.

Некоторые данные по кристаллографии кридита из Боливии имеются у Френцеля (Frenzel, 1953). На этих кристаллах развиты грани a , m , p и n . Не имея в своем распоряжении двуконечных кристаллов и ошибочно приняв грань m за диэдр, Френцель неверно вывел для кридита класс симметрии — $C_s - m(P)$. С. В. Борисов, Ф. А. Брусенцев, Р. Ф. Клев-

¹ Грань (101) Фошаг (Foshag, 1932) обозначил буквой d ошибочно, так как этой буквой ранее им же была обозначена грань (221) (Foshag, 1921). Дана (1953) предложил обозначать грань (101) буквой δ .

² Грань $v(331)$ не отвечает приведенным у Фошага ϕ и ρ (Foshag, 1932). Этим сферическим координатам будет соответствовать грань с индексами (225) (см. ниже).

цова и Н. В. Белов (1964) изучили структуру кридита и показали, что он относится к пространственной группе $C_{2h}^6 - C2/c$, т. е. класс симметрии кридита $C_{2h} - 2/m(L_2PC)$; по их данным: $a_0 = 14,03 \text{ \AA}$, $b_0 = 8,51 \text{ \AA}$, $c_0 = 9,93 \text{ \AA}$; $\beta = 94^\circ 30'$; $a_0 : b_0 : c_0 = 1,6486 : 1 : 1,1668$; $Z = 4$.

Основная часть

Настоящая статья посвящена описанию кристаллов кридита из некоторых месторождений Центрального Казахстана. Кридит встречен в зоне гипергенеза следующих жильных и штокверковых вольфрам-молибденовых месторождений: Акчатау, Караоба, Восточный Коунрад, Байназар, Верхнее Кайракты, Батыстау (штокверковый участок), Нура-Талды, Селтей. Он известен также в коре выветривания гранат-пироксеновых скарнов с медно-свинцово-цинковым оруденением на Батыстау и в коре выветривания таких же скарнов с вольфрамовым оруденением на Акмая.

Все жильные и штокверковые вольфрам-молибденовые месторождения Центрального Казахстана очень близки по характеру минерализации. В составе их руд содержатся: вольфрамит, шеелит, молибденит, пирит, сфалерит, галенит, висмутин, топаз, мусковит, флюорит и другие менее распространенные минералы. Процессы гипергенеза проявлены до глубины 50—60 м с разной интенсивностью для отдельных месторождений. Из наиболее распространенных гипергенных минералов следует отметить: лимонит, галлуазит, монтмориллонит, нонтронит, повеллит, опал, ярозит. Кридит встречается в виде конкреций в трещинах пород вблизи рудных тел и в виде агрегатов кристаллов в полостях рудного кварца, причем на одних месторождениях — в значительном количестве (Акчатау, Верхнее Кайракты, Караоба, Байназар), на других — он редкий минерал (Восточный Коунрад, штокверк Батыстау, Нура-Талды, Селтей). На скарновых месторождениях кридит находится в виде конкреций среди нонтронита и монтмориллонита, иногда в очень большом количестве, буквально переполняя собой глинистые образования.

Материал, использованный в настоящей статье, частично собран автором (Акчатау, Батыстау), частично предоставлен нам Л. П. Ермиловой (Караоба, Акмая, Восточный Коунрад), Ю. П. Ивановым (Акчатау) и В. И. Степановым (Акчатау, Караоба, Акмая, Байназар, Верхнее Кайракты, Нура-Талды, Селтей).

Ниже описаны кристаллы кридита для каждого месторождения в отдельности.

На месторождении Акчатау, которое представлено кварцевыми, кварцево-топазовыми и слюдяными грейзенами и кварцевыми жилами с вольфрамитом, молибденитом, пиритом, сфалеритом, галенитом, висмутином, флюоритом, мусковитом, топазом и другими минералами (Пинус, 1940, 1944), кридит встречается часто и в довольно большом количестве. Преобладающая форма его выделения — кристаллы, которые слагают корочки или образуют сферолиты в полостях рудных жил. Реже, в трещинах среди адамеллитов и пород сланцево-песчаниковой толщи (в пределах рудной зоны), кридит образует конкреции с извилистой поверхностью размером до 5 см, с мелкими кристалликами в жеодах.

В полостях и пустотках внутри рудных жил кридит наблюдался до глубины 60 м в двух ассоциациях: 1) с кварцем, флюоритом и пиритом, 2) с зеленатовым мусковитом, пиритом и флюоритом.

Первая ассоциация характерна для пустоток и иногда довольно крупных полостей среди жильного кварца, где кридит покрывает друзовидный кварц и флюорит щеточками кристаллов и очень красивыми сферолитами в виде «ежей» диаметром до 2 см (рис. 1 и 2). Флюорит при

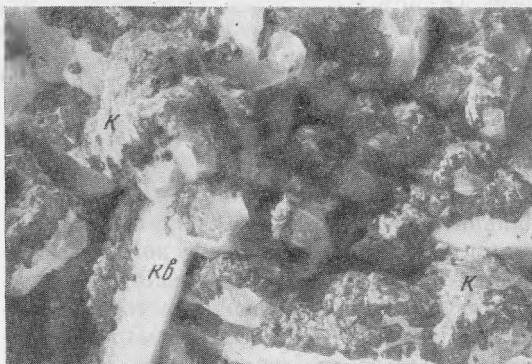


Рис. 1. Тонкие корки кридита (*K*)
на флюорите (темное)
Kв — кварц. Уменьш. 2



Рис. 2. Сферолиты кристаллов
кридита на кварце
Увел. 2.5

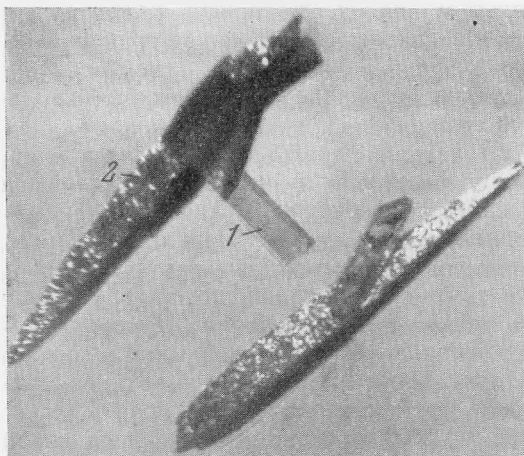


Рис. 3. Кристаллы кридита (*1*)
на чиллагите (*2*)
Увел. 10

этом не всегда корродирован, а шпирит большей частью свежий, реже — с небольшими следами окисления. На кридите иногда наблюдается геарксутит. Интересны образцы, где кристаллы кридита нарастают на чиллагите (рис. 3). Кридит прозрачен, бесцветен или с лиловым оттенком. Иногда внутри кристаллов кридита можно наблюдать мельчайшие кристаллики лилового флюорита. Возможно, что лиловый оттенок кридита обусловлен очень тонкими включениями именно такого флюорита.

Кристаллы кридита из полостей в кварце призматические, удлинённые по [001] (длина их до 1 см, толщина 3 мм), с гранями форм $m(110)$ и $a(100)$ в зоне вертикальных призм. Головки кристаллов трех типов:

1) клиновидные с преобладающей формой $p(111)$; менее развиты, но почти всегда при этом присутствуют: $c(001)$, $n(111)$, $l(201)$, $i(\bar{1}01)$ (рис. 4, 1—3); встречен один кристалл с большой гранью $i(\bar{1}01)$ и с новой для кридита формой $k(211)$ (рис. 4, 4); клиновидные кристаллы с большими гранями p наиболее характерны для кридита из полостей в кварце; реже клиновидные кристаллы обладают сильно развитыми гранями формы $n(\bar{1}11)$ (рис. 4, 5); встречено несколько двуконечных клиновидных кристаллов;

2) псевдопирамидальные с равным развитием граней $p(111)$ и $n(111)$; присутствуют также грани $c(001)$, $l(201)$ и $i(\bar{1}01)$ (рис. 4, 6);

3) с преобладающим развитием базопинакоида $c(001)$; в разной степени проявлены грани: $p(111)$, $n(\bar{1}11)$, $l(201)$ и $i(\bar{1}01)$ (рис. 4, 7, 8).

Два последних типа кристаллов (псевдопирамидальные и с большим базопинакоидом) менее распространены, но обычно встречаются вместе, давая взаимные переходы в зависимости от величины тех или иных граней. Клиновидные кристаллы (первого типа) встречаются большей частью обособленно, и в полостях и пустотках, где они развиты; кристаллы второго и третьего типов редки.

Очень интересны изредка наблюдающиеся образования — «кристалл в кристалле». Внутренний кристалл таких образований, так называемый фантом, отчетливо отмечен присышками тонкокристаллического буровато-желтого минерала, по-видимому, какого-то водного окисла железа. Головка внутреннего кристалла ограничена большой плоскостью грани $c(001)$ и почти равными между собой не очень широкими гранями $p(111)$ и $n(\bar{1}11)$, реже она клиновидная. Внешний кристалл всегда клиновидный с большими гранями $p(111)$ и с очень маленькими $c(001)$ и $n(111)$ (рис. 4, 9).

Кридит второй ассоциации находится в мелких пустотках среди зеленоватого мусковита; там же обычны светло-лиловый флюорит, мелкие кубические кристаллики шпирита и тонкие корочки позднего кварца. Кристаллы кридита мелки (до 0,25 мм длиной), прозрачны, бесцветны, собраны в друзовидные агрегаты или в мелкие сферолиты. Для кридита этой ассоциации характерна клиновидная форма кристаллов с большими гранями $p(111)$ на головке (рис. 4, 10). Иногда на этих кристаллах появляются небольшие грани $c(001)$, $l(201)$, $\delta(101)$, $n(111)$, $d(221)$ (рис. 4, 11). На одном кристалле встречена новая очень узкая грань $f(310)$.

На месторождении Караоба кридит встречается довольно часто в пустотках рудного кварца или среди зеленоватого мусковита (Ермилова, 1964); он располагается на мусковите, лиловом или бесцветном флюорите (рис. 5), на сидерите, неизменном или лимонитизированном шпирите. Кридит бесцветен или равномерно окрашен в светло-лиловый цвет. Кристаллы призматические, длиной до 3 мм, всегда с большой гранью $c(001)$, чем и определяется в целом тип кристаллов кридита Караобы; в остальном наблюдаются различные вариации в зависимости от сочетания и размеров других граней. Иногда кристаллы двуконечны. Наиболее распространены кристаллы, на которых наряду с большой гранью $c(001)$ имеются грани p , n , l (рис. 6, 1, 2), причем из-за очень

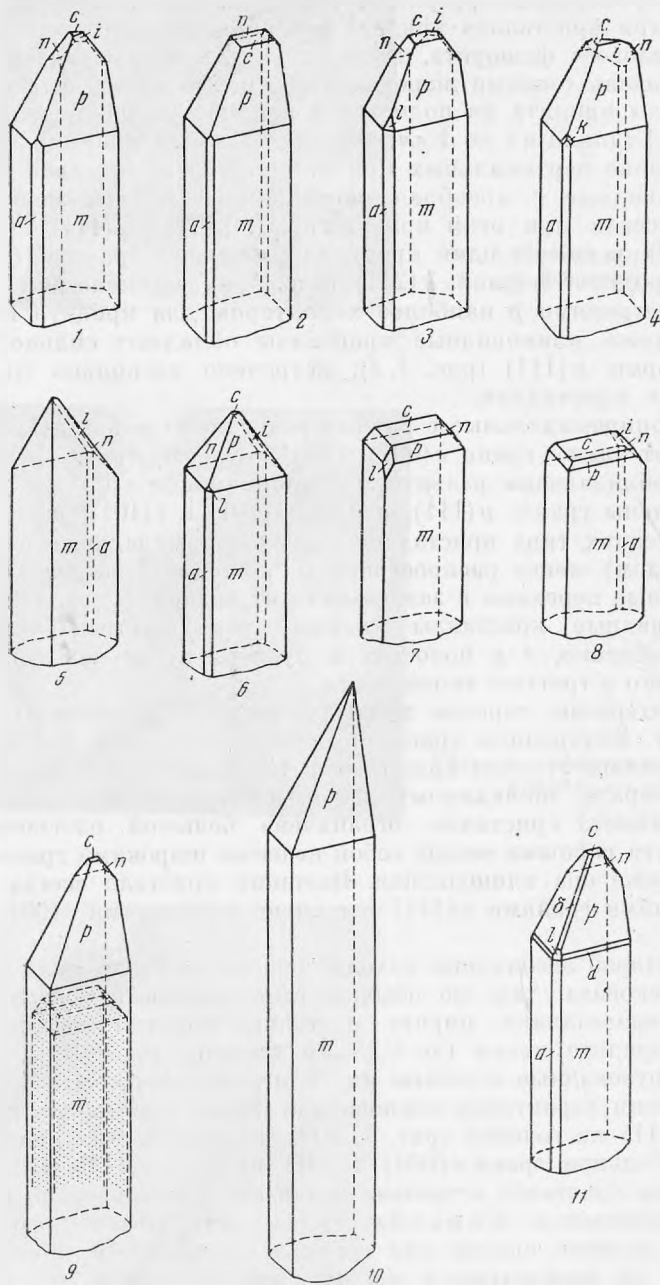


Рис. 4. Кристаллы кридита из Акчатау
 1—9 — из полостей в кварце, 10—11 — из пустоток среди мусковита

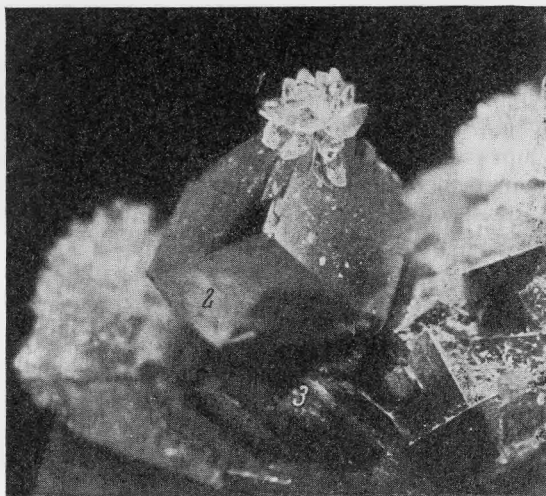


Рис. 5. Друза кристаллов кридита (1) на кубиках бесцветного флюорита (2) (3 — мусковит)

Увел. 12

узких граней $a(100)$ или полного их отсутствия эти кристаллы имеют ромбовидное поперечное сечение. Другие кристаллы приобретают гексагональное поперечное сечение благодаря широким граням $a(100)$, $\delta(101)$ и $i(101)$ (рис. 6, 3—5); еще реже грани c , p и l получают одинаковое развитие (рис. 6, 6). На двух кристаллах встречена новая грань $o(703)$, очень хорошо развитая (рис. 6, 7, 8).

Интересны кристаллы с множественными, как бы расщепленными головками (вациналоидами), грани которых имеют символы, одинаковые с основным кристаллом; при этом грань $c(001)$ сохраняет свое габитусное значение (рис. 6, 9). Наблюдается некоторая общая закругленность граней вакциналоидов: $c(001)$, $p(111)$, $\delta(101)$ и $l(201)$, что выражается в появлении при просмотре на гониометре серии световых сигналов, отраженных от этих плоскостей. Наряду с кристаллами, на которых развиты вакциналоиды, имеются параллельные сростки кристаллов по (100) . Иногда сростки не строго параллельны, а слагают веерообразные образования с несколько необычным для кридита бархатистым блеском.

Как общее явление для всех кристаллов Караобы следует отметить полное отсутствие или очень слабое развитие граней форм $n(\bar{1}11)$ и $i(\bar{1}01)$.

На Восточном Коунраде кридит редок, встречен в виде желвачков (до 5 см в поперечнике) в зоне трещиноватости на глубине 50 м и в виде мелких кристалликов (доли миллиметра) на повеллите в полостях выщелачивания молибденита (Чухров, 1960).

Желвачки кридита сложены мельчайшими кристалликами; наиболее крупные кристаллики (до 0,25 мм) находятся в пустотках желвачков. Эти кристаллы клиновидные с сильно развитой гранью $n(\bar{1}11)$. Чаше $n(\bar{1}11)$ — единственная форма на головке, но иногда наблюдаются мелкие грани $p(111)$ и $i(\bar{1}01)$. Грань $c(001)$ полностью отсутствует (рис. 7, 1, 2).

На месторождении Байназар бесцветные, прозрачные кристаллы кридита (длиной 1—1,5 мм), собранные в небольшие розетки, наблюдались по стенкам трещин в роговиках. К роговикам в надинтрузивной зоне в основном и приурочены все рудные кварцевые жилы и кварце-

вые и кварцево-полевошатовые прожилки с вольфрамитом, шеелитом, молибденитом, шпритом, флюоритом, топазом, мусковитом (Щерба, 1960).

Кристаллы кридита призматические с клиновидными головками, очень простые, ограниченные гранями $m(110)$ и $n(111)$; изредка появляется узкая грань $a(100)$ и очень маленькая грань $c(001)$ (рис. 8, 2, 3).

Кроме того, кристаллы кридита размером до 0,5 мм наблюдались в жеодах мелкозернистых конкреций. Иногда конкреции сложены целиком из мелких хорошо образованных кристалликов. Кристаллики того же

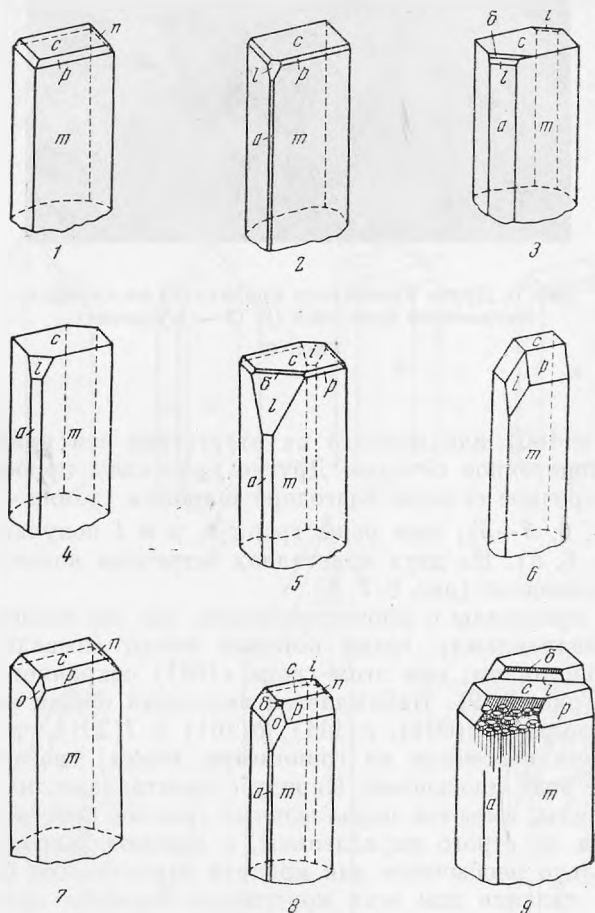


Рис. 6. Кристаллы кридита с Караобы

типа, как и из розеток. Лишь иногда они осложняются очень маленькими узкими гранями $p(111)$ и $i(101)$ (рис. 8, 3).

На месторождении Нура-Талды, отличительной чертой которого является большое количество в рудных телах топаза, кридит редок. Он встречен до глубины 58 м в небольших по протяженности прерывистых трещинках среди сланцев вместе с лиловым флюоритом; последний корродирован кридитом. Кристаллы кридита бесцветны, прозрачны, длиной до 0,25 мм, собраны в радиально-лучистые плоские агрегаты типа розеток. Иногда кридит располагается на лимонитовой корочке; в таких случаях верхушки его кристаллов бывают окрашены в желтый цвет.

Кристаллы клиновидные с преобладающей формой $n(111)$ и очень маленькими гранями $c(001)$, $p(111)$, $l(201)$ (рис. 9).

На штоковом вольфрам-молибденовом месторождении Верхнее Кайракты кридит встречен в очень большом количестве, как в самих кварцевых и кварц-полевошпатовых прожилках, так и в коре выветривания сильно пиритизированных роговиков.

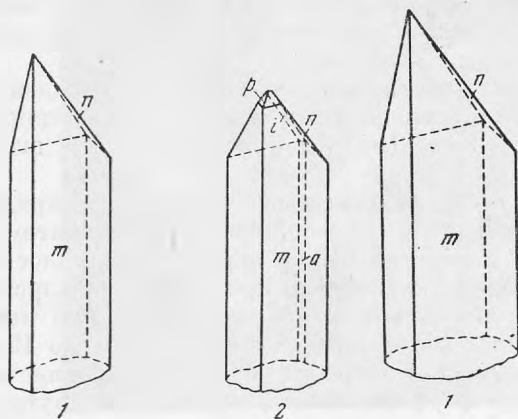


Рис. 7. Кристаллы кридита из Восточного Коунрада

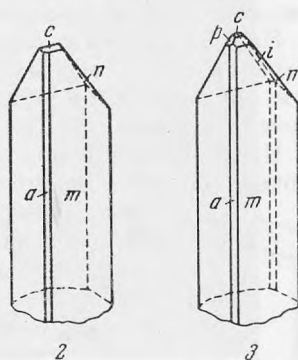


Рис. 8. Кристаллы кридита из Байназара

Кридит имеет вид конкреций, которые целиком состоят из мельчайших кристалликов; чаще кристаллики (длиной до 0,25 мм) находятся в друзовых полостях более плотных конкреций. Кристаллы клиновидные

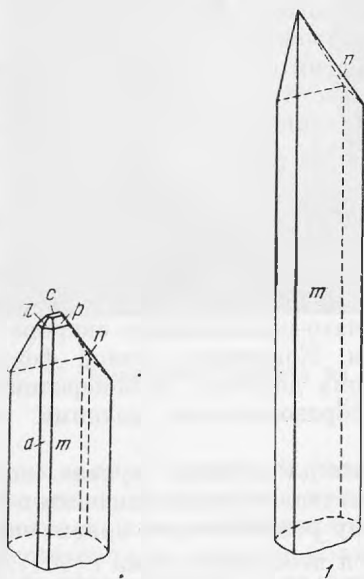


Рис. 9. Кристалл кридита из месторождения Нура-Талды

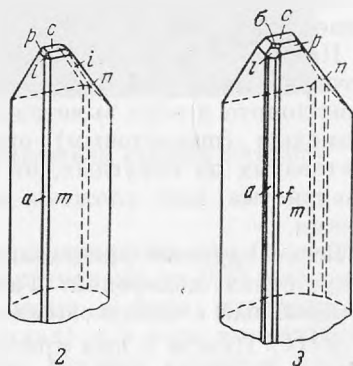


Рис. 10. Кристаллы кридита из месторождения Верхнее Кайракты

с сильно развитыми гранями $n(\bar{1}11)$, реже присутствуют на головке небольшие грани: $c(001)$, $p(111)$, $\delta(101)$, $l(201)$, $i(101)$. На одном кристалле встречена грань $f(310)$ (рис. 10).

На месторождении Селтей кридит редок. Кристаллы его, бесцветные или медово-желтого цвета, располагаются на друзовом дымчатом

кварце по трещинкам в сильно окварцованной породе. В отличие от других месторождений кристаллы здесь не собраны в сферолиты, они одиночные или образуют крестообразные незакономерные сростки.

Кристаллы имеют вид коротких брусочков с ромбовидным сечением: длина их (до 0,5 мм) превышает ширину лишь в 2—2,5 раза. Часто встречаются двуконечные кристаллы, ограниченные большим базопинакоидом $c(001)$ и довольно широкими гранями $n(111)$ (рис. 11).

На Батыстау кридит встречен на обоих участках месторождения, в гранато-пироксеновых скарнах с вкрапленным медно-свинцово-цинковым оруденением и в редкометальном (молибден-вольфрамовом) штоковере в роговиках (Щерба, 1960).

На участке скарнов развита мощная кора выветривания, где кридит в очень большом количестве находится в ассоциации с нонтронитом и

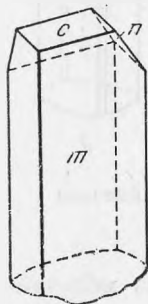


Рис. 11. Кристалл кридита с Селтентея

монтмориллонитом в виде желваков округлой или плоской дискообразной формы с гладкой или причудливо извилистой поверхностью, напоминающей поверхность мозга или цветной капусты; размеры конкреций — от мельчайших до 15 см в поперечнике (рис. 12). Конкреции имеют тонкозернистое, плотное строение до фарфоровидного, особенно во внутренних частях; на поверхности часты мелкие кристаллики, которые наблюдаются также в небольших жеодках. Иногда конкреции более рыхлые; сложенные скоплением отдельных кристалликов (длиной до 0,25 мм), сахаровидные, легко рассыпаются. Кристаллики кридита из желваков прозрачные, бесцветные, очень простые, клиновидные, с хорошо развитыми гранями $p(111)$ (рис. 13, 1, 2). Часто на кридите наблюдаются выделения мелкоигльчатого геаркусугита.

На другом участке месторождения в кварцево-полевошпатовых прожилках с молибденитом и шеелитом кридит очень редок, встречается в виде небольших (до 1 мм в диаметре) сферолито-подобных агрегатов мельчайших кристалликов. Кристаллы клиновидные, но в отличие от кридита из скарнов на них преобладают грани $n(111)$, а не $p(111)$ (рис. 13, 3).

Для всех кристаллов кридита с Батыстау характерно полное отсутствие грани $c(001)$.

На месторождении Акмая кридит, как и на Батыстау, встречен в очень большом количестве в виде конкреций среди нонтронита и монтмориллонита в коре выветривания гранато-пироксеновых скарнов с вольфрамовым (шеелитовым) оруденением. Конкреции разной формы — от шестоватых до округлых, от мельчайших до 20 см в поперечнике, тонкозернистые или сложены хорошо образованными мелкими кристалликами.

Более крупные кристаллики, как всегда в таких случаях, находятся в пустотках конкреций. Габитус кристаллов призматически-псевдопирамидальный с одинаковыми по размеру ромбическими призмами $p(111)$ и $n(111)$. Иногда к ним присоединяются небольшие грани $c(001)$, $\delta(101)$, $d(221)$ и $i(101)$ (рис. 14, 1—3). На одном кристалле встречена новая грань $f(310)$ (рис. 14, 4).

Обсуждение результатов

Результаты проведенного исследования можно резюмировать следующим образом.

1. В зависимости от условий образования на месторождениях Центрального Казахстана отмечаются выделения кридита двух морфологических типов.

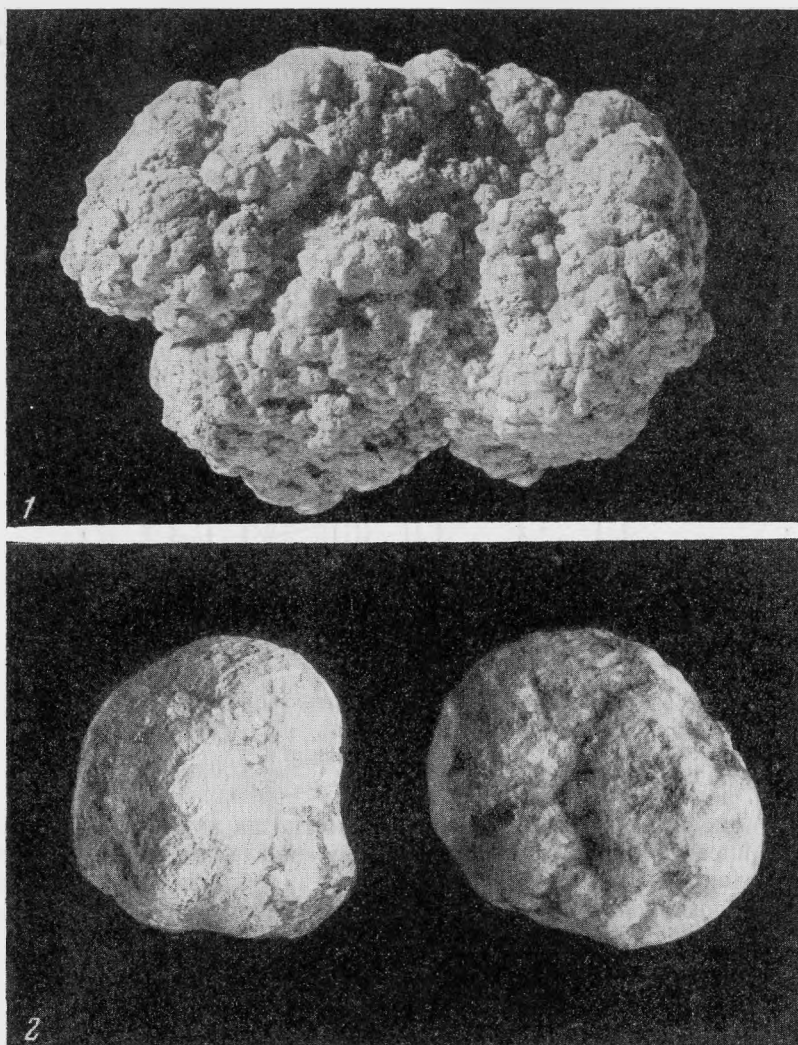


Рис. 12. Конкреции кридита из коры выветривания скарнов Батыстау
Натур. вел.

Кридит в виде конкреций (плотных, мелкозернистых или более рыхлых, состоящих из отдельных кристалликов размерами до 0,25 мм) среди нонтронитовой или монтмориллонитовой глины в коре выветривания площадного типа по скарнам (Батыстау, Акмая) и в коре выветривания линейного типа в трещинах различных пород: скарнов, гранитов, адамеллитов, роговиков, песчаников в пределах рудных полей (Акчатау, Батыстау, Караоба, Верхнее Кайракты, Байназар, Нура-Талды, Восточный Коунрад, Селтей). Конкреции кридита образовались из фтористо-сульфатных растворов непосредственно за счет флюорита и пирита. На Батыстау, например, очень наглядно проявляется приуроченность большого количества конкреций кридита к участкам коры выветривания, где на глубине в неизмененных породах и рудах встречено очень много флюорита и пирита. Образованию стяжений кридита способствовала, очевидно, щелочная среда, на что указывает тесная ассоциация их с нонтронитом и монтмориллонитом.

Кридит в виде кристаллов, собранных в друзовидные корочки или образующих радиально-лучистые сростки и красивые сферолиты в виде «ежей». Находится в полостях среди рудного кварца в ассоциации с флюоритом и пиритом или в пустотках среди мусковита, также с флюоритом и пиритом. Кридит этого типа встречен до глубины 60 м; он образовался из поступающих извне растворов, а не в результате местных реакций, при которых флюорит и пирит неизбежно несли бы на себе следы

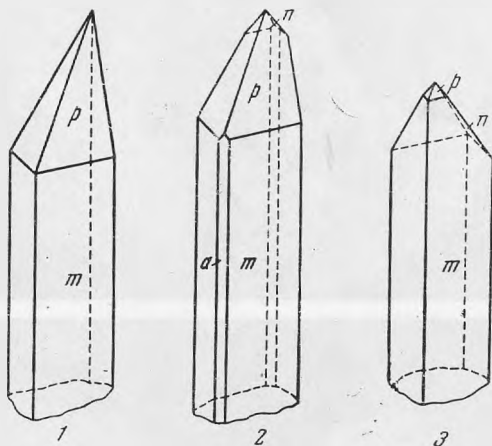


Рис. 13. Кристаллы кридита из Батыстау

1—2 — из коры выветривания скарнов, 3 — из кварц-полево-шпатовых прожилков

растворения. Вместе с тем пирит почти всегда на глубине в этой ассоциации совершенно свежий, а флюорит лишь иногда слегка корродирован.

2. Изученные кристаллы кридита, хотя и собраны в агрегаты различных морфологических типов (конкреции, сферические образования, друзовые корочки), сами по себе в большинстве случаев одиночны. Лишь

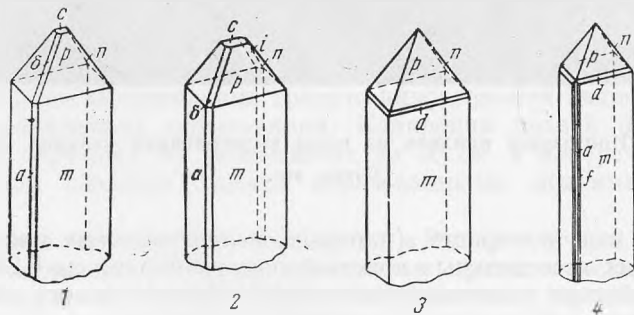


Рис. 14. Кристаллы кридита с Акман

на Караобе наблюдались параллельные по (100) сростки и вагиналоиды и на Селтее — крестообразные (незакономерные) сростки.

3. Данные измерения нескольких двуконечных кристаллов кридита подтвердили принадлежность его к классу L_2PC , что согласуется с первоначальными кристаллографическими данными Фошага (Foshag, 1921) и со структурными исследованиями С. В. Борисова с соавторами (1964). На рис. 15 приведены двуконечные кристаллы кридита разных типов из месторождений Центрального Казахстана.

4. Морфологическое отношение осей, вычисленное по данным гониометрического изучения кридита из Центрального Казахстана: $a : b : c = 1,6170 : 1 : 1,1600$, очень близко к гониометрическим данным Фошага (Foshag, 1921), а именно: $a : b : c = 1,6199 : 1 : 1,1597$, но несколько отличается от рентгеновских данных Борисова с соавторами (1964): $a_0 : b_0 : c_0 = 1,6486 : 1 : 1,1668$. Угол β во всех случаях одинаков и равен $94^{\circ}30'$.

5. Кристаллы кридита, встреченные на месторождениях Центрального Казахстана, большей частью совершенные, с правильной внешней симметрией, что свидетельствует о росте их за счет всестороннего и равномерного притока питающего вещества. На всех приведенных выше фигурах представлены реальные кристаллы, отвечающие действительному, природному их развитию, а не идеализированные. Лишь встреченные



Рис. 15. Двуконечные кристаллы кридита

1 — клиновидный тип (из Акчатау), 2 — псевдопирамидальный тип (из Акмаи), 3 и 4 — тип кристаллов с большим базопинакоидом (3 — из Караобы, 4 — из Селтея)

в небольшом количестве на Караобе кристаллы с вагиналоидами отражают своеобразный рост, по-видимому, в условиях какого-то местного прерывистого поступления растворов. Однако сами грани кристаллов кридита далеко не всегда идеальны по своему качеству. Грани вертикальных призм иногда несколько искривлены; на гранях p и n часто наблюдаются чешуевидные фигуры роста. Иногда не очень гладкая и блестящая поверхность граней связана, очевидно, также со вторичными процессами растворения. Так, например, на кридите часто наблюдается геарксутит, разъедающий грани его кристаллов.

6. Всего на двукружном гониометре Гольдшмидта было измерено 60 кристаллов кридита.

Кристаллографические формы кридита немногочисленны: $c(001)$, $a(100)$, $m(110)$, $f(310)$, $\delta(401)$, $l(201)$, $o(703)$, $i(\bar{1}01)$, $p(111)$, $k(211)$, $d(221)$, $n(\bar{1}\bar{1}1)$ (см. таблицу). Из них $f(310)$, $o(703)$ и $k(211)$ — новые для кридита формы.

Из указанных ранее в литературе (Foshag, 1921, 1932) нами не встречена только одна форма $v(331)$. Относительно ее надо сказать следующее: у Фошага (Foshag, 1932), впервые отметившего ее, вкралась ошибка, которую в дальнейшем повторяли другие исследователи, что и привело к некоторой путанице (Дана, 1953; Ермилова, 1963).

Кристаллографические формы кридита

Буквенные обозначения	Индексы	Измеренные				Вычисленные	
		колебания		средние		φ	ρ
		φ	ρ	φ	ρ		
<i>c</i>	001	90°00'—90°30'	4°21'— 4°37'	90°00'	4°28	90°30'	4°30'
<i>a</i>	100	90 00—90 12	90—00	90 00	90 00	90 00	90 00
<i>m</i>	110	30 00—32 30	90 00	32 01	90 00	31 49	90 00
<i>f</i>	310	61 00—63 00	90 00	62 00	90 00	61 45	90 00
<i>δ</i>	101	89 45—90 15	37 30—39 30	90 00	38 28	90 00	38 36
<i>l</i>	201	89 52—90 34	56 00—57 00	90 00	56 38	90 00	56 37
<i>o</i>	703	89 46—90 00	59 38—59 53	90 00	59 53	90 00	59 54
<i>i</i>	101	—89 48—90 00	32 19—32 50	—90 00	32 34	—90 00	32 39
<i>p</i>	111	34 00—35 00	54 32—55 43	34 35	54 17	34 35	54 37
<i>d</i>	221	32 30—33 20	70 00—71 08	33 00	70 00	33 12	70 10
<i>k</i>	211	53 28—53 40	63 09—63 19	53 34	63 14	52 36	62 22
<i>n</i>	111	—27 00—30 00	52 23—53 33	—28 52	52 52	—28 55	52 57

Дело в том, что у Фошага индексам грани *v*(331) не соответствуют приведенные им координаты $\varphi = 38^{\circ}04'$ и $\rho = 30^{\circ}33'$. Заметив эту ошибку, Дана вычислил для грани (331): $\varphi = 32^{\circ}41'$ и $\rho = 76^{\circ}24'$. Однако вряд ли сам Фошаг имел в виду именно эту грань, так как, судя по приведенному им чертежу кристалла, грань *v* по сравнению с гранью *p* ($\rho = 54^{\circ}36'$) должна иметь меньшее значение ρ , а не большее, как это приведено у Дана, а затем и в справочнике «Минералы» (Ермилова, 1963). Так что правильнее предположить, что для грани *v* Фошаг дал верные координаты φ и ρ , но неправильные индексы. Наши вычисления показали, что действительно приведенным у Фошага координатам φ и ρ в точности соответствует грань с другими индексами — (225).

Таким образом, мы считаем, что Фошагом была обнаружена грань *v* не с индексами (331), а с индексами (225). Грань же (331) надо признать лишь теоретически возможной, но не найденной пока на природных кристаллах.

7. Все кристаллы кридита из Казахстана — призматические до игольчатых, удлинённые по оси *c*. Форма головок определяется различным относительным развитием граней или полным отсутствием некоторых из них. Обычны грани *c*(001), *m*(110), *a*(100), *p*(111), *n*(111); менее распространены *l*(201), *δ*(101), *i*(101); редки *f*(310), *d*(221), *o*(703), *k*(211).

Ниже приведена краткая характеристика граней, встреченных на кристаллах кридита (имеется в виду развитие граней на одном конце кристаллов).

c(001) — присутствует не всегда и большей частью очень маленькая, реже она габитусная, и тогда на ней наблюдается штриховка, параллельная [010]. Дает четкие и яркие сигналы.

Грани *a*(100) — присутствуют почти всегда, с обеих сторон или только с одной стороны. Обычно они узкие, редко одинаковые по ширине с гранями *m*(110). Поверхность ровная, блестящая. Соответственно дают четкие и яркие сигналы.

m(110) — всегда полностью развиты и вместе с гранями *a*(100) определяют призматический облик кристаллов. Грани широкие, придают кристаллам ромбовидное поперечное сечение. Блестящие, вертикально штрихованы. Иногда искривлены.

f(310) — новая форма. Грани встречены на трех кристаллах (с Акчауа, Акмаи и Верхнего Кайракты). Очень узкие, дают плохие сигналы.

δ(101) — встречается сравнительно редко в виде очень узкой плоскости, притупляющей ребро между гранями *p*, или, в случае сильно раз-

витых граней s и l , в виде узкой плоскости между этими гранями. На некоторых кристаллах с Караобы (с ваццалоидами) эта грань довольно большая. Ровная, блестящая.

$l(201)$ — присутствует часто, небольшая по размеру, ровная, блестящая. Лишь на Караобе встречались кристаллы с сильно развитой гранью l , которая вместе с большой гранью $s(001)$ придает этим кристаллам несколько необычный вид.

$i(\bar{1}01)$ — наблюдается довольно часто. В зависимости от размера граней $s(001)$ и $n(\bar{1}11)$ имеет разную форму. Большею частью грань небольшая, лишь на одном кристалле с Акчатау была обнаружена сильно развитая грань i , вытесняющая грани $n(\bar{1}11)$.

$o(703)$ — новая, редкая грань. Встречена на двух кристаллах с Караобы. Большая, гладкая, дает хорошие сигналы.

$p(111)$ — придают кристаллам клиновидный облик или псевдопирамидальный в сочетании с сильно развитой отрицательной ромбической призмой $n(\bar{1}11)$. Иногда отсутствуют. Грани блестящие с отчетливыми чешуевидными фигурами роста.

$n(\bar{1}11)$ — грани этой формы по развитию, фигурам роста на поверхности и габитусному значению аналогичны граням $p(111)$. Встречаются чаще последних.

$d(221)$ — редкие. Встречены на нескольких кристаллах из Акчатау и Акмая в виде очень узких гладких плоскостей.

$k(211)$ — новая форма для кридита. Грани встречены только на одном кристалле из Акчатау. Маленькие, гладкие, дают хорошие сигналы.

8. Наиболее распространенной формой головок кристаллов кридита является клиновидная. Эта форма определяется единственным или преимущественным по сравнению с другими развитием граней $n(\bar{1}11)$ (наиболее часто) или $p(111)$.

К кристаллам, клиновидность которых обусловлена гранями $n(\bar{1}11)$, относятся все изученные кристаллы кридита месторождений Верхнее Кайракты, Восточный Коунрад, Байназар, Нура-Талды, кристаллы кридита из штокверка Батыстау и некоторые кристаллы с Акчатау. Кристаллы, клиновидность которых обусловлена гранями $p(111)$, происходят из скарнов Батыстау и с Акчатау.

Вторым типом кристаллов кридита является псевдопирамидальный. На таких кристаллах наблюдаются одинаковые по размерам грани p и n . Они характерны для месторождения Акмая, где, кроме этого типа, не встречены больше никакие кристаллы, и в небольшом количестве наблюдались на Акчатау.

Третий тип кристаллов характеризуется очень большим по размеру базопинакоидом $s(001)$. Хотя вместе с гранью $s(001)$ часто отмечаются и другие грани головки, последние находятся в резко подчиненном развитии и не определяют габитуса кристаллов. Кристаллы третьего типа характерны для Караобы и Селтея и в небольшом количестве встречаются на Акчатау.

Заключение

Для каждого из описанных месторождений Центрального Казахстана характерен, таким образом, свой тип кристаллов кридита, и даже на Акчатау, где встречаются все три типа, мы очень редко видим в одной и той же полости клиновидные кристаллы вместе с псевдопирамидальными и с кристаллами с большим базопинакоидом.

Каковы причины, обусловившие возможность развития тех или иных кристаллов кридита, сказать трудно. На структуру, определяющую внешнюю форму кристаллов, как известно, влияют изменения физико-хими-

ческих условий среды (Шафрановский, 1957). Но в данном случае эти изменения настолько тонкие и трудно фиксируемые, что судить о них пока невозможно. Имеющиеся химические анализы кридита (Чухров, 1960; Ермилова, 1963, 1964) указывают на весьма постоянный состав его. Спектральные анализы большей частью подтверждают идеальную чистоту кридита в отношении примесей, реже в нем фиксируются $Mn - 0,0n\%$ и $Sr - 0,0n - 0,0n\%$, но независимо от формы его кристаллов. Показатели преломления при таком постоянстве состава, естественно, также весьма постоянны. Зависимость формы кристаллов от характера пород, вмещающих рудные тела, тоже не наблюдается.

Единственно, о чем можно говорить с большей определенностью, это об эволюции кристаллографических форм в процессе роста самих кристаллов. Наиболее «жизненными» кристаллографическими формами оказываются $n(\bar{1}11)$ и $p(111)$, но и из них обычно лишь одна получает преимущественное развитие, подавляя и вытесняя все другие формы.

Последовательность развития кристаллографических форм наглядно демонстрируется образованием «кристалл в кристалле». Поскольку ранее образованные внутренние кристаллы — фантомы — с присыпками гидроксидов железа (?) имеют большую грань $c(001)$ и неширокие грани $p(111)$ и $n(\bar{1}11)$, а огранка внешних кристаллов определяется гранями $p(111)$, вполне можно предположить, что те природные кристаллы кридита, которые ограничены большой гранью $c(001)$, остановились в своем развитии на первой стадии, отвечающей стадии развития внутренних кристаллов. В дальнейшем грань $c(001)$ вытесняется усиленным ростом одновременно граней p и n (псевдопирамидальные кристаллы), и наконец, в последней стадии одна из граней (p или n) вытесняет другую, и кристаллы кридита приобретают клиновидную форму.

На Акчатау, где хоть и редко, но все же встречаются в одной полости все три типа кристаллов, клиновидные кристаллы характерны для более крупных. Мелкие же кристаллы обладают большим базопинакоидом или являются псевдопирамидальными и вообще, как правило, имеют более богатый комплекс граней. Это служит еще одним доказательством постепенного вытеснения в процессе роста кристалла гранями $n(\bar{1}11)$ или $p(111)$ всех остальных кристаллографических форм.

Автор выражает благодарность Л. П. Ермиловой, Ю. П. Иванову и В. И. Степанову, предоставившим свой материал для изучения, а также Л. Ф. Жуковой за оказанную помощь в черчении кристаллов кридита.

ЛИТЕРАТУРА

- Борисов С. В., Брусенцев Ф. А., Клевцова Р. Ф., Белов Н. В. Кристаллическая структура кридита. — Докл. АН СССР, 1964, 155, № 5.
- Дана Д. Д. Система минералогии, т. II, полутом 1. М., 1953.
- Дорфман М. Д. Об одном новом природном алюмо-кальциевом фториде. — Докл. АН СССР, новая серия, 1950, 75, № 6.
- Дорфман М. Д. Новые алюмо-кальциевые фториды. — Труды Мин. музея АН СССР, вып. 3, 1951.
- Ермилова Л. П. Кридит. — Справочник «Минералы», т. II, вып. 1. Изд-во АН СССР, 1963.
- Ермилова Л. П. Минералы молибдено-вольфрамового месторождения Караоба в Центральном Казахстане. Изд-во «Наука», 1964.
- Ермилова Л. П., Молева В. А. О кридите из Казахстана. — Докл. АН СССР, 1953, 88, № 5.
- Мирошниченко Л. А. О кридите из скарнового месторождения Центрального Казахстана. — Изв. АН КазССР, серия геол., 1955, вып. 19.
- Шпнус Г. В. Геологическое строение Акчатауского вольфрамового месторождения. — Изв. АН СССР, серия геол., 1940, № 3.

- Пинус Г. В. О минералогическом составе руд Акчатауского вольфрамового месторождения. — Изв. Каз. фил. АН СССР, 1944, № 2-3.
- Цыкункова Н. А. Геолого-минералогическая характеристика железных шпал некоторых полиметаллических месторождений и супергенных железистых образований Шетского и Кызылтау-Ильинского районов Центрального Казахстана. — Материалы ВСЕГЕИ, нов. серия, вып. 19, 1956.
- Чухров Ф. В. Минералогия и зональность Восточного Коупрада. — Труды ИГЕМ АН СССР, вып. 50, 1960.
- Шафрановский И. И. Кристаллы минералов, ч. 1, 1957.
- Щерба Г. Н. Формирование редкометалльных месторождений Центрального Казахстана. Алма-Ата, Изд-во АН КазССР, 1960.
- Fleischer M. Probable identity of belyankite with creedite. — Amer. Mineralogist, 1952, 37, N 9—10.
- Foshag W. F. The crystallography and chemical composition of creedite. — Proc. U. S. Nat. Museum, 1924, 59, N 2376.
- Foshag W. F. Creedite from Nevada. — Amer. Mineralogist, 1932, 17, N 2.
- Frenzel G. Über Credit von Colquiri Bolivien. — Neues Jahrb. Mineral., 1953, H. 11.
- Herzenberg R. Novedades de la Mineralogia Boliviana. Publ. Tecn. Inst. Boliviano Ingen. Minas y Geol., 1949, 4 (по реф. Mineral. Mag., 1950, 29, N 208. Abstr. 11, N 1).
- Larsen E. S., Wells R. C. Some minerales from the fluorite-barite vein near Wagon Wheel Jap Colorado. — Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1916, 2, N 7.
- Pabst A. A new locality for creedite. — Rocks and minerals, 1952, 27, N 1—2.

Л. Г. ФЕЛЬДМАН, И. Б. КОНОПЛЕВА

**О ГАДОЛИНИТЕ ИЗ АМАЗОНИТОВЫХ ПЕГМАТИТОВ
ОДНОГО ИЗ РАЙОНОВ ВОСТОЧНОЙ СИБИРИ**

Альбитизированные амазонитовые пегматиты, содержащие берилл, гадолинит и редкоземельные ниоботанталаты (приорит, самарскит, фергусонит), залегают среди докембрийских гранитогнейсов и магматитов, вмещающих маломощные тела ортоплагио-амфиболитов и нарушенных зонами тектонического расщепления и диафтореза, к которым, собственно, и тяготеют пегматитовые жилы. Подробнее они будут охарактеризованы нами в другой статье. Здесь целесообразно лишь упомянуть о том, что альбитизация пегматитов протекала в две стадии, причем ранняя стадия выразилась в развитии призматического или пластинчатого альбит-олигоклаза № 8—12, тогда как на поздней стадии происходило образование агрегата «сахаровидного» альбита и кварца. Ранняя альбитизация приводит к образованию в пегматитах различных текстур и структур замещения, из которых наиболее распространены апографические структуры и (при полном замещении) массивные текстуры. С ранней альбитизацией связана основная часть редкометальной (берилл-левовой, редкоземельной, тантало-ниобиевой) минерализации пегматитов, тогда как поздняя альбитизация вызывает в основном растворение, частичное переотложение и существенный вынос ранее образованных минералов редких элементов.

Следует отметить присутствие в пегматитах необычно высоких концентраций флюорита, образование которого связано преимущественно с поздней альбитизацией, в меньшей степени — с более ранними стадиями замещения (образованием кварц-мусковитового замещающего комплекса и пластинчатого или призматического альбит-олигоклаза). Из прочих геохимических особенностей пегматитов укажем на высокое, хотя и очень неравномерное содержание в них бериллия, иттрия и редких земель, тантала, ниобия, титана и отчасти олова при практически полном отсутствии лития и весьма низком за отдельными редкими исключениями содержании бора.

Гадолинит встречается в этих пегматитах довольно редко. Отсутствуя в большинстве жил пегматитового пояса, он оказывается весьма характерным для одной из его ветвей, в жилах которой образует иногда значительные скопления. Гадолинит здесь встречается среди апографического кварц-альбит-олигоклазового пегматита и в примыкающих к нему участках жил, целиком сложенных агрегатом пластинчатого альбит-олигоклаза (полностью замещенных на стадии ранней альбитизации). Зоны интенсивной альбитизации с приуроченным к ним гадолинитом обычно

тяготеют к висячим бокам жил. Кристаллы гадолинита, как правило, ориентированы вкрест контакта (рис. 1). Обычный парагенезис гадолинита — пластинчатый альбит-олигоклаз, связанная с ним генерация берилла, более редко — самарскит и фергусонит. Характерно отсутствие в ассоциации с гадолинитом таких (главных для пегматитов пояса) редкоземельных титано-тантало-ниобатов, как ильменорутил и приорит. В свою очередь в жилах, богатых ими (т. е. в большинстве жил), отсутствует гадолинит, который, таким образом, можно считать антагонистом этих минералов. Наоборот, фергусонит (в акцессорных количествах) появляется, по-видимому, лишь в жилах, содержащих гадолинит. Особенно замечательна тесная ассоциация гадолинита с бериллом — случай, довольно редко описываемый в литературе. В этом отношении рассматриваемые пегматиты аналогичны некоторым пегматитам Южной Норвегии — Оннерод, Оллестаг, отчасти Хиттерё (Brögger и. а., 1922; Björlikke, 1935, 1937). Интересно отметить, что в участках, сложенных сахаровидным альбитом, который в виде прожилков пронизывает апографический пегматит, образуя местами массивные линзовидные скопления, гадолинит исчезает.

В одной жиле нами было встречено берилл-гадолинитовое гнездо (с примесью самарскита и акцессорным фергусонитом) размером около 3×5 м.

Гадолинит обычно выделяется в форме плохо образованных, криволинейных, со сглаженными ребрами, удлинённых по (001) кристаллов грубопризматического габитуса, с поверхности всегда покрытых коркой желто- и красно-бурых продуктов гипергенного изменения, у которых в шлифе часто обнаруживается колломорфное строение (рис. 2). Эти продукты представляют собой сложную смесь гидроокислов и карбонатов переменного состава типа $m\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot p\text{BeO} \cdot q\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot r\text{TR}_2\text{O}_3 \cdot s\text{H}_2\text{O} \cdot t\text{CO}_2$. В составе смеси преобладают гидроокислы железа и, по-видимому, присутствует Y-бастнезит. Размеры таких кристаллов гадолинита — от 0,5 до 1,5 см по длинной оси; в сечении они имеют то ромбовидную, то близкую к прямоугольной форму.

Гораздо реже встречаются более крупные (до 3 см) и сравнительно хорошо образованные, слабо изменённые, с блестящими гранями, призматические кристаллы с пирамидальными концевыми гранями; в основном развиты формы (110), (110), (011), (011), (111), (111). Кристаллы подобного типа описаны Я. Шетелигом из пегматитов Хиттерё в Южной Норвегии (Brögger и. а., 1922).

Как и в кристаллах гадолинита из Хиттерё, внутри описываемых кристаллов гадолинита встречаются включения кварца и полевого шпата (альбит-олигоклаза). Такое строение некоторых крупных кристаллов гадолинита («фаршированных», «футлярообразных») указывает на их метасоматическое образование. Крупные кристаллы гадолинита располагаются в альбитизированном блоковом пегматите центральных частей жил. Цвет минерала бархатно-чёрный, в тонких осколках — бутылочно-зелёный. Блеск смолистый. Излом полураковистый. Твёрдость 6,5—7,0. Спайность отсутствует. Удельный вес измерен методом С. А. Руденко — М. М. Василевского из навесок порядка 10 мг; в зависимости от степени

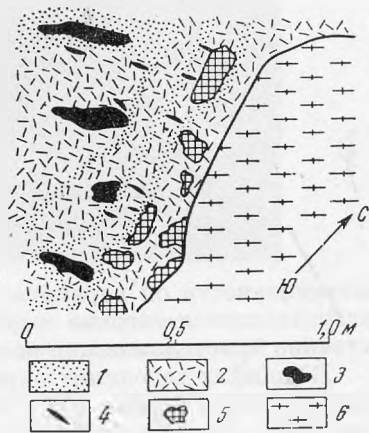


Рис. 1. Гадолинит в альбитизированном пегматите

1 — сахаровидный альбит, 2 — пластинчатый альбит-олигоклаз, 3 — кварц, 4 — кристаллы гадолинита, 5 — амазонит, 6 — вмещающие гранитоиды

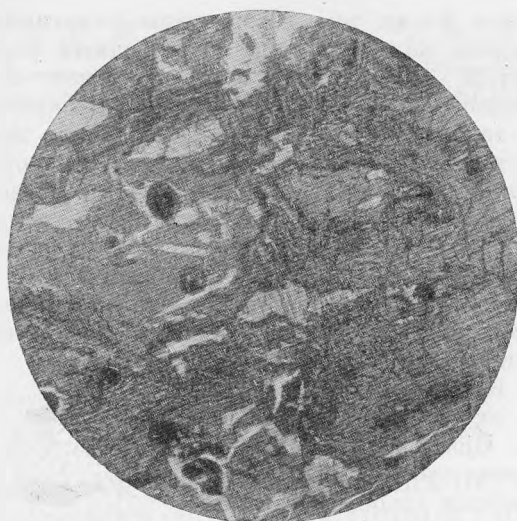


Рис. 2. Колломорфные продукты изменения гадолинита

Увел. 37, с одним николем

метамиктности он варьирует от 4,15 до 4,66. Крайние высокие значения, встречающиеся весьма редко, по-видимому, характеризуют уже собственно кристаллические разности (см. ниже).

В шлифах гадолинит окрашен в серо-зеленоватый цвет, обнаруживает слабую анизотропию ($N_g - N_p = 0.005 - 0.01$) и косое погасание ($cN_g = 7 - 8^\circ$); (+) $2V = 85^\circ$. Показатели преломления минерала: $N_g = 1,786$, $N_p = 1,780$.

Интересна отчетливо наблюдаемая в шлифах зональность роста (рис. 3). Иногда она отчетливо различима и макроскопически — на выветрелой поверхности кристаллов, благодаря соответствующему развитию описанных выше продуктов изменения (рис. 4).

Обычно минерал в естественном состоянии (без прокаливания) рентгеноаморфен. Однако он не полностью метамиктный. Об этом, помимо оптических свойств и наличия разностей с весьма высоким удельным весом (отвечающим удельному весу гадолинитов после прокаливания, т. е. более 4,60), свидетельствует также колебательный спектр гадолинита — более чувствительный индикатор степени метамиктности, чем рентгенограмма (Александрова и др., 1966). Инфракрасная спектроскопия гадолинита выполнена М. В. Ахмановой в ГЕОХИ им. В. И. Вернадского АН СССР. Съемка производилась на двулучевом ИК-спектрометре UR-10 Zeiss в области призм NaCl и KBr ($400 - 4000 \text{ см}^{-1}$). На инфракрасном спектре исследованного образца гадолинита (рис. 5), помимо обычных для любых (метамиктных и кристаллических) гадолинитов сильных полос поглощения 950 и 520 см^{-1} *, появляется, хотя и очень слабо выраженная, частота поглощения 700 см^{-1} , близкая к полосе поглощения ($705 - 720 \text{ см}^{-1}$), весьма характерной для гадолинита (по-видимому, связанной с валентными колебаниями связи Be—O), но присутствующей только в ИК-спектрах кристаллических (или прокаленных) разностей этого минерала.

* Эти частоты поглощения находятся соответственно в области колебаний валентной связи Si—O (950 см^{-1}) и в области деформационных колебаний $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдра (520 см^{-1}), где фиксируются также колебания связи кислорода (Александрова и др., 1966).



Рис. 3. Зональность роста в монокристалле гадолинита
Увел. 18, николи+. Светлое — продукты изменения гадолинита

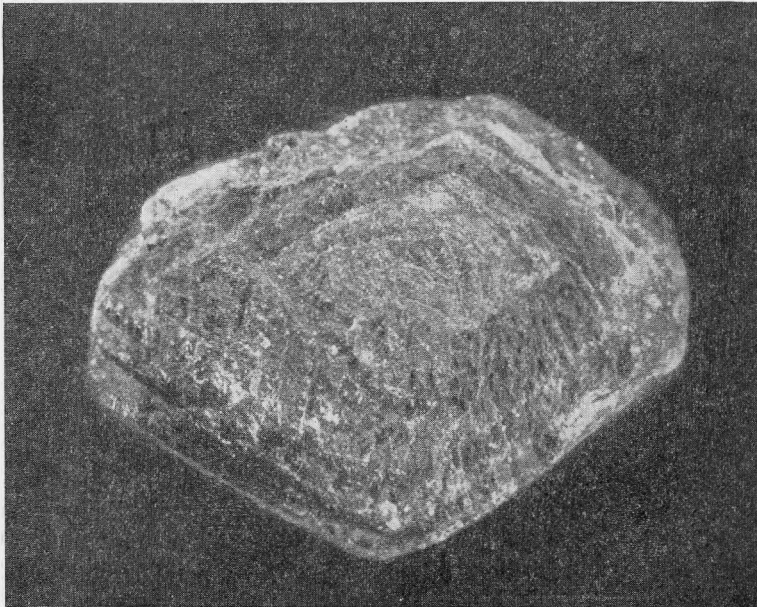


Рис. 4. Кристаллы гадолинита зонарного строения
Увел. 6

И. Т. Александровой изучена температурная зависимость величины диэлектрической проницаемости гадолинита в интервале 100—960°. Выяснено, что в данном случае диэлектрическая константа минерала не изменяется до 400°, а с 500° начинает расти. Этот рост связан преимущественно с потерей воды, заканчивающейся, согласно кривой нагревания (см. ниже), при 400—500°. Следует отметить также наблюдаемое при

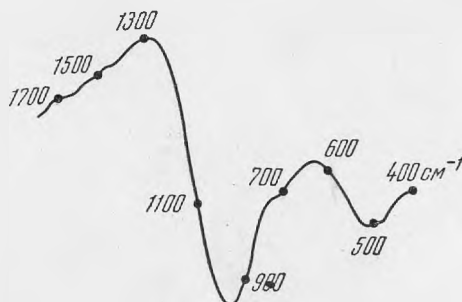


Рис. 5. Инфракрасный спектр поглощения гадолинита

500° изменении окраски гадолинита с зеленой на красно-бурю, что указывает на происходящее при этой температуре окисление железа. Это, вероятно, тоже влияет на величину ϵ . Ниже приведены зависимости диэлектрической константы гадолинита от температуры

t°	100	200	300	400	500	600	700	800	900	960
ϵ			4,69		5,07		4,90	5,07	6,15	6,38

Перепад величины ϵ при 700°, по-видимому, обусловлен началом рекристаллизации гадолинита. Переход из метамиктного состояния в кристаллическое, в основном завершающийся в интервале 750—800°, вызывает дальнейшее повышение диэлектрической константы.

Дифференциальная кривая нагревания гадолинита (рис. 6) получена в термической лаборатории ВИМС под руководством Л. И. Рыбаковой. На этой кривой отмечается слабый прогиб в интервале 200—400° (даже до 500°), обозначающий эндотермическую реакцию дегидратации. Более



Рис. 6. Дифференциальная кривая нагревания гадолинита

резко выражен экзотермический эффект, представленный двумя небольшими сближенными максимумами (при 732 и 753°) и отражающий переход минерала из метамиктного состояния в кристаллическое. Соответственно рентгенометрическое исследование гадолинита фиксирует при температурах 700—750° только начало его рекристаллизации (обычно при температурах выше первого, но ниже второго максимума минерал еще остается почти рентгеноаморфным — дает лишь несколько слабых отражений на дебаеграмме). Дальнейшее нагревание до 800° увеличивает число и интенсивность линий. После прокалывания при 900° в течение 30 мин. получается дифракционная картина, аналогичная таковой кристаллического гадолинита (табл. 1).

Значения межплоскостных расстояний гадолинита

Гадолинит из амазонитовых пегматитов Восточной Сибири (900°)			Кристаллический гадолинит (Александрова и др., 1966)		
<i>hkl</i>	<i>d : n</i>	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d : n</i>	<i>I</i>
001	4,77	2	001	4,65	4
—	—	—	210	4,07 *	1
—	—	—	111; 020	3,66 *	1
120	3,51	1	120	3,49	1
—	—	—	—	(3,38)	3
211	3,11	8	211	3,13	9
—	—	—	310; 220	2,98	2
021	2,94	1	021	2,93	2
121; 121	2,81	9	121; 121	2,814	10
221	2,55	10	221	2,540	9
—	—	—	130	2,44	1
—	2,425	1	—	(2,415)	1
002; 410	2,37	2	002; 410	2,34	4
—	—	—	012	2,23	2
031	2,206	3	031	2,20	2
—	—	—	411; 202	2,10	2
—	—	—	040; 312	(2,05)	2
—	—	—	212; 420	2,001	2
—	1,825	1	—	—	—
511	1,761	5	511	1,752	8
214; 600	1,657	5ш	214; 600	1,645	7
610	1,633	3	610	1,633	3
530; 003	1,571	2	530; 003	1,564	6
—	—	—	502	1,511 *	1
—	—	—	512	1,474	1
—	—	—	213; 023; 621	1,440	3
441; 700	1,418	3	441; 700	1,413	3
—	1,402	3	—	—	—
—	—	—	—	1,372	2
—	1,281	2	—	1,277	4
930; 060	1,244	3	930; 060	1,243	5
—	—	—	—	1,197	3
—	1,188	1	—	1,182	3
—	1,177	4	—	1,173	3
004	1,161	3	004	1,162	2
—	—	—	—	1,139	1
—	—	—	—	1,122	6
—	1,104	6	—	1,099	6
—	1,085	6	—	1,080	2
—	1,067	6	—	1,067	2
—	1,047	5	—	1,045	3
—	1,036	5	—	1,035	4
—	—	—	—	1,023	2
—	1,013	4	—	1,011	3

* Эти линии часто отсутствуют.

Дифрактограмма гадолинита получена в лаборатории ВИМС под руководством Г. А. Сидоренко. Съемка производилась в камере РКД диаметром 57,3 мм на неотфильтрованном Fe-излучении, при напряжении 35 kV и силе тока 12 mA. Межплоскостные расстояния промерялись миллиметровой линейкой с точностью $\pm 0,2$ мм. Оценка интенсивности отражений — визуальная, по 10-балльной шкале. Минерал прокаливался в муфельной печи при свободном доступе воздуха.

Как видно из табл. 2, расхождения в порошкограммах прокаленного при 900° образца гадолинита и кристаллического гадолинита (Александрова и др., 1966) несущественны.

Приведенная в табл. 1 дебаеграмма проиндицирована И. Т. Александровой графическим методом Л. С. Палатника. На основе полученных индексов найдены следующие параметры кристаллической решетки гадолинита: $a = 9,881 \text{ \AA}$, $b = 7,547 \text{ \AA}$, $c = 4,679 \text{ \AA}$, $\beta = 90^\circ 36'$ ($V = 349,12 \text{ \AA}^3$). И. Т. Александровой (Александрова и др., 1966) показано, что некоторое непостоянство параметров a и c решетки гадолинита закономерно связано с изменением состава минерала, в первую очередь содержания железа, бора, кальция и редких земель цериевой группы. Наблюдаемые в данном случае изменения параметров хорошо укладываются в устанавливаемые И. Т. Александровой зависимости.

Состав гадолинита определен в микрохимической лаборатории ВИМС Т. И. Столяровой (табл. 2).

По сравнению с гадолинитами из других районов в анализированном образце установлено несколько повышенное содержание кремнезема.

Таблица 2

Химический состав гадолинита из некоторых пегматитовых месторождений (вес. %)

Окислы	Восточная Сибирь, амазонитовые пегматиты	Кольский п-ов, амазонитовые пегматиты			Хиттерё, Южная Норвегия (Brogger u. a., 1922)	Фрикстад Ивеланд, Южная Норвегия (Brogger u. a., 1922)	Теоретический состав
		(Бельков, 1958)	(Бельков, 1958)	(Семенов, 1963)			
SiO ₂	25,20	24,68	24,05	24,75	24,28	24,56	22,20
FeO	6,55	11,52	5,71	12,27	11,16	10,23	13,20
Fe ₂ O ₃	0,98	0,21	8,17	0,57	0,84	0,40	—
MgO	0,17	0,01	0,04	—	0,22	0,13	—
MnO	—	0,33	—	0,29	0,19	0,19	—
BeO	9,18	10,30	10,97	10,13	9,65	9,69	9,20
Al ₂ O ₃	4,94	—	0,08	1,22	—	0,49	—
Σ TR ₂ O ₃	48,52	50,59 ¹	49,39 ²	48,56 ³	51,98 ⁴	51,73 ⁵	55,40
(Zr, Ti)O ₂	—	—	0,06	—	—	Сл.	—
ThO ₂	1,65	0,10	0,38	0,60	0,39	0,34	—
CaO	1,35	0,53	0,82	0,99	0,42	0,45	—
U ₃ O ₈	—	0,10	0,30	—	—	—	—
K ₂ O	—	0,07	—	—	—	0,12	—
Na ₂ O	—	0,18	0,30	0,07	0,17	0,42	—
B ₂ O ₃	0,57	—	—	—	—	—	—
H ₂ O ⁺	0,18	1,20	—	0,16	} 0,54	—	—
H ₂ O ⁻	—	0,10	0,04	0,05		0,83	—
Сумма	99,29	100,09	100,31	99,66	99,84	99,60 ⁶	100,00
Уд. вес	4,66	4,15	4,12	—	4,51	4,35	

Аналитики Т. И. Столярова, З. М. Гилева, U. Petterson, З. И. Горощенко, М. Е. Казакова, A. Rödland.

¹ В оригинале: Ce₂O₃ 0,67%; Σ La₂O₃ 0,86%; Σ Y₂O₃ 49,06%.

² В оригинале: Ce₂O₃ 2,22%; Σ La₂O₃ 4,94%; Σ Y₂O₃ 42,23%.

³ В оригинале: Ce₂O₃ 2,27%; Σ La₂O₃ 3,71%; Σ Y₂O₃ 42,58%.

⁴ В оригинале: Ce₂O₃ 1,21%; (La, Di)₂O₃ 4,26; Σ Y₂O₃ 46,51%.

⁵ В оригинале Σ Y₂O₃ 43,85%; Σ Ce₂O₃ 7,88%.

⁶ Включая 0,02% P₂O₅; сл. PbO.

Не исключено, по-видимому, некоторое загрязнение примесью кварца. Обращает на себя внимание также необычно высокое (~5% против обычных 0,5—1,5%) для гадолинитов содержание глинозема. Более высокое содержание Al_2O_3 в гадолините, равное 6,93%, указывается только в статье М. А. и В. С. Кудриных (1961) и для гадолинита из КНР (Александрова и др., 1966). С высоким содержанием глинозема, несомненно, связана низкая железистость минерала (7,53% $FeO + Fe_2O_3$ против обычных 11—13%). Последнее указывает на то, что глинозем действительно входит в состав минерала, а не является чужеродной примесью. Следует отметить также несколько повышенные по сравнению с большинством анализов содержания тория и кальция (впрочем, в гадолините, описанном Кудриными, содержание обоих этих элементов значительно выше). В геохимическом отношении весьма интересно присутствие в составе гадолинита 0,57% B_2O_3 .

Таблица 3

Состав редкоземельных элементов в гадолините

(в процентах к сумме, принятой за 100)

По данным рентгеноспектрального анализа

La_2O_3	Ce_2O_3	Pr_2O_3	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Gd_2O_3	Dy_2O_3	Ho_2O_3	Er_2O_3	Tu_2O_3	Yb_2O_3	Lu_2O_3	Y_2O_3
—	5,6	1,8	6,2	2,9	2,6	5,9	1,5	5,3	1,2	7,8	0,6	58,6
5,86	19,3	—	14,3	4,4	5,6	6,15	—	4,4	—	3,37	—	36,6

Первая строка — аналитик К. М. Шмелева, вторая строка — аналитик Н. В. Туранская.

По данным хроматографического анализа

La_2O_3	Ce_2O_3	Pr_2O_3	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Gd_2O_3	$(Y + Dy)_2O_3$	Er_2O_3	$(Tu + Yb + Lu)_2O_3$
5,0	6,8	1,0	9,1	4,5	2,7	57,7	5,4	7,7

Аналитик Л. А. Стегнухина.

Как упоминалось, низкая концентрация бора — вообще характерная геохимическая особенность пегматитов района, в том числе и содержащих гадолинит. Турмалин, в частности, для них большая редкость. Тем не менее в гадолините все же отмечается присутствие, пусть небольшого количества, бора, т. е. гадолинит выступает в качестве минерала-концентратора бора даже в неблагоприятных условиях его общего дефицита. Это связано, очевидно, с хорошо известным фактом изоструктурности гадолинита с другими минералами группы датолита, в частности с гомилитом $Ca_2FeB_2Si_2O_{10}$, вследствие чего решетка гадолинита оказывается исключительно благоприятной для вхождения в нее бора.

В гадолинитах из других месторождений содержание бора может быть и значительно более высоким: например, в гадолините из пегматитов Иттерби (Швеция) указывается (Doelter, 1931) 2,32% B_2O_3 . Полуколичественный спектральный анализ устанавливает в гадолините присутствие порядка $n \cdot 10^{-1}\%$ Na, Li, Zn; $n \cdot 10^{-2}\%$ Sc, Cu, Pb; $n \cdot 10^{-3}\%$ Sn, Bi, Ga. Расшифровка состава редких земель в гадолините (табл. 3) выполнена рентгеноспектральным методом в лабораториях ВИМС (К. М. Шмелевой) и ГЕОХИ (Н. В. Туранской), а также методом хроматографии на бумаге в лаборатории ВИМС (Л. А. Стегнухиной).

Используя результаты химического (хроматографического) анализа в качестве контрольных, следует признать более удовлетворительной рентгеноспектральную расшифровку, выполненную К. М. Шмелевой, как

лучше совпадающую с данными хроматографии (учитывая вообще невысокую точность анализа). График распределения редких земель в гадолините построен на основании рентгеноспектрального анализа, выполненного К. М. Шмелевой (рис. 7). На графике вырисовываются два практически одинаковых максимума — неодимевый и диспрозиевый и несколько больший третий максимум — иттербиевый.

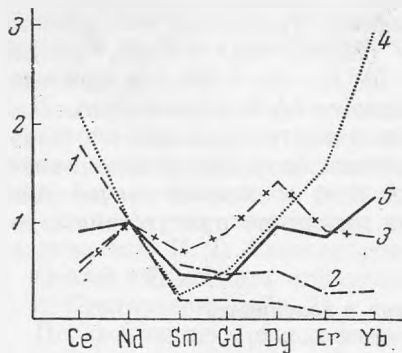
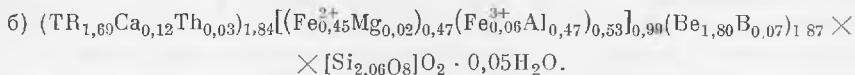
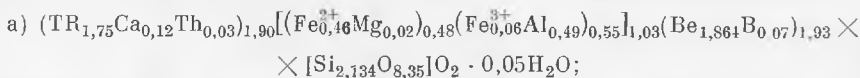


Рис. 7. Состав редкоземельных элементов в гадолините

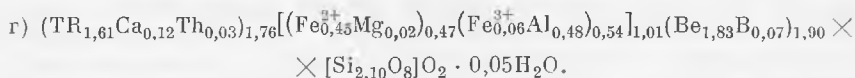
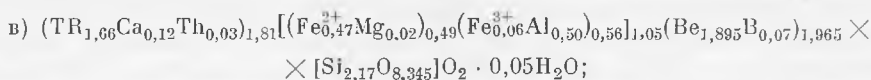
1—4 — типы распределения редкоземельных элементов в гадолинитах из различных месторождений по Вайнштейну и др. (1960), 5 — гадолинит из пегматитов Восточной Сибири

Интересно высокое содержание в анализированном минерале редких земель цериевой группы, которое по существу равно содержанию иттриевых земель (без иттрия, на долю которого приходится больше, чем на все редкие земли, вместе взятые). Столь высокое (близкое к 1:1) отношение цериевых и иттриевых редких земель необычно для нормальных гадолинитов (в которых чаще преобладает иттриевая группа) и приближает описываемый минерал к церогадолиниту (точнее, этот минерал занимает близкое к среднему положение в намечающемся изоморфном ряду гадолинит-церогадолинит)*.

Расчет химической формулы гадолинита сделан по предложенному П. В. Павловым и Н. В. Беловым (1957, 1959) варианту структурной формулы: $Y_2FeBe_2[SiO_4]_2O_2^{**}$. Средний молекулярный вес окислов редких земель рассчитан в двух вариантах: по анализу К. М. Шмелевой и по анализу Н. В. Туранской. Расчет формулы по первому варианту выполнен: а) на сумму катионов, равную 7, и б) на $O = 10$. В результате получены следующие формулы:



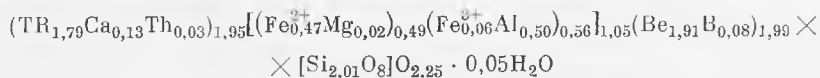
Обе формулы получаются не вполне удовлетворительными, причем первая все же лучше второй, несмотря на больший избыток кремнезема. Попытка избавиться от этого избытка расчетом формулы на $Si = 2$ существенно ухудшает ее, так как создает большой дефицит катионов. Установив, что лучшим способом расчета формулы является расчет на сумму катионов, мы все же рассчитали формулу по второму варианту также обоими способами (причем расчет на сумму катионов опять дал лучшие результаты):



* Согласно определению Н. В. Туранской, отношение $\Sigma Ce_2O_3 : \Sigma Y_2O_3$ (без Y) достигает 3,5:1, а $\Sigma Ce_2O_3 : \Sigma Y_2O_3$ (с Y) $\approx 1:1$, т. е. этот вывод подтверждается.

** А. А. Беус (1960) предлагает включать бериллий в состав радикала, записывая формулу в виде $Y_2Fe[BeSiO_4]_2O_2$.

Эти формулы при увеличившемся избытке SiO_2 в формуле «в» оказались хуже предыдущих и по величине члена, содержащего редкие земли. Результаты пересчета показывают, что, по-видимому, правильнее в данном случае базироваться на расшифровке состава редких земель, выполненной К. М. Шмелевой, а не Н. В. Туранской*. Избыток SiO_2 , по всей вероятности, следует просто исключить как образовавшийся за счет примеси кварца. Таким путем может быть получена более удовлетворительная формула (по первому варианту):



или $(\text{TR}, \text{Ca}, \text{Th})_{1,95}(\text{Fe}, \text{Al})_{1,05}(\text{Be}, \text{B})_{1,99}[\text{SiO}_4]_{\text{O}_{2,25}} \cdot 0,05\text{H}_2\text{O}^{**}$.

Такие особенности состава описанного минерала, как повышенное содержание цериевых редких земель и тория, по-видимому, обусловлены петрохимическими особенностями пегматитов, отличающихся повышенной щелочностью.

Устанавливаемая для них связь образования гадолинита с явлениями альбитизации отмечается и для других месторождений, в частности для амазонитовых пегматитов Кольского полуострова (Бельков, 1958) или пегматитов Баринджер Хилл (Техас, США), а также, по-видимому, Южной Норвегии (Хиттерё, Ивеланд) и Швеции (Иттерби, Кимита). На рассмотренном материале уточняется положение гадолинита в ходе развития явлений замещения в пегматитах, именно связь его с ранней стадией альбитизации, выраженной в образовании пластинчатого или призматического альбит-олигоклаза, тогда как поздняя альбитизация («сахаровидный» альбит) вызывает растворение и вынос гадолинита, становящегося на этой стадии неустойчивым. Гадолинит образуется, по всей видимости, в конце ранней стадии альбитизации, развиваясь метасоматическим путем по пластинчатому альбит-олигоклазу. В этом отношении наши данные подтверждают данные А. Я. Лунца (1961) для пегматитов Кольского полуострова, хотя с главным выводом этого автора — об образовании гадолинита на позднем гидротермальном этапе формирования пегматитов — мы согласиться не можем, учитывая наблюдаемые в нашем случае взаимоотношения гадолинита и поздней альбитизации, которые свидетельствуют о несомненно более позднем развитии сахаровидного альбита. Скорее всего образование гадолинита в конце стадии ранней альбитизации связано с происходящим в это время в связи с понижением температуры изменением щелочности растворов, вызывающим распад фторкомплексов бериллия и редких земель — наиболее вероятных форм нахождения этих элементов в высокотемпературных растворах.

Авторы весьма признательны И. Т. Александровой за предоставленную возможность использовать полученные ею данные и А. И. Гинзбургу за ценные советы и замечания.

* Это можно было бы и не отмечать, если бы анализ Н. В. Туранской уже не цитировался широко в литературе (Вайнштейн и др., 1960; Семенов, 1963; Александрова и др., 1966).

** Проверка формулы с использованием эмпирических значений удельного веса (4,66) и объема элементарной ячейки (349,12) дала (после исключения из анализа избытка SiO_2 в 1,54%) несколько заниженные сумму катионов (6,72) и количество атомов кислорода (9,84), что не удивительно, учитывая частичную метамиктность минерала (расчет формулы тем же способом непосредственно по анализу, без избытка SiO_2 , дает аналогичный дефицит суммы катионов).

ЛИТЕРАТУРА

- Александрова И. Т. Физические свойства некоторых силикатов редких земель и методы их диагностики. Автореф. канд. дисс., 1964.
- Александрова И. Т., Гинзбург А. И., Куприянова И. И., Сидоренко Г. А. Редкоземельные силикаты. — Сб. «Геология месторождений редких элементов», вып. 26. Госгеолтехиздат, 1966.
- Бельков И. В. Иттриевая минерализация амазонитовых пегматитов щелочных гранитов Кольского п-ова. — Сб. «Вопросы геол. и минерал. Кольского п-ова», вып. 1, 1958.
- Бетехтин А. Г. Минералогия. Изд-во АН СССР, 1950.
- Беус А. А. Геохимия бериллия и генетические типы бериллиевых месторождений. Изд-во АН СССР, 1960.
- Вайнштейн Э. Е., Александрова И. Т., Туранская Н. В. Состав редких земель в гадолинитах из месторождений различных генетических типов. — Геохимия, 1960, № 6.
- Вайнштейн Э. Е., Сидоренко Г. А., Тугаринов А. И., Туранская Н. В. О соотношении индивидуальных редких земель в гадолините. — Геохимия, 1958, № 3.
- Дворкин-Самарский В. А. Генезис и закономерности пространственного размещения редкоземельных пегматитов одного из районов Восточной Сибири. — Геология и геофизика, 1962, № 4.
- Кудрина М. А., Кудрин В. С. Гадолинит из щелочных пегматитов Сибири. — Сб. «Геология месторождений редких элементов», вып. 9. Госгеолтехиздат, 1961.
- Луц А. Я. О природе гадолинита в амазонитовых пегматитовых жилах. — Записки Всес. мин. об-ва, 1961, 90, вып. 6.
- Павлов П. В., Белов Н. В. Кристаллическая структура гердерита, датолита и гадолинита. — Докл. АН СССР, 1957, 114, № 4.
- Павлов П. В., Белов Н. В. Кристаллическая структура гердерита, датолита, гадолинита. — Кристаллография, 1959, 4, № 3.
- Петрова Е. А., Сидоренко Г. А., Иванова Т. И. О кристаллическом гадолините. — Сб. «Геология месторождений редких элементов», вып. 9. Госгеолтехиздат, 1961.
- Семенов Е. И. Минералогия редких земель. Изд-во АН СССР, 1963.
- Ферсман А. Е. Пегматиты, т. I. Гранитные пегматиты. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1940.
- Черник Г. П. Результаты исследования химического состава нескольких образцов скандинавских гадолинитов. — Записки Имп. мин. об-ва, 1906, 43, вып. 2.
- Штрунц Х. Минералогические таблицы. Госгортехиздат, 1962.
- Bjørlikke H. The mineral paragenesis and classification of the granite pegmatites of Iveland Setersdal. S. Norway. — Norsk. geol. tidsskr., 1935, 14, N 3—4.
- Bjørlikke H. Mineral paragenesis of some granite pegmatite near Kragerø, Southern Norway. — Norsk. geol. tidsskr., 1937, 17, N 1.
- Brögger W. C., Vogt Th., Shetelig J. Die Mineralien der Südnorwegischen Granitpegmatitgänge. II. Silikate der seltenen Erden (Y-Reihe und Ce-Reihe). — Norske Videnskaps-Selskabets Skr., I. Mat.-naturv. Kl., 1922, N 1, Kristiania.
- Chudoba K., Lange H. Rekrystallisationsversuche an autoisotropisierten Gadolinit, Samarskit und Euxenit. — Neues Jahrb. Miner., A, 1949.
- Doelter C. Handbuch der Mineralchemie. Bd. IV. Leipzig, 1931.
- Hidder W. E. Results of late Mineral Research in Llano County, Texas. — Amer. J. Sci., 1905, Ser. 4, 19.
- Parker R. J., Quervain F. Gadolinite aus den Schweizeralpen. — Schweiz. Mineral. und Petrogr. Mitteil., 1940, 20, N 1.
- Pellas P. Sur l'établissement de l'état metamicté dans le gadolinite. Bilan énergétique de la recristallisation. — C. R. Acad. Sci., Paris, 1952, 236, N 6.

Л. К. ЯХОНТОВА, А. П. ГРУДЕВ, И. А. ПОНОМАРЕВА

*Кафедра Минералогии МГУ***ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ АРСЕНИДНЫХ МИНЕРАЛОВ**

В последнее время исследователи гипергенных процессов минералообразования все чаще и чаще оперируют с диаграммами состояния отдельных элементов, построенными в координатах Eh—рН, так как окислительно-восстановительные потенциалы среды и минералов (Eh), а также концентрация ионов водорода в водах зоны окисления являются важнейшими характеристиками, определяющими направление и результат гипергенных процессов минералообразования.

В соответствии с этим экспериментальной моделью процесса окисления рудных минералов, очевидно, может быть гальваническая ячейка, в которой электродами служат проводящие минералы, погруженные в электролиты, а мерой окислительно-восстановительных процессов — электродвижущая сила, возникающая на границах раздела указанных проводников. Отсюда в практической работе величины Eh минеральных систем измеряются как электродные потенциалы минералов, погруженных в тот или иной раствор.

Нет сомнения, что изучение электрохимического поведения минералов представляет большой теоретический и практический интерес. Достаточно указать на ряд работ Дадсона (Dadson, 1932), Щербины (1940), Гаррелса (1962), Свешникова (Свешников, Добычин, 1956; Свешников, 1958; Свешников, Ильин, 1964) и других, как станет очевидно, что электрохимические свойства минералов с успехом используются для парагенетического анализа минералов и элементов зоны гипергенеза, с ними связываются вопросы рассеяния элементов и последовательности отложения минералов, по ним дается оценка вод, циркулирующих в зонах окисления, а также определяется степень устойчивости отдельных минералов в ходе развития гипергенных процессов. Иногда разная электрохимическая активность окисленных руд используется в геофизических поисках и разведке.

В настоящее время электрохимические сведения имеются в основном для сульфидных минералов, которые по своей проводимости приближаются к металлам и для которых в большей мере применимы законы электрохимии. Но из литературных данных видно, что в этой области имеется масса нерешенных вопросов и трудностей. Главными среди них следует считать отсутствие единого представления о природе электродных потенциалов минералов и чрезвычайную сложность сопоставлений имеющихся результатов из-за отсутствия единой методики измерений и разноплановости проводимых исследований.

Тем не менее для многих сульфидных электродов получены диаграммы E_h — pH , частично выявлена зависимость E_h от окислительной функции среды различных концентраций (Свешников, Ильин, 1964), от величины pH и концентрации ионов серы в растворе (Sato, 1960), от концентрации тяжелых металлов в электролитах и отклонений состава сульфидов от идеальной формулы (Rechenberg, 1951; Noddack und Wrabetz, 1955; Noddack, Wrabetz und Herbst, 1955).

В результате этого изучения установлено следующее:

1) рост концентрации окисляющей среды заметно повышает E_h сульфида, который с дальнейшим ростом концентрации среды становится близким к электродам первого рода, обратимым относительно ионов металла; эта зависимость изучена только для пирита и области pH 1—2;

2) для большинства сульфидов устанавливается обратная зависимость E_h от pH , но чаще в области $pH > 5$;

3) в кислых средах E_h некоторых сульфидов определяется лишь активностями тяжелых металлов, а сами минералы в этих условиях напоминают металлы — электроды первого рода;

4) E_h сульфидов также зависит от активности восстановленных форм ионов серы в растворе, когда с ростом щелочности последнего происходит переход H_2S — HS^- — S^{2-} , что постепенно понижает потенциал электрода; но увеличение концентрации сульфидных ионов повышает E_h сульфидов, которые в дальнейшем начинают вести себя, как электроды второго рода, обратимые относительно ионов серы (Свешников, Ильин, 1964); интересно отметить, что, по мнению Сато (Sato, 1960), сульфат-ион не участвует в потенциалопределяющих электродных реакциях.

Арсениды в электрохимическом отношении почти не изучены. Имеются лишь мало надежные сведения о величине E_h для образцов, в которых преобладающий шмальтин ассоциировался с другими арсенидами и сульфоарсенидами (Dadson, 1932), а также наши данные по изучению электродного потенциала этого арсенида в сульфатной среде при изменении pH от 4,2 до 7 (Яхонтова и др., 1965).

В данной работе изложены результаты изучения E_h некоторых арсенидов, которые проводились в соответствии с тремя главными задачами:

1) установлением зависимости E_h от pH в сернокислой среде,

2) определением характера зависимости E_h арсенидов от состава среды,

3) выяснением влияния на потенциал арсенидов изменения концентрации среды.

Как видно, выполненные эксперименты в большей степени имели методическое значение. В качестве электродов были использованы лёллингит, саффлорит, шмальтин и никелин. Лёллингит из месторождения Дольни Бору (ЧССР) был получен из коллекции Пражского университета от доктора Франтишека Чеха. Минерал оказался мономинеральным и имел состав $FeAs_{1,91}$. Никелин из месторождения Бу-Аззер также совершенно однородный, с очень небольшими примесями железа и кобальта (каждого менее 0,01%), подарил авторам К. А. Власов из личной коллекции. Саффлорит и шмальтин были отобраны в виде близких к мономинеральным образцам на одном из месторождений Тувы; их составы: $(Co_{0,5}Fe_{0,5})As_{1,82}$ и $(Co_{0,6}Ni_{0,3}Fe_{0,1})As_{2,23}$.

Электроды из указанных арсенидов были приготовлены в виде аншлифов, рассмотренных под микроскопом. Участки их с обнаруженными примесями других минералов закрыли парафином, а сами аншлифы запечатали в полистироловую оболочку, так что открытой оказалась лишь часть мономинеральной поверхности арсенида. С помощью стеклянной трубки в аншлифе была укреплена платиновая проволока, через которую осуществлялась связь электрода-арсенида с потенциометром.

Измерения потенциалов проводились в стеклянном цилиндрическом сосуде диаметром 11 см и высотой 7,5 см. Сосуд снабжен притертой крышккой с восьмью отверстиями в виде коротких патрубков, позволяющих осуществлять заземление раствора и вставлять на резиновых пробках стеклянный, платиновый и каломельный электроды, минерал-электрод, термометр, микробюретку, а также трубку для отвода газов.

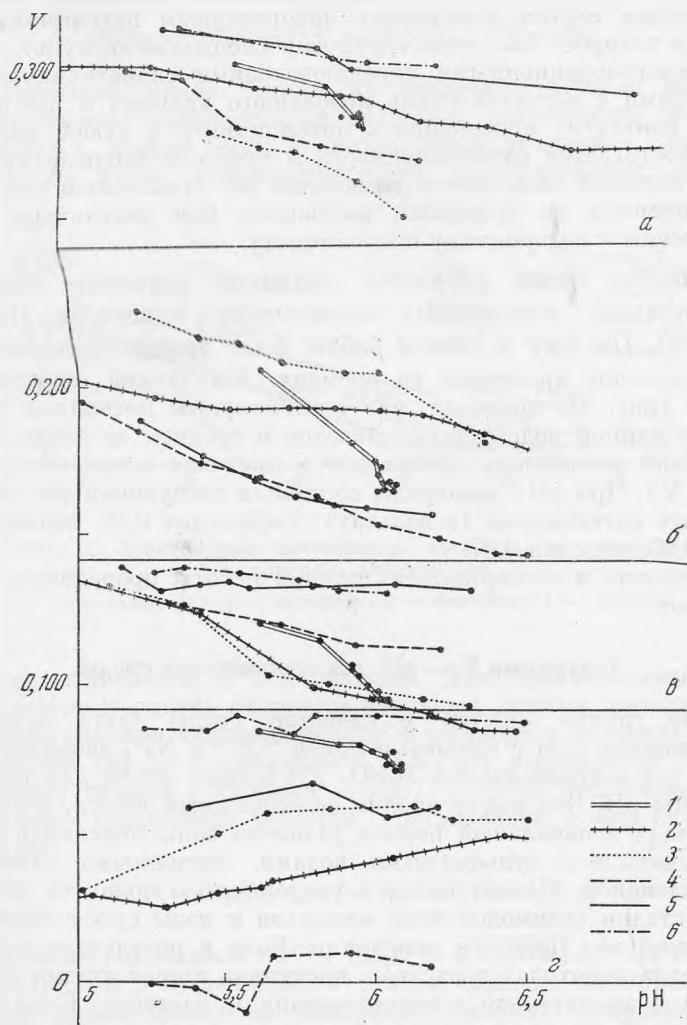


Рис. 1. Электродные потенциалы арсенидов в различных электролитах

a — сафлорит, *б* — лёллинит, *в* — шмальтин, *г* — никелин; 1 — H_2O ; 2 — $H_2O + H_2SO_4 + NaOH$; 3 — $As_2O_3 + H_2O + H_2SO_4 + NaOH$; 4 — арсенат натрия + $H_2O + H_2SO_4 + NaOH$; 5 — сульфаты Co, Ni, Fe + $H_2O + H_2SO_4 + NaOH$; 6 — арсенат Co, Ni + $H_2O + H_2SO_4 + NaOH$. Двойные линии — установление стационарных потенциалов арсенидов во времени; замеры произведены через 20 мин.

У дна сосуда имеется специальный горизонтальный патрубок с винтовым зажимом, с помощью которого можно менять жидкости в сосуде или вводить газы.

Залитый электролитом описанный сосуд представляет собой гальваническую ячейку, позволяющую в довольно широком диапазоне условий

измерять одновременно ряд величин: электродный потенциал одного из двух минералов, разность потенциалов, а также рН, температуру и потенциал раствора. При измерениях использовалась магнитная мешалка марки ММ-2 для сведения к минимуму градиента содержаний растворенных веществ и газов, вызывающих появление концентрационной электродвижущей силы, искажающей результаты эксперимента.

Потенциалы минералов и другие указанные величины в описанной гальванической ячейке измерялись лабораторным потенциометром типа ЛП-58, для которого был сконструирован специальный пульт управления с двумя многопозиционными переключателями радиотехнического типа, позволяющими с затратой очень небольшого времени и при полной надежности контактов присоединять потенциометр к любой паре электродов, чем достигается одновременность и точность наблюдений и измерений. Для большей надежности измерения рН стеклянный электрод регулярно проверяли по буферным растворам. Все результаты измерений были отнесены к водородному полуэлементу.

В последнее время уделяется внимание изучению стационарных (установившихся) электродных потенциалов минералов (Свешников, Ильин, 1964). Поэтому в данной работе было проведено изучение изменения потенциалов арсенидов во времени. Результаты, представленные на графике (рис. 1), показали, что стационарный потенциал арсенидов в дистиллированной воде устанавливается в среднем за 1 час. Дальнейшие колебания потенциала происходят в пределах погрешности измерений ($\pm 0,01$ V). При рН 6 минералы составили следующий ряд изменения стационарных потенциалов (в вольтах): саффорит 0,28, лёллингит 0,17, шмальтин 0,10, никелин 0,07.

Все измерения в экспериментах данной работы проводились с интервалом в 1 час.

Диаграмма Е_р—рН для сернокислой среды

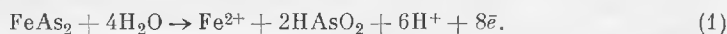
В первой группе опытов в качестве среды была использована дистиллированная вода с примесью ионов SO_4^{2-} и Na^+ , вводимых по каплям в виде концентрированной H_2SO_4 и 1%-ного NaOH для регулирования величины рН. Это имеет вполне определенный смысл, поскольку во многих случаях в начальный период развития зоны окисления арсениды могут встречаться с сульфатными водами, лишенными значительных количеств катионов. Можно также с уверенностью полагать, что именно эта первая стадия взаимодействия минерала и воды существенно влияет на дальнейший ход процесса окисления. Если в результате этой стадии ионы минерала переходят в раствор, наступает вторая стадия окисления, проходящая в значительно минерализованном растворе. Если же в результате первой стадии образуется нерастворимая корка, окисление замедляется или прекращается.

Вследствие изложенного на первом этапе была сделана попытка получить диаграммы зависимости электродных потенциалов арсенидных минералов от величины рН в начальной стадии окисления. Результаты измерений представлены на рис. 2. Во всех случаях для химической интерпретации полученных графиков Е_р—рН были использованы диаграммы состояния элементов в воде при 25° (Purbaix, 1963), а также уравнение Нернста, отражающее зависимость электродного потенциала (Е_р) от активности ионов, участвующих в потенциалопределяющих реакциях:

$$E_r = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[D]^d [E]^e}{[B]^b [C]^c}$$

(для реакции $bB + cC \rightarrow dD + eE + n\bar{e}$).

Диаграмма для лёллингита¹ характеризуется тремя резко выделяющимися участками. На первом из них (рН 0—5) потенциал минерала быстро снижается от 0,47 до 0,20 V. При этом угол наклона этой линии характеризуется тангенсом, равным $-0,054$. В соответствии с диаграммами состояния железа и мышьяка в растворах такой уклон позволяет предполагать протекание следующей реакции:



Соответственный уклон линии на диаграмме должен быть равен $-0,044$, что заметно отличается от значения, полученного экспериментально (на 20%). Может быть, в предлагаемом уравнении следует принять несколько иные стехиометрические коэффициенты; возможно,

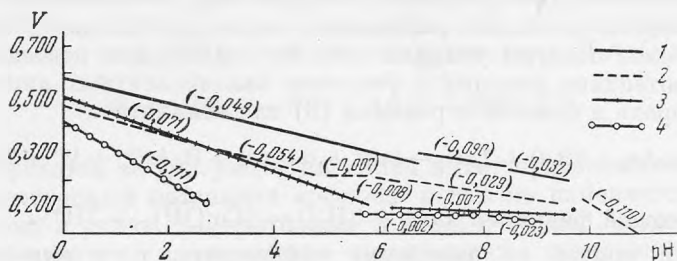


Рис. 2. Электродные потенциалы арсенидов в сульфатно-натриевом электролите

1 — саффорит, 2 — лёллингит, 3 — шмальтин, 4 — никелин

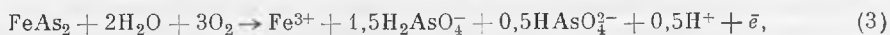
существенно отличается и ход реакции. Для окончательного решения вопроса следует накопить экспериментальные данные, связанные с изучением форм анионов, образовавшихся в растворе в условиях опыта.

На участке рН 5—7 зависимость E_h —рН выражается значительно выположенной линией с уклоном $-0,007$, $-0,008$, что, очевидно, может быть отражено уравнением реакции, протекающей почти независимо от величины рН:



(с последующим гидролизом $\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \overline{\downarrow} \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$).

На участке рН > 7 начинается резкое падение потенциала лёллингита, когда уклон линии на диаграмме сначала становится равным $-0,029$, а затем достигает величины $-0,110$. Предположительно здесь могут быть такие последовательно протекающие реакции:



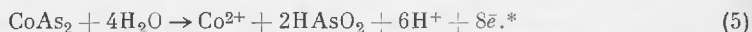
с теоретическими уклонами линий, очень близкими к полученным в опыте и равными $-0,030$ и $-0,118$, а также с последующим гидролизом иона Fe^{3+} . Измерения показали, что на третьем участке потенциал лёллингита падает от 0,15 V почти до нуля.

Вероятно, перелом кривой при рН ≈ 5 вызван изменением заряда ионов железа, возникающих при окислении минерала, а в последую-

¹ Здесь и в дальнейшем диаграмма построена обработкой опытных данных с помощью метода наименьших квадратов.

щем — изменением соотношения различных форм арсенатного иона, зависящим от pH раствора.

У саффорита диаграмма Eh—pH характеризуется наличием двух участков. Первый из них лежит в пределах изменения pH от 0 до 6,5. Здесь потенциал минерала довольно резко падает от 0,57 до 0,25 V, что соответствует уклону графика $-0,049$. Возможно, на этом участке протекает реакция окисления, аналогичная предполагаемой для лёллингита в этих же пределах величины pH:



Теоретический уклон линии, отвечающей указанной реакции, составляет $-0,044$, что близко к данным измерений.

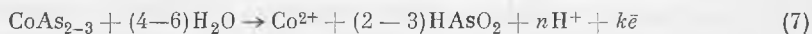
Второй участок диаграммы, на котором при увеличении pH от 6,5 до 9,5 электродный потенциал саффорита падает от 0,25 до 0,20 V, характеризуется более пологим уклоном $-0,030$, $-0,032$. Это позволяет предположить протекание реакции с участием как арсенатных анионов, так и ионов водорода и близкой к реакции (3) для лёллингита:



(с последующей реакцией $\text{Co}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \downarrow \overline{\text{Co}(\text{OH})_2} + 2\text{H}^+$).

Перелом кривой на диаграмме саффорита, т. е. переход первого участка во второй, очевидно, связан в основном с соотношением различных форм мышьякового аниона. Выпояживание кривой на втором участке в некоторой степени также связано, по-видимому, с определенным участием в реакциях железа, не учтенного здесь, когда процесс окисления минерала может проходить по реакции, близкой к реакции (3), свойственной в этой области лёллингиту.

У шмальтина на диаграмме Eh—pH, подобно саффориту, выделены два участка. Первый участок ограничен величинами изменения pH от 0 до 6. Здесь потенциал минерала снижается довольно резко — от 0,51 до 0,09 V, так что соответствующий уклон линии на диаграмме достигает $-0,071$. Судить о характере протекающей здесь реакции в связи с очень сложным составом арсенида трудно. Возможно, она в какой-то мере аналогична реакциям (1) и (5), характерным для лёллингита и саффорита в кислой среде, вследствие чего может быть предположена такой в самом общем виде:



(с последующим гидролизом кобальта). Эта реакция в большей степени, чем прочие, отклоняется от реально протекающего процесса окисления арсенида в кислых условиях, так как она чрезвычайно упрощена и даже в таком виде неудовлетворительно согласуется с экспериментом.

На втором участке, в близнейтральной области (pH 6—9,5), электродный потенциал шмальтина практически не изменяется, что видно из весьма малой величины уклона линии на диаграмме ($-0,007$). Можно предполагать, что здесь должна протекать реакция, характеризующаяся отсутствием ионов водорода, т. е. независимая от величины pH раствора. Этой реакцией может быть реакция

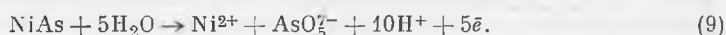


удовлетворительно отвечающая экспериментальному уклону графика.

* Здесь и в последующем для простоты опущены дополнительные компоненты в составе минерала (Fe, Ni и др.).

Никелин не является исключением в том смысле, что и его диаграмма делится на довольно четко выраженные участки. Первый из них соответствует изменению рН от 0 до 3. Потенциал арсенида здесь падает чрезвычайно резко — от 0,41 до 0,08 V, соответственно чему уклон графика равен $-0,111$. Судить о характере протекающей реакции на этом участке, используя простейшие диаграммы состояния мышьяковистой кислоты и ее анионов, с учетом лишь одной формы в виде HAsO_2 (Purbaix, 1963), трудно. Большой уклон графика показывает, что продукты такой реакции должны иметь сравнительно высокое отношение между количеством ионов H^+ и отнимаемых электронов, близкое к 2. Описать такую реакцию лишь с помощью катионов Ni^{2+} и кислоты HAsO_2 оказалось невозможным.

С учетом большого разнообразия форм анионов мышьяковистых кислот и возможности преобладания одной из них в области рН 0—3 совершенно условно предлагается реакция окисления никелина с образованием аниона мышьяковистой пентагидрокислоты H_7AsO_5 :



Второй участок на диаграмме никелина имеет протяженность до рН 8. На нем электродный потенциал арсенида почти не изменяется. Соответственно этому и уклон графика близок к нулю ($-0,002$). Подобно шмальтину и лёллингиту, здесь можно предполагать протекание реакции, в ходе которой не образуются ионы водорода. Она может иметь следующий вид:



с последующим гидролизом $\text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \sqrt{\text{Ni}(\text{OH})_2} + 2\text{H}^+$.

Наконец, на диаграмме есть и третий, небольшой участок в области рН 8—9 с уклоном графика в $-0,023$. Наиболее реальной в этих условиях является реакция, для которой теоретический уклон несколько больше и составляет $-0,029$:



Таким образом, в результате выполненных экспериментов выяснилось, что для всех четырех арсенидов наметились общие черты поведения электродного потенциала при изменении рН сульфатного раствора. Действительно, из диаграммы E_h —рН (рис. 2) и таблицы возможных вариантов реакций электрохимического окисления арсенидов с увеличением щелочности раствора видно, что в кислой среде при изменении рН от 0 до 3—5 потенциал арсенидов резко падает. Уклон графиков здесь обычно составляет от $-0,049$ до $-0,111$. Реакции окисления арсенидов на этом участке протекают с накоплением в гальванической ячейке двухвалентных катионов и преимущественно недиссоциированной мышьяковистой кислоты. Некоторое исключение здесь составляют никельсодержащие арсениды — никелин и шмальтин, для которых предлагаются лишь условные реакции. Очевидно, причины отклонений в этих случаях следует искать не только в сложном составе и неясной структуре минералов (шмальтин), но и в особом поведении никеля, отличающемся от поведения железа и кобальта. В частности, можно предполагать различие этих элементов, связанное с возможными в очень кислых условиях явлениями комплексообразования.

Возможен также иной характер диаграммы состояния мышьяковых кислот, но это уже имеет отношение ко всем предложенным реакциям.

Возможные электрохимические реакции окисления арсенидов в сульфатно-натриевом электролите

	0	2	4	6	8	10	11	pH	
Саффорит 0,58—0,20 v	$\text{CoAs}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Co}^{2+} + 2\text{HAsO}_2 + 6\text{H}^+ + 8\bar{e}$ (-0,049) [-0,044]			$\text{CoAs}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 2,5\text{O}_2 \rightarrow \text{Co}^{2+} + \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{H}^+ + 2\bar{e}$ (-0,030) [-0,030]			?		
Лёллингит 0,48—0,11 b	$\text{FeAs}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{HAsO}_2 + 6\text{H}^+ + 8\bar{e}$ (-0,054) [-0,044]		$\text{FeAs}_2 + \text{H}_2\text{O} + 1,5\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 2\text{HAsO}_2 + 3\bar{e}$ (-0,007) [0]		$\text{FeAs}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 1,5\text{H}_2\text{AsO}_4^- + 0,5\text{HAsO}_4^{2-} + 0,5\text{H}^+ + \bar{e}$ (-0,029) [-0,030]		$\text{FeAs}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 2\text{HAsO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + \bar{e}$ (-0,110) [-0,118]		?
Шмальтин 0,52—0,07 b	$\text{CoAs}_{2-3} + (4-6)\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Co}^{2+} + (2-3)\text{HAsO}_2 + n\text{H}^+ + k\bar{e}$ (-0,071)			$2\text{CoAs}_{2-3} + (6-9)\text{H}_2\text{O} + (5-7,5)\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Co}^{2+} + (4-6)\text{H}_3\text{AsO}_4 + 4\bar{e}$ (-0,007) [0]			?		
Никелип 0,42—0,04 b	$\text{NiAs} + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{AsO}_4^{3-} + 10\text{H}^+ + 5\bar{e}$ (-0,111) [-0,118]		$2\text{NiAs} + \text{H}_2\text{O} + 1,5\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Ni}^{2+} + 2\text{HAsO}_2 + 4\bar{e}$ (-0,002) [0]		$\text{NiAs} + 1,5\text{H}_2\text{O} + 1,25\text{O}_2 \rightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{H}^+ + 2\bar{e}$ (-0,023) [-0,030]		?		

В квадратных скобках — уклон графиков Eh—pH теоретический, в круглых — по данным эксперимента.

В среде нейтральной и близкой к ней (рН 5—8) потенциал минералов с изменением рН раствора изменяется слабо (уклон от $-0,002$ до $-0,030$). В этой области графики выполаживаются, приближаясь к линиям, параллельным оси рН. Как видно, характер электрохимических реакций становится иным: происходит окисление железа, наступает гидролиз катионов, появляется анион H_2AsO_4^- (для минералов с более высокими Eh на этом участке). Окисление арсенидов в близонейтральной среде протекает почти независимо от изменения рН, а потенциалы их определяются главным образом активностями образующихся ионов.

В щелочной среде (рН > 8) вновь происходит падение потенциалов арсенидов, и уклон графиков иногда достигает $-0,110$ (лёллингит). Величина электродных потенциалов здесь определяется рН раствора и активностями анионов H_2AsO_4^- и HAsO_4^{2-} . Сами реакции, как и на предыдущем участке, протекают с участием кислорода.

Выявленный характер диаграммы Eh—рН свидетельствует о том, что характер раствора оказывает непосредственное влияние на величину электродного потенциала арсенидов. Трудно представить, чтобы постепенное изменение щелочности и ионной силы раствора, наблюдавшееся в проведенных опытах, могло привести к скачкообразному изменению природы минералов и соответственно к скачкообразному изменению положения линий на диаграмме. Скорее всего за время опытов минерал изменяется мало, а скачкообразное изменение претерпевает раствор, оказывающий на различных участках рН различное влияние на минерал, а это и приводит к резким перегибам линий на диаграмме. Изменение раствора легко допустить, поскольку с повышением рН раствор переходит из области устойчивости Fe^{2+} и HAsO_2 в область устойчивости Fe^{3+} , H_2AsO_4^- и далее HAsO_4^{2-} , и происходят другие изменения такого рода.

Наибольший интерес для исследований природных минеральных ассоциаций представляет второй участок, где среда является близонейтральной и нейтральной. Здесь арсениды располагаются в следующем порядке по величине потенциала (в вольтах): сафлорит $0,30-0,20$, лёллингит $0,21-0,11$, шмальтин $0,09-0,07$, никелин $0,07-0,04$. Этот ряд справедлив для случаев, когда природные воды, омывающие арсениды, представлены ионами SO_4^{2-} и Na^+ . Он в общем выдерживается и при других значениях рН среды, если не считать незначительного перекрытия потенциалов лёллингита и шмальтина в кислых условиях.

Зависимость потенциалов арсенидов от состава среды

Во второй группе опытов выяснялось влияние на величину электродных потенциалов арсенидов электролитов различного состава, использованных в близких концентрациях ведущих элементов. Потенциал арсенидов измерялся в следующих растворах:

- 1) дистиллированная вода;
- 2) дистиллированная вода + H_2SO_4 и NaOH для регулирования рН;
- 3) раствор As_2O_3 ($0,02$ г/л);
- 4) раствор соли $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($0,03$ г/л);
- 5) раствор солей $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (по $0,02$ г/л);
- 6) растворы сульфатов Co , Ni или Fe (по $0,03$ г/л).

В каждом случае, кроме первого, изменение рН достигалось добавлением по каплям концентрированной H_2SO_4 и 1% NaOH . Для сопоставлений был выбран небольшой интервал изменения рН (от 5 до 6,5) по двум причинам: 1) именно в этом интервале в течение часа устанавливался потенциал арсенидов в дистиллированной воде, с величиной которого в дальнейшем качественно сравнивались электродные потенциалы арсе-

ндов, измеренные в других средах; 2) выбранный интервал изменения рН представляет практический интерес, так как в большей мере отвечает условиям развития зоны гипергенеза кобальт-никелевых арсенидных месторождений.

Таким образом, для использованных четырех арсенидов (саффорита, лёллингита, шмальтина и никелина) измерение электродных потенциалов проводилось в дистиллированной воде, в сернокислой среде, в растворе As_2O_3 , в арсенате натрия, в сульфатах и арсенатах «своих» металлов; для никелина были использованы сульфат и арсенат никеля, для шмальтина и саффорита — кобальтовые соли, для лёллингита — сульфат железа. Тем самым выяснялось влияние на величину E_h арсенидов мышьяковых анионов, активностей тяжелых металлов — железа, кобальта и никеля, а также сульфатного аниона, действовавших порознь.

Полученные результаты, представленные в виде графиков на рис. 1, прежде всего показывают, что во всех использованных электролитах порядок арсенидов в ряду окисляемости саффорит—лёллингит—шмальтин—никелин не изменился, так что саффорит всегда оставался наиболее электроположительным. На графиках отчетливо видно, что E_h арсенидов существенно изменяется в различных средах в сторону и снижения, и повышения относительно принятого за исходный потенциала в дистиллированной воде, активность которой принимается за единицу, а ионная сила равна нулю (Гаррелс, 1962). При этом наметилась следующая зависимость потенциала минералов от среды:

1) в сернокислой среде у шмальтина и никелина потенциал уменьшился, у двух других минералов — увеличился;

2) в сульфатах «своих» металлов потенциал шмальтина и саффорита (в сульфате кобальта) значительно повысился, потенциал никелина (сульфат никеля) и лёллингита (сульфат железа) резко снизился;

3) в растворе арсената натрия у всех арсенидов, кроме шмальтина, электродный потенциал уменьшился;

4) в арсенатах «своих» металлов величина E_h минералов увеличилась;

5) в растворе As_2O_3 все арсениды, кроме лёллингита, оказались значительно менее электроположительными, чем в дистиллированной воде.

Проведенные эксперименты вполне убедительно показали, насколько тесно связана величина электродного потенциала минерала со средой, как она чувствительна к ее изменению. Например, при рН 6 электродный потенциал саффорита, лёллингита и шмальтина с изменением среды в среднем изменился на 0,040—0,050 V, а никелина — почти на 0,100 V, что весьма существенно для оценки устойчивости арсенидов в различных условиях. Тот же никелин по величине электродного потенциала в растворе арсената никеля оказывается очень близким к шмальтину, а саффорит и лёллингит сильно сближаются в растворах мышьяковистого ангидрида.

Причины, которые приводят к изменению потенциала арсенидов в ту или иную сторону, очевидно, достаточно сложны и разнообразны. В общем случае, когда используется какой-либо электролит, ионная сила его будет выше, а активность ионов ниже по сравнению с водой, что приводит к относительному понижению потенциала электрода, погруженного в этот электролит. В этом смысле большинство сред по сравнению с водой являются потенциалпонижающими. Однако здесь могут действовать и другие факторы, снижающие электродный потенциал: 1) образование гидроокислов катионов, дополнительно уменьшающее активность ионов; 2) тенденция некоторых ионов (особенно Co и Ni) к образованию комплексов, с чем связан отвод некоторых ионов из сферы электродных реакций; 3) окислительные реакции электрода с электролитом, когда

потенциал электрода уменьшается на величину, зависящую от активности ионов электролита. Повышать потенциал, очевидно, могут в основном те электролиты, которые содержат ионы, образующиеся в ходе электрохимических реакций, и когда общая активность ионов среды будет увеличиваться.

В случае описываемого эксперимента (рН 5—6,5) в гальванической ячейке образуются следующие продукты электродных реакций: саффорит Co^{2+} , HAsO_2 , лёллинит Fe^{3+} , HAsO_2 , шмальтин Co^{2+} , HAsO_2 , никелин Ni^{2+} , HAsO_2 .

Среди указанных ионов кобальт и никель являются комплексообразователями; все три катиона в условиях выбранного интервала рН подвержены гидролизу. Кроме того, использованные электролиты в своем большинстве представляли собой среды с анионами, не образующимися в ходе электродных реакций на данном участке рН. Таким образом, преобладающими были потенциалпонижающие факторы, что и отразилось на общем характере графиков (см. рис. 2). Главное же повышающее действие проявили растворы солей «своих» металлов — сульфаты и арсенаты, когда увеличивалась активность катионов в результате образования их при окислении электродов.

Однако, как это видно из графиков, здесь возникает ряд отклонений, которые указывают на неясность некоторых вопросов и на очень сложный характер взаимодействия между повышающими и понижающими факторами, влияющими на величину электродных потенциалов минералов. Например, в явно «понижающих» средах (в арсенате натрия и серноокислом растворе у шмальтина в первой из них и у саффорита и лёллинита во второй) электродный потенциал неожиданно повысился по сравнению с водной средой. В случае шмальтина причина может заключаться в более сложном протекании реакции окисления минерала, чем в предложенном варианте, когда формула минерала была принята в упрощенном виде. При большей устойчивости саффорита и лёллинита и при отсутствии кобальта в составе лёллинита второй понижающий фактор — процесс комплексообразования — здесь свою роль почти не сыграл.

Вызывает также интерес снижение потенциалов у лёллинита и никелина в растворах сульфатов «своих» металлов. В этом случае, по-видимому, следует учесть две возможности: 1) окисление лёллинита с участием иона Fe^{3+} и 2) участие никеля в реакциях комплексообразования в достаточно кислой среде.

Наконец, обращает на себя внимание аномальное поведение арсенидов в растворе As_2O_3 .

Казалось бы, учитывая образование кислоты HAsO_2 в ходе электрохимических реакций арсенидов на этом участке рН, что потенциал минералов должен в этой среде повыситься. Однако, как видно из графиков, это оказалось справедливым лишь для лёллинита.

Наиболее вероятным здесь представляется неустойчивость раствора мышьяковистой кислоты в связи с известной легкостью ее окисления в мышьяковую кислоту под влиянием каталитического воздействия платины, кобальта, никеля и, возможно, некоторых минералов-арсенидов. С этой точки зрения можно понять снижение E_h саффорита, шмальтина и никелина, а также повышение его в случае с лёллинитом, в составе которого указанные катализаторы отсутствуют.

Нужно еще раз подчеркнуть, что указанные причины наблюдаемых отклонений величин потенциалов арсенидных электродов высказаны лишь предположительно, как возможные. Для окончательных объяснений необходимо прежде всего получить данные о точных формах ионов в растворах, участвовавших в экспериментах, чем мы, к сожалению, пока не располагаем.

Главный смысл проделанных опытов, помимо их методического значения, заключается в том, чтобы показать невозможность и неправильность сопоставлений диаграмм $Eh-pH$, построенных без учета среды, в которой проводились измерения. В частности, для величин электродных потенциалов минералов не безразлично, с помощью каких электролитов создавалась среда с определенным значением pH . Особенно это ощутимо в случаях, когда два или несколько минералов-электродов контактируют друг с другом и когда влияние различных вод, омывающих зону гипергенеза, может привести к совершенно неожиданным и противоположным результатам.

Зависимость потенциалов арсенидов от концентрации электролита

Измерение электродных потенциалов проводилось последовательно, в условиях постепенного увеличения концентрации раствора соли $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ от 0,0014 до 3 г/л. После очередного измерения потенциала, установившегося в растворе данной концентрации в течение часа, в ячейку добавлялась навеска соли, увеличивающая концентрацию

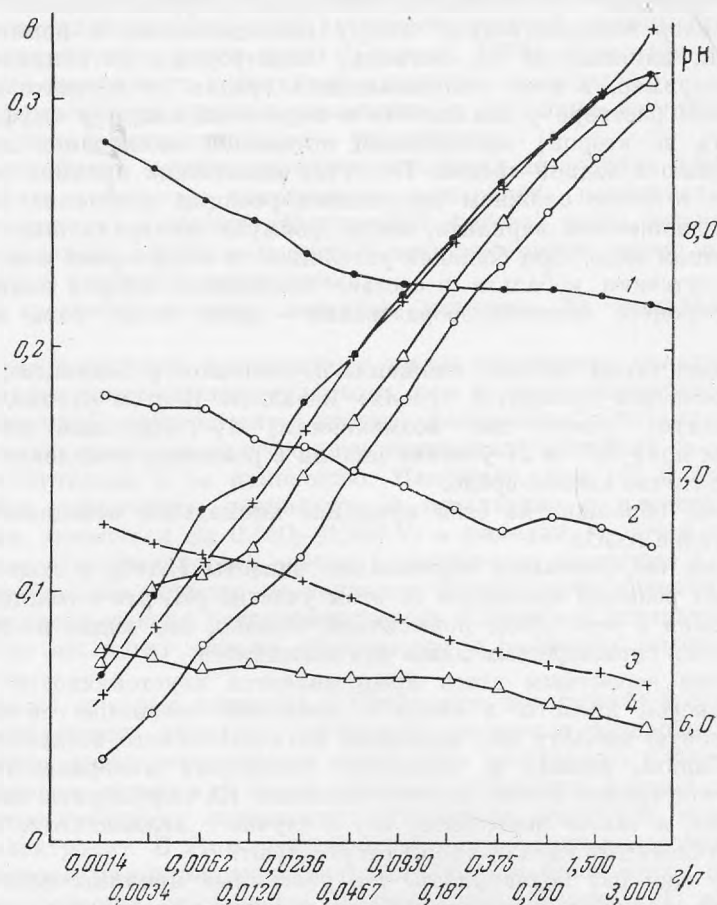


Рис. 3. Зависимость потенциала арсенидов и pH среды от концентрации раствора соли $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$

Пологие линии — изменение потенциала, крутые линии — изменение pH :
1 — саффорит, 2 — лезлингит, 3 — шмальтин, 4 — никелин

электролита вдвое. Никакие другие ионы в гальваническую ячейку не добавлялись. За время опытов величина рН раствора изменялась от 6 до 8,5. Результаты измерений, показанные на рис. 3, оказались следующими.

При сохранении ряда окисляемости саффорит—лёллингит—шмальтин—никелин арсениды постепенно уменьшали E_h с ростом концентрации электролита. Это уменьшение у никелина составило около 0,03 V, а у остальных минералов по 0,06 V у каждого. При этом наиболее резкое падение потенциала наблюдалось до тех пор, пока в ячейке были кислые условия (рН 6—7), т. е. когда концентрация среды не превышала 0,05 г/л. Затем снижение величины потенциала минералов замедлилось и снова несколько увеличилось в сильно щелочных условиях (рН > 8).

Такие результаты, собственно, можно было ожидать, так как в кислых условиях, как показали опыты второй группы, раствор арсената натрия представляет собой потенциалпонижающую среду и при увеличении ее концентрации понижение E_h минералов должно носить прогрессирующий характер. В условиях роста рН арсениды окисляются с образованием ионов пентавалентного мышьяка, поэтому понижающая функция использованного электролита должна исчезать и величины потенциалов арсенидов должны сначала стабилизироваться, а затем могут повышаться.

В нашем случае повышения потенциалов минералов не произошло, и сам характер снижения E_h в каждом отдельном случае был глубоко индивидуален. Очевидно, кроме общих, здесь действовал ряд частных факторов, связанных и с природой отдельных минеральных электродов, и с состоянием ионов в растворе, и с явлениями высаливания электролита, происходящего с ростом концентрации, когда отдельные частицы отводятся из сферы электродных реакций.

В задачу на первом этапе исследований не входило полное объяснение всех явлений, которые происходили в гальванической ячейке. Проведенные опыты отчетливо показали, что при оценке возможных потенциалопределяющих факторов следует учитывать не только характер электролита, но и изменения его концентрации.

Учитывая результаты второй группы опытов, можно полагать, что увеличение концентрации раствора, в который погружены минеральные электроды, может оказать и понижающее, и повышающее действие на величину E_h минерала. Для раствора соли $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в области рН 6—8,5 наметилась обратная зависимость между концентрацией электролита и электродным потенциалом использованных в этих опытах арсенидов. Эти эксперименты еще раз показали, что если в случае с сульфидами не предполагается участия сульфатного аниона в потенциалопределяющих реакциях (Sato, 1960), то для арсенидных электродов с нейтральной ролью арсенатного аниона согласиться нельзя.

Выводы

1. Экспериментальное изучение зависимости электродных потенциалов некоторых арсенидов (саффорита, лёллингита, шмальтина и никелина) от рН сернокислой среды показало, что в кислых (рН 0—5) и щелочных (рН > 8) средах E_h арсенидов находится в обратной зависимости от рН. В нейтральной или близкой к ней области (рН 5—8), в большей мере свойственной водам зоны гипергенеза, потенциал минералов зависит в основном не от рН, а от активности образующихся ионов.

2. Для наиболее важной в практическом отношении средней области рН изученные арсениды образуют следующий ряд уменьшения элект-

родных потенциалов: саффорит (0,30—0,20 V) — лёллингит (0,21—0,11 V) — шмальтин (0,09—0,07 V) — никелин (0,07—0,04 V). Он соответствует ряду стационарных потенциалов этих минералов, полученному для дистиллированной воды при pH 6 (в вольтах): саффорит 0,28, лёллингит 0,17, шмальтин 0,10, никелин 0,07.

3. В соответствии с предполагаемым характером электрохимических реакций на начальной стадии окисления арсенидов образуются: в кислых условиях двухвалентные катионы и недиссоциированная мышьяковистая кислота HAsO_2 , в нейтральных и далее щелочных средах Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} (с последующим гидролизом) и арсенат-ионы преимущественно в виде H_2AsO_4^- и HAsO_4^{2-} . Изменением состояния электролита, когда он переходит из области устойчивого иона Fe^{2+} и недиссоциированной формы мышьяковистой кислоты в области устойчивости Fe^{3+} и анионов H_2AsO_4^- и HAsO_4^{2-} , а также гидролиза катионов, можно объяснить переломы графиков на диаграмме Eh—pH.

4. Сопоставление диаграммы Eh—pH, полученной для арсенидов, с имеющимися диаграммами такого рода для сульфидных минералов показывает, что главное различие здесь заключается в перемещении области зависимости Eh только от активностей ионов. Если у сульфидов эта область сдвинута в кислые среды (pH 0—5), то у арсенидов она приходится на близонейтральные условия.

5. Экспериментально установлено, что при одном и том же значении pH, но в разных средах Eh арсенидов изменяется существенно. При этом арсениды, значительно различающиеся по величине потенциалов в одних электролитах, в других заметно сближаются (например, шмальтин и лёллингит в растворах сульфатов и арсената натрия; лёллингит и саффорит в растворе As_2O_3 и др.), что в рудах, где минералы контактируют друг с другом, должно привести к резкому замедлению процесса окисления арсенидов.

Опытами установлено, что наиболее определенными потенциаловышающими средами для арсенидов служат растворы солей «своих» металлов, особенно растворы арсенатов, т. е. среды, обычные для зон гипергенеза месторождений.

6. Арсенатные анионы для арсенидов — потенциалопределяющие ионы, так как они образуются в ходе электродных изменений минералов. Арсенатные и арсенитные воды по-разному влияют на величину электродных потенциалов арсенидов. Их влияние, как и форма анионов, определяется величиной pH среды. Здесь также намечается различие арсенидов и сульфидов, так как у последних сульфат-ион не определяет течения и хода электродных реакций.

Специально проделанный опыт показал, что потенциал арсенидного электрода также зависит от концентрации электролитов, в частности от концентрации раствора арсената натрия, в котором и проводились измерения.

7. Эксперименты показали, что для одного и того же минерала в близкой области pH, но в различных средах наклон графиков Eh—pH сильно изменяется. Это свидетельствует о большом разнообразии электрохимических реакций у электродов (возможно, при сохранении некоторых общих тенденций) и о тесной связи их характера со средой.

ЛИТЕРАТУРА

- Гаррелс Г. Минеральные равновесия. ИЛ, 1962.
- Свешников Г. Б. Электродные потенциалы минералов и их роль в растворении сульфидных руд. — Уч. записки ЛГУ, 1958, № 249.
- Свешников Г. Б., Добычин С. Л. Гальваническое растворение сульфидов и ореол рассеяния тяжелых металлов. — Геохимия, 1956, № 4.
- Свешников Г. Б., Ильин Ю. Т. Стационарные электродные потенциалы рудных минералов. — Уч. записки ЛГУ, 1964, № 324.
- Щербина В. В. Парагенезис гипергенных минералов в зависимости от степени окисленности. — Труды ИГиН АН СССР, вып. 39 (8), 1940.
- Яхонтова Л. К., Грудев А. П., Пономарева И. А. Влияние пирита на характер окисления шмальтина. — Записки Всес. мин. об-ва, 1965, вып. 6.
- Dadson A. S. A potential series of some minerals from the Timiskaming district, Ontario. — Univ. Toronto Studies, geol. ser., 1932, 40.
- Noddack W., Wrabetz K. Über das electrochemische Verhalten einiger Schwermetallsulfide. — Z. Electrochem., 1955, 59, 2.
- Noddack W., Wrabetz K., Herbst W. Die electrochemische Spannungsreihe der Sulfide. — Z. Electrochim., 1955, 59, 7—8.
- Purbaix M. Atlas d'Equilibres electrochimiques à 25° C. Paris, 1963.
- Rechenberg H. Untersuchungen über die electrochemische Spannungsreihe der Erzminerale. — Neues Jahrb. Mineral. Abt. A. 1951, H. 4—5.
- Sato M. Oxidation mechanisms of sulfide minerals at 25° C. — Econ. Geol., 1960, 55, N 6.
- Wells R. C. Electrochemical activity between solutions and ores. — Econ. Geol., 1913, 8, 6.

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

Ю. А. БАЛАШОВ, Ю. А. КУДИНОВ

ОТДЕЛЕНИЕ ЦЕРИЯ ОТ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
ПРИ ВЫВЕТРИВАНИИ КАЛЬЦИТА
И ПАРИЗИТА ИЗ КАРБОНАТИТОВ

Поведение редкоземельных элементов (р.з.э.) в корях выветривания щелочных массивов изучено еще слабо. По существу, детальный анализ изменений в составе и содержании р.з.э. проведен лишь для продуктов стадийного преобразования эвдиалита в зоне гипергенеза (Балашов и др., 1965). В настоящей работе рассматривается распределение р.з.э. в коре выветривания карбонатитов одного из массивов ультраосновных щелочных пород Восточных Саян, анализ состава которых проводился рентгеноспектральным методом из предварительно выделенной и взвешенной суммы окислов р.з.э.

Массив ультраосновных-щелочных пород, с которым генетически связаны карбонатиты (Гайдукова и др., 1960), приурочен к зоне пересечения глубинных разломов. Карбонатиты занимают его центральную часть. Выделяется ряд стадий в формировании карбонатитов — ранние (кальцитовые) и поздние (анкеритовые и доломитовые). Кальцитовые карбонатиты определяют общую форму ядра массива, анкеритовые и доломитовые развиты по кальцитовым в отдельных участках ядра.

В кальцитовых карбонатитах главная масса р.з.э. сосредоточена в самом кальците (0,10% TR_2O_3), на долю которого приходится около 75% суммы р.з.э. породы, в анкеритовых, напротив, р.з.э. концентрируются преимущественно в акцессорном паризите (Вайнштейн и др., 1961).

Таким образом, перераспределение р.з.э. в ходе гипергенного изменения карбонатитов обусловлено в первую очередь выветриванием кальцита и паризита в описываемых карбонатитах.

В пределах массива по всем типам карбонатитов развита мощная (до 80 м) кора выветривания, типичный разрез через которую (снизу вверх) показывает следующую смену типов пород: трещиноватые коренные, неизмененные карбонатиты; необохранная сыпучка, представленная смесью минералов карбонатита с останцами неизмененных пород; обохранная сыпучка с вторичными гидроокислами Fe, часто по пириту и магнетиту, и редкими стяжениями бурых железняков; охры, в которых, кроме гидроокислов Fe и Mn, присутствуют новообразования карбонатов, реликтовый апатит и другие минералы. Снизу вверх возрастает гидратация пород коры выветривания, что отражается в уменьшении удельного

веса пород и увеличении содержания H_2O : в необохранной сыпучке около 7,5% H_2O , в обохранной до 19,6%, в охрах до 33,8% (Зверева, Гуреев, 1963).

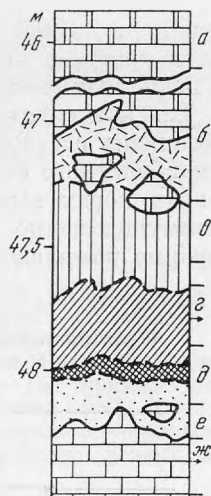
Предварительный анализ р. з. э. по разрезу коры выветривания анкеритовых карбонатитов показал обогащение красно-коричневых железистых охр суммой р. з. э. вдвое по сравнению с неизмененными породами из этого же разреза.

Детальное исследование последовательности выщелачивания р. з. э. на разных стадиях изменения карбонатитов было выполнено на хорошо сохранившемся разрезе трещинной коры выветривания, развитой на контакте кальцитового и анкеритового карбонатитов. Мощность трещинной коры — около 1 м. На рисунке приведен разрез и дано его краткое описание, а данные анализа р. з. э. в рассматриваемой коре выветривания представлены в табл. 1.

Из анализа р. з. э. следует, что в охрах коры содержание р. з. э. значительно возрастает.

Одновременно в профиле коры выветривания от неизмененных кальцитовых карбонатитов к центральной зоне в охрах постепенно накапливаются легкие лантаноиды. В верхнем горизонте ожелезненной охры (проба 413/3) обнаруживается, кроме того, резкий дефицит церия.

Таким образом, в пределах коры выветривания наблюдается определенная стадийность выщелачивания р. з. э. Если на ранних этапах гипергенного изменения карбонатитов (пробы 413/1 и 413/2) происходит частичный вынос тяжелых лантаноидов, который еще не сопровождается отделением церия, то в охрах верхнего горизонта к выщелачиваемым элементам иттриевой группы присоединяется и церий. Последнее свидетельствует об интенсивном окислении этого элемента и совместном переносе с тяжелыми лантаноидами в форме комплексных соединений аналогично тому, что наблюдалось при гипергенном преобразовании эвдиалита (Бала-



Разрез коры выветривания по скважине

а — анкеритовый карбонатит (проба 413/5), б — зона дезинтеграции карбонатита, в — коричневая охра (проба 413/3), г — темно-коричневый гетитовый концентрат (проба 413/2), д — желтая охра (проба 413/1), е — обохранная сыпучка, ж — кальцитовый карбонатит (проба 413/4)

Таблица 1

Распределение редкоземельных элементов в коре выветривания карбонатитов*

Проба	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy	TR ₂ O ₃ , %
$\frac{413}{5}$	1,9	0,30	0,85	0,11	—	—	0,76
$\frac{413}{3}$	0,35	0,23	0,90	0,09	0,045	—	1,39
$\frac{413}{2}$	1,8	0,24	1,00	0,14	0,065	0,04	1,26
$\frac{413}{1}$	1,95	0,27	0,96	0,16	—	—	0,79
$\frac{413}{4}$	2,2	0,25	1,05	0,23	0,18	0,13	0,14

* Содержание лантана во всех пробах принято условно за единицу.

шов и др., 1965). Это указывает на типичность рассмотренной стадийности процесса выноса р. з. э. при выветривании различных минералов из щелочных массивов.

Так как грунтовые воды в пределах щелочных массивов значительно обогащены растворенными карбонатами (воды натрий-кальций-карбонат-бикарбонатного состава), то основным фактором дифференциации р. з. э. в этих корах выветривания, очевидно, являются растворение и вынос преимущественно тяжелых лантаноидов и четырехвалентного церия в форме комплексных карбонатных соединений. Последнее в отношении

Таблица 2

Фракционирование редкоземельных элементов при выщелачивании кальцита и паризита карбонатными и бикарбонатными растворами (La = 1)

	Фракция	Ce	Pr	Nd	Sm
<i>Паризит</i>					
Исходный состав		1,6	0,11	0,37	0,05
NaHCO ₃	Осадок	1,2	0,10	0,28	—
KHCO ₃	»	1,4	0,09	0,33	0,03
Na ₂ CO ₃	»	1,3	0,12	0,32	—
	Раствор	5,2	—	0,90	—
K ₂ CO ₃	Осадок	1,5	0,12	0,32	—
	Раствор	1,7	0,17	0,40	—

Gd, Dy, Er, Yb и Y ни в одной пробе не обнаружены.

Кальцит (обр. 220-1)

Исходный состав		1,80	0,24	0,88	0,19
NaHCO ₃ *	Осадок	1,55	0,14	0,56	0,09
KHCO ₃	»	0,9	0,22	0,83	0,17
Na ₂ CO ₃	»	1,7	0,14	0,72	0,09
K ₂ CO ₃ **	»	1,8	0,19	0,90	0,20

Кроме того, обнаружены: * Gd 0,15, Dy 0,12, Er и Yb по 0,05, Y 0,7, ** Gd 0,15 и Dy 0,08.

кальцита и паризита было подтверждено экспериментально выщелачиванием р. з. э. из тонкорастертого порошка обоих минералов в 1 M растворах NaHCO₃, Na₂CO₃, KHCO₃ и K₂CO₃. Образец кальцита был взят из кальцитового карбонатита рассматриваемого массива, а образец паризита одного из гидротермальных месторождений предоставил Е. И. Семенов. После периодического перемешивания при 18—22° в течение 30 дней раствор отфильтровывался от осадка и в обеих фракциях определялся состав р. з. э., данные по которым приведены в табл. 2.

Из опыта выщелачивания р. з. э. из кальцита и паризита следует, что эти элементы фракционируют между осадком и раствором для всех типов карбонатных систем. Наблюдается преимущественное обогащение легкими лантаноидами осадка и тяжелыми — раствора. Кроме того, на примере паризита обнаруживается резкое обогащение раствора Na₂CO₃ церием; в растворе K₂CO₃ этот эффект проявлен слабее. Последнее связано с большей степенью растворения остальных легких лантаноидов в растворе K₂CO₃, чем в растворе Na₂CO₃, на что указывает и Ю. С. Складченко (1953). Избирательное растворение церия действительно обусловлено окислением этого элемента в щелочных карбонатных (и бикарбо-

патных) растворах, о чем свидетельствует появление в описанном эксперименте желтой окраски в растворе K_2CO_3 , Na_2CO_3 и $KHCO_3$, характерной для иона Ce^{4+} .

Опыт выщелачивания р.з.э. из кальцита и паризита подтверждает, таким образом, предполагаемый механизм разделения р.з.э. в корях выветривания щелочных массивов.

ЛИТЕРАТУРА

- Балашов Ю. А., Дорфман М. С., Туранская Н. В. Отделение церия от редкоземельных элементов при выветривании эвдиалита. — Сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 16. Изд-во «Наука», 1965.
- Вайнштейн Э. Е., Пожарицкая Л. К., Туранская Н. В. О поведении редких земель в процессе формирования карбонатитов (на примере одного из карбонатитовых массивов Восточного Саяна). — Геохимия, 1961, № 11.
- Гайдукова В. С. и др. Геологическое строение и минералого-геохимические особенности редкоземельных карбонатитов. — Геол. месторожд. редких элем., вып. 17. Госгеолтехиздат, 1960.
- Зверева Е. А., Гуреев В. Ф. Геологическое строение и особенности формирования коры выветривания карбонатитового массива. — Сб. «Кора выветривания», вып. 6. Изд-во АН СССР, 1963.
- Склярченко Ю. С. Исследование в области разделения редкоземельных элементов. Дисс. ГЕОХИ. М., 1953.

Ю. А. БАЛАШОВ, А. Я. ШАРАСЬКИН

**О ГЕНЕЗИСЕ ПЕРОВСКИТА
ИЗ МАССИВОВ УЛЬТРАОСНОВНЫХ-ЩЕЛОЧНЫХ ПОРОД**

Среди опубликованных данных по распределению редкоземельных элементов (р.з.э.) в минералах из ультраосновных-щелочных массивов большинство относится к анализу перовскита (Бородин, Баринский, 1960; Бородин, 1963; Кухаренко и др., 1964). Однако по вопросу о генезисе этого минерала и характеру изменения состава р.з.э. в нем нет единства мнений. Сторонники магматического происхождения главных типов пород ультраосновных-щелочных массивов рассматривают перовскит как типичный аксессуарный магматогенный минерал и при этом отмечают накопление суммы р.з.э., а среди них преимущественно легких лантаноидов в перовските из наиболее поздних продуктов кристаллизации (Кухаренко и др., 1964). Напротив, авторы, связывающие образование всей группы щелочных пород с процессом нефелинизации и флогопитизации гипербазитов (Бородин, 1959, 1962, 1963; Бородин, Баринский, 1960; Золотарев, 1963), отмечая обогащение тяжелыми лантаноидами при росте в нем суммы р.з.э., считают перовскит метасоматическим минералом.

Полученные нами в последнее время данные по распространенности р.з.э. в ультраосновных-щелочных породах позволяют разрешить отмеченное выше противоречие и более обоснованно подойти к вопросу о генезисе перовскита.

Было показано (Балашов, Шараськин, 1966), что распределение р.з.э. в ультраосновных и щелочных породах (включая содержащие перовскит) подчиняется кристаллизационной дифференциации, в ходе которой более поздние магматические породы обогащаются суммой р.з.э. с преимущественным накоплением легких лантаноидов.

Напротив, породы, подверженные влиянию процессов метасоматического замещения при меллитизации или карбонатизации, обогащаются тяжелыми лантаноидами.

Вполне очевидно, что признание магматического происхождения ультраосновных-щелочных пород предполагает как следствие магматический генезис характерного для них перовскита. В таком случае наблюдаемая в породах эволюция содержания и состава р.з.э. должна найти отражение и в изменении этих параметров для перовскита, поскольку этот минерал концентрирует главную массу р.з.э. в рассматриваемых породах (Кухаренко и др., 1964). Анализ опубликованных данных по р.з.э. в этом минерале действительно подтверждает существование синхронных (с эволюцией р.з.э. в породах) изменений для перовскита.

Так, для фазы оливинитов и пироксенитов характерно увеличение суммы р. з. э. в перовскитах от мелкозернистых рудных разновидностей к более поздним пегматоидным и крупнозернистым фациям пород (соответственно с 2,51 до 3,17% и с 2,23 до 2,73%) (Кухаренко и др., 1964).

Среднее содержание р. з. э. в перовскитах возрастает от оливинитов к пироксенитам, щелочным породам и пегматитам более чем вдвое (Кухаренко и др., 1964). Состав р. з. э. для магматогенного перовскита эволюционирует в ряду оливиниты—пироксениты—пегматиты в сторону относительного увеличения легких лантаноидов. Последнее было установлено для массива Африканда по данным А. А. Кухаренко с соавторами (1964) и Л. С. Бородин (1962, 1963), которые суммированы в таблице. Из этой таблицы видно, что для нормального ряда (магматического перовскита) отношение Nd : La постепенно падает в рассматриваемом ряду пород (с 0,84 до 0,61 по А. А. Кухаренко и с 1,1 до 0,7—0,8 по Л. С. Бородину).

Увеличение роли легких лантаноидов с ростом суммы р. з. э. характерно не только для магматического перовскита, но и для других минералов магматических пород — моноклинных пироксенов и сфена (Кухаренко и др., 1964). Ограниченность данных по апатитам и гранатам не позволяет пока сделать определенного вывода о характере изменений суммы и соотношения р. з. э. в них.

Отмеченное выше явление привноса тяжелых лантаноидов в магматические породы при воздействии метасоматических растворов (Балашов, Шараськин, 1966) позволяет объяснить случаи отклонения состава р. з. э. перовскита от нормальной эволюции состава р. з. э. магматических пород. Все известные случаи подобных отклонений связаны с относительным обогащением перовскита более тяжелыми лантаноидами (увеличение отношения Nd : La) и приурочены к породам, подверженным метасоматическим изменениям, перекристаллизации под влиянием этих процессов, и к пегматитам (см. таблицу). Несомненно, что во всех подобных ситуациях анализировался перекристаллизованный перовскит — новообразования в амфибол-диопсидовых породах, рудных жилах, секущих эти породы, и рудных пегматитах. Морфология зерен перовскита (часто укрупненные идиоморфные кристаллы), цепочечное или кучное распределение его в измененных породах или в их экзоконтакте, детально опи-

Изменение отношения Nd : La в магматическом и перекристаллизованном перовскитах из массива Африканда

Порода, из которой анализировался перовскит	Отношение Nd : La			
	нормальный ряд		отклонение	
Мелкозернистый рудный оливинит	0,84	1,1	—	—
Пегматоидный оливинит . .	0,83	0,9	—	—
Мелилитовый оливинит . . .	0,81	—	—	—
Полосчатый перидотит . . .	—	1,0	—	—
Мелкозернистый пироксенит	—	1,0; 1,0; 1,5	—	—
Крупнозернистый пироксенит	0,77	0,9; 0,7	—	—
Рудная жила в пироксените	—	0,7; 0,8	—	—
Амфибол-диопсидовая порода	0,78	—	—	1,1; 1,0; 0,9
Рудная жила в амфибол-диопсидовой породе	—	—	—	0,9
Пегматоидный слюдит	—	0,7; 0,8	—	—
Рудный пегматит	0,73; 0,69	—	—	0,9
Дизаналит (из пегматита) . .	0,61	—	1,0	—
Литература	Кухаренко и др., 1964	Бордин, Баринский, 1960; Бородин, 1963	Кухаренко и др., 1964	Бордин, Баринский, 1960; Бородин, 1963

санные Л. С. Бородиным (1959, 1962, 1963), указывают на перекристаллизацию перовскита, обусловленную формированием амфибол-диопсидовых пород и флогопитизацией пироксенитов. По соотношению содержания п состава р.з.э., таким образом, можно выделить по крайней мере две генерации — первично магматогенного и перекристаллизованного метасоматическими растворами перовскита. Сравнительно небольшой диапазон изменений, наблюдаемых для соотношений р.з.э. в обеих генерациях, свидетельствует о незначительном привносе р.з.э. при явлениях флогопитизации или образовании амфибол-диопсидовых пород. Следовательно, эти процессы мобилизуют главным образом р.з.э. исходных магматических пород.

В заключение следует заметить, что в пределах метасоматически измененных пород или в их экзоконтактных зонах вероятно существование наряду с перекристаллизованным и реликтового магматического перовскита. Последнее и является причиной расхождения в анализах состава р.з.э., наблюдаемого у различных авторов.

ЛИТЕРАТУРА

- Балашов Ю. А., Шараськин А. Я. Генетическое значение распределения редкоземельных элементов в породах ультраосновных-щелочных интрузий. — *Геохимия*, 1966, № 1.
- Бородин Л. С. О перовскитовом оруденении массива Вуориярви. — *Геол. рудных месторожд.*, 1959, № 5.
- Бородин Л. С. К петрографии и генезису массива Вуориярви. — *Труды ИМГРЭ*, вып. 9, 1962.
- Бородин Л. С. Перовскит в ультраосновных породах Африканды и некоторые вопросы генезиса этого массива. — *Труды ИМГРЭ*, вып. 15, 1963.
- Бородин Л. С., Баринский Р. Л. Редкие земли в перовскитах — кнопитях из массивов ультраосновных-щелочных пород. — *Геохимия*, 1960, № 4.
- Золотарев Б. П. Акцессорные минералы некоторых массивов ультраосновных, щелочных пород Кольского полуострова. — *Труды ИМГРЭ*, вып. 15, 1963.
- Кухаренко А. А. и др. К геохимии редкоземельных элементов в щелочно-ультраосновных породах Кольского полуострова и Карелии. — *Сб. «Минералогия и геохимия»*. Изд. ЛГУ, вып. 1, 1964.

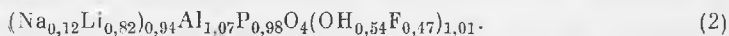
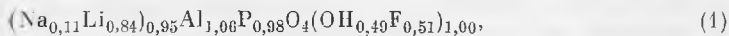
Б. Е. БОРУЦКИЙ

ГЕБРОНИТ ИЗ НАТРО-ЛИТИЕВЫХ ПЕГМАТИТОВ СИБИРИ

Редкометалльные пегматиты натро-литиевого типа (по А. Е. Ферсману), развитые в одном из районов Сибири, представлены жилами, согласно залегающими в биотитовых сланцах и амфиболитах протерозоя. Мощность жил редко превышает 1 м. Пегматиты настолько интенсивно переработаны поздними растворами с образованием кварц-слюдяного, кварц-сподуменового и особенно широко развитых альбитовых метасоматических замещающих комплексов, что только в наиболее мощных телах сохранились реликты блоковых выделений кварца и микроклина. Аплитовая, апографическая и графическая зоны отсутствуют (Гинзбург, Яковлева, 1961; Яковлева и др., 1965).

Минералы группы амблигонит-монтебразита в виде крупных (до 10—30 см в поперечнике) образований неправильной формы (рис. 1) белого или чуть желтоватого цвета, с жирным блеском, хорошо выраженной спайностью в трех направлениях под острыми углами и характерной шероховатой бурой пленкой на выветрелой поверхности встречаются в блоковом кварце и в кварц-слюдяном замещающем комплексе в парагенезисе с топазом и молочно-белым бериллом. Время их образования относится к концу кристаллизации блокового кварца или началу формирования кварц-слюдяного замещающего комплекса, так как и амблигонит-монтебразит, и ассоциирующиеся с ним минералы секутся прожилками кварц-сподуменового агрегата, разъедаются белым и голубым альбитом и замещаются поздней слюдкой. Последняя развивается также в блоковом кварце по контакту зерен амблигонит-монтебразита и берилла (Яковлева, 1962). В поздние стадии развития пегматитовых тел благодаря интенсивно проявленной тектонике выделения амблигонит-монтебразита подвергаются дроблению, растаскиванию, растворению и частичной перекристаллизации. Поэтому отдельные реликтовые зерна его величиной от 2—5 см до микроскопических размеров присутствуют в различного типа альбитовых прожилках и среди позднего лепидолитоподобного мелкочешуйчатого фиолетового мусковита. Как правило, они вытянуты по протяжению прожилков и проникают по трещинам в сохранившиеся на их пути блоки кварца (рис. 2).

Химические анализы минерала группы амблигонит-монтебразита из блокового кварца (см. таблицу, анализы 1 и 2), рассчитанные из известного числа ионов в структурной ячейке минерала (Na, Li, Al, P, OH и F = 4), приводят к следующим формулам:



**Химические анализы гебронита и желтого опаловидного вещества из каемок
вокруг реликтов гебронита в альбите**

Окислы	Гебронит				Опаловидное вещество каемки				
	1		2		3		Расчет на предполагаемые минералы		
	вес. %	атомное количество	вес. %	атомное количество	вес. %	атомное количество	Г-апатит	натромонттебразит	остаток
P ₂ O ₅	46,59	656	46,06	648	38,73	546	470	75	—
SiO ₂	0,18	3	—	—	7,38	123	—	—	246
Al ₂ O ₃	36,13	709	36,50	716	6,22	122	—	75	47
Fe ₂ O ₃	0,01	000	—	—	0,06	1	—	—	1
CaO	0,00	000	—	—	43,98	784	784	—	—
MnO	—	—	—	—	0,03	000	—	—	—
Na ₂ O	2,31	75	2,50	80	1,18	38	—	30	8
K ₂ O	—	—	0,1	2	—	—	—	—	—
Li ₂ O	8,43	564	8,26	552	0,68	46	—	46	—
H ₂ O	2,96	329	3,28	364	1,77	197	—	73	124
		(ОН)		(ОН)		(ОН)			
F	6,32	332	6,00	315	3,02	159	157	2	—
Сумма	102,93		102,70		103,05				
—O=F ₂	—2,72		—2,52		—1,27				
Сумма	100,21		100,18		101,78				
Аналитик	Б. Е. Борущкий *		Г. А. Осолодкина **		Б. Е. Борущкий *				
Уд. вес.	3,05		3,06		3,14				
	Эквивалентное количество кислорода						1882	301	384
	Суммарное атомное количество						3293	602	687
	Состав						72%	13%	15%

Анализы выполнены: * в химической лаборатории на кафедре минералогии Геологического факультета МГУ, ** в химической лаборатории Минералогического музея.

Небольшие количества кремнезема и окиси железа, найденные в первом анализе, при этом в расчет не принимались и отнесены за счет примеси в образце ожелезненного кварца. Почти равное соотношение ОН и F в анализах показывает, что наш минерал — идеальный пример промежуточного члена в ряду амблигонит—монтебразит. Такую разность принято называть гебронитом (Устиев, 1943). Удельный вес минерала 3,05—3,06. В шлифах гебронит бесцветный, прозрачный, с хорошо проявленной спайностью по *a*(100) в установке Пэлача, Ричмонда и Вольфа (Palache a. o., 1943). Очень характерны тонкие полисинтетические двойники, иногда по двум взаимно перпендикулярным направлениям *ct* (111) и *r*(111) в качестве плоскостей двойникового срастания (рис. 3).

Ориентировка осей оптической индикатрисы (с точностью построенной на сетке Вульфа $\pm 2^\circ$): *Np* $\varphi = 19^\circ$, $\rho = 69^\circ$; *Nm* $\varphi = -80^\circ$, $\rho = 70^\circ$; *Ng* $\varphi = 151^\circ$, $\rho = 32^\circ$. В установке Делоне, стандартной, с тремя тупыми углами, принятой для триклинных кристаллов, формула перехода к которой от установки Пэлача, Ричмонда и Вольфа $001|100|-110$ (Симонов, Белов, 1958), *a* (100) соответствует (011), *t* (111) — (110), *r*(111) —

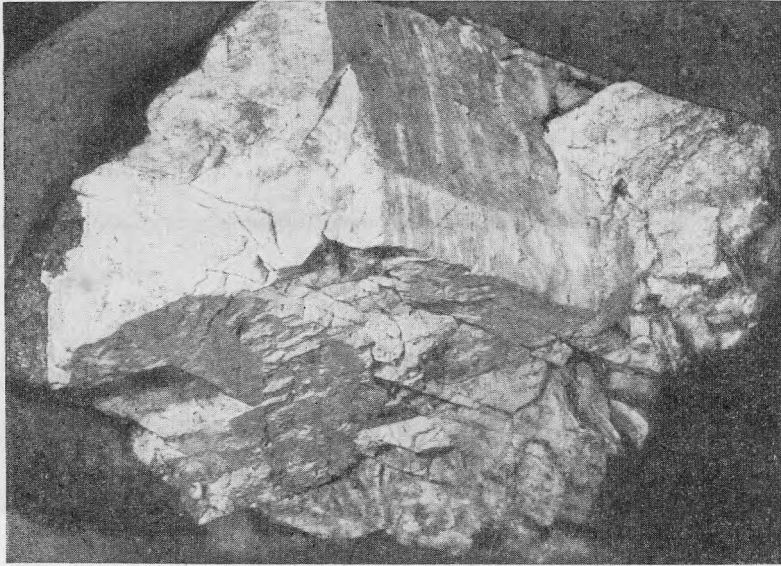


Рис. 1. Крупные выделения габронита в блоковом кварце
Уменьш. 3



Рис. 2. Реликты габронита с черными опаловидными каемками
в трещинке, секущей блоковый кварц
Натур. вел.



Рис. 3. Полисинтетическое двойникование гебронита. Видны две взаимно перпендикулярные системы двойников

Увел. 30, николи+

(110), ориентировка осей оптической индикатрисы: $Np \varphi = 39^\circ$, $\rho = 57^\circ$; $Nm \varphi = 147^\circ$, $\rho = 67^\circ$; $Ng \varphi = -96^\circ$, $\rho = 42^\circ$; $cNp = 56^\circ$, $bNm = 17^\circ$, $aNg = 33^\circ$.

Обращает на себя внимание колебание показателей преломления и угла оптических осей в образцах из различных комплексов. В геброните из блокового кварца (анализированный материал): $Np = 1,593$, $Nm = 1,607$, $Ng = 1,614$ (иммерсионным методом для $\lambda = 589 \text{ м}\mu$ с точностью $\pm 0,002$), $2V$ от -61 до -70° (коноскопированием на столике Федорова, $\pm 1^\circ$), $2V$ вычисленное -67° . В образце из кварц-слюдяного замещающего комплекса: $Np = 1,599$, $Nm = 1,615$, $Ng = 1,623$, $2V$ от -61 до $+84^\circ$. В образцах из альбитовых прожилков показатели преломления и угол оптических осей часто возрастают от центра зерна к периферии. Так, в отпрепарированном из шлифа зерне для центральной, несдвоенной его части измерены $2V = -73^\circ$, $Np = 1,604$, $Nm = 1,613$, $Ng = 1,617$ (с учетом поправки на наклон оптической индикатрисы по отношению к измеренному сечению), в то время как в периферической, полисинтетически сдвоенной его части $2V = -82^\circ$, $Np = 1,605$, $Nm = 1,618$, $Ng = 1,627$. Колебание оптических констант свидетельствует в первую очередь об изменении соотношения ОН и F и сдвиге состава минерала из более поздних комплексов в сторону монтебразита.

Порошкограмма анализированного гебронита тождественна порошкограммам, опубликованным в литературе.

Дифференциально-термическая кривая нагревания гебронита (рис. 4), выполненная в термической лаборатории ИГЕМ АН СССР, обнаруживает два резких эндотермических эффекта при $630-670$ и $770-830^\circ$. Потеря веса при этом составляет $4,5\%$, т. е. при нагревании до $850-900^\circ$ минерал теряет не только воду, но и часть фтора (согласно Дена, в виде HF). Образующийся порошок состоит из частиц гебронита, сцементированных новообразованным слабоанизотропным минералом с $N \approx 1,529$. Порошкограмма после прокаливании аналогична порошкограмме непрокаленного

гебронита, отличается только незначительным смещением некоторых линий и изменением их интенсивности.

Состав и константы нашего минерала хорошо согласуются с данными Нелла (Nel, 1946), приводимыми для амблигонита сходного состава из месторождения Кариб в Юго-Западной Африке.

Образование в описываемых жилах гебронита вместо более обычного для литиевых пегматитов монтебразита и ассоциация его с такими минералами, как тоназ и лепидолит, свидетельствуют о высокой концентрации фтора на ранних стадиях формирования пегматитов.

Реликты гебронита в альбитовых прожилках подвержены значительному физическому и химическому изменению. Периферические части кристаллов часто раздроблены и превращены в мелкозернистый агрегат различно ориентированных сдвойникованных зерен. В некоторых случаях наблюдается замещение гебронита единой системой одинаково ориентированных зерен, не имеющих полисинтетического двойникования.

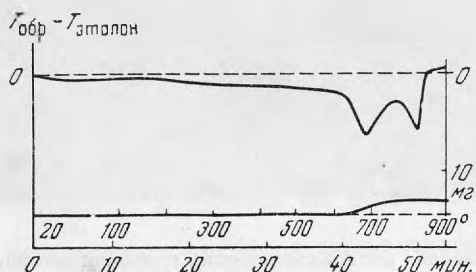


Рис. 4. Дифференциально-термическая кривая нагревания гебронита

Навеска 97,8 мг, потеря 4,4 мг (4,5%)

На контакте этих новообразований с реликтовым гебронитом всегда возникает узкая осветленная каемка, к которой приурочены мелкие обособления кварца (рис. 5). Судя по возрастанию показателей преломления и большому углу оптических осей (часто положительному), можно предположить, что гебронит замещается монтебразитом или натро-монтебразитом (фремонтитом). В прожилках с поздним фиолетовым лепидолитоподобным мусковитом наблюдаются уже только очень мелкие, размером до нескольких миллиметров, реликтовые зерна гебронита, обрастаемые мелкими листочками мусковита, среди которого, кроме того, обычно присутствуют кристаллики манган-апатита. Валовые химические анализы вещества реликтов гебронита из альбитовых прожилков и из прожилков с поздним фиолетовым мусковитом показывают соответственно следующие соотношения элементов (аналитик Б. Е. Борудский):

P ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	Li ₂ O	H ₂ O	F	Сумма	-O=F ₂	Сумма
45,66	4,63	35,70	1,68	6,38	2,38	2,91	99,34	-1,23	98,11
50,93	5,16	31,44	0,66	7,71	2,16	3,24	101,30	-1,36	99,94

Кальций не обнаружен. Эти анализы на формулы минералов амблигонит-монтебразитового ряда не рассчитываются из-за значительного дефицита щелочей и фтора и избытка алюминия и фосфора, а в шлифах при большом увеличении видно, что анализированный материал представляет собой смесь гебронита с продуктами его изменения, распределяющимися внутри кристаллов в виде неправильной сеточки очень мелких включений. От гебронита они отличаются более высоким светопреломлением $Np' = 1,619$, $Ng' = 1,622$ и низким двупреломлением. Удельный вес смеси падает до 3,00—3,01.

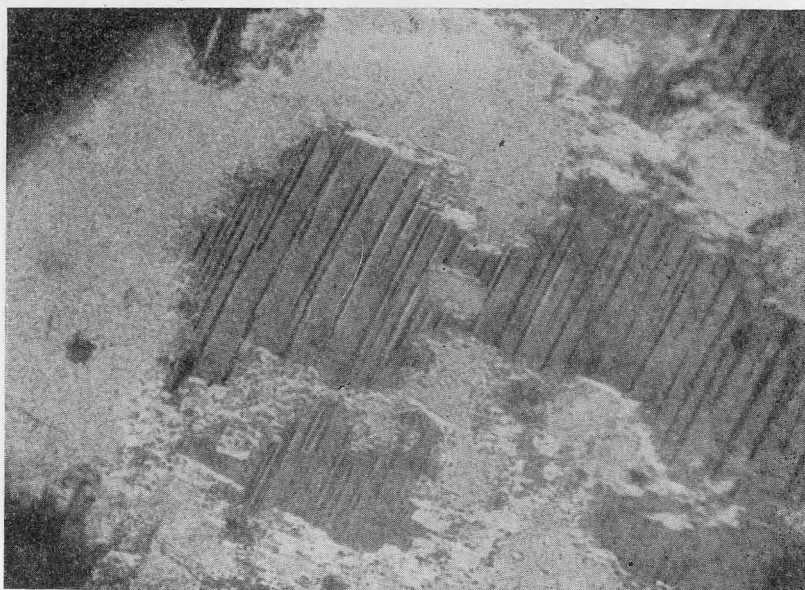


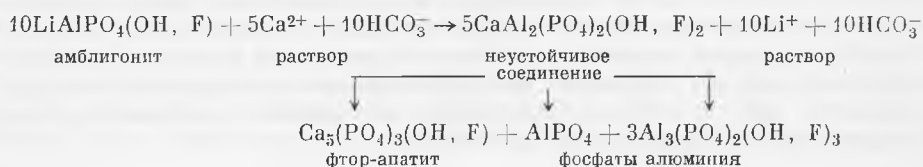
Рис. 5. Замещение полисинтетически сдвойникового гебронита (темное) монтебразитом (светлое)

Увел. 30, николи+

Наиболее сильное изменение гебронита наблюдается в альбитовых прожилках, где вокруг его реликтов постоянно присутствуют желтоватые полупрозрачные или темноокрашенные, почти черные, каемки опаловидного вещества, проникающего также внутрь зерен по системе тончайших прожилков. Оптические константы желтого полупрозрачного вещества (одноосный, оптически отрицательный $N_o = 1,637$, $N_e = 1,635$, $N_o - N_e = 0,002$) и порошковая диаграмма, характеризующаяся появлением на фоне линий минерала амблигонит-монтебразитового ряда следующих новых наиболее сильных линий: 3,44 (интенсивность 6), 2,80 (10), 2,70 (9), 2,61 (7), 2,25 (7), 2,14 (6), 1,937 (9), 1,886 (6), 1,838 (9), 1,232 (8), 1,215 (8) и 1,098 (10) позволяют диагностировать его как фтор-апатит.

Химический анализ желтоватой опаловидной разности (см. таблицу, анализ 3) рассчитывается на предполагаемые минералы в следующих соотношениях (в ат. %): фтор-апатита 72, реликтового монтебразита или натро-монтебразита 13, кремнезема 8, альбита 2, молекулярной воды 4. При таком расчете, однако, еще остается несвязанным приблизительно 4 вес. % Al_2O_3 . Возможно, что в опаловидных каемках и в реликтах гебронита, кроме апатита, возникают еще какие-то фосфаты алюминия.

А. И. Гинзбург (1950) для такого рода замещения предполагает следующую реакцию между минералом группы амблигонит-монтебразит и кальций-карбонатными растворами:



Но, как показывает расчет анализа, содержание предполагаемых фосфатов алюминия, по-видимому, мало для того, чтобы их присутствие могло быть обнаружено рентгеновскими методами, или они присутствуют в виде тонкодисперсных «рентгеноаморфных» соединений. Вещество черной опаловидной каемки не удалось проанализировать. Судя по порошковой диаграмме, это также фтор-апатит. Причина интенсивной его окраски осталась невыясненной.

Таким образом, в ходе наложенных процессов в поздние стадии формирования пегматитовых тел литий и фтор выносились из гебронита, а алюминий и фосфор концентрировались в продуктах его изменения и замещения. Вначале это приводило к замещению гебронита монтебразитом или натро-монтебразитом, а затем к полному выносу лития и связыванию фосфора (с кальцием, принесенным растворами) во фтор-апатит опаловидных каемок или в манган-апатит, а алюминия, вероятно, в какие-то фосфаты алюминия.

Настоящая работа выполнена на кафедре минералогии геологического факультета МГУ. Автор благодарит своих руководителей Г. П. Барсанова, А. И. Гинзбурга и М. Е. Яковлеву.

ЛИТЕРАТУРА

- Гинзбург А. И. Монтебразит и процессы его изменения. — Труды Мин. музея АН СССР, вып. 2, 1950.
- Гинзбург А. И. Минералого-геохимическая характеристика литиевых пегматитов. — Труды Мин. музея АН СССР, вып. 7, 1955.
- Гинзбург А. И., Яковлева М. Е. О некоторых явлениях переотложения сподумена в пегматитах. — Труды Мин. музея АН СССР, вып. 11, 1961.
- Дена Дж. Д., Дена Э. С., Пелач Ч., Берман Г., Фрондель К. Система минералогии. Амблигонит. Монтебразит. Натро-монтебразит, т. 2, полутом 2. ИЛ, 1954.
- Симонов В. И., Белов И. В. Определение структуры амблигонита методом минимализации. — Кристаллография, 1958, 3, вып. 4.
- Устиев О. К. Гебронит — минерал группы амблигонита с р. Яны. — ЗВМО, 1943, ч. 74.
- Яковлева М. Е. Процессы изменения берилла. — Труды Мин. музея АН СССР, вып. 12, 1962.
- Яковлева М. Е., Разманова З. П., Смирнова М. А. Лепидолит с малым углом оптических осей. — Труды Мин. музея АН СССР, вып. 16, 1965.
- Nel H. J. Petalite and amblygonite from Karibib South West Africa. — Amer. Mineralogist., 1946, 31, N 1—2, 51—57.
- Palache C., Richmond W. E., Wolfe C. W. On amblygonite. — Amer. Mineralogist., 1943, 28, 39.

Т. И. ГЕТМАНСКАЯ

**О ПСЕВДОМОРФОЗАХ БЕРТРАНДИТА
И ФЛЮОРИТА ПО ПИРИТУ**

При изучении флюорит-слюдистых бериллийсодержащих пород на одном из полиметаллических месторождений Сибири автором были встречены необычные псевдоморфозы бертрандита и флюорита по пириту.

Месторождение приурочено к нижнепалеозойскому осадочно-метаморфическому комплексу пород, представленному доломитами с маломощными линзами кварц-слюдистых и хиастолитовых сланцев.

Осадочные породы прорваны крупной дайкой порфировидных гранитов предположительно мезозойского возраста. Эта дайка характеризуется сложной морфологией, обусловленной невыдержанной мощностью (5—40 м) и простираем. Порфировидные граниты подверглись интенсивной березитизации с широким развитием серицита, карбоната и пирига. Вдоль контактов и внутри дайки развиты отдельные локальные зоны флюорит-слюдистого состава с бертрандитом, эвклазом и фенакитом. Апофизы дайки полностью замещены флюорит-слюдистым агрегатом с аналогичной бериллиевой минерализацией.

Бертрандит и фенакит образуют преимущественно мелкую неравномерную вкрапленность и лишь иногда присутствуют в маломощных флюоритовых прожилках и линзах. Эвклаз связан только с линзами и прожилками, секущими флюорит-слюдистую породу.

В отдельных участках рудных зон встречаются идиоморфные выделения квадратного, пятиугольного и гексагонального сечений, выполненные агрегатом флюорита, бертрандита и слюдки; реже — одним из этих минералов. Там, где в ассоциации с этими образованиями встречаются окисленные кристаллы пирита, наблюдается полная идентичность их формы. Это позволило предположить, что необычные идиоморфные выделения являются псевдоморфозами по кристаллам пирита.

Под микроскопом в центральных частях некоторых вкрапленников встречены реликты пирита и сидерита (рис. 1 и 2). Присутствие реликтового сидерита дает основание отнести эти идиоморфные выделения к псевдоморфозам 2-го порядка, заполнявшим пустотки гидротермального выщелачивания псевдоморфоз 1-го порядка — сидерита по пириту.

По составу среди псевдоморфоз можно выделить две разновидности:

- 1) полиминеральные псевдоморфозы, состоящие из флюорита, бертрандита и слюды с реликтами пирита, сидерита и лимонита (рис. 3);
- 2) мономинеральные псевдоморфозы, состоящие из флюорита или бертрандита и, в единичных случаях, из агрегата слюды; наиболее

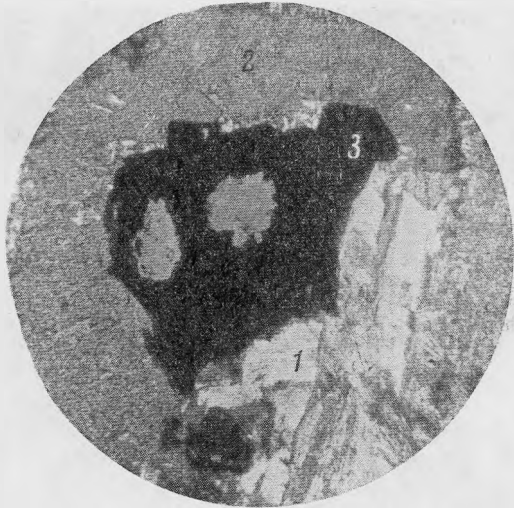


Рис. 1. Псевдоморфоза бертрандита (1) и флюорита (2)
с реликтами пирита (3)
Увел. 45, николи+

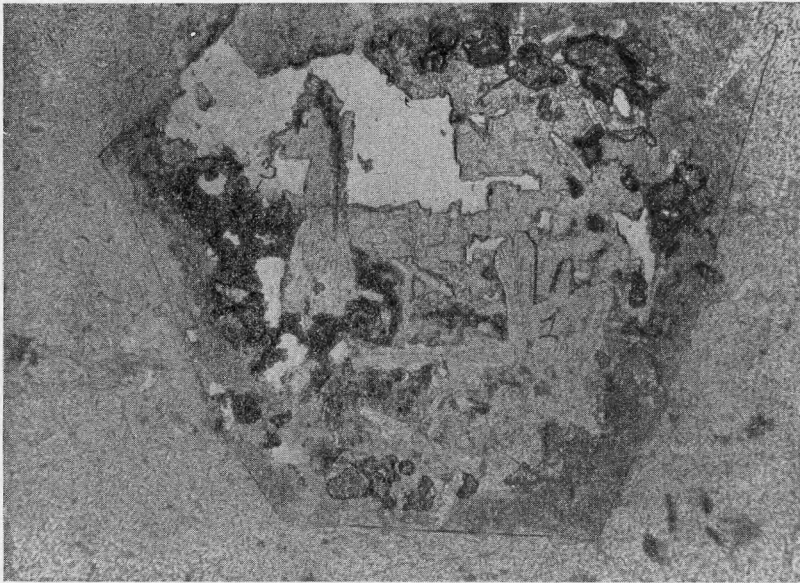


Рис. 2. Псевдоморфоза бертрандита (1) с реликтами пирита (3) и сиде-
рита (2)
Увел. 42, при одном николе

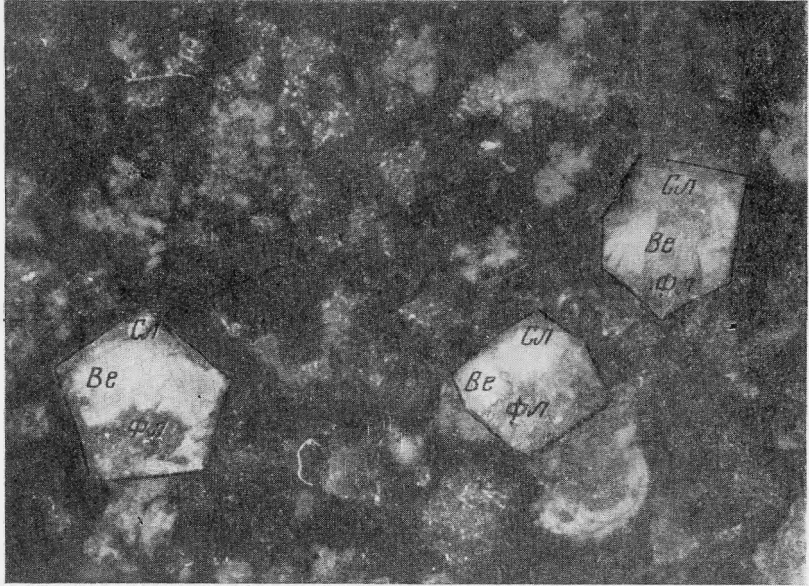


Рис. 3. Полиминеральные псевдоморфозы по пириту
Be — берtrandит, Фл — флюорит, Сл — слюда. Увел. 6

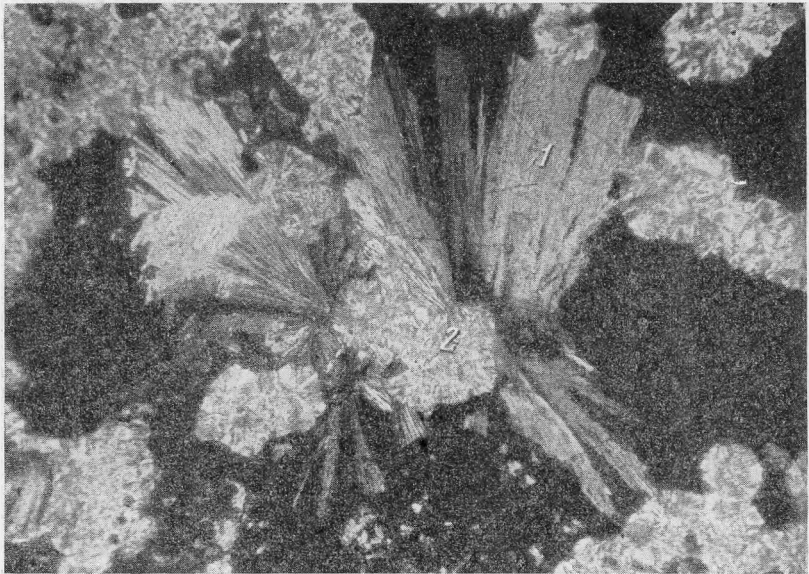


Рис. 4. Развитие слюдки (2) по берtrandиту (1)
Увел. 30, николи+



Рис. 5. Псевдоморфоза флюорита (Фл) по пириту (П) концентрически-зонального строения
Увел. 72, при одном никеле

распространены полиминеральные псевдоморфозы с варьирующим количественным соотношением флюорита, бертрандита и слюдки.

Бертрандит образует идиоморфные пластинчатые по (010) кристаллы и лучистые агрегаты молочно-белого, реже — бледно-розового цвета (рис. 2). Блеск стеклянный. Спайность по (001) совершенная, по (010) хорошая. Удельный вес 2,57 (определен из малых навесок методом Н. И. Руденко и М. М. Василевского; среднее из трех определений). В шлифах бертрандит прозрачен, с большим количеством включений флюорита. Показатели преломления: $N_g = 1,612$, $N_m = 1,604$, $N_p = 1,589$, $N_g - N_p = 0,023$; $(-)2V = 72^\circ$. Удлинение положительное ($N_g = C$).

Диагностика бертрандита подтверждена рентгеноструктурным анализом. Дебаграмма бертрандита, полученная Г. А. Сидоренко в лаборатории ВИМС, близка к дебаграммам бертрандитов из других месторождений (Гинзбург и др., 1965).

Бертрандит корродируется розетковидной бесцветной слюдкой (рис. 4).

Флюорит темно-фиолетовой или ярко-зеленой окраски, реже бесцветный. Интересна закономерность: бертрандит ассоциирует, как правило, с фиолетовым флюоритом, псевдоморфозы же зеленого флюорита обычно свободны от каких-либо включений.

Слюдка — из группы мусковита, бледно-зеленая, в шлифе бесцветная. Развивается преимущественно в периферийных зонах вкрапленников в виде лучистых агрегатов, ориентированных перпендикулярно к граням замещенных кристаллов. Показатели преломления: $N_g = 1,590$, $N_m = 1,584$, $N_p = 1,554$, $N_g - N_p = 0,036$, $(-)2V = 48^\circ$.

Сидерит образует бурые каемки и тонкие прожилки в реликтах пирита. Иногда он сохраняется на гранях замещенных кристаллов в псевдоморфозах бертрандита (рис. 2) и флюорита. Вероятно, в тех случаях, когда замещение пирита сидеритом было неполным, после выщелачивания сидерита и заполнения пустот флюоритом и бертрандитом в псевдоморфозах сохранялись реликты пирита.

Интересной разновидностью являются концентрически-зональные псевдоморфозы. Появление их обусловлено зональным строением кристаллов пирита, при избирательном замещении и выщелачивании которого образовались своеобразные скелеты выполнения, представленные чередованием зон пирита, флюорита и берtrandита (рис. 5). При этом выщелачивание и заполнение осуществляется обычно от периферии к центру кристаллов. В ряде случаев в центральных частях псевдоморфоз встречаются идиоморфные реликты пирита, что также подтверждает зональность замещенных кристаллов.

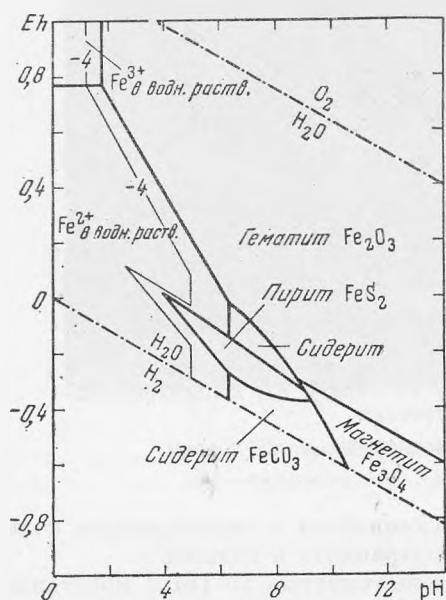


Рис. 6. Соотношения устойчивости окислов, сульфидов и карбоната железа в воде при 25° и 1 атм общего давления

Таким образом, образование берtrandита происходило после гидротермального выщелачивания сидерита в кислой обстановке при высоком окислительном потенциале.

Жизнь критерием резко восстановительной или же умеренно восстановительной обстановки во многих железных рудах, а также, по-видимому, и отсутствия заметных концентраций двухвалентной серы и относительно высокой активности растворенной уголекислоты». Из этой диаграммы, а также из ряда других диаграмм по соотношению устойчивости минералов железа в различных условиях следует, что разложение сидерита и вынос железа гидротермальными растворами возможны лишь в кислой среде при высоком окислительном потенциале. Эти выводы подтверждаются и проведенными экспериментальными исследованиями (В. В. Иваненко, Ф. В. Сыромятников).

Таким образом, образование берtrandита происходило после гидротермального выщелачивания сидерита в кислой обстановке при высоком окислительном потенциале.

Выводы

1. Обнаружены не описанные ранее в литературе сложные псевдоморфозы берtrandита, флюорита и слюды по пириту, которые позволили восстановить последовательность выделения минералов и сделать ряд интересных выводов об условиях образования берtrandита.

2. Наличие псевдоморфоз позволило установить место бериллиевой минерализации (бертрандит, фенакит, эвклаз) в общем процессе минералообразования.

Флюорит-слюдисто-бериллиевая стадия накладывается на стадию березитизации и тесно связана с ней в пространстве.

3. Образование бертрандита происходило в близповерхностных низкотемпературных условиях при высокой активности углекислоты, в кислой среде с высоким окислительным потенциалом.

ЛИТЕРАТУРА

- Батлер Б. С. Возможное объяснение высокого содержания окисного железа в известковых контактных зонах. — Сб. «Вопросы физико-химии в минералогии и петрографии». ИЛ, 1950.
- Гинзбург А. И., Заболотная Н. П., Куприянова И. И., Новикова М. И., Назарова А. С., Шпанов Е. П. Бертрандит-фенакитовые месторождения — новый тип бериллиевого сырья. — Геол. месторожд. редких элем., вып. 30. Изд-во «Недра», 1965.
- Бетехтин А. Г. Гидротермальные растворы, их природа и процессы рудообразования. — Сб. «Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях». Изд-во АН СССР, 1955.
- Иваненко В. В., Мелентьев Б. Н., Памфилова Л. А., Хромов А. В. О взаимодействии гематита с водными растворами при 100 и 160°. — Труды 6-го совещ. по эксперим. и технич. минералогии и петрографии, 1962.
- Гаррелс Р. Минеральные равновесия. ИЛ, 1962.
- Кутукова Е. И. Бертрандит со Среднего Урала. — Труды ИМГРЭ АН СССР, вып. 3, 1959.
- Сыромятников Ф. В., Макарова А. П. Некоторые результаты экспериментов по метасоматическому замещению кальцита галенитом и галенита магнетитом. — Труды 6-го совещ. по эксперим. и технич. минералогии и петрографии, 1962.

И. В. ГИНЗБУРГ, В. Н. КУДЕЛИН, А. И. ГОРШКОВ

СЕЛАДОНИТ КРИВОГО РОГА

Прожилки своеобразного зеленого минерала были обнаружены в керне одной из скважин района Шимановского карьера железистых кварцитов Кривого Рога. Образец этого минерала был направлен В. Н. Куделиным в Минералогический музей АН СССР имени А. Е. Ферсмана для определения. В ходе исследования предварительно по дебаеграмме (Е. П. Соколовой) и окончательно электронографически (А. И. Горшковым) установлена принадлежность данного минерала к селадониту.

Для Кривого Рога селадонит — новый минерал; к тому же он оказался эталонным, так как лишен примеси других слюдоподобных минералов. Выделяющиеся своей специфической зеленой окраской селадонитовые прожилки (мощностью 3—6 мм) пересекают типичный криворожский роговик, который вблизи прожилка содержит мелкие выделения селадонита. Внешне и в шлифах селадонит однороден, только с краев прожилков местами ожелезнен, карбонатизирован и от этого буроват; иногда содержит халцедон. Интересно сложение селадонитового агрегата, напоминающее поперечно-волокнистые текстуры прожилковых амфибол-асбестов. Макроскопически это выражается в распоряжении поверхностей свежего скола, а под микроскопом — в одинаковой ориентировке волокнистости, хотя отдельные волокна неразличимы. Вследствие этого оптические константы селадонита суммарные, характеризующие систему субпараллельных волоконцев.

Минерал оптически двуосный (—), погасание прямое; удлинение (+); $N_g = 1,644 \pm 0,003$; $N_p = 1,663 \pm 0,002$; плеохроизм по N_g изумрудно-зеленый, по $N_m = N_p$ желтовато-зеленый.

Минерал был исследован электронномикроскопическим и электронографическим методами. Просмотром под электронным микроскопом выявлена пластинчато-удлиненная форма частиц длиной до 10 μ и шириной 0,5 μ и менее (рис. 1). При электронографическом исследовании были получены электронограммы высокого качества от косых текстур. Четкое разделение рефлексов на всех эллипсах электронограммы свидетельствует о совершенстве структуры минерала. Анализ расположения и распределения интенсивностей рефлексов показал, что данный образец — диоктаэдрический слюдоподобный минерал модификации 1 М. При расчете была определена элементарная ячейка: $a = 5,22 \text{ \AA}$, $b = 9,04 \text{ \AA}$, $c = 10,10 \text{ \AA}$, $\beta = 100^\circ 50'$. По всем этим данным исследуемый минерал однозначно определяется как селадонит (Звягин, 1957).

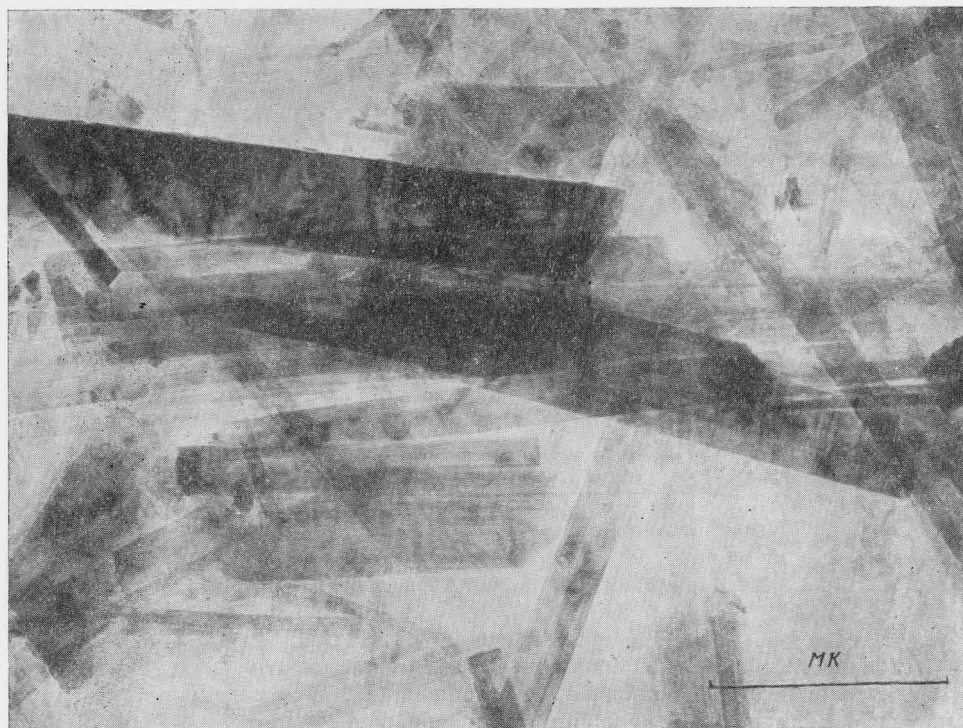


Рис. 1. Электронномикроскопический снимок участка препарата селадонита

Дебаеграмма селадонита (табл. 1) отвечает дебаеграмме селадонита из рентгенометрического определителя Михеева (№ 832).

Инфракрасный спектр поглощения селадонита (рис. 2) до деталей похож на ИК-спектр глауконитов, полученных Г. В. Юхневичем при

Таблица 1

Межплоскостные расстояния селадонита Кривого Рога

(Fe-нефильтрованное излучение; 35 kV, 12 mA;
 $D = 57,3$ мм, $d = 3$ мм)

$(d : n) \alpha$	I	$(d : n) \alpha$	I	$(d : n) \alpha$	I	$(d : n) \alpha$	I
9,99	10	3,08	6	2,130	4	1,504	9
4,98	3	2,83	2	1,995	7	1,445	1
4,50	10	2,686	5	1,877	1	1,372	2
4,27	1	2,581	9	1,815	3	1,344	1
4,17	4	2,377	8	1,716	3	1,301	5
3,66	9	2,263	2	1,661	8	1,248	2
3,31	10	2,198	3	1,557	1	1,195	1

Снимок и расшифровка Г. А. Сидоренко.

тех же условиях (Юхневич и др., 1965). В частности, конфигурация кривой колебаний OH^- - и H_2O -групп, а также области кремне-кислородных тетраэдров изучаемого нами селадонита и глауконитов одинаковы. Полосы, отвечающие H_3O^+ , у селадонита отсутствуют. Из подобия контуров деформационных и валентных колебаний Si—O-тетраэдров селадонита и

глауконитов следует близость межатомных расстояний и сил взаимодействия между атомами в Si—O-тетраэдрах сравниваемых минералов. Это возможно при сходных интервалах состава и близкой степени упорядоченности Si—O-тетраэдров обоих из них. Значит, выведенная электронографически пропись анионной части селадонита $[\text{Si}_{3.6} \text{Al}_{0.4} \text{O}_{10.0}]$ (Звягин, 1957) может относиться только к определенному селадониту и ее необязательно распространять на остальные селадониты.

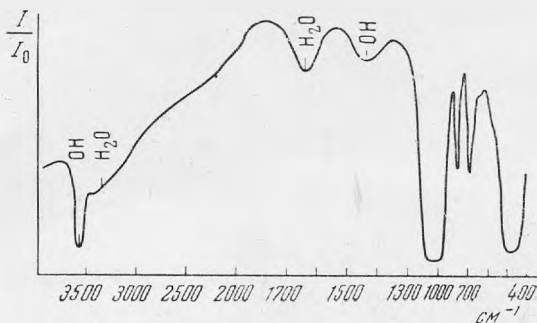


Рис. 2. Кривая инфракрасного спектра селадонита

Дифференциальная кривая нагревания селадонита (рис. 3) похожа на глауконитовую (Цветков, Вальяшихина, 1956) по присутствию двух эндоэффектов: потери адсорбционной воды H_2O при $\sim 80^\circ$ и потери гидроксильной группы OH при $\sim 580^\circ$. У селадонита обозначился еще экзоэффект окисления железа при $350\text{--}450^\circ$ и два неизвестных у глауконитов эндоэффекта при 930 и 1240° , природа которых не выяснена. Вероятно, первый из них отражает изменение кристаллической структуры, второй — ее распад.

Селадонит, подготовленный на химические анализы Н. В. Куделиным, из одной навески, разделенной пополам, оказался загрязненным.

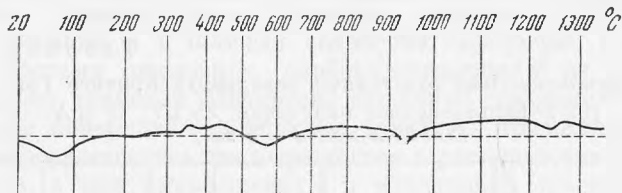
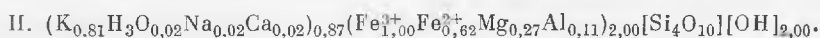
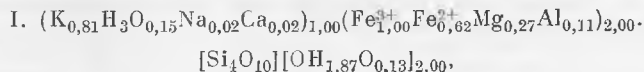


Рис. 3. Кривая нагревания селадонита
(получена Н. Ф. Соловьевой)

В пробе 1 (см. анализ 1 в табл. 2) после тонкого измельчения обнаружилась примесь карбонатов и гидроокислов железа; проба 2 (анализ 2) была очищена от этих примесей кипящей HCl , но, как следует из расчета, получила избыток SiO_2 извне (при обработке HCl или в ходе анализа).

Несмотря на загрязненность проб, была сделана попытка рассчитать формулу криворожского селадонита из типовой его формулы: $\text{A}_1\text{B}_2[\text{Z}_4\text{O}_{10}]\text{OH}_2$, где $\text{A}—\text{K}, \text{Na}, \text{Ca}, \text{H}_3\text{O}$; $\text{B}—\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Ti}$; $\text{Z}—\text{Si}, \text{Al}$. Анализ 1 из-за того, что были неизвестны состав карбонатов, соотношения и количества окислов и гидроокислов железа, не поддался сколько-либо приемлемому расчету. Анализ 2, хотя и небезупречный, удалось рассчитать на основе $\text{B} = 2$; остальные основы $\text{Z} = 4$ и

Z + B = 6 совсем не подошли. Из вычислений получен избыток Si = 1,59, т. е. 17,64 вес. % SiO₂, соответствующий разнице (в вес. %) SiO₂ между данными анализов 1 и 2 (62,14 — 17,64 = 44,50) и указывающий на то, что в анализе 2 должно быть 44,50 SiO₂. В итоге выведены следующие варианты формулы изученного селадонита:



Незначительные количества H₂O, указанные в формуле селадонита, могли не проявиться на кривой его ИК-спектра. Отсутствие Al в радикале формулы свидетельствует о возможном существовании чисто силикатных селадонитов (без Al в тетраэдрах).

Т а б л и ц а 2

Химический состав селадонита из Кривого Рога *
(вес. %)

Анализ	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O	CO ₂	Сумма
1	44,50	0,03	0,95	26,88	9,20	0,06	2,80	0,49	6,16	0,12	5,35	3,00	99,54
2	62,14	0,04	1,14	14,48	8,26	0,07	2,00	0,17	7,08	0,08	4,65	—	100,11

Аналитики: 1 — М. И. Попова, 2 — А. А. Ласковец.

* Спектральным методом больше никакие элементы не найдены. Микроанализом установлены следы Cr₂O₃ (аналитик Р. Л. Телешева).

Селадонит в Кривом Роге, по-видимому, не такой уже редкий минерал. Так, в Шимановском карьере В. Н. Куделин недавно нашел пластинчато-листоватые выделения селадонита на плоскостях трещиноватости роговика.

Проведено сопоставление селадонита Кривого Рога с другими зелеными слюдоподобными минералами железистых кварцитов, родственных им и сопровождающих их горных пород по литературным данным. При этом обнаружилась близость нашего селадонита к так называемой «зеленой слюде» (Судовикова, 1956; Никольский, 1956; Елисеев и др., 1961) или «кмаиту» (Илларионов, 1961). Селадонит, с одной стороны, «зеленая слюда» и «кмаит» — с другой сходны по условиям нахождения, оптическим константам, валовому химическому составу,¹ главным эффектам термограмм, но несколько отличаются по дебаеграммам и вычисленным по ним параметрам ячейки. Учитывая это, а также выявленные благодаря успехам электронографии и рентгенографии явления срастания разнообразных листовых силикатов, имеющие широкое распространение в природе, мы выражаем сомнение в правильности определения и мономинеральности агрегатов, описанных как «зеленая слюда» и «кмаит». Не исключено участие селадонита в названных выше минералах (если некоторые из них не окажутся чистыми селадонитами).

¹ Близость химизма селадонита и «зеленой слюды» КМА отмечалась ранее (Фостер, 1959).

ЛИТЕРАТУРА

- Звягин Б. Б. Электронографическое определение структуры селадонита. — Кристаллография, 1957, ч. 2, № 3.
- Илларионов А. А. Зеленая слюда — новый минерал железистых кварцитов Михайловского месторождения КМА. — В кн. «Вопросы разработки месторождений Курской магнитной аномалии». Изд-во АН СССР, 1961.
- Елисеев Н. А., Никольский Н. П., Кушев В. Г. Метасоматиты Криворожского рудного пояса. Изд-во АН СССР, 1961.
- Никольский Н. П. Метасоматиты железистых кварцитов восточной части Украинского кристаллического массива и вопросы генезиса богатых железных руд. — Советская геология, 1956, № 50.
- Судовикова Е. Н. Зеленая слюда железорудной толщи КМА. — Записки Всес. мин. об-ва, 1956, ч. 85, № 4.
- Фостер М. Д. Зеленая слюда железорудной толщи КМА. — Записки Всес. Мин. об-ва, 1959, ч. 88, вып. 6.
- Цветков А. И., Вальяшихина Е. П. Материалы по термическому исследованию минералов. III. Слюды. — Труды ИГЕМ, вып. 4, 1956.
- Юхневич В. Г., Казаков Г. А., Карякин А. В. Форма водородных соединений кислорода в глауконитах и их связь с выделением аргона. — В кн. «70 лет академику А. П. Виноградову». Изд-во «Наука», 1965.

И. В. ГИНЗБУРГ, Г. А. ОСОЛОДКИНА

О САМОМ МАГНЕЗИАЛЬНОМ АНТОФИЛЛИТЕ

В отечественной и иностранной литературе широко представлены данные о контактово-метасоматическом антофиллите ультраосновных пород (Пинус, 1961; Зленко, 1962; Deeg а. о., 1963; Борисенко и др., 1964). Данные об антофиллите других генетических типов ограничены.

Описываемый антофиллит из района р. Куги-Ляль (Юго-Западный Памир) является, вероятно, продуктом реакции магнезитовых мраморов и пород гранитного ряда. На южном отроге склона горы, у подножья которой находится кишлак Куги-Ляль, скалистые обнажения (по данным И. С. Столярова) сложены сероватым энстатитом с тонкодисперсной вкрапленностью графита и белым антофиллитом с потеками гидроокислов железа. Взаимоотношения энстатитовых и антофиллитовых пород не были выявлены. Известно лишь, что они залегают среди магнетитовых мраморов вне видимой связи с кислыми силикатными породами. И энстатит, и антофиллит выделяются чрезвычайной чистотой: судя по данным спектрального анализа, редкие примеси в них практически отсутствуют, а обычные примеси сведены до минимума.

Антофиллитовая порода мономинеральна. Агрегаты антофиллита собраны в радиально-сноповидные скопления до 5 см в длину (подобный текстурный облик имеет и энстатитовая порода).

Антофиллит¹ длиннопризматический (в среднем 10×2 мм), уплощенный по (010). Оптические свойства его: удлинение (+), погасание прямое, оптический знак (-), плоскость оптических осей (010), $2V = 65 \pm 2^\circ$ (конскопия на столике Федорова). Показатели светопреломления: $N_g = 1,613$, $N_m = 1,605$, $N_p = 1,593 \pm 0,002$ — самые низкие из когда-либо отмечавшихся у природных антофиллитов.

Химический анализ совершенно чистого минерала выполнен Г. А. Осолодкиной из навески 1 г обычным классическим методом. Основные элементы определялись из щелочного сплава, щелочи — методом пламенной фотометрии. Вода определялась как потеря при прокаливании.

Результаты химического анализа: SiO_2 60,93, Al_2O_3 1,62, Fe_2O_3 0,25, CaO 0,82, MgO 33,74, Na_2O 0,24, K_2O 0,08, H_2O 2,69, сумма 100,41 (спектральным анализом определена примесь Cu 0,0005 и Cr 0,005).

Антофиллит из Куги-Ляль содержит очень мало обычных примесей: Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , Na_2O и K_2O и близок к теоретическому составу: SiO_2

¹ Ромбические амфиболы: антофиллит (синоним магнезиальный антофиллит) и жедрит (синонимы ферри-алюмо-антофиллит, алюмо-ферри-антофиллит) представляют собой не одну минеральную группу (Deeg а. о., 1963), а две (Гинзбург, 1961; Гинзбург и др., 1961) с соответствующими названиями.

61,5, MgO 36,2, H₂O 2,30. Среди опубликованных анализов природных антофиллитов нам не удалось найти антофиллита такой степени чистоты. Все они содержат значительно больше второстепенных компонентов и более удалены от теоретического крайнего члена.

Путем расчета, на основе Si = 8 (1,0155 : 8 = 0,1269) получена формула:



в которой все замещения скомпенсированы.

По дебаеграмме, снятой в РКД-57 мм и промеренной на компораторе, путем сопоставительного индицирования с антофиллитом Джохансена (Гинзбург и др., 1961) и антофиллитом из Михеева (№ 788) вычислены параметры ячейки описываемого антофиллита: $a_0 = 18,444$ кХ, $b_0 = 17,896$ кХ, $c_0 = 5,266$ кХ. Они меньше, чем у более железистого антофиллита Джохансена, но не самые наименьшие из вычисленных для антофиллитов (Гинзбург и др., 1961).

Удельный вес антофиллита, рассчитанный из коэффициентов при формуле и параметров ячейки по уравнению:

$$d = \frac{10 \cdot M \cdot Z}{V \cdot 6,023} = \frac{10 \cdot 78531 \cdot 4}{1734 \cdot 6,023},$$

равен 3,007 и должен превышать измеренный. Даже у более железистого антофиллита измеренный удельный вес 2,84 (Зленко, 1962).

Сопряженные терموкривая и кривая потери веса указывают на разрушение нашего антофиллита при более высокой температуре (1150°), чем у остальных, более железистых антофиллитов, так как меньшее содержание в нем железа делает его более тугоплавким.

Итак, по составу и некоторым свойствам изученный антофиллит — наиболее магнезиальный из всех известных, что может быть связано с условиями его нахождения.

ЛИТЕРАТУРА

- Борисенко Л. Ф., Делицин Л. М., Архангельская В. Н. Антофиллит из зоны контакта гипербазитов и габбро Барагинского массива (Урал). — Сб. «Редкие элементы в осадочных и метаморфических породах». Изд-во «Наука», 1964.
- Гинзбург И. В. О составе ромбических амфиболов и изоморфных замещений в них. — Труды Мин. музея АН СССР, вып. 11, 1961.
- Гинзбург И. В., Сидоренко Г. А., Рогачев Д. Л. О зависимости между главными изоморфными замещениями и некоторыми параметрами кристаллической структуры амфиболов. — Труды Мин. музея АН СССР, вып. 12, 1961.
- Зленко Б. Ф. Изменения вмещающих пород и стадии минерализации на вавилонском месторождении (рудный Алтай). — Геол. рудных месторожд., 1962, № 1.
- Пинус Г. В. Тувинский магнезиоантофиллит — асбест. — Записки Всес. мин. об-ва, 1961, ч. 90, № 3.
- Deer W. A., Howie R. A., Zussman I. Rock-forming minerals, v. 2. London, 1963.

В. В. ДИТЛЕР, О. В. КУЗЬМИНА

О СЕЙРИГИТЕ ИЗ МОЛИБДЕНОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ
ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ

В шеелитах из молибденовых месторождений обычно в том или ином количестве присутствует Mo^{6+} , изоморфно замещающий W^{6+} . Для большинства образцов количество MoO_3 редко превышает 2—3 вес. % (Дана, 1954) и лишь в исключительных случаях достигает 8%. До настоящего времени известны лишь несколько находок, в которых отношение $\text{Mo} : \text{W}$ равно 1:1,5. Для таких разновидностей молибденсодержащих шеелитов Лакруа (Дана, 1954), впервые описавший шеелит с соотношением $\text{MoO}_3 : \text{WO}_3 = 1 : 2,23$ из месторождения Амбондорос (Мадагаскар), предложил новое название «сейригит». На территории СССР сейригит с соотношением $\text{MoO}_3 : \text{WO}_3 = 1 : 4,60$ описан на Успенском рудопроявлении на северо-востоке Союза (Фирсова, 1959). Шеелиты с содержанием MoO_3 до 8 вес. % известны на месторождении Тырны-Ауз (Хрущов, 1958; Кононов, 1960).

Сейригит из молибденового месторождения в Восточном Забайкалье характеризуется соотношением $\text{MoO}_3 : \text{WO}_3 = 1 : 2,75$ и наиболее близок к разновидности, выделенной Лакруа. Минерал по внешним признакам весьма сходен с обычным шеелитом. В нем ясно выражена спайность по (101) и менее четко по (112), излом неровный, раковистый. Цвет минерала серо-зеленый, цвет порошка серый, с зеленоватым оттенком. В ряду шеелит—сейригит по мере увеличения содержания MoO_3 отмечается заметное уменьшение удельного веса — от 6,1 (чистый CaWO_4) до 5,48 (MoO_3 24,1%). В нашем случае удельный вес, определенный методом гидростатического взвешивания из навески 0,5 г, оказался равным $5,870 \pm 0,004$, что несколько выше, чем можно было бы ожидать, исходя из теоретических данных.

В катодных лучах в отличие от шеелита, имеющего голубое свечение, сейригит флюорисцирует зеленовато-желтым светом, причем интенсивность желтого цвета возрастает с увеличением в образце количества молибдена. Оптически сейригит — одноосный, положительный минерал. Двупреломление — около 0,018.

Рентгеноструктурное исследование минерала (табл. 1) показало, что сейригит обладает хорошо выраженной тетрагональной симметрией. Съемка образца проведена в камере РКУ-114 на нефльтрованном Fe-излучении, $\lambda = 1,937 \text{ \AA}$. Диаметр образца 0,3 мм. Дебаеграмма проиндифицирована по эталонной дебаеграмме шеелита и исправлена по снимку с эталоном кремния. Рассчитанные параметры элементарной ячейки: $a_0 = 5,24 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c_0 = 11,38 + 0,01 \text{ \AA}$; $a_0 : c_0 = 1 : 2,171$. Значения пара-

Межплоскостные расстояния сейригита, шеелита и повелита

Сейригит		Шеелит		Повелит		hkl
l	$d : n$	l	$d : n$	l	$d : n$	
4	4,72	70	4,77	70	4,75	101
3	3,40	—	—	—	—	—
10	3,09	100	3,11	100	3,09	103
4	2,83	50	2,85	50	2,86	004
4	2,61	60	2,63	60	2,61	200
5	2,28	60	2,30	40	2,29	211
3	2,11	—	—	—	—	—
2	2,08	40	2,09	—	—	—
1	2,03	50	2,03	—	—	—
2	1,984	—	—	20	1,99	213
9	1,921	80	1,94	80	1,93	204
4дв	1,844	60	1,857	50	1,845	220
3	1,746	20	1,791	—	—	222
8	1,683	70	1,691	60	1,690	116
4	1,628	50	1,636	20	1,629	215
9	1,584	90	1,596	80	1,586	303
6	1,546	70	1,558	50	1,551	107
3	1,437	50	1,437	10	1,434	321
2	1,420	20	1,420	—	—	008
1р	1,383	40	1,390	10	1,386	305
2	1,370	50	1,361	—	—	323
3	1,353	50	1,338	20	1,354	—
2	1,333	—	—	20	1,336	217
3	1,307	50	1,313	40	1,305	400
1р. р	1,287	—	—	—	—	—
2ш	1,258	20	1,267	—	—	411
10ш	1,246	80	1,251	70	1,250	208
5	1,204	60	1,210	50	1,204	332: 413
6	1,188	60	1,193	50	1,190	404
5	1,169	50	1,178	40	1,171	420
4	1,128	40	1,131	40	1,131	228
2	1,125	—	—	—	—	—
3	1,113	20	1,114	—	—	219
2	1,107	—	—	—	—	—
3	1,088	70	1,088	40	1,092	—
2	1,086	—	—	—	—	—
9	1,083	—	—	—	1,082	—
3	1,070	—	—	—	—	—
2	1,042	20	1,054	—	—	—
8	1,034	40	1,037	—	—	—
3	1,032	—	—	—	—	—

метров ячейки: шеелита $a_0 = 5,243 + 0,002 \text{ \AA}$, $c_0 = 11,376 + 0,003 \text{ \AA}$; $a_0 : c_0 = 2,169$ (Zalkin, Templeton, 1964), повелита $a_0 = 5,24 \text{ \AA}$, $c_0 = 11,46 \text{ \AA}$; $a_0 : c_0 = 2,187$. Дифрактограмма сейригита в области отражений 2θ от 10 до 80° совпадает с дифрактограммой шеелита. Отличия заключаются лишь в интенсивности некоторых максимумов.

Инфракрасный спектр поглощения сейригита, снятый на приборе UR-10 в области $3800-3000$ и $1800-400 \text{ см}^{-1}$, приведен на рис. 1. Сопоставление его со спектрами поглощения природных шеелита и повелита, а также искусственных вольфраматов и молибдатов показывает, что соединения этих групп характеризуются близким положением главных полос поглощения в интервалах $400-500$, 800 и 1100 см^{-1} . Вместе с тем наблюдается ряд особенностей в характере спектров для всех приводимых разновидностей. Прежде всего отмечается закономерное смещение в сторону увеличения волнового числа соответствующего максимуму

в области 800 см^{-1} . Во-вторых, у сейригита отчетливо устанавливается максимум поглощения в области около 1500 см^{-1} , который отсутствует у повелита и очень слабо проявлен в шеелите. От шеелита к повелиту уменьшается интенсивность полосы поглощения в области 1100 см^{-1} . Следует отметить, что в интервале волновых чисел $3600\text{—}3700\text{ см}^{-1}$ отмечаются слабо проявленные максимумы поглощения, соответствующие иону гидроксила, входящего в решетку минерала.

Химический анализ сейригита приведен в табл. 2. Кроме основных компонентов, в анализе определены Fe и S, что вызвано возможным присутствием в минерале микровростков пирита и, что наиболее важно, молибденита. Однако, судя по количеству серы, присутствие молибденита в исследуемом образце исключено, а присутствуют, по-видимому, лишь микровростки пирита и породообразующих минералов (нерастворимый остаток $0,18\%$). Таким образом, весь молибден, определенный в анализе, связан, очевидно, с сейригитом. Расчет анализа показывает, что атомарное отношение $\text{Mo}:\text{W} = 1:1,71$, а структурная формула минерала имеет вид:



Избыток группы (W, Mo) против теоретического состава объясняется, по-видимому, погрешностью химического анализа, но, с другой стороны, возможно, что часть избыточного количества этой группы компенсируется ионами гидроксила, присутствие которых зафиксировано на инфракрасных спектрах поглощения.

Таблица 2

Химический анализ сейригита

Компоненты	Вес. %	Вес. % окислов, пересчитанные на 100%	Молекулярные количества
CaO	21,09	21,18	0,3776
WO ₃	57,60	57,80	0,2492
MoO ₃	20,95	21,02	0,1460
S	Сл.	—	—
Fe	Сл.	—	—
Нерастворимый остаток	0,18	—	—
Сумма	99,82	100,00	

Аналитик В. М. Севдерева.

лизированных зон, пространственное положение которых контролируется всячим боком штока, фельзитовых гранит-порфиров и крупной тектонической зоной северо-западного простирания.

Наиболее ранний и высокотемпературный процесс формирования месторождения — процесс полевошпат-кварцевого метасоматоза. На ранних стадиях процесса происходит разложение магнетита, роговой обманки, биотита и образование гематита, хлорита, актинолита, серицита и

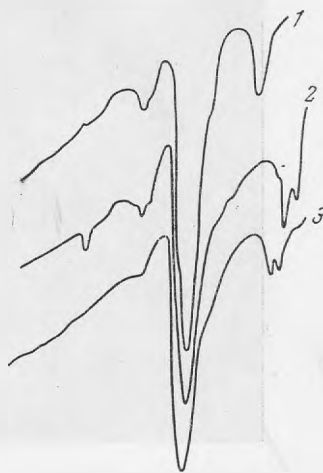


Рис. 1. Инфракрасные спектры поглощения шеелита (1), сейригита (2) и повелита (3)

Молибденовое месторождение, на котором обнаружен сейригит, генетически и пространственно ассоциирует с мезозойским комплексом гранитоидов, в составе которого можно выделить три последовательно внедрившиеся разновидности: крупнозернистые порфировидные биотит-роговообманковые граниты, мелкозернистые биотитовые граниты и субвулканические фельзитовые гранит-порфиры. Рудные тела месторождения представляют собой серию метасоматических минерализованных зон,

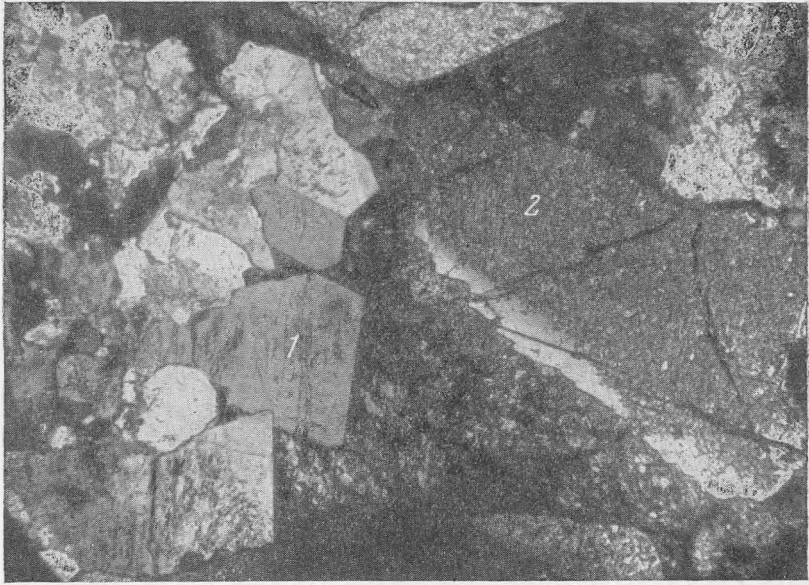


Рис. 2. Идиоморфные кристаллы ортоклаза (1) по периферии зерен сейригита (2)

Увел. 30, николи +

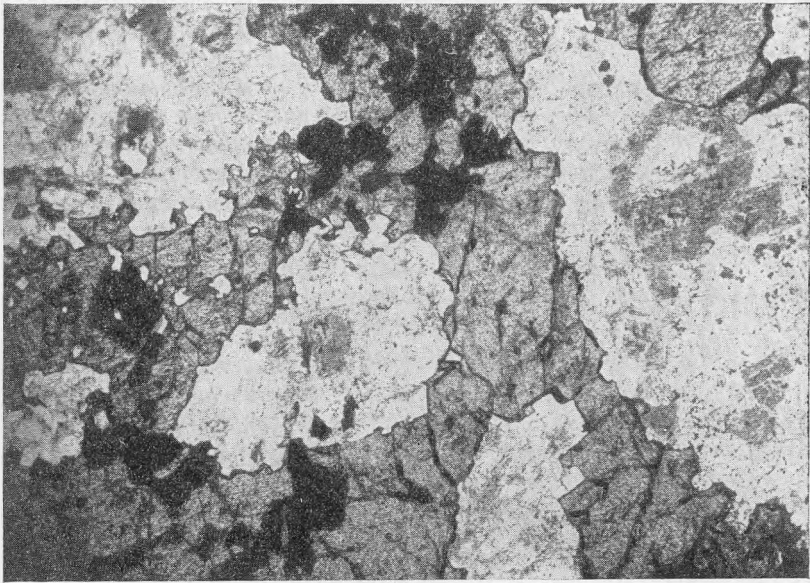


Рис. 3. Метакристаллы сейригита (темно-серые) с включениями молибденита (черное) в ортоклаз-кварцевых метасоматитах. Прозрачный шлиф.

Увел. 30, при одном николе

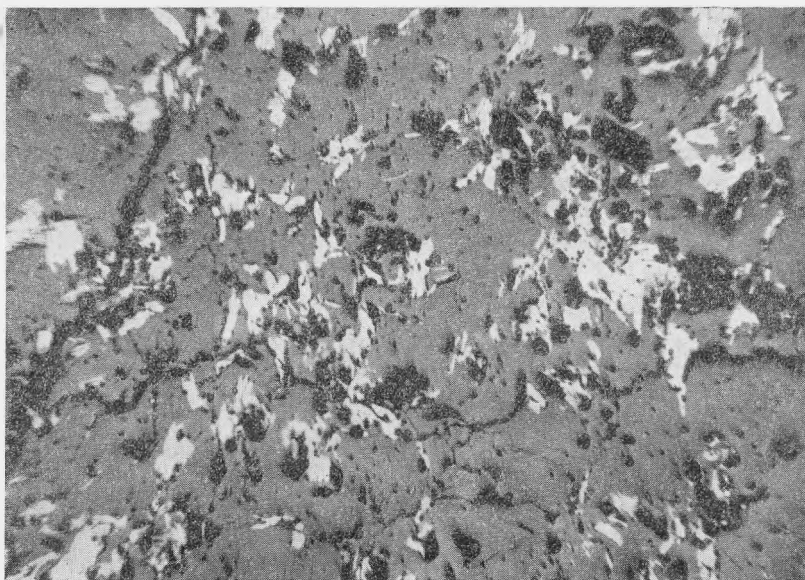


Рис. 4. Расположение включений молибденита (светлое) в сейригите (темное). Авшлиф.

Увел. 30

вторичного биотита. Вместе с этим наблюдается деанортизация плагиоклаза и образование альбита. Состав последующих зон метасоматической колонки соответствует следующим парагенезисам: кварц + калишпат + серицит и затем кварц + калишпат. Мономинеральная зона сложена калишпатом либо кварцем. С этим процессом связано отложение сейригита и основной массы молибденита.

Во времени процесс полевошпат-кварцевого метасоматоза сменяется процессом образования кварц-серицитовых метасоматитов, которые чаще всего приурочены к трещинным зонам и секут полевошпат-кварцевые породы. В этом процессе отчетливо проявлено замещение калишпата кварцем и серицитом. Генетически с ним связано отложение сульфидов Fe, Pb, Zn и блеклых руд и незначительной части молибденита. В заключительные этапы формирования месторождения происходит образование прожилков карбоната и халцедоновидного кварца.

Сейригит приурочен к маломощным зонам развития ортоклаз-кварцевых метасоматитов по мелкозернистым гранитам (рис. 2). Он образует неправильной формы метакристаллы (рис. 3), содержащие большое количество вростков молибденита (рис. 4). Скелетные формы молибденита, наличие в нем включений сейригита, а также наблюдаемая в некоторых случаях приуроченность его к трещинкам позволяют считать, что молибденит кристаллизуется позже сейригита. За пределами кристаллов сейригита, во вмещающих гранитах, молибденит, как правило, отсутствует, в отличие от других участков месторождения, где молибденит образует самостоятельные выделения среди ортоклаз-кварцевых пород. Тесное взаимное срастание этих минералов и их относительная последовательность выделения позволяют считать, что отложение сейригита произошло в условиях высоких концентраций молибдена, избыток которого отлагается в виде молибденита; отложению последнего предшествовало восстановление Mo^{6+} до Mo^{4+} . Изменение окислительно-восстановитель-

ных условий подтверждается другими реакциями замещения, сопряженными с отложением сейригита и молибденита. В этих участках наблюдается замещение ильменита, магнетита и роговой обманки гематитом, биотитом и затем сульфидами (пирит, халькопирит).

Таким образом, отложение сейригита связано со специфическими условиями формирования месторождения, в котором высокие концентрации молибдена определяют выделение вместо шеелита его молибденосодержащего аналога, причем, судя по приведенным выше константам, сейригит наиболее близок шеелиту.

ЛИТЕРАТУРА

- Дана Дж. Д. и др. Система минералогии, т. II, полутом 2. М., 1954.
Конов О. В. О составе и некоторых физических свойствах шеелитов Тырны-Аузского месторождения. — Вестн. МГУ, серия 4, 1960, № 2.
Фирсова Л. В. Сейригит на Северо-Востоке СССР. — Докл. АН СССР, 1959, 126, № 1.
Хрущов Н. А. Тырны-Ауз. — Сов. геология, 1958, № 2.
Zalkin A., Templeton D. N. X-ray diffraction of calcium tungstate structure. — Chem. Phys., 1964, 40.

Т. Б. ЗДОРИК, Н. К. ФИНЯГИНА

ЛИНДОКИТ И ФЕРГЮСОНИТ В КАРБОНАТИТАХ

Линдокиит (существенно ниобиевый и бедный торием аналог эпинита) и фергюсонит до последнего времени описывались как аксессуарные минералы в гранитах, сиенитах и пегматитах (Барсанов, 1949; Калита, 1961) либо, реже, в силикатных метасоматических породах (Жабин и др., 1961; Chang Pey Schan, 1962).

В одном из карбонатитовых массивов Восточной Сибири линдокиит был встречен нами в амфибол-кальцитовых карбонатитах в ассоциации с тетрафлогопитом и амфиболом актинолитового ряда на участке, характеризующемся наложением амфиболкальцитовых карбонатитов на различные форстерит-кальцитовые пироклорсодержащие карбонатиты¹.

В амфиболлизированных полосчатых среднезернистых форстерит-кальцитовых карбонатитах линдокиит образует радиальнолучистые и сноповидные сростки тонкопризматических кристаллов или обрастает с периферии зерна темно-бурого Та- и Ti-содержащего пироклора.

В гигантозернистых форстерит-кальцитовых карбонатитах (отличающихся от среднезернистых полосчатых форстерит-кальцитовых карбонатитов такситовой текстурой, составом слюды и пироклора и другими особенностями) минерал со структурой, идентичной² линдокииту, также встречен в амфиболлизированных участках. Но здесь он образует не самостоятельные кристаллы, а тонкоагрегатные псевдоморфозы по кубическим кристаллам луешита. Псевдоморфный минерал имеет серовато-желтую окраску. Его структура, совершенно идентичная призматическому кристаллическому линдокииту, выявляется лишь после прокаливания. Поскольку в этих породах четко видно более позднее развитие луешита по отношению к пироклору (мелкие кристаллы луешита нарастают на грани ферсмитизированного с периферии пироклора), в них выявляется следующая последовательность образования Nb-минералов:

пироклор → (луешит + ферсмит) → линдокиит (?) (или натрониобит)

т. е. луешит, очевидно, образуется при освобождении натрия, вытесняемого в процессе ферсмитизации пироклора. Пироклор в этих породах существенно ниобиевый, почти безтитановый. Естественно, что линдокиит (или, тем более, натрониобит) как следующая фаза развивается уже не

¹ Краткая характеристика геологического строения массива и расчленение карбонатитов приведены в статье «Бербанкит и продукты его изменения» (см. настоящий сборник).

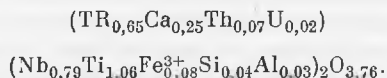
² По данным Г. А. Сидоренко ту же структуру имеет натрониобит.

по пироклору, а по относительно обогащенному титаном луешиту (см. табл. 2).

Приведенные ниже результаты изучения физических свойств и химического состава линдокита относятся к более распространенной кристаллической разновидности из амфиболлизированных полосчатых форстерит-кальцитовых карбонатитов.

Размеры индивидов линдокита достигают 1—2 мм в длину при ширине 0,1—0,2 мм; призмы уплощены по оси *a* и часто изогнуты по удлинению. На гранях наблюдается резкая штриховка по (001) и отдельность по (100). Цвет минерала от темно-бурого до оранжево-красного. Блеск стеклянный на гранях и смолистый в изломе. Излом занозистый. Удельный вес 4,81. Показатель преломления¹, измеренный в серо-селеновых сплавах, $N_e = 2,3$. Знак удлинения (\pm) свидетельствует об ориентировке $[001] = Nm$; кристаллическое состояние линдокита позволило определить его параметры до прокаливания. Съемка велась на Fe-нефильтрованном излучении при напряжении 35 кВ и силе тока 12 мА в течение 5 час.; *d* камеры 57,3 мм; $a_0 = 5,26$ кХ, $b_0 = 10,74$ кХ, $c_0 = 7,36 \pm 2$ кХ (рентгеновская лаборатория ВИМС; Г. А. Сидоренко).

Полный химический анализ кристаллического линдокита, проведенный в микрохимической лаборатории ВИМС (табл. 1), показал, что по составу минерал наиболее близок кристаллическому линдокиту из КНР, описанному С. А. Горжевской и Г. А. Сидоренко (1962). При пересчете химического анализа на структурную формулу вида $(TR, Ca)(Nb, Ti)_2O_6$ принимается $V = 2$. Состав минерала выражается при этих условиях формулой



При расчете формулы принимался во внимание состав (в %) редкоземельных окислов, определенный рентгеноспектральным методом Е. М. Шмелевой ($\Sigma TR = 100\%$): La_2O_3 23, Ce_2O_3 44,3, Pr_2O_3 6,7, Nd_2O_3 20,5, Sm_2O_3 2, Gd_2O_3 1,9, Dy_2O_3 0,6, Y_2O_3 1,3.

Из сопоставления физических свойств и химического состава минерала с имеющимися в литературе данными можно сделать вывод, что повышение в нем количества титана ($TiO_2 = 23,56\%$) и тория ($ThO_2 = 5,17\%$) приводит к заметному снижению параметров элементарной ячейки, особенно ее параметра b_0 , на котором, как это следует из рассмотрения структуры минерала (Александров, 1962), сказывается как величина *V*-полиэдров (определяемая количеством Ti), так и величина *A*-полиэдров (обратнопропорциональная содержанию Th) (Комков, 1963).

Широко известен в литературе процесс колумбитизации пироклора при смене кальцитовых и доломитовых карбонатитов анкеритовыми, т. е. процесс смены кубических редкоземельно-кальциевых и натриевых ниобатов ромбическим ниобатом железа в результате снижения щелочности растворов и соответственно снижения активности кальция и повышения активности железа (Гайдукова, 1960).

Появление в карбонатитах ромбических тантало-ниобатов ферсмита, луешита и линдокита и замещение ими пироклора в участках наложения амфибол-кальцитовых карбонатитов на форстерит-кальцитовые можно рассматривать как сигнал начавшегося сдвига равновесия в сторону образования ромбических ниобатов. Самое начало этого процесса подтверждает сосуществование новообразованных фаз и пироклора — пол-

¹ Из-за интенсивной окраски минерала при незначительном дупреломлении нельзя было измерить отдельно *Ng*, *Nm* и *Np*.

Химический состав линдоцитов и эшнитов (вес. %)

Окислы	Исследуемый минерал	Линдоцит из КНДР	Ниобиевый эшнит из Китая	Ниобиевый эшнит с Урала
Nb ₂ O ₅	30,88	35,90	41,13	38,40
Ta ₂ O ₅	Не обн.	Не обн.	0,51	—
TiO ₂	23,86	17,10	12,13	22,53
Fe ₂ O ₃	1,65	1,28	—	1,43
Al ₂ O ₃	0,50	3,80	0,015	—
SiO ₂	1,45	3,84	0,55	0,65
CaO	3,97	5,34	3,54	2,60
Na ₂ O	—	0,063	—	—
K ₂ O	—	0,063	—	—
TR	30,13	27,03	31,87	31,90
UO ₃	1,44	0,08	0,83	—
ThO ₂	5,17	3,75	2,15	0,72
MgO	Не обн.	0,56	0,05	0,30
FeO	—	0,026	6,12	—
P ₂ O ₅	—	0,39	—	—
F	—	0,15	—	—
H ₂ O	—	1,39	0,1	0,36
П. п. п.	—	—	0,64	—
Сумма	99,05	100,99	—	—
Аналитики	Н. Н. Кузнецова	Т. А. Ухина, В. М. Лурье, Н. Н. Кузнецова	—	М. Е. Казаков
Источник	Т. Б. Здорик	С. А. Горжевская (1962 г.)	Chang Pei Schan (1962)	А. Г. Жабин и др. (1961 г.)
Уд. вес	4,81	4,54—4,82	5,056	1,30
a ₀	5,26	5,33	5,92	5,42
b ₀	10,74	10,97	11,09	10,97
c ₀	7,36	7,50	7,52	7,55

ных псевдоморфоз ни линдоцит, ни луешит, ни ферсмит не образуют и пирохлоровая фаза также широко распространена и в виде реликтовых ядер в замещенных кристаллах, и в виде новообразований (табл. 1).

Дальнейшее повышение кислотности растворов в анкеритовых карбонатах приводит и на данном массиве к широко проявленному процессу колумбитизации пирохлоров, совершенно аналогичному описанному ранее В. С. Гайдуковой (1960) и состоящему в образовании пористых, кавернозных псевдоморфоз колумбита по ферсмитизированному пирохлору. В отдельных случаях удается наблюдать и развитие мелких самостоятельных друз пластинчатых кристаллов колумбита. Оптически различается две генерации колумбита: непрозрачный в проходящем свете колумбит, слагающий центральные части псевдоморфоз, и красный, анизотропный, тонкокристаллический колумбит, развитый по периферии зерен. Химически удалось проанализировать лишь более распространенный непрозрачный колумбит (табл. 2).

Развитие колумбита по ферсмитизированным кристаллам пирохлора в некоторых случаях приводит к растворению и частичному перерождению ферсмита в виде мелких друз соломенно-желтых призматических

Таблица 2

Химический состав тантало-ниобатов (в %)

Оксиды	Темно- бурый пирохлор	Красно- бурый пирохлор	Лушеит	Ферсмит	Линдокит	Колумбит
Na ₂ O	4,96	5,71	13,32	0,027	—	0,08
K ₂ O	0,1	0,20	0,28	0,023	—	0,06
CaO	10,20	13,63	3,68	14,09	3,97	Не обн.
SrO	Не обн.	0,58	—	0,30	—	—
TR	3,14	9,16	4,52	2,32	30,13	1,46
Al ₂ O ₃	2,38	1,46	—	0,54	0,50	0,2
Fe ₂ O ₃	1,16	0,70	2,51	1,32	1,65	3,70
ThO ₂	11,28	0,36	—	0,58	5,17	—
U ₃ O ₈	3,68	0,35	—	0,055	1,44	—
TiO ₂	4,56	2,31	7,48	5,14	23,86	2,69
SiO ₂	0,34	0,57	1,02	1,19	—	0,58
ZrO ₂	1,86	2,18	—	0,15	Не обн.	Не обн.
Nb ₂ O ₅	47,8	60,67	66,0	72,0	30,88	72,70
Ta ₂ O ₅	3,57	—	—	Не обн.	0,14	Не обн.
FeO	0,66	—	—	—	—	16,32
MnO	0,13	0,05	—	0,072	—	0,85
MgO	Не обн.	0,31	0,33	0,54	—	0,32
PbO	—	0,019	—	Не обн.	—	Не обн.
F	0,22	1,02	—	0,25	—	—
H ₂ O ⁺	2,02	1,52	—	0,25	—	0,52
H ₂ O ⁻	—	0,024	0,20	0,40	—	Не обн.
Сумма	99,59	100,823	99,54	98,53	99,05	99,71
Аналитик	Т. А. Ухи- на	К. А. До- рофеева	Н. Н. Куз- нецова	Т. А. Ухи- на	Н. Н. Куз- нецова	Т. А. Ухина

кристаллов, для которых Г. А. Сидоренко уже в естественном состоянии без дополнительного прокалывания удалось измерить следующие параметры: $a_0 = 5,76$, $b_0 = 14,86$, $c_0 = 5,19 \pm 0,02$.

Чрезвычайно интересно обнаружение в ассоциации с этим поздним тонкопризматическим ферсмитом фергусонита, находка которого в карбонатах явилась некоторой неожиданностью. Трудно было ожидать появления этого иттриевого минерала в карбонатах, в которых на протяжении всего процесса, от самых ранних его стадий до завершающих, концентрируются почти исключительно цериевые земли. Фергусонит встречается в анкеритизированных кальцитовых карбонатах и в виде тонких корочек, обрастающих с периферии переотложенный пирохлор, и в виде агрегатов тонкопризматических кристаллов размером 0,5—1 мм кремово-желтого цвета с сильным алмазным блеском. Минерал кристаллический. Четкая порошкограмма получена до прокалывания; ее анализ (Г. А. Сидоренко, Н. И. Чернова) показал, что минерал относится к моноклинной модификации и имеет следующие параметры: $a_0 = 5,06$, $b_0 = 10,99$, $c_0 = 5,28$, $\varphi = 86^\circ 17'$.

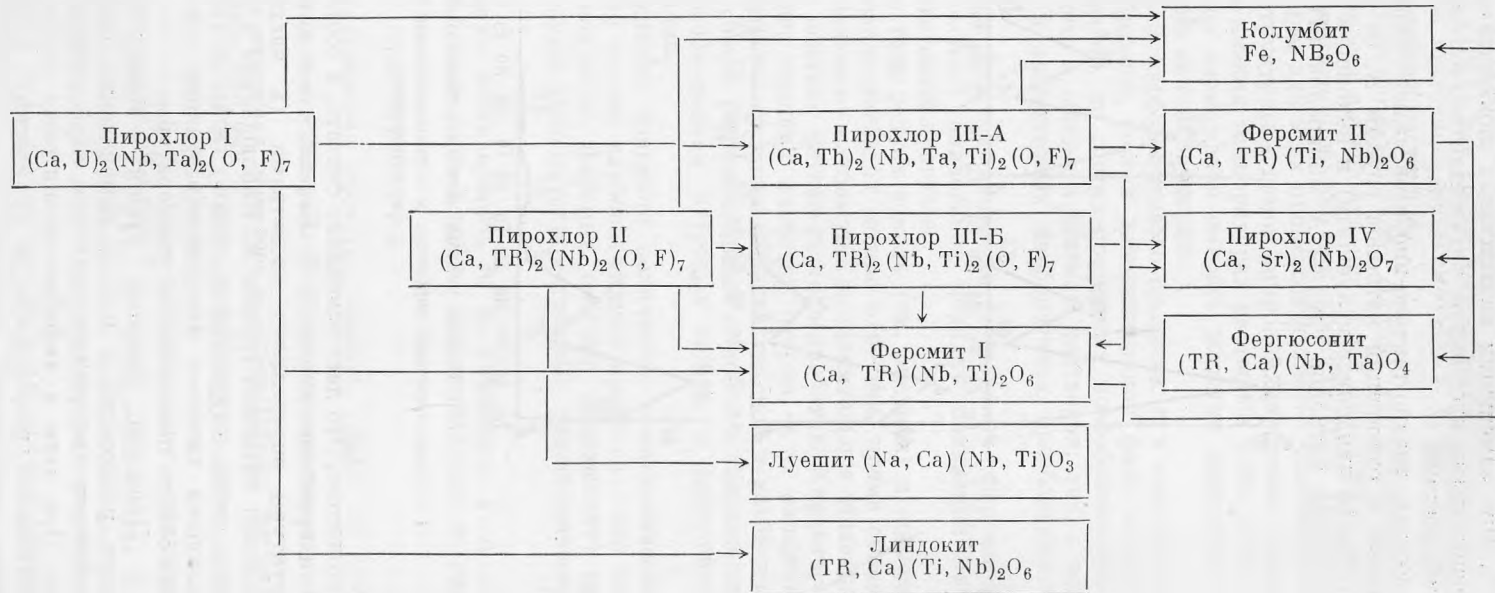
Принято считать, что моноклинная сингония характерна лишь для высокотемпературных генераций фергусонита. Образование низкотемпературного моноклинного фергусонита следует, по-видимому, связывать с частичным вхождением в его структуру цериевых редких земель, столь характерных для титано-тантало-ниобатов карбонатитового генезиса.

Имеющиеся данные о смене танталониобатов по стадиям карбонатитового процесса в изучаемом нами массиве позволяют сформулировать следующие выводы (табл. 3).

Смена тантало-ниобатов в ходе карбонатитового процесса

Стадия процесса	Вторая *		Третья	Четвертая
	А	Б		
Под-стадия				
Парагенетическая ассоциация	Форстерит, флогопит, магнетит, апатит, кальцит Цирколит, бадделеит, дизаналит	Форстерит, тетрафлогопит, магнетит, апатит, кальцит Циркелит, дизаналит	Актинолит, эккерманит, арфведсонит, апатит, кальцит, доломит Ильменит, циркон, сфен Бербанкит	Рибекит, хлорит, апкерит, доломит, бербанкит, карбоцернаит, бастнезит, монацит Сфалерит, молибденит, галенит, пирит

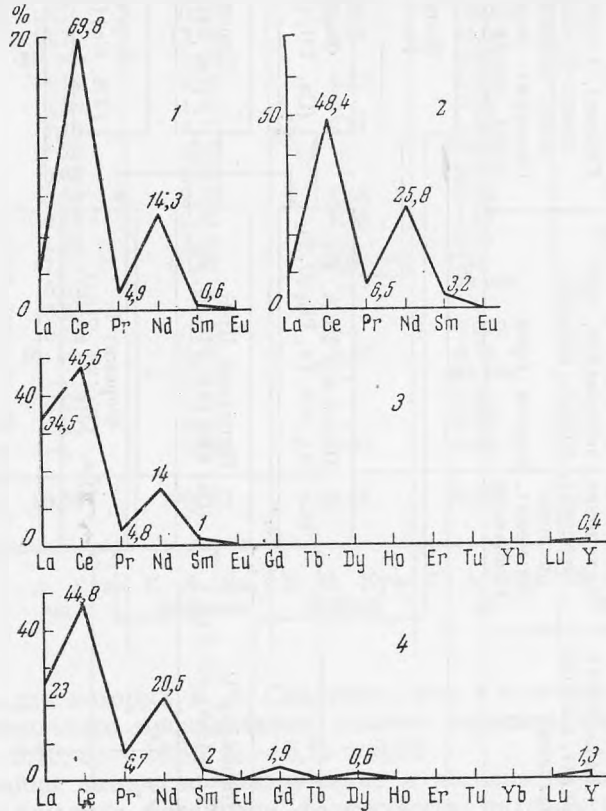
Титано-тантало-ниобаты



* На первой стадии тантало-ниобаты не образуются. Формулы минералов схематизированы.

1. При замещении кальцитовых карбонатитов доломитовыми и далее анкеритовыми кубические титано-тантало-ниобаты постепенно сменяются ромбическими.

Состав титано-тантало-ниобатов закономерно изменяется, главным образом в отношении катионов группы А, от Са (в пироклорах) к Са, TR, Na (в линдоките и луешите) и наконец к Fe (в колумбитах), тогда как состав катионов группы А минералов (Ti, Nb) сохраняет большее



Состав редких земель в тантало-ниобатах

1 — урано-ториевый пироклор, 2 — редкоземельный пироклор, 3 — луешит, 4 — линдокит

постоянство. Это дает основание считать, в соответствии с широко известными представлениями Н. В. Белова, что в титано-тантало-ниобатах тип структуры определяется свойствами (в частности, координационными числами) катионов группы А. Наблюдаемая в ходе карбонатитового процесса смена структурных типов титано-тантало-ниобатов обусловлена эволюцией химизма минералообразующих растворов, происходящей на фоне общего понижения их температуры.

2. Линдокит, ферсмит, луешит — минералы, фиксирующие начало сдвига равновесия в пользу ромбических титано-тантало-ниобатов при наложении амфибол-кальцитовых карбонатитов на форстерит-кальцитовые. При этом в амфибол-кальцитовых карбонатитах отмечается сосуществование ромбических и кубических титано-тантало-ниобатов при явном преобладании последних, а в анкеритовых карбонатитах резко преобладают ромбические ниобаты (колумбит), кубические же выполняют роль раритетов (пироклоры).

3. Намечается сопоставление смены тантало-ниобатов при уменьшении щелочности растворов в ходе карбонатитового процесса с эволю-

цпей ниобатов по схеме: колумбит → эвксенит → обручевит → бетафит, приведенной А. П. Калитой (1961) для гранитных пегматитов Аллакурти при наложении поздних фаз щелочного метасоматоза, т. е. при последовательном увеличении щелочности растворов.

4. При рассмотрении изменения фазового состава тантало-ниобатов в ходе карбонатитового процесса намечается некоторая аналогия с изменением фазового состава тантало-ниобатов при прокаливании (Горжевская, Сидоренко, 1962); общим для этих процессов является устойчивость кубической пирохлоровой структуры в самом широком диапазоне температур и pH растворов. При низких температурах растворов (300—200° — III и IV стадии) снижаются изоморфная емкость решетки пирохлора и вынос катионов, нарушающих ее стехиометрию.

В обоих случаях, и в ходе карбонатитового процесса, и в ходе искусственного прокаливания образцов, состав дополнительной фазы зависит от состава исходных минералов, но состав природных новообразованных фаз тесно связан, кроме того, с общим химизмом растворов; так, с возрастанием потенциала Fe в анкеритовых карбонатитах преобладающей фазой становится колумбит.

Порядок образования фаз при прокаливании [пирохлор → ферсмит → ферсмит + луешит → фергусонит] аналогичен порядку появления природных фаз в ходе карбонатитового процесса.

5. При рассмотрении состава редких земель (см. рисунок) в последовательно сменяющихся тантало-ниобатах можно отметить, кроме общего для всех кривых церио-ниодимового максимума, незначительное убывание отношения Ce : La в более поздних титано-тантало-ниобатах. Характерно также появление в наиболее поздних ниобатах иттрия, т. е. эволюция состава редких земель в минералах также обратна таковой в альбитизированных пегматитах, где состав редкоземельных окислов в тантало-ниобатах характеризуется преобладанием иттриевых земель и появлением церия на завершающей стадии.

6. Следует отметить наличие большого количества кристаллических минералов на завершающей стадии карбонатитового процесса — все тантало-ниобаты (пирохлор, колумбит, ферсмит, эшинит, фергусонит) при низких температурах образуют высокостехиометричные кристаллические решетки.

Авторы приносят большую благодарность А. И. Гинзбургу, Г. А. Сидоренко и С. А. Горжевской за помощь в работе и консультации по ряду конкретных вопросов.

ЛИТЕРАТУРА

- Александров В. Б. Кристаллическая структура эшинита. — Докл. АН СССР, 1962, 142, № 1.
- Барсанов Г. П. Эшинит. — В кн. «Минералы Ильменского заповедника». М., 1949, стр. 463—475.
- Гайдукова В. С. Процессы изменения пирохлора в карбонатитовых месторождениях. — Минеральное сырье, 1960, вып. 1.
- Горжевская С. А., Сидоренко Г. А. Находка кристаллической разновидности линдокита. — Докл. АН СССР, 1962, 146, № 5.
- Горжевская С. А., Сидоренко Г. А. Особенности минералов структурного типа эшинита. — Минеральное сырье, 1963, вып. 8.
- Жабин А. Г., Мухитдинов Г. И., Казакова М. Е. Парагенетические ассоциации акцессорных минералов редких элементов в экзоконтактных фенилизированных породах интрузии мicasитов Вишневых гор. — Труды ИМГРЭ, вып. 4, 1960.
- Жабин А. Г., Александров В. Б., Казакова М. Е. Об эшините гидротермального генезиса из Вишневых гор. — Труды ИМГРЭ, вып. 7, 1961.
- Калита А. П. Редкоземельные пегматиты Аллакурти и Приладожья. Изд-во АН СССР, 1961.
- Комков А. И. Рентгенометрическое исследование эшинитов. — Труды ВСЕГЕИ, новая серия, т. 96, 1963.
- Chang P. y. S. Niobian esshynite. — Scientia sinica, 1962, 11, 7.

В. А. КОРНЕТОВА, Г. А. ОСОЛОДКИНА

АКВАМАРИН ИЗ ХРУСТАЛЕНОСНЫХ ПЕГМАТИТОВ И МОНАЦИТ, ОТЛОЖИВШИЙСЯ В ПУСТОТАХ ЕГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

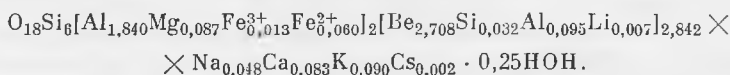
При анализе отечественной литературы, касающейся химических составов аквамаринов, обнаружилось, что число их весьма невелико и за последние десятилетия измеряется единицами (Фекличев, 1964; Соколова, 1959). По этой причине нам представляется полезным опубликовать всякого нового анализа этого довольно распространенного минерала.

Описываемый аквамарин приурочен к монокристаллам микроклин-пертита, окружающих полость занорыпа в одном из хрусталеносных пегматитов Сибири. Цвет зеленовато-голубой; полупрозрачен, иногда совершенно прозрачен. Разлит в длиннопризматических кристаллах, достигающих 10—12 см в длину при поперечнике в 1,5—2 см. Иногда зонален. Зоны отличаются друг от друга степенью прозрачности или едва заметным оттенком в цвете. Зональность развивается вокруг главной оси. Зональность вдоль оси не наблюдается.

Большинство кристаллов сидит непрочно внутри микроклина и при легком сотрясении выпадает из последнего, оставляя шестигранные каналы. В них иногда встречаются реликты полурасстворенного аквамарина, имеющие форму игольчатых сосулек, очень хрупких и покрытых пирамидками — «конвертиками» растворения. Поверхность граней аквамарина, не подвергнутого разъеданию, обычно тонко исштрихована вдоль главной оси, отсюда и игольчатые реликты вытянуты в том же направлении.

При исследовании стенок шестигранных полостей, оставшихся от выщелоченного берилла, обнаружилось, что они покрыты клювообразными выступами-выростами из микроклина (рис. 1). Эти выступы — свидетели одновременной кристаллизации аквамарина и микроклина, причем на последний растворы, выщелочившие берилл, не оказали никакого действия.

Удельный вес аквамарина 2,69; $N_0 = 1,581$, $N_e = 1,575$. Постоянные решетки, определенные З. П. Размановой, (в Å): $a_0 = 9,22 \pm 0,01$, $c_0 = 9,19 \pm 0,01$. Помимо главных элементов Be, Si, Al, спектральным анализом установлены: Fe, Mg, Mn (средние линии), Ca, Sc, Cu, Ag, Na (слабые), Ga, Ti, Zn, Zr. Полный химический анализ выполнен Г. А. Осолодкиной. Расчет формулы производим по В. В. Бакакину и Н. В. Белову (1962) на 18 O. Коэффициент 5,5131.



Из формулы становится очевидным дефицит в группе Be, который мы дополняем, следуя Бакакину и Белову, избытком Si, Al и Li, и некоторый недостаток H₂O, учитывая сумму щелочей и щелочных земель (по Фекличеву, 1964). В химическом составе обращает на себя внимание повышенное количество Ca и K и преобладание последнего над Na.

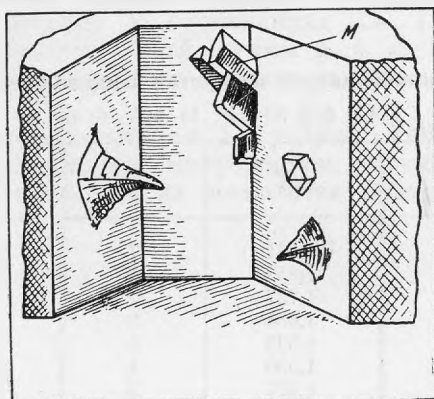


Рис. 1. Схематическое изображение стенок пустотки от выщелоченного берилла в микроклине. Видны хорошо сохранившиеся клювообразные выступы микроклина, иногда имеющие форму пирамидок. Бериллы полностью растворены. Справа видна друза кристаллов монацита (M), выросших на стенках пустотки

Анализ производился на совершенно чистом материале, представленном прозрачными кусочками одного кристалла аквамарина. Следы растворения на них не наблюдались, поэтому дефицит в области Be не может быть отнесен за счет некоторой разрушенности вещества.

О природе же растворов, корродирующих кристаллы берилла, сказать что-либо с достаточной степенью точности нельзя. Полурастворенный

Таблица 1

Химический анализ аквамарина

Оксиды	Вес. %	Молекулярное количество	Атомное количество		Коэффициент
			катиона	кислорода	
SiO ₂	65,71	1,0941	1,0941	2,1882	6,0319
Al ₂ O ₃	17,88	0,1755	0,3510	0,5265	1,9351
Fe ₂ O ₃	0,19	0,00119	0,00238	0,00357	0,0131
FeO	0,79	0,01099	0,01099	0,01099	0,06059
BeO	12,29	0,4912	0,4912	0,4912	2,7080
CaO	0,85	0,01516	0,01516	0,01516	0,0836
MgO	0,64	0,01587	0,01587	0,01587	0,0875
Na ₂ O	0,27	0,00435	0,0087	0,00435	0,0479
K ₂ O	0,77	0,00817	0,01634	0,00817	0,09008
Li ₂ O	0,02	0,00067	0,00134	0,00067	0,00739
Cs ₂ O	0,07	0,00025	0,0005	0,00025	0,0027
H ₂ O ⁺	0,82	0,04550			
Сумма	100,30				

Кроме того, анализом установлено отсутствие Mn, Rb и H₂O⁻.

берилл не ассоциирует в нашем случае ни с одним минералом. Форма фигур растворения изучена еще недостаточно, чтобы однозначно судить, в какой среде произошло растворение берилла.

Некоторые полости, оставшиеся от берилла, оказались заполненными кристаллами красноватого монацита, отложившегося явно после исчезновения аквамарина. Монацит образует толстопризматические кристаллы.

Таблица 2

Рентгенограмма монацита из пустот выщелачивания берилла
(λ Cu б/ф 30 кV, 11 mA, 6 час.)

kX	I	kX	I	kX	I
3,273	6	1,934	7	1,367	2
3,040	10	1,852	8	1,325	6
2,859	9	1,727	7	1,278	7
2,595	3	1,684	3	1,231	8
2,426	3	1,593	3	1,183	2
2,289	2	1,530	4	1,093	1
2,113	6	1,467	3	1,059	2
				1,027	1

Цвет оранжево-красный, полупрозрачен. Удельный вес 5,4, $Ng - Np = 0,050$, $Nm \geq 1,780$; $(+)2V$ около 5° . Рентгенограмма приведена в табл. 2.

Отложенный в пустотах растворения монацит в какой-то мере может иллюстрировать природу циркулировавших растворов.

Незначительные количества монацита не позволили произвести химический анализ его, однако состав р. з. э. определить удалось; он оказался

Таблица 3

Состав TR в монаците полостей выщелачивания аквамарина и сравнение его с монацитами других месторождений

Окислы TR ₂ O ₃	Среднее из двух определений	Монацит Браун Дербн (Heinrich а. о., 1960)	Монацит, ассоциирующий с ксенотимом (Корнетова, Варшав, 1964)
La	8,5	8,1	15,3
Ce	44,9	37,6	40,00
Pr	6,2	5,4	5,75
Nd	24,2	23,4	18,20
Sm	7,4	16,6	7,75
Gd	3,7	5,7	5,10
Tb + Y	4,6	3,2	4,65
Dy	0,3	—	2,65
Ho	—	—	0,15
Er	0,1	—	0,3
Сумма	99,9	100,00	99,85

весьма своеобразным (табл. 3). В лаборатории ИГЕМ АН СССР Г. М. Варшав была установлена сумма $TR + ThO_2 = 60,75\%$, причем $ThO_2 = 5,53 \pm 20\%$ от определяемой величины. На TR приходится $55,22\%$.

На рис. 2 графически сравниваются составы монацитов. Как видно, в описываемом нами монаците резко занижено количество La в сравнении

с монацитом, ассоциирующим с ксенотимом из альбитизированных пегматитов, хотя содержания остальных р. з. э. сравнительно близки, в первом лишь больше легких р. з. э. цериевой группы. Общая сумма р. з. э. в монаците из альбитизированных пегматитов 62,16%; при этом $\text{ThO}_2 = 5,16\%$, т. е. равно содержанию его в описываемом образце. Однако разница в сумме р. з. э. у них составляет 6,94% (62,16—55,22%), что почти эквивалентно разнице в содержаниях La (15,3 — 8,5 = 6,8%). Иными словами, снижение общей суммы р. з. э. в монаците из пустот выщелачивания осуществляется почти целиком за счет этого элемента.

Монацит с низким содержанием La описан Хейнрих с соавторами (1960) в ассоциации с альбитом, микроклином, колумбитом, ганитом, синим турмалином, спессартином из пегматитов Браун Дерби, Колорадо.

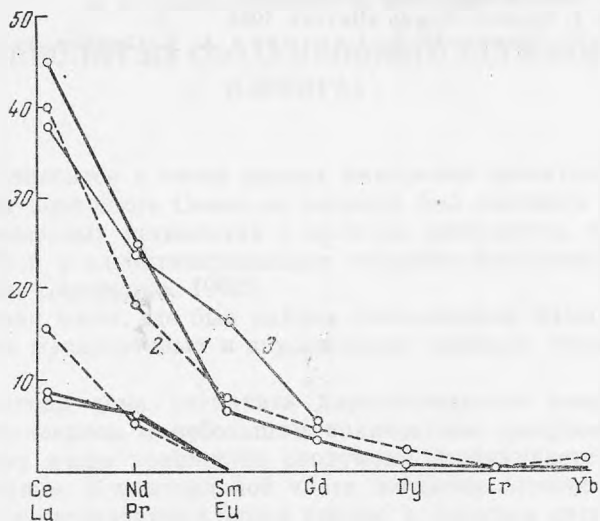


Рис. 2. Сравнение составов TR в монацитах различных месторождений

1 — монацит из хрусталеносных пегматитов, 2 — монацит из альбитизированных пегматитов, 3 — Браун Дерби, Колорадо (Heinrich e. o., 1960)

В этом образце сумма р. з. э. + Y + $\text{ThO}_2 = 75,7\%$; $\text{ThO}_2 = 4,1\%$, соответственно $\Sigma\text{TR} = 71,6\%$. Низкие содержания La компенсируются повышенным количеством Sm и Gd.

Если состав р. з. э. монацитов Браун Дерби при их высокой сумме (71,6%) в минерале следует объяснять спецификой геохимических условий, то в монаците из полостей растворения берилла сумма р. з. э. достаточно мала (55,22%), и низкий процент La, по всей вероятности, связан либо с особенностью растворов, из которых кристаллизовался монацит, либо этот элемент был вынесен из минерала в процессе гипергенеза при предварительном окислении.

Известную аналогию можно было бы усмотреть в работе Ю. А. Балашова, М. Д. Дорфмана и Н. В. Туранской (1965), где описан случай частичного выноса La из эвдиалита при гипергенном выветривании последнего и превращении его в калиевый цирсит в условиях слабощелочной среды.

Однако свежесть кристаллов монацита, отсутствие следов выветривания противоречат предположению о выносе La в зоне гипергенеза.

Таким образом, растворение кристаллов аквамарина произошло в гидротермальную фазу пегматитового процесса. Вполне вероятно, что

в этом могли участвовать те растворы, из которых позже отложился монацит. Малые количества La в составе р. з. э. монацита могут быть скорее объяснены специфическим составом самих гидротермальных растворов.

ЛИТЕРАТУРА

- Бакакин В. В., Белов Н. В. Кристаллохимия берилла. — *Геохимия*, 1962, № 5.
- Балашов Ю. А., Дорфман М. Д., Туранская Н. В. Отделение церия от редкоземельных элементов при выветривании эвдиалита. — *Труды Мин. музея АН СССР*, вып. 16, 1965.
- Корнетова В. А., Варшал Г. М. Срастание ксенотима с монацитом и распределение в них редкоземельных элементов. — *Сб. «Химический анализ минералов и их химический состав»*. Изд-во «Наука», 1964.
- Соколова Е. П. Аквамарины из пегматитов Памира. — *Материалы Всес. н.-и. геол. ин-та, серия минер.*, вып. 26, 1959.
- Фекличев В. Г. Берилл. Изд-во «Наука», 1964.
- Heinrich E. U., Bogup R. A., Levinson A. A. *Geochim. et cosmochim. acta*, 1960, 19, N 3.

Н. С. САМСОНОВА, З. Т. КАТАЕВА

ТАПИОЛИТ ИЗ СПОДУМЕНОВОГО ПЕГМАТИТА
(СИБИРЬ)

Тапиолит относится к числу редких минералов гранитных пегматитов. На территории Советского Союза он впервые был описан в 1962 г. в микроклин-олигоклазовых пегматитах с ортитом, монацитом, цирконом (Рудовская, 1962) и в альбитизированных колумбит-берилловых пегматитах (Чэнь Де-цзянь, Сидоренко, 1962).

Пегматитовая жила, где был найден описываемый нами тапиолит, залегает в толще мусковитовых и двуслюдяных сланцев. Форма жилы линзовидная.

Эндоконтактная зона пегматита характеризуется кварц-альбитовым составом с мусковитом и небольшим количеством сподумена. В направлении к центру жилы количество сподумена увеличивается, появляются блоки микроклина. В центральной части пегматит сложен блоковым микроклином, реже встречаются блоки кварца, к которым тяготеют крупные (до 10×30 см) короткопризматические кристаллы сподумена.

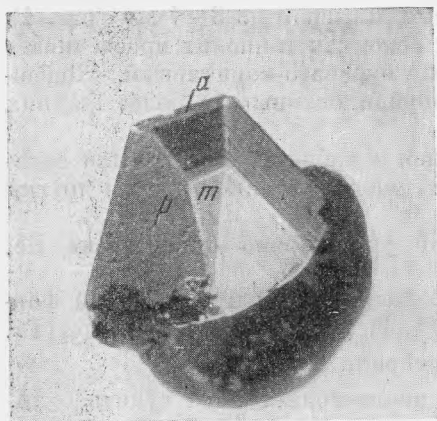


Рис. 1. Кристалл тапиолита из сподуменового пегматита

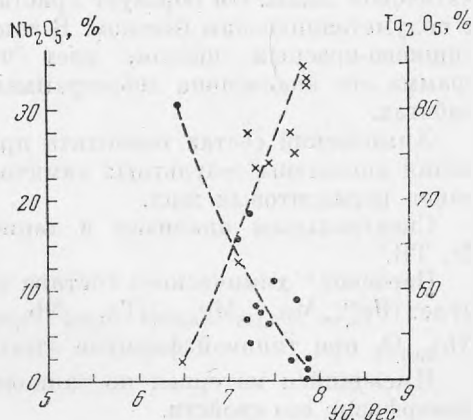


Рис. 2. Зависимость удельного веса тапиолита от содержания в нем Nb_2O_5 и Ta_2O_5

Точки — содержание Nb_2O_5 , крестики — содержание Ta_2O_5

Химический состав тапиолитов из различных месторождений

	Альбит-сподуменовый пегматит				Альбит-микроклиновые пегматиты			Микро-клин-оли-гоклазо-вый пегматит СССР, вес. %
	Розенталь Кимито, Финляндия	Сибирь			Северный Ангарф-1, Марокко	Греспиано (Ривьера)	Казахстан	
		вес. %	молекулярное количество	атомное количество катионов				
Nb ₂ O ₅	9,19	7,65	0,029	0,058	21,2	2,56	16,23	8,42
Ta ₂ O ₅	75,16	74,27	0,168	0,336	62,5	83,00	63,30	73,37
SiO ₂	—	0,90	0,015	0,015	0,20	—	—	—
TiO ₂	Сл.	0,42	0,005	0,005	Сл.	0,22	2,56	0,58
SnO ₂	0,53	0,08	0,000	—	Сл.	—	0,98	0,65
TR ₂ O ₃	0,07	Нет	—	—	—	Не опр.	—	—
Fe ₂ O ₃	—	2,65	0,016	0,032	—	—	—	3,46
FeO	13,68	11,58	0,161	0,161	15,5	13,62	13,05	11,62
MnO	0,88	2,17	0,031	0,031	0,10	0,62	2,66	1,02
MgO	0,15	0,15	0,004	0,004	—	—	0,14	—
H ₂ O ⁻	—	Нет	—	—	—	—	0,05	} 0,09
H ₂ O ⁺	—	Нет	—	—	—	0,07	0,02	
Сумма	99,66	99,87			99,5	100,09	98,99	99,21
Аналитик		З. Т. Катаева			T. de Cichocky	J. Jakob	К. А. Дорофеева	М. Е. Казакова
Уд. вес	7,762	7,45			—	7,87	7,09—7,12	7,3
Твердость	—	724,3 кг/мм ²			—	—	—	812 кг/мм ²
Источник	Pehrman (1932)	Новые данные			Permin-geat (1955)	Casa-sorga (1938)	Чэнь-Де-цзянь, Сидорен-ко (1962)	Рудов-ская (1962)

Тапиолит был встречен в кварц-сподуменовых участках в центре пегматитовой жилы. Он образует кристаллики размером до 3—4 мм (рис. 1) с полуметаллическим блеском. В тонких осколках тапиолит просвечивает вишнево-красным цветом, цвет черты буровато-коричневый. Дебаеграмма его аналогична дебаеграммам, опубликованным в более ранних работах.

Химический состав тапиолита приведен в таблице. Там же для сравнения помещены результаты химических анализов тапиолитов из других типов пегматитовых жил.

Спектральным анализом в тапиолите установлено присутствие Be, Zr, TR.

Пересчет¹ химического состава тапиолита привел к следующей формуле: (Fe_{0,760}²⁺Mn_{0,146}Mg_{0,019})(Ta_{1,615}Nb_{0,271}Fe_{0,151}³⁺Ti_{0,024})O₆ или (Fe²⁺, Mn)_{0,92}(Ta, Nb)_{2,06}O₆ при типовой формуле этого минерала АВ₂O₆.

Имеющийся материал по тапиолиту не позволяет пока судить о типоморфизме его свойств.

¹ Пересчет проводился на шесть атомов кислорода. Коэффициент пересчета равен $\frac{6}{1,269} = 4,72$.

Существующие колебания в содержании окиси ниобия и тантала в тапиолитах хорошо коррелируются с удельным весом этого минерала (рис. 2). Полученный график¹ может служить для приблизительной оценки содержания этих элементов в тапиолите по удельному весу.

ЛИТЕРАТУРА

- Барсанов Г. П., Кумскова Н. М., Чепижный К. И. О новой находке тапиолита. — Сб. «Минералы СССР», вып. 15. Изд-во АН СССР, 1964.
- Рудовская Л. Н. О находке тапиолита в гранитных пегматитах. — ЗВМО, 1962, ч. 91, вып. 3.
- Чэнь Де-цзянь, Сидоренко Г. А. Первая находка тапиолита в СССР. — В кн. «Минеральное сырье», вып. 4, 1962.
- Buttgenbach H. Les minéraux à colombium et tantale du Congo Belge. — Bull. Inst. roy. colon. Belge, 1933, 4, № 1.
- Casasopra S. La presenza della tapiolite nelle pegmatite di Gresciano (Riviera). — Schweiz. mineral. und petrogr. Mitt., 1938, 18, N 1.
- Doelter E. Handbuch der Mineralchemie, Bd. 2, T. 1, 1913.
- Headden W. Tantalate from South Dakota. — Amer. J. Sci., ser. 1922, 3.
- Pehrman G. Über Tapiolith aus Rosenthal (Kimito, S. W. Finland). — Acta Acad. abensis. Math. et phys., 1932, 6, N 3.
- Permingeat F. Sur les niobo-tantalates de L'Abti—Atlas, Maroc: tapiolite et columbite. — Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1955, 78, N 1/3.
- Simpson E. S. On tapiolite in the Pilbara gold field, W. Australia. Mineral. Mag., 1917, 18, N 84.

¹ При построении графика использовались данные, приводимые в работах: Doelter (1913), Simpson (1917), Headden (1922), Buttgenbach (1933), Барсанов и др. (1964).

Е. В. СВЕШНИКОВА, Е. И. ЛОМЕЙКО, З. П. ЕРШОВА,
А. М. УСЕНКО

ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ МАГНЕЗИАЛЬНЫЕ АРФВЕДСОНИТЫ ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ ПОРОД ЕНИСЕЙСКОГО КРЯЖА

Щелочные амфиболы часто являются породообразующими минералами щелочных пород магматического и метасоматического генезиса. Арфведсониты широко распространены в щелочных интрузивных породах Ловозера, в щелочных пегматитах Ловозера и Хибин. В нефелиновых сиенитах одного из массивов Заангарья (Енисейский кряж) щелочных амфиболов нет, но они присутствуют здесь в метасоматических образованиях по нефелиновым сиенитам и вмещающим известнякам, а также в щелочных пегматитах, сопровождающих массив.

Арфведсонит в виде тонких каемок и мелкозернистого агрегата замещает эгирин нефелиновых сиенитов в стадию калиевого метасоматоза, когда интенсивно развивается микроклин. При натриевом метасоматозе нефелиновых сиенитов арфведсонита мало, но в ту же стадию при щелочном метасоматозе известняков (вдоль зон разломов) образуется мелкозернистая альбит-арфведсонитовая порода. В щелочных пегматитах, жилы которых секут нефелин-сиенитовую интрузию, арфведсонит не распространен; зато в жилах щелочных пегматитов, залегающих в известняках вблизи интрузии, арфведсонит — обычный породообразующий минерал наряду с микроклином и альбитом.

Для исследований вещественного состава удалось выделить в достаточных количествах два минерала: арфведсонит из альбит-арфведсонитовых метасоматических пород и арфведсонит из щелочных пегматитов.

Щелочной амфибол пегматитов образует в жилах таблитчатые довольно идиоморфные кристаллы длиной 1—20 мм или ксеноморфные зерна, рассеянные в сростках микроклина. Небольшие скопления арфведсонита обычно располагаются в периферических частях пегматитовых жил. Минерал черного цвета со стекляннным блеском, твердость около 6, спайность по призме, удельный вес 3,185. Микроскопически устанавливается весьма густая окраска с резким плеохроизмом от фиолетово-синего до буровато-желтого ($Nm > Np > Ng$). Удлинение минерала отрицательное, угол $2V$ большой ($85-90^\circ$), угол погасания с Np около 10° . Характерна сильная дисперсия осей: $r > v$, $Ng = 1,691$, $Np = 1,675 (\pm 0,003)$.

Арфведсонит альбит-арфведсонитовых пород образует мелкие шестоватые до волокнистых более или менее идиоморфные кристаллики длиной 0,2—2 мм и в поперечнике 0,01—0,1 мм. Макроскопически минерал черный с сильным стекляннным блеском, твердость 6, сколы неровные, удель-

ный вес 3,216. В шлифе заметен резкий плеохроизм от голубовато-зеленого до желто-бурого цвета; схема абсорбции $Np = Nm > Ng$; удлинение отрицательное; $2V = 90^\circ$, $cNp = 20-23^\circ$, $Ng = 1,685$, $Np = 1,672 (\pm 0,003)$.

Структурное исследование арфведсонитов, проведенное Г. А. Сидоренко, подтвердило их принадлежность к структурному типу режикита, т. е. магнезиального арфведсонита (Гинзбург и др., 1961). В табл. 1 приведены расчеты дебаеграмм и параметров ячеек, показывающие близость структур этих двух минералов.

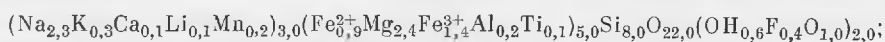
Таблица 1

Значения межплоскостных расстояний магнезиальных арфведсонитов

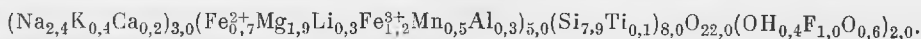
Из щелочных пегматитов		Из альбит-арфведсонитовой породы		Из щелочных пегматитов		Из альбит-арфведсонитовой породы	
<i>I</i>	<i>d</i> : <i>n</i>	<i>I</i>	<i>d</i> : <i>n</i>	<i>I</i>	<i>d</i> : <i>n</i>	<i>I</i>	<i>d</i> : <i>n</i>
7	8,17	6	8,17	2	1,607	1	1,607
2	4,89	1	5,02	5	1,578	5	1,583
5	4,43	5	4,43	—	—	1	1,533
1	3,596	—	—	5	1,507	4	1,515
6	3,365	5	3,385	—	—	2	1,498
2	3,27	2	3,25	6	1,437	8	1,442
8	3,13	7	3,13	4	1,377	5	1,384
4	2,97	3	2,97	3	1,344	2	1,344
2	2,787	3	2,814	3	1,312	6	1,318
10	2,70	10	2,698	6	1,285	8	1,293
2	2,58	3	2,58	2	1,264	3	1,270
3	2,53	4	2,53	1	1,211	—	—
—	—	1	2,38	5	1,195	7	1,197
3	2,31	3	2,32	1	1,153	1	1,166
2	2,27	2	2,29	1	1,117	2	1,128
5	2,16	5	2,16	1	1,109	1	1,106
2	2,06	1	2,06	1	1,085	1	1,080
2	2,06	2	2,02	4	1,057	5	1,058
—	—	2	1,952	—	—	5	1,049
1	1,867	1	1,877	4	1,023	5	1,023
1	1,795	1	1,800	2	1,017	2	1,017
—	—	1	1,747	—	—	1	1,006
1	1,682	1	1,690	1	0,9966	1	0,9993
5	1,653	6	1,661	1	0,9886	—	—
1	1,637	1	1,645	—	—	—	—

Химический анализ арфведсонитов (табл. 2) показал, что они относятся к магнезиальной разновидности. Общая железистость $f = 65-66$. Амфиболы обогащены фтором, особенно высокое содержание его (2,32%) в минерале из метасоматической породы. Отмечено также довольно значительное содержание окиси марганца (1,31—3,75%), заметное количество лития и других редких щелочей; присутствуют примеси других элементов¹. Расчет химических анализов привел к следующим формулам:

минерал из щелочного пегматита



минерал из альбит-арфведсонитовой породы



¹ По данным полуколичественного спектрального анализа (лаборатория ИГЕМ АН СССР), в арфведсоните из щелочного пегматита имеются примеси Zr (0,01%), Nb (0,01%), Y (0,03%), Pb (0,05%), Sn (0,01%), Zn (0,05%), Be (0,005%), Ga (0,001%), а во втором минерале — Nb (0,01%), Ba (0,01%), Pb (0,05%), Sn (0,01%), Be (0,005%), Ga (0,001%).

Арфведсониты были подвергнуты также термическому анализу в лаборатории ИГЕМ. Результаты для каждого из образцов несколько отличны друг от друга.

Дифференциальная кривая арфведсонита из щелочного пегматита представлена на рис. 1, а. На ней нет ясно выраженных экзотермических максимумов, небольшой экзотермический подъем ДТА-кривой начинается при температуре 300°; эндотермический эффект с максимумом при 1020° характеризует распад минерала и сопровождается его плавлением (вторая эндотермическая волна при 1050°). Потеря веса в процессе регистрации ДТА не обнаружена (ошибка опыта 0,5%). Химический анализ образца, нагретого до 900°, показал содержание закиси железа 1,29%, т. е.

Таблица 2

Химический состав магнезиальных арфведсонитов и их параметры

	Из щелочных пегматитов		Из альбит-арфведсонитовых пород	
	вес. %	атомное количество	вес. %	атомное количество
SiO ₂	53,45	8893	52,27	8697
TiO ₂	0,60	0075	0,74	0093
Al ₂ O ₃	1,17	0229	2,38	0466
Fe ₂ O ₃	12,25	1534	10,75	1346
FeO	7,61	1059	5,90	0821
MnO	1,31	0185	3,75	0529
MgO	10,74	2664	8,34	2068
CaO	0,79	0141	1,27	0226
Na ₂ O	7,88	2542	8,70	2806
K ₂ O	1,46	0310	2,40	0508
H ₂ O ⁻	0,02	—	0,08	0100
H ₂ O ⁺	2,25	0250	1,35	1500
ZnO	—	—	0,16	0010
ZrO ₂	—	—	0,15	0010
Li ₂ O	0,15	0012	0,57	0382
Rb ₂ O	0,01	—	0,02	—
Cs ₂ O	0,01	—	0,02	—
F	0,85	0447	2,32	1221
Сумма за вычетом F ₂ = O	100,19		100,18	
a ₀	9,80		9,81	
b ₀	18,08		17,98	
c	5,32		5,22	
β	75°13'		74°50'	

его количество уменьшилось на 6,32% в результате перехода в окисное состояние. Таким образом, отсутствие изменения веса при одновременном окислении большого количества железа в процессе нагревания минерала, по-видимому, связано с внутримолекулярной перегруппировкой элементов без привлечения кислорода из атмосферы.

Кривая нагревания для арфведсонита из альбит-арфведсонитовой породы (рис. 1, б) имеет два отчетливых экзотермических эффекта и один эндотермический эффект. Сопряженная с ней кривая изменения веса при нагревании, начиная от 100 до 1000°, показывает постепенную потерю веса с конечным результатом 2,1% и как будто не отражает термических эффектов дифференциальной кривой. По-видимому, это так и есть, т. е. экзотермические эффекты связаны с окислением без диффузии кислорода из воздуха, а эндотермический эффект (1100°) — результат распада решетки минерала. Следовательно, и в том, и в другом случаях процессы прошли без изменения веса. Однако категорическая расшифровка экзо-

термических пиков (200—450°) как результатов окисления (сначала, возможно, марганца, затем железа; Kissinger а. о., 1956) не совсем правдоподобна, так как прямые доказательства этого получены не были. Этот же образец амфибола был исследован А. М. Усенко в автоматической бюретке Берга. Нагревание проводилось от 100 до 1300° (температура повышалась на 100° в течение 10 мин.). Испытания образца проводились с поглотителем фтора РвО (кривая 2 на рис. 2) и без него (кривая 1).

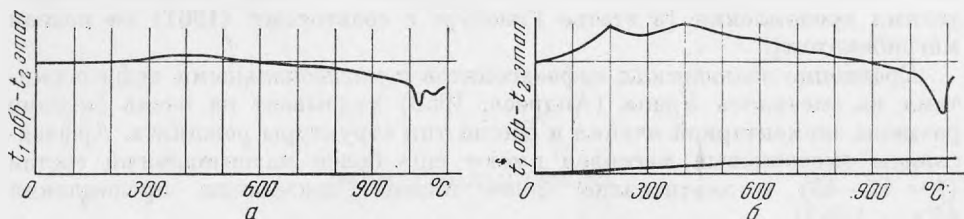


Рис. 1. Дифференциальные кривые нагревания арфведсонитов

а — минерал из щелочного пегматита (потери веса нет), б — минерал из альбит-арфведсонитовой породы (потеря веса 2,1%)

Результаты показывают, что до 800° шло постепенное выделение летучих. При 900° потери резко увеличились, по-видимому за счет фтора, так как кривая, отражающая результаты опыта с поглотителем, продолжает плавно подниматься вверх. На этой последней наблюдается резкий скачок в интервале 110—1200°, когда происходит распад и плавление образца. При 1300° потери воды и фтора составили 2,52% (две трети от их суммы в природном минерале). В образце после прокаливания В. В. Данилова определила содержание фтора (1,10%). По-видимому, почти весь

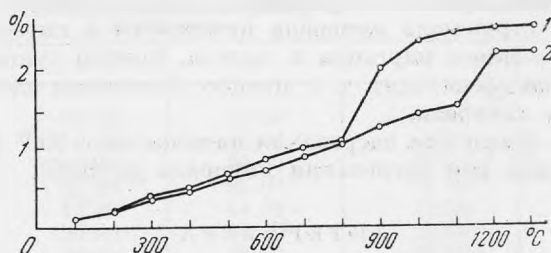


Рис. 2. Кривые нагревания на приборе Берга арфведсонита из альбит-арфведсонитовой породы

По оси ординат — потери при прокаливании (в вес. %):
1 — нагревание минерала без поглотителя фтора,
2 — нагревание минерала с поглотителем фтора

остаток летучих (1,23%) принадлежит фтору, имеющему прочные связи в минерале.

Таковы краткие сведения о составе и свойствах фторсодержащих магниезальных арфведсонитов щелочных пород Заангарья.

Приведем некоторые сравнительные данные по арфведсонитам щелочных пород из других мест. В нефелин-сиенитовых интрузиях ряда провинций наблюдается большое разнообразие состава, строения и свойств щелочных амфиболов. Арфведсониты, широко распространенные в пегматитах Хибин, имеют переменный состав ряда арфведсонит-баркевикит (Костылева, 1937), отличаются высокой железистостью ($f = 85-89$) и заметной примесью титана. Структура их, по-видимому, близка к родуситу (Гинзбург и др., 1961).

В Ловозерском массиве арфведсониты очень широко распространены в роговообманковых луювритах, урритах, пегматитах (Власов и др., 1959). Сравнение показывает, что заангарские арфведсониты по оптическим и химическим свойствам близки ловозерским ($cNp = 7-35^\circ$, $Ng = 1,668-1,701$, f в среднем 70, фтора — до 2,23%). А. М. Бондарева с соавторами (1959) описали литийсодержащий щелочной амфибол из контактной зоны Ловозерского массива, который по химическому составу вполне аналогичен заангарским арфведсонитам, но отличается более низкими показателями преломления [в статье Гинзбург с соавторами (1961) он назван магрибекитом].

Сравнение заангарских арфведсонитов с магнезиальными арфведсонитами из змеевиков Урала (Андреев, 1959) указывает на очень близкие размеры элементарной ячейки и общий тип структуры режикита. Арфведсониты змеевиковых массивов имеют еще более магнезиальный состав ($f = 41-43$) и значительно более низкие показатели преломления ($Ng = 1,642$).

ВЫВОДЫ

1. Арфведсониты щелочных пегматитов и метасоматических пород, генетически связанных с нефелиновыми сиенитами Енисейского края, относятся к магнезиальной разновидности, содержащей фтор и литий. Они близки по составу к арфведсонитам ловозерских щелочных пород, особенно к амфиболам из контактной зоны массива.

2. По рентгенометрическим исследованиям Г. А. Сидоренко, описываемые минералы имеют структуру типа режикита, т. е. магнезиального арфведсонита. Структурно они весьма близки магнезиальным арфведсонитам щелочно-амфиболовых месторождений Урала, описанных Ю. К. Андреевым.

3. На основании кривых нагревания (ДТА) можно предположить, что перестройка структуры минерала начинается в интервале $200-450^\circ$ и связана с окислением марганца и железа, причем существенное изменение при этом не происходит, т. е. процесс окисления идет за счет внутренних ресурсов минерала.

4. Отделение фтора при нагревании начинается с 900° и полностью не заканчивается даже при нагревании минерала до 1300° .

ЛИТЕРАТУРА

- Андреев Ю. К. Щелочно-амфиболовая минерализация в некоторых змеевиковых массивах Урала. — Труды ИГЕМ АН СССР, вып. 39, 1959.
- Бондарева А. М., Рогачев Д. Л., Сахаров А. С. Литийсодержащий щелочной амфибол из контактной зоны Ловозерского массива. — Записки Всес. мин. об-ва, 1959, ч. 88, вып. 6.
- Власов К. А., Кузьменко М. В., Еськова Е. М. Ловозерский щелочной массив. Изд-во АН СССР, 1959.
- Гинзбург И. В., Сидоренко Г. А., Рогачев Д. Л. О зависимости между главными изоморфными замещениями и некоторыми параметрами кристаллической структуры амфиболов. — Труды Мин. музея АН СССР, вып. 12, 1961.
- Костылева Е. Е. Группа роговых обманок. — Сб. «Минералы Хибинских и Ловозерских тундр». Изд-во АН СССР, 1937.
- Kissinger H. E., Mac Murdie H. F., Simpson B. S. Thermal decomposition of manganous and ferrous carbonates. — J. Amer. Ceram. Soc., 1956, 39, N 5.

Н. Н. СМОЛЬЯНИНОВА

О КРИСТАЛЛАХ ТИХОНЕНКОВИТА

Тихоненковит как новый минерал был описан А. П. Хомяковым, В. И. Степановым, В. А. Молевой и З. В. Пудовкиной (1964) из железорудного проявления Карасуг в западной части хребта Танну-Ола в Туве. Состав его выражается формулой $(Sr, Ca)AlF_4(OH) \cdot H_2O$. На основании рентгеновского исследования этими авторами установлена моноклинная сингония тихоненковита; $a_0 = 8,73 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $b_0 = 10,62 \pm 0,04 \text{ \AA}$, $c_0 = 5,02 \pm 0,02 \text{ \AA}$; $\beta = 102^\circ 43' \pm 10'$; $a_0 : b_0 : c_0 = 0,8220 : 1 : 0,4727$.

Кристаллографические формы тихоненковита

Грани	Измеренные (среднее из измерения девяти кристаллов)		Вычисленные	
	φ	ρ	φ	ρ
<i>c</i> 001	90°00'	12°36'	90°00'	12°36'
<i>b</i> 010	0 00	90 00	0 00	90 00
<i>n</i> 120	31 40	90 00	31 52	90 00
<i>m</i> 110	51 20	90 00	51 11	90 00
<i>d</i> 021	13 30	44 00	13 20	44 06
<i>t</i> 201	90 00	54 30	90 00	54 22
<i>l</i> 201	—90 00	43 20	—90 00	43 29
<i>o</i> 111	59 45	43 04	59 46	43 07
<i>p</i> 111	—37 34	30 45	—37 32	30 44
<i>k</i> 221	—45 00	53 15	—45 10	53 13

Несколько кристаллов тихоненковита А. П. Хомяков и В. И. Степанов передали нам для измерения их на двукружном гониометре Гольдшмидта. Результаты этого гониометрического изучения и приводятся в настоящей заметке.

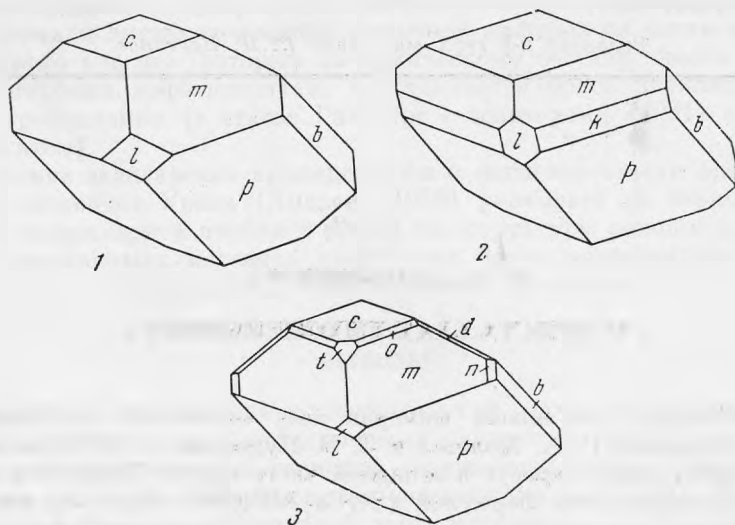
Кристаллы тихоненковита (размерами до 5 мм) хорошо образованы, большей частью изометричны, бесцветны, прозрачны.

Главные формы: $c(001)$, $b(010)$, $m(110)$, $l(\bar{2}01)$, $p(\bar{1}11)$; более редкие: $n(120)$, $t(201)$, $d(021)$, $o(111)$, $k(221)$ (см. таблицу).

Грани $p(\bar{1}11)$ часто очень большие с заметной штриховкой, параллельной ребру между $c(001)$ и $p(\bar{1}11)$. Следующими по величине являются грани $m(110)$; для них характерна тонкая точечная изъеденность, отчего они стали матовыми. Грань $c(001)$ средних размеров, реже — большая, всегда гладкая, блестящая. Параллельно $c(001)$ про-

ходит совершенная спайность. Остальные грани небольшие или средние, тусклые, дают плохие сигналы.

На рисунке приведены чертежи кристаллов тихоненковита в идеальном развитии. Часто кристаллы несколько сплюснуты параллельно двум



Формы кристаллов тихоненковита

противоположным граням p (по-видимому, вследствие прирастанию к субстрату одной из них).

На основании гониометрических данных для тихоненковита выведен класс симметрии L_2PC , $\beta = 102^\circ 36'$ и морфологическое отношение осей $a : b : c = 0,8244 : 1 : 0,4716$, очень близкое к рентгеновскому.

ЛИТЕРАТУРА

Хомяков А. П., Степанов В. И., Молева В. А., Пудовкина З. В. Новый минерал — тихоненковит $\text{SrAlF}_4(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$. — Докл. АН СССР, 1964, 156, № 2.

В. А. ХВОСТОВА, Н. М. КУМСКОВА

О РЕДКОЗЕМЕЛЬНОМ ВЕЗУВИАНЕ ЮЖНОЙ ЯКУТИИ

Редкоземельный везувиан был встречен нами в диопсид-скаполит-флогопитовых образованиях Южной Якутии, представляющих собой продукт метасоматического изменения гранит-пегматитов и пегматитов. Они широко распространены в Алданском районе и в своем составе, кроме диопсида, скаполита и флогопита, содержат апатит, кальцит, реликты кварца, микроклина, ортита и циркона.

Везувиан в этих образованиях представляет собой поздний минерал, образующийся в процессе метасоматического преобразования первичных минералов, в частности ортита, в тесной ассоциации с которым он встречается.

Ортит в диопсид-скаполит-флогопитовых образованиях местами представляет собой первичные, не претерпевшие изменения выделения, в большинстве же случаев он перекристаллизован, и в результате перекристаллизации часть двухвалентного железа в нем замещена магнием, а часть редких земель вынесена (Хвостова, 1962). Редкие земли затем вошли в везувиан, частично в апатит, гранат и другие минералы.

Редкоземельный везувиан по своему внешнему виду не отличается от ортита. Он образует желвакообразные выделения среди скаполита размером до 10 см в длину и до 5 см в ширину. Цвет его черный, в тонких осколках коричневатый, с раковистым изломом и стекляннным блеском. Удельный вес 3,10, твердость 6,0, показатель светопреломления 1,683—1,685, под микроскопом изотропен, окрашен в зеленовато-серые тона. По тончайшим трещинкам наблюдаются продукты изменения везувиана буровато-красного цвета.

Из литературы известны две находки редкоземельного везувиана в СССР.

Первая находка была сделана в 1957 г. в гибридных породах эндоконтактной зоны Аяхтинского гранитного массива (Енисейский кряж), представленных грано-сиенитами, сиенитами и диоритами (Орлов, Мартынов, 1961).

Вторая находка принадлежит В. А. Кононовой (1960). Ею везувиан был обнаружен в щелочных пегматитах Юго-Восточной Тувы.

В табл. 1—3 приведены данные исследований редкоземельных везувианов.

Из данных химических анализов (табл. 1) видно, что редкоземельный везувиан Южной Якутии по своему составу очень близок к составу везувиана из Енисейского Кряжа, отличается от везувиана из Юго-Восточ-

Таблица 1

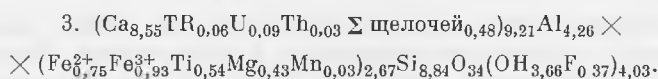
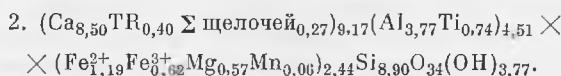
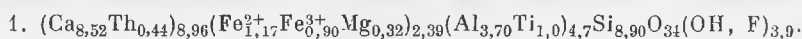
Химический состав везувиянов

	Южная Якутия, диопсид-скаполит-флого- питовые образования			Енисейский Кряж, гибридные породы сиенитового состава			Тува, нефелин-цеолито- вый пегматит		
	вес. %	мол. кол.	кратное отноше- ние	вес. %	мол. кол.	кратное отноше- ние	вес. %	мол. кол.	кратное отноше- ние
SiO ₂	34,28	570	8,9	34,59	576	8,87	35,40	589	8,84
TiO ₂	4,63	60	1,0	3,88	49	0,75	2,88	36	0,54
Al ₂ O ₃	12,40	121	3,7	12,47	122	3,76	14,52	142	4,26
Fe ₂ O ₃	4,63	29	0,90	3,06	19	0,59	4,98	31	0,93
FeO	5,42	75	1,17	5,60	78	1,20	3,59	49	0,75
MgO	0,86	21	0,32	1,42	35	0,54	1,19	29	0,43
MnO	—	—	—	0,32	5	0,08	0,18	2	0,03
CaO	30,66	546	8,52	30,84	550	8,47	32,00	570	8,55
Na ₂ O	—	—	—	0,53	9	0,28	0,87	14	0,42
K ₂ O	—	—	—	0,15	2	0,06	0,18	2	0,06
TR ₂ O ₃	4,80	14	0,44	4,31	13	0,40	0,67	2	0,06
ThO ₂	—	—	—	0,12	1	0,02	0,53	2	0,03
U ₃ O ₈	—	—	—	—	—	—	1,0	2	0,09
F	1,08	56	0,90	—	—	—	0,47	25	0,37
H ₂ O ⁺	1,53	95	3,0	2,19	122	4,0	1,96	122	3,66
H ₂ O ⁻	—	—	—	0,05	—	—	—	—	—
B ₂ O ₃	0,06	—	—	—	—	—	—	—	—
Сумма	100,36	—	—	99,53	—	—	100,42	—	—
—O = F ₂	—0,45	—	—	—	—	—	—0,20	—	—
Сумма	99,91	—	—	—	—	—	100,22	—	—
Аналитик	А. В. Быкова			Г. Варшал			К. П. Сокова		
Литературный источник	Материал В. А. Хвостовой			Орлов, Мартянов, (1961)			Кононова (1960)		

ной Тувы отсутствием урана и тория и характеризуется значительно высоким содержанием редких земель.

Сумма редких земель, выделенная из минерала и разделенная А. В. Быковой методом хроматографии, включает главным образом элементы цериевой группы (в вес. %): La (22,51), Ce (49,81), Pr 8,37, Nd 14,50, Sm 1,22, Gd 1,67, Y 1,31.

Пересчет химических анализов, приведенных в табл. 1, на формулу, предложенную для везувияна Уорреном и Моделлем (Warren, Modell, 1931), подтверждает близкую их сходимость:



Рентгеновское изучение, проведенное методом порошка на нефильтрованном железном и хромовом излучениях в камере РКД (Д-57, 3 мм, V = 35 kV, I = 10 mA; время экспозиции 6 часов), показало, что в есте-

ственном состоянии минерал рентгеноаморфен. Для восстановления кристаллической структуры образец везувиана прокалывали (в растертом виде) в течение 30 мин. при 600, 800, 900, 1000 и 1100°. При 600° появилось несколько слабых размытых отражений, указывающих на начинающую рекристаллизацию минерала. При 800° дифракционная картина соответствует структуре везувиана, которая становится наиболее четкой при 900°.

Прокалывание (при 1000 и 1100°) вызывает перестройку структуры, и на рентгенограмме получается дифракционная картина граната ($a = 12 \pm 0,01 \text{ \AA}$). Подобный переход метамиктного везувиана в гранат

Таблица 2

Межплоскостные расстояния редкоземельного везувиана

hkl	Из Енисейского края				Из Южной Якутии		Из Юго-Восточной Тувы	
	в естественном состоянии		прокаленного в течение 2 час. при 800°		прокаленного в течение 30 мин. при 900°		прокаленного при 800°	
	d : n	I	d : n	I	d : n	I	d : n	I
421	3,34	5	3,31	3	3,27	2о. ш	—	—
—	—	—	—	—	3,06	1	3,01	4
511, 004	—	—	2,95	5	2,985	3ш	—	—
204, 440	2,79	10	2,75	10	2,774	10	2,770	10
—	—	—	—	—	2,680	1	—	—
244, 600	2,63	8	2,60	9	2,615	8	2,610	8
620	2,49	4	2,46	8	2,483	4ш	2,480	6
—	—	—	—	—	2,387	3	2,390	1
315	—	—	2,13	2,5	2,145	1ш	—	—
820	—	—	1,884	2	—	—	—	—
—	—	—	—	—	1,825	2ш	—	—
535	—	—	1,769	2,5	—	—	—	—
—	—	—	1,680	1,5	1,690	2о. ш	—	—
842	—	—	1,664	5	—	—	—	—
804	1,65	3	1,625	8	1,641	8	1,647	7
—	—	—	—	—	1,611	1ш	—	—
—	—	—	1,573	2	1,581	2ш	1,590	1
664	—	—	1,557	2	—	—	—	—
844	—	—	1,499	2	1,524	1о. ш	—	—
008	—	—	1,482	1,5	—	—	—	—
—	—	—	1,390	2	—	—	—	—
—	—	—	1,346	2,5	—	—	—	—
10,44	—	—	1,296	3	1,318	1о. ш	—	—
608	—	—	1,283	2,5	—	—	—	—
12,20	—	—	1,273	—	—	—	—	—
—	—	—	1,108	4	1,117	20о. ш	—	—
14,22	—	—	1,080	3	1,092	20о. ш	—	—
—	—	—	1,042	1	—	—	—	—
10,86	—	—	1,032	2,5	—	—	—	—
—	—	—	1,023	2	—	—	—	—
888	—	—	1,005	3	—	—	—	—

также отмечала В. А. Кононова (1960). Отличительная особенность исследуемого везувиана — более высокая температура перехода. Если исследуемый везувиан при 900° сохраняет структуру везувиана, то образец из Юго-Восточной Тувы при этой же температуре приобретает структуру граната.

В табл. 2 приведены межплоскостные значения редкоземельных везувианов. Эти данные показывают, что якутский везувиан по степени восстановления структуры занимает промежуточное положение между редкоземельным везувианом Енисейского края и везувианом Юго-Во-

сточной Тувы. Тувинский везувиан наиболее метамиктный, о чем свидетельствуют меньшее число дифракционных отражений прокаленного образца и переход в гранат при более низкой температуре прокаливании.

Используя индексы везувиана, данные Н. Г. Пиневич (Орлов, Мартянов, 1961), мы подсчитали параметры элементарных ячеек для исследуемого везувиана, везувиана из Енисейского кряжа в естественном и прокаленном состояниях, а также для метамиктного везувиана из Юго-Восточной Тувы (табл. 3). Из этих данных видно, что исследуемый нами

Т а б л и ц а 3

Параметры элементарных ячеек везувиана

	Из Енисейского кряжа		Из Южной Якутии	Из Юго-Восточной Тувы
	в естественном состоянии	прокаленный при 800°	прокаленный до 900°	прокаленный до 800°
<i>a</i>	15,76 Å	15,56	15,70	15,66
<i>c</i>	12,05 Å	11,80	11,89	11,95
<i>c</i> ₀ : <i>a</i> ₀	0,7646	0,7584	0,7573	0,7631

редкоземельный везувиан по параметрам элементарных ячеек менее метамиктный, чем тувинский, и приближается к редкоземельному везувиану из Енисейского кряжа в естественном состоянии.

Обращает внимание, что исследуемый нами редкоземельный везувиан не содержит радиоактивных элементов, но в то же время метамиктный, следовательно метамиктность минерала не обязательно должна зависеть от присутствия радиоактивных элементов или их распада.

ЛИТЕРАТУРА

- Кононова В. А. О метамиктной разности везувиана из щелочного пегматита Юго-Восточной Тувы. — Докл. АН СССР, 1960, 130, № 2.
 Орлов Ю. Л., Мартянов Н. Н. Редкоземельный везувиан из Енисейского кряжа. — Труды Мин. музея АН СССР, вып. 11, 1961.
 Хвостова В. А. Минералогия ортита. — Труды ИМГРЭ, вып. 11, 1962.
 Warren B. E., Modell D. Z. The structure of vesuvianite. $\text{Ca}_{10}\text{Al}(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Si}_9\text{O}_{34}(\text{OH})_4$. — Z. Kristallogr., 1931, 78.

Т. Н. ЧВИЛЁВА

К НАХОДКЕ ЦИНКЕНИТА
В МЕСТОРОЖДЕНИИ ГУРДАРА

Цинкениит ($PbSb_2S_4$) до последнего времени рассматривался как редкий сульфоантимонит свинца; однако находки этого минерала, сделанные в последние годы (Нак, 1958; Григорян, 1960; Сазонов, 1960), свидетельствуют о его более широком, чем принято было считать, распространении. Сравнительно редкое упоминание этого минерала в месторождениях обязано, по-видимому, не столько ограниченному развитию его, сколько ошибкам в диагностике: цинкениит нередко определялся исследователями руд как буланжерит и джемсонит. Ошибки подобного рода, поддерживали мнение о малой распространенности цинкениита, способствовали в свою очередь развитию неправильных представлений об условиях образования всех трех сульфоантимонитов.

Цинкениит в месторождении Гурдара (Центральный Таджикистан) был установлен автором в связи с изучением коллекции сульфоантимонитов свинца Минералогического музея АН СССР (Москва). В коллекциях музея образцы цинкениита представлены очень широко и охватывают все главные проявления этого минерала; в том числе имеется богатый материал по месторождению Вольфсберг, где цинкениит был установлен впервые и является одним из главных рудных минералов. Основные эталонные образцы цинкениита во всех музеях мира представлены рудами именно этого месторождения. Образец, в котором обнаружен цинкениит, хранился в музее под этикеткой «джемсонит» (обр. 59214). Первоначально минерал был определен нами по некоторым, весьма характерным для цинкениита физическим свойствам: слегка расходящимся радиально-лучистым агрегатам призматических кристаллов (зерен), несовершенной спайности и в связи с этим жирноватости в металлическом блеске, слегка буроватому тону в черном цвете порошка минерала. В пользу цинкениита свидетельствовала также тесная ассоциация его в кварце с безжелезистым сфалеритом.

Предварительное определение минерала было подтверждено и более детальными исследованиями: дебаеграммами, полуколичественным спектральным анализом, измерением удельного веса, твердости по микровдавливанию и др. Результаты исследований, а также сопоставление их с данными для образцов цинкениита из Терекского месторождения и месторождения Вольфсберг, изученных нами более детально (Чвилёва, 1965), и с литературными сведениями приведены в табл. 1—4. В последних указаны также некоторые отличительные особенности джемсонита, за который ошибочно был принят цинкениит из месторождения Гурдара.

Для сокращения объема статьи в табл. 1 приведены расчеты только для главных линий. Сопоставление этих линий показывает, что при значительном сходстве дебаеграмм джемсонит отчетливо отличает наличие двух сближенных интенсивных линий 2,84 (или 2,82) и 2,75 (или 2,72), которые в описываемом минерале отсутствуют. Кроме того, аналогичные отличия устанавливаются и в других менее сильных линиях.

Таблица 1

Межплоскостные расстояния цинкениита и джемсонита
(главные линии)

№ 59214, Гурдара *	Цинкениит		Джемсонит	
	Вольфсберг (по Nuffield, см. ASTM, 1961) *	Терекское (Чвилёва, 1965) *	Корнуэлл (по Вегу, см. ASTM, 1961) **	Центральное (ИМГРЭ) *
3,45 (10) 2,78 (5)	3,45 (100) 2,80 (40)	3,42 (10) 2,79 (9)	3,44 (100) 2,84 (90) 2,75 (80)	3,43 (10) 2,82 (8) 2,72 (4)
1,989 (5) 1,831 (5)	1,99 (30) 1,83 (30)	1,99 (8) 1,82 (8)	2,02 (40) 1,831 (30)	2,02 (8) 1,83 (7)

Условия съемки: λ — Cu-Ni, камера РКД, $2R = 57,3$. Интенсивности оценены: * по 10-балльной шкале, ** по 100-балльной шкале.

Из образца цинкениита месторождения Гурдара были отобраны две навески, которые готовились к анализу независимо одна от другой и анализировались под разными номерами. Результаты анализа обеих навесок полностью совпадают (табл. 2). Главные элементы в пробах свинец и сурьма. В малых количествах обнаружены: железо, медь, серебро, цинк и, кроме того, за счет ничтожной примеси жильных минералов — кремний, магний и кальций. Железа в исследованных пробах лишь несколько

Таблица 2

Результаты полуколичественного спектрального анализа цинкениита
месторождения Гурдара (вес. %)

Проба	Pb	Sb	Cu	Ag	Zn	Fe	Si	Mg	Ca
№ 1	> 0,5	> 0,5	0,05—1,0	0,005—0,05	0,005—0,05	0,01—0,1	0,05—0,5	0,005	0,005
№ 2	> 0,5	> 0,5	0,05—1,0	0,005—0,05	—	0,01—0,1	0,05—0,5	0,005	0,005

сотых долей процента, в то время как в джемсоните его должно быть 2,72%. Присутствие железа, так же как меди и серебра, в количествах сотых-десятых долей процента характерно для цинкениитов всех месторождений, однако формы нахождения их в минерале остаются неясными («Минералы», т. I, 1960).

В табл. 3 приведены характерные физические свойства минералов, по которым можно отличать цинкениит от джемсонита.

Микроскопические исследования полированных шлифов подтверждают, что обсуждаемый минерал не является джемсонитом. Весьма характерные для джемсонита полисинтетические двойники в описываемом минерале отсутствуют. Спайность, не обнаруженная нами макроскопически, не наблюдалась и в полированных шлифах, в то время как в джемсоните и призматическая и поперечная спайности достаточно очевидны.

Оптические свойства, в отраженном свете у джемсонита и цинкениита весьма близки, и качественная оценка их не может быть использована для надежного отличия минералов. Количественные же измерения для цинкениита месторождения Гурдара нами не проводились.

Твердость по микровдавливанию, полученная для минерала Гурдара, хорошо согласуется с данными Бови и Тэйлора, а также с данными по цинкенииту Терекского месторождения и значительно отличается от твердости джемсонита (табл. 4).

Таблица 3

Некоторые физические свойства цинкениита и джемсонита

Минерал	Сингония	Форма зерен и агрегатов	Спайность	Двойники	Удельный вес
Цинкениит	Гексагональная	Слабо расходящиеся лучистые агрегаты столбчатых кристаллов со штриховкой c	По (1120) несовершенная	Возможны, но достоверно не установлены	5,30 * (Гурдара, Терекское, Вольфсберг)
Джемсонит	Моноклинная	Призматическшестоватые ступенчатые агрегаты вследствие наличия поперечной спайности **	По (010) и (110) совершенная, по (001) хорошая	По (100) полисинтетические, весьма характерные	5,63, вычисленный (Berry, 1940)

* Определен методом гидростатического взвешивания в спирте (аналитик Г. Г. Прохорова, ИМГРЭ).

** Наличие поперечной спайности — одна из наиболее характерных особенностей джемсонита.

Таким образом, приведенные результаты исследований — рентгенометрический и спектральный анализы, определения удельного веса и микротвердости, наблюдения и оценка физических свойств — не вызывают сомнения в том, что изученный нами минерал в образце руды месторождения Гурдара действительно цинкениит, а не джемсонит.

Ассоциации минералов в образце также типичны для цинкениита, а не для джемсонита. Образец 59214 представляет собой сплошные

Таблица 4

Твердость по микровдавливанию цинкениита и джемсонита
(в кг/мм²)

Минерал	Обр. 59214, Гурдара; ПМТ-3, нагрузка 20 г *	Терекское; ПМТ-3, нагрузка 20 г (Чвилёва, 1965) *	Данные Бови и Тэйлора (1959), нагрузка 100 г	Центральное; ПМТ-3, нагрузка 20 г (Чвилёва, 1965) *
Цинкениит	159—207	163—201	162—207	92—147
Джемсонит			96—121	

* Измерения С. И. Лебедевой.

зернистые массы и радиально-лучистые агрегаты цинкениита, ассоциирующие в кварце со светлоокрашенным безжелезистым сфалеритом. Помимо сфалерита, в кварце наблюдается бедная чрезвычайно тонкая вкрапленность кубиков пирита, относящаяся, возможно, к более ранним образованиям. Аналогичная ассоциация характерна для всех изученных нами образцов цинкениитов (месторождения Терекское, Вольфсберг, Дарасун, Зиддинское). Для джемсонита наиболее типична ассоциация с темноокрашенным, богатым железом сфалеритом и пирротином.

Гурдара — типичное сурьмяное месторождение, в котором главным промышленным минералом является антимонит. Кроме антимонита (сообщение И. А. Яицкого, 1951 г.), были указаны сфалерит и сульфоанти-

монит свинца, который был назван буланжеритом. По данным Л. К. Тюрина, С. Я. Сушенцовой, Д. Е. Чульнаева и Д. В. Табагари, на месторождении известны также пирит, киноварь и галенит (?) (последние два минерала — только в шлихах); сульфоантимонит свинца был определен ими как джемсонит. Очевидно, все авторы описывали один и тот же сульфоантимонит, принимая его в одном случае за буланжерит, в другом — за джемсонит. В действительности в месторождении Гурдара, как и в изученном нами образце «джемсонита», единственным сульфоантимонитом свинца является, по-видимому, цинкениит.

Цинкениит, согласно нашим наблюдениям образцов этого минерала в коллекциях музеев, встречается, по существу, в месторождениях двух типов: в низкотемпературных сурьмяных (Гурдара), где преобладающий рудный минерал — антимонит, и в месторождениях сложного состава, сурьмяно-полиметаллических (Вольфсберг, Дарасун, Азатек, Терекское, Зиддинское). Для всех этих проявлений цинкениита весьма характерна близкая ассоциация его с антимонитом и безусловная оторванность во времени от образования галенита. Антимонит, как правило, выделяется несколько позже цинкениита, однако разрыв во времени здесь, по-видимому, не так велик, как между галенитом и цинкениитом.

Наблюдаемые взаимоотношения находятся в полном соответствии с химизмом минералов. Цинкениит, наиболее бедный свинцом (и в то же время наиболее богатый сурьмой) сульфоантимонит свинца¹, одновременно с галенитом не образуется и потому в тесной ассоциации с ним не встречается. В то же время буланжерит как наиболее богатый (в системе Pb — Sb — S) свинцом сульфоантимонит является типичным минералом свинцово-цинковых, существенно галенитовых месторождений. Он выделяется обычно в галенитовую или следующие за ней стадии минералообразования, когда в растворах свинец значительно преобладает над сурьмой. Джемсонит также образуется в подобного типа месторождениях, обычно несколько позже галенита и буланжерита. Указания на нахождение цинкениита в свинцово-цинковых месторождениях («Минералы», т. I, 1960; Рамдор, 1962), по-видимому, ошибочны и могли быть связаны с неправильным определением цинкениита, за который в одних случаях был принят джемсонит (как это установлено нами для образцов 2598 и 39557, месторождение Morey Mine), в других — буланжерит (образец 47719, Cornwall).

Отмеченные закономерности позволяют сделать вывод об определенном значении ассоциаций для диагностики сульфоантимонитов свинца; определение сульфоантимонитов полезно начинать с разбора минеральных ассоциаций, образование которых было одновременным или близким по времени с образованием этих минералов.

В отношении цинкениита еще раз следует подчеркнуть приуроченность его к низкотемпературным, относительно простым по составу, существенно сурьмяным месторождениям, не содержащим галенита. В месторождениях со сложным минеральным составом (Вольфсберг, Дарасун, Азатек), образование которых происходило в широком интервале температур и других физико-химических условий, цинкениит выделяется в ассоциации обычно лишь со светлоокрашенным сфалеритом в одну из последних стадий, непосредственно за которой следует образование антимонита. В месторождениях, подобных Гурдаре, относящихся к самым поздним этапам гидротермального процесса, джемсонит и тем более буланжерит мало вероятны, цинкениит же в них — типичный и закономерный сульфоантимонит.

¹ В литературе описан также фюлэппит с еще более низким содержанием свинца. Это, по-видимому, исключительно редкий минерал, достоверность которого требует подтверждения. В месторождениях Союза он неизвестен, в минералогических коллекциях наших музеев отсутствует.

ЛИТЕРАТУРА

- Бови С., Тэйлор К. Определитель рудных минералов. — Сб. «Геология атомного сырья». Труды 2-й Междунар. конф. по мирному использованию атомной энергии. Атомиздат, 1959.
- Григорян Г. О. О некоторых закономерностях и условиях образования свинцово-сурьмяных руд. — *Геохимия*, 1960, № 1.
- Минералы. Справочник, т. I. Изд-во АН СССР, 1960.
- Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. ИЛ, 1962.
- Сазонов В. Д. Цинкенил с Зиддинского мышьякового месторождения (Гиссарский хребет). — *Изв. АН ТаджССР, отд. геол.-хим. и техн. наук*, 1960, № 1 (2).
- Чвилёва Т. Н. О цинкениле Терекского месторождения. — Сб. «Экспериментально-методические исследования рудных минералов». Изд-во «Наука», 1965.
- ASTM X-Ray Powder Data File. — Amer. Soc. Test. Materials. Philadelphia, 1961.
- Berry L. G. Jamesonite from Cornwall and Bolivia. — *Mineral. Mag.*, 1940, 25.
- Hak J. Zinkenit a jeho paragenese u Husarky v Nizkych Tatrach. — *Casop. min. a geol.*, 1958, 3, N 4.

щиеся в пустотах, которые иногда наблюдаются в описываемой зоне кварца и во флюорите.

После образования гентгельвина одновременно со следующим прослоем кварца (№ 3) кристаллизуется гематит, наблюдающийся в виде мелких (доли мм) черных пластинок. Еще ближе к периферической части описываемой зоны кварца в одном из его прослоев (на схеме прослой 4) наблюдается клейофан. Он образует мелкие (0,1—0,15 см) прозрачные неправильной формы кристаллы вишневого цвета, растающие в кварц. Самым последним аксессуаром, образовавшимся в периферической зоне кварца, является мелкощучейчатая зеленоватая слюдка, наблюдающаяся в виде присыпки на одном из краевых прослоев кварца (5).

Помимо указанных выделений гентгельвина в виде включений в кварце, наблюдались образцы, в которых гентгельвин и ассоциирующие с ним минералы (главным образом кварц, флюорит и слюдка) образуют мелкозернистый агрегат, метасоматически развивающийся по микроклину.

Гентгельвин на описываемом месторождении часто подвергается выщелачиванию с образованием полых каркасов. Вторичные продукты, развившиеся по гентгельвину, не наблюдались.

Как следует из сказанного, гентгельвин образуется и в виде неправильных выделений, и в виде идиоморфных кристаллов. Чаще встречаются неправильные выделения. Кристаллы гентгельвина имеют тетраэдрический габитус. Размер их обычно менее 0,1 см. Лишь в редких случаях наблюдаются кристаллы, достигающие 0,4—0,5 см. Почти все кристаллы зональны. Центральная часть их обычно окрашена в буровато-белый, внешняя — в более светлый розовато-желтый цвет. В крупных кристаллах иногда появляется тонкая промежуточная зона зеленовато-желтого цвета. Соотношение мощностей зон может быть различным. Цвет

Таблица 1

Химические анализы гентгельвина (вес.%)

Окислы	Центральный Казахстан	Кольский п-ов (Лунн, 1963)	Кольский п-ов (Западные Кейвы) (Васильев, 1961)	Кольский п-ов, Ловозеро (Еськова, 1957)	Нигерия (Knorring, Dyson, 1959)	Шайон-каньон, США (Glass a. o., 1944)	Теоретический состав гентгельвина
SiO ₂	30,30	29,50	32,08	27,35	30,70	30,26	30,19
TiO ₂	—	—	—	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	0,20	0,50	—	—	0,18	—	—
Fe ₂ O ₃	—	—	0,78	—	—	—	—
FeO	12,68	13,37	11,71	12,00	12,39	12,70	12,58
MgO	Сл.	0,36	—	—	—	—	—
CaO	—	—	0,28	—	—	—	—
ZnO	51,23	48,91	33,54	40,00	40,56	46,20	54,54
MnO	2,50	0,58	5,21	10,21	1,72	1,22	—
FeO	0,68	3,65	13,71	6,03	11,73	6,81	—
ΣTR ₂ O ₃	—	—	0,32	—	—	—	—
Na ₂ O + K ₂ O	—	—	0,12	—	—	—	—
H ₂ O	—	—	0,12	—	—	—	—
S	5,50	5,69	5,49	5,74	5,50	5,49	5,37
Сумма	103,09	102,71	103,36	101,33	102,78	102,68	102,68
S=O	—2,75	—2,84	—2,78	—2,87	—2,75	—2,74	2,68
Сумма	100,34	99,87	100,58	98,46	100,03	99,94	100,00

зон не всегда выдержан, но даже мелкие кристаллы, кажущиеся под лупой однородными, вследствие различных показателей преломления под микроскопом всегда обнаруживают зональность.

К сожалению, кристаллы гентгельвина настолько мелкие и так тесно срастаются с ассоциирующими минералами, что исследовать состав и свойства отдельных зон очень трудно. Удалось изучить их только оптически. Показатель преломления внутренней зоны 1,729, внешней 1,739. Интересно, что раствору подвергается в основном внутренняя зона; внешняя, как правило сохраняется в виде полого каркаса.

При отборе гентгельвина на химический анализ были предприняты необходимые меры для выделения высокопреломляющего гентгельвина. Данные химического анализа, хорошо сочетающиеся с оптикой, свидетельствуют о чистоте материала. Как видно из табл. 1, изучаемый гентгельвин характеризуется самым высоким содержанием ZnO , приближающимся к теоретическому. По составу он ближе всего к гентгельвину, описанному А. Лунцем (1963).

Пересчет анализа (табл. 2) приводит к эмпирической формуле $(Zn_{3,73}Mn_{0,21}Fe_{0,06})_{4,00}(Be_{3,01}Si_{2,99}O_{11,98})S_{1,02}$, очень близкой к теоретической.

Расчет на минералы дает содержание: гентгельвина 93,25%; гельвина 5,25%; даналита 1,50%. Эти данные и химические анализы последних лет (Васильев, 1961; Лунц, 1963) согласуются с представлениями о не-

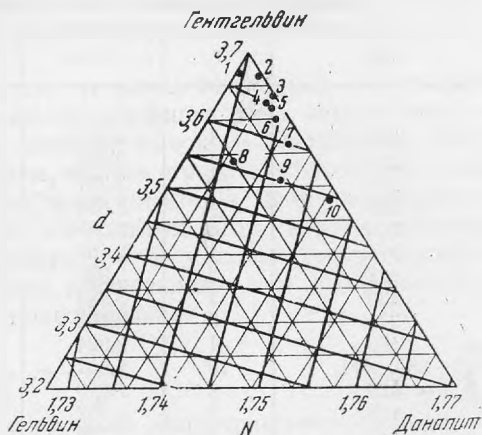


Рис. 2. Диаграмма зависимости физических свойств гентгельвина от химического состава

1 — гентгельвин из Казахстана; 2, 3, 6 и 10 — гентгельвин из Европейской части СССР (Лунц, 1963); 4 и 5 — гентгельвин из Шайон-Каньон, США (Glass, Adams, 1953); 7 — гентгельвин из Северной Нигерии (Knorring, Dysop, 1959); 8 — гентгельвин из Ловозерского массива (Еськова, 1957); 9 — гентгельвин из Западных Кейв, Кольский п-ов (Васильев, 1961)

Таблица 2

Пересчет химического анализа гентгельвина

Окислы	Вес. %	Молекулярное количество	Атомное количество	Группировка	Отношение атомных количеств	
ZnO	51,23	0,6295	0,6295	}	3,733	
MnO	2,50	0,0352	0,0352		0,6742	0,208
FeO	0,68	0,0095	0,0095			0,056
BeO	12,68	0,5068	0,5068	0,5068	3,006	
SiO ₂	30,30	0,5045	0,5045	0,5045	2,992	
Al ₂ O ₃	0,20	0,0002	0,0004	0,0004	0,002	
	5,50	0,1715	0,1715	0,1715	1,017	
Сумма	103,09	Общий делитель 1,6859 : 10 = 0,16859				
S=O	2,75 100,34					

Межплоскостные расстояния гентгельвина

(Условия съемки: УРС-60; Fe-излучение; Mn-фильтр; 30 kV; 2 mA; 41 час.; $2R = 57,3$ мм; $d = 0,26$ мм)

Изученный гентгельвин			Гентгельвин с Кольского п-ова (Лунц, Сольдау, 1963)		
<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d : n</i>	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d : n</i>
200	1	4,017	210 β	1	(4,02)
210	1	3,601	210; 211 β	5	3,64
211	10	3,287	211	10	3,314
220	1	2,853	310 β	1	(2,836)
310	4	2,580	310	4	2,561
311	1	2,462	321 β	2	(2,384)
222	2	2,331	222	2	2,335
320	1	2,244	320	1	2,246
321	5	2,162	321	5	2,163
400	1	2,024	411 β; 330 β	3	2,102
330; 411	10	1,907	330; 411	9	1,908
420	2	1,810	420	3	1,810
421	1	1,762	421	1	1,766
332	1	1,726	332	1	1,726
422	4	1,696	422	4	1,652
—	—	—	521 β	1	(1,632)
431; 510	2	1,589	431; 510	3	1,587
—	—	—	431 β; 530 β	2	1,531
432; 520	1	1,504	432; 520	1	1,502
521	5	1,4825	521	4	1,477
440	5	1,4346	440	4	1,429
433; 530	5	1,3921	433; 530	4	1,388
442; 600	5	1,3528	442; 600	4	1,350
611; 532	5	1,3170	611; 532	4	1,312
620	1	1,2838	620	1	1,279
541	6	1,2531	541	4	1,249
—	—	—	721 β; 633 β; 552 β	1	1,215
444	1	1,1726	444	1	1,170
710; 550; 543	1	1,1493	710; 550; 543	2	1,146
—	—	—	732 β; 651 β	1	1,135
721; 633	10	1,1057	552	10	1,02
552	5	1,1055	642	1	1,083
730	3	1,0668	730	3	1,064
732; 651	6	1,0319	732; 651	9	1,030
811; 741	10	1,00018	—	—	—
820; 664	3	0,98533	—	—	—
821; 742	1	0,97834	—	—	—

прерывном ряде изоморфных смесей между крайними членами этой группы минералов.

Спектральным анализом в гентгельвине установлены примеси: Y (0,2%); As, Pb, W, Mo, Ca, La (0,05%); Ge, Cu (0,008%); Sc, In (0,005%); Nb, Cd, Ti (0,002%); Mo (0,0005%). Удельный вес, определенный методом гидростатического взвешивания Е. П. Погодиной (ИГЕМ АН СССР), $3,60 \pm 0,02$ (навеска 0,67 г). Порошкограмма изучаемого гентгельвина приведена в табл. 3. Для сравнения приведена рентгенограмма наиболее близкого по составу гентгельвина, описанного Лунцем (1963). Вычисленный методом индцирования дебаеграммы параметр элементарной ячейки $a_0 = 8,1267 \pm 0,005$ Å.

На рис. 2 приведена диаграмма зависимости состава и физических свойств гентгельвина. Как следует из этой диаграммы, изучаемый гентгельвин должен иметь удельный вес более высокий, чем измеренный. Вычисленный по данным химического состава и параметру элементар-

ной ячейки удельный вес равен 3,676, что хорошо согласуется с положением описываемого гентгельвина на диаграмме. Неточность прямого определения может быть объяснена большой пористостью, характерной для этого минерала. Менее ясна причина расхождения величины параметра a_0 (теоретически $a_0 = 8,11$ для изучаемого гентгельвина; Беус, 1960), тем более что при расчете на полученный параметр $a_0 = 8,1267 \text{ \AA}$ получен удельный вес, идеально совпадающий с теоретическим для этого состава¹.

В заключение следует заметить, что от ранее известных гентгельвинов, являющихся в основном членами изоморфного ряда гентгельвин — даналит, описываемый гентгельвин, помимо высокого содержания ZnO , отличается тем, что он является почти чистым представителем изоморфного ряда гентгельвин — гельвин. Это представляется особенно интересным в связи с тесной ассоциацией его с гематитом. По-видимому, наличие окисленных форм железа свидетельствует об отсутствии двухвалентного железа в растворе при кристаллизации гентгельвина, чем и объясняется причина столь необычного состава нашего образца.

ЛИТЕРАТУРА

- Бадалов С. Т. Некоторые результаты изучения гидротермального гельвина. — Записки Узб. отд. ВМО, 1956, вып. 10.
- Беус А. А. Геохимия бериллия и генетические типы бериллиевых месторождений. М., 1960.
- Васильев В. А. О гентгельвине. — ЗВМО, 1961, ч. 90, вып. 3.
- Еськова Е. М. Гентгельвин из щелочных пегматитов. — Докл. АН СССР, 1957, 116, № 3.
- Лунц А. Минералогия и генезис гентгельвина из редкоземельных пегматитов щелочных гранитов Европейской части СССР. — Изв. АН ЛатвССР, 1963, № 6.
- Glass J. J., Jahn R. H., Stevens R. E. Helvite and danalite from New Mexico and the helvite group. — Amer. Mineralogist, 1944, 29, N 5—6.
- Glass J. J., Adams J. W. Genthelvit crystal from El Paso Country, Colorado. — Amer. Mineralogist, 1953, 38, N 9—10.
- Knorring O., Dyson K. Occurrence of genthelvite in Nigeria. — Amer. Mineralogist, 1959, 44, N 11—12.

¹ Рентгенометрическое изучение гентгельвина проведено З. П. Размановой (Институт кристаллографии АН СССР).

Ф. В. ЧУХРОВ

О «ШОКОЛАДНОМ МИНЕРАЛЕ» ИЗ ДЖЕЗКАЗГАНА

Описываемый «минерал» встречен на Златоустовском участке Джек-казгана в ассоциации с распространенными здесь хризоколлой и медмон-титом. Внешне он вполне однороден; впечатление однородности сохра-няется и при изучении «минерала» с помощью бинокулярного микро-скопа. Агрегаты этого вещества компактные шоколадно-бурого цвета. При ударе они распадаются на угловатые комочки, которые при раздав-ливании пальцем легко превращаются в шоколадно-бурый порошок.

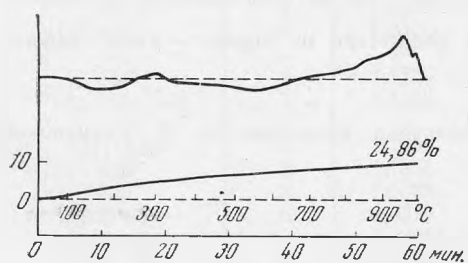


Рис. 1. Кривая нагрева «шоколад-ного минерала»

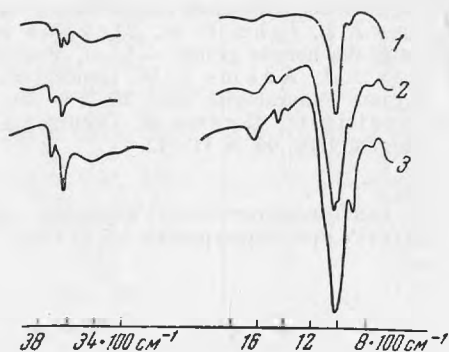


Рис. 2. Инфракрасные спектры «шоко-ладного минерала»

1 — до обработки, 2 — после обработки, 3 — медмонтит

В электронномикроскопических препаратах различимы тонкие удлинен-ные частицы и частицы с неправильными очертаниями, частью очень тонкие.

Кривая нагрева (рис. 1) указывает на общность этого вещества с медмон-титом, характеристика которого приведена в статье Ф. В. Чух-рова, С. И. Берхин и В. А. Молевой (1960).

Линии на порошкограмме (табл. 1) отвечают смеси медмон-тита с ве-ществом, ближе не определенным (данные С. И. Берхин).

Состав описанного «минерала» приведен в табл. 2 (аналитик В. А. Мо-лева). Обращает внимание высокое содержание в нем марганца. Обра-ботка этого вещества раствором дитионита, цитрата и бикарбоната натрия по методу, предложенному Мера и Джексоном (Mehra, Jackson, 1960)

Таблица 1

Межплоскостные расстояния «шоколадного минерала» и медмонтита

«Шоколадный минерал»				Медмонтит		«Шоколадный минерал»				Медмонтит	
в естественном состоянии		после обработки				в естественном состоянии		после обработки			
I	d : n	I	d : n	I	d : n	I	d : n	I	d : n	I	d : n
—	—	4	10,09	10	10,86	—	—	9	2,474	100	2,564
4	7,03	2	7,03	—	—	1 p	2,43	1 p	2,377	—	—
4 p	4,90	2	4,93	5	5,64	—	—	1 p	2,246	—	—
8 p	4,43	10 ш	4,51	36	4,90	1 p	1,50	1	2,202	—	—
1 p	3,85	1 p	3,94	96	4,43	0,5 p	1,45	6	2,137	9	2,180
3 p	3,35	1 p	3,01	—	—	0,5	1,42	2 ш	1,665	32	2,005
0,5 p	2,81	2 ш	2,80	64	3,32	0,5	1,30	7	1,509	25	1,534
шир.	—	1	2,71	—	—	—	—	1 p	1,304	—	—
2	2,57	8 ш	2,548	72	2,82	—	—	1 ш	2,291	—	—

для удаления из почв и глин окислов железа, позволила извлечь из него значительную часть марганца и железа; окраска вещества стала более светлой, в массе его можно было различать участки светлоокрашенного глинистого минерала. В электронномикроскопических препаратах продукта, полученного после удаления железа и марганца, обнаруживаются частицы неправильных очертаний, характерные для медмонтита, с ничтожной примесью частиц удлинённой формы.

Для проверки наличия в шоколадно-буром веществе медмонтита для этого вещества и для продукта его обработки (после удаления железа и

Таблица 2

Химический состав «шоколадного минерала»

Окислы	%	Молекулярные количества	Окислы	%	Молекулярные количества		
Na ₂ O	0,34	0,001	Al ₂ O ₃	10,67	0,105		
K ₂ O	0,86	0,001	Fe ₂ O ₃	1,86	0,012		
CuO	22,08	0,277	SiO ₂	34,26	0,570		
MgO	0,68	0,017	TiO ₂	0,00	—		
CaO	2,80	0,050	MnO ₂	7,40	0,085		
ZnO	0,00	—	P ₂ O ₅	1,27	0,009		
BaO	0,00	—	SO ₃	0,00	—		
PbO	0,44	0,002	Cl	С.л.	—		
MnO	1,52	0,021	H ₂ O ⁺	9,66	0,536		
FeO	0,00	—	H ₂ O ⁻	6,33	0,351		
			С у м м а	100,17			
Поглощенные основания			Поглощенные основания				
	%	мг/экв/100 г		%	мг/экв/100 г		
CaO	1,62	Ca	58,0	MnO	0,12	Mn	3,3
MgO	0,48	Mg	24,0	Na ₂ O	0,25	Na	8,0
CuO	0,54	Cu	13,6				

марганца) были получены спектры поглощения инфракрасных лучей. Исходное вещество («шоколадный минерал») дает в области призмы NaCl основную полосу, которая по форме и положению сходна с соответствующей полосой медмонтита (рис. 2). В области валентных колебаний OH (область призмы LiF) фиксируются две слабые полосы — 3633 и

3612 см^{-1} и очень слабая полоса у 3705 см^{-1} . Группам ОН воды соответствует полоса 3410 см^{-1} .

После удаления железа и марганца сходство спектра со спектром медмонтита в области призмы NaCl полное; в области валентных колебаний ОН значительно возросла интенсивность полосы 3635 (3633) см^{-1} , увеличилась интенсивность полосы 3705 см^{-1} , почти исчезла полоса 3612 см^{-1} . В целом спектр вещества после удаления железа и марганца стал весьма сходным со спектром медмонтита (данные Е. С. Рудницкой).

Таким образом, внешне однородное вещество шоколадно-бурого цвета, встречающееся местами в значительных количествах в Джебзгагане, представляет в основном тонкую механическую смесь медмонтита с окислами марганца. По-видимому, отложение последних происходило после образования медмонтита в результате проникновения растворов в поры и тончайшие трещинки, возникшие в результате дегидратации богатого водой медмонтитового геля. Смеси подобного рода, внешне не похожие на агрегаты глинистых минералов, по-видимому, встречаются нередко.

К образованиям, внешне сходным с описанными шоколадно-бурыми смесями медмонтита и марганцевого минерала, принадлежит так называемый «шоколадный никель» из Новой Каледонии, представляющий тонкую смесь антигорита, талька, минерала монтмориллонитовой группы и гётита (Caillère, Henin, 1960).

ЛИТЕРАТУРА

- Чухров Ф. В., Аносов Ф. Я. Медмонтит — медистый минерал из группы монтмориллонита. — Записки Всес. мин. об-ва, 1950, ч. 79, № 1.
- Чухров Ф. В., Аносов Ф. Я. О природе хризокolla. — Записки Всес. мин. об-ва, 1950, ч. 79, № 2.
- Чухров Ф. В., Берхин С. И., Молева В. А. О медистых глинистых минералах. — Докл. к собр. Междунар. ком. по изучению глин. Изд-во АН СССР, 1960.
- Caillère S., Henin S. Etude minéralogique de certains minéraux de nickel dits «Nickel Chocolat». — Silicates industr., 1960, Juin.
- Mehra O. P., Jackson M. L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. — Clays and clay minerals, Seventh Nat. Conf., 1960.

М. Е. ЯКОВЛЕВА, Г. А. ОСОЛОДКИНА

ТУРМАЛИН

При просмотре фондовой коллекции шерла, принадлежащей Минералогическому музею АН СССР, было обращено внимание на два образца с высоким светопреломлением. Согласно литературным данным (Барсанов, Яковлева, 1965), высокое светопреломление шерла связано с высоким содержанием хромофоров, основная роль среди которых принадлежит железу. Так как очень богатые железом шерлы менее распространены, чем шерлы со средним содержанием железа, обнаруженные образцы были подвергнуты химическому и оптическому исследованию, результаты которого приведены в табл. 1.

1. Образец 11091 (Иркутская обл., р. Пахабиха около Слюдянки) представлен кристаллами с гранями призмы, покрытыми вертикальной штриховкой, и неправильной формы зернами. Очень трещиноватый. Ассоциируется с кварцем и розовым микроклином. Шерл, вероятно, принадлежит пегматиту.

По своему составу шерл относится к магнезиально-железистой разновидности, содержащей на 0,53% FeO больше самого высокого значения известного в литературе (Сливко, 1955), наблюдавшегося у железистого шерла из пегматитов Мурзинки на Урале.

Наиболее близок по составу и оптическим свойствам шерл из США, Нью-Йорк, Эссекс, Морайа (Ward, 1931; Барсанов, Яковлева, 1965, химический анализ 85), развитый в пегматитах; отличие в более низком удельном весе последнего (3,09). Высокий удельный вес шерла № 11091, возможно, объясняется присутствием свинца и цинка.

Пересчетом химического анализа (Борнеман-Старынкевич, 1964) установлено завышенное значение кремнезема. Трижды повторенным определением кремнезема получены очень близкие результаты, что дает возможность предположить наличие в турмалине чрезвычайно тонких включений кварца, не распознаваемых под микроскопом, так как анализируемый материал тщательно отбирался под биноклем и проверялся в иммерсионных препаратах. Нами взято самое низкое значение SiO₂.

Плеохроизм шерла в зеленых и желтых тонах вполне согласуется с присутствием в нем окисного и закисного железа.

2. Образцы № 51671 и 51672 (Юго-Западная Африка, Khau) представлены кристаллами с хорошо развитыми гранями призмы и головки. Ассоциируется шерл с кварцем, пелитизированным ортоклазом, альбитом, содержащим включения тонких иголок апатита, кальцитом, присут-

Химический состав (вес.%) и свойства шерла *

	№ 11091	№ 51671		№ 11091	№ 51671
SiO ₂	34,96	34,98	<i>N_g</i>	1,689 ± 0,003	1,693 ± 0,002
TiO ₂	1,01	2,24	<i>N_p</i>	1,662	1,659
B ₂ O ₃	9,35	9,56	<i>N_g — N_p</i>	0,027	0,034
Al ₂ O ₃	23,37	28,97			
Fe ₂ O ₃	3,99	9,15			
FeO	15,64	0,58			
MnO	сл.	0,14	<i>N_g</i>	Плеохроизм	
MgO	4,72	7,29		Очень темный буро- вато-зеленый	Темно-коричневый
CaO	0,96	1,55	<i>N_p</i>	Светло-желтый	Светло-желтый
ZnO	0,37	—	Цвет	Черный	Черный
PbO	0,92	—	Цвет	Темно-серый	Серовато-коричневый
Na ₂ O	1,64	2,59	порошка		
K ₂ O	0,29	0,33			
H ₂ O ⁺	2,95	2,18			
H ₂ O ⁻	—	0,55			
F	0,45	0,18			
				Спектральный анализ (в %)	
			0,00 <i>n</i>	Sc, Cu	Be
			0,00 <i>n</i>	Sr, Zr, Ge, Be	Sc, Pb, Sn, Ga, Ge, Cu, Co, Ni
Сумма	100,62	100,29	0,0 <i>n</i>	Sn, Ga, V	V, Zn, Sr
				Параметры решетки (Å) **	
Уд. вес	3,256	3,12	<i>a</i>	16,00 ± 0,01	15,96 ± 0,06
			<i>c</i>	7,16 ± 0,01	7,15 ± 0,01

N 11091 (Na_{0,56}Ca_{0,18}K_{0,07}Zn_{0,05}Pb_{0,04})_{0,90}(Mg_{1,24}Fe_{1,68}²⁺)_{2,92}(Al_{4,71}Fe_{0,63}²⁺Fe_{0,53}³⁺Ti_{0,13})_{6,0}
(B_{2,85}Al_{0,15})_{3,0}Si_{6,18}(O_{27,23}OH_{3,53}F_{0,24})₃₁;

N 51671 *** (Na_{0,84}Ca_{0,56}K_{0,07})_{1,47}(Mg_{1,83}Fe_{0,89}³⁺Fe_{0,08}²⁺Mn_{0,02})_{2,82}(Al_{5,44}Fe_{0,28}³⁺Ti_{0,28})_{6,0}
(B_{2,78}Al_{0,22})_{3,0}(Si_{5,90}Al_{0,10})₆(O_{28,18}OH_{2,72}F_{0,10})₃₁.

* Химические анализы произведены классическим методом; закисное железо определялось после разложения в автоклаве.

** Определены рентгенологом Л. Г. Казарян из порошкограмм по рефлексам со средними углами отражения; с внутренним эталоном.

*** При расчете установлен недостаток ~0,3% Н.О.

ствующим совместно с кварцем и в виде корочек на гранях турмалина. Шерл, вероятно, принадлежит пегматиту.

По химическому составу шерл относится к магнезиально-железо-глиноземистой разновидности с ничтожно малым количеством закисного железа. Его особенность состоит в том, что при сравнительно низком содержании хромофоров, сумма окислов которых равна 12,11%, он имеет очень высокое светопреломление, не укладывающееся в пределы, полученные для шерла на основании статистических данных (Барсанов, Яковлева, 1965).

Наиболее близок по составу шерл с т. Айри-даг в Азербайджане (Кашкай, Алиев, 1959), обладающий зональностью, выражающейся в чередовании светлых и темных тонов бурого и зеленого цвета. Приводимое светопреломление (*N_g* = 1,666 и *N_p* = 1,636; Барсанов, Яковлева, 1965; анализ 92) низкое в сравнении со светопреломлением образца 51671, но так как шерл зональный, то эти данные могут быть или случайными или средними.

Самое высокое содержание окиси железа отмечено в шерле из Мексики (Mason а. о., 1964). В нем определено 18,6% железа в виде FeO, из которых 90% приходится на окисное железо; *N_g* = 1,735, *N_p* = 1,655; удельный вес 3,31; параметры решетки: *a* = 15,873 Å, *c* = 7,187 Å; *N_g* — желто-коричневый, *N_p* — очень светло-желтый; цвет — темно-коричневый

почти черный. Светопреомление шерла чрезвычайно высокое, и если значение N_p более или менее согласуется с данными, полученными, статистически, то N_g далеко отклоняется от них.

Параметры кристаллической решетки турмалина из Мексики характеризуются необычайно низкими значениями оси a , далеко отстоящими от таковых шерл-дравитового ряда (Erprecht, 1953). У образца 51671 более высокое значение оси a , чем у мексиканского, но также не соответствует значениям шерл-дравитового ряда. Параметры образца 11091, богатого закисным железом, вполне согласуются с приводимыми в литературе для турмалина шерл-дравитового ряда.

Таким образом, турмалин, богатый окисным железом, — еще очень мало исследованная разновидность, требующая тщательного раздельного определения содержания окисного и закисного железа.

В связи с тем, что шерл № 51671 обладает под микроскопом чистой коричневой окраской без примеси какого-либо другого тона, которая, судя по химическому составу, вызывается окисным железом, мы попытались выяснить из литературы, как сочетаются состав и коричневая окраска шерла в других случаях.

В опубликованных источниках обнаружено только семь полных химических анализов (с раздельным определением окисного и закисного железа) шерла, имеющего коричневую окраску в плифах и плеохроирующего в желто-коричневых тонах (Барсанов, Яковлева, 1965; анализы 12, 24, 25, 36, 56, 66 и 117). Из этих анализов видно, что соотношение окисного и закисного железа в них различно. Данные табл. 2 показывают, что оно колеблется от преобладания закиси до еще большего преобладания окиси.

Таким образом, коричневая окраска шерла в одних случаях связана с присутствием значительного количества окисного железа,

Таблица 2

Содержание хромофоров в шерле коричневого цвета

	12 *	117	66	56	13724	24	25	36	51671
TiO_2	0,88	0,67	0,58	—	0,46	0,52	0,99	—	2,24
Fe_2O_3	0,65	0,98	4,43	2,15	2,20	6,37	10,95	7,93	9,15
FeO	8,05	10,33	9,59	11,38	11,10	7,18	12,07	6,14	0,58
MnO	0,09	0,03	0,47	—	0,49	0,07	0,09	1,34	0,14
Цвет	Черный	Бурый	Черный	Черный	Черный	Темно-бурый	Черный	Черный	Черный
Плеохроизм	Темно-бурый	Бурый	Коричневый	Коричневый	Коричневый	Бурый	Темно-бурый	Желто-коричневый	Темно-коричневый
N_g	Светло-желтый	Светло-бурый	в плифе	Коричневый	Бледно-желтый	Светло-желтый	Светло-желтый	Бесцветный до светло-желтого	Светло-желтый
N_p	1:12,4	1:10,5	1:6,7	1:5,3	1:5	1:1,1	1:1,1	1:3:1	15,8:1
$Fe_2O_3 : FeO$									

* Номера химических анализов те же, что в статье Г. П. Барсанова, М. Е. Яковл. 96 5).

которое может вызвать резкое увеличение светопреломления. Это подтверждают шерл № 51671 и шерл из Мексики. В других случаях коричневую окраску трудно связать с окисным железом, так как его в шерле мало и железо присутствует в виде значительного количества в закисной форме. Примером является шерл из Хорлберга (ФРГ) с очень близкими данными содержания железа, полученными Куницем (Kunitz, 1929; табл. 2, № 56) и нами для образца № 13724 из фондов Минералогического музея АН СССР. Светопреломление последнего также близко к приводимому Куницем: $N_g = 1,662$, $N_p = 1,629$.

Причина коричневой окраски в случае значительного преобладания в составе шерла закиси железа над окисью неясна. Не вызывается ли она различными структурными положениями, занимаемыми закисным железом в октаэдрических позициях, т. е. не зависит ли окраска от того, занимает ли закисное железо позиции двух- или трехвалентных катионов?

Приведенные в таблице данные светопреломления и содержания железа анализированных нами образцов шерла подтверждают вывод о том, что окисное железо в большей степени влияет на увеличение светопреломления, чем закисное (Соболев, 1949).

Авторы выражают глубокую благодарность химикам-аналитикам химической лаборатории ИГЕМ АН СССР В. В. Даниловой за определение содержания окиси бора и фтора и Е. Крутецкой за определение щелочей методом пламенной фотометрии в обоих образцах турмалина.

ЛИТЕРАТУРА

- Барсанов Г. П., Яковлева М. Е. О турмалине шерлового состава. — Сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 16. Изд-во «Наука», 1965.
- Борнеман-Старынкевич И. Д. Руководство по пересчету формул минералов. Изд-во «Наука», 1964.
- Кашкай М. А., Алиев В. И. О турмалиновых грейзенах и турмалине Айридагского месторождения (горы Косагор-бугор) в Кедабукском районе. — Уч. записки Азерб. ун-та, 1959, № 2.
- 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.
- Epprecht W. Die Gitterkonstanten der Turmalin. — Schweiz. mineral. und petrogr. Mitt., 1953, 33.
- Kunitz W. Die Mischungsreihen in der TurmalinGruppe und die genetischen Beziehungen zwischen Turmalinen und Glimmer. — Chem. Erde, 1929, 4, H. 2.
- Mason B., Donnay G., Hardie L. A. Ferric tourmaline from Mexico. — Science, 1964, 144, N 3614.
- Ward G. W. Chemical and optical study of the black tourmalines. — Amer. Mineralogist, 1931, 16, N 4.

Т. А. ЯКОВЛЕВСКАЯ

К МОРФОЛОГИИ УКЛОНСКОВИТА

Уклонсковит — $\text{NaMg}[\text{SO}_4](\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ был найден М. Н. Слюсаревой (1964) в 1964 г. в низовьях Аму-Дарьи в пустотах третичных глинистых пород, покрывающих соляную залежь, в ассоциации с глауберитом и полигалитом. Вскоре было проведено рентгеновское изучение минерала. С. В. Борисов, Р. Ф. Клевцова и Н. В. Белов (1964) установили моноклинную сингонию и пространственную группу $P2_1/m$;

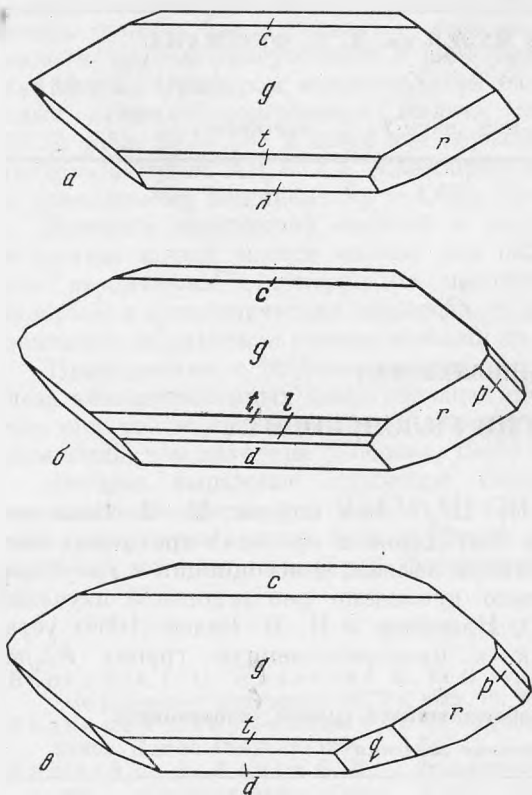
Символы и координаты наблюдавшихся граней уклонсковита

Измеренные значения

Символ	Число измерений	Пределы колебаний измерений		Средние значения	
		φ	ρ	φ	ρ
<i>c</i> 001	10	—	23°45'—24°00'	—	23°50'
<i>g</i> 201	16	89°50'—90°05'	65 18—65 25	90°00'	65 20
<i>f</i> 301	3	89 50—90 03	71 45—71 55	90 00	71 50
<i>d</i> 101	8	90 00	22 50—23 10	—90 00	23 05
<i>l</i> 201	4	89 47—90 08	52 10—52 20	—90 00	52 18
<i>t</i> 301	6	89 55—90 00	65 05—65 15	—90 00	65 07
<i>r</i> 111	18	28 00—28 10	41 55—42 03	—28 01	41 58
<i>p</i> 131	6	10 05—10 08	67 28—67 35	—10 00	67 30
<i>q</i> 323	4	38 30—38 42	34 07—34 15	—38 40	34 12

Вычисленные значения

Символ	φ	ρ	φ_2	ρ_2
<i>c</i> 001	—	23°55'	23°55'	90°00'
<i>g</i> 201	90°00'	65 22	65 22	90 00
<i>f</i> 301	90 00	71 51	71 51	90 00
<i>d</i> 101	—90 00	23 02	—23 02	90 00
<i>l</i> 201	—90 00	52 19	—52 19	90 00
<i>t</i> 301	—90 00	65 12	—65 12	90 00
<i>r</i> 111	—28 09	42 02	—23 02	53 49
<i>p</i> 131	—10 07	67 34	—23 03	24 30
<i>q</i> 323	—38 41	34 11	—23 00	63 59



Кристаллы уклонковита

нии. Класс симметрии призматический, $L_2PC(2/m)$. Наиболее развитая косая грань отвечает (111) с $\varphi 28^\circ 01'$ и $\rho 41^\circ 58'$, что хорошо соответствует ее координатам в рентгеновской установке Борисова, Клевцовой и Белова (1964).

Отношение осей, вычисленное в результате наших измерений, также очень близко к рентгеновскому отношению осей Борисова с соавторами и равно: $a_0 : b_0 : c_0 = 1,005 : 1 : 0,794$; $\beta = 23^\circ 50'$. В установке Румановой и Поповой символы граней имеют менее рациональные значения. Так, грани (201) и (301) соответственно становятся гранями (501) и (701). Формула перехода от установки Борисова, Клевцовой и Белова к установке Румановой и Поповой $201/010/001$.

Кристаллы двухконечные, вытянуты вдоль оси b , уплощены по (201). Хорошая спайность проявляется по (101) и (411), слабее по (001).

ЛИТЕРАТУРА

- Слюсарева М. Н. Новый минерал уклонковит. — Докл. АН СССР, 1964, 158, № 5.
 Борисов С. В., Клевцова Р. Ф., Белов Н. В. Кристаллическая структура уклонковита. — Докл. АН СССР, 1964, 158, № 1.
 Руманова И. М., Попова Е. П. О новом минерале уклонковите. — Кристаллография, 1964, 9, вып. 2.

$a_0 = 7,20 \text{ \AA}$, $b_0 = 7,19 \text{ \AA}$, $c_0 = 5,72 \text{ \AA}$; $\beta = 113^\circ 55'$; $a_0 : b_0 : c_0 = 1,001 : 1 : 0,795$. И. М. Руманова и Е. П. Попова (1964) выбрали В-центрированную элементарную ячейку ($B2_1/m$) с параметрами: $a_0 = 13,15 \text{ \AA}$, $b_0 = 7,19 \text{ \AA}$, $c_0 = 5,72 \text{ \AA}$; $\beta = 90^\circ 37'$; $a_0 : b_0 : c_0 = 1,829 : 1 : 0,795$.

Несколько кристалликов уклонковита были переданы автору первооткрывателем для гониометрического изучения. Кристаллы представляют собой уплощенные удлиненные призмы с размерами по длине около 2 мм и ширине 0,1—0,3 мм, бесцветные и прозрачные.

Пять таких кристалликов были измерены на двухкружном гониометре Гольдшмидта. Результаты измерения приведены в таблице. Всего было обнаружено девять простых форм, которые, однако, не присутствуют одновременно. Отмечены и простые, и усложненные формы кристаллов (см. рисунок).

Наши измерения подтвердили моноклинную сингонию минерала, установленную ранее при рентгеновском изучении.

СОДЕРЖАНИЕ

Г. П. Барсанов, М. Е. Яковлева. Эльбаит и некоторые редкие разновидности турмалина	3
Ю. К. Воробьев. Некоторые особенности изоморфизма и генезиса минералов группы гумита	26
И. В. Гинзбург, Ю. С. Краковский. Пижонит из микродиоритов сибирских траппов	38
М. Д. Дорфман, Е. Н. Белова, Н. И. Забавникова. Новые данные о рамзаите	45
Т. Б. Здорик. Бербанкит и продукты его изменения	60
В. А. Корнетова, М. Е. Казакова, В. Б. Александров. Окисленный кристаллический гадолинит из хрусталеносных пегматитовых жил Сибири	76
М. Н. Малеев. Свойства и генезис агрегатов некоторых минералов, кристаллизующихся на пористых средах	85
Ю. Л. Орлов, Е. А. Афанасьева. О происхождении алмазов I и II типов и причинах отличия их физических свойств	105
Ю. А. Пятенко. Второе правило Полинга и минералы группы широхлора	119
З. В. Пудовкина, Ю. А. Пятенко. О цирконолите и его кристаллографических характеристиках	124
Н. Н. Смольянинова. Морфология кристаллов кридита из некоторых месторождений Центрального Казахстана	134
Л. Г. Фельдман, И. Б. Коноплева. О гадолините из амазонитовых пегматитов одного из районов Восточной Сибири	150
Л. К. Яхонтова, А. П. Грудев, И. А. Пономарева. Электрохимическое изучение арсенидных минералов	161

Минералогические заметки

Ю. А. Балашов, Ю. А. Кудинов. Отделение церия от редкоземельных элементов при выветривании кальцита и паризита из карбонатитов	176
Ю. А. Балашов, А. Я. Шараськин. О генезисе перовскита из массивов ультраосновных-щелочных пород	180
Б. Е. Боруцкий. Гебронит из натро-литиевых пегматитов Сибири	183
Т. И. Гетманская. О псевдоморфозах берtrandита и флюорита по пириту	190
И. В. Гинзбург, В. Н. Куделин, А. И. Горшков. Селадонит Кривого Рога	196
И. В. Гинзбург, Г. А. Осолодкина. О самом магнизиальном антофиллите	201
В. В. Дистлер, О. В. Кузьмина. О сейригите из молибденового месторождения Восточного Забайкалья	203
Т. Б. Здорик, Н. К. Финягина. Линдокит и фергусонит в карбонатитах	209
В. А. Корнетова, Г. А. Осолодкина. Аквамарин из хрусталеносных пегматитов и монацит, отложившийся в пустотах его выщелачивания	216
Н. С. Самсонова, З. Т. Катаева. Тапиолит из сподуменового пегматита (юг Сибири)	221
	255

Е. В. Свешникова, Е. И. Ломейко, Э. П. Ершова, А. М. Усенко. Фторсодержащие магниезиальные арфведсониты из щелочных пород Енисейского кряжа	224
Н. Н. Смольянинова. О кристаллах тихоненковита	229
В. А. Хвостова, Н. М. Кумскова. О редкоземельном везувиане Южной Якутии	231
Т. Н. Чвилёва. К находке цинкениита в месторождении Гурдара	235
М. Б. Чистякова, В. А. Молева. Гентгельвин из хрусталеносных пологостей Кентского гранитного массива (Центральный Казахстан)	240
Ф. В. Чухров. О «поколадном минерале» из Джебказгана	246
М. Е. Яковлева, Г. А. Осолодкина. Турмалин	249
Т. А. Яковлевская. К морфологии уклонсковита	253

Новые данные о минералах СССР

Утверждено к печати Минералогическим музеем им. А. Е. Ферсмана

Редактор издательства А. И. Жилина. Технический редактор Ю. В. Рылина

Сдано в набор 5/V 1966 г. Подписано к печати 31/X 1966 г. Формат 70×108^{1/16}. Печ. л. 16 = 22,40 усл. печ. л. Уч.-изд. л. 20,0. Тираж 1300 экз. Т-14075. Изд. № 1262. Тип. зак. № 999.

Цена 1 р. 40 к.

Издательство «Наука», Москва, Б-64, Подсосенский пер., 21

1-я типография Издательства «Наука», Ленинград, В-34, 9 линия, д. 12