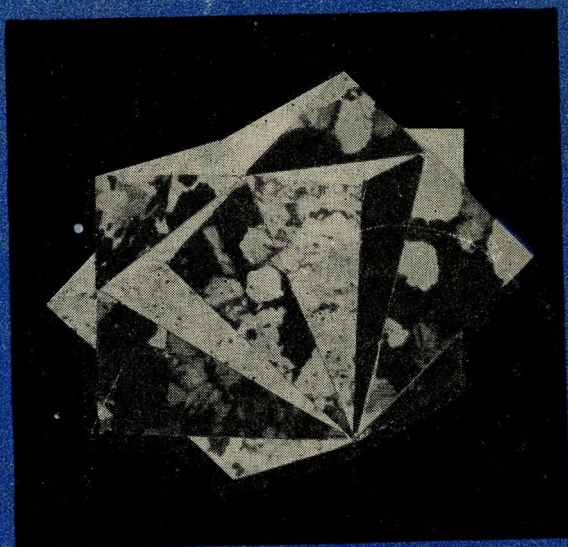
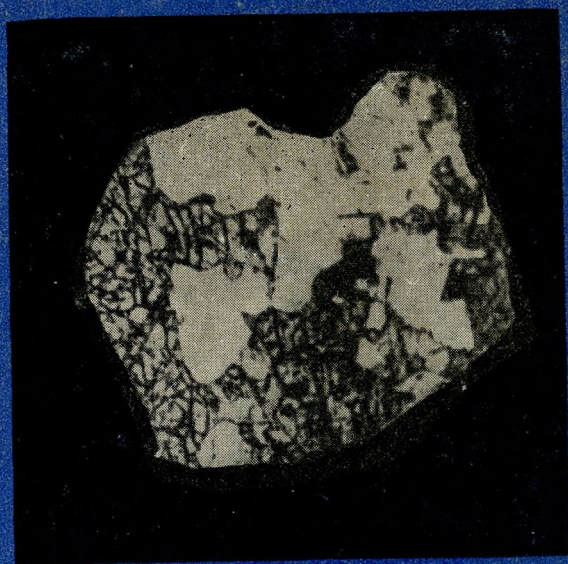


Академия наук СССР



# Новые данные о минералах СССР



Издательство «Наука»



А К А Д Е М И Я   Н А У К   С С С Р

---

ТРУДЫ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО МУЗЕЯ им. А. Е. ФЕРСМАНА

Вып. 19

НОВЫЕ ДАННЫЕ  
О МИНЕРАЛАХ  
СССР



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

---

МОСКВА 1969

Книга содержит статьи, посвященные различным вопросам минералогии, кристаллохимии, петрографии и геохимии. Детально описываются титано-ниобаты из пегматитов, полевые шпаты из массива Илимаусак, палыгорскит гидротермального генезиса из полиметаллического месторождения Рудного Алтая и др.

Редакционная коллегия

*Проф. Г. И. БАРСАНОВ —  
ответственный редактор*

*Канд. г.-м. наук И. В. ГИНЗБУРГ  
Доктор г.-м наук М. Д. ДОРФМАН  
Канд. г.-м. наук В. А. КОРНЕТОВА  
Канд. г.-м. наук Ю. Л. ОРЛОВ  
Канд. г.-м. наук М. Е. ЯКОВЛЕВА*

Б. Е. БОРУЦКИЙ, Е. И. СЕМЕНОВ

ПОЛЕВЫЕ ШПАТЫ ЩЕЛОЧНОГО МАССИВА  
ИЛИМАУСАК

В юго-западной Гренландии находится один из интереснейших щелочных массивов мира — Илимаусак, характеризующийся широким развитием редкометальной минерализации (Zr, Nb, TR, U, Be, Li).

Массив сложен в основном разнообразными щелочными, нефелиновыми и содалитовыми сиенитами (авгитовые и кварцевые щелочные сиениты, пуласкиты, фойяиты, эвдиалитовые нефелиновые сиениты — какортокиты и пойкилитовые нефелиновые сиениты — науяиты). В какортокитах, науяитах и их поздней меланократовой фации широким развитием пользуются пегматитовые образования.

Щелочные полевые шпаты являются широко распространенными минералами пород и пегматитов. В фойяитах, какортокитах и науяитах они представлены микропертитами варьирующего состава в пределах  $Or_{75}Ab_{25} - Or_{60}Ab_{40}$ , а в пуласкитах — даже антипертитами состава  $Or_{30}Ab_{70}$  (Ferguson, 1964). Соотношение калия и натрия, по данным полных химических анализов и частных определений, в этих полевых шпатах: 12,9—17,0%  $K_2O$  при 3,7—0,3%  $Na_2O$ ;  $CaO$  отсутствует (Böggild, 1953).

Методом фотометрии пламени (лаборатория Е. А. Фабриковой) в образцах щелочных полевых шпатов, собранных Е. И. Семеновым из ряда пегматитов во время посещения им массива Илимаусак, было определено содержание рубидия и калия и вычислено K/Rb-отношение (табл. 1). Максимальное содержание рубидия (0,24—0,40%) и минимальное K/Rb-отношение (30—50) были установлены в полевых шпатах из пегматитов наиболее поздних пород массива — науяитах и их меланократовой фации. Именно эти породы и их дериваты резко обогащены редкими (Nb, TR, U, Be, Li) и летучими (F, Cl) компонентами. Полевые шпаты ранних

Таблица 1

Содержание калия и рубидия в щелочных полевых шпатах из пегматитов различных пород массива Илимаусак

№ обр.	Тип пород, в которых залегает пегматит	K	Rb	K/Rb
376	Меланократовые науяиты . . . . .	12,4	0,40	31
377	Науяиты . . . . .	12,0	0,24	50
346	Какортокиты . . . . .	10,0	0,15	67
335	Пуласкиты . . . . .	6,2	0,04	155
338	Щелочные сиениты . . . . .	4,2	0,01	420



пород массива (щелочных сиенитов и пуласкитов) обеднены рубидием (0,01—0,04%) и имеют наиболее высокое K/Rb-отношение (150—420).

Для щелочных полевых шпатов из меланократовых науийитов, науийитов и какортокитов и из пегматитовых образований в меланократовых науийитах, науийитах, какортокитах, пуласкитах и фойяитах были приготовлены ориентированные шлифы и измерены кристаллооптическая ориентировка и угол оптических осей. Ориентировка оптической индикатрисы в кристалле была определена по методу А. С. Марфунина (1962) с применением коноскопирования на универсальном столике Федорова, в шлифах, ориентированных перпендикулярно [100], с предварительно измеренным на гониометре наклоном будущего сечения шлифа по отношению к плоскостям спайности по (010) и (001). Погрешности определения

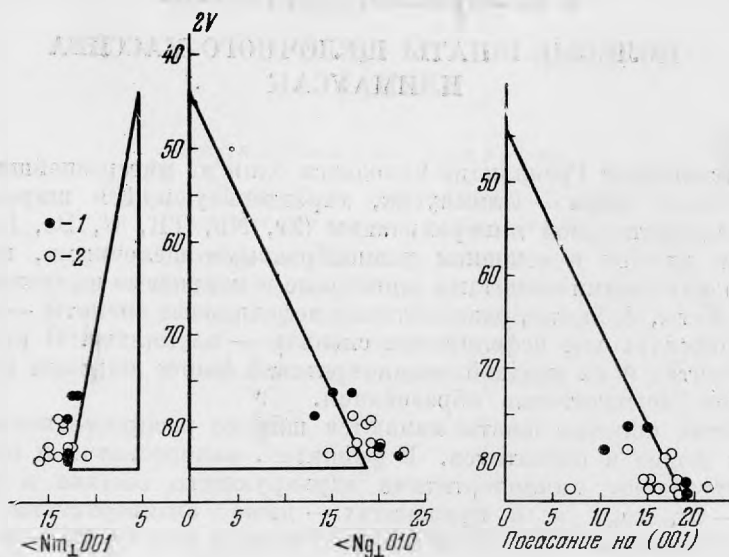


Рис. 1. Сопоставление углов оптических осей и кристаллооптической ориентировки щелочных полевых шпатов массива Илимгаусак в координатах  $2V - \langle Nm_{\perp 001} \rangle$ ,  $2V - \langle Ng_{\perp 010} \rangle$  и  $2V - \text{угол погасания на } (001)$

1 — микропертиты, 2 — гомогенные калишпаты

в рассматриваемом случае не должны превышать  $\pm 1^\circ$  для угла оптических осей и  $\pm 1-2^\circ$  для углов наклона осей оптической индикатрисы по отношению к кристаллографическим элементам.

Результаты измерения приведены в табл. 2 и на рис. 1. Ориентировка оптической индикатрисы в табл. 2 показана двумя способами: в угловых расстояниях между осями индикатрисы  $Np$ ,  $Nm$  и  $Ng$  и оптическими осями  $A$  и  $B$  [ось  $A$  — ближайшая к полюсу спайности (010)] по отношению к полюсам спайности по второму и третьему пинакоидам, как это делается обычно, и по способу Бекке при помощи углов  $\varphi$  и  $\lambda$  (Марфунина, 1962).

Для полевых шпатов из пегматитовых образований в меланократовых науийитах, науийитах, пуласкитах и фойяитах на рентгеновском дифрактометре УРС-50И (отфильтрованное медное излучение) были определены степень рентгеновской триклинности и содержание натриевого компонента в виде твердого раствора в калишпатовой фазе. Степень рентгеновской триклинности определяли по методу Гольдсмита и Лавеса (Goldsmith, Laves, 1954) по расщеплению отражений  $131-131$  и контролировали характером расщепления отражений  $130-130$ . Величину расщепления измеряли непосредственно в углах  $2\theta_{Cu}$ ; за единицу принимали максимальные значения триклинности, соответственно  $46,0'$  и  $48,0'$ . Содержание натриевого компонента в калишпатовой фазе определяли способом Боуэна и Таттла

(Bowen, Tuttle, 1950) по изменению положения отражения  $20\bar{1}$  калишпатовой фазы в зависимости от количества примеси. В качестве внутреннего стандарта использовали  $KBrO_3$  (Kuellmer, 1959);  $2\theta_{CuK\alpha}$  для отражения  $10\bar{1} KBrO_3$  принимали равным  $20^\circ 12'$ . Данную область дифрактограммы воспроизводили три — пять раз и результат усредняли. Величина погрешности не превышала  $2-3'$ , что соответствует  $\pm 3-5$  мол. % альбитовой составляющей. Результаты измерений приведены в табл. 3 и на рис. 2.

Присутствие альбитовой фазы в микропертитах устанавливалось при просмотре шлифов под микроскопом и подтверждалось появлением на дифрактограммах самостоятельного отражения  $20\bar{1}$  альбитовой фазы.

Сопоставление данных рентгенографического и оптического изучения показывает, что в породах массива Илимаусак присутствуют два типа щелочных полевых шпатов: микропертиты с содержанием альбитовой фазы от 35 до 79 мол. % и гомогенные калишпаты, в которых альбитовая фаза практически отсутствует. Микропертиты макроскопически серые или белые, непрозрачные, замутненные большим количеством обособлений альбитовой фазы. Под микроскопом в разрезе, перпендикулярном  $[100]$ , обнаруживается четкое полосчатое строение микропертитов, обусловленное закономерным расположением параллельно  $(010)$  крупных полисинтетически сдвойникованных по альбитовому закону обособлений альбитовой фазы в калишпате (рис. 3). Калиевая фаза также сдвойникована в виде тонких полос, ориентированных параллельно обособлениям альбита. Наиболее высокое содержание альбитового компонента установлено в полевых шпатах пуласкитов и меланократовых науйитов.

Гомогенные калишпаты прозрачные или полупрозрачные. Пертитовый альбит в них отсутствует или наблюдается только в краевых частях зерен. Калиевая фаза всегда сдвойникована в виде прямоугольных блоков с неправильными границами, столь крупных, что в каждой системе двойников можно измерить кристаллооптическую ориентировку под названием «шахматная». Нередко возникают еще более крупные двойниковые индивиды, а в ряде случаев все зерно калишпата сложено практически только двумя индивидами, имитирующими альбитовые двойники роста (рис. 5, 6).

Как микропертиты, так и гомогенные калишпаты из всех типов пород массива характеризуются большими углами оптических осей, колеблющимися в узких пределах (от  $76$  до  $83,5^\circ$ ); это свидетельствует о высокой степени Si—Al-упорядоченности в каркасе их решетки. Полевые шпаты обоих типов характеризуются максимальной величиной рентгеновской триклинности ( $0,93-1,00$ ). Оптическая триклинность также достигает максимальной величины, а для ряда образцов превышает максимальное значение триклинности по данным А. С. Марфунина (1962); измеренные углы  $Ng : (010)$  варьируют от  $13$  до  $22,5^\circ$ , а углы погасания на  $(001)$  — от  $7$  до  $21,5^\circ$ . Калиевая фаза во всех исследованных образцах является стерильной в отношении примеси натриевого компонента, поэтому весь натрий, определяемый в химических анализах, должен быть отнесен за счет присутствующего в переменных количествах пертитового альбита. Таким образом, во всех рассмотренных породах массива Илимаусак распространены один и тот же структурно-оптический тип калишпата —

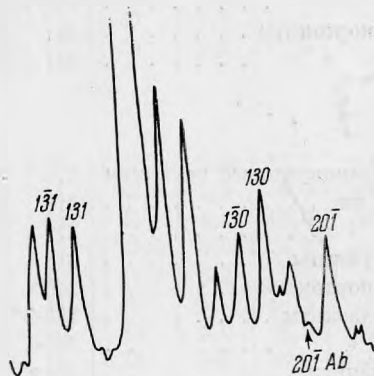


Рис. 2. Типичный вид дифрактограмм щелочных полевых шпатов из пегматитов массива Илимаусак. Проиндексированы отражения, используемые для рентгенографического анализа



Ориентировка оптической индикатрисы в щелочных

Комплекс пород	№ обр.	2V	⊥ (010)					⊥ (001)				
			Np	Nm	Ng	A	B	Np	Nm	Ng	A	B
Полевой шпат												
Меланократовые науяйиты	376-1	82	75,5	78	19	36	65	83	15	76	86	76
То же . . . . .	376-1	83	74	82	17	34	65	82	13	80	89	77
» » . . . . .	376-2	83	83	78	14,5	43	57	83	15	76	86	76
Науяйиты . . . . .	315-2	80	73	82	18,5	33,5	68	82	13,5	79,5	89	77
» . . . . .	315-2	82,5	71,5	82,5	20	31	67,5	85,5	11	80,5	87	80
» . . . . .	315-2	83	69	83	22,5	28	70	86	11	80	86	80
Какортокиты . . . . .	341	79	76	80	17	38	65	83	14	78	88	77
» . . . . .	341	82	75	81	17,5	34,5	65	83	13	79	87	78

Полевой шпат

Меланократовые науяйиты	376	79,5	72	82	19	33	69	83	13,5	79	88	77,5
То же . . . . .	313	82	72	81,5	20	32	67,5	85	12,5	79	86	79
» » . . . . .	377	83	74	80	19	33,5	65	83,5	14	78	86	76,5
Науяйиты . . . . .	313 *	76,5	75	82	17	37	67	84	12	80	88	79
Какортокиты . . . . .	346 *	76,5	77	82	15	39,5	65,5	82,5	12,5	80,5	90	78
Пуласкиты . . . . .	335-2*	79	80	82	13	40,5	61	84	11	81	88	79,5
» . . . . .	335-1	83,5	71	80	22	31	68	82	16	77	87	75
Фойяиты . . . . .	304 *	83,5	71	83	20,5	30,5	68	83	13	79,5	89	77,5
» . . . . .	304 *	83,5	70	81	22	30	68	84	13	79	87	78

Примечание. \* Звездочкой выделены микропергиты.

максимальный микроклин со специфическим «шахматным» типом двойникования в гомогенных образованиях или с полосчатыми, веретенообразными, вытянутыми по (010) двойниками в перлитах. Полученные константы хорошо согласуются с данными Бёггильда (Böggild, 1953) и Соренсена (Sörensen, 1962).

Определенный интерес представляет генетическая интерпретация полученных данных.

Обращает на себя внимание то, что как микропертиты, так и гомогенные калишпаты встречаются в одном и том же типе пород (например, в

Таблица 3

Рентгеновская триклинность ( $\Delta_p$ ) и содержание натриевого компонента в виде твердого раствора в калишпатовой фазе по рентгенографическим данным в щелочных полевых шпатах массива Илимаусак

Комплекс пород	№ обр.	$2\theta_{131-131}$	$\Delta_p$	$2\theta_{201}$	NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , мол. %
Полевой шпат из пегматита					
в меланократовых науяйитах . . . . .	376	45,5'	0,99	20°56'	0,0
то же . . . . .	313	45,0	0,98	20 55	0,0
в науяйитах . . . . .	377	46,0	1,00	20 57	0,0
в пуласкитах . . . . .	335	43,0	0,93	20 57	0,0
в фойяитах . . . . .	304	45,0	0,98	20 56	0,0

Таблица 2

## полевых шпатах массива Илимаусак, Гренландия

Np		Nm		Ng		A		B		Углы погасания		
+λ	+φ	-λ	-φ	+λ	-φ	-λ	+φ	+λ	-φ	на (010)	на (001)	⊥ [100]

## из пород

7,0	15	80	12	46	71	6	54	15	25	4,5	14,5	16
8,5	16	80	8	36	73	1	56	14	25	6,5	15,0	16
7,0	7	82	12	65	75,5	5	47	16	33	5,5	7,0	14
8,5	16,5	81,5	7,5	34	71,5	0,5	56,5	13,5	22	6,5	17,0	14
5,0	18,5	82,5	7,5	28	70	6	59	10,5	22,5	2,0	18,0	13
4,5	21	83	7	25	67,5	6	62	10	20	2,0	21,5	14
7,0	14	80	10	45	73	2	52	14	25	6,0	13,0	16
7,0	15	81	9	36	72,5	3,5	55,5	13	25	5,0	15,0	14

## из пегматитов

7,5	17,5	80	8	32	71	2	57	13	21	5,5	17,5	14
5,5	18	82	8,5	33	70	6	58	11,5	22,5	2,7	18,0	14
6,5	16	81	10	40	71	6,5	56,5	14	25	4,0	16,0	16
6,0	15	82	8	35	73	2	53	12	22,5	5,0	15,0	13
7,5	13	81	8	37	75	0	50,5	13	24,5	6,5	13,0	13
6,0	10	83	8	45	77	2	49,5	11,5	29	5,0	10,5	10
8,0	19	78	10	40	68	6	59	16	22	5,0	18,5	19
7,5	18,5	80	7	30	69,5	2	59,5	13	22	5,5	19,0	15
6,5	19,5	81	9	31	68	6	60	13	22	3,5	19,0	16

пудаскитах, в которых установлены даже антипертиты с наиболее высоким содержанием альбитовой составляющей), т. е. между типом пород и K/Na-соотношением в полевых шпатах нет строгой корреляции. И тот и другой тип микроклинов встречается как в пегматитах, так и во вмещающих их породах, но полевой шпат пегматитов чаще оказывается микроклин-пертитом (см. табл. 2). Наконец, пертитовый альбит неравномерно распределен в зернах полевого шпата и концентрируется обычно в периферических их частях. Последнее обстоятельство подчеркивалось также Фергюсоном (Ferguson, 1964). Обычно подобные соотношения интерпретируются как замещение калишпата альбитом (пертиты замещения). Однако их можно объяснить и как результат выноса пертитового альбита из блок-кристалла в процессе собирательной перекристаллизации продуктов распада полевошпатового твердого раствора. Мы полагаем, что при мощном автотематическом изменении нефелиновых сиенитов в конечную стадию их формирования под воздействием растворов высокой щелочности (свидетельство чему — широкое развитие в этих породах содалита и цеолитов, которые, кстати, замещают полевые шпаты) подобный процесс мог иметь место. По-видимому, конечным результатом этого процесса и явилось преобразование микропертитов в гомогенные калишпаты.

Специфической чертой полевых шпатов массива Илимаусак является наличие «шахматного» типа двойникования. Развитие максимальных микроклинов с «шахматным» типом двойникования (вместо обычного для микроклинов «решетчатого» типа) — характерная особенность многих агапитовых нефелиновых сиенитов. Кроме массива Илимаусак (Ussing, 1894; Bøggild, 1953; Sørensen, 1962, Ferguson, 1964) они описаны из Лангезундфюрда в Норвегии (Brøgger, 1890), из Ловозерского (Власов и др.,



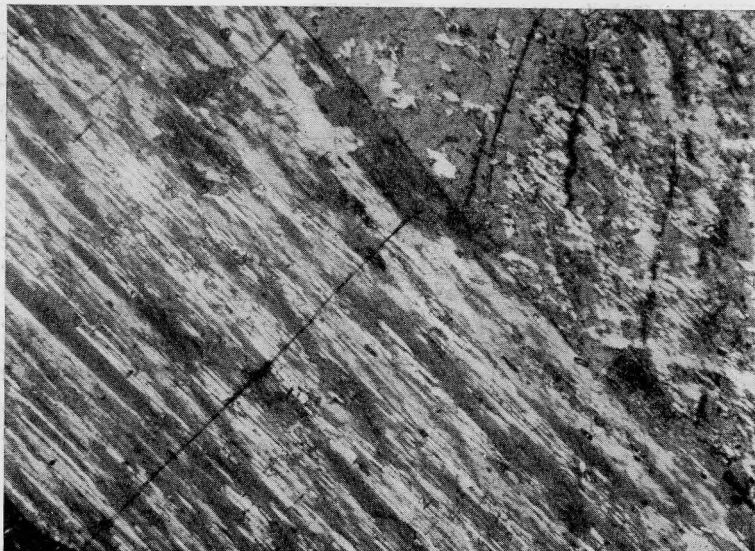


Рис. 3. Микроклин-микрпертит из пегматита в науянитах. Обр. 377, увел. 46, николи  $\perp$ . Зерно в нижнем левом углу ориентировано  $\perp$  [100]. Трещины спайности по (001). Видны полисинтетически сдвойникованные пертиты, вытянутые перпендикулярно трещинам спайности (белое с тонкими черными полосами), и вытянутые в том же направлении двойники в калиевой фазе (черное и светло-серое)

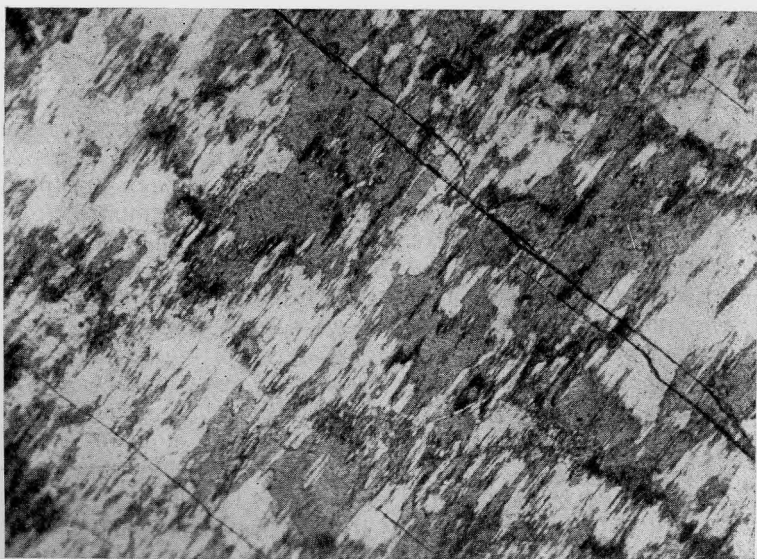


Рис. 4. «Шахматный» тип двойникования в гомогенных калишпатах из пегматита в меланократовых науянитах. Обр. 376, увел. 30, николи  $\perp$ . Разрез  $\perp$  [100]

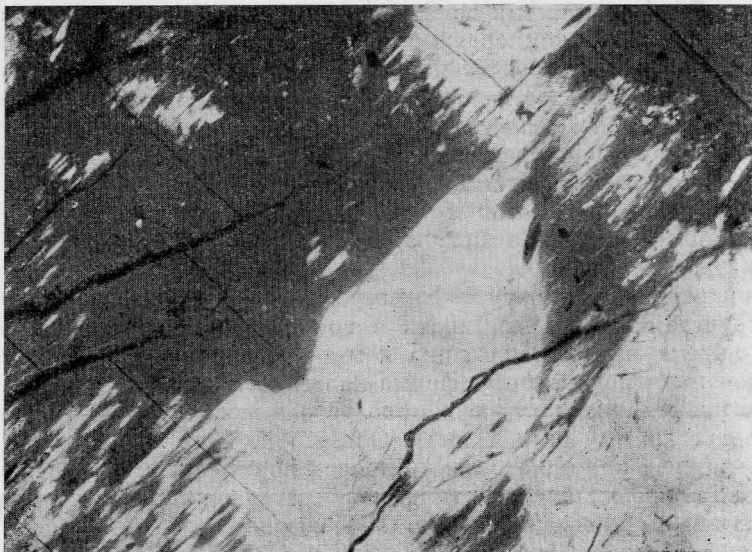


Рис. 5. «Шахматный» тип двойникования в гомогенных калишпатах из пегматита в науянитах. Участки с наиболее крупными двойниковыми индивидами. Обр. 315-2, увел. 30, николи +. Разрез  $\perp [100]$



Рис. 6. «Шахматный» тип двойникования в гомогенных калишпатах из пегматита в меланократовых науянитах. Участки с двойниковыми индивидами, имитирующими альбитовые двойники роста. Обр. 376-2, увел. 46, николи +. Разрез  $\perp [100]$



1959) и из Хибинского (Воробьева, 1937) массивов на Кольском полуострове и других аналогичных образований. Барт (Barth, 1959), рассматривая подобный микроклин из Стоа, приходит к выводу об образовании его при такой низкой температуре (ниже  $300^{\circ}$ ), когда калишпат должен кристаллизоваться непосредственно в триклинной форме. Согласно Соренсену (Sørensen, 1962), распространившему вывод Барта (Barth, 1959) на микроклины массива Илимаусак, кристаллизация их имела место при низкой температуре непосредственно в форме максимального микроклина, что находится в соответствии с петрологической эволюцией пород массива, богатых щелочами и летучими компонентами, температура кристаллизации которых в силу этого должна быть значительно пониженной.

Однако низкая температура формирования пород еще не свидетельствует о кристаллизации калишпата в триклинной форме. Известно, что полевые шпаты имеют тенденцию к метастабильной кристаллизации и неупорядоченная моноклиновая форма калишпата (санидин) может возникнуть при низкой температуре в поле устойчивости упорядоченного триклинного калишпата (микроклина) (Goldsmith, 1953). Наблюдения над кристаллизацией калишпатов в природе показывают, что даже среди аутигенных полевых шпатов санидин является не менее (если не более) обычным, чем микроклин (Baskin, 1956).

Согласно Лавесу (Laves, 1950), типичное решетчатое двойникование (полисинтетическое) по альбит-периклиновому закону ( $\perp$  (010) альбитовых двойников = [010] периклиновых) возникает из моноклинного состояния и наблюдается не в процессе роста, а в результате превращений в твердом состоянии. Для аутигенных максимальных микроклинов, которые кристаллизовались непосредственно в триклинной форме, характерно альбит-периклиновое двойникование другого типа. Для них описаны «четверники», связанные альбит-периклиновым двойникованием, с отчетливо триклинной морфологией и необычным соотношением рефлексов от альбитовых и периклиновых положений на рентгенограммах (Baskin, 1956). Аналогичные альбит-периклиновые четверники установлены И. Т. Бакуменко и Ю. А. Долговым (1966) для микроклина, нарастающего на кристаллах низкотемпературного кварца. Температура его кристаллизации  $140-175^{\circ}$  (по гомогенизации включений в кварце). Отмечается, что двойниковые оси  $\perp$  (010) и [010] для альбитовых и периклиновых двойников практически совпадают, но, к сожалению, эти четверники не изучены рентгенографически. «Шахматный» тип двойникования интерпретируется изучавшими его исследователями (Ussing, 1894; Bøggild, 1953, и др.) как эффект прорастания двойников по альбитовому закону. Рентгенографически он также не изучен. Соренсен (Sørensen, 1962) проводит аналогию между «шахматным» типом двойникования и четверниками по альбитовому и периклиновому закону, наблюдавшимися для аутигенных полевых шпатов. Однако, по нашему мнению, для отождествления этих типов двойников нет достаточных оснований.

Согласно Гольдсмит и Лавесу (Goldsmith, Laves, 1954<sub>2</sub>) наличие альбитового полисинтетического двойникования не является доказательством кристаллизации калишпата в триклинной форме, так как он может возникнуть и из первоначально моноклинного состояния. Таким образом, вопрос о форме кристаллизации калишпатов в породах массива Илимаусак и аналогичных образований из других агпайтовых нефелиновых сиенитов, которые в настоящее время представляют собой максимальные микроклины со специфическим «шахматным» типом двойникования, не может считаться решенным. Его можно было бы решить, уточнив морфологию кристаллов калишпата данного типа. Кристаллизация непосредственно в триклинной форме была бы доказана, если было бы найдено соответствующее отклонение углов  $\alpha^* = (010) : (001)$  и  $\gamma^* = (010) : (100)$  от  $90^{\circ}$ , как это было показано Бёггильдом (Bøggild, 1953) для поздней генерации калишпа-

тов из месторождения Ивигтут, или были бы обнаружены альбитовые или периклиновые двойники роста.

Необходимо заметить, что альбитовые двойники для калишпатов из пород массива Илимаусак отмечались в литературе. Например, Фергусоном (Ferguson, 1964) альбитовые и манебахские двойники наблюдались в содалитовых фойяитах, какортokitах и луявритах. Однако детального описания, из которого следовало бы, что установлены действительно двойники роста, не приводится. В отношении наблюдавшихся нами альбитовых двойников, подобных тем, что изображены на рис. 6, нет уверенности, что это двойники роста, так как они связаны постепенными переходами с «шахматным» типом двойникования. Такие двойники могли возникнуть и в твердом состоянии при достаточно полной собирательной перекристаллизации мелких двойниковых индивидов «шахматного» типа.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Бакуменко И. Т., Долгов Ю. А. О низкотемпературном микроклине.— Сб. «Материалы по генетической и экспериментальной минералогии», т. 4. Изд-во СО АН СССР, 1966.
- Власов К. М., Кузьменко М. В., Еськова Е. М. Ловозерский щелочной массив. Изд-во АН СССР, 1959.
- Воробьева О. А. Микроклин.— Сб. «Минералы Хибинских и Ловозерских тундр». Изд-во АН СССР, 1937.
- Марфушин А. С. Полевые шпаты — фазовые взаимоотношения, оптические свойства, геологическое распределение. Изд-во АН СССР.— Труды ИГЕМ АН СССР, вып. 78. Изд-во АН СССР, 1962.
- Vaskin Y. A study of authigenic feldspars.— J. Geol., 1956, 64, N 2.
- Barth T. F. W. The interrelations of the structural variants of the potash feldspars.— Z. Krist., 1959, Bd 112.
- Böggild O. B. The mineralogy of Greenland.— Medd. om Grönland, 1953, Bd 149, N 3.
- Bowen N. L., Tuttle O. F. The system  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{H}_2\text{O}$ .— J. Geol., 1950, 58, N 5.
- Brögger W. C. Die Mineralien der Syenitpegmatitgänge der Süd-norwegischen Augit- und Nephelinsyenite.— Z. Krist., 1890, Bd. 16.
- Ferguson J. Geology of the Ilimaussaq alkaline intrusiv South Greenland.— Medd om Grönland, 1964. Bd 172, N 4.
- Goldsmith J. R. A. «simplicity principle» and its relation to «ease» of crystallization.— J. Geol., 1953, 61.
- Goldsmith J. R., Laves F. 1. The microcline — sanidine stability relations.— Geochim. et Cosmochim. Acta. 1954, 5.
- Goldsmith J. R., Laves F. 2. Potassium feldspars structurally intermediate between microcline and sanidine.— Geochim. et Cosmochim. Acta. 1954, 6.
- Kuellermer F. J. X-ray intensity measurements on perthitic materials. I. Theoretical considerations, 1959, 67, N 6.
- Laves F. The lattice and twinning of microcline and other potashfeldspars.— J. Geol., 1950, 58, N 5.
- Sørensen H. On the occurrence of steenstrupine in the Ilimaussaq massif Southwest Greenland.— Medd. om Grönland, 1962, Bd 167, N 1.
- Ussing N. V. Mineralogisk-petrografiske Undersøgelser af Grönlandske Nefelinsyeniter. Første Del: Alkalifeldspaterne.— Medd. om Grönland., 1894, Hf. 14.

К. С. ЕРШОВА, М. Ф. КАШИРЦЕВА, Г. А. СИДОРЕНКО, Л. С. СОЛНЦЕВА

НОВЫЕ ДАННЫЕ О НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВАХ  
НАТРООТЕНИТОВ

Впервые Na-отенит был описан А. А. Черниковым и другими в 1957 г. Нам также представилась возможность изучить некоторые свойства этого минерала, связанного с инфильтрационными месторождениями (Каширцева, 1964). В частности, мы поставили себе задачу изучить изменение натроотенитов в процессе нагревания по инфракрасным спектрам поглощения (ИКС), диэлектрической проницаемости (д. п.) и рентгенограммам. Для этой цели был отобран натроотенит из двух разновозрастных и разных по составу и проницаемости толщ: водоупорных глин и нижележащих водопроницаемых рудоносных песков (рис. 1), в которых располагаются также и черниевые рудные залежи. В дальнейшем будем называть описываемые минералы Na-отенит I (из глин) и Na-отенит II (из песков).

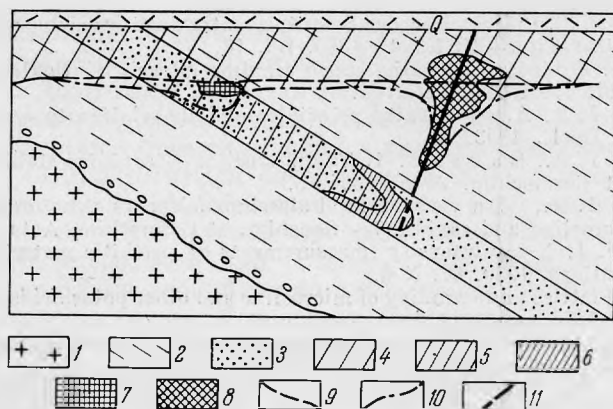


Рис. 1. Распределение урановой минерализации

1 — граниты; 2 — глины; 3 — пески и песчаники; 4 — зона поверхностного окисления; 5 — зона пластового окисления; 6 — зона накопления окислов урана; 7 — скопление Na-отенита II; 8 — скопление Na-отенита I; 9 — уровень грунтовых вод; 10 — граница распространения зоны поверхностного окисления; 11 — разлом

Na-отенит I распространен по трещинам, полостям в глине, иногда выполненным кварц-карбонатными жилькообразными телами. Он встречается в виде отдельных прекрасно образованных кристаллов таблитчато-пластинчатой формы часто восьмиугольного габитуса розетчатых или сноповидных скоплений (рис. 2, а, б) размером до 0,5—0,7 см и тонких корочек. Окраска кристаллов — от бледно-желтой до травяно-зеле-





Рис. 2, а, б. Розетчатые агрегаты Na-отенита. Увел. 10

ной, причем наблюдается следующая закономерность: кристаллы, располагающиеся на поверхности обнажения или в трещинах недалеко от поверхности, слабее окрашены, чем кристаллы, расположенные глубже от поверхности. Минерал обладает совершенной спайностью по (001) и менее совершенной по (100).

Химический состав минерала (табл. 1) в целом аналогичен составу, установленному А. А. Черниковым (1957), А. А. Черниковым и др. (1957), М. А. Алексеевой и др. (1958).

Кристаллохимическая формула изучаемого Na-отенита:  $\text{Na}_{1,72} \text{K}_{0,24} \text{Ca}_{0,04} (\text{UO}_2)_{2,04} (\text{PO}_4)_2 \cdot 6,5 \text{H}_2\text{O}$ ; по А. А. Черникову:  $\text{Na}_2(\text{UO}_2)_2 (\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ; по М. А. Алексеевой и др.:  $\text{Na}_2(\text{UO}_2)_2 (\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Таблица 1

Химический состав Na-отенитов, %, вес.

Компоненты	Na-отенит *		По данным	
	I	II	А. А. Черникова (1957)	М. А. Алексеевой и др. (1958)
UO <sub>3</sub>	63,6	64,1	61,9—62,63	59,46
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	15,5	15,6	14,69—15,56	15,90
Na <sub>2</sub> O	6,6	5,9	5,62—8,88	7,34
K <sub>2</sub> O	—	1,2	—	—
CaO	—	0,2	0,14—1,2	—
± H <sub>2</sub> O	14,4	12,9	13,07—14,84	13,64
Сумма	100,1	99,9	—	—

\* Анализ выполнен Е. Е. Левиной.

Наблюдается частая ассоциация Na-отенитов с гипсом, гидроокислами железа и марганца. Последовательность образования минералов не всегда удается выяснить. Однако отмечается, что в ассоциации Na-отенит — гипс — окислы марганца вначале образовались натроотенит и окислы марганца, затем вокруг них образовались каемки гипса I (шестоватого, тонковолокнистого), и после этого начал выделяться в цементе гипс II. В ассоциации Na-отенит — аутигенный кварц — окислы марганца Na-отенит выделился последним. Гидроокислы железа то предшествуют Na-отениту (налеты, «присыпки»), то образуют взаимные прорастания. По-видимому, образование гидроокислов железа происходило в широком интервале времени, возможно, они начали образовываться совместно или даже раньше окислов марганца и натроотенита и продолжают формироваться до настоящего времени.

Na-отенит II, встреченный в нижележащих окисленных песках, по своим свойствам в целом почти аналогичен свойствам Na-отенита I, в частности по элементам-примесям (табл. 2), оптическим свойствам (табл. 3) и т. д. Отличают его наряду с меньшими размерами кристаллов более низкое двупреломление, показатели преломления, несколько больший удельный вес и, как мы увидим ниже, значительно более низкое содержание воды и величина диэлектрической проницаемости.

Таблица 2

Данные спектрального анализа Na-отенитов

Na-отениты	Очень много (целые %)	Есть (около 0,1%)	Мало (около 0,01%)	Следы (около 0,001%)
I	P, U, Na	Si, Al, Ca	Mg (?)	Fe (?), Cu (?)
II	U (n.10); P (10); Na (3—5)	Ca (0,1)	Fe, Mn (0,01)	Ca (0,001); Mg (0,005)
По А. А. Черникову (1957)	U, P, Na	Fe	Ca, Al, Si	—
По М. А. Алексеевой и др. (1958)	U, Na, P	Si, Li (?)	Al, Mg, Mn	Fe, Yb

Удельный вес Na-отенита I равен 3,6; определен с помощью микроплавка по методу О. В. Щербака и В. Н. Карюкиной (1963). Удельный вес Na-отенита II несколько больше; это объясняется тем, что определение выполнено недостаточно точно, так как было мало материала. При длительном замере цвет минерала изменяется до оранжево-желтого, а удельный вес значительно увеличивается (до 3,95), вероятно, за счет «набирания» минералом таллия из жидкости.

Таблица 3

Свойства Na-отенита

Свойство	I	II	по А. А. Черникову (1957)	по М. А. Алексеевой и др. (1958)
Сингония	Тетрагональная		—	—
Облик кристаллов	Таблитчато-пластинчатый		—	—
Агрегаты	Сноповидные, таблитчатые, розетчатые		Чешуе- и веерообразные	—
Размер агрегатов, см	До 0,5—0,7	До 0,1	0,3—0,5	0,5—0,3
Цвет	Желтовато-зеленый, травяно-зеленый	Желтовато-зеленый	Лимонно-желтый, салатно-желтый	Желтый до слабо зеленовато-желтого
Блеск	Перламутровый по плоскости спайности (001), в другом направлении стеклянный			
Твердость	—	2	2—2,5	2—2,5
Удельный вес	3,6—3,65	3,95 (?)	3,584	—
Цвет люминесценции	Яркий зеленовато-голубовато-желтый		Зеленовато-желтый	
Оптический характер	Оптически одноосные, отрицательные		—	—
Nq	1,590	1,573	1,578—1,585	—
Np	1,558	1,558	1,559—1,564	Nm — 1,582
Nq — Np	0,032	0,015	—	—
Плеохроизм	От бесцветного (Np) до желтого (Nq и Nm)			
Д. п.	24,41	10,04	—	—

Ниже приведены результаты изучения Na-отенитов при нагревании и сравнения их с Ca-отенитами<sup>1</sup>.

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ

ИКС Na-отенита I и Ca-отенитов были получены на инфракрасном спектрофотометре UR = 10. Препараты готовили осаждением слоя сухого порошка исследуемого минерала из взвеси в CCl<sub>4</sub> на подложку KBr. Были получены ИК-спектры поглощения исходных образцов и нагретых до 400° (через каждые 30—50°). Исследования проводили при повышенных температурах. Для этого препарат помещали в специальную нагревательную кювету. Температуру измеряли платино-платинородиевой термопарой, помещенной непосредственно у слоя исследуемого образца. Нагревание для определения потери веса образца в нагревательной кювете при каждой температуре проводили в аналогичной термопечи на таком же препарате. Образец взвешивали как непосредственно при повышенных температурах, так и после охлаждения предварительно нагретого образца.

Метод исследования ИКС при повышенных температурах выбран в связи с тем, что минерал способен быстро поглощать воду в процессе

<sup>1</sup> Образцы Ca-отенита нам любезно предоставила Е. В. Копченова, за что авторы выражают ей глубокую благодарность.

охлаждения. Помещение нагретого образца в масло или парафинирование не предохраняет его от поглощения влаги воздуха.

Обнаружено, что ИКС Na-отенита тождествен (в пределах ошибки опыта) ИКС Са-отенита; оба они характеризуются следующими полосами поглощения (в  $\text{см}^{-1}$ ) (рис. 3, а, б.): 400, 470, 545, 600, 825, 925, 1020, 1120, 1660 и 3300. Полоса 925  $\text{см}^{-1}$  относится к асимметричному валентному колебанию катиона  $\text{UO}_2$ ; полосы 1660  $\text{см}^{-1}$  и широкая 3300  $\text{см}^{-1}$  — к деформационному и валентному колебаниям воды в форме  $\text{H}_2\text{O}$ , остальные — к колебаниям комплексного аниона  $\text{PO}_4$  или  $\text{P}_2\text{O}_7$ .

При нагревании до 150° через каждые 50° ИКС Na-отенита изменяется: появляется и непрерывно увеличивается по интенсивности полоса поглощения 650  $\text{см}^{-1}$ , интенсивность полосы 810  $\text{см}^{-1}$  постепенно уменьшается; так же постепенно уменьшается интенсивность полос 1615  $\text{см}^{-1}$  (деформационные колебания  $\text{H}_2\text{O}$ ) и широкой 3000—3600  $\text{см}^{-1}$  (валентные колебания  $\text{H}_2\text{O}$ ), причем максимум последней непрерывно смещается в сторону больших частот (в исходном образце 3450  $\text{см}^{-1}$ , а при 100°—3500  $\text{см}^{-1}$ ).

При температуре 150° полосы поглощения воды в ИКС вещества отсутствуют. Нагревание от 150 до 400° не изменяет ИКС вещества. ИКС охлажденного минерала (с последующим его выдерживанием на воздухе в течение суток) становится аналогичным ИКС исходного образца.

ИКС образца Са-отенита при нагревании до 400° через каждые 50° (см. рис. 3) показывает, что: 1) полосы воды удаляются полностью при 200°; 2) после 200° заметно расширяются полосы поглощения аниона, их структура расщепления размывается; по-видимому, это соответствует переходу вещества в аморфное состояние.

Охлажденный и оставленный на воздухе в течение суток образец полностью обратно воду не поглощает, а его ИКС соответствует ИКС нагретого до 400° образца.

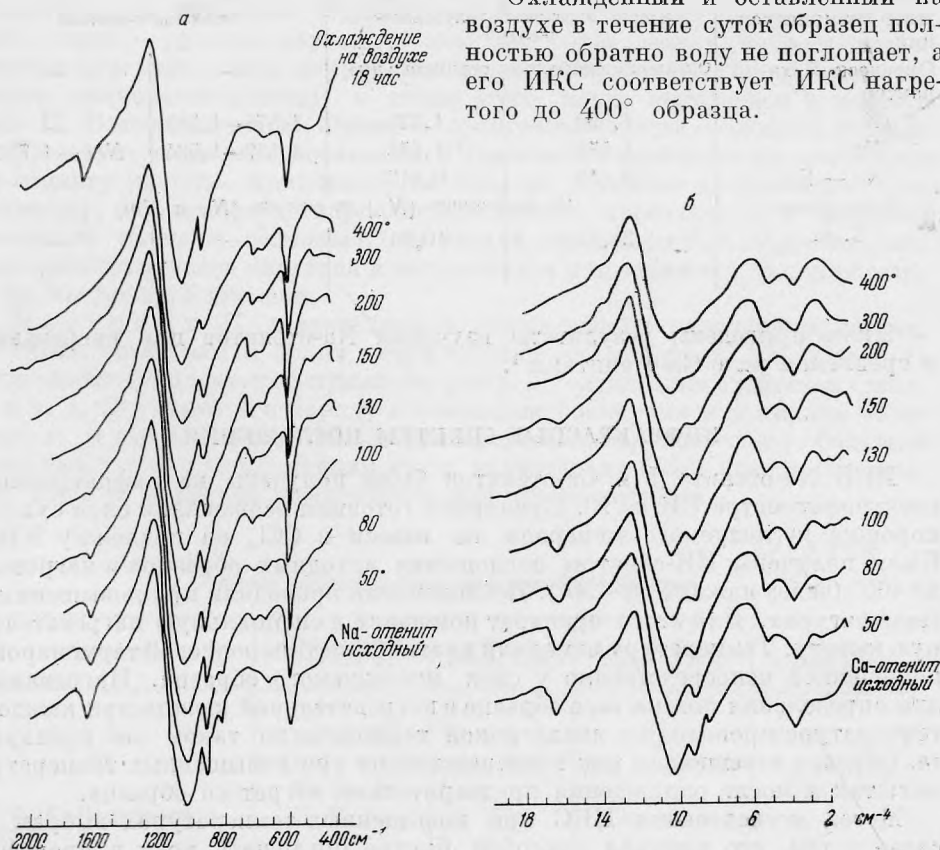


Рис. 3. Инфракрасные спектры поглощения Na-отенита (а) и Са-отенита (б) при нагревании образцов до 400° через каждые 50°



## ОБЕЗВОЖИВАНИЕ

Дифференциальные кривые нагревания<sup>1</sup> Na-отенита I и Ca-отенита в основном тождественны: два четко выраженных эндотермических эффекта отмечаются при 100—200 и 200—300° с максимумом при 160 и 200° (рис. 4), что характерно для метаформ отенита (Амбарцумян и др., 1961). В табл. 4 приведены результаты обезвоживания отенитов, а также изменение значений д. п.

Обезвоживание и определение диэлектрической проницаемости минералов в процессе их дегидратации проводились по методике Е. В. Рожковой и др. (1961).

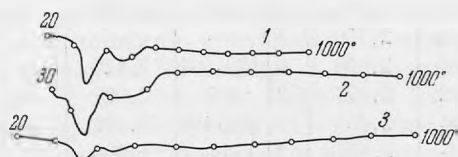
Таблица 4

Данные о потерях веса и изменении д. п. отенитов при различных температурах

Температура, °С	Na-отенит I (14% H <sub>2</sub> O)		Ca-отенит		Температура, °С	Na-отенит I (14% H <sub>2</sub> O)		Ca-отенит	
	потеря H <sub>2</sub> O, %	д. п.	потеря H <sub>2</sub> O, %	д. п.		потеря H <sub>2</sub> O, %	д. п.	потеря H <sub>2</sub> O, %	д. п.
20	—	21,4	—	8,32	200	3,0	21,4	1,0	8,92
60	8,0	21,4	1,0	8,63	300	—	21,4	1,0	8,90
100	2,0	21,4	7,0	8,92	400	—	—	0,5	—
140	1,0	21,4	2,0	9,50	450	—	—	0,5	—

Как следует из табл. 4, вся вода из Na-отенита I удаляется до 200°, причем более 70% — до 100°, д. п. Na-отенита не изменяется по мере его дегидратации, наблюдается лишь изменение цвета, который из желтовато-зеленого становится ярко-желтым уже при 220°. Интересно, что этот отенит, прокаленный до 1000° и оставленный на воздухе, через 36 час полностью восстанавливает потерянную воду и цвет.

Рис. 4. Кривые нагревания отенитов  
1 — Na-отенит с 14% H<sub>2</sub>O; 2 — Na-отенит с 7% H<sub>2</sub>O; 3 — Ca-отенит с 13% H<sub>2</sub>O



У Ca-отенита выделение воды затягивается до 450°. Д. п. в процессе обезвоживания изменяется несколько иначе, чем у Na-отенита. При нагревании от 20 до 140° д. п. возрастает, а после 200° ее значение начинает понижаться.

Поведение Ca-отенита после нагревания также существенно отличается от регидратации Na-отенита. Прогретый до 150° Ca-отенит выделенную воду полностью не восстанавливает, что, по-видимому, связано с начавшейся уже аморфизацией вещества.

### РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ

Рентгеновское изучение Na-отенита и (для сопоставления) Ca-отенита, проведенное методом Дебая, обнаруживает при несомненном кристаллохимическом родстве определенное структурное своеобразие Na-отенита, отражающееся в полном наборе значений межплоскостных расстояний (табл. 5). Однако все изучавшиеся образцы являются метаформами минерала в примерно одинаковой степени гидратации, ибо, судя по значению

<sup>1</sup> Термограммы получены в лаборатории Ф. В. Сыромятникова.

Значения межплоскостных расстояний отенитов  
(камера РКУ-114, FeK<sub>α, β</sub> 35 кэ, 10 ма)

Са-отенит			Na-отенит			Са-отенит			Na-отенит		
hkl	d/n	I	hkl	d/n	I	hkl	d/n	I	hkl	d/n	I
(001β)	(9, 100)	2	001	(9, 25)	3	—	1, 703	2	005	1, 703	1
001	8, 223	10	001	8, 48	10	005	1, 675	3	—	1, 657	1
—	7, 611	1	—	6, 905	1	224	1, 590	9	224	1, 618	4
—	7, 036	1	(101β)	(5, 859)	2	—	1, 569	1	—	1, 598	2
101β	(5, 828)	3	—	—	—	—	1, 557	1	304	1, 571	3
101	5, 306	9	101	5, 331	9	—	1, 533	1	205	1, 538	3
110	4, 914	3	—	4, 892	5	—	1, 517	6	—	1, 530	5
002	4, 632	2	002	4, 670	2	—	1, 478	1	—	1, 454	2
002	4, 203	8	002	4, 235	8	—	1, 448	2	—	—	—
(102β)	(3, 942)	3	102	3, 997	3	006	1, 425	1	006	1, 431	1
(200β)	(3, 823)	2	(200β)	(3, 786)	2	—	1, 387	1	—	1, 405	1
102	3, 595	10	102	3, 630	10	—	1, 372	5	—	1, 375	3
200	3, 466	6	200	3, 466	7	—	1, 351	1	—	1, 353	6
211	2, 911	6	121	2, 904	7	—	1, 336	5	—	1, 323	6
201	3, 216	9	112	3, 207	10	—	1, 333	3	—	1, 302	3
103β	(2, 862)	1	113β	(2, 698)	1	—	1, 294	3	—	1, 280	1
(103)	2, 592	8	103	2, 638	6	—	1, 279	4	—	1, 251	3
212	2, 501	3	122	2, 516	5	—	1, 250	4	—	1, 236	2
220	2, 460	1	113	2, 455	3	—	1, 245	2	—	1, 217	1
113	2, 435	1	(130β)	(2, 425)	1	—	1, 220	2	—	1, 205	1
221	2, 354	3	221	2, 2359	6	—	1, 201	1	—	1, 180	1
004	2, 310	1	004	2, 305	1	—	1, 183	5	—	1, 160	1
301	2, 234	4	104	2, 234	2	—	1, 175	2	—	1, 150	4
310	2, 202	4	130	2, 198	6	—	1, 164	3	—	1, 101	3ш
114	2, 130	3	—	—	—	—	1, 154	2	—	1, 0906	2
004	2, 098	6	123, 004	2, 126	6	—	1, 146	3	—	1, 071	1
302	2, 077	3	231	2, 067	2	—	1, 135	3	—	1, 055	1
104	2, 033	4	302, 104	2, 036	5	—	1, 125	5	—	1, 044	1
—	2, 007	3	114	1, 964	3	—	1, 106	3	—	1, 029	1
—	2, 005	1	(400β)	(1, 917)	1	—	1, 092	3	—	—	—
114	1, 928	7	231	1, 880	3	—	1, 078	3	—	—	—
—	1, 877	2	204	1, 830	1	—	1, 060	6	—	—	—
005	1, 851	1	303	1, 800	1	—	1, 032	—	—	—	—
204	1, 795	5	124	1, 759	4	—	1, 037	6ш	—	—	—
322	1, 754	5	138	1, 738	2	—	1, 021	—	—	—	—
400	1, 741	2	400	1, 716	—	—	1, 019	3ш	—	—	—

$d_{001}$ , содержание воды в них не достигает максимума, колеблясь для различных образцов Na-отенита в пределах  $8,48 \pm 0,04$  кХ, а для Са-аналога равняясь 8,22 кХ [для метаотенита, по литературным данным (Макаров и др., 1960),  $C = 8,40$  Å]. Размеры псевдоэлементарных ячеек Na- и Са-разновидностей соответственно равны:  $a - 6,91$ ,  $c - 8,54$  кХ;  $a - 6,93$ ,  $c - 8,39$  кХ, т. е. параметр  $a$ , отражающий строение двумерного пакета, в обоих случаях практически идентичен, что обусловлено прежде всего близостью ионных радиусов Na (0,97) и Са (0,99) при равном значении их в структуре минерала, а также характером распределения катиона в отените.

По данным Е. С. Макарова и др. (1960),  $4\text{Ca}$  распределен статистически по двукратной позиции 2 (с). Это открывает возможность для изоморфного замещения  $\text{Ca}$  на  $2\text{Na}$ , т. е. для осуществления изоморфизма с заполнением пространства без существенного изменения параметра пакета  $a$ . Различия в значениях параметра  $c$  определяются в структуре отенита в основном степенью гидратации минерала и значительно меньше у  $\text{Ca}$ -разновидности. Для вывода о причинах этого в данном случае необходимо обратиться к кристаллохимическим формулам минерала.

Что касается разновидностей  $\text{Na}$ -отенита I и II, то можно отметить незначительные отклонения обр. I по характеризующим его  $d/n$  от обр. II — отклонения, связанные не с содержанием межплоскостной воды, а с другими особенностями состава.

$\text{Na}$ -отенита II удалось выделить в чистом виде очень мало, поэтому авторы не смогли провести для него всех исследований, выполненных для отенита I. Отенит II был обезвожен на автоматическом приборе К. М. Феодотьева в температурном интервале от 20 до  $1100^\circ$ . Общее количество воды, которая удаляется довольно равными порциями от  $60$  до  $340^\circ$ , составляет 5,5%:

Температура, $^\circ\text{C}$ . . . . .	60—100	100—150	150—200	200—340
Потеря $\text{H}_2\text{O}$ , % . . . . .	1,05	1,7	1,17	1,58

Д. п. исходного образца 10,04 не изменила своего значения после удаления всей воды.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЗРАСТА

Для определения возраста образования минералов урана было проведено небольшое количество определений отношения содержаний  $\text{U}^{234}/\text{U}^{238}$ ,  $\text{I}_0/\text{U}$ ,  $\text{Ra}/\text{U}$ . С целью сравнения эти же определения получены для урановых черней из рудоносной песчаной толши (см. рис. 1).

Все исследуемые минералы характеризуются значительным недостатком  $\text{I}_0$  и  $\text{Ra}$  (табл. 6). Соотношение между изотопами урана смещено в сторону избытка  $\text{U}^{234}$ . Полученные соотношения указывают на молодой возраст исследуемых минералов. Так, возраст  $\text{Na}$ -отенита I определяется в 90—180 тыс. лет, а отенита II—4,5—22 тыс. лет, т. е. изученные  $\text{Na}$ -отениты не являются разновозрастными: возраст  $\text{Na}$ -отенита I примерно аналогичен возрасту урановых черней, концентрирующихся в нижележащей песчаной толще (см. рис. 1),  $\text{Na}$ -отенит II моложе. Возможно, с этим связано и некоторое различие в свойствах этих минералов, образование которых происходило, вероятно, также не в одинаковых условиях.

Таблица 6

Содержание радиоактивных элементов и отношения изотопов \*

Минерал	U, %	Ra, $e/g$	$\frac{\text{U}^{234}}{\text{U}^{238}}$	$\frac{\text{I}_0}{\text{U}}$	$\frac{\text{Ra}}{\text{U}}$	Возраст по $\frac{\text{I}_0}{\text{U}}$ (тыс. лет)
Na-отенит I	44,23	$2,10 \cdot 10^{-8}$	$1,06 \pm 0,025$	0,57	0,13	~90
	53,0	—	1,23	0,99	—	~180
Na-отенит II	57,09	$1,96 \cdot 10^{-9}$	$1,22 \pm 0,022$	0,044	0,044	~4,5
	48,0	—	1,3	0,21	—	22
Урановые черни	1,2	$1,85 \cdot 10^{-4}$	—	0,92	0,045	130

\* Определение элементов выполнено в лаборатории В. И. Малышева.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали следующее:

1. На-отенит является минералом изоструктурным с известным Са-метаотенитом, однако поведение На-отенита в процессе нагревания существенно отличается от поведения Са-отенита. Если в Са-отените с удалением воды наступает аморфизация, то для На-отенита полная дегидратация сопровождается лишь деформацией (сжатием) структуры, сближением слоев (пакетов). По-видимому, и характер воды в них различен.

В На-отените вода аналогична адсорбционной (межплоскостной); в Са-отените вода, вероятно, двух видов: одна — типа «кристаллизационной», выделение которой сопровождается переходом в другую кристаллическую структуру (метаотенит I и метаотенит II), и другая — условно названная нами «кристаллизационно-конституционной», удаление которой вызывает разрушение кристаллической структуры. Первая вода фиксируется повышением д. п. вещества и изменением ИКС; для второй типичны повышение д. п. и соответствующее изменение ИКС, характеризующее переход в аморфное состояние.

2. Некоторое различие в свойствах На-отенитов, возможно, связано не с тем, что их образование было разорвано во времени, а с различными условиями образования. В процессе формирования инфильтрационных месторождений в приповерхностных условиях рудоносные растворы могли перемещаться в различных направлениях. Основная их часть (вниз по падению песчаного пласта), формируя основные рудные тела, представлена окислами урана (см. рис. 1). В пределах участков, в которых зона поверхностного окисления накладывалась на зону пластового окисления, сформированную гидрокарбонатно-натриевыми пластовыми водами, часть урана могла остаться на месте, образуя скопления фосфатных руд (На-отенит II). На-отенит I образовался в пределах кварцевых жиллообразных тел и трещин, по которым рудоносные растворы могли подниматься из нижележащего рудовмещающего песчаного горизонта в перекрывающие их глины; здесь растворенный уран осаждался также в виде фосфатов (На-отенит I). т. е. скопления На-отенита II являются следом расположения бывлой черниевой залежи, которая в процессе движения зоны окисления частично продвинулась вниз по пласту, частично же уран был зафиксирован в виде На-отенита. Формирование На-отенита I происходило параллельно с формированием чернивого оруденения и связано с подъемом ураноносных растворов по разрывным нарушениям (см. рис. 1) в водоупорные горизонты.

## ЛИТЕРАТУРА

- Алексеева М. А., Черников А. А., Крутецкая О. В., Конькова Е. А. Натроотенит. Новые данные о минералах урана СССР.— Сб. статей под ред. Ц. Л. Амбарцумян и В. А. Поликарповой. Изд-во АН СССР, 1958.
- Амбарцумян Ц. Л., Басалова Г. И. и др. Термические исследования урановых и урансодержащих минералов. Госатомиздат, 1961.
- Каширцева М. Ф. Минералого-геохимическая зональность инфильтрационных рудопроявлений урана.— Сов. геол., 1964, № 10.
- Макаров Е. С., Иванов В. И. Кристаллическая структура метаотенита.— Докл. АН СССР, 1960, 132, № 3.
- Рожкова Е. В., Ершова К. С., Андрусенко Н. И. О воде в цеолитах.— Сб. «Минеральное сырье», 1961, № 6.
- Черников А. А., Крутецкая О. В., Органова Н. И. Натроотенит.— Атомная энергия, 1957, № 8.
- Черников А. А. Об условиях образования натроотенита. Вопросы геологии урана. Приложение № 6 к журналу «Атомная энергия» за 1957 г.
- Щербак О. В., Карюкина В. Н. Поплавок для экспрессного определения удельных весов жидкостей и минералов.— Бюлл. научно-техн. инф., 1963, № 6 (50).



Б. Ф. ЗЛЕНКО, Н. А. КОНОВАЛОВ, Н. Г. СТРЕЛЬЦОВ,  
В. Н. АРХАНГЕЛЬСКАЯ

### ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ ПАЛЫГОРСКИТ ИЗ ЗОЛОТУШИНСКОГО КОЛЧЕДАННО-ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ И РАСЧЕТ ЕГО ФОРМУЛЫ (РУДНЫЙ АЛТАЙ)

Палыгорскит принято считать типичным гипергенным минералом, образующимся при выветривании богатых магнием пород. Однако в последнее время появились указания на находки палыгорскитов, образовавшихся из гидротермальных растворов (Stephen, 1954; Найденева, 1963; Мандалян и др., 1965).

Палыгорскит в колчеданно-полиметаллических рудах впервые в СССР найден на Золотушинском месторождении Алтая. Рудные тела этого месторождения, представленные вкрапленными и массивными галенит-сфалеритовыми и галенит-сфалерит-халькопирит-пиритовыми рудами, приурочены к толще алевролитов и липарито-дацитов. В результате гидротермального метаморфизма породы интенсивно изменены. При этом для алевролитов наиболее типичны интенсивная хлоритизация вплоть до образования хлоритолитов и окварцевание, а для липарито-дацитов — серицитизация и хлоритизация.

Формирование руд происходило в несколько стадий (Иванкин и др., 1961; Гармаш, Курбанова, 1963). Наиболее поздними, несомненно гидротермальными образованиями, являются кварц-карбонатные, карбонатные и реже карбонатно-баритовые прожилки, секущие все ассоциации рудных минералов и фиксирующие окончание гидротермального процесса. Чаще всего эти прожилки отмечаются в рудной зоне, но иногда они по трещинам выходят за пределы рудных тел и гидротермально-измененных пород. Перечисленные прожилки наблюдались на всех разведанных горизонтах до 900 м от дневной поверхности, но наибольшее количество их, как правило, приурочено к «шапкам» рудных тел.

Палыгорскит встречен именно в этих прожилках. Он представлен двумя разновидностями, которые различаются по ассоциациям, составу и некоторым физическим свойствам.

Палыгорскит I обнаружен в карбонатных прожилках, секущих хлоритизированные алевролиты в виде белоснежного пушка, располагающегося между отдельными хорошо ограненными кристалликами исландского шпата, или в виде спутанно-волокнистых пленок серого цвета с нежно-голубым оттенком, содержащих вкрапленность кристалликов исландского шпата. Изредка в этих прожилках наблюдаются мелкие кристаллики горного хрусталя. Палыгорскит I распределен в прожилках неравномерно, образуя обособления неправильной формы размером до 5—10 см. В этих выделениях палыгорскит обладает четко выраженным тонковолокнистым строением, образуя спутанно-волокнистые асбестовидные агрегаты (рис. 1, а). Признаков, указывающих на образование палыгорскита I из коллоидных растворов, не обнаружено.

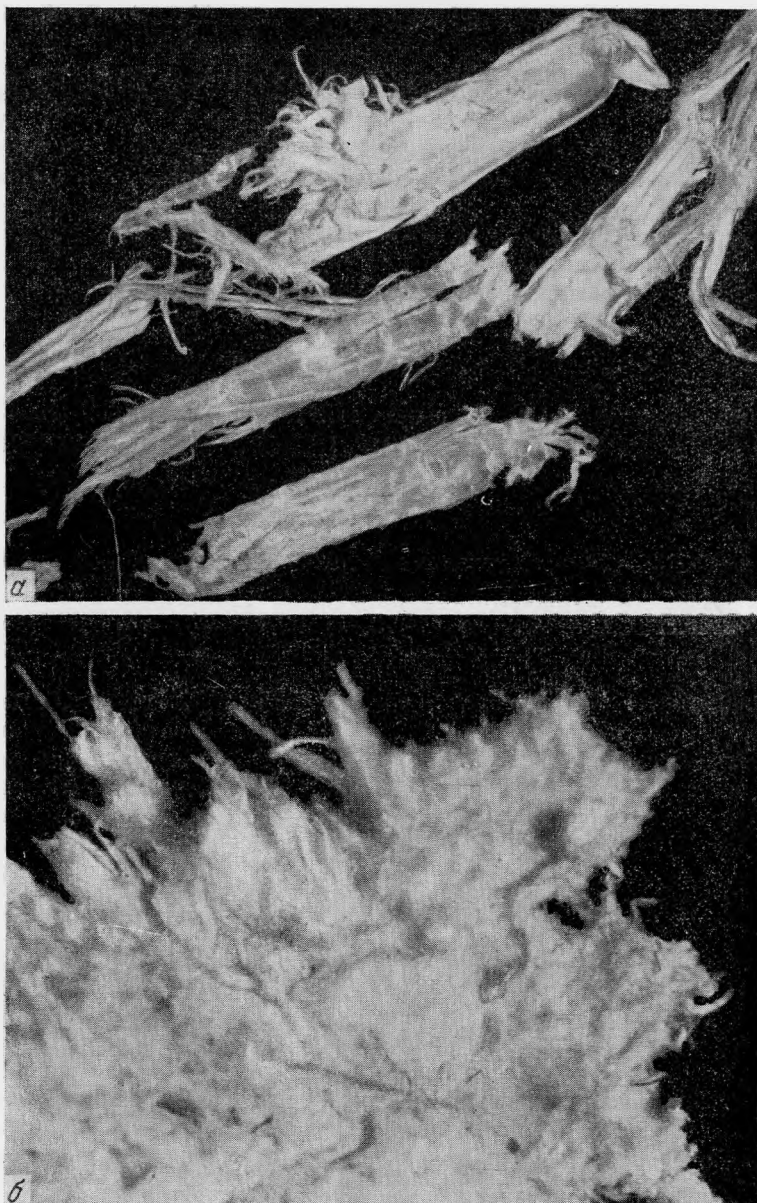


Рис. 1. Спутанно-волокнистые агрегаты палыгорскита I (а) и палыгорскита II (б). Увел. 20

Палыгорскит II встречается в полиметаллических рудах, где он в полостях трещин в виде плотного «картона» заполняет неправильные участки размером до  $5 \text{ см}^2$  с обильными мелкими кристаллами барита и редкими — исландского шпата. Под бинокулярным видно, что спутанно-волокнистые агрегаты палыгорскита II обволакивают водяно-прозрачные кристаллы барита и кальцита (исландского шпата), но срастаний с ним не имеют (рис. 1, б; см. рис. 2, б). Барит, слагающий до 25—30% площади шлифа, легко и свободно, как из ваты, выделяется из волокон палыгорскита. Размер призматических прекрасно ограниченных кристаллов барита от 1 до нескольких микрон. Каких-либо следов коррозии или замещения на границах не наблюдается. Для исландского шпата, кварца и барита, ассоции-

рующих с палыгорскитом, очень характерны идеальная прозрачность и отсутствие окраски. Гипергенная природа палыгорскита в этом случае исключается полностью, так как он найден в рудах на глубине более 250 м от дневной поверхности среди халькопирита, сфалерита и галенита, совершенно не затронутых вторичными изменениями, которые широко распространены в зоне окисления до 50—60 м от поверхности, где нет палыгорскита.

Белоснежные агрегаты палыгорскита I и II в зоне циркуляции грунтовых вод и в забоях впитывают в себя грунтовые или рудничные воды и приобретают бурый цвет за счет окрашивания гидроокислами железа. Для исследования материал был взят из забоев на глубине 280—300 м от дневной поверхности. При этом были выбраны образцы, в которых палыгорскит лишь слабо подкрашен по трещинкам гидроокислами железа.

Для точного определения физических свойств и химического состава агрегаты волокон палыгорскита по возможности очищались от примесей. Наиболее крупные зерна кальцита и барита удалялись встряхиванием волокнистых агрегатов иголкой над ситом под микроскопом МБС. Затем уже измельченный материал был разделен в тяжелых жидкостях и воде (из-за большого объемного веса палыгорскит тонет не сразу). Однако из-за тонковолокнистого строения агрегатов этими способами полностью удалить примесь кальцита и барита не удалось. Примесь кальцита была удалена прогреванием 5 г навески на водяной бане в 100 мл 5% раствора уксусной кислоты в течение 5 мин при температуре 80°.

Для удаления налета гидроокислов железа, сорбированных палыгорскитом из рудничной воды, была применена методика О. П. Мира и М. Л. Джексона по удалению окислов железа из глин и почв в минералогических целях. По этой методике, подтвержденной Р. С. Яшиной и И. И. Гинзбургом (1962), в 40 мл дистиллированной воды (из расчета на 1 г обрабатываемой навески) добавляли 0,3 г молярного раствора лимоннокислого натрия и 5 мл однонормального раствора бикарбоната натрия. Помещенную в этот раствор навеску на водяной бане нагревали до 80°. При этой температуре в раствор добавляли 1 г твердого гидросульфата натрия. Далее раствор с помешиванием доводили до кипения и несколько минут кипятили. Затем навеску промывали дистиллированной водой и высушивали под электролампой. Таким способом было обработано 2 г палыгорскита I и 5 г палыгорскита II. Эти навески были и расквартованы и использованы для всех видов анализа.

К сожалению, от барита в палыгорските II нам избавиться не удалось и его примесь, по данным химического анализа, составляет около 25%, но барий легко вычитается по результатам определения  $BaO$  и  $SO_3$ . Только для электронной микрофотографии, рентгенометрического анализа и определения удельного веса 0,2 г палыгорскита II было очищено от барита с помощью иглы под микроскопом. Как видно из электронномикроскопических фотографий (рис. 2, а, б), данных химических анализов (см. табл. 4) и рентгенограмм (см. табл. 3) палыгорскит I представлен одной фазой, а в палыгорските II отмечается примесь барита, которая легко учитывается по содержанию  $BaO$  и  $SO_3$ .

Сделать шлиф прожилка с палыгорскитом в породах или в руде не удалось, так как образцы всегда раскалываются по этим трещинкам и сам прожилок моментально выкрашивается. Для изучения оптических свойств кусочки палыгорскита I и II запрессовывали в бакелит, из которого затем готовили прозрачные шлифы. В шлифах пластинчатые выделения палыгорскита I воспринимаются как состоящие из нескольких сравнительно крупных, сильно вытянутых шестоватых кристаллов, а в палыгорските II даже при увеличении до 1800 в иммерсии отчетливые ограничения отдельных зерен отсутствуют, хотя видно, что это очень тонкозернистый агрегат, состоящий из сильно вытянутых шестоватых кристаллов.

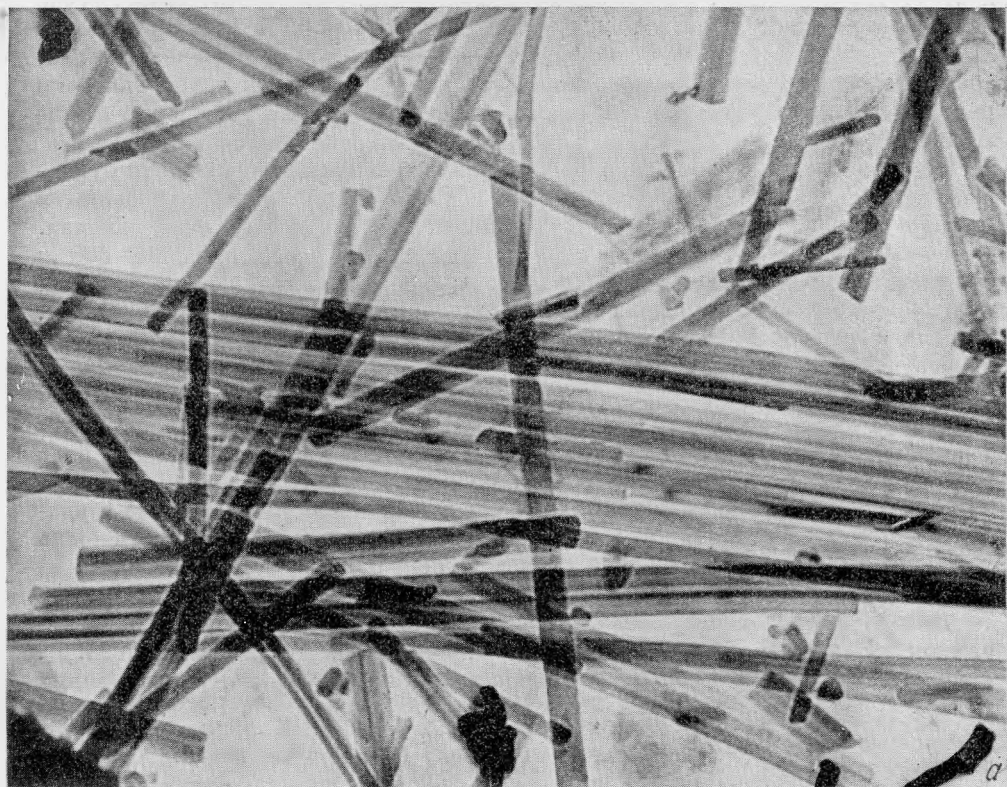


Рис. 2. Электронномикроскопический снимок палыгорскита I (а; увел. 28 000×) и палыгорскита II (б; увел. 7500 ×). Среди агрегата игольчатых кристаллов палыгорскита II видна примесь кристалликов барита



Значительно более четко кристаллическое строение палыгорскита I и II видно на электронномикроскопических снимках (см. рис. 2, а, б), сделанных методом суспензии И. Д. Беляевой (ИМГРЭ). Подобные кристаллические формы, по данным Стивена (Stephen, 1954), характерны для магнезиальных силикатов цепочечного строения, в частности для палыгорскита. Из-за столь тонкого кристаллического строения изучение оптических и физических свойств палыгорскитов сильно затруднено (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Оптические и физические свойства палыгорскитов

Показатель	Палыгорскит I	Палыгорскит II
Оптические *		
$Ng'$	1,532	1,521
$Np'$	1,516	1,514
$cNg$	Близкое к прямому	
Удлинение	+	+
Удельный вес **	$2,34 \pm 0,02$	$2,58 \pm 0,03$

\* Замеры сделаны в иммерсионных жидкостях для белого счета.

\*\* Удельный вес определен гидростатическим методом Г. Г. Прохоровой (ИМГРЭ). Повышенный удельный вес обусловлен незначительной примесью барита.

Удлинение волокон палыгорскита в обоих образцах всегда положительное,  $cNg$  часто отклоняется от прямого до  $4-5^\circ$ . Показатели преломления и величина  $Ng - Np$  колеблются в пределах, типичных для палыгорскитов (Грим, 1956; Гинзбург, 1951, и др.). При этом палыгорскит II характеризуется несколько меньшими значениями  $Ng$  и двупреломления, что, по-видимому, обусловлено их различиями в химическом составе.

Физические и рентгенометрические свойства палыгорскитов из Золотушинского месторождения (табл. 1, 2) полностью совпадают со свойствами палыгорскитов, описанными в справочниках по глинистым минералам (Грим, 1956; Гинзбург, 1951, и др.). Изученный палыгорскит имеет большой объемный вес и, как бумага или вата, сначала плавает в воде, но с течением времени набухает и погружается; так, истинный удельный вес его равен 2,34.

Соленая и серная кислоты независимо от концентрации не реагируют с минералом, а азотная кислота разлагает палыгорскит с сохранением кремниевого скелета. Особенно интенсивные изменения претерпевали образцы при термовесовом анализе<sup>1</sup>, где на кривой нагревания четко выделяются три эндотермических эффекта, разделенных плохо выраженными двумя экзотермическими максимумами; наибольший эндотермический эффект отмечается при  $120-140^\circ$ , несколько меньший — при  $235-255^\circ$  и слабый — при  $440-460^\circ$ , т. е. получаем картину, типичную для палыгорскитов. Одновременно при нагревании происходит потеря веса образца до 20% за счет выделения воды (см. табл. 2). Как установлено специальными исследованиями (Longchambon, 1936; Кульбицкий, 1962; Браун, 1965, и др.), при температурах до  $250^\circ$  происходит удаление горной влажности (цеолитной воды, по Брауну); затем в интервале  $250-400^\circ$  имеет место удаление связанной воды ( $\text{OH}_2$ ), входящей в формулу минерала, и при температуре более  $400^\circ$  — удаление групп (ОН) (гидроксильной воды),

<sup>1</sup> Анализ выполнен Н. Ф. Соловьевой (ИГЕМ АН СССР).

## Потери воды палыгорскита при термовесовом анализе

Тип воды *	Потеря веса				
	палыгорскит I **		палыгорскит II***		палыгорскит **** из Таудении
	мг	%	мг	%	
Цеолитная вода (H <sub>2</sub> O) (горная влажность), от 20 до 250° . . . . .	11,1	11,94	4,9	6,40	10,7
Связанная вода (ОН <sub>2</sub> ), от 250 до 400° С . . . . .	3,3	3,55	1,7	2,21	2,7
Гидроксильная вода (H <sub>2</sub> O), выше 400° . . . . .	4,6	4,95	2,8	3,66	6,2
Общая потеря воды . . . . .	19,0	20,44	9,4	12,27	—

\* Названия типов воды приведены по Брауну, 1965.

\*\* Навеска 93 мг чистого палыгорскита.

\*\*\* Навеска 76,6 мг смеси палыгорскита и барита (та же, что приведена в химическом анализе).

\*\*\*\* Данные по палыгорскиту из Таудении (Сахара) заимствованы у Брауна (1965).

сопровождающееся изменением структуры минерала и потерей им цеолитных свойств; при 800° происходит полное разрушение структуры, которое четко фиксируется на дилатометрических кривых и рентгенограммах.

Рентгенометрическое исследование палыгорскитов I и II (табл. 3) показывает полное тождество основных линий рентгенограмм порошка с индцированной рентгенограммой палыгорскита Бредли (Bradley, 1940). При этом на рентгенограммах порошка рефлексy фиксировались не в виде колец, а в виде дужек, что свидетельствует о высокой степени ориентации монокристаллов; отмечается большая четкость близко расположенных и очень слабых рефлексy, указывающих на полностью кристаллическую структуру исследуемых палыгорскитов.

Таблица 3

## Рентгенометрическое определение палыгорскитов I и II

hkl	I	d/n <sub>α</sub>	hkl	I	d/n <sub>α</sub>	hkl	I	d/n <sub>α</sub>
110	10	10,93	530		2,23	680	1	1,559
200	2	6,45	600	1	2,17	—	1	1,532
130	2	5,46	—	1	2,11	—	1	1,511
040	4	4,53	390	1	1,794	—	1	1,487
310	—	—	—	1	1,765	—	1	1,366
240	1—2	3,66	—	1	1,719	—	1	1,304
400	4	3,21	—	1	1,1669	—	1	1,290
510	2	2,58	800	1	1,608	—	1	1,263
						—	1	1,207

Примечание. Определения выполнены в рентгеноструктурной лаборатории ИМГРЭ Р. А. Александровой в камерах РКД с D = 57,3 мм.

## ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И РАСЧЕТ ФОРМУЛ ПАЛЫГОРСКИТОВ

Химические анализы палыгорскитов I и II были выполнены аналитиком В. Н. Архангельской под руководством В. С. Салтыковой в химико-аналитической лаборатории ИМГРЭ. В анализировавшихся навесках палыгорскит, как указывалось выше, был очищен от примесей. Судя по данным анализов (табл. 4), палыгорскит I не содержит примесей, а в палыгорските II установлена примесь барита (26,61%), которая легко учитывается по молекулярным количествам BaO и SO<sub>3</sub> (см. табл. 4). Как известно, содержание окислов в палыгорскитах сильно колеблется как за счет меняющегося содержания воды (в зависимости от влажности и т. п. — от 15 до 30%; Гинзбург, 1951, и др.), так и за счет различного соотношения Mg, Al, Fe и Ca. Поэтому сравнение непосредственно данных химических анализов не имеет смысла, необходимо сравнивать структурные формулы.

Таблица 4

Химический состав палыгорскитов, вес. %

Окислы	Палыгорскит из Тауденин *	Палыгорскит I	Палыгорскит II **	Окислы	Палыгорскит из Тауденин *	Палыгорскит I	Палыгорскит II **
SiO <sub>2</sub>	54,71	59,51	43,87	CaO	2,79	1,50	Нет
TiO <sub>2</sub>	—	0,03	0,07	MgO	5,44	9,01	8,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,48	11,47	7,80	Na <sub>2</sub> O	Нет	—	Сл.
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,10	0,43	2,20	K <sub>2</sub> O	»	0,11	»
FeO	Нет	Сл.	Не обн.	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	8,65	6,13	4,46
MnO	—	0,07	0,06	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	12,63	12,13	6,51
				С у м м а	99,80	100,39	99,58

\* Химический анализ заимствован у Брауна (1965).

\*\* Смесь палыгорскита с баритом. Барит учтен по определениям BaO и SO<sub>3</sub>, после чего состав палыгорскита II приведен к 100%.

Изучению структур палыгорскитов посвящено довольно много работ, но только в последние годы она расшифрована Бредли, Кайером и Эненом (Браун, 1965) и близка к амфиболовой. По данным этих авторов, «идеальная формула для половины элементарной ячейки — Si<sub>8</sub>Mg<sub>5</sub>O<sub>20</sub>(OH)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O, где OH<sub>2</sub> обозначает связанную воду, а H<sub>2</sub>O представляет воду, содержащуюся в каналах» (Браун, 1965, стр. 397). Более 50% Mg могут замещаться Al, и, кроме того, часть ионов магния, а также в небольших количествах крупные катионы Ca, K и Na могут присутствовать в качестве обменных ионов. Поскольку важную роль в структуре палыгорскита играет вода, представленная тремя типами, которые не определяются химиками, Кайер и Энен предлагают по результатам химического анализа рассчитывать структурную формулу обезвоженного продукта из расчета на 21 атом кислорода.

По этому методу были рассчитаны химические анализы (см. табл. 4) палыгорскитов Золотушинского месторождения и палыгорскита из Тауденин, который в большинстве справочников (Браун, 1965; Грим, 1956, и др.) рассматривается в качестве чистого эталона. В табл. 5 приведен расчет структурных формул палыгорскита I, так как он не содержит включений других минералов. Остальные анализы были обработаны аналогичным образом.

Расчет структурных формул палыгорскита I

Оксиды	Молекулярные количества	Расчет обезвоженного продукта			Расчет с учетом воды по данным термического анализа			Расчет на 8Si	
		атомные количества		число атомов катионов	атомные количества		число атомов катионов	число атомов катионов	сумма валентности катионов
		катионов	кислорода		катионов	кислорода			
SiO <sub>2</sub>	990,34	991	1982	8,07	991	1982	8,44	8	32,00
TiO <sub>2</sub>	0,4								
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	122,50	225	337	1,83	225	337	1,92	1,82	5,58
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,69	5	8	0,04	5	8	0,04	0,04	
FeO	—	—	—	—	—	—	—	—	4,06
MnO	0,99	1	1	0,01	1	1	0,01	0,01	
MgO	223,47	223	223	1,82	223	223	2,00	1,80	0,23
CaO	26,75	27	27	0,22	27	27	0,23	0,22	
Na <sub>2</sub> O	1,77	4	2	0,03	4	2	0,03	0,03	0,03
K <sub>2</sub> O									
H <sub>2</sub> O гидр	274,76	—	—	—	550	275	4,69	4,44	3,18 **
ОН <sub>2</sub>	197,04	—	—	—	394	197	3,36	3,18	
H <sub>2</sub> O *	541,74	—	—	—	—	—	—	—	
Сумма	—	—	2580	—	—	3052	—	—	41,67 ***
—	—	Делитель 2580 : 21 = 122,86			Делитель 3052 : 26 = 117,385			Делитель 991 : 8 = 123,875	

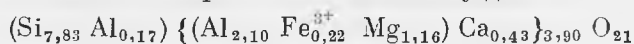
\* Деление H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> и H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> на фазы проведено по данным термического анализа (см. табл. 2). Сумма всей воды взята по данным химического анализа; она на 2,17% меньше: суммы воды, определенной термическим методом, так как в этом случае определялась вся потеря воды, начиная с 20°, а при химическом анализе пробу предварительно просушивали при 110°.

\*\* Определение гидроксония 3,18 : 3 = 1,06 OH<sub>2</sub>.

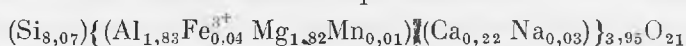
\*\*\* Определение OH выполнено расчетом по сумме валентностей катионов: 41,67—22=19,67; 22—19,67=2,33 OH.

В результате пересчета были получены следующие структурные формулы:

Палыгорскит из Таудени



Палыгорскит I



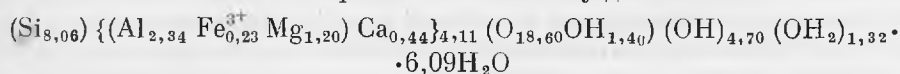
Палыгорскит II



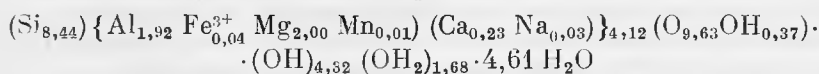
Более точно состав палыгорскитов, по Кайеру и Энену, можно рассчитать, если дополнительно к химическим анализам определены количества разных типов воды по данным дифференциального термического анализа (см. табл. 2). В этом случае они рекомендуют вести расчет на 26 атомов кислорода, который вытекает из идеальной формулы, если суммировать O<sub>20</sub>, (OH)<sub>2</sub> и (OH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, т. е. в формуле учитывается кислород нейтральной воды. При расчете по этому методу получены следующие структурные формулы:



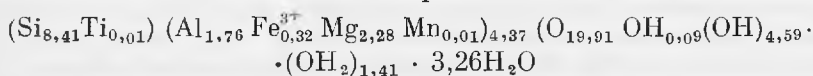
П а л ы г о р с к и т и з Т а у д е н и и



П а л ы г о р с к и т I

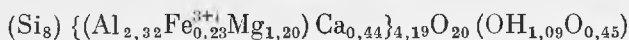


П а л ы г о р с к и т II

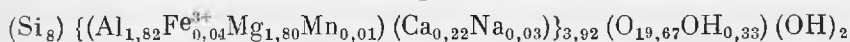


Сравнение между собой формул, полученных с учетом и без учета воды, сразу же вызывает сомнение в правильности методики расчета, так как в первом случае получается, что часть кремния замещена алюминием, а во втором, наоборот, оказывается избыток кремния, достигающий 10 вес. %. Чистота материала, во всяком случае образцов из Золотушинского месторождения, полностью исключает возможность примеси свободного кварца, что опровергает возможность расчета структурной формулы по 26 атомам кислорода. Так же, очевидно, неправомочно и определение расчета обезвоженного продукта на 21 атом кислорода, так как в этом случае не учитываются вода и ионы (ОН). Кроме того, Н. В. Беловым (1958) на основе изучения структуры палыгорскита указывается, что замещение кремния алюминием в тетраэдрической координации маловероятно. Поэтому для расчета структурной формулы палыгорскита нами принято, что содержание кремния равно 8 кремнекислородным тетраэдрам (см. табл. 5). При этом, если содержание ОН определено расчетом по сумме валентностей катионов, как это предложено И. Д. Борнеман-Старынкевич (1960) для амфиболов, получились структурные формулы

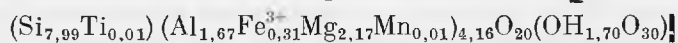
П а л ы г о р с к и т и з Т а у д е н и и



П а л ы г о р с к и т I

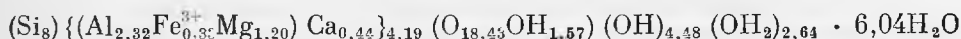


П а л ы г о р с к и т II

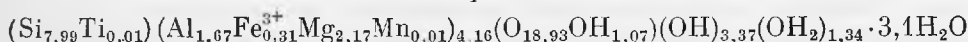


которые также не соответствуют действительности, ибо содержание иона ОН в палыгорските всегда значительно больше двух единиц. Если учесть содержание типов воды по данным термовесового анализа, то формулы приобретают следующий вид:

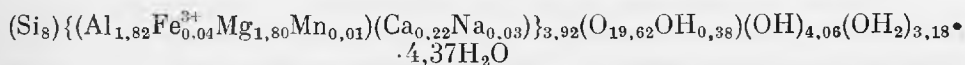
П а л ы г о р с к и т и з Т а у д е н и и



П а л ы г о р с к и т II



П а л ы г о р с к и т I

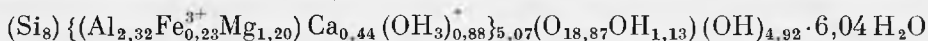


Однако полученные всеми этими методами расчета структурные формулы палыгорскитов как с Золотушинского месторождения, так и приведенные в литературе (Браун, 1965, и др.), сильно отличаются от идеальной. В природных образцах, во-первых, меньше расчетного количества

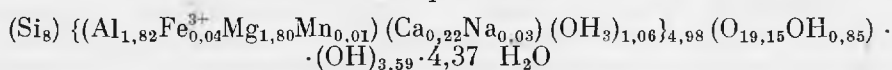
связанной воды ( $\text{OH}_2$ ) и значительно больше содержание ионов  $\text{OH}$ , причем отмечаются значительные колебания в содержаниях этих типов воды (см. табл. 2); во-вторых, количество катионов в октаэдрических слоях колеблется около 4, хотя, как известно, для минералов с амфиболовой структурой суммарное содержание  $\{\text{Si}_8 + (\text{Al}, \text{Fe}, \text{Mg})_5\}$  должно быть равно 13, как это вытекает и из идеальной формулы палыгорскита.

Удовлетворительное объяснение расхождений между формулами идеального палыгорскита и природных образцов в литературе отсутствует. Это обусловлено тем, что до последнего времени не выяснены природа и форма нахождения в палыгорските связанной воды ( $\text{OH}_2$ ). Аналогичная по своему поведению при нагревании связанная вода давно установлена также в близких по структуре к палыгорскиту монтмориллонитах и амфиболах. В последние годы благодаря применению точных методов исследования доказано, что в монтмориллонитах (Languly, 1951) и в амфиболах (Гинзбург, Юхневич, 1962) часть воды находится в виде гидроксония  $\text{OH}_3^+$ . При этом с помощью ИКС Г. В. Юхневич установил, что выделение гидроксония из минералов при нагревании происходит в интервале от 200 до 400°, т. е. при тех же температурах, что и удаление связанной воды ( $\text{OH}_2$ ) из палыгорскитов. Это позволяет предположить, что и в палыгорскитах связанная вода ( $\text{OH}_2$ ) представлена положительным ионом гидроксония и в формуле должна быть помещена в катионной части:

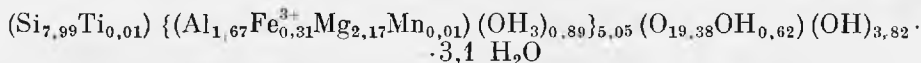
#### П а л ы г о р с к и т   и з   Т а у д е н и и



#### П а л ы г о р с к и т   I



#### П а л ы г о р с к и т   II



Как видно из приведенных формул, по сумме катионов они полностью соответствуют идеальной формуле, полученной в результате рентгеноструктурных исследований. Очевидно, гидроксоний, являясь активным обменным катионом, при замещении  $3\text{Mg}$  на  $2\text{Al}$  дополняет число катионов в октаэдрических слоях до пяти, а компенсация валентностей достигается путем увеличения количества анионов  $\text{OH}^-$  по сравнению с идеальной формулой. Одновременно присутствие гидроксония в виде катиона объясняет те поразительные расхождения в содержаниях катионов, которые были получены при расчете структурных формул на 21 и 26 атомов кислорода.

### ВЫВОДЫ

1. В колчеданно-полиметаллических рудах и вмещающих породах встречается кристаллический гипогенный палыгорскит, образующийся в самом конце гидротермального процесса из низкотемпературных растворов. Очевидно, гидротермальный палыгорскит распространен довольно широко; он был нами встречен в рудах скарново-магнетитовых и скарново-полиметаллических месторождений.

2. Расчет структурных формул палыгорскита по химическим анализам нужно проводить, принимая количество кремния равным 8, а сумму остальных катионов равной 5. При этом полностью формула палыгорскита может быть рассчитана только в том случае, если термовесовым анализом установлены различные типы воды.

\* Определение воды термовесовым анализом проводилось с точностью  $\pm 0,1\%$ , что соответствует  $\pm 0,06$  единиц в структурной формуле.

3. В составе катионной части палыгорскитов широко распространен ион гидроксония ( $\text{OH}_3^+$ ), выделяющийся при термовесовом анализе в интервале температур от 250 до 400° и дающий эндотермический эффект на дифференциальной термической кривой.

В заключение авторы выражают искреннюю благодарность Р. А. Александровой, И. Д. Беляевой, И. В. Гинзбург, В. Т. Никифорова, Г. Г. Прохоровой, Н. Ф. Соловьевой, В. И. Степанову, Р. С. Яшиной за помощь и содействие в проведении этой работы.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. Минерал. Сб. № 12. Изд-во Львовск. гос. ун-та, 1958.
- Борнеман-Старынкевич И. Д. Химические формулы минералов. III. Амфиболы.— Зап. Всес. минерал. об-ва, 1960, ч. 79, № 2.
- Браун Г. (ред.). Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов. Изд-во «Мир», 1965.
- Гармаш А. А., Курбанов Н. З. Селен и теллур в рудах Золотушинского месторождения (Рудный Алтай).— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1963, вып. 10.
- Гинзбург И. В., Юхневич Г. В. О ионе гидроксония в амфиболах.— Геохимия, 1962, № 1.
- Гинзбург И. И. и др. Минералы древней коры выветривания Урала. Изд-во АН СССР, 1951.
- Грим Р. Е. Минералогия глин. ИЛ, 1956.
- Иванкин П. Ф. и др. Рудные формации Рудного Алтая, Алма-Ата. Изд-во АН Каз. ССР, 1961.
- Кульбицкий Д. Высокотемпературные фазы сепиолита, аттапульгита и сапонита.— Сб. «Вопросы минералогии глин». ИЛ, 1962.
- Мандалян Р. А. и др. Горная кожа из доломитовой толщи верхней юры северо-восточной части Армянской ССР.— Докл. АН Арм. ССР, 1965, XLI, № 3.
- Найденова Е. Полигорскит от меднорудного нахождения Меден рид. Бургаско.— Годешник Софийск. ун-т, биол.-геол.-геогр. фак., 1961—1962, 1963, 56, № 2.
- Яшина Р. С., Гинзбург И. И. Проверка применения метода О. П. Мира и М. Л. Джексона по удалению окислов железа из почв и глин в минералогических целях.— Сб. «Кора выветривания», вып. 5. Изд-во АН СССР, 1962.
- Gadley W. F. Structure of attapulgite. Am. Miner., 1940, 25.
- Langely A. K. Hydration of exchangeable cations in silicate minerals.— Soil Science, 1951, 71, N 3.

Л. Б. ЗУБКОВ, О. Н. ЛОЖНИКОВА, С. В. ЯКОВЛЕВА

О МИНЕРАЛОГИИ И БЕРИЛЛИЕНОСТИ МАГНЕТИТОВЫХ  
СКАРНОВ

Бериллиевые месторождения скарнового типа известны во многих районах земной коры: Айрон Маунтин в США, Сиерра де Кордоба в Аргентине, Гортенколлен в Норвегии, ряд месторождений в СССР и др. (Glass а. о., 1944; Джанс, 1955; Еремеев, 1868; Каленов, 1959; Косалс, 1961). Все они имеют много одинаковых черт в геологическом положении и строении, характеризуются сравнительно постоянным парагенезисом минералов (магнетит, флюорит, гранат, везувиан, слюды, эпидот, бериллиевые минералы — гельвин, хризоберилл, таффеит, реже бавенит, фенакит, берилл) и текстурно-структурными особенностями (характерные полосчато-плойчатые текстуры руд); это и позволило выделить их в четко индивидуализированный генетический тип контактово-метасоматических (скарновых) месторождений бериллия (Беус, 1960; Гинзбург, 1961).

Большинство исследователей, изучавших эти месторождения, считает, что бериллий в них присутствует в виде перечисленных выше собственно бериллиевых минералов, а также частично рассеивается в породообразующих силикатах (везувиане, гранате, слюдах и др.). Однако, как устанавливается по литературным данным, а также нашими исследованиями некоторых бериллиеносных скарновых месторождений, известны случаи, когда этот элемент содержится в скарнах в значительных количествах — до десятых долей процента, но собственно бериллиевые минералы в них отсутствуют, а количество бериллиеносных породообразующих силикатов также далеко не соответствует общему содержанию  $\text{BeO}$ . Особенно это характерно для магнетитсодержащих скарнов, наиболее обогащенных бериллием из всех известных типов скарновых образований. Во многих случаях устанавливается, что даже в пределах одного и того же месторождения или рудного тела содержания окиси бериллия прямо коррелируются с содержаниями магнетита: чем больше количество этого минерала, тем богаче скарны и по содержанию окиси бериллия.

Однако увеличение количества магнетита и соответствующее повышение содержания  $\text{BeO}$  вовсе не объясняется наличием в них каких-либо бериллиевых минералов, а связано с присутствием бериллия в самих магнетитах. По вопросу о формах нахождения бериллия в магнетитах, содержащих иногда до 1%  $\text{BeO}$ , в опубликованной литературе имеется только единственное упоминание А. А. Беуса (1960) о том, что «исследование нерастворимого остатка после обработки магнетита кислотами показало присутствие в нем микроскопических включений хризоберилла». Однако соответствуют ли обнаруженные количества микровключений хризоберилла общему содержанию  $\text{BeO}$  в исследованных магнетитах — неизвестно. Сведения же о балансовых количественных исследованиях бериллиеносности магнетитсодержащих скарнов с целью количественного установле-

ния всех минералов<sup>1</sup> — носителей бериллия и форм нахождения в них этого элемента в опубликованной литературе вообще отсутствуют. В связи с этим представляют интерес некоторые новые данные по минералогии и бериллиенности магнетитовых скарнов, полученные в результате проведенных нами количественных химико-минералогических исследований бериллиенных скарнов одного из месторождений Советского Союза. Результаты этих исследований и сообщаются в настоящей статье.

Бериллиенные скарны месторождения приурочены к зоне экзоконтакта гранитного массива со своеобразной геохимической специализацией. Граниты характеризуются повышенными содержаниями фтора, бериллия, олова, вольфрама и других редких элементов, т. е. типичным комплексом элементов бериллиенных интрузий. В структурном отношении рудное поле, т. е. зона экзоконтакта массива, представляет собой останец контакто-измененных вмещающих пород в прогибе кровли гранитного массива вдоль его северного контакта. Падение его пологое на север. Глубина чехла осадочно-метаморфических пород в средней части рудного поля достигает 200—250 м. Эти породы, представленные известково-песчано-сланцевой толщей, образуют в пределах кровли крупную синклиналь, осложненную многочисленными более мелкими складками субширотного простирания. Связанные со складчатостью тектонические нарушения разбивают площадь на отдельные блоки и контролируют зоны скарнов. Выделяется несколько рудных скарновых зон, простирающихся в субширотном направлении. В пределах каждой из зон насчитывается по несколько скарновых тел. Они представляют собой линзы, линзовидные жилы, тела неправильной формы различной мощности и протяженности, прослеженные на глубину до первых сотен метров.

Изучение вещественного состава этих скарнов было предпринято с целью установления в них минералов — носителей бериллия и составления количественного баланса распределения этого элемента по минералам скарнов.

Исследования проводили на средних пробах (1—3) весом в несколько десятков килограммов каждая, отобранных по трем наиболее крупным скарновым телам. Пробы по каждому из них были составлены путем непрерывного отбора точечных штучных проб по нескольким сечениям вкрест простирания от висячего бока к лежащему и являются достаточно представительными. Изучение структурно-текстурных особенностей и взаимоотношений минералов проводили на образцах, в прозрачных и полированных шлифах, а исследования химического и количественного минерального составов — на дробленых до 1 мм протолочках средних проб.

Макроскопически скарны трех изучавшихся залежей представлены плотной «тяжелой» породой темно-серого, почти черного цвета, мелко- до микрозернистой структуры, тонкополосчатой, часто пloyчатой текстурой (рис. 1). Состав скарнов, определенный макроскопически в штучках, флюорит-гранат-везувиан-магнетитовый.

Основным минералом является черный магнетит. Он слагает в виде средне- или мелко- и тонкозернистого агрегата участки, полосы и оны различной толщины — от десятых долей миллиметра до первых сантиметров. Участки окаймляются обычно тонкозернистым светло-фиолетовым флюоритом и разделяются полосами, зонками гранат-везувианового состава (рис. 2). Перемежаемостью таких полос магнетита, флюорита, граната, везувиана и обуславливаются полосчатые текстуры скарнов.

Химический состав трех исследованных проб бериллиенных скарнов приведен в табл. 1.

Как видно из данных табл. 1, скарны имеют железо-кремне-кальциевую основу с большим содержанием летучих компонентов ( $F$ ,  $CO_2$ ) и характеризуются повышенными содержаниями окиси бериллия. Незначительным распространением пользуются глинозем и щелочные элементы.



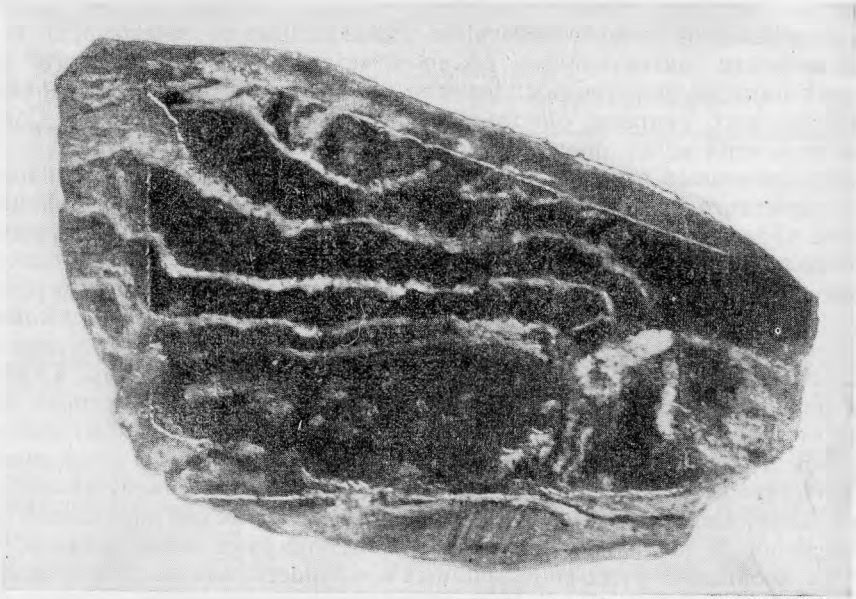


Рис. 1. Тонкополосчатая до плейчатой текстура магнетитовых бериллие-носных скарнов изучавшегося месторождения. Natur. вел.

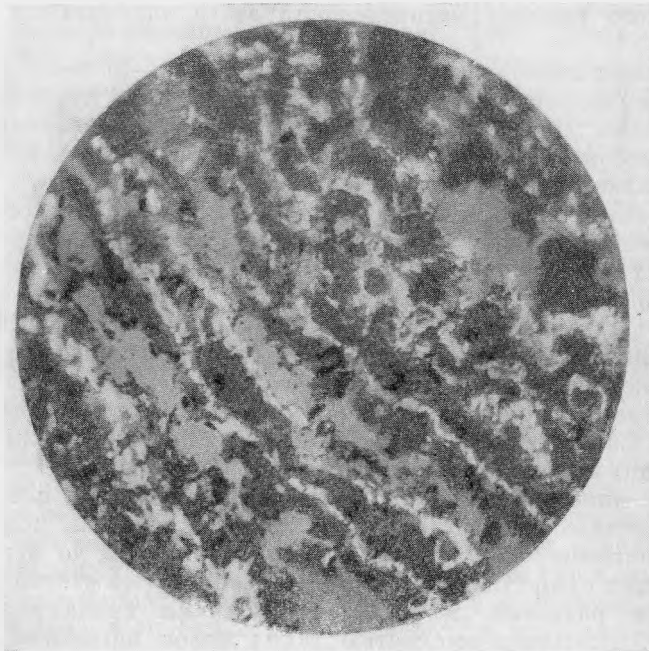


Рис. 2. Переменяемость тонких полос магнетита (светлое), окаймленных флюоритом (темное), с зонами гранат-везувиянового состава (светло-серое). Полированный шлиф, без анализатора. Увел. 126

## Химический состав бериллиеносных скарнов, вес. %

Компонент	Проба			Компонент	Проба		
	1	2	3		1	2	3
Основные породообразующие компоненты				Прочие компоненты*			
SiO <sub>2</sub>	18,00	14,70	23,20	ZrO <sub>2</sub>	0,01	0,01	0,01
TiO <sub>2</sub>	0,21	0,22	0,24	SnO <sub>2</sub>	0,03	0,06	0,04
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,10	2,60	3,50	BeO	0,21	0,46	0,21
FeO + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,50	29,70	17,00	ZnO	0,31	0,15	0,17
MnO	2,70	1,10	3,38	Li <sub>2</sub> O	0,17	0,43	0,09
MgO	0,08	0,12	0,11	Rb <sub>2</sub> O	0,046	0,13	0,021
CaO	33,20	26,54	27,60	Cs <sub>2</sub> O	0,005	0,005	0,004
Na <sub>2</sub> O	0,18	0,24	0,27	Ge	0,004	0,0008	0,0006
K <sub>2</sub> O	0,90	3,00	0,72	In	0,0003	0,0002	0,0002
CO <sub>2</sub>	1,40	0,75	1,30	Ga	0,006	0,011	0,004
F	25,00	19,50	23,00	Tl	<0,0003	<0,0003	<0,0003
				Re	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Итого	99,27	98,47	100,32	Итого	0,723	1,247	0,550
				Всего	99,993	99,717	100,87

\* Содержание Pb, Bi, Mo, Ni, Cu и W — тысячные доли процента.

Количественному минеральному анализу подвергли дробленые до 1 мм протопочки средних проб, предварительно расситованные на классы  $-1 + 0,5$ ;  $-0,5 + 0,25$ ;  $-0,25 + 0,10$ ;  $-0,10 + 0,074$ ;  $-0,074 + 0,044$  мм и пламы — 0,044 мм. Анализировали протопочки всех классов крупности, начиная с  $-1,0 + 0,5$  и до  $-0,074 + 0,044$  мм. При этом подготовке к анализу и сам анализ вели по весьма развернутым и сложным схемам, включающим многократные обработки проб в соляной кислоте, последовательные деления нерастворимых остатков в тяжелых жидкостях с удельным весом 2,9; 3,5 и 4,2, электромагнитные перемешки и т. д. Все это предпринимали с целью выявления, диагностики и точного количественного определения в пробах всех бериллиевых и других рудных и породообразующих минералов для составления баланса распределения BeO. Результаты количественных минеральных анализов трех проб бериллиеносных скарнов приведены в табл. 2.

Из сравнения данных табл. 1 и 2 видно, что содержания бериллия в скарнах трех проб (0,21, 0,46 и 0,21% BeO) не соответствуют количеству бериллиевых минералов, установленных в пробах минералогическими анализами. Несмотря на примененную весьма сложную методику количественных минералогических анализов, в пробе 1 не было обнаружено ни одного зерна, а в пробе 3 — всего 0,11% берилла. В более богатой по содержанию BeO пробе 2 установлены берилл и хризоберилл в довольно значительных количествах, однако тоже далеко не соответствующих общему содержанию BeO в пробах (0,46%).

Все эти факты свидетельствуют о том, что основная часть бериллия в изучаемых скарнах не связана с самостоятельными выделениями бериллиевых минералов, а бериллий рассеивается в виде каких-либо соединений в других минералах, слагающих скарны. В связи с этим были детально изучены все скарновые минералы и определены содержания окиси бериллия химическими и количественными спектральными методами в каждом из них.

Таблица 2

## Количественный минеральный состав бериллиеносных скарнов, вес. %

Минерал	Проба			Минерал	Проба		
	1	2	3		1	2	3
Магнетит . . . . .	64,62	64,32	58,28	Эпидот . . . . .	»	»	0,05
Роговики . . . . .	9,16	1,00	6,80	Хлорит . . . . .	»	»	0,02
Слюды . . . . .	6,10	0,43	4,76	Рутил . . . . .	»	Не обн.	Ед. зн.
Кальцит . . . . .	2,57	1,38	1,26	Циркон . . . . .	»	Ед. зн.	»
Флюорит . . . . .	2,55	2,64	5,94	Топаз . . . . .	Не обн.	»	»
Гранат . . . . .	1,50	3,28	3,80	Пирит . . . . .	Ед. зн.	0,02	0,01
Турмалин . . . . .	0,90	0,15	0,05	Галенит . . . . .	Не обн.	0,03	0,01
Кварц, полевые шпаты . . . . .	0,78	4,00	6,50	Сфалерит . . . . .	»	Ед. зн.	0,01
Доломит . . . . .	0,38	Ед. зн.	0,30	Молибденит . . . . .	»	»	Не обн.
Гидроокислы же- леза . . . . .	0,20	1,56	1,03	Шпинель . . . . .	»	»	Ед. зн.
Везувиан . . . . .	0,20	0,31	0,30	Берилл . . . . .	»	1,41	0,11
Датолит . . . . .	Ед. зн.	Не обн.	Не обн.	Хризоберилл . . . . .	»	0,21	Не обн.
Волластонит . . . . .	»	Ед. зн.	0,02	Шламы — 0,044 мм . . . . .	11,95	19,32	11,93
				Итого . . . . .	100,00	100,00	100,00

При исследованиях минералов, находящихся обычно в тонких взаимопрорастаниях друг с другом, кроме обычных физико-оптических методов и избирательного растворения, для расшифровок фазового состава и диагностики широко использовали и рентгеноструктурный анализ. Его применяли также для обнаружения субмикроскопических включений бериллиевых минералов в магнетите, везувиане, гранате и др. Рентгеновский фазовый анализ проводили на порошках по методу Дебая на аппарате УРС-70 в излучениях трубок с хромовым и медным анодами без фильтра в камере диаметром 57,3 мм.

Результаты исследований бериллиеносности всех минералов скарнов излагаются ниже.

Магнетит, образующий тонкие взаимопрорастания с флюоритом, везувианом, гранатом, кальцитом, слагает, как упоминалось, полосчатые зоны и отдельные полосы в скарнах и, кроме того, содержится в них отдельными изометрическими участками и скученными скоплениями. Магнетит встречается также в виде тончайшей пылевидной вкрапленности и узорчатых петель, окаймляющих по границе выделения отдельных силикатов (рис. 3).

Как видно из данных табл. 2, магнетит является основным минералом скарнов. Однако количество его, определенное минеральным анализом дробленных до 1 мм протолочек, завышено, так как почти во всех классах крупности магнетит образует тонкие сростания с флюоритом, кальцитом, везувианом и другими минералами, и по существу в табл. 2 под магнетитом, количество которого в отдельных пробах колеблется от 58 до 64%, следует понимать тонкозернистые агрегаты названных выше минералов, находящихся в теснейшем взаимопрорастании.

Изучение магнетита в полированных шлифах под микроскопом показало наличие в нем тонких выделений ильменита вытянутой формы, что позволяет диагностировать его как титаномагнетит со структурой распада твердого раствора. Иногда по периферии зерен и внутри них по микротрещинам развивается гематит.

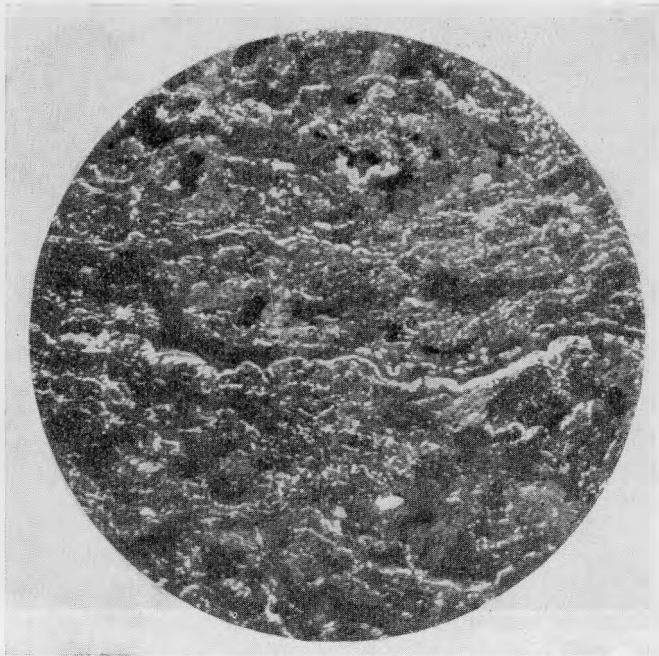


Рис. 3. Субмикроскопические полосчатые и петельчатые выделения магнетита (светлое) в гранат-везувиан-флюоритовом агрегате скарнов (серое). Полированный шлиф, без анализатора, иммерсия. Увел. 240

Химические анализы чистых монофракций магнетита, макроскопически свободного от включений посторонних минералов, показали необычно высокие содержания окиси бериллия — в среднем 0,25% BeO в магнетитах из проб 1 и 3 до 0,80% BeO в пробе 2. Микроскопическими исследованиями магнетитов из проб 1 и 3 никаких включений бериллиевых минералов не обнаружено, а в магнетитах из пробы 2 были определены микровключения хризоберилла. Спектральными анализами в магнетитах кроме бериллия обнаружены следующие элементы-примеси: Ca, Ti > 1%, Mn, Cr, Zr, Pb 0,01—0,1%; Ni, Co, Cu, Zn, Tl 0,001—0,01%.

Рентгеноструктурное изучение чистых монофракций магнетита показало наличие в нем трех фаз: титаномагнетита, флюорита и гематита. Линий каких-либо самостоятельных бериллиевых минералов на дебаграммах магнетита не обнаружено.

Изучение других скарновых минералов показало, что многие из них, так же как и магнетит, несут повышенные содержания окиси бериллия. Наибольшей бериллиенностью отличаются основные минералы скарнов — везувиан, гранат, слюды и др.

Везувиан является типоморфным минералом изученных скарнов. Он образует столбчатые кристаллы, желто- или зеленовато-бурые, собранные в тонколучистые агрегаты (рис. 4), сросшиеся с гранатом, флюоритом, турмалином. Нередко по везувиану развиваются замещающие его слюды — биотит, хлорит; по трещинкам — эпидот, который иногда нацело замещает его, образуя тонкодисперсные агрегаты.

По данным химических анализов содержание BeO в везувианах составляет 0,2% (проба 1), 0,054% (проба 2) и 0,25% (проба 3). Наличие высоких содержаний бериллия в везувианах является общеизвестным фактом и объясняется изоморфным вхождением этого элемента в силикатные минералы. В процессе скарнирования происходит захват ими бериллия

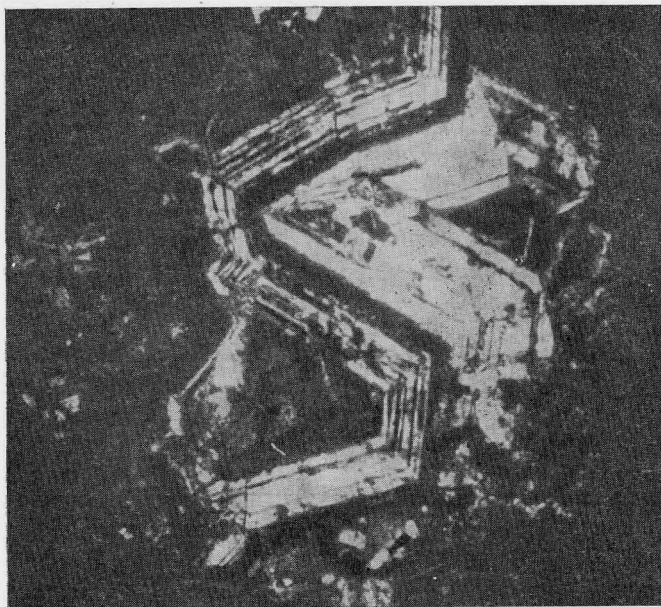


Рис. 4. Зонально-анизотропное строение граната. Прозрачный шлиф. Увел. 80

в качестве изоморфной примеси, что препятствует образованию собственных бериллиевых минералов. По литературным данным (Беус, 1960), содержания бериллия в везувианах из скарнов различных районов СССР колеблется от 0,0076 до 0,54%.

Гранат является также одним из основных типоморфных минералов скарнов. В тех или иных количествах он присутствует во всех разновидностях скарнов и образует даже почти мономинеральные прослойки во флюорит-везувиан-гранатовых скарнах. В изученных пробах магнетитовых скарнов гранат является одним из распространенных минералов, встречаясь в среднем на пробу в количестве от 1,5 до 4,0%, а на некоторых участках скарновых залежей — до 15—25%.

В магнетитовых скарнах гранат образует: 1) скопления сливного характера, состоящие из агрегатов неправильных кристаллов в теснейшем взаимопрорастании с флюоритом, магнетитом, эпидотом и другими минералами; 2) прожилки от десятых долей до первых сантиметров, секущие породу в различных направлениях; 3) отдельные кристаллы додекаэдрически-гранеидальной формы, часто с равномерно развитыми гранями; размер их — десятые доли миллиметра. Цвет граната обычно желто-бурый, иногда светло-желтый; в шлифах — серый, прозрачный.

Замечательной особенностью граната изученных скарнов является его аномальный анизотропизм. В скрещенных николях под микроскопом видно зонально-анизотропное строение гранатов, состоящих из ряда зон с различным двупреломлением (см. рис. 4). Величина их колеблется от 0,05 до 0,10 *м.м.*

\* Удельный вес граната равен 3,5—4,20. Он обладает повышенной магнитной восприимчивостью. Показатель преломления 1,735. По своим физическим свойствам, а также по данным рентгеноструктурного анализа диагностируется как гроссуляр. Он является наиболее ранним минералом скарнов, так как наблюдаются его замещение и коррозия флюоритом, кальцитом, хлоритом и эпидотом.



Содержание  $\text{BeO}$  в гранатах сравнительно постоянно и составляет: 0,01% (проба 1), 0,06% (проба 2), 0,02% (проба 3).

Флюорит играет весьма существенную роль в составе скарнов. Присутствуя в средних пробах в свободных зернах в количестве до 5—6%, а в тонкозернистых сростаниях с магнетитом и другими минералами — в еще больших количествах, он образует иногда почти мономинеральные зонки, полосы и участки в скарнах. В основном же флюорит совместно с везувианом и гранатом слагает узкие полоски (до 0,25 мм), перемежающиеся с извилистыми тонкими прослойками магнетита. Здесь он обычно мелкокристаллический, цвет светло-фиолетовый, иногда до белого, иногда светло-зеленоватый. Люминесцирует в катодных лучах зеленым цветом.

Встречаются и более поздние разности темно-фиолетового флюорита, образующего довольно крупные кристаллы (до 0,5 см в поперечнике), иногда абсолютно прозрачные, в пустотах более позднего кристаллического кварца или в кальцитовых, тоже более поздних прожилках.

Химическим анализом в ранних скарновых флюоритах установлены тысячные до первых сотых долей процента содержания  $\text{BeO}$ : для флюорита из пробы 1—0,006%, из пробы 2—0,03%, из пробы 3—0,006%. Полным спектральным анализом в них обнаруживаются примеси Fe, Mg, Si, Al в количестве сотых долей процента; Mo, Ti, Cu — в тысячных долях процента.

Слюды, обнаруженные в скарнах в количестве до первых процентов, представлены в основном мусковитом и биотитом. Собственно скарновым минералом является мусковит, а биотит в скарнах имеет очень небольшое распространение и присутствует в пробах в основном за счет роговиков и других древних нескарнированных пород, оставшихся в пределах скарновых тел в виде отдельных останцов и ксенолитов.

Мусковит обособляется в скарнах в виде разобщенных небольших скоплений крупнопластинчатых агрегатов, иногда в прослойках небольшой мощности (до 0,5 см), где ассоциирует с хлоритом, флюоритом, турмалином.

Содержание окиси бериллия в мусковитах незначительно и составляет во всех пробах 0,006%. Спектральным анализом в нем обнаружены следующие элементы-примеси: 0,1—1% (Ca, Na, Ti, Zr, Ge), 0,01—0,1% (Mn, Zn), 0,001—0,01% (Ni, Cu, In, Tl).

Турмалин присутствует во всех разновидностях скарнов в количестве от сотых долей процента до 1%. Встречается как в виде скрытокристаллических масс и бесформенных скоплений, так и в виде агрегатов столбчатых кристаллов, иногда радиально-лучистых, а также в виде отдельных удлинено-призматических кристаллов до 0,5 см длиной.

Обычно турмалин представлен шерлом черного цвета, в осколках просвечивает темно-бурым цветом; иногда зональной окраски: более темной в центре и светлой по периферии кристаллов. В шлифах прозрачный, сильно плеохроирует от светло-бурого до индигово-синего. Показатель преломления 1,69.

Содержания  $\text{BeO}$  в турмалине колеблются от тысячных долей процента (0,003% в пробе 1 и 0,004% в пробе 3) до десятых долей процента (0,3% в пробе 2). Кроме бериллия, полным спектральным анализом в нем обнаружены больше 1% Si, Al, Mg, Ca, Fe; 0,1—1% Zn; 0,01—0,1% Ti, Ni.

Из других собственно скарновых минералов, встречающихся в пробах в весьма ограниченных количествах (в основном в тысячных долях процента, до 0,01%) и содержащих бериллий, следует отметить эпидот, топаз, хлорит и некоторые сульфиды.

Эпидот образует тонкозернистые агрегативные скопления и отдельные короткопризматические зерна лимонно-желтого и зеленовато-желтого цветов. Содержания  $\text{BeO}$  в эпидотах из проб 1 и 2 составляют 0,02%, из пробы 3 — 0,07%.

Т о п а з присутствует в виде отдельных мелких зерен, прозрачных, бесцветных, с сильным стекляннм блеском. Бериллий в нем не обнаружен.

Х л о р и т наблюдается в разбросанных по породе мелких чешуйках зеленого цвета. Содержание  $\text{BeO}$  в хлоритах из проб 1—3 составляет соответственно 0,05; 0,008 и 0,01%.

С у л ь ф и д ы, в основном пирит и галенит, реже сфалерит и халькопирит, встречаются в виде отдельных идиоморфных кристалликов размером до десятых долей миллиметра по трещинкам в скарнах.

Кроме собственно скарновых минералов, перечисленных и охарактеризованных выше, в средних минеральных пробах изучавшихся залежей встречены такие минералы, как кальцит, кварц, полевые шпаты, связанные с более поздними, секущими прожилками кальцитового и кварц-полевошпатового составов. Мощность их составляет обычно первые сантиметры. В кварц-полевошпатовых прожилках встречаются мелкие кристаллики берилла. Установленные в пробах 2 и 3 незначительные количества берилла, описание которого будет приведено несколько ниже, следует относить главным образом за счет присутствия его в кварц-полевошпатовых прожилках, попавших в средние пробы скарновых рудных тел при опробовании. В этих же прожилках, кроме того, встречаются волластонит и пренит, а в кальцитовых — датолит и доломит.

Все наложенные минералы скарнов отличаются исключительно низкими содержаниями окиси бериллия — обычно около 0,003% и менее. Это свидетельствует о том, что основное количество этого элемента участвовало в скарновом процессе при внедрении бериллиеносной интрузии и рассеивалось по скарновым минералам. С постскарновыми образованиями связано небольшое количество бериллия, представленное главным образом редкими мелкими кристаллами берилла в кварц-полевошпатовых прожилках, секущих скарны.

В изучавшихся пробах скарнов в довольно значительных количествах (от 1 до 10%) встречаются обломки древних роговиков, оставшихся неизменными при скарнировании известково-метаморфической толщи.

Р о г о в и к и представлены темно-серой, иногда зеленовато-серой породой, плотной, массивной обычно тонкозернистой структуры, с прослоями и прожилками толщиной 1—10 мм сахаровидного кварца. Вокруг них наблюдаются тонкая мусковитовая оторочка и скопления серицитоподобной слюды. При наличии большого количества биотита, обычно ориентированного в одном направлении, роговики приобретают гнейсовидную текстуру.

Роговики представлены мелко-, чаще тонкозернистой породой, и в зависимости от минерального состава слагающих ее компонентов микроскопически можно выделить несколько их разновидностей: 1) пироксен-биотит-полевошпатовые роговики; 2) кварц-биотит-хлоритовые; 3) хлорит-кварц-полевошпатовые; 4) эпидот-цоизит-хлоритовые.

Содержание во всех разновидностях роговиков окиси бериллия постоянно и составляет по данным химических анализов этих пород 0,003%, т. е. на порядок превышает кларк этого элемента. Спектральным анализом в роговиках обнаружены следующие элементы: больше 1% Si, Al, Mg, Ca; 0,1—1% Fe, Ti; 0,01—0,1% Zn; 0,001—0,01% Be, Sn, Ni.

С этими роговиками связано присутствие в средних пробах скарнов таких минералов, как пироксен, биотит, хлориты, а также аксессуарии роговиков — рутил, циркон, шпинель. Сведения о формах выделения этих минералов, их физических свойств и бериллиеносности помещены в табл. 3.

Обращает на себя внимание факт довольно высокого содержания окиси бериллия в минералах роговиков — от 0,006 до 0,07%. Возможно, именно эти древние породы, будучи загрязнены гранитной магмой, были источником бериллия в гранитах и обусловили высокую бериллиено-

Краткая характеристика и бериллиенность минералов древних нескарнированных роговиков

Минерал	Краткая характеристика	Содержание $\text{BeO}$ , % в минералах из проб		
		1	2	3
Пироксены	Шестоватые и неправильные удлинённые зерна 0,1—0,25 мм. Бесцветные и зеленоватые. В шлифах бесцветен, угасание косое. По дебаграмме — диоксид-авгит	Не анализировали		
Биотит	Небольшие чешуйки черного цвета и их скопления	0,024	0,006	0,011
Хлорит	Скопления мелких чешуек, иногда розетковидные, зеленой окраски. Сильный плеохроизм в зеленоватых тонах пеннин	0,05	0,02	0,01
Эпидот	Тонкозернистые плотные агрегативные скопления до 1 мм и рассеянные выделения. В шлифах лимонно-желтого цвета с ярким плеохроизмом в желтовато-зеленых тонах. Пистацит	0,02	0,07	0,02
Шпинель	Изометричные зерна темно-зеленого цвета с уд. весом 3,5—4,2 г/см <sup>3</sup> . Изотопный, $N = 1,72$ . По дебаграмме — цинковая разновидность, крейтонит	Не анализировали		
Рутил	Короткостолбчатые кристаллы размером 0,07—0,1 мм, темно-красного цвета с сильным блеском. Уд. вес 4,2 г/см <sup>3</sup>	»	»	
Циркон	Мелкие кристаллики бипирамидального облика с узким пояском призмы, буровато-розового цвета	»	»	

ность последних. Внедрение интрузии этих гранитов привело к скарнированию карбонатных пород древней толщи и переотложению в них бериллия.

Среди собственных бериллиевых минералов скарнов обнаружены и изучены хризоберилл и берилл.

Х р и з о б е р и л л — очень редкий минерал скарнов. Присутствует только в виде мельчайшей редкой вкрапленности в магнетите и реже в самих скарнах без связи с магнетитом, притом всего лишь в одной пробе 2. При просмотре большого количества шлифов хризоберилл в скарнах в виде свободных выделений в породообразующих минералах обнаруживается исключительно редко. Он был установлен в магнитных фракциях всех классов крупности пробы 2, наиболее богатой по содержанию  $\text{BeO}$ , после продолжительного травления их в кипящей соляной кислоте, разбавленной 1 : 1. Травление проводили с целью растворения кальцита, доломита, магнетита. Нерастворимые остатки подвергали делению в тяжелых жидкостях. Хризоберилл был обнаружен в легких фракциях нерастворимых остатков при разделении в жидкости Клеричи, т. е. с удельным весом 3,5—4,2.

Зерна хризоберилла — неправильной, часто пластинчатой формы и с поверхности сильно корродированы. Иногда пластинки хризоберилла образуют плотные агрегаты, состоящие из плоских табличек, образующих «щетки». Пластинки часто сдвойникованы и стройникованы, уплощены перпендикулярно плоскости срастания и покрыты штриховкой. Отмечались пластинки, имеющие шестигранное строение. Цвет хризоберилла грязно-бурый и темно-серый, блеск стеклянный, тусклый. Зерна хрупкие, слабо просвечивают в тонких сколах. Средний показатель преломления, измеренный в иммерсионных препаратах, равен 1,748; двупреломление низкое, не плеохроирует, одноосный (+).

В кислотах нерастворим. Пластинки хризоберилла, составляющие агрегаты размером от сотых долей миллиметра до 0,25 мм, сцементированы труднорастворимыми минералами (флюоритом, адуляром) и всегда содержат тончайшую вкрапленность магнетита порядка нескольких микрон и менее.

Химическим анализом в хризоберилле обнаружены (в пересчете на 100%) 17,82%  $\text{BeO}$  и 82,18%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Спектральным анализом в хризоберил-

ле обнаружены 0,1—1% Si, Fe; 0,01—0,1% Mg, Mn, Zn, Zr; 0,001—0,01% Ti, Cu; минерал подтвержден рентгеноструктурным анализом.

Берилл макроскопически был обнаружен в виде мелких кристаллов размером от 0,1 до 0,5 мм в полевошатовом прожилке, секущем тонкозернистый магнетитовый скарн. Бериллу сопутствовали мелкие чешуйки светлой слюды и кристаллики черного турмалина размером до 0,1 мм. В прожилке берилл призматической формы, нежно-голубого цвета, прозрачный.

В протолочках средних минеральных проб скарнов берилл был обнаружен только в пробах 2 и 3, в легких фракциях всех классов крупности от 0,5 мм этих проб после обработки их в кипящей соляной кислоте, разведенной 1 : 1, для удаления гидроокислов железа и магнетита. Основное количество берилла в дробленых протолочках сосредоточивается в классах от —0,25 до + 0,07 мм. Здесь он представлен обломками призматических кристаллов и зернами неправильной формы, как правило, угловатыми. В осколках прозрачной, со стеклянным блеском, бесцветной или светло-голубой окраски. Некоторые зерна берилла содержат чешуйки светлой слюды. В прозрачных шлифах и иммерсионных препаратах бесцветный. Содержание BeO в нем 14%.

Установление количественного минерального состава бериллиеносных скарнов трех различных залежей и исследования бериллиеносности всех слагающих их минералов позволили рассчитать количественный баланс распределения бериллия по минералам изученных скарнов (табл. 4).

Как видно из данных табл. 4, основное количество окиси бериллия в гранат-везувиан-флюорит-магнетитовых скарнах проб 1 и 3 связано с магнетитом и лишь в пробе 2 — также с бериллом и хризобериллом. Значительное количество BeO рассеивается по пороодообразующим минералам.

В связи с большими относительными количествами окиси бериллия, заключенными в магнетите, остановимся несколько подробнее на характеристике его бериллиеносности. Содержание BeO в магнетитах принято нами 0,25%. Непосредственные химические анализы магнетитов из проб 1 и 3 давали в среднем эту цифру при колебаниях от 0,20 до 0,35%. Химический анализ монофракции магнетита из пробы 2 показал более высокое содержание BeO в нем — до 0,38%, а магнетитовые монофракции из более крупных классов пробы (до + 0,25 мм) содержали 0,5—0,8% BeO. Растворение магнетитов из этой пробы в соляной кислоте, анализ фильтратов и изучение нерастворимых остатков показали, что в растворившейся части монофракции, т. е. в чистом магнетите, содержание BeO также составляет 0,25%, а нерастворимые остатки содержат от 1 до 3% BeO, связанной главным образом с имеющимися в них хризобериллом, отчасти — бериллом.

В магнетитах из проб 1 и 2 находится 0,25% окиси бериллия в виде соединений, растворяющихся в соляной кислоте одновременно с ним самим. Дробное последовательное травление магнетитовых монофракций в кипящей HCl концентрации 1 : 20, 1 : 10, 1 : 5 и 1 : 1 показало, что растворение магнетита начинается в соляной кислоте, разбавленной 1 : 10, когда растворяется не более 15% его, и заканчивается полностью в HCl, разбавленной 1 : 5. Анализы фильтратов на BeO и соответствующие пересчеты показали, что с фильтрами HCl 1 : 10 и 2 : 5 в пробах 1 и 3 связано соответственно 1—15 и 80—98% окиси бериллия от общего количества. Остальное заключено в нерастворимые остатки, в которых содержание BeO не превышает 0,01—0,05%, а выход колеблется от 13 до 18%. Нерастворимые остатки представлены продуктами изменения пороодообразующих минералов (везувиана, граната, флюорита, полевых шпатов) с рассеянным бериллием. Никаких собственных бериллиевых минералов в них не обнаружено. Исключение, как упоминалось, представляют нерастворимые остатки пробы 2, в которых были обнаружены хризоберилл

Баланс распределения окиси бериллия по минералам магнетитовых скарпов  
на примере трех средних минеральных проб, отобранных из различных скарновых залежей района

Минерал	Проба 1				Проба 2				Проба 3			
	содержание минерала в пробе	содержание BeO в минерале	количество BeO в пробе за счет минерала		содержание минерала в пробе	содержание BeO в минерале	количество BeO в пробе за счет минерала		содержание минерала в пробе	содержание BeO в минерале	количество BeO в пробе за счет минерала	
			абс.	отн.			абс.	отн.			абс.	отн.
Магнетит . . . . .	64,62	0,25	0,1612	85,89	64,32	0,25	0,1608	34,057	58,28	0,25	0,1457	78,16
Роговики . . . . .	9,16	0,003	0,0003	0,16	1,00	0,003	0,00003	0,006	6,80	0,003	0,0002	0,11
Слюды . . . . .	6,10	0,024	0,0015	0,80	0,43	0,006	0,00002	0,004	4,76	0,007	0,0003	0,16
Кальцит . . . . .	2,57	0,003	0,0001	0,05	1,38	<0,003	—	—	1,26	0,003	<0,0001	<0,01
Флюорит . . . . .	2,55	0,006	0,0002	0,11	2,64	0,03	0,0008	0,168	5,94	0,006	0,0004	0,22
Гранат . . . . .	1,50	0,003	0,0001	0,05	3,28	0,06	0,0020	0,424	3,80	0,020	0,0008	0,43
Кварц, полевые шпаты . . .	0,78	0,003	—	—	4,0	0,003	—	—	6,50	0,003	0,0002	0,11
Доломит, гидроокиси железа	0,58	0,003	0,0001	—	1,55	0,003	—	—	1,33	0,003	<0,0001	<0,01
Везувиап . . . . .	0,20	0,20	0,0004	0,22	0,31	0,054	0,0017	0,360	0,30	0,25	0,0007	0,38
Турмалин . . . . .	Зн.	0,003	—	—	0,15	0,30	0,0045	0,955	0,05	0,004	<0,0001	<0,01
Датолит . . . . .	»	0,003	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Волластонит . . . . .	»	0,008	—	—	Зн.	0,008	—	—	—	—	—	—
Эцидот . . . . .	»	0,02	—	—	»	0,07	—	—	0,05	0,002	<0,0001	<0,01
Хлорит . . . . .	»	0,05	—	—	»	<0,00>	—	—	—	—	—	—
Берилл . . . . .	»	—	—	—	1,406	14,00	0,1968	41,682	0,11	14,00	0,0154	8,26
Хризоберилл . . . . .	—	—	—	—	0,214	17,82	0,0381	8,068	—	—	—	—
Шламы — 0,044 мм . . . . .	11,95	0,20	0,0239	12,72	19,32	0,35	0,0674	14,276	11,93	0,19	0,0227	12,17
Итого . . . . .	100,00	—	0,1877	100,00	100,00	—	0,47215	100,00	100,00	—	0,1869	100,00

и берилл. Микровключения этих минералов и обуславливают высокие (до 0,8%) содержания  $\text{BeO}$  в магнетитах из этой пробы.

Таким образом, можно заключить, что в чистом магнетите содержится в виде соединений, растворяющихся в  $\text{HCl}$  одновременно с ним самим, строго определенное и постоянное количество окиси бериллия — порядка 0,25%. Из растворимых в этих условиях минералов бериллия можно отметить лишь гельвин и бромеллит. В гельвине по теоретическому составу (Беус, 1960) содержится 13,52%  $\text{BeO}$ ; 51,12%  $\text{MnO}$ ; 32,46%  $\text{SiO}_2$ ; 5,78%  $\text{S}$ ; отношения  $\text{BeO} : \text{Mn}$  и  $\text{BeO} : \text{S}$  равны 1 : 3,8 и 1 : 0,4. Анализ монофракции чистого магнетита с содержанием 0,25%  $\text{BeO}$  показал, что в нем содержится 1,3%  $\text{MnO}$  и 0,08%  $\text{S}$ , т. е. отношения в нем  $\text{BeO} : \text{MnO}$  и  $\text{BeO} : \text{S}$ , равные, соответственно, 1 : 5,2 и 1 : 0,32, близки к теоретическим для гельвина. Таким образом, можно предположить, что 0,25%  $\text{BeO}$  в магнетите, переходящие в фильтрат одновременно с растворением самого магнетита, частично связаны с тонкодисперсными включениями гельвина не обнаруживаемого ни оптически, ни рентгеновским методом. Однако в связи с дефицитом серы в исследованных магнетитах не исключается возможность и нахождения небольшой части бериллия в магнетите в виде тонкораспыленной окиси бериллия — минерала типа бромеллита. Все остальное количество бериллия сверх 0,25%  $\text{BeO}$  содержится в магнетите в виде субмикроскопических и микроскопических включений хризоберилла, отчасти берилла, увеличивающих общее содержание  $\text{BeO}$  до 0,5—0,8%.

#### ВЫВОДЫ

Устанавливается, что в магнетитовых скарнах высоким содержаниям  $\text{BeO}$  (до нескольких десятых долей процента) не всегда отвечают соответствующие количества бериллиевых минералов.

Изучение вещественного состава гранат-везувиан-флюорит-магнетитовых скарнов из трех различных скарновых залежей одного месторождения показало идентичность их состава и связь основного количества бериллия с породообразующими минералами скарнов — магнетитом, везувианом, гранатом и др.

Основная часть бериллия в них (до 86% отн.) заключена в магнетитах, содержащих 0,25%  $\text{BeO}$  в форме соединений, растворяющихся в соляной кислоте одновременно с ним самим и полностью переходящих в фильтрат. В нерастворимых остатках бериллиевые минералы отсутствуют. Предполагается, что эти 0,25%  $\text{BeO}$  в магнетите могут быть связаны с тонкодисперсным гельвином, частично — с бромеллитом. Но не исключаются и другие растворимые в  $\text{HCl}$  формы нахождения бериллия в магнетите.

Магнетиты отличаются постоянством содержаний окиси бериллия (0,25%), находящейся в них в виде соединений, растворяющихся в соляной кислоте одновременно с магнетитом. Более высокие (сверх 0,25%) содержания  $\text{BeO}$  в магнетите обуславливаются наличием в них микровключений хризоберилла, очень редко — берилла, который иногда встречается и в виде мелких кристалликов в более поздних секущих скарны кварц-полевошпатовых прожилках.

Установленный характер бериллиености изученных скарнов предопределяет их отрицательные перспективы как возможного источника сырья для получения бериллия, но является интересным геохимическим фактом, еще раз доказывающим, что участие бериллия в процессе скарнообразования ограничивается вхождением его в том или ином виде в породообразующие минералы, причем не только силикаты (везувиан, гранат), но и в окислы (магнетит), и характеризуется крайней ограниченностью в образовании собственных бериллиевых минералов.



## ЛИТЕРАТУРА

- Б е у с А. А. Геохимия бериллия и генетические типы месторождений. Изд-во АН СССР, 1960.
- Г е о р г и е в с к а я О. Г. К вопросу о генезисе ритмично-витиевато-полосчатой текстуры рудных тел некоторых контактово-метасоматических месторождений.— Докл. АН СССР, 1955, 101, № 5.
- Г и н з б у р г А. И. Факторы, благоприятствующие концентрации редких элементов.— Сб. «Типы месторождений редких элементов и их поисковые признаки», 1961, вып. 14.
- Д ж а н с Р. Г. «Рибон-рок» — необычные бериллиеносные такситы.— В кн. «Геохимия, минералогия и месторождения бериллия (бериллий 3)». ИЛ, 1955.
- Е р е м е е в П. В. Описание гельвина из Люпикко и Урала.— Горный журнал, 1868, ч. IV.
- К а л е н о в А. Д. О составе минералов гельвиновой группы.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1959, вып. 3.
- К о с а л с Я. А. О гельвиноносном типе скарновых месторождений.— Геол. и геофиз. 1961, № 2.
- G l a s s J. J., J a n h s R. H., S t e v e n s R. E. Helvite and danalite from New Mexico and the helvite group.— Amer. Miner., 1944. 29, N 5—6.

А. С. НАЗАРОВА

**ОСОБЕННОСТИ МЕТАСОМАТОЗА  
ВО ФЛЮОРИТ-ФЕНАКИТ-БЕРТРАНДИТОВОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ**

Месторождение, на примере которого рассматриваются особенности формирования флюорит-бериллиевой минерализации, залегает в существенно карбонатных отложениях верхнего протерозоя (рис. 1). Последние представляют собой тонкослоистые углистые известняки, переслаивающиеся с углисто-глинисто-карбонатными сланцами, и составляют ядро антиклинальной складки, осложненной дизъюнктивными нарушениями.

Интрузивные породы в пределах рудного поля месторождения относятся к формации малых интрузий лейкократовых кварцевых сиенитов и сиенит-порфиров мезозойского возраста (200 млн. лет<sup>1</sup>). Они образуют небольшой штокообразный массив и маломощные многочисленные дайки. Эти породы интенсивно альбитизированы и окварцованы по зонам дробления; отличаются повышенным (против кларка) содержанием окиси бериллия, циркония и редких земель. Контактное изменение вмещающих кварцевые сиениты пород состоит в скарнировании известняков и ороговикании углисто-глинисто-карбонатных сланцев. Флюорит-фенакит-берtrandитовая минерализация накладывалась на вмещающие существенно карбонатные и контактово-измененные породы и в незначительной степени — на интрузивные породы (Назарова, 1965).

Рудные тела представляют собой метасоматически проработанные минерализованные зоны, а также метасоматические жильные тела и прожилки. Они приурочены к сериям субпараллельных тектонических нарушений, оперяющих крупный разлом. Пространственно рудные тела тяготеют к экзоконтактам штокообразного массива и его апофиз, приурочены к системам крутых, сближенных сколовых трещин и часто к контактам пропластков алюмосиликатных и карбонатных пород.

Главными минералами рудных тел являются: из жильных — флюорит, микроклин, альбит, кварц, кальцит, сидерит, из редкометалльных — фенакит, берtrandит; в подчиненных количествах присутствуют молибденит, пирит, галенит, сфалерит, циркон, ферриторит, мусковит.

Внутреннее строение и минеральный состав рудных тел весьма неоднородны и находятся в зависимости от состава и текстуры вмещающих пород. В относительно однородных условиях залегания отмечается и относительная однородность строения, формы и состава руд. Например, в углистых известняках встречаются метасоматические жилы существенно микроклин-флюоритового состава с фенакитом, характеризующиеся зональным строением (рис. 2). В тонкопереслаивающихся известняках и углисто-глинисто-карбонатных сланцах часто отмечаются гнезда и линзы флюорит-

<sup>1</sup> На материале Н. Я. Кузьмина определен К-Аг-методом О. В. Скрынниковым в 1961 г.

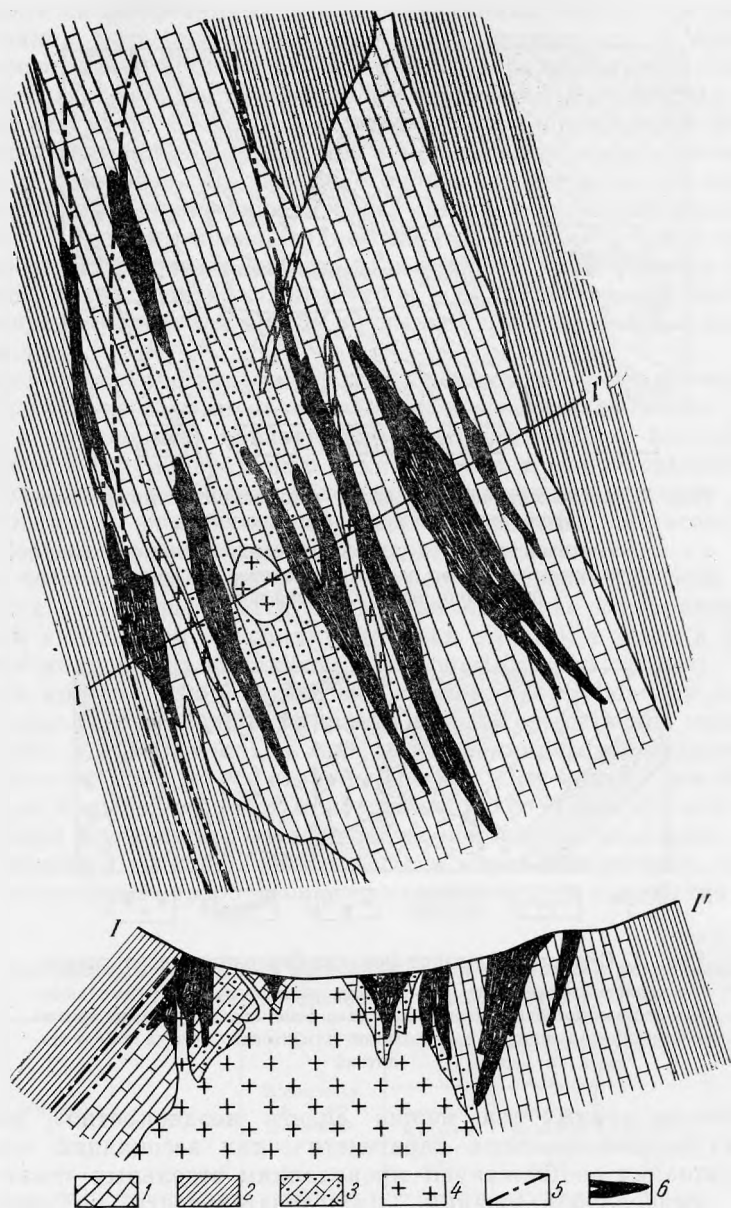


Рис. 1. Схема геологического строения флюорит-фенакит-берtrandитового месторождения:

1 — углистые известняки с тонкими пропластками углисто-глинисто-карбонатных сланцев (Pt<sub>3</sub>); 2 — углисто-глинисто-карбонатные сланцы (Pt<sub>3</sub>); 3 — скарнированные углистые известняки; 4 — лейкократовые кварцевые сланцы и сиенит-порфиры; 5 — тектонические нарушения; 6 — рудные тела

фенакит-берtrandитового состава. Строение их сложное, причем четко фиксируется последовательность образования двух минеральных ассоциаций: первая — флюорит-микроклин с фенакитом и кварцем, вторая — альбит, берtrandит с флюоритом (рис. 3). В интрузивных породах оруденение чаще представлено разновозрастными прожилками, состав которых характеризуется двумя упомянутыми выше минеральными ассоциациями, а также более поздними кварц-сульфидными прожилками, содержащими молибденит и в небольшом количестве — сфалерит, галенит и пирит.

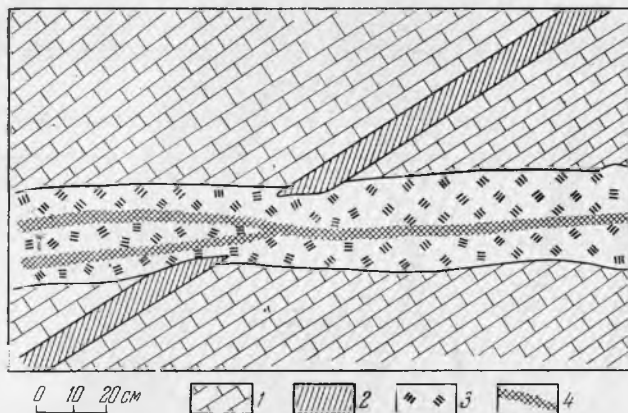


Рис. 2. Метасоматическая жила в известняке микроклин-флюоритового состава с фенакитом

1 — углистые известняки; 2 — углисто-глинисто-карбонатные сланцы;  
3 — микроклин-флюоритовая порода с фенакитом и кварцем; 4 — существенно микроклиновая порода



Рис. 3. Строение флюорит-фенакит-бертрандитового гнезда

1 — углистые известняки; 2 — углисто-глинисто-карбонатные сланцы;  
3 — микроклин-флюоритовая порода с фенакитом; 4 — существенно микроклиновая порода; 5 — флюорит-альбитовая порода с бертрандитом]

В строении рудных тел можно видеть неоднократное наложение нескольких разновозрастных парагенетических ассоциаций минералов. Такие ассоциации соответствуют проявлениям отдельных этапов общего процесса минералообразования, последовательность которых лучше всего устанавливается при изучении метасоматических прожилков. Доказательством метасоматического образования прожилков являются их зональность, закономерное изменение состава по зонам и их маломинеральность.

При изучении главным образом этих прожилков (изменений их состава, строения, соотношения) установлено, что процесс образования флюорит-фенакит-бертрандитовой минерализации происходил в три последовательных этапа, различных по активности щелочей и обусловленных эволюцией единого рудообразующего раствора. Проявлены они в нескольких последовательно образованных парагенетических минеральных ассоциациях, отличающихся устойчивой последовательностью. Эти этапы названы нами: I — микроклин-флюоритовым, II — альбитовым и III — кварц-сульфидным — по основным минеральным компонентам, соответствующим определенному этапу.

Первый этап (микроклин-флюоритовый) наступил после консолидации интрузии кварцевых сиенитов, сопровождающих даек и образования в

экзоконтакте скарнированных и ороговикованных пород. Он выразился в образовании метасоматических жил, линзовидных тел и прожилков. Строение этих тел и прожилков (см. рис. 2) характеризуется четкой зональностью: в осевой части обычно располагается маломощная зона (от долей сантиметра до 1—2 см), сложенная равномернoзернистой породой существенно микроклинового состава с подчиненным количеством кварца, фенакита и флюорита. По обе ее стороны симметрично располагаются внешние зоны микроклин-флюоритового состава с небольшим количеством фенакита и кварца, имеющие резкие границы с осевой зоной и с вмещающими породами. Эти зоны значительно большей мощности (от сантиметров до нескольких десятков сантиметров, а в раздувах — до метра), причем в раздувах отмечается иногда по две или три субпараллельные микроклиновые зоны.

В зависимости от состава вмещающих пород минеральный состав внешних зон несколько варьирует, но главными минералами в них являются флюорит и микроклин, образующие парагенетическую ассоциацию.

Для выяснения минеральных и химических преобразований, приведших к образованию названных тел, изучали изменения пород по разрезам, ориентированным вкрест простирания маломощных метасоматических жилок. Соответствующие данные приведены в табл. 1—5.

Очень четко первый этап рудного процесса прослеживается в чистых известняках. Он выразился в замещении кальцита флюоритом с одновременным выделением микроклина (первая стадия), а затем в частичном замещении микроклина фенакитом и кварцем (вторая стадия). При этом образуется простая метасоматическая колонка, состоящая из двух резко ограниченных зон: II зона представлена породой существенно микроклинового состава (тыловая зона), I зона — микроклин-флюоритовая, симметрично расположенная по обе стороны II зоны. При этом I зона отличается значительно большей мощностью по сравнению со II зоной и характеризуется в общем постоянным соотношением количества флюорита и микроклина, близким 7 : 3 (табл. 1). Кроме того, как видно из табл. 1, химические и минеральные преобразования известняка при воздействии на него

Таблица 1  
Минеральный состав зон метасоматической колонки в известняках  
(по данным подсчета в шлифах, вес.%)

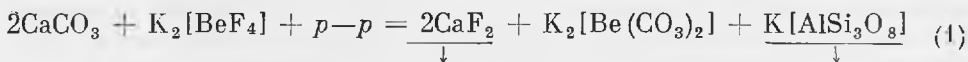
Минерал	Известняк, в 3 см от жилы	Микроклин-флюоритовая порода (II зона)			Микрокли- новая порода (I зона)
		мини- мальное содержа- ние	макси- мальное содержа- ние	среднее по 5 шли- фам	
Кальцит . . . . .	90	3	10	5	1
Микроклин . . . . .	—	18	42	28	96—97
Кварц . . . . .	3	0,5	3	1	1
Флюорит . . . . .	1	58	82	65	1
Биотит . . . . .	2,7—3	—	—	—	—
Пирит . . . . .	2	1	3	—	—
Апатит и другие минералы	1,0	—	—	—	—
Фенакит . . . . .	—	0	4	1	1—2
Объемный вес . . . . .	2,64—2,73 (2,68) *	2,81—2,91			2,3—2,5
Общая пористость, % . . . . .	1,7—3,2 (3,1)	3,4—4,4			6—7,9

\* В скобках указано среднее значение.

рудобразующего раствора сопровождалось изменением объемного веса и общей пористости в различных зонах колонки.

Количественная характеристика изменения пород во вторую стадию затруднительна, потому что масштабы преобразований очень невелики, на что указывает малое содержание фенакита.

Исходя из сказанного, можно представить преобразование известняков в микроклин-флюоритовую породу в виде двух последовательных реакций в предположении, что фтор и бериллий переносились в форме фторбериллата калия  $K_2[BeF_4]$ :



где  $p-p$  — насыщенный компонентами вполне подвижного избыточного минерала — микроклина.

Расчет объемных соотношений продуктов реакции по уравнениям (1) и (2) дал следующие результаты (табл. 2),

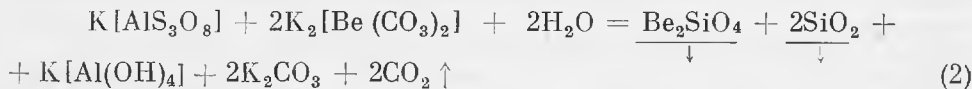
Таблица 2

Результаты расчета объемных соотношений продуктов реакции по уравнениям (1) и (2)

Минерал	Объем молекулярный, $KX^3$	Объем, %
По уравнению (1)		
Кальцит . . . . .	71,4	100
Флюорит . . . . .	49,1	69
Микроклин (осажденный) . .	22,3	31
По уравнению (2)		
Микроклин . . . . .	177,8	100,0
Фенакит . . . . .	36,7	20,6
Кварц . . . . .	74,6	41,4
Дефицит объема . . . . .	66,5	28,0

Из уравнения (1) и табл. 2 видно, что при замещении двух молекул кальцита двумя молекулами флюорита образуется дефицит объема примерно в 31% по отношению к исходному объему кальцита, который частично восполняется микроклином, причем образуется порода, обладающая несколько большей пористостью чем известняк (см. табл. 1).

Далее преобразование породы происходит под воздействием раствора, в котором по сравнению с исходным изменилась активность бериллия. Вероятно, последний перешел из фторбериллата в менее устойчивое соединение, например карбонат-бериллат калия:



в растворе

Уравнение (2) в схематической форме отражает образование фенакита по микроклину с одновременным выделением кварца (парагенезис: фенакит + кварц), причем реакция шла с дефицитом объема твердой фазы, что подтверждается несколько повышенной пористостью фенакит-микроклин-флюоритовой породы по сравнению с микроклин-флюоритовой (см. табл. 1).

Факт образования по микроклину ортосиликата, а не алюмосиликата бериллия можно объяснить повышенной щелочностью растворов, которая



обусловила подвижное состояние алюминия, вероятно, вследствие образования алюминатов, как это предполагается в уравнении (2).

Особенности первого этапа рудообразования в участках частого переслаивания известняков и сланцев можно проиллюстрировать на примере другой метасоматической жилки (рис. 4), но, к сожалению, в последней имеются следы наложения более поздних этапов рудообразования.

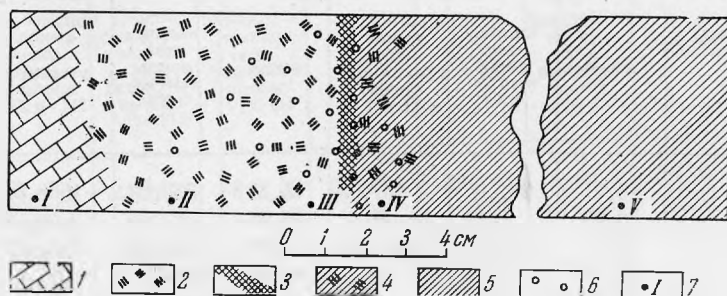


Рис. 4. Строение фенакит-микроклин-флюоритовой жилы

1 — метаморфизованный углистый известняк; 2 — микроклин-флюоритовая порода; 3 — микроклиновая порода; 4 — флюоритизированный углисто-глинисто-карбонатный сланец; 5 — неизменный углисто-глинисто-карбонатный сланец; 6 — фенакит; 7 — места отбора проб

Жилка эта залегает в тонкослоистой существенно карбонатной породе, имеет зональное строение, причем осевая ее часть, содержащая преимущественно микроклин, приурочена к контакту пропластков почти чистого известняка и углисто-карбонатного сланца, а зоны, расположенные симметрично по обе ее стороны, имеют различную мощность при близком минеральном составе (табл. 3).

Таблица 3

Минеральный состав зон метасоматической жилы в переслаивающихся известняках и углисто-карбонатных сланцах (по данным подсчета в шлифах, вес.%)

Минерал	Проба				
	I	II	III	IV	V
Кальцит . . . . .	84,2	17,4	4,1	20,5	41,0
Флюорит . . . . .	0,5	45,2	2,8	10,2	1,0
Альбит . . . . .	2,7	4,0	6,3	16,35	6,1
Микроклин . . . . .	—	7,8	64,0	25,0	—
Кварц . . . . .	—	—	4,5	3,0	21,1
Биотит . . . . .	0,5	—	10,2	13,5	8,6
Мусковит . . . . .	—	—	—	4,5	—
Везувиан . . . . .	4,2	17,2	—	—	—
Двопсид . . . . .	4,7	—	—	—	5,8
Фенакит . . . . .	—	3,5	0,57	0,1	—
Пирит . . . . .	0,4	1,3	5,5	2,3	10,1
Ильменит . . . . .	—	—	1,2	1,8	0,6
Апатит . . . . .	—	1,4	—	1,7	2,3
Прочие минералы . . . . .	3,2	2,4	0,8	1,0	1,4
Сумма . . . . .	100	100,2	100	100	101,4
Пористость, % . . . . .	3	—	7	—	1,0

Изменение состава известняков

Компоненты	Проба I, известняк, объемный вес 2,68		Проба II, микроклин-флюоритовая порода, объемный вес 2,91				Проба III, порода,
	вес. %	количество ионов в 16 000 кХ <sup>3</sup>	привнос — вынос (абс. разница) пробы II и I	вес. %	количество ионов в 16 600 кХ <sup>3</sup>	привнос — вынос (абс. разница) пробы III и II	общий привнос — вынос (абс. разница) пробы III и I
SiO <sub>2</sub>	6,4	281,8	+457,08	15,25	738,88	+1688,8	+2125,9
TiO <sub>2</sub>	0,06	2,14	-0,1	0,08	2,04	+20,92	+20,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,2	64,32	+160,91	3,97	225,23	+644,78	+805,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,23	6,97	+16,31	0,60	23,28	+87,6	+103,91
FeO	0,95	34,84	+17,54	1,31	52,38	+54,8	+72,34
MnO	0,03	—	—	0,07	—	+4,76	+4,76
MgO	1,11	73,16	+17,05	1,25	90,21	-72,52	-55,47
CaO	50,20	2399,0	+180,38	49,52	2579,38	-2435,76	-2255,4
BeO	0,0012	—	+174,6	1,5	174,6	-147,15	+27,45
K <sub>2</sub> O	0,6	32,16	+90,06	2,0	122,22	+548,34	+638,40
Na <sub>2</sub> O	0,33	28,41	+76,35	1,1	104,76	-41,4	+34,95
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,31	11,25	+12,03	0,6	23,28	-21,17	-9,14
S	0,24	20,18	+45,29	0,72	65,47	+176,25	+221,54
F	0,5	35,38	+1656,78	22,1	1692,16	-1593,53	+63,25
CO <sub>2</sub>	35,72	2175,65	-1669,05	7,66	506,6	-397,41	-2066,46
H <sub>2</sub> O + П. п. п.	2,99	889,8	-861,86	0,08	27,94	+300,48	-561,4
O	—	8036,33	-2096,3	—	5940	+1448,4	-648,0
—S	0,091	—	—	0,27	—	—	—
—F <sub>2</sub> = O	0,21	—	—	9,28	—	—	—
Сумма	100,57	14 091	+2904	93,26	12368	+4955,1	+4119,0
	—	—	-4627	—	—	-4703,9	-5595,87
	—	—	-1723	—	—	+246,2	-1476,87

Проба I (см. рис. 4) характеризует химический состав мраморизованного, участками скарнированного углистого известняка гранобластовой структуры, массивной текстуры, взятого в экзоконтакте жилки, а пробы II—IV — из разных ее зон.

Проба II отражает состав существенно микроклин-флюоритовой породы (образовавшейся по скарнированному известняку), гранобластовой и гицидиобластовой структуры, обусловленной преобладанием в породе идиобластовых выделений флюорита над ксенобластовыми зернами триклинного микроклина и фенакита, а также реликтивными минералами.

Проба III взята из крупнозернистой существенно микроклиновой породы, слагающей осевую часть жилки. В ней отмечается цепочка кристалликов сульфидов, ориентированная по простиранию жилки, а по контакту с флюоритовыми зонами микроклин альбитизирован.

Проба IV характеризует состав полевошпатизированного и флюоритизированного углисто-глинисто-карбонатного сланца; структура породы гранобластовая с переходом в лепидогранобластовую.

Проба V взята из тонкопереслаивающегося углисто-карбонатного сланца с маломощными пропластками углистого известняка вдали от рудного

Таблица 4

## п углисто-карбонатных сланцев

существенно микроклиновья объемный вес 2,64			Проба IV, флюоритизирован- ный сланец, объемный вес 2,7			Проба V, углисто-карбонатный сланец, объемный вес 2,7		
вес. %	количе- ство ионов в 16 600 кХ <sup>3</sup>	общий привнос вынос (абс. разница) пробы V и III	привнос — вынос (абс. разница) пробы IV и III	вес. %	количе- ство ионов в 16 600 кХ <sup>3</sup>	привнос — вынос (абс. разница) пробы V и IV	вес. %	количе- ство ионов в 16 600 кХ <sup>3</sup>
54,80	2407,68	+871,76	+813,06	35,48	1594,62	+58,70	54,04	1535,92
0,64	22,96	+12,72	-5,39	0,85	28,35	+17,5	0,33	10,84
16,78	870,01	+536,71	+538,45	12,46	331,56	-1,74	6,25	333,3
3,33	110,88	+3,56	+46,08	1,94	64,8	-42,52	3,18	107,32
2,93	107,18	-12,0	-10,27	3,14	117,45	-1,89	3,33	119,24
0,14	4,76	-1,2	+0,17	0,13	4,59	-1,37	0,16	5,96
0,27	17,69	-142,2	+162,67	2,69	180,36	+20,47	2,41	159,89
3,04	143,62	-983,74	-833,78	20,30	977,4	-149,96	23,3	1127,36
0,26	27,45	+27,45	+22,59	0,045	4,86	+4,86	0,008	—
12,00	670,56	+610,94	+338,46	5,75	332,1	+272,48	1,0	59,62
0,75	63,36	+0,49	-106,74	1,95	170,1	+107,23	0,73	62,87
0,04	2,11	-35,83	-27,59	0,75	29,7	-8,24	1,0	37,94
2,93	241,72	-230,9	+135,34	1,26	106,38	-366,24	5,58	472,62
1,42	98,63	+55,13	-256,82	5,0	355,45	+311,95	0,61	43,5
1,82	109,19	-999,2	-444,85	9,03	554,04	-554,35	18,0	1108,39
1,12	328,42	-121,44	-349,82	2,26	678,24	+228,34	1,5	449,86
—	7388,37	-375,3	+7,0	—	7395,0	-368,7	—	7763,7
1,11	—	—	—	0,48	—	—	—	—
0,60	—	—	—	2,1	—	—	—	—
100,59	12615	+2108,3	+1902	100,38	12926	+1021,5	—	13 398
—	—	-2901,8	-2198	—	—	-1403,7	—	—
—	—	-793,6	-296	—	—	-382,2	—	—

тела. Текстура породы тонкополосчатая, структура ластопелитовая, обусловленная, по-видимому, зачаточной кристаллизацией порфиробласт диопсида.

Химические анализы этих проб и пересчет их по атомно-объемному методу, предложенному В. А. Рудником (1962), приведены в табл. 4.

Анализ табл. 3 и 4 подтверждает визуальные наблюдения о том, что первый этап рудного процесса в карбонатных породах с различным соотношением карбонатной и алюмосиликатной составляющих выразился так же, как и в случае чистых известняков, — в замещении кальцита флюоритом с подчиненным, но обычно вполне определенным количеством микроклина. При этом образуется та же метасоматическая колонка, в которой парагенезис флюорит + микроклин слагает две четкие метасоматические зоны, характеризующие первую стадию. Здесь также намечается тенденция к образованию двух зон более позднего парагенеза — фенакит + кварц и кварц, образующихся по микроклину и характеризующих вторую стадию. Особенности второй стадии выявились при изучении шлифов, которое показало, что в стадию формирования фенакита обычно выделялся кварц и редко — мусковит или биотит. Но так как эта стадия

проявилась сравнительно слабо и только в замещении небольшой части микроклина, то во вторую стадию и не образуется четкая метасоматическая колонка. Ассоциация фенакит + кварц развивалась по обеим зонам первой стадии, а мономинеральный кварц, отмечающийся в виде мелких прожилкового типа обособлений, приурочен пространственно к микроклиновой зоне первой стадии.

В чем же заключаются особенности этого процесса при последовательном рассмотрении изменения химического и минерального составов пород от неизмененных к микроклиновой зоне?

1. Как видно из рис. 4, при изменении известняков под воздействием рудообразующего раствора не наблюдается постепенных переходов; наоборот, фиксируется резкая смена известняка микроклин-флюоритовой породой, содержащей реликты известняка (см. табл. 4, пробы I и II). При этом изменении известняка преобладает вынос компонентов, который составляет 12% от общего состава по числу ионов в единице объема. Выносятся главным образом углекислота, а привносятся фтор, калий, бериллий, кремний и алюминий. Последние два элемента, по-видимому, заимствовались из алюмосиликатных частей неоднородных вмещающих пород, а не привносились раствором. Некоторое увеличение этих двух элементов в пробе II по сравнению с пробой I так же, как и увеличение магния и натрия, тоже можно объяснить неоднородным составом вмещающих карбонатных пород, для которых характерны широкие колебания в соотношении карбонатной и алюмосиликатной составляющих в соседних маломощных пропластках.

Результатом рассматриваемого процесса является образование породы с большим объемным и удельным весом, но с повышенной пористостью по сравнению с замещаемым известняком. Преобладающий по количеству минерал в ней — плотный флюорит.

Дальнейшее преобразование существенно флюоритовой породы в микроклиновую осуществляется практически при равенстве привноса и выноса вещества. Выносятся все элементы, кроме кремния, алюминия и калия, которые привносятся, образуя микроклин — минерал с крупной и менее плотной молекулой по сравнению с флюоритом.

Общее изменение породы от известняка (проба I) до полевошпатового прожилка (проба III) сопровождалось преобладанием выноса над привносом, причем вынос составлял около 10% от общего состава по числу ионов в единице объема (см. табл. 4, графу 8). Происходит увеличение общей пористости по мере увеличения интенсивности метасоматической переработки пород.

2. При флюоритизации углисто-карбонатных сланцев процесс идет также с преобладанием выноса над привносом (пробы V и IV), но это преобладание значительно меньше (около 3%), чем в случае известняка, что объясняется меньшей интенсивностью замещения кальцита флюоритом в сланцах и выражается также в меньшей мощности зоны I в них (см. рис. 4). Вероятно, причина этого — небольшая пористость сланцев (около 1%), затрудняющая поступление растворов в породу. Сравнивая минеральный состав проб II и IV, видим, что новообразованным минералом в породе, охарактеризованной пробой IV, кроме флюорита и микроклина является еще и мусковит. Таким образом, преобразования углисто-карбонатного сланца несколько отличаются от преобразований известняка под влиянием того же раствора, что сказывается и в соотношении микроклина и флюорита (2,5 : 1).

Упомянутое увеличение пористости от неизмененной породы к тыловой зоне и непропорциональное развитие зон не согласуются с известными положениями Д. С. Коржинского (1953, стр. 340), касающимися теоретических допущений при построении инфильтрационной метасоматической колонки: «...Пористость на протяжении колонки не изменяется» и «... по мере просачивания раствора... происходит только равномерное (про-

порциональное) разрастание зон в направлении течения раствора...» При этом Д. С. Коржинский подчеркивает, что в природных метасоматических процессах выработанные им допущения в той или иной степени нарушаются.

Непропорциональное разрастание метасоматических зон происходит, вероятно, по многим причинам и, возможно, нередко встречается в природе. В данном конкретном случае главным из факторов, обусловивших это, является неодинаковая проницаемость пород метасоматической колонки.

Вопрос о проницаемости пород метасоматической колонки очень сложен и еще изучается, поэтому мы можем учитывать только лишь первые полученные результаты.

Так, общеизвестно, что проницаемость пород зависит, во-первых, от общей пористости пород. Как уже указывалось, общая пористость на протяжении метасоматической колонки увеличивается от неизменной породы к породе тыловой зоны. Растворы, просачиваясь от тыловой зоны через микроклин-флюоритовую породу в неизменную, будут проходить этот путь в различных сечениях с разной скоростью (быстрее — в микроклиновой и микроклин-флюоритовой и медленнее — в известняке и сланце).

Во-вторых, скорость просачивания анионной и катионной частей растворов в отдельных зонах колонки будет зависеть от заряда стенок капилляров слагающих ее пород. Для выяснения знака заряда пород мы определяли знак электрокинетического потенциала (дзета-потенциала) суспензии этих пород<sup>1</sup>, который представляет собой знак заряда внешней обкладки двойного электронного слоя в капиллярах при фильтрации растворов и соответствует знаку заряда породы. Установлено, что известняки и углестокарбонатные сланцы имеют положительный дзета-потенциал, микроклин-флюоритовая порода (без фенакита) — отрицательный, а та же порода с фенакитом — и положительный, и отрицательный знаки.

Учитывая это, можно полагать, что отрицательный знак заряда стенок капилляров вызывает ускоренное движение анионов раствора в микроклин-флюоритовой породе.

В-третьих, рудообразующий раствор, содержащий фтор, по-видимому, в форме комплексных соединений, проходя через микроклин-флюоритовую породу, не реагирует с флюоритом, потому что кальций во флюорите находится в очень тесной связи с фтором (энергия кристаллической решетки очень велика, произведение растворимости невелико). Кроме того, рудообразующий раствор можно рассматривать насыщенным по отношению к флюориту, так как последний образовался за счет фтора из этого же раствора. Поэтому обменной реакции происходить не будет, и, следовательно, рудообразующий раствор и микроклин-флюоритовую породу можно считать метастабильной системой, в которой практически не замечается превращений.

Из сказанного следует, что в метасоматической колонке практически не происходит разрастания тыловой зоны. Причины этого: 1) повышенная скорость просачивания раствора через микроклин-флюоритовую (соседнюю) зону и главным образом анионной его части, что объясняется повышенной общей пористостью и отрицательным знаком дзета-потенциала; 2) большая прочность флюорита как химического соединения; 3) практически метастабильное состояние системы микроклин-флюоритовая порода — раствор.

В скарнированных породах первый этап выразился значительно слабее, чем в карбонатных. Он проявился главным образом в избирательной флюоритизации неизменных карбонатных участков породы с образованием тех же ассоциаций минералов, что и в известняках, а также в замещении по трещинам скарновых минералов. Так, наиболее часто отмечается замещение по тонким ветвящимся трещинкам везувiana биотитом и флю-

<sup>1</sup> Определение выполнено О. В. Щербак методом электрофореза.

оритом, диопсида — актинолитом. Часто встречаются изъеденные зерна диопсида с зеленой каймой актинолита. Структура породы в таких случаях гранобластовая, с калифитовыми каемками вокруг кристаллоблоков диопсида неправильной формы. Основная ткань породы состоит из мелких зерен микроклина, флюорита, кварца и кальцита.

На основании изложенного и анализируя парагенетические ассоциации минералов, образовавшихся в первый этап, можно предполагать, что рудообразующий раствор был обогащен щелочами (главным образом калием), а также отличался повышенным содержанием и высокой активностью фтора. Этот раствор взаимодействовал с карбонатными породами, вследствие чего образовалась существенно микроклин-флюоритовая порода с фенакитом и кварцем. При этом главное значение имели фтор, калий

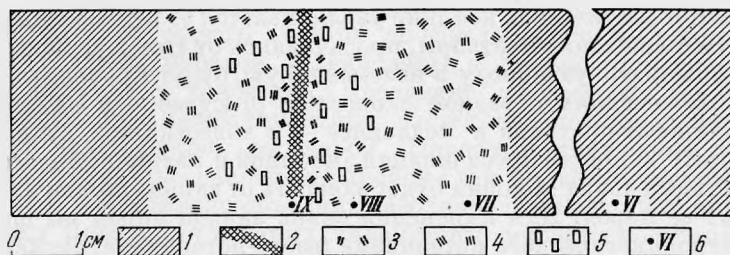


Рис. 5. Зональная метасоматическая жила в ороговикованных углисто-глинисто-карбонатных сланцах

1 — ороговикованный углисто-карбонатный сланец; 2 — микроклин; 3 — альбит; 4 — альбит-флюоритовая порода; 5 — берtrandит; 6 — места отбора проб

и бериллий. Последние вместе с торием, цирконием и другими редкими элементами привносились рудообразующим раствором, а кремний и алюминий заимствовались из алюмосиликатных пропластков вмещающей толщи.

Карбонатные породы в этом процессе играли существенную роль. В начале процесса они являлись осадителями фтора, связывая его вследствие образования флюорита и разлагая тем самым комплексные фтористые соединения, в форме которых, по-видимому, переносился бериллий. В реакции замещения кальцита флюоритом только один из минералообразующих компонентов (кальций) инертен, а образующийся минерал (флюорит) развивался с дефицитом объема (около 30%), который не всегда полностью компенсировался выделением микроклина.

Оставшийся после кристаллизации микроклина раствор, отличавшийся повышенной активностью бериллия по сравнению с исходным, взаимодействовал с микроклином. При этой реакции инертным был только бериллий и образовался замещающий минерал (фенакит) вместе с ассоциирующим с ним кварцем. Фенакит образовался также и непосредственно по сланцам, из которых заимствовал кремний, а алюминий вместе с другими элементами в то время был подвижным.

В некоторых рудных телах процесс образования бериллиевой минерализации закончился выделением фенакита. Но в большинстве других рудных тел имело место продолжение этого процесса, которое выразилось в последовательном проявлении еще двух этапов, разорванных тектоническими подвижками.

Второй этап играл большую роль в формировании месторождения. Ему предшествовало раздробление вмещающих пород и ранее образовавшихся тел с фенакит-микроклин-флюоритовой минерализацией несколькими системами трещин. К этим трещинам и приурочена локализация минеральных ассоциаций второго этапа рудообразования: альбит + кварц и берtrandит + флюорит.



Для выяснения преобразований, происшедших в процессе описываемого (второго) этапа минерализации, были взяты четыре пробы вкрест простираения жилки, залегающей в ороговикованном углисто-карбонатном сланце (рис. 5).

Проба VI — ороговикованный углисто-карбонатный сланец вдали от жилки; проба VII — ороговикованный и флюоритизированный углисто-карбонатный сланец в 3 см от жилки; проба VIII — эндоконтактовая зона жилки флюорит-альбитового состава с берtrandитом и реликтами микроклина в альбите; проба IX — маломощная осевая часть жилки существенно микроклинового состава (реликтовая, слабоальбитизированная).

Химические анализы проб VI—IX были пересчитаны по атомно-объемному методу, и, кроме того, определен также минеральный состав проб (табл. 5).

Таблица 5

Минеральный состав зон метасоматической жилы, залегающей в ороговикованном углисто-карбонатном сланце (по данным подсчета в шлифах, вес.%)

Минерал	Проба			
	VI	VII	VIII	IX
Кальцит . . . . .	25,2	14,0	15,6	2,4
Доломит . . . . .	0,7	—	—	—
Флюорит . . . . .	1,2	14,0	16,0	13,5
Альбит . . . . .	34,6	48,0	40,5	3,9
Микроклин . . . . .	—	—	—	64,5
Кварц . . . . .	8,7	6,0	—	4,2
Биотит . . . . .	24,8	9,6	9,6	8,8
Диопсид . . . . .	—	—	9,0	—
Берtrandит . . . . .	—	0,08	0,49	0,09 (Фенакит)
Пирит . . . . .	2,7	2,7	4,1	—
Апатит . . . . .	0,3	0,7	0,6	—
Сфен . . . . .	1,8	1,7	1,8	—
Лимонит . . . . .	—	—	2,5	—
Ильменит . . . . .	0,3	—	—	—
Прочие минералы . . . . .	—	3,3	—	—
Сумма . . . . .	100,1	100	100	99,2

Сопоставление обработанных материалов подтверждает визуальные наблюдения в том, что на жилку существенно микроклин-флюоритового состава с фенакитом наложился новый минеральный ассоциация, причиной которых было взаимодействие существенно натриевых растворов с микроклин-флюоритовой породой. Это вызвало замещение микроклина альбитом и растворение щелочными растворами флюорита и фенакита, о чем свидетельствуют реакционные взаимоотношения этих минералов с альбитом<sup>1</sup>. Вслед за альбитизацией и растворением фенакита и флюо-

<sup>1</sup> Данные опытов по изучению растворимости фенакита и флюорита, которые проводятся автором совместно с Э. А. Журковой, подтверждают справедливость нашего предположения о возможности растворения фенакита и флюорита в щелочах. Так, установлено, что флюорит полностью разлагается в 20% растворе едкого натрия при температуре 230° и давлении 20 ат (в автоклаве); частично растворим он и при комнатной температуре. Фенакит же, который считается нерастворимым в кислотах (Поваренных, 1958), частично растворим в 20% растворе едкого натрия при подогревании до 50° и нормальном давлении.



Рис. 6. Замещение фенакита берtrandитом. Увел. 30, николи параллельны

1 — микроклин; 2 — фенакит; 3 — флюорит; 4 — берtrandит

рита происходило образование берtrandита, а также светлоокрашенного флюорита в виде свободных зерен или кайм на зональных кристаллах раннего флюорита. Берtrandит замещал фенакит (рис. 6), микроклин, а также разивался в виде порфиробласт по сланцам. Одновременное выделение берtrandита с рутилом, который встречается в виде включений в берtrandите, а также присутствие в последнем германия свидетельствуют об окислительном характере минералообразующей среды в момент образования этих минералов (Назарова, 1964).

Исследования показали, что преобразование ороговикованного углесто-карбонатного сланца (проба VI) во флюорит-альбитовую породу с берtrandитом (проба VIII) происходит практически при равенстве привноса и выноса и сопровождается выносом калия и привносом натрия. Совершается это преобразование последовательно: вначале образуется флюорит-микроклиновая порода с фенакитом, которая может быть охарактеризована пробой IV (см. табл. 4), а затем флюорит-альбитовая (проба VIII).

Третий этап (в настоящее время еще мало изучен) выразился в образовании маломощных кварцевых прожилков с сульфидами: молибденитом, сфалеритом, галенитом, пиритом, арсенопиритом. Эти прожилки в зоне экзо-эндоконтакта интрузива образуют высокие концентрации молибденита, а с удалением от него во флюорит-берtrandитовых телах содержание молибдена не превышает сотых долей процента. Таким образом, на месторождении создается пространственное разобщение бериллиевой и молибденовой минерализации.

Интересен факт приуроченности высоких концентраций молибденита к контактово-измененным породам алюмосиликатного состава (в эндоконтакте интрузивного массива) и малых содержаний — к скарнированным известнякам и микроклин-альбит-флюоритовым телам. Вероятно, переход

кремнекислых растворов, содержащих молибден, из кислой алюмосиликатной среды в более основную (часто карбонатную) вызывал перепад рН раствора, необходимый для отложения молибденита. Это могло явиться одним из факторов, обусловивших зональность распределения бериллиевого и молибденового оруденения на месторождении.

## ВЫВОДЫ

Изложенный фактический материал позволяет сделать следующие выводы.

1. Процесс образования флюорит-фенакит-берtrandитовой минерализации в месторождении, залегающем в тонкопереслаивающихся алюмосиликат-карбонатных породах, был длительным и проходил метасоматическим путем в три последовательных этапа.

2. В процессе первого этапа образования флюорит-фенакит-берtrandитовой минерализации возникла простая метасоматическая колонка, состоящая из двух зон, особенностью развития которой было непропорциональное разрастание зон. Это выразилось в том, что тыловая зона существенно микроклинового состава практически не наступала на внешнюю микроклин-флюоритовую, а мощность последней с течением процесса увеличивалась.

Данный факт объясняется следующими причинами: а) практически метастабильным состоянием системы микроклин-флюоритовая порода — рудообразующий раствор; б) повышенной скоростью просачивания раствора через микроклин-флюоритовую зону (по сравнению с вмещающими породами) и главным образом анионной его части, что обусловлено повышенной общей пористостью и отрицательным знаком дзэта-потенциала; в) большой прочностью флюорита как химического соединения, по отношению к которому фторсодержащий рудообразующий раствор является насыщенным, ибо ему обязан флюорит своим образованием. Поэтому обменные реакции между флюоритом и раствором не происходят. Указанное непропорциональное разрастание зон метасоматической колонки было причиной некоторых особенностей зонального строения рудных тел (метасоматических жил и прожилков). В первый этап рудообразования возникла микроклин-флюоритовая порода с фенакитом.

3. Второй этап рудного процесса обусловлен взаимодействием существенно натриевых растворов с фенакитсодержащей микроклин-флюоритовой породой. Это вызвало альбитизацию микроклина, растворение флюорита и фенакита, а также замещение фенакита берtrandитом и одновременное образование берtrandита по алюмосиликатным минералам замещаемых пород.

4. Третий этап рудного процесса выразился в образовании кварцевых прожилков с молибденитом, галенитом, сфалеритом и другими сульфидами.

5. Необходимыми факторами, обусловившими развитие этого процесса образования фенакит-берtrandитовой минерализации, были следующие: а) специализация состава рудообразующих растворов, отличающаяся высокими содержаниями главным образом бериллия и фтора; б) карбонатная среда, в которой кальцит является осадителем фтора, а выделившаяся во время образования флюорита углекислота обусловила высокой окислительный потенциал; в) повышенная щелочность растворов, способствовавшая нахождению алюминия в растворе, вследствие чего бериллий фиксировался в форме силикатов (фенакита и берtrandита), замещая микроклин и реликты алюмосиликатных вмещающих пород.

## ЛИТЕРАТУРА

- Б е т е х т и н А. Г. Гидротермальные растворы, их природа и процессы рудообразования.— В кн. «Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях». Изд-во АН СССР, 1953.
- К о р ж и н с к и й Д. С. Очерк метасоматических процессов.— В кн.: «Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях». Изд-во АН СССР, 1953.
- Н а з а р о в а А. С. О содержании германия в берtrandите.— Геохимия, 1964, № 10.
- Н а з а р о в а А. С. Полевошпат-флюорит-фенакит-берtrandитовый тип месторождений.— В кн. «Геология месторождений редких элементов», вып. 27. Изд-во «Недра», 1965.
- П о в а р е н н ы х А. С. К вопросу о природе растворимости минералов.— Зап. Всес. минерал. об-ва, 1958, ч. 87, вып. 2.
- Р у д и к В. А. Определение количественного изменения вещества при метасоматических процессах.— Зап. Всес. минерал. об-ва, 1962, ч. 91, вып. 6.

А. А. ПОПОВ

КАЛИЙ И НАТРИЙ В ПРИРОДНЫХ МУСКОВИТАХ  
И ПАРАГОНИТАХ

Два минерала, принадлежащие к группе диоктаэдрических слюд, — мусковит и парагонит отвечают соответственно формулам  $KAl_2AlSi_3O_{10} \cdot (OH)_2$  и  $NaAl_2AlSi_3O_{10}(OH)_2$ . Известно, что в составе природных мусковитов почти всегда присутствует натрий, а в составе парагонитов обнаруживается калий.

В геологическом положении мусковита и парагонита имеются существенные отличия. Мусковит является одним из самых широко распространенных алюмосиликатных минералов, встречается практически во всех геологических образованиях. Мусковиты в гранитах, пегматитах, серициты гидротермалитов, мусковит в метаморфических сланцах обычно считаются вторичными образованиями, связанными с замещением ранее существовавших минералов при обязательном участии летучего — воды.

Благодаря широкой распространенности мусковита температурный диапазон его образования и существования представляется весьма широким — от нормальных температур и давлений зоны гипергенеза (Барабанов, 1960) до температур, отвечающих образованию гранитных интрузий. Кривая температурной устойчивости мусковита, полученная Йодером и Егстером (Yoder, Eugster, 1955), проходит через точки  $625^\circ$  и  $3500 \text{ кг/см}^2$  (давления воды),  $665^\circ$  и  $10\,500 \text{ кг/см}^2$ ,  $715^\circ$  и  $21\,000 \text{ кг/см}^2$ . Сравнив максимальный верхний предел кривой устойчивости мусковита с минимумом кривой плавления «гранитной» системы, эти исследователи показали, что мусковит может образовываться в гранитных магмах выше (приблизительно)  $1500 \text{ атм}$  давления воды, а в твердой породе — ниже этого давления. Для гидротермальных условий температурные пределы существования мусковита фактически не ограничены и мусковит может возникать во многих геологических образованиях, если создаются благоприятные условия для формирования его состава.

Парагонит в геологическом отношении является редким минералом. Чрезвычайная редкость находок парагонита послужила для некоторых исследователей поводом к отрицанию его существования. Этому способствовала трудность диагностики парагонита из-за близости оптических свойств парагонита и мусковита, а также весьма мелкозернистого характера парагонитовых образований. В настоящее время природные парагониты уверенно диагностируются только с применением комплекса методов; совершенно обязательна рентгеноскопия образца.

Наиболее обычно нахождение парагонита в метаморфических сланцах, из которых он описан как в Европе (Harder, 1956), так и в Америке (Бетехтин, 1950; Harder, 1956; Rosenfeld, 1956; Rosenfeld a. o., 1958). О присутствии парагонита в магматических образованиях нет сведений; в осадочных породах и почвах парагонит также не встречается. За последние несколько

лет парагонит был диагностирован в зонах гидротермального изменения на Урале, но также в районах, связанных в той или иной мере с региональным метаморфизмом (Курицына, 1960; Якшин, 1964).

Первая полная сводка о мусковите и парагоните приведена в статье Шеллера и Стеванса (Schaller, Stewens, 1941). Рассмотрев ряд опубликованных анализов слюд, авторы пришли к выводу, что парагонит является самостоятельной фазой; этим самым они отвергли мнение о том, что парагонит как форма натриевой слюды в природных условиях не встречается.

Поместив отдельные анализы мусковита и парагонита на диаграмму с конечными членами мусковит — парагонит, составляющих (*M*) с 11,82%  $K_2O$  и (*II*) с 8,11%  $Na_2O$ , они получили почти непрерывную серию составов от 95*M*—5*II* до 60 *M*—40*II* и от 30 *M*—70*II* до (примерно) 100*II*. Участок составов от 60*M*—40*II* до 30*M*—70*II* оказался не представленным анализами.

Исходя из этого, Шеллер и Стеванс (Schaller, Stewens, 1941) делают вывод, что существуют две фазы — мусковит и парагонит, в каждую из которых до известных пределов может входить другой щелочной элемент. Самостоятельность этих фаз была впоследствии подтверждена экспериментами Грюнера (Gruner, 1942), представившим рентгенограммы синтезированных продуктов мусковита и парагонита, полученных из растворов хлористого калия и натрия соответственно в присутствии алюмосиликата.

В своей работе Шеллер и Стеванс не обсуждают выявленные ими закономерности. Грюнер, со своей стороны, полагает, что редкость парагонита как самостоятельной фазы связана с размерами радиусов ионов калия и натрия и, следовательно, с координационным числом этих катионов в структуре силикатов. В структуре слюд ряда мусковит — парагонит калий и натрий имеют одно и то же координационное число, и, действительно, размер радиуса иона может оказаться одним из главных условий устойчивости этих фаз. Однако вторая сторона вопроса — о причинах появления натриевой фазы слюды, — как нам представляется, зависит от специфических геологических условий. Не обсуждаются также условия вхождения в натриевую или калиевую фазу второго щелочного компонента.

Данные Шеллера и Стеванса (Schaller, Stewens, 1941) оставляют нерешенными несколько вопросов, в частности неизвестно, какими анализами пользовались авторы, как распределяются анализы образцов мусковита и парагонита в областях, выделенных авторами, и поэтому остается неясной правомерность обрыва областей. Существование перерыва в таком выражении дает возможность говорить только о самостоятельности фаз, не позволяя конкретизировать пределы изоморфизма и, следовательно, вероятные его причины.

Для уточнения приведенных выше данных, в связи с постановкой экспериментов по калиево-натровым слюдам мы предприняли построение диаграммы по опубликованным анализам слюд разного состава (рис. 1). Анализы взяты из работ Н. Н. Курек (1954), Д. С. Белянкина и других (1949), В. Ф. Барабанова (1960), Б. Ф. Зленко (1962), М. И. Кашкай (1961), С. П. Соловьева (1938) и других авторов. Из иностранных работ анализы заимствованы у Фостера (Foster, 1960), Левинсона (Levinson, 1953). Для построения диаграммы использованы химические анализы мусковитов, перситов, парагонитов и некоторых других слюд.

Пересчет анализов производили так, чтобы отразить соотношение калия и натрия в структуре: весовые содержания  $K_2O$  и  $Na_2O$  переводили в молекулярные количества и выражали в процентах от суммы  $K_2O + Na_2O$ . Из-за такого подхода не отражается другой возможный тип замещения —  $H_3O^+ \rightarrow K^+$ . Замещение оксонием важно, так как могут встретиться анализы гидратированных разностей, в которых чередование пакетов может идти в правильном порядке чередования  $H_3O^+$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$  и могут быть



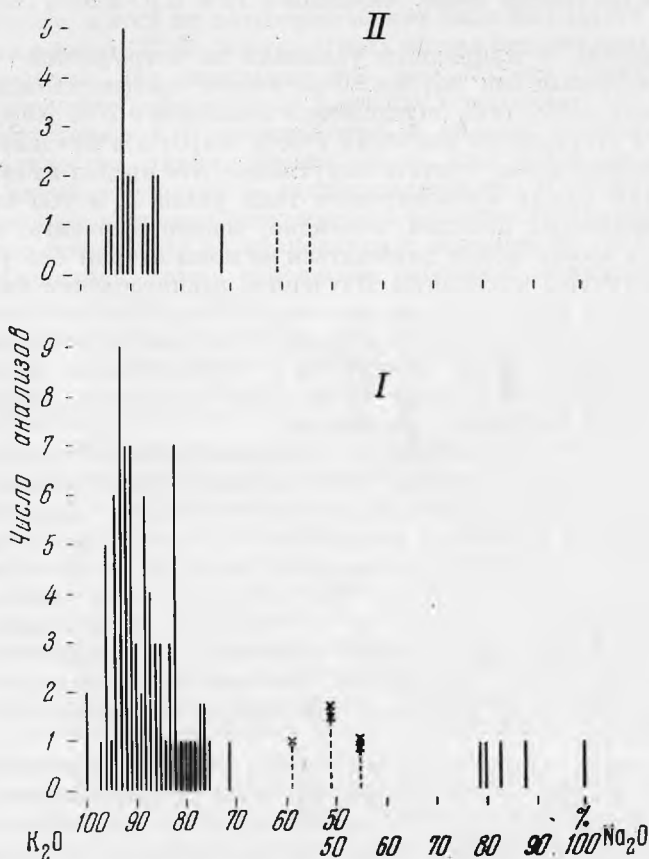


Рис. 1. Распределение калия и натрия в природных диоктаэдрических слюдах

I — в мусковитах и парагонитах (90 анализов); II — в литийсодержащих слюдах (23 анализа)

отклонения от закономерного чередования. В данном случае при использовании анализов из литературы трудно судить о структурах слюд и степени упорядоченности этих структур, так как в ряде работ анализы приведены без пояснений.

Для диаграммы использовано 90 анализов. Большинство из них относится к мусковитовым формам, для парагонитов найдено только 5 анализов, что составляет около 6% общего числа анализов образцов. Эта цифра в первом приближении может отражать ту редкость, с которой парагонит встречается в природных условиях по сравнению с мусковитом.

Поведение отношений калия к натрию на нашей диаграмме соответствует основной закономерности, установленной Шеллером и Стевансом (Schaller, Stewens, 1941), — осуществлению разрыва в серии составов мусковит — парагонит. Однако имеются некоторые отличия и дополнения. Распределение отношения на диаграмме крайне неравномерное. Большинство значений отношения располагается в области мусковита. Выражая анализы по соотношению калия и натрия и по числу анализов, мы получили частоту встречаемости различных отношений калия и натрия в слюде. Мысленно построенная огибающая кривая имеет максимум в области 92—90%  $K_2O$ . Поведение огибающей кривой позволяет предполагать, что чисто калиевые разновидности мусковитов являются более редкими, чем с примесью 8—10%  $Na_2O$ . Более высокие содержания натрия в муско-

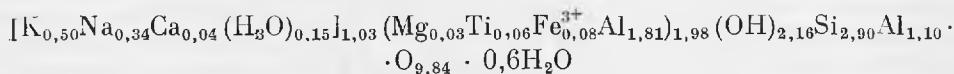
витах тоже встречаются реже. Анализ с 70%  $K_2O$  и 30%  $Na_2O$  уже не отмечено.

Таким образом, в природных условиях не встречаются мусковиты с большими содержаниями натрия. Фактически предел вхождения  $Na_2O$  в слюду мусковитового типа определяется анализом с 26%  $Na_2O$ , но перед этим анализом отсутствуют значения с 25%  $Na_2O$ , и в пределах точности нашего построения можно считать округленно, что предел вхождения натрия в калиевую слюду мусковитового типа равен 25%. Со структурно-кристаллографических позиций, очевидно, можно выразить, что только четверть ионов калия может замещаться на ионы натрия без ущерба для прочности структуры мусковита. Изученное распределение калия и натрия в мусковитах позволяет утверждать, что мусковиты являются слюдами, в которых кроме калия с необходимостью присутствует натрий. По-видимому, калиево-натровые структуры с ограниченным изоморфизмом наиболее устойчивы. Появление таких структур, однако, определяется, кроме того, еще и внешними условиями.

Более 25%  $Na_2O$  в мусковите не обнаруживается, по-видимому, из-за неустойчивого состояния решетки. Действительно, при отсутствии правильного чередования пакетов с натрием и калием, которое возможно только при фиксированных значениях отношения  $K/Na$ , чего мы не наблюдаем, следует принять возможным изоморфизм калия и натрия в межслоевом промежутке только одного пакета. При весьма большой разнице в размерах радиусов ионов  $K^+ = 1,33 \text{ \AA}$  и  $Na^+ = 0,97 \text{ \AA}$  и одинаковом координационном положении при больших величинах изоморфного вхождения решетки слюды не могут существовать. Наиболее благоприятное соотношение по максимуму числа анализов приходится на область в 6—12%  $Na$  в калиевой слюде.

Все изложенное следует относить также и ко второму участнику диаграммы — парагониту. Пять анализов заведомых парагонитов также укладываются в пределы 25%  $K_2O$ . Следовательно, ряд составов слюд мусковита и парагонита является прерывистым, с ограниченным (до 25%) изоморфным вхождением второго щелочного компонента. Весьма вероятно, что при достаточном числе анализов парагонитов можно будет установить такой же порядок распределения  $K_2O - Na_2O$ , как это наблюдается для мусковита.

Отдельные анализы слюд по значению отношения калия к натрию попадают в область перерыва. В литературных источниках, из которых заимствованы эти анализы, материал описан недостаточно полно, чтобы оценить его принадлежность к тому или иному конечному члену ряда мусковит — парагонит. Единственное исключение — работа Н. И. Юдина (1962), в которой наряду с химическими анализами приведены дебаеграммы образцов. Один из них (обр. 24) содержит значительное количество натрия и по величине отношения  $K/Na$  попадает в область перерыва на нашей диаграмме (отмечен звездочкой). Н. И. Юдин дает для этого образца следующую структурную формулу:



(пересчет на 12 кислородов, по В. С. Соболеву).

Рентгенометрические определения, по Н. И. Юдину, подтверждают серицитовый состав тонкой фракции глинистых пород Ангаро-Питского бассейна. Дебаеграмма обр. 24 имеет некоторые отличия от остальных: линии с  $dn = 9,70; 4,36; 2,53$  и некоторые другие можно отнести, как нам представляется, к парагониту, т. е. в этом образце присутствуют две фазы — мусковитовая и парагонитовая. Смесь двух фаз, а не мусковит с весьма высоким содержанием натрия — вот причина появления этого анализа в области перерыва.

По-видимому, к этой же категории можно было бы отнести два анализа, приведенных в работе Б. Ф. Зленко (1962), но для них нет рентгеноскопических определений. На диаграмме (см. рис. 1) эти образцы отмечены двумя звездочками. Сравнительное изучение показывает, что большинство слюд, по отношению К/Na попадающие в область перерыва, содержат заметное количество лития. Некоторые из этих слюд авторы называют литиевыми слюдами, другие — литийсодержащими мусковитами. По химизму и строению литиевых слюд имеется большая литература. Для сравнения нашего построения по мусковитам с данными по литиевым слюдам мы воспользовались двумя основными работами: Левинсона (Levinson, 1953) и Фостера (Foster, 1960).

Левинсон исследовал детально ряд порошкограмм литиевых слюд и нашел, что все они представляют комбинацию двухслойных мусковитовых и шестислойных лепидолитовых форм с преобладающей шестислойной лепидолитовой формой во всех образцах. На основании изучения литиево-алюминиевых слюд Левинсон пришел к выводу, что слюды, содержащие менее 3,3%  $\text{Li}_2\text{O}$ , имеют структуру мусковита от 3,4 до 4,0% — смешанную, а более 4,0% — лепидолитовую. Из сводки Фостера мы воспользовались частью анализов, в которых  $\text{Li}_2\text{O}$  — менее 3%, предполагая, что они относятся к литиевым слюдам с мусковитовой структурой. К ним применен тот же подход в выяснении величины вхождения калия и натрия, что и к обычным мусковитам. Построение диаграммы для литиевых слюд позволило дополнить картину распределения калия и натрия. В основном диаграмма, построенная для литийсодержащих мусковитов, совпадает с диаграммой для чистых мусковитов. Несмотря на еще меньшее число анализов, максимум содержания  $\text{Na}_2\text{O}$  выявляется достаточно четко и также располагается в области 8—10%  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Среди литиевых слюд вообще не встречаются разности с высоким содержанием натрия (типа парагонита). Имеются опубликованные анализы лепидолитовых слюд с повышенным отношением К/Na. Такие анализы мы поместили на диаграмму (см. рис. 1, пунктир). Оба образца из пегматитов Коростеньского плутона с относительным содержанием  $\text{K}_2\text{O}$  61 и 54% по отношению к натрию. Автор А. Л. Литвин (1961) относит один из образцов к лепидолиту, а другой — зеленую слюду, замещающую лепидолит, на основании химического изучения, рентгенографического и термического анализов — к гидрослюдам. В данном случае интересным является факт, что в замещающей слюде сохраняется преемственность высокого содержания натрия. По-видимому, среди слюд типа лепидолита также нет чисто натровых анализов, и при замещении лепидолита литиевой гидрослюдой преемственность может сохраняться при весьма тесном срастании Na- и K-форм, происходящем на уровне отдельных пакетов, образующих устойчивую кристаллическую структуру. Вопрос о механической смеси Na- и K-форм лепидолита отпадает как из-за крупнокристалличности образцов лепидолита, так и из-за указанной преемственности замещения.

Для того чтобы оправдать весьма формальный подход к выявлению изоморфизма калия и натрия в диоктаэдрических слюдах, основанный на простом вычислении отношения молекулярных количеств калия и натрия по данным химического анализа, был произведен пересчет на формульный состав около 50 химических анализов. При этом некоторая (небольшая) часть анализов была исключена из рассмотрения ввиду значительной невязки химических и структурных данных. Отобранные таким образом анализы послужили для построения диаграмм, аналогичных описанным выше. Фактический материал представлен в таблице и на рис. 2.

Пересчет химических анализов выполнен по методу, рекомендованному И. Д. Борнеман-Старынкевич (1964). Основой метода пересчета является сумма катионов в формульной единице. Для диоктаэдрических слюд  $(\text{K}, \text{Na})\text{Al}_2(\text{Si}_3\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  расчет выполнен на основе 6 катионов, находящихся в тетраэдрических и октаэдрических позициях (катионы группы

У и Z). Калий и натрий (и  $\text{Ca}^{2+}$ ), входящие в группу X, рассчитывали как находящиеся в зависимости от основного структурного ядра слюды. В случае нехватки катионов группы X и избытка воды в химическом анализе расчет выполняли с учетом возможного наличия в группе X иона оксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Распределение калия и натрия в слюдах, к сожалению, не увязывается с генезисом их из-за неполноты данных, которыми сопровождаются анализы, а также в связи с тем обстоятельством, что анализу подвергались большей частью промышленные мусковиты. Основная масса анализов принадлежит слюдам из пегматитов; гидротермальные мусковиты и серициты представлены небольшим числом анализов, редки [анализы слюд

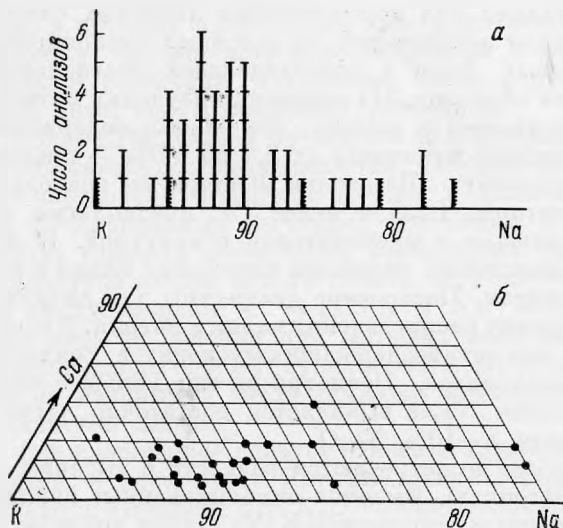


Рис. 2. Соотношения калия и натрия (а) и калия, натрия и кальция (б), построенные на основании данных пересчета на структурные формулы анализов мусковита и парагонита

из метаморфических серий и изверженных пород. Величина отношения  $\text{K}/\text{Na}$ -слюд (гидротермального генезиса), наиболее нас интересующих, — самая различная. Можно отметить только, что наиболее крайние значения  $\text{K}/\text{Na}$ -отношения принадлежат гидротермальным серицитам (точечные линии). Возможно, что в гидротермальных растворах достигается наибольшее разнообразие потенциалов калия и натрия.

#### ГРАФИКИ $\text{K}/\text{Na}$ и $\text{K}/\text{Na}/\text{Ca}$

Для изучения зависимости в группе катионов X взяты отношения  $\text{K}/\text{Na}$  и  $\text{K} : \text{Na} : \text{Ca}$  и построены графики (см. рис. 2). По трехкомпонентной диаграмме вполне четко устанавливаются пределы содержаний отдельных катионов в группе X. Прежде всего содержание кальция не превышает 2—3%, из 25 анализов только в одном 5% Ca. В то же время было рассчитано около 50 анализов, и, следовательно, только в половине этих анализов кальций составляет заметное количество. В прочих образцах кальций присутствует в виде следов или отсутствует. Нам представляется, что кальций в отличие от натрия является как бы полуоязательным катионом группы X в структурной постройке диоктаэдрической слюды.

На трехкомпонентной диаграмме наблюдается наибольшее сгущение точек в области с 5—10% Na (см. рис. 2, б), за эти пределы выходят только единичные анализы. Характер взаимного замещения калия и натрия виден на двухкомпонентной диаграмме, почти не отличающейся от ранее построенной по данным химического анализа без пересчета на формульный состав. Обращают на себя внимание два факта:

1. Сравнительная редкость чистых калиевых разностей слюд и такая же редкость разностей, в которых более 10% K замещается натрием.

## Структурные формулы слюд и соотношение в них катионов группы X

№ п.п.	Формула	K/K+ +Na	Атомные %		
			K	Na	Ca
1	[(K <sub>0,85</sub> Ca <sub>0,10</sub> ) <sub>0,85</sub>	1	—	—	—
2	[(K) <sub>0,78</sub> Ca <sub>0,05</sub> ] <sub>0,83</sub>	1	—	—	—
3	[(K <sub>0,86</sub> Na <sub>0,02</sub> ) <sub>0,88</sub> Ca <sub>0,03</sub> ] <sub>0,91</sub>	0,98	94,5	2,2	3,3
4	(K <sub>0,91</sub> Na <sub>0,06</sub> ) <sub>0,97</sub>	0,94	—	—	—
5	(K <sub>0,83</sub> Na <sub>0,04</sub> ) <sub>0,87</sub>	0,96	—	—	—
6	[(K <sub>0,83</sub> Na <sub>0,04</sub> ) <sub>0,87</sub> Ca <sub>0,01</sub> ] <sub>0,88</sub>	0,95	94,4	4,5	1,1
7	(K <sub>0,89</sub> Na <sub>0,02</sub> ) <sub>0,91</sub>	0,98	—	—	—
8	[(K <sub>0,69</sub> Na <sub>0,04</sub> ) <sub>0,73</sub> Ca <sub>0,02</sub> H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> <sub>0,25</sub> ] <sub>1,0</sub>	0,95	92,0	5,3	2,7
9	(K <sub>0,87</sub> Na <sub>0,13</sub> ) <sub>1,00</sub>	0,87	—	—	—
10	[(K <sub>0,87</sub> Na <sub>0,05</sub> ) <sub>0,92</sub> Ca <sub>0,02</sub> H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> <sub>0,06</sub> ] <sub>1,00</sub>	0,95	92,5	5,3	2,2
11	[(K <sub>0,86</sub> Na <sub>0,06</sub> ) <sub>0,92</sub> Ca <sub>0,02</sub> ] <sub>0,94</sub>	0,94	91,5	6,5	2,1
12	[(K <sub>0,73</sub> Na <sub>0,05</sub> ) <sub>0,78</sub> Ca <sub>0,02</sub> ] <sub>0,80</sub>	0,94	91	6	3
13	[(K <sub>0,82</sub> Na <sub>0,06</sub> ) <sub>0,88</sub> Ca <sub>0,01</sub> ] <sub>0,89</sub>	0,93	92	6,7	1,3
14	(K <sub>0,89</sub> Na <sub>0,07</sub> ) <sub>0,96</sub>	0,93	—	—	—
15	(K <sub>0,89</sub> Na <sub>0,07</sub> ) <sub>0,96</sub>	0,93	—	—	—
16	[(K <sub>0,88</sub> Na <sub>0,07</sub> ) <sub>0,93</sub> Ca <sub>0,01</sub> ] <sub>0,96</sub>	0,93	92	7	1
17	(K <sub>0,88</sub> Na <sub>0,08</sub> ) <sub>0,96</sub>	0,92	—	—	—
18	[(K <sub>0,91</sub> Na <sub>0,08</sub> ) <sub>0,99</sub> Ca <sub>0,01</sub> ] <sub>1,00</sub>	0,92	91	8	1
19	(K <sub>0,84</sub> Na <sub>0,08</sub> ) <sub>1,02</sub>	0,92	—	—	—
20	[(K <sub>0,83</sub> Na <sub>0,02</sub> ) <sub>0,90</sub> Ca <sub>0,01</sub> ] <sub>0,91</sub>	0,92	91	7,7	1,3
21	[(K <sub>0,83</sub> Na <sub>0,08</sub> ) <sub>0,91</sub> Ca <sub>0,01</sub> ] <sub>0,92</sub>	0,91	90	8,7	1,3
22	(K <sub>0,93</sub> Na <sub>0,07</sub> ) <sub>1,00</sub>	0,93	—	—	—
23	(K <sub>0,86</sub> Na <sub>0,07</sub> ) <sub>0,93</sub>	0,93	—	—	—
24	(K <sub>0,84</sub> Na <sub>0,08</sub> ) <sub>0,92</sub>	0,91	—	—	—
25	[(K <sub>0,86</sub> Na <sub>0,09</sub> ) <sub>0,95</sub> Ca <sub>0,03</sub> ] <sub>0,98</sub>	0,91	88	9,0	3,0
26	[(K <sub>0,84</sub> Na <sub>0,09</sub> ) <sub>0,93</sub> Ca <sub>0,02</sub> ] <sub>0,95</sub>	0,90	88,4	9,5	2,1
27	[(K <sub>0,85</sub> Na <sub>0,09</sub> ) <sub>0,94</sub> Ca <sub>0,01</sub> ] <sub>0,95</sub>	0,90	89,5	9,5	1
28	[(K <sub>0,90</sub> Na <sub>0,09</sub> ) <sub>0,99</sub> Ca <sub>0,01</sub> ] <sub>1,00</sub>	0,91	90	9,0	1
29	[(K <sub>0,86</sub> Na <sub>0,08</sub> ) <sub>0,95</sub> Ca <sub>0,02</sub> ] <sub>0,97</sub>	0,90	89	9	2
30	[(K <sub>0,86</sub> Na <sub>0,08</sub> ) <sub>0,94</sub> Ca <sub>0,02</sub> ] <sub>0,96</sub>	0,91	90	8	2
31	[(K <sub>0,83</sub> Na <sub>0,09</sub> ) <sub>0,92</sub> Ca <sub>0,01</sub> ] <sub>0,93</sub>	0,90	89	9,7	1,3
32	[(K <sub>0,84</sub> Na <sub>0,11</sub> ) <sub>0,93</sub> Ca <sub>0,05</sub> ] <sub>1,00</sub>	0,88	84	11	5
33	[(K <sub>0,85</sub> Na <sub>0,12</sub> ) <sub>0,97</sub> Ca <sub>0,03</sub> ] <sub>1,00</sub>	0,88	85	12	3
34	(K <sub>0,83</sub> Na <sub>0,12</sub> ) <sub>0,95</sub>	0,87	—	—	—
35	[(K <sub>0,90</sub> Na <sub>0,15</sub> ) <sub>1,05</sub> Ca <sub>0,01</sub> ] <sub>1,06</sub>	0,86	85	14	1
36	(K <sub>0,77</sub> Na <sub>0,15</sub> ) <sub>0,92</sub>	0,84	—	—	—
37	[(K <sub>0,74</sub> Na <sub>0,17</sub> ) <sub>0,91</sub> Ca <sub>0,03</sub> H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> <sub>0,06</sub> ] <sub>1,00</sub>	0,81	79	18	3
38	[(K <sub>0,61</sub> Na <sub>0,19</sub> ) <sub>0,74</sub> Ca <sub>0,10</sub> ] <sub>0,84</sub>	0,82	73	15	12
39	(K <sub>0,85</sub> Na <sub>0,17</sub> ) <sub>1,02</sub>	0,83	—	—	—
40	[(K <sub>0,74</sub> Na <sub>0,21</sub> ) <sub>0,98</sub> Ca <sub>0,03</sub> ] <sub>0,98</sub>	0,78	76	21	3
41	[(K <sub>0,77</sub> Na <sub>0,22</sub> ) <sub>0,99</sub> Ca <sub>0,02</sub> ] <sub>1,01</sub>	0,78	76	22	2
42	(K <sub>0,82</sub> Na <sub>0,25</sub> ) <sub>1,08</sub>	0,76	—	—	—
43	[(K <sub>0,88</sub> Na <sub>0,10</sub> ) <sub>0,98</sub> Ca <sub>0,03</sub> ] <sub>1,01</sub>	0,90	87	10	3
44	[(K <sub>0,92</sub> Na <sub>0,05</sub> ) <sub>0,97</sub> Ca <sub>0,01</sub> ] <sub>0,98</sub>	0,95	94	5	1
45	[(K <sub>0,15</sub> Na <sub>0,55</sub> ) <sub>0,70</sub> Ca <sub>0,01</sub> H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> <sub>0,29</sub> ] <sub>1,00</sub>	0,21	21	77	2
46	[(K <sub>0,18</sub> Na <sub>0,72</sub> ) <sub>0,90</sub> Ca <sub>0,05</sub> ] <sub>0,95</sub>	0,20	19	76	5
47	[(K <sub>0,11</sub> Na <sub>0,78</sub> ) <sub>0,89</sub> H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> <sub>0,11</sub> ] <sub>1,00</sub>	0,12	—	—	—
48	[(Na <sub>0,78</sub> Ca <sub>0,08</sub> ) <sub>0,86</sub>	—	—	—	—

2. Ограниченность массы случаев изоморфизма в природных слюдах с 5—10% Na при значительно более широком изоморфизме (до 25% Na), устанавливаемом непрерывным рядом единичных образцов. Это наблюдение, несомненно, указывает на свойства структуры; максимум встречаемости в области ограниченного изоморфизма свидетельствует об особой прочности смешанной структуры.

Для проверки этого предположения нам пришлось обратиться к работам, посвященным детальному изучению структуры мусковита. В исследовании Е. В. Радословича (1965) указывается, что силы связи между шестью ионами кислорода, окружающими межслоевой катион (имеется в виду только калий  $r_i = 1,33 \text{ \AA}$ ), различны. «Кислородные поверхности» имеют искажения, вызываемые большим размером иона калия, и некоторые из связей  $K-O$  отвечают более низкому координационному числу, чем обычная для  $K^+$  двенадцатикратная. Несомненно, что это обстоятельство способствует частичному замещению калия на натрий в структуре мусковита, натрий, как меньший катион, компенсирует деформацию кислородных полиэдров, вызванную калием. Структура парагонита, по Е. В. Радословичу, является полным аналогом структуры мусковита. Изоморфизм натрия и калия происходит при тех же отклонениях от идеальности структуры парагонита, что и в мусковите; единственным отличием является то, что в парагоните слои соединяются друг с другом посредством маленького иона натрия. Параметр  $c$  у мусковита, по Е. В. Радословичу, равен  $20,09 \text{ \AA}$ , а у парагонита —  $19,285 \text{ \AA}$ .

Выявленные нами закономерности изоморфизма калия и натрия позволяют считать, что единой структуры, общей для парагонита и мусковита, нет; иначе нельзя представить себе существование разрыва сплошности изоморфизма. Возможны две близкие структуры, в которых изоморфизм щелочных катионов происходит по одной схеме. Структура становится неустойчивой по достижении предела изоморфизма; для ряда мусковит — парагонит это одна четверть замещенных основных межслоевых катионов.

Исследования по структуре мусковита и распределению в нем изоморфных замещений были выполнены Гатиню (Gatineu, 1964). В отношении межслоевых катионов указывается, что характер связи между большим ионом и ионами алюминия в верхнем или нижнем тетраэдрическом слое имеет периодический характер, т. е. наблюдается кратность числа связей с верхним и нижним слоями. Учитывая выводы Е. В. Радословича, можно наблюдать Гатиню в отношении кратности связей больших межслоевых катионов трактовать как дополнительное условие ограниченного изоморфизма межслоевых катионов, предполагая вхождение одного или нескольких ионов натрия (калия) в перерывах между сериями катионов калия (натрия в парагоните). В этой связи становится понятным существование максимума числа анализов в области ограниченного изоморфизма: этот максимум, несомненно, отражает кратность между межслоевыми катионами в структуре мусковита.

## ВЫВОДЫ

Изоморфизм калия и натрия в диоктаэдрических слюдах, мусковите и парагоните ограничен. Область перерыва изоморфизма имеет симметричный характер: и для мусковита, и для парагонита возможно замещение не более 25% межслоевых катионов. Изоморфное вхождение кальция ограничено (2—3%). Среди литиевых слюд существенно натриевые формы не обнаружены, но, по-видимому, возможны. Максимум числа анализов с изоморфным замещением калия на натрий (6—10%) в мусковитах указывает на особую прочность такой структурной постройки при прочих равных условиях. Химические анализы слюд с отношением  $K/Na$ , близким к единице, указывают на присутствие двух фаз. Такие образцы требуют рентгеновской характеристики.



## Л И Т Е Р А Т У Р А

- Б а р а б а н о в В. Ф. Серицит-жилльбертит из Букукинского месторождения.— Вестник ЛГУ, 1960, № 6, серия геол.-геогр., вып. 1.
- Б е л я н к и н Д. С., В е с е л о в с к а я М. М., П е т р о в В. П. О сериците вторичных кварцитов Коунрада.— Труды ИГиН АН СССР, 1949, вып. 6.
- Б е т е х т и н А. Г. Минералогия. Госгеолгиздат, 1950.
- Б о р н е м а н - С т а р ы н к е в и ч И. Д. Руководство по расчету формул минералов. Изд-во «Наука», 1964.
- З л е н к о Б. Ф. Изменение вмещающих пород и стадии минерализации на Вавилонском месторождении (Рудный Алтай).— Геология рудных месторождений, 1962, № 1.
- К а ш к а й М. И., Б а б а е в И. А. О гидротермальном сериците из Дашкесанского рудного района.— Минерал. сб. Львовск. геол. об-ва, 1961, № 15.
- К у р е к Н. Н., К у р е к А. И. Серицитсодержащие породы.— Сб. «Измененные околорудные породы и их поисковое значение». Труды ВСЕГЕИ, 1954.
- К у р ы ц ы н а Г. А. Парагонит из кварцево-серицитовых сланцев Красноуральских месторождений.— Труды Горно-геол. ин-та Уральск. филиала АН СССР, 1960, вып. 35.
- Л и т в и н А. Л. Зеленые слюды из пегматитов Коростеньского плутона.— Геолгич. ж., 1960, XXI, вып. 2.
- Р а д о с л о в и ч Е. В. Структура мусковита  $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$ .— Сб. «Вопросы геологии и минералогии слюд». Изд-во «Мир», 1965.
- С о л о в ь е в С. П. Слюды. Петрография СССР, серия III, 1938, вып. 1.
- Ю д и н Н. И. Железные руды Ангаро-Питского бассейна, их генетические типы и минералы.— Сб. «Очерки по металлогении осадочных и осадочно-метаморфических пород». Изд-во АН СССР, 1962.
- Я к ш и н В. И. Парагонит из рутиловых амфиболитов Ср. Урала.— Труды Свердловск. горн. ин-та, 1964, вып. 45.
- F o s t e r M. D. Interpretation of the composition of the lithium Micas.— Geol. Surv. Prof., 1960, Paper 354-E.
- G a t i n e u L. 1964. Structure réelle de la muscovite repartition des substitutions isomorphes.— Bull. Soc. France mineral. et cristallogr., 1964, 87, N 3.
- G r u n e r Y. W. Conditions for the formation of paragonite.— Amer. Miner., 1942, 27, N 2.
- H a r d e r H. Untersuchungen an Paragoniten und an natriumhaltigen Muscoviten.— Heidelberger Beiträge zur Mineralogie und Petrographie, 1956, Bd. 5. N. 3.
- L e v i n s o n A. A. Studies in the mica group: relationship between polymorphism and composition in the muscovite — lepidolite series.— Amer. Miner., 1953, 38, N 1-2.
- R o s e n f e l d Y. L. Paragonite in the shist of Globe Mountain. Southern Vermont.— Amer. Miner., 1956, 41, N 1-2.
- R o s e n f e l d Y. L., T h o m p s o n Y. B., Z e n E. Data on coexistent muscovite and paragonite.— Bull. Geol. Soc. Amer., 1958, 69, N 2.
- S c h a l l e r W. T., S t e w e n s R. E. The validity of paragonite as a mineral species.— Amer. Miner., 1941, 26, N 3.
- Y o d e r H. S., E u g s t e r H. P. Synthetic and natural muscovites.— Geochim. et Cosmochim. Acta, 1955, N 8.

Д. П. СЕРДЮЧЕНКО

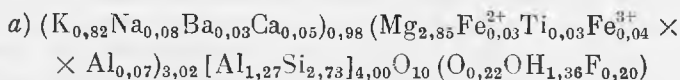
О НЕКОТОРЫХ СЛЮДАХ НЕОБЫЧНОГО СОСТАВА

Слюды давно известны большим разнообразием своего состава, обусловленным (количественно и качественно) различными изоморфными замещениями в исходных кристаллических решетках флогопита и мусковита.

В природных и искусственных слюдах, относящихся к разным полиморфным модификациям, изовалентные и гетеровалентные замещения сопряженно или изолированно охватывают тетраэдрические, октаэдрические и соединительные структурные слои. При этом помимо обычных компонентов (калия, натрия) существенную роль в составе К-слоев могут играть Rb, Cs, Ca и Ba. Кроме этого, выяснилось, что Ca и Na входят не только в соединительные слои, но и в октаэдрические слои флогопитовых и мусковитовых решеток, замещая в них соответственно Mg (Li) или Al (с компенсацией нарушенного равновесия сопряженными замещениями в других частях структуры).

Подобно формированию всех минералов переменного состава, химизм среды минералообразования и термодинамические условия оказывают решающее влияние и на состав образующихся (природных и искусственных) слюд, обуславливая появление необычных по своим компонентам рассматриваемых ниже минералов. Это — флогопиты и биотиты с высоким содержанием Na, Ca, Ba и Zn, а также мусковиты, сильно обогащенные Ba, Ca, V (таблица).

Светлый розовато-коричневый мелкочешуйчатый флогопит (обр. 95/58) в серпентинизированных и содержащих диоксидовые прослои архейских кальцифирах Алдана, проникнутых прерывисто-жилковатыми и гнездовидными выделениями калиевых полевых шпатов (иногда с кварцем), образует согласные прожилки и гнездышки длиной до 5 см, а также каемки вокруг выделений диоксида. При микроскопическом исследовании он обнаруживает очень малый  $2V$  (—) и  $Ng = 1,586 \pm 0,002$ , а местами — точечную бурожелезистую пигментацию, что, очевидно, следует объяснить близостью железорудной зоны и влиянием приповерхностного выветривания. Как показал анализ, минерал не содержит, кроме железа, других хромофорных элементов (Li, Mn). Анализ, выполненный И. С. Разиной, пересчитан нами после предварительного исключения примесей: части  $Fe_2O_3$  (редкие точечные выделения окислов железа) и  $CaCO_3$  (по количеству  $CO_2$ ). Расчет дал следующую формулу<sup>1</sup> (см. таб., а):



<sup>1</sup> Здесь и в последующих случаях расчет выполнен по 11 кислородам на сухое (без летучих) вещество (Сердюченко, 1951, 1954, 1960; Gatineau, 1964; Seifert, 1966).

Таблица

## Химические анализы слюд необычного состава

Компоненты	Алдан					Са-биогит, Везувий	Ва-Са- флогопит, Байерштупль	Zn-Mn- флогопит (хендрик- сит), Франклин	Казахстан		Эллахерит, Франклин	Са-мусковит Алдан
	флогопит	Na-флогопит	Na-аломо- флогопит	Na-ферро- флогопит	флогопит				Ва-V-мусковиты (V-эллахериты)			
									и	к		
а	б	в	г	д	е	ж	з	и	к	л	м	
SiO <sub>2</sub>	38,04	40,05	40,27	35,20	39,20	36,77	29,84	31,58	43,91	42,98	41,37	42,12
TiO <sub>2</sub>	0,56	0,10	0,21	1,32	0,38	0,11	—	0,32	0,21	—	—	Нет
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,81	18,50	22,85	14,33	14,75	18,46	18,43	13,72	27,92	19,37	32,64	37,67
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,39	0,91	2,08	2,63	2,61	1,92	2,41	2,25	0,45	0,34	Нет	0,05
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	0,03	—	—	Нет	—	—	—	0,61	—	—	—
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	6,18	17,92	—	—
FeO	0,53	1,74	5,62	15,56	3,88	—	0,53	0,34	—	—	—	0,04
MnO	сл.	0,02	0,03	0,08	0,37	0,34	—	12,28	0,05	—	0,62	0,02
MgO	—	—	—	—	—	—	—	22,97	—	—	1,84	—
MgO	26,72	23,06	13,87	15,39	22,55	10,93	25,02	3,69	2,10	2,08	1,55	0,31
BaO	0,86	Не опр.	0,04	0,05	—	Нет	5,11	0,65	7,15	5,27	9,89	—
CaO	1,88	0,67	0,14	0,08	2,30	14,33	8,17	—	Нет	0,48	0,36	5,72
Li <sub>2</sub> O	Нет	—	—	—	—	0,58	—	—	—	—	—	—
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	Нет	0,25	0,12	—	—	—	—	—	—	—	—
Na <sub>2</sub> O	0,59	3,74	2,76	3,18	2,08	3,67	0,29	0,24	0,47	0,13	1,51	0,30
K <sub>2</sub> O	8,98	9,68	9,89	9,79	9,16	8,05	5,04	7,91	6,13	5,91	6,33	8,49
S	—	Не опр.	0,18	0,31	—	—	—	—	—	—	—	—
SO <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	0,12	0,64	—	0,45
CO <sub>2</sub>	1,01	Нет	Нет	—	0,12	—	—	—	—	—	—	0,12
F	0,80	—	—	—	3,04	4,00	—	0,45	—	—	—	—
Cl	Не опр.	0,18	—	0,07	—	—	—	—	—	—	—	0,18
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	2,84	1,00	1,64	1,56	0,96	2,52	4,50	3,65	4,64	5,31	4,05	4,90
Сумма	100,01*	99,68	99,83	99,67	101,40**	101,68	99,34	100,05	99,94	100,43	100,16	100,56***
O=F <sub>2</sub>	0,33	—	—	—	1,28	1,68	—	0,19	—	—	—	0,04

\* В том числе 0,02% SrO, 0,03% Rb<sub>2</sub>O.

\*\* NiO не обнаружен.

\*\*\* В том числе 0,19% В<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

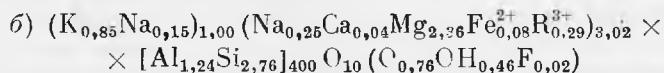
Очевидно, что в структуре этого флогопита электростатическое уравновешивание происходит в катионах путем сопряженных замещений в соединительных (+8), октаэдрических (+17) и тетраэдрических (-27) слоях; одновременно здесь имеют место замещения  $BaAl_{IV} \rightarrow KSi$  и  $Al_{VI}Al_{IV} \rightarrow MgSi$ . Последнее имеет обратное направление сравнительно с мусковитами, где часто (см. ниже) наблюдается  $MgSi \rightarrow Al_{VI}Al_{IV}$ .

Образование розовых флогопитовых слюд происходит в Алданском архее в условиях метаморфизма загрязненных кремнисто-глинистыми примесями магнезиально-известковых осадочных пород и при их дедолмитизации; эти примеси в материнских породах были распределены не только неравномерно, но и послойно.

В описанной слюде имеется немного бария и кальция, входящих в соединительные слои; содержание бария во флогопитах Алданского архея довольно устойчиво, оно колеблется обычно в пределах нескольких десятых процента (вес.), достигая, но не превышая 1%. Очевидно, источником бария были здесь сами карбонатные породы, которые содержат барий (и стронций) обычно в небольшом количестве.

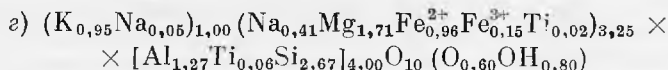
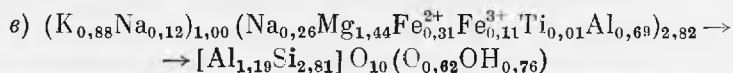
Однако некоторые флогопиты и биотиты из архейских толщ Алдана и других районов отличаются повышенным или очень высоким количеством  $BaO$  и  $CaO$ , а еще чаще  $Na_2O$ .

Натровый безжелезистый флогопит (см. табл., б, обр. 199в/1952) в виде крупных светло-зеленых столбчатых кристаллов ( $N_g = 1,580$ ;  $N_p = 1,548$ ) вместе с крупными призмами диопсида и сростками магнетита образует гнезда в мелкозернистой флогопит-диопсид-магнетитовой руде; его кристаллохимическая формула:



В диопсид-роговообманковых мелкозернистых породах, местами инъецированных лейкократовым гранитом, имеются крупнозернистые участки роговой обманки и магнетита, а также мелкие прожилки пирротина и халькопирита. Этим неравномерно перекристаллизованным и метасоматически измененным породам подчинены прослой почти мономинерального слюдита, который сложен светлым коричневатозеленым мелкочешуйчатым натровым алюмобиотитом (см. табл., в, обр. 329/1952); вблизи расположены и автономные гнездовидные выделения темно-коричневого натрового феррофлогопита (см. табл., г, обр. 328/1952).

Их кристаллографические формулы следующие:



Содержание  $K + Na$  здесь явно выходит за рамки (вообще возможного в природе) «смешанно-слоистого» (с парагонитом) состава слюд. Отмеченные выше богатые натрием флогопиты обнаружили избыточное его количество, которое не может уместиться в плоскости К-соединительных слоев и, как мы уже отмечали (Сердюченко, 1954, 1960), должны быть изоморфно размещены в октаэдрах, как и избыточный (для К-слоев) кальций; такому изоморфизму  $Na + Ca \rightarrow Mg + Fe^{2+}$  очень способствует повышенная температура минералообразования в Алданском архее, где инъецированные гранитами породы амфиболитовой фации местами представляют собой диафториты кристаллических сланцев гранулитовой фации.

Недавно экспериментальными работами еще раз показано, что при высоких температурах вполне вероятно и реально наблюдается изоморфное вхождение в решетку минералов таких элементов-примесей, ионный радиус

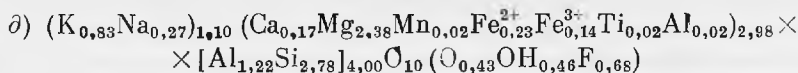
которых отличается от  $Ri$  замещаемого элемента не до 15% (правило В. М. Гольдшмидта, которое хорошо «работает» при температурах земной поверхности), а на 20—40% и даже на 60% (Жиркинский, 1966).

Вхождение  $Na$  в октаэдрические структурные слои слюд, обоснованное ранее фактическим их составом и общими кристаллохимическими соображениями (Болдырев, 1937; Гинзбург и др., 1953; Сердюченко, 1954), подтверждено в настоящее время и экспериментально. Методами инфракрасной спектроскопии и рентгенографии на природных и синтетических слюдах показано, что у тайниолита  $KMg_2Li[Si_4O_{10}]F_2$  имеется натровый аналог  $KMg_2Na[Si_4O_{10}]F_2$ , в котором натрий занимает часть октаэдрических структурных позиций, т. е. здесь есть  $Na_{VI}$ , а не  $Na_{XII}$ , как это обычно для большинства слюд (Архищенко и др., 1965).

Однако в одних случаях расчетная сумма октаэдрических катионов у натриевых флогопитов не превышает трех, в других она значительно выходит за эти крайние пределы (см. формулу  $z$ ), и возникает «проблема пространства», которая, как нам представляется, может быть разрешена (подобно расположению части натрия в «цеолитовых» трубчатых пустотах беррилов) при дополнительном использовании гексагональных (дигригональных) полостей, как предполагал Н. В. Белов (1951); при этом  $Na$  (и  $Ca$ ) будут иметь не 12-, а 6-координацию.

Исследованный нами флогопит (обр. С-8/51) из пироксено-амфиболовой скарнированной зоны на Алдане относится не к докембрийским толщам, а к экзоконтакту верхнеюрских сиенит-порфиров (голец Зверева, вблизи пос. Лебединого), прорывающих кембрийские почти горизонтальные слоистые песчано-глинистые — доломитовые породы. В доломитах почти всегда содержатся рассеянные микроскопические кристаллики бледно-фиолетового флюорита, которые в некоторых приконтактных участках пневмато-гидротермально концентрируются и входят в состав перекристаллизованных ярко-фиолетовых (от укрупненного флюорита) карбонатных пород. Очевидно, с флюоритонасностью (седиментационного происхождения) связано и высокое содержание фтора в описываемой слюде из контактно-самосадочной зоны (Сердюченко, 1958) (см. табл.,  $d$ ).

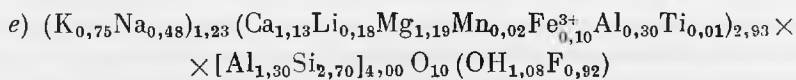
Формула этого флогопита (аналитик А. С. Трусова, 1951):



Кальциобиотит с наиболее высоким из известных в литературе содержанием кальция был обнаружен Замбонини (Zambonini, 1919) в пневматолитически измененных известняковых блоках, включенных в вулканические туфы Везувия; новообразования этой слюды находятся в парагенезисе с флюоритом. Цвет ее варьирует от светло-бурого до светлого красновато-бурого, иногда окраска имеет пятнистый характер; блеск слабый перламутровый.  $2E$  колеблется в пределах 15—33°; плеохроизм: по  $Ng$  и  $Nm$  — светлый красновато-бурый, по  $Np$  — почти бесцветный. Автор особо отмечает тщательность химического определения в слюде кальция, но барий и стронций при этом не обнаружены. Хотя прямых определений фтора (который указан по разнице до 100%) сделано не было, естественно, что в алюмосиликатной (вулканической, туфовой) среде, богатой кальцием и фтором, образовалась и богатая этими элементами слюда (см. табл.,  $e$ ).

Из этого же района описана и другая (бесцветная и одноосная) слюда с  $CaO$  около 6,5%.

Расчитанная нами структурная формула кальциобиотита

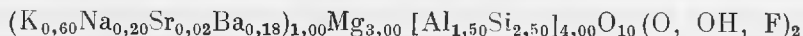


показывает избыточность натрия, который частично в виде  $Na_{VI}$  входит, по-видимому, в октаэдрические слои, а частично — в дигригональные по-

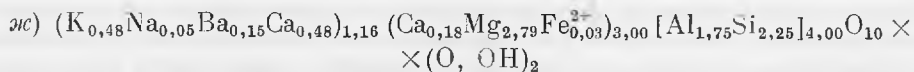
лости; в октаэдрических слоях магний явно замещается кальцием (в отношении 1 : 1).

Интерес представляют слюды из метаморфизованных известняков Шеллингена в районе Кайзерштуля (в Германии) и из Эдвардза в штате Нью-Йорк (США): по трем анализам (из которых два — 1877—1889 гг., а один — 1912 г.) они содержат много BaO (от 5 до 9%).

Первый анализ слюды из Kaiserstuhl (аналитик А. Кноп; Z. Krystall., 1887, Bd. 12, 588) укладывается в формулу



Более поздний анализ слюды из этого же участка (аналитик М. Dittich; Dissert. R. Daub, 1912, Freiberg; цит. по Heinrich, 1946) показал не только много бария, но и очень много CaO

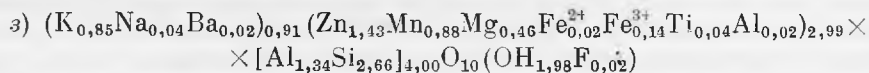


Новые исследования обнаружили сильно бариевые слюды в серии флогопит — биотит, но одновременно они содержат литий. Такой литиево-бариевый флогопит (BaO > 4%; Li<sub>2</sub>O > 0,5%) был недавно обнаружен Е. И. Семеновым (1959) на одном железорудном месторождении в Монголии, где имеются и другие бариевые минералы — барит, бафертисит, бариевый фторкарбонат. Структурная формула этой слюды немного округленная — (K<sub>0,8</sub>Ba<sub>0,2</sub>)(Li<sub>0,2</sub>Mg<sub>2,8</sub>)[AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>](OH<sub>0,8</sub>F<sub>1,2</sub>); в соединительных и октаэдрических структурных слоях очевиден сопряженный изоморфизм BaLi → KMg.

Вхождение бария (взамен калия; см. выше) в решетку биотитов возможно и при одновременном замещении Al<sub>IV</sub> → Si в тетраэдрах, т. е. BaAl<sub>IV</sub> → KSi (Сердюченко, 1966; Петров и др., 1965).

В линзовидных скарнах месторождения Франклин (США) недавно обнаружены и изучены богатые цинком и марганцем флогопиты — хендрикситы (Frondel, Ito, 1966). Среди господствующих андрадита, родонита и кальцита они в качестве второстепенных минералов встречаются здесь вместе с Ba-полевым шпатом, Zn- и Mn-разностями пироксенов из серий диопсида и эгирин-авгита, франклинитом, виллемитом, аксинитом, баритом, флюоритом и многими другими (Palache, 1937). Содержание в них R<sub>VI</sub><sup>2+</sup> варьирует: 12—23% ZnO, 4,8—15,3% MnO, 13,6—1,8% MgO. Произведен также гидротермальный синтез крайних — цинкистого и марганцовистого членов этого изоморфного ряда, т. е. KZn<sub>3</sub>[AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>](OH)<sub>2</sub> — KMn<sub>3</sub>[AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>](OH)<sub>2</sub>.

Структурная формула хендриксита следующая:



Помимо характерного замещения (Zn + Mn) → Mg в этой слюде наблюдается и Al<sub>VI</sub>Al<sub>IV</sub> → MgSi; Ng = 1,686; 2V = — (2—5°); уд. вес. 3,43.

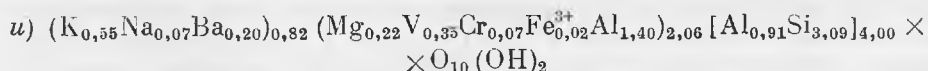
Мусковиты несравненно чаще, чем флогопиты, бывают в природе бариевыми (эллахериты), в том числе ванадиево-бариевыми, так как в них легко происходят замещения типа BaMg → KAl<sub>VI</sub> или BaMgV<sup>3+</sup> → KAlAl.

Описанные В. А. Соколовым (1946), С. В. Культиасовым и Р. П. Дубинкиной (1946) зеленатые ванадиевые эллахериты из Казахстана содержат V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> от 6 до 18% и BaO от 5,20 до 7,20%. Образовались они в ванадиево-битуминовых кембрийских сланцах; при их формировании и слабом метаморфизме, в восстановительной среде, в минералообразовании, очевидно, принимали участие подвижные ванадиево-органические комплексы, а барий в значительной степени был способен к местной миграции в виде Ba(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Здесь были определены для волокнистой (см. табл., и)



слюды:  $Ng = 1,634$  и  $Nm = 1,625$ ;  $2V \approx (-) 40^\circ$ ; для пластинчатой ( $\kappa$ ) слюды:  $Ng = 1,676$ ,  $Nm = 1,664$ ,  $Np = 1,620$ , уд. вес 3,106.

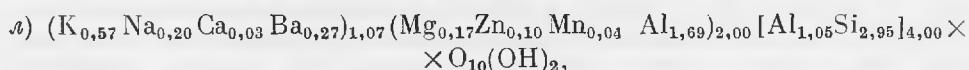
Рассчитанные нами два анализа этих слюд соответствуют формулам:



Здесь очевидны замещения  $BaMg \rightarrow KAl$  и одновременно  $V^{3+} \rightarrow Al_{VI}$ .

Значительный интерес представляет и розовый бариевый мусковит (эллахерит) из Франклина (США), находящийся в сростании с микроклином, желтым гранатом, манганofilлитом и франклинитом (Baueг, Bergman, 1933).

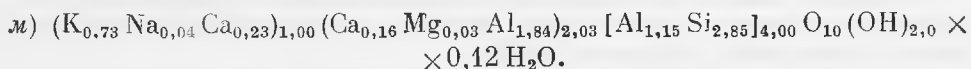
Сделанный нами расчет дал формулу



которая отчетливо показывает гетеровалентные сопряженные замещения в октаэдрических и соединительных слоях:  $BaMg \rightarrow KAl$ . При этом количество октаэдрических катионов остается равным двум, но эта гексафиллитовая слюда содержит в октаэдрическом слое, кроме  $R^{3+}$  (84%), уже значительное (16%) количество  $R^2$ , из которого одна треть приходится на цинк. Отметим, что при гетеровалентных замещениях другого типа ( $SiMg \rightarrow Al_{IV}Al_{VI}$ ) в октаэдрических слоях мусковитовой решетки количество катионов сохраняется и равно двум, но меняется их состав:  $R^{2+} R^{3+}$  вместо  $R_2^{3+}$ , содержание двухвалентных катионов достигает уже 50%; в соединительных слоях, не участвующих в замещениях, все позиции заняты  $R^{1+}$ , а тетраэдры — все кремнекислородные, т. е. эти слюды — четырехкремниевые ( $Si_4$ ) типа свитальскита (Сердюченко, 1965).

В составе свитальскитов —  $KMgFe^{3+}Si_4O_{10}(OH)_2$  из трех октаэдрических пустот занято две; в связи с этим интересно отметить, что недавно в системе  $K_2O - MgO - SiO_2 - H_2O$  искусственно получена новая минеральная фаза  $KMg_{2,5}Si_4O_{10}(OH)_2$ . В этом синтетическом минерале из трех октаэдрических позиций двухвалентными катионами в среднем занято уже две с половиной, а трехвалентные катионы отсутствуют совсем; всего же катионов 7,5 (!), а не 7 или 8, т. е. эта слюда, как и биотиты, промежуточная между гепта- и октафиллитами. Мы считаем, что это результат эквивалентного замещения  $1R^{3+}$  на  $1,5R^{2+}$ , с чем и связано приближение мусковитовой структуры к биотитовой. Авторы-экспериментаторы (Seifert, Schreyer, 1965) отмечают, что благоприятны для образования этой новой фазы условия высокой температуры и давления, которые способствуют изоморфным замещениям и образованию твердых растворов; поэтому ожидать такую слюду в природе следует, например, в кимберлитовых породах, в сильно магниальных карбонатах.

Исследованная нами бесцветная слюда (обр. 413/1953) из полных псевдоморфоз по богатому кальцием скаполиту (мейониту) в породах Алдана оказалась безжелезистым, но существенно кальциевым мусковитом; за вычетом незначительной примеси карбоната и сульфата кальция (по  $SO_3$  и  $CO_2$ ) получаем формулу:



Кальций, по-видимому, входит как в соединительные, так и в октаэдрические слои, где он становится на место алюминия:  $CaCa \rightarrow KAl_{VI}$ .

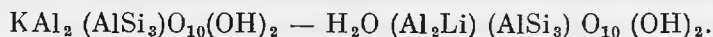
Как известно, многочисленные исследования природных и синтетических слюд ряда флогопит — биотит показывают частичные или далеко идущие гетеровалентные замещения типа  $R_3^{2+} - R_2^{3+}$  в октаэдрических структурных

слоях; Al (и Fe<sup>3+</sup>) могут входить в октаэдрические и тетраэдрические слои. К этому следует добавить и двойное поведение крупных катионов Na и Ca, которые входят в соединительные («калиевые») слои и в октаэдры. В октаэдрах, таким образом, могут «сосуществовать» трех-, двух- и одновалентные катионы, в соединительных слоях — одно- и двухвалентные, в тетраэдрах — четырех-, трех- и даже двух(Ве)-валентные катионы. Разнообразие изоморфных замещений много способствует повышенной температуре минералообразования.

Рассмотрение приведенных выше материалов, в частности, еще раз показывает, что деление слюд только на ди- и триоктаэдрические не оправдывается, так как широко развиты биотиты с  $2 < (R^{3+} + R^{2+}) > 3$  в октаэдрических слоях, а в ряду мусковит — свитальскит синтезирована слюда, имеющая 7,5 катионов. Поэтому и при расчете структурных формул слюд, с их кислородной упаковкой, необходимо исходить из числа ионов кислорода в элементарной ячейке, а не из заданного количества катионов (7 или 8), что насильственно и необоснованно предопределяет отнесение всех слюд только к гепта- или октофиллитам. Это заранее исключает обнаружение промежуточных природных и синтетических слюд, которые в действительности существуют, а искомое количество катионов принимается здесь за будто бы достоверно известное; полнота и правильность информации существенно при этом снижаются. Мы давно (Сердюченко, 1951, 1954, 1960) предложили способ расчета формул слюд на 11 кислородов [по «сухому» веществу:  $O_{10}(OH)_2 = O_{11} + H_2O$ ], что соответствует сумме валентностей катионов, равной 22. К этому же результату пришел недавно и Зейферт (Seifert, 1966). Отмечая недостатки пересчета анализов слюд, связанные с отсутствием непосредственных определений в них кислорода, он исходит из двух предположений ( $O + OH + F = 12$  и сумма валентностей катионов равна 22); для цифрового пересчета выбирает последнее.

При исследовании изоморфных замещений в мусковитовых решетках Гатино (Gatineu, 1964), рассчитывая количество грамм-атомов кислорода, связанного с каждым катионом в 100 г минерала, при выводе структурной формулы также исходит из 11 атомов кислорода в элементарной ячейке слюды, исключив предварительно всю конституционную воду и фтор).

Образцы природных норвежских слюд — мусковита из Бертен и флогопита из Скатоы обрабатывались в кварцевых трубках в течение 6 дней при 125° раствором LiCl и RbCl, содержащим в качестве радиоактивных индикаторов тритий. После удаления промывкой растворенных щелочей (K и др.) и повторного нагревания (100—1200°) было установлено, что флогопит никаких существенных изменений не претерпел, а мусковит в результате эксперимента оказался литиевым: Li внедрился в свободные (третьи) октаэдрические позиции слюды с одновременным удалением соответствующего количества K из соединительных слоев, а возникшие при этом межслоевые пустоты заполнились H<sub>2</sub>O (со значительным содержанием трития). В итоге обработки мусковита LiCl получились смешанные кристаллы серии:



Очевидно, члены этого ряда могут образовываться в природе при воздействии хлористых литиеносных гидротерм на мусковиты ранней генерации (Rosenqvist, Jørgensen, 1963).

Крайний литиевый член этого ряда имеет состав (в % вес., по нашему расчету): SiO<sub>2</sub> — 46,88; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 39,85; Li<sub>2</sub>O — 3,89; +H<sub>2</sub>O — 9,38. Сумма 100,00%.

## ЛИТЕРАТУРА

- Архипенко Д. К., Бобр-Сергеев А. А., Григорьева Т. Н., Ковалева Л. Т. О возможности заполнения октаэдрических структурных позиций в слюдах одновалентными катионами натрия.— Докл. АН СССР, 1965, 160, № 2.
- Белов Н. В. Гемиздрия слюды и особенности их спайности в свете тонкой структуры.— Минерал. сб. Львовск. геол. об-ва, 1951, № 5.
- Болдырев А. К. Химическая конституция и кристаллическая структура слюды.— Сб. «Слюды СССР», Изд-во АН СССР, 1937.
- Гинзбург А. И., Берхин С. И. О составе и химической конституции литиевых слюды.— Труды Минерал. музея АН СССР, 1953, вып. 5.
- Киркинский В. А. К вопросу о предельном различии ионных радиусов для изоморфных замещений.— В кн. «Материалы по генетической и экспериментальной минералогии», т. 4. Изд-во «Наука», 1966.
- Кульгасов С. В., Дубинкина Р. П. Новая разновидность эллахерита, содержащая ванадий.— Зап. Всес. минерал. об-ва, 1946, ч. 75, № 3.
- Петров В. А., Предовский А. А., Сергеев А. С., Галибин В. А. Некоторые особенности распределения элементов-примесей в биотитах кристаллических сланцев и гнейсов Северного Приладожья.— Вестник ЛГУ, 1965, № 24.
- Семенов Е. И. Литиевые и другие слюды и гидрослюды в щелочных пегматитах Кольского полуострова.— Труды Минерал. музея АН СССР, 1959, вып. 9.
- Сердюченко Д. П. Магнезиально-железистые слюды из железорудных и слюдоносных пород Алданского архея.— В кн. «Железные руды Южной Якутии». Изд-во АН СССР, 1960.
- Сердюченко Д. П. О некоторых типах изоморфных замещений в слюдах. Симпозиум по проблеме изоморфизма. Тезисы. Изд-во ЛГУ, 1966.
- Сердюченко Д. П. Магнезиоферриты и титан-шиннели из кембрийской толщи Алдана.— Минерал. сб. Львовск. геол. об-ва, 1958, № 12.
- Сердюченко Д. П. О кристаллохимической роли натрия в магнезиально-железистых слюдах.— Докл. АН СССР, 1954, 97, № 2.
- Сердюченко Д. П. Свиталяскит и его положение в ряду четырехкремниевых слюды.— Зап. Всес. минерал. об-ва, 1965, № 2.
- Соколов В. А. Ванадиеносные кембрийские отложения в Казахстане.— Вестник АН Каз.ССР, 1946, № 11 (20).
- Шубникова О. М. Новые минеральные виды и разновидности, открытые в 1945—1949 гг.— Труды ИГН АН СССР, 1953, вып. 144.
- Вауер L. H. a. Верман H. Barium-muscovite from Franklin. N.-Y. — Amer. Mineral., 1933. N. 1.
- Fron del C., Ito J. Hendricksite, a new species of mica.— Amer. Mineral., 1966, 51, N 7.
- Gatineau L. Structure réelle de muscovite Répartition des substitutions isomorphes.— Bull. Soc. franc. miner. crist., 1964, 87.
- Palache C. The minerals of Franklin and Sterling Hill, Sussex Country, N. Y.— U. S. Geol. Survey Prof. Paper 180. 1937.
- Heinrich E. Wm. Studies in the mica group; the biotite-phlogopite series.— Amer. Journ. Sci., 1946, 224, N 12.
- Zambonini F. Memorie per servize alla descrizione della carta geologica d'Italia, VIII, Tiel 2, 1919, Roma.
- Seifert F., Schreyer W. Ein synthetisches Zwischenglied zwischen dioktaedrischen und trioktaedrischen Climmern.— Naturwissenschaften, 1965, 52. N 8.
- Seifert F. Ein Rechenprogramm zur Umrechnung von Glimmeranalysen in Strukturformeln.— Beitr. Mineral. und Petrolog., 1966, 13, N 1.
- Rosenqvist I. Th., Jørgensen P. Replacement in the octahedral and interlayer positions in micas.— Nature, 1963, t. 197, № 4866, p. 477—478.

Н. Н. СМОЛЬЯНИНОВА, В. М. СЕНДЕРОВА, Е. С. РУДНИЦКАЯ

**ГИПЕРГЕННЫЙ ШЕЕЛИТ  
ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЯ АКЧАТАУ**

Шеелит в качестве гипергенного образования в природе очень редок. Случаи его нахождения в виде почкообразных корочек на вольфрамите до 1 мм толщиной отмечались лишь Эммонсом (1935) в Блэк Хилсе, штат Дакота, США, и Биерсом (Byers, 1957) в районе Фэйрбанс на Аляске в виде инкрустаций в трещинах. Никаких других данных для гипергенного шеелита нет.

На месторождении Акчатау в Центральном Казахстане гипергенный шеелит встречен в зоне окисления кварцевой жилы, в которой первичные минералы, кроме кварца, представлены вольфрамитом, молибденитом, флюоритом, мусковитом, топазом и пиритом.

Кварцевая жила залегает в среднезернистых аляскитовых гранитах верхнепермского возраста. Широко проявлена грейзенизация. Грейзены преимущественно кварцевые, в меньшей степени топазово-кварцевые и слюдисто-кварцевые. Из гипергенных минералов известны ферритунгсит, ферримолибдит, ярозит, опал, окислы железа и марганца.

Описываемый шеелит является несколько необычным не только по своему генезису, но и по составу. Он содержит до 7,8%  $\text{MoO}_3$ , до 3,28%  $\text{H}_2\text{O}$  и до 2,07% F. Такое высокое содержание молибдена встречается в шеелитах довольно редко. В СССР, например, шеелиты, содержащие до 8%  $\text{MoO}_3$ , известны только на Тырныаузском месторождении (Коновов, 1960). Так называемый сейригит (шеелит с 20—24%  $\text{MoO}_3$ ) еще более редок (Дана, 1954; Фирсова, 1959; Дистлер, 1966). О фторе в шеелитах (в виде следов) упоминается лишь в 1851 г. в работе Брейтгаупта и в 1878 г. в работе Платнера-Рихтера (Дана, 1954). Что же касается воды, то Дистлер (1966) указывает на присутствие в инфракрасном спектре поглощения сейригита слабой полосы (ОН).

Гипергенный шеелит из Акчатау обладает несколько иными по сравнению с обычным шеелитом физическими и оптическими свойствами. Для того чтобы нагляднее выявить особенности минерала, в некоторых случаях будет проведено сравнение его с шеелитом и отчасти — с сейригитом и повеллитом.

Наиболее распространенной формой выделения гипергенного шеелита являются натечные почковидные и мелкобугорчатые корочки толщиной до 1 мм (рис. 1). Бугорки полусферические, тонкорадиально-лучистые. Блеск довольно сильный, шелковистый, иногда стеклянный, реже поверхность корочек матовая, тусклая. Цвет от светло-серого и желтоватого до более темного, зеленовато-буроватого и бурого.

Корочки минерала выстилают пустотки в кварце, пространственно большей частью разобцены с вольфрамитом и лишь очень редко находятся в непосредственной близости с ним. Но и в этом случае гипергенный шеелит

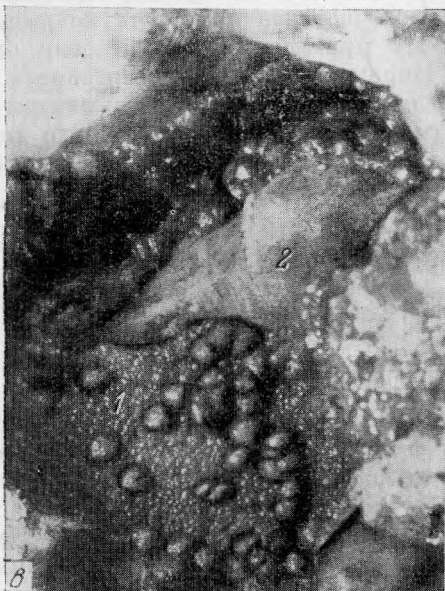
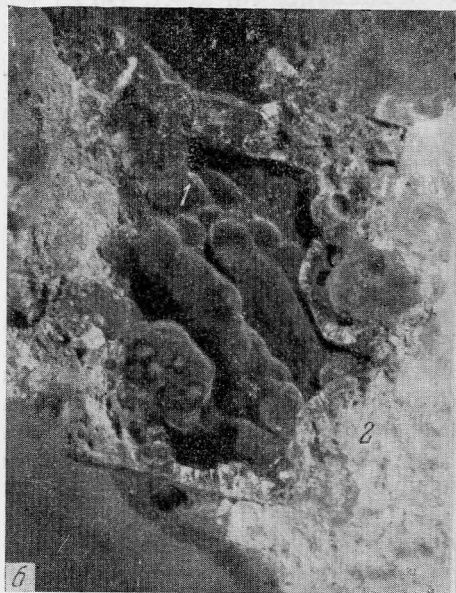
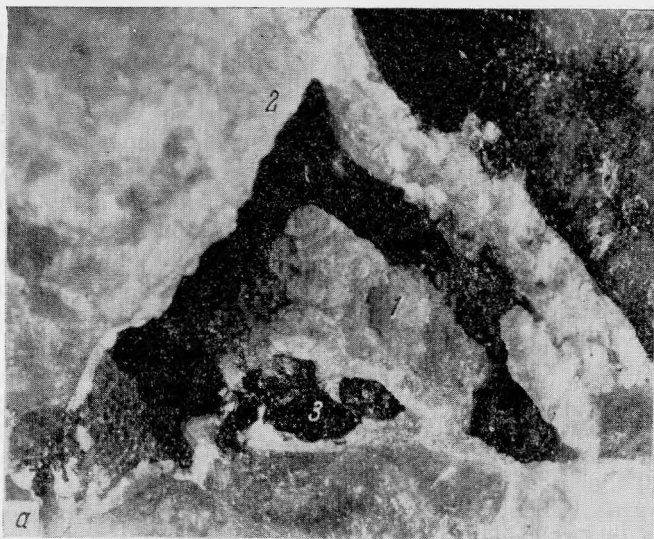


Рис. 1. Форма выделения гипергенного шеелита

*а, б* — почковидные корочки на кварце и флюорите; *а* — мелкобугорчатые корочки на кварце;  
*1* — шеелит; *2* — кварц; *3* — флюорит. Увел. 7

лит располагается не на вольфрамите, а на ферритунгстите, за счет которого он, по-видимому, образовался. Ферритунгстит является, таким образом, промежуточным продуктом между вольфрамитом и гипергенным шеелитом.

Очень часто в основании корочек шеелита наблюдаются выделения флюорита; шеелит обрастает зерна флюорита, при этом на флюорите всегда видны следы явного растворения вплоть до полного выщелачивания. Реже минерал встречается в мелких (размером до 0,25 мм) дипирамидальных кристалликах, которые располагаются на скоплениях опаловидного вещества или слагают тонкие корочки, покрывающие ферритунгститовые «перегородки». Кристаллики прозрачные, серого цвета, со слабым желтоватым оттенком. Иногда на них наблюдается в очень небольшом количестве гипергенный флюорит в виде мельчайших (до 0,01 мм) бесцветных кубиков.

Твердость минерала  $3\frac{1}{2}$  — 4. Уд. вес 5,00—5,24, т. е. значительно меньше, чем даже у наиболее молибденистых шеелитов (у шеелита с 8,23%  $\text{MoO}_3$  уд. вес 5,88, у сейригита с 24,01%  $\text{MoO}_3$  — 5,48; Дана, 1954). Характер люминесценции в коротких ультрафиолетовых лучах (253 м.м.к) иной, чем у обычных шеелитов. В то время как шеелиты уже при содержании 0,8%  $\text{MoO}_3$  (Кононов, 1960) обладают интенсивным желтым свечением, описываемый минерал даже при содержании  $5,36 \div 7,8\%$   $\text{MoO}_3$  светится слабо (свечение тускло-желтое с оранжевым оттенком), а у образца, в котором 2,13%  $\text{MoO}_3$  (см. табл. 2, обр. 4), свечение еле заметно. Остаточной люминесценции не наблюдалось. В катодных лучах (установка Комовского) минерал дает характерное и для обычного шеелита интенсивное голубовато-белое свечение.

Измерение пяти кристаллов минерала на двукружном гониометре Гольдшмидта показало, что на них развиты грани формы (112) с  $\rho = 56^\circ 39'$  (колебания измерений:  $56^\circ 37' - 56^\circ 40'$ ). Вычисленное отношение осей  $a : c = 1 : 2,1490$ . Для обычного шеелита  $\rho(112) = 56^\circ 55'$  и  $a : c = 1 : 2,1717$ , для повеллита  $\rho = 56^\circ 59'$  и  $a : c = 1 : 2,1762$ .

Дебаеграммы гипергенного шеелита, обычного шеелита и повеллита очень близки (табл. 4). Обращает на себя внимание тот факт, что на дебаеграмме шеелита присутствуют линии флюорита, что не позволяет установить примесь флюорита, если бы таковая оказалась.

Параметры ячейки гипергенного шеелита вычислены Н. И. Органовой для обр. 4 по дебаеграмме, снятой с эталоном кремния. Для сравнения даны параметры ячеек обычного шеелита (ASTM), сейригита с 20,95%  $\text{MoO}_3$  (Дистлер, 1966) и повеллита (ASTM):

	$a_0$	$c_0$	$a_0 : c_0$
Гипергенный шеелит . . .	$5,267 \pm 0,002 \text{ \AA}$	$11,327 \pm 0,004 \text{ \AA}$	$1 : 2,1505$
Шеелит . . . . .	$5,25 \text{ \AA}$	$11,39 \text{ \AA}$	$1 : 2,1695$
Сейригит . . . . .	$5,24 \pm 0,01 \text{ \AA}$	$11,38 \pm 0,01 \text{ \AA}$	$1 : 2,1710$
Повеллит . . . . .	$5,24 \text{ \AA}$	$11,46 \text{ \AA}$	$1 : 2,1870$

Таким образом, морфологическое отношение осей для гипергенного шеелита ( $a : c = 1 : 2,1490$ ) очень хорошо совпадает с рентгеновским ( $a_0 : c_0 = 1 : 2,1505$ ) и отличается от соответственных данных, известных для шеелита, сейригита и повеллита. Отклонение заметное, если учесть, что во всей этой группе минералов колебания в размерах параметров ячеек вообще очень незначительны.

Под микроскопом минерал прозрачный. Оптически одноосный, положительный. Показатели преломления определены в высокопреломляющих иммерсионных фосфорных жидкостях при температуре  $20^\circ$  с точностью  $\pm 0,001 - 0,003$ . Они оказались значительно меньше, чем у обычного шеелита, показатели преломления которого также были измерены нами в тех же условиях. Для обычного шеелита  $N_e = 1,934 \pm 0,002$ ,  $N_o = 1,918 \pm 0,002$ ; для разных образцов гипергенного шеелита  $N_e$  колеблется от  $1,833 \pm 0,002$  до  $1,876 \pm 0,003$  и  $N_o$  — от  $1,821 \pm 0,003$  до  $1,865 \pm 0,001$  (табл. 2).

Колебания показателей преломления существенны, и объяснить их можно, очевидно, различным содержанием F,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MoO}_3$ , причем наиболее ощутимо влияние фтора: показатели преломления меньше у образцов, содержащих больше фтора (табл. 2, рис. 2).

Как и обычный шеелит, минерал разлагается HCl и  $\text{HNO}_3$  с образованием желтого порошка водного окисла вольфрама, который растворяется в аммиаке. Обнаруженные в отдельных образцах FeO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  связаны с незначительной примесью вольфрамита, ферритунгстита и кварца. Наиболее свободным от примесей (лишь 0,45%  $\text{SiO}_2$ ) является обр. 4.

$\text{MoO}_3$  в минерале содержится от 2,13 до 7,80%. Количество воды более или менее постоянно. Для обр. 3 вода в ходе анализа не определялась и дана по разности к сумме 100%. Вода, несомненно, входит в состав самого

Межплоскостные расстояния гипергенного шеелита, гипогенного шеелита, повеллита и флюорита

Гипергенный шеелит, обр. 4			Шеелит гипогенный ASTM		Повеллит ASTM		Флюорит (Михеев, 1957)	
<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
101	5	4,73	70	4,77	70	4,75	7	—
112 $\beta$ , 103 $\beta$	3	3,37	—	—	—	—	—	—
112, 103	8	3,09	100	3,11	100	3,09	—	3,148
— 004	2	2,80	50	2,85	50	2,86	—	—
— 200	5	2,61	60	2,63	60	2,61	—	—
— 211 $\beta$	1	2,53	—	—	—	—	—	—
— 211	5	2,30	60	2,30	40	2,29	—	—
— 114	1	2,26	10	2,26	20	2,26	—	—
— 204	2	2,11	—	—	—	—	—	—
— 105	1	2,05	40	2,09	—	—	—	—
— 213	3	1,995	50	2,00	20	1,99	—	—
— 204	7	1,922	80	1,94	80	1,93	10	1,928
— 220	7	1,859	60	1,857	50	1,845	—	—
— 222	—	—	20	1,791	—	—	—	—
303 $\beta$ , 312	3	1,764	—	—	—	—	—	—
— 116	4	1,677	70	1,691	60	1,690	—	—
— 215	3	1,629	50	1,636	20	1,629	7	1,644
312, 303	8	1,598	90	1,596	80	1,586	—	—
— 224	6	1,555	70	1,558	50	1,551	—	—
— 321	5	1,449	50	1,446	10	1,434	—	—
— 008	1	1,418	20	1,425	—	—	—	—
— 305	—	—	40	1,390	10	1,386	—	—
— 323	4	1,363	50	1,361	20	1,354	4	1,363
217	4	1,334	50	1,338	20	1,336	—	—
400	5	1,317	50	1,313	40	1,305	—	—
411	4	1,268	20	1,267	—	—	—	—
208, 316	8	1,249	80	1,251	70	1,250	5	1,251
109, 325	2	1,228	20	1,230	—	—	—	—
332, 413	8	1,213	60	1,210	50	1,204	—	—
404, 307	7	1,194	60	1,193	50	1,190	—	—
420	8	1,178	50	1,178	40	1,171	—	—
228	5	1,129	40	1,131	40	1,131	—	—
219, 415	4	1,113	20	1,114	—	—	7	1,1131
—	9	1,086	70	1,088	50	1,082	—	—
—	7	1,049	20	1,054	—	—	5	1,049
—	7	1,038	40	1,037	—	—	—	—
—	10	1,015	60	1,014	—	—	—	—
—	3	1,003	10	1,004	—	—	—	—
—	4	0,998	20	0,972	—	—	5	0,9640
—	—	—	—	—	—	—	6	0,9217

гипергенного шеелита, так как ее слишком много, чтобы можно было связать с примесью какого-либо другого минерала, тем более что и в обр. 4, в котором практически примесей нет, ее содержится 2,49%.

Вода в минерале высокотемпературная, максимум ее выделения приходится на 500°. Это можно видеть из следующего соотношения количеств воды, выделившейся при последовательном нагревании обр. 4:

Температура, °C . . . . .	110	200	300	400	500	600
H <sub>2</sub> O, % . . . . .	0,00	0,17	0,33	0,17	1,73	0,09



Химический состав гипергенного шеллита \*

Компо- ненты	Желтоватые кри- сталлы, обр. 1		Натечный буровато- желтый со стеклян- ным блеском, обр. 2		Натечный желтовато- серый матовый, обр. 3		Натечный зеленова- то-бурый с шелкови- стым блеском, обр. 4	
	%	молеку- лярные количе- ства	%	молеку- лярные количе- ства	%	молеку- лярные количе- ства	%	молеку- лярные количе- ства
CaO	20,74	0,3698	19,00	0,3389	20,15	0,3593	21,61	0,3853
FeO	0,75	—	He обн.	—	He обн.	—	He обн.	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,17	—	0,80	—	0,28	—	»	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	He обн.	—	1,26	—	Сл.	—	»	—
SiO <sub>2</sub>	1,10	0,0183	1,18	—	2,50	—	0,45	—
WO <sub>3</sub>	68,42	0,2950	66,65	0,2871	66,69	0,2874	71,74	0,3090
MoO <sub>3</sub>	5,36	0,0372	7,80	0,0336	7,70	0,0534	2,13	0,0148
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	2,18	0,1211	2,84	0,1578	[1,76]	0,0977	2,49	0,1383
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,44	0,0244	0,44	0,0244	—	—	He обн.	—
F	0,67	0,0352	1,08	0,0568	1,58	0,0831	2,07	0,1089
Сумма	100,83	—	101,05	—	100,66	—	100,49	—
O-F <sub>2</sub>	0,28	—	0,45	—	0,66	—	0,87	—
Сумма	100,55	—	100,60	—	100,00	—	99,62	—
Уд. вес.	5,24		5,00		5,20		5,15	
Ne	1,876±0,003		1,859±0,003		1,840±0,003		1,833±0,002	
No	1,865±0,001		1,847±0,002		1,828±0,003		1,821±0,003	

\* Аналитик В. М. Сендерова; фтор определен В. В. Давиловой. Навеска вещества 0,2–0,3 г.

К сожалению, на дифференциальной кривой нагревания эндотермический эффект, связанный с потерей воды, не удалось зафиксировать, так как воды в минерале немного, а термический анализ был сделан из очень небольшого количества материала (30 мг).

Содержание фтора в разных образцах колеблется от 0,67 до 2,07%. Поскольку минерал тесно ассоциируется с флюоритом, как первичным, так и вторичным, то естественно было предположить, что фтор связан с примесью флюорита, тем более что во всех химических анализах наблюдается некоторый избыток кальция. Но под микроскопом (увел. 360) включений флюорита не отмечалось. Для проверки содержания фтора было взято несколько чистых (отобранных в иммерсии) зерен минерала (5 мг). В них Г. П. Подсоксим на двухканальной фотоэлектрической установке для определения фтора установлено 1,5% F (по данным химического анализа в образце, из которого были отобраны эти зерна, фтора содержится 2,07%). Можно считать, что фтор входит в состав само-

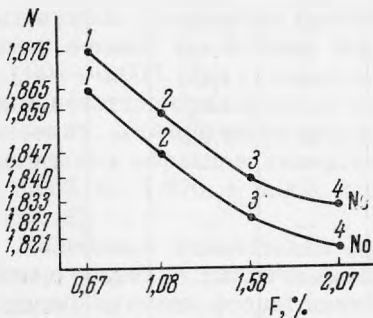


Рис. 2. Зависимость величин показателей преломления гипергенного шеллита от содержания в нем фтора (1–4 — номера образцов)

установке для определения фтора установлено 1,5% F (по данным химического анализа в образце, из которого были отобраны эти зерна, фтора содержится 2,07%). Можно считать, что фтор входит в состав само-

го минерала или же, если он связан с флюоритом, то последний находится в нем в виде мельчайших включений.

ИК-спектры поглощения гипергенного шеелита (рис. 3) характеризуются сильной основной полосой поглощения у  $800\text{ см}^{-1}$ . На низкочастотной стороне этой полосы наблюдается пологое плечо или широкая ступенька в интервале  $650\text{--}570\text{ см}^{-1}$ , а также полоса  $440\text{ см}^{-1}$ . Малоинтенсивная полоса наблюдается около  $1100\text{ см}^{-1}$ . Полоса деформационных колебаний  $\text{H}_2\text{O}$  лежит у  $1650\text{ см}^{-1}$ . В области валентных колебаний гидроокислов проявляется широкая полоса, характерная для  $\text{H}_2\text{O}$ , с максимумом у  $3420\text{ см}^{-1}$ . При последовательном прогревании образцов в течение 1 часа соответственно при  $300, 400$  и  $500^\circ$  изменений в основной полосе не наблюдается. Плечо в интервале  $650\text{--}570\text{ см}^{-1}$  уменьшается по интенсивности и после последнего прогревания становится совсем слабым; полоса воды как около  $1650\text{ см}^{-1}$ , так и около  $3420\text{ см}^{-1}$  уменьшается по интенсивности и практически исчезает после прогревания при  $500^\circ$ . Небольшой максимум около  $1440\text{ см}^{-1}$ , который при нагревании до  $300$  и  $400^\circ$  почти не меняется, при  $500$  и  $600$  проявляется резко. Принадлежит ли он деформационным колебаниям и (ОН) — сказать трудно, так как в области валентных колебаний гидроокислов соответствующей полосы, подтверждающей присутствие в структуре групп (ОН), не наблюдается. Возможно, количество гидроокислов лежит за пределами чувствительности метода. По-видимому, полосы как  $1440$ , так и  $1100\text{ см}^{-1}$  отражают особенности структуры изучаемого минерала. В ИК-спектре обычного шеелита эти полосы отсутствуют, так же как и полоса воды.

ИК-спектр типичного гипогенного шеелита характеризуется сильной полосой у  $800\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания связи  $\text{W} - \text{O}$  в тетраэдрах  $\text{WO}_4$ ) и полосой  $440\text{ см}^{-1}$  (деформационные колебания связи  $\text{W} - \text{O}$ ). Колебаниями этих связей определяются и полосы  $800$  и  $440\text{ см}^{-1}$  в образцах гипергенного шеелита. При съемке в области  $450\text{--}400\text{ см}^{-1}$  с большим разрешением на препаратах с маслом, приготовленных для всех изученных образцов, обнаруживается еще один максимум в виде ступеньки около  $416\text{ см}^{-1}$ , которого в спектре обычного шеелита нет. Интенсивность максимума возрастает от обр. 1 к обр. 4, т. е. в соответствии с содержанием фтора. Особенно наглядно эта зависимость проявляется в изменении отношения интенсивностей полос  $416$  и  $440\text{ см}^{-1}$  (табл. 3).

ИК-спектр, снятый для смеси обычного шеелита и флюорита (взятых в отношении  $10 : 1$  соответственно химическому анализу обр. 1, условно рассчитанному на шеелит и флюорит), не дает плеча у  $416\text{ см}^{-1}$ , а содержит

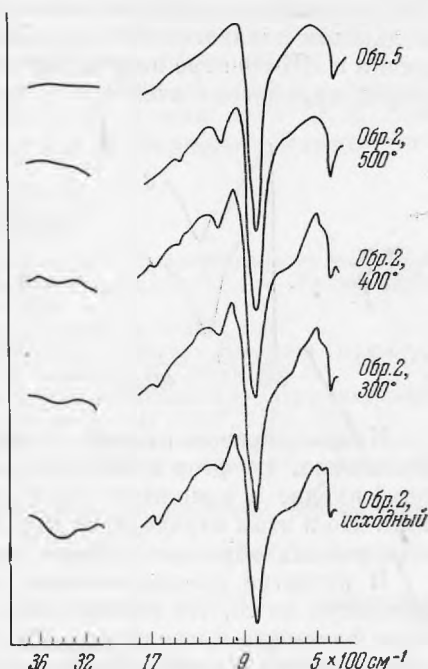


Рис. 3. ИК-спектры поглощения обычного шеелита (обр. 5) и гипергенного шеелита (исходного и нагретого до  $300, 400$  и  $500^\circ$ , обр. 2)

Таблица 3

Изменение отношений интенсивностей полос  $416$  и  $440\text{ см}^{-1}$  от содержания в образцах фтора

№ образца	F, %	$I_{416}/I_{440}$
1	0,67	0,12
2	1,08	0,27
3	1,58	0,33
4	2,07	0,50

лишь полосы, типичные для шеелита ( $440\text{ см}^{-1}$ ) и флюорита ( $465\text{—}455\text{ см}^{-1}$ ). Последняя полоса в спектре гипергенного шеелита (даже в образце с наибольшим содержанием фтора 2,07%) отсутствует (рис. 4), т. е. мы не наблюдаем здесь механической смеси шеелита и флюорита.

Проведенные исследования показали, что состав минерала в основном отвечает составу шеелита (молибдошеелита), но в отличие от него содержит фтор и воду, что существенно отражается на его свойствах. По сравнению с шеелитом он обладает меньшим удельным весом, менее интенсивной люминесценцией в коротких ультрафиолетовых лучах и значительно меньшими показателями преломления. Отмечаются также некоторые различия в ИК-спектре поглощения и, наконец, небольшие отклонения в размерах параметров ячейки.

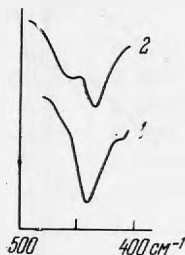


Рис. 4. ИК-спектры поглощения в области  $450\text{—}400\text{ см}^{-1}$

1 — гипергенный шеелит с 2,07% F (обр. 4);  
2 — смесь шеелита с флюоритом в отношении 10 : 1

Каким образом входят в минерал вода и фтор, — осталось неясным. Возможно, что фтор и вода (все же в виде гидроксила?) наряду с кислородом] входят в анионную часть, компенсируя имеющийся избыток кальция. Но в этом случае формулы получаются с дробными и непостоянными для разных образцов коэффициентами.

В качестве предположения можно высказать другую точку зрения. Несмотря на то, что имеющимися в нашем распоряжении средствами видимого флюорита в шеелите не обнаружено, он все-таки может быть, но не в виде простой механической примеси, а в виде очень тонких эпитактических сростаний с шеелитом, возникших, возможно, сингенетически с ним.

Близость параметров решеток флюорита и шеелита делает теоретически вполне вероятной возможность закономерного срастания этих двух минералов ( $a_0$  флюорита —  $5,46\text{ \AA}$ ,  $a_0$  шеелита —  $5,25\text{ \AA}$ ,  $c_0$  шеелита примерно в два раза больше —  $11,39\text{ \AA}$ ; см. также дебаеграммы табл. 1).

Известно, что эпитакия обуславливает изменение морфологических особенностей минералов (Франк-Каменецкий, 1964), а также некоторых других свойств, например оптических. Последнее хорошо доказано на примере криптопертитов (Spencer, 1937; Марфуни, 1962). Поэтому существующие отклонения в свойствах гипергенного шеелита не только оптических, но и физических вполне объяснимы с точки зрения эпитакии. Даже характер ИК-спектров поглощения мог измениться, поскольку это была не просто механическая смесь. Единственно непонятным остается наличие в минерале воды.

Для того чтобы окончательно выяснить, какова природа минерала, предполагается продолжить изучение его и прежде всего провести более детальные рентгеновские исследования.

Условия нахождения описанного гипергенного шеелита являются весьма наглядным подтверждением исследований В. С. Мясникова (1941, 1951), который на основании экспериментальных данных пришел к заключению, что в природных условиях миграция вольфрама в зоне гипергенеза может осуществляться в слабощелочных бикарбонатных растворах, которые, воздействуя на ранние вторичные минералы вольфрама (меймакит и тунгстит), растворяли их, а в дальнейшем при условии удаления из раствора  $\text{CO}_2$  происходило выпадение вторичного шеелита. В. С. Мясников предполагал, что вторичный шеелит должен был образоваться на

Лянгарском месторождении в Средней Азии, однако там он не был найден, хотя меймакит в качестве промежуточного продукта, а также необходимые для его разложения бикарбонатные воды на Лянгаре имеются. Очевидно, условия там были таковы, что  $\text{CaWO}_4$  удерживался достаточно долго в растворе и успевал рассеиваться.

На Акчатау в зоне гипергенеза вольфрам не рассеивался, а быстро выпадал из раствора в виде гипергенного шеелита иногда даже непосредственно на ферритунгстите, который в качестве промежуточного вольфрамового минерала можно параллелизовать с меймакитом Лянгара. Образованию минерала способствовали, очевидно какие-то особо благоприятные условия, среди которых немаловажную роль играл фтор.

В заключение приносим глубокую благодарность за советы и помощь член.-корр. АН СССР Ф. В. Чухрову, доктору геол.-мин. наук Э. М. Бонштедт-Куллетской и доктору геол.-мин. наук И. Д. Борнеман-Старынкевич.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- Д и с т л е р В. В., К у з ь м и н а О. В. О сейригите из молибденового месторождения Восточного Забайкалья. Новые данные о минералах СССР.— Труды Минерал. музея АН СССР, 1966, вып. 17.
- Д а н а Дж. Д. и др. Система минералогии, т. II, полутом 2. ИЛ, 1954.
- К о н о н о в О. В. О составе и некоторых физических свойствах шеелитов Тырнаузского месторождения.— Вестник МГУ, 1960, серия IV, геологич., № 2.
- М а р ф у н и н А. С. Полевые шпаты — фазовые взаимоотношения, оптические свойства, геологическое распределение.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1962, вып. 78.
- М и х е е в В. И. Рентгенометрический определитель минералов. Гостехиздат, 1957.
- М я с н и к о в В. С. Минералы скарнов Лянгарского месторождения в Средней Азии. Изд-во АН СССР, 1951.
- М я с н и к о в В. С. Получение синтетического шеелита и некоторые соображения о его генезисе в природе.— Докл. АН СССР, 1941, 33, № 6.
- Ф и р с о в Л. В. Сейригит на Северо-Востоке СССР.— Докл. АН СССР, 1959, 126, № 1.
- Ф р а н к-К а м е н е ц к и й В. А. Природа структурных примесей в минералах. Изд-во ЛГУ, 1964.
- Э м м о н с В. Вторичное обогащение рудных месторождений. ОНТИ, 1935.
- В у е r s F. M. Tungsten deposits in the Fairbanus distrikt, Alaska.— USGS Bulletin, 1957. 1024-1.
- S p e n s e r E. The potash-soda feldspars. 1. Termal stability. Min. Mag., 1937, 24, N 156.

Л. Г. ФЕЛЬДМАН, И. Б. КОНОПЛЕВА

О НЕКОТОРЫХ ТИТАНО-НИОБО-ТАНТАЛАТАХ  
ИЗ АЛЬБИТИЗИРОВАННЫХ АМАЗОНИТОВЫХ ПЕГМАТИТОВ  
ВОСТОЧНОЙ СИБИРИ

В связи с повышенным интересом, проявляемым в настоящее время во всем мире к условиям нахождения тантала в природе и типам его месторождений, всякое уточнение минералогии тантала приобретает особое значение.

Некоторые новые данные по этому вопросу были получены при исследовании одного из районов Восточной Сибири, сложенного глубокометаморфизованными породами докембрия, где авторы изучали довольно протяженный редкометалльный пегматитовый пояс. Альбитизированные амазонитовые пегматиты этого пояса характеризуются рядом специфических особенностей состава и условий образования.

Характерная для них ассоциация породообразующих и редкометалльных минералов представляется в следующем виде (Фельдман, Коноплева, 1966): калиевый полевой шпат (часто амазонит), кварц, плагиоклаз (редок), мусковит, гранат альмандин-спессартинового ряда (несколько генераций), альбит (двух генераций), флюорит, шерл (редок) и др.; берилл (несколько генераций) и продукты его гидротермального изменения (бавенит, бертрандит, фенакит); гадолинит; ильменорутил, приорит, самарскит, колумбит-танталит; касситерит; циркон, циртолит, ортит, монацит (двух генераций), ксенотим; единичные находки гельвина (даналита), фергусонита, шелита и молибденита.

Большинство редкометалльных минералов связано с процессами замещения в пегматитах, главным образом с ранней стадией альбитизации; как правило, они находятся в тесном парагенезисе с агрегатами пластинчатого или имеющего призматический облик альбит-олигоклаза № 8—12.

Предметом настоящей статьи является описание наиболее интересных из широко представленных в этих пегматитах тантало-ниобиевых минералов (табл. 1).

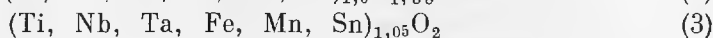
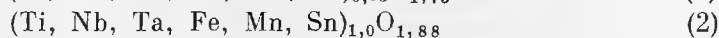
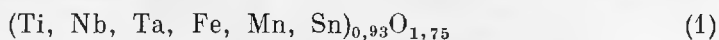
## ИЛЬМЕНОРУТИЛ

Наиболее ранний по времени выделения из минералов ниобия и тантала. В некоторых жилах образует значительные концентрации, встречаясь только в участках, подвергшихся ранней альбитизации. Неправильные округлые выделения ильменорутила нарастают на грани кристаллов берилла; последние обрастают кристаллическими «корками», состоящими из ильменорутила и приорита. В аншлифах наблюдается замещение желваков ильменорутила с периферии узкой прерывистой оторочкой приорита (рис. 1), присутствующего также в их внутренних частях в виде тонкой «эмульсионной» вкрапленности. Тесные прорастания ильменорутила с ко-

лумбитом обнаруживаются при расшифровке дебаграмм: рентгенометрическое исследование минерала в естественном состоянии (без прокаливания) часто обнаруживает структуру рутила с небольшой примесью фазы колумбит — танталита.

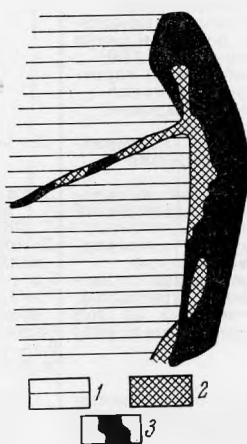
Внешние признаки и физические свойства ильменорутила приведены в табл. 1. Химическим анализом определены главные компоненты ильменорутила (табл. 2), спектральным — входящие в его состав элементы-примеси (см. табл. 1).

Пересчеты приводят к следующим химическим формулам ильменорутила:



В приведенном анализе обращает на себя внимание высокое содержание суммарного и особенно окисного железа (атомное отношение  $Fe^{3+} : Fe^{2+} = 1 : 1,5$ ). Необычными для ильменорутила являются повышенное

Рис. 1. Развитие приорита 2 по ильменорутилу 1 (3 — кварц). Зарисовка части аншлифа. Увел. 50



содержание олова и примесь вольфрама. По содержанию пятиоксида тантала, как и по величине параметров элементарной ячейки, минерал занимает промежуточное положение между обычным ильменорутилом и его танталовым аналогом — стрюверитом.

Химический анализ ильменорутила, как видно из суммы анализа, является недостаточно полным в том отношении, что не было выполнено определение ряда второстепенных компонентов, обычно присутствующих в ильменорутиле. Как показывает спектральный анализ, они содержатся и в изученном минерале. Очевидно, дефицит суммы анализа следует относить за счет отсутствия определений  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $ZrO_2$ ,  $V_2O_5$ , а также  $H_2O$ . Тем не менее анализ рассчитывается на химическую формулу рутила, хотя и не вполне удовлетворительную. Понятно, что неполнота анализа особенно сказалась на формуле (1), полученной с учетом размеров элементарной ячейки и удельного веса, где отмечается наибольший дефицит катионов и кислорода. Лучше всего выглядит формула (3), рассчитанная по кислородному методу.

#### ПРИОРИТ

Приорит (рис. 2 а, б, в) встречается почти во всех пегматитовых жилах района. Изредка (в раздувах более мощных жил) он образует крупные гнездовые скопления в ассоциации с бериллом. В таких гнездах агрегаты плохо ограниченных кристаллов приорита совместно с ильменорутилом

Характеристика титано-ниобо-

Минерал	Форма выделений	Размеры отклонений	Цвет и прозрачность	Блеск	Излом	Уд. вес *
Ильменорутит	Пластинчатые и удлиненно-пластинчатые плохо образованные кристаллы Округлые желвакоподобные выделения Идиоморфные короткопризматические по [001] кристаллы	$(0,5-1) \times (1-2) \text{ см}$	Темно-серый до черного, непрозрачный	Металлический	Неровный	4,968—5,00
Приорит	Таблитчатые кристаллы, уплощенные по (001) и удлиненные по (100), часто параллельные сростки по (001) Узко таблитчатые кристаллы, уплощенные по (001) и резко вытянутые по [100] Изомеричные короткопризматические («бочонковидные») кристаллы Округлые «каплевидные» выделения	$(0,1-0,2) - (1-2) \text{ мм}$  До 1—1,5 см	Красно-оранжевый** до темно-коричневого и черного, полупрозрачный, с красно-бурими внутренними рефлексами, до непрозрачного. Распределение окраски неравномерное	Яркий смолистый	Раковистый	5,5—6,0
Танталовый самарскит (итротанталит?)	«Точечные» включения в полевошпате и кварце Округлые «каплевидные» выделения Идиоморфные таблитчатые кристаллы, уплощенные по (010) и удлиненные по [001]	Доли миллиметра До 1 см Десяти доли миллиметра $3,5 \div 5 \times 1,2 \div 1,5 \text{ мм}$ , обычно не более $1 \times (0,4-0,5) - (2-2,5) \times (0,8-0,9) \text{ мм}$	Бархатно-черный, непрозрачный, в тонких краях просвечивает красно-коричневым	В изломе — яркий смолистый, на гранях — матовый полуметаллический	Раковистый	5,48—6,14
Фергусонит***	Плохо образованные тетрагонально-призматические кристаллы	2—5 мм	Светло-коричневый, полупрозрачный	Яркий смолистый в изломе	Раковистый	5,137
Колумбитанталит	Пластинчатые кристаллы, уплощенные по (010) и удлиненные по [001]	$[(1-2)-5] \times (15-20) \text{ мм}$	Железно-черный, непрозрачный	Металлический	Неровный	5,464—5,536

\* Измерен методом Руденко — Василевского из навесок порядка 10 мг.

\*\* Показатель преломления светлого приорита  $2,115 \pm 0,06$  (определен в серо-селеновых сплавах).

\*\*\* Главные компоненты фергусонита (по данным спектрального анализа) Nb, Ta, Ti, Y, TRU, Th. Удельный вес отвечает фергусониту (а не форманиту).

образуют «корки» толщиной 1—3 см и площадью до 10—20 см, нарастающие на призматические грани кристаллов берилла.

Иногда приорит развивается по трещинкам внутри кристаллов берилла. Характерно, что изначально голубой или зеленый берилл вблизи включений приорита желтеет, по-видимому, вследствие окисления железа берилла под воздействием внешнего радиоактивного облучения; в упомянутых гнездовых выделениях берилла с наросшими «корками» приорита весьма крупные (до 50 см в длину и 20—30 см в поперечнике) кристаллы берилла часто полностью приобретают медово-желтый цвет.

Весьма характерна также ассоциация приорита с пластинчатым альбит-олигоклазом и с ильменорутитом (см. рис. 1). Включения приорита в кварце и полевошпатах, как правило, сопровождаются радиально рас-



## танталатов из пегматитов района

Твердость	Элементы-примеси			Парагенетическая ассоциация	Распространенность в пегматитах района	Примечание
	n·10 <sup>-1</sup> %	n·10 <sup>-2</sup> %	n·10 <sup>-3</sup> %			
6—6,5	Si, Al	Mg, Ca, Zr, Cu, Sc, V, Pb, Zn	Ga, Mo, Co	Пластинчатый альбит-олигоклаз, берилл, приорит, монацит, отчасти самарскит, колумбит, ортит	Весьма широкая	—
—	Ba, As	Zn, Be, Sc	Cu, Bi, V	Пластинчатый альбит-олигоклаз, берилл, ильменорутил, кварц	Весьма широкая	Характерны сростки кристаллов по (010)
5—6	Zn	Ga, Be, Sc	Cu, Ag, Bi	Пластинчатый альбит-олигоклаз, берилл, монацит, колумбит-тангалит («оннеродит»), кварц	Более редок, чем приорит	Типичны взаимопрорастания кристаллов по (101); встречаются радиально-лучистые сростки типа «самарскитовых солнц»
5,5—6,0	Al, TR <sup>Cl</sup> , Fe, Pb	Mg, Mn, Co, Zr, Sn, Be, Sc	Ni, V, Cu, Bi, Ge	Встречен в альбитизированном амезонитовом пегматите с бериллом и гадолинием (в проглоточке)	Единичная находка	Рентгеноаморфен; при 800° С (30') рентгенограмма тетрагонального фергусонита; при 1200° переходит в β-фергусонит
5,5—6,0	Al, Pb, Zn, Sc	Mg, Sb, Ga	Co, Cu	Пластинчатый альбит-олигоклаз, берилл, касситерит, приорит, циртолит, гранат, монацит, самарскит («оннеродит»)	Обычно редок; в одной жиле — в заметном количестве	Дает рентгенограмму колумбита-танталита

\*\*\*\* Химический состав колумбита-танталита (аналитик К. А. Дорофеева, ВИС, 1961): 55,99% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 16,60% Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 3,73% TiO<sub>2</sub>; 2,6% WO<sub>3</sub>; 0,33% SnO<sub>2</sub>; 0,44% SiO<sub>2</sub>; 0,03% ZrO<sub>2</sub>; 11,63% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>общ; 8,28% MnO; 0,27% F; 0,43% H<sub>2</sub>O+. Интересно повышенное содержание титана и особенно вольфрама (при отсутствии в пегматитах района вольфрамит).

ходящимися трещинами <sup>1</sup>. Внешние признаки и физические свойства приорита указаны в табл. 1.

Распределение окраски внутри выделений приорита весьма сложно и не обнаруживает видимой закономерности; светлоокрашенные участки как будто чаще тяготеют к периферии зерен приорита, имеющих преобладающую темную окраску.

Поверхности граней кристаллов приорита матовые, шероховатые, что не позволяет произвести гониометрические измерения. Минерал слабо

<sup>1</sup> Некоторые кристаллы приорита напоминают по форме кристаллы эвксенита, но рентгенография (см. ниже) во всех случаях устанавливает приорит. Не исключено, что в пегматитах имеют место параморфозы приорита по эвксениту (псевдоморфозы блонстрандина по поликразу описаны А. Лунцем, 1965).

Химический состав ильменорутила\*

Оксиды	Вес. %	Молекулярные количества	Атомные количества катионов	Числа атомов катионов в формуле при пересчете		
				с учетом параметров элементарной ячейки** и уд. веса; фактор $K_1 = 0,961$	на сумму катионов, равную единице ( $\sum k = 1$ ); фактор $K_2 = 1,04$	на сумму кислородов, равную двум ( $O = 2$ ); фактор $K_3 = 1,103$
TiO <sub>2</sub>	46,60	0,5081	0,5081	0,49	0,53	0,56
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	20,03	0,0754	0,1508	0,145	0,15	0,16
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7,88	0,0178	0,0356	0,035	0,04	0,04
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,66	0,0417	0,0834	0,08	0,09	0,09
FeO	8,82	0,1228	0,1228	0,12	0,13	0,13
MnO	3,10	0,0437	0,0437	0,04	0,04	0,05
SnO <sub>2</sub>	2,49	0,0165	0,0165	0,02	0,02	0,02
WO <sub>3</sub>	0,50	0,0022	0,0022	—	—	—
TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,056	—	—	—	—	—
Сумма	96,136	—	0,9627	0,93 (O = 1,75)	1,00 (O = 1,88)	0-2,00 ( $\sum k = 1,05$ )

Аналитик К. А. Дорофеева, ВИМС, 1961.

\* В анализированном материале возможно присутствие точечных включений приорита, за счет которых, вероятно, следует относить небольшое содержание TR (по данным спектрального анализа, в основном иттрия и р.э. иттриевой подгруппы).

\*\* Параметры решетки измерены Н. И. Черновой в лаборатории Г. А. Сидоренко; порошковая диаграмма снята Л. С. Дубакиной на рентгеновском дифрактометре ДРОН-1 (Cu-K $\alpha$  = излучение без фильтра, напряжение 40 кВ, сила тока 16 мА);  $a_1 = 4,623 \pm \pm 0,003$  Å,  $c = 2,987 \pm 0,007$  Å.

Объем элементарной ячейки  $V = a_1^2 c$ ,  $= 63,829$ ;  $z = 2$ . Уд. вес = 5,0. Фактор  $K_1 = \frac{V \cdot d \cdot 0,006023}{z} = \frac{63,829 \cdot 5,0 \cdot 0,006023}{2} = 0,961$ .

магнитен. В холодных соляной, азотной и серной кислотах не растворяется. В шлифе в проходящем свете окрашен в светло-бурый цвет. Оптически совершенно изотропен вследствие полной метамиктности.

Кривые нагревания приорита (рис. 3, а, б, в) получены Л. И. Рыбаковой в термической лаборатории ВИМСа. Всего термическим анализом было исследовано шесть образцов. На дифференциальных кривых нагревания приорита всегда (и для темных, и для светлых разностей) наблюдается четкий экзометрический эффект с максимумом в интервале 705—770°<sup>1</sup>, связанный с рекристаллизацией. Столь высокие температуры рекристаллизации обычно не характерны для приоритов, но типичны для эвксенитов (Горжевская, Сидоренко, 1964).

Основной экзотермический эффект выражается на кривых нагревания приорита в виде узких резко очерченных пиков, величина которых существенно варьирует в зависимости от степени метамиктности образца (у темных разностей этот максимум заметно больше, чем у светлых). Главный экзотермический пик часто осложняется небольшим предшествующим ему пиком, отмечающим начало рекристаллизации.

Кроме того, на кривых нагревания фиксируются более слабые экзотермические эффекты в интервале 900—1000° (с максимумом 960—970°), появление которых, по-видимому, связано с полиморфным превращением приорита в эвксенит. Наконец, экзотермическая реакция в интервале 550—650° (с максимумом 612°), более резко выраженная для черных раз-

<sup>1</sup> Соответственно 705, 710, 730, 750, 767 и 770°.



Рис. 2. Габитус кристаллов приорита. Увел. 18

*a* — таблитчатый по  $c$  (001); *b* — резко удлинённый по [100], узкотаблитчатый по  $c$  (001); *v* — изометричный, короткостолбчатый по [100]

ностей приорита, скорее всего, связана с окислением урана, т. е. она может указывать на присутствие в составе минерала урана преимущественно в четырехвалентной форме.

В интервале  $200-400^\circ$ , где обычно у приоритов фиксируется эндотермическая реакция, связанная с потерей воды, в рассматриваемом случае иногда (особенно для черных разностей) наблюдается слабый сглаженный

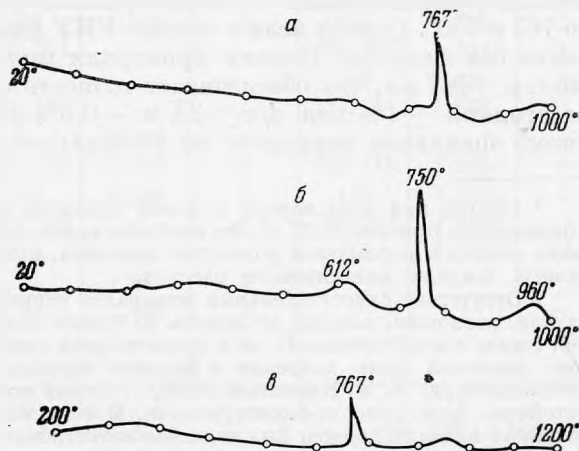


Рис. 3. Дифференциальные кривые нагревания приорита

*a* — коричневый приорит, до  $1000^\circ$ ;  
*b* — черный приорит, до  $1000^\circ$ , *b* —  
 коричневый приорит, до  $1200^\circ$

экзотермический эффект (при 300—400°), — вероятно, за счет окисления железа (и отчасти урана). Зато отмечается, по-видимому, связанный с потерей воды эндозффект при 600—700°, указывающий на присутствие в минерале  $H_2O$ , в количестве 2—3%, удаляемой лишь при высоких температурах.

Нагревание черных разновидностей приорита до 1200° не выявляет заметных возмущений в ходе термограммы, что соответствует данным рентгенографического исследования, устанавливающего сохранение стабильной структуры эвксенита без появления дополнительных фаз.

Рентгенографическое исследование приорита методом порошка выполнено в лаборатории ВИМСа Г. А. Сидоренко. Съемка велась на железном неотфильтрованном излучении в течение 6 час в камере РКД диаметром 57,3 мм при напряжении 35 кВ и силе тока 12 мА.

В естественном состоянии все 17 исследованных образцов рентгеноаморфны. После прокаливании в муфельной печи в фарфоровых тиглях при температуре 700—900° в течение получаса большинство образцов показало более или менее четкую дифракционную картину минералов структурного типа блонстрандина — приорита.

Некоторые образцы, принадлежащие к наиболее метамиктным, после прокаливании при 800° дали порошкограмму, отвечающую кубической фазе со структурой типа пирохлора ( $a_0 = 10,17 \text{ \AA}$ ), что объясняется образованием окисла редкоземельных элементов иттриевой подгруппы.

Другие образцы сохранили структуру приорита и после прокаливании при 900°<sup>1</sup>, перейдя в эвксенит лишь при дальнейшем нагревании (до 1000—1200°). Отдельные образцы из этой группы после прокаливании при 1200° обнаружили две сосуществующие фазы: главную — с четкой дифракционной картиной эвксенита и дополнительную, обладающую кубической структурой типа пирохлора с размером элементарной ячейки 10,18—10,22  $\text{\AA}$  и, по всей вероятности, представляющую собой окисел иттрия (Горжевская, Сидоренко, 1964).

Наконец, часть образцов в результате прокаливании при 800° дала дифракционную картину слабо раскristализованного эвксенита, но при 700—750° и они обнаружили структуру приорита.

Таким образом, для рассматриваемого минерала характерна серия фазовых преобразований при нагревании, в существенных чертах аналогичная описанной С. А. Горжевской и Г. А. Сидоренко (1964) для минералов ряда приорит — блонстрандин и эвксенит — поликраз<sup>2</sup>. Расчет дебаеграмм приорита приведен в табл. 3 (номера образцов — те же, что и на рис. 3 и в табл. 4, 5).

Условия подготовки образцов к съемке следующие. Зерна минерала без растирания в порошок осторожно нагревали до температур рекристаллизации, определенных по термограммам (см. рис. 3), — соответственно до 767 и 750°. Съемку вели в камере РКУ диаметром 114 мм на Fe—излучении без фильтра. Пленки промеряли миллиметровой линейкой с точностью  $\pm 0,2 \text{ мм}$ , что обеспечивает точность определения межплоскостных расстояний  $\pm 1\%$  для  $d/n > 2 \text{ \AA}$  и  $\pm 0,5\%$  для  $d/n \leq 2 \text{ \AA}$ . Интенсивность линий оценивали визуально по 10-балльной шкале.

<sup>1</sup> Иногда при этом наряду с фазой приорита обнаруживается кубическая фаза с параметром решетки 10,17  $\text{\AA}$ . Это особенно характерно для образцов, представляющих смесь черной и коричневой разновидностей приорита, которые, по-видимому, находятся на разных стадиях метамиктного распада.

<sup>2</sup> Отсутствие самостоятельных минералов структурного типа эвксенита в данном случае, возможно, следует объяснять не только пониженной температурой образования (связь с альбитизацией), но и значительной глубиной формирования пегматитов, учитывая роль давления в фазовом переходе приорит-блонстрандин-эвксенит, установленную А. И. Комковым (1966<sub>1</sub>), который показал, что при высоких давлениях устойчива фаза приорит-блонстрандина. В этих условиях эвксенит, даже если он и возникал вначале, должен был являться метастабильным и при дальнейшем развитии процесса переходить в приорит (см. стр. 89).

## Расчет рентгенограммы приорита

Приорит коричневый (I) из перматов Восточной Сибири (767°)			Приорит черный (II) из пер- матов Восточной Сибири (750°)			Эталон (синтетический YNbTiO <sub>6</sub> )		
<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>
101; 021	4,41	2	101; 021	—	—	021	4,41	1
111	3,96	2	111	—	—	111	3,96	1
002	3,706	3	002	3,68	3	002	3,70	1
121	—	—	121	—	—	121	3,35	1
022	3,068	3	022	3,069	3	022	3,07	3
130	2,983	10	130	2,990	10	130	2,99	8
112	2,895	7	112	2,909	5	112	2,91	10
131	2,772	4	131	2,785	4	131	2,77	3
200	2,586	4	200	2,580	4	200	2,59	4
140	2,454	3	140	2,459	3	140	2,426	2
132	—	—	132	—	—	132	2,322	1
023	—	—	023	—	—	023	2,252	1
103; 221	2,234	2	103; 221	2,238	1	103; 221	2,233	4
042	2,198	2	042	2,202	2	042	2,204	2
230	2,115	2	230	—	—	230	2,115	2
231	2,036	3	231	—	—	231	2,030	3
222	1,976	4	222	1,988	2	222	1,981	4
151	1,952	3	151	1,955	3	151	1,948	3
133	—	—	133	1,892	5	133	1,904	2
240	1,886	4	240	—	—	240	1,884	1
004	1,851	5	004	1,849	5	004	1,854	6
060; 241	1,830	2	060; 241	1,840	2	241; 060	1,828	2
061	1,769	3	061	1,779	4	061	1,772	1
223	1,680	5	223	1,689	3	223	1,698	1
301; 242	1,650	3	301; 242	1,656	4	301; 242	1,679	7
062	—	—	062	—	—	062	1,638	1
321	—	—	321	—	—	321	1,612	1
134	1,572	5	134	1,577	3	134	1,575	8
330	1,554	2	330	1,559	3	330; 153	1,563	1
312	—	—	312	—	—	312	1,548	1
252	1,529	2	—	1,537	2	252	1,526	2
204; 322	1,507	6	240; 322	1,502	5	204; 322	1,506	8
170; 260	—	—	170; 260	—	—	170; 260	1,499	3
171	1,469	2	171	1,469	1	171	1,466	3
172	1,389	2	172	1,396	1	172	1,390	2
333; 244	1,328	1	333; 244	—	—	333; 244	1,321	1
173	1,286	1	173	—	—	173	1,281	1
272; 164	—	—	272; 164	—	—	272; 164	1,261	1
—	1,216	1	—	1,225	2	—	—	—
116; 334	1,194	4	334; 116	1,197	3	334; 116	1,1950	6
174	1,167	3	174	1,168	2	174	1,1651	5
282; 344	1,151	1	282; 344	—	—	282; 344	1,1501	3
305	1,127	2	305	—	—	305	1,1250	3
—	1,070	3	—	1,072	2	—	—	—
—	1,052	1	—	1,055	1	—	—	—
—	1,033	2	—	—	—	—	—	—
—	1,021	1	—	—	—	—	—	—

Параметры элементарной ячейки, Å

 $a_0 = 5,17$   
 $b_0 = 10,97$   
 $c_0 = 7,43$ 
 $a_0 = 5,16$   
 $b_0 = 11,03$   
 $c_0 = 7,41$ 
 $a_0 = 5,185 \pm 0,005$   
 $b_0 = 10,96 \pm 0,01$   
 $c_0 = 7,410 \pm 0,005$

## Химический состав приорита

Оксиды	Коричневый полупрозрачный приорит I (на В-2; К-3,454)				Черный непрозрачный приорит II (на В-2; К-3,5518)			
	вес. %	молекулярные количества	атомные количества катионов	число атомов катионов в формуле	вес. %	молекулярные количества	атомные количества катионов	число атомов катионов в формуле
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	24,00	0,09029	0,1806	0,62	22,81	0,0853	0,1716	0,61
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	15,74	0,0356	0,0712	0,25	15,74	0,0356	0,0712	0,25
TiO <sub>2</sub>	20,75	0,2597	0,2597	0,89	19,96	0,2493	0,2498	0,89
SnO <sub>2</sub>	0,095	0,00063	0,00063	—	0,19	0,00126	0,0013	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,62	0,01014	0,0203	0,07	2,18	0,01365	0,0273	0,10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,28	0,01256	0,0251	0,09	1,45	0,0142	0,0234	1,10
SiO <sub>2</sub>	1,18	0,01964	0,01964	0,07	0,64	0,01065	0,0107	0,04
WO <sub>3</sub> *	0,45	0,00194	0,00194	0,01	0,65	0,0028	0,0023	0,01
(Y+TR) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27,13**	0,1036	0,2072	0,72	25,09**	0,0971	0,1942	0,69
ThO <sub>2</sub>	1,71	0,0065	0,0065	0,02	1,82	0,0069	0,0069	0,02
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	3,09	0,0037	0,0110	0,04	6,06	0,00718	0,0215	0,08
CaO	0,40	0,0071	0,0071	0,02	0,34	0,0061	0,0061	0,02
MgO	0,04	0,0010	0,0010	—	Нет	—	—	—
MnO	0,35	0,0049	0,0049	0,02	0,41	0,0058	0,0058	0,02
PbO	Нет	—	—	—	Нет	—	—	—
П. п. п.	1,99	(0,1105)	—	(0,38H <sub>2</sub> O)	2,83	(0,1571)	—	(0,56H <sub>2</sub> O)
Сумма	99,825	—	—	A=0,82 O=5,63	100,16	—	—	A=0,83 O=5,67

Аналитик К. А. Дорофеева, ВИМС, 1961

\* WO<sub>3</sub> определен колориметрическим методом с учетом окраски, даваемой ниобием; возможная погрешность определения ± 25%.\*\* Расчитанный средний молекулярный вес (Y, TR)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для обр. I 261,87, для обр. II 258,37.

Как видно из табл. 3, данные для обеих разностей приорита практически идентичны эталонным; незначительные отклонения, вероятно, связаны с различиями в характере исходного материала и условиях съемки (Комков и др., 1964; Комков, 1966).

## Состав редкоземельных

(в % от суммы)

Разновидность приорита	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Коричневый	0,3	0,9	0,6	3,3	5,4	Нет	3,6	1,2
»	0,5	1,1	0,75	3,3	3,7	»	4,0	0,75
Коричневый I	Нет	Нет	Нет	1,6	2,0	Нет	4,4	0,6
Черный II	»	»	»	1,0	2,1	»	4,4	0,6

\* См. табл. 4 (номера образцов соответствуют).

Химический анализ двух разновидностей приорита (см. табл. 4) выполнен из навесок в 2,5 г для коричневой полупрозрачной разности (I) и 2,0 г для черной почти непрозрачной разности (II). В обоих анализах отношение  $(Nb, Ta)_2O_5 : TiO_2 > 1$  (примерно 1,9), что позволяет называть минерал приоритом<sup>1</sup>.

Состав редкоземельных элементов в приоритах (см. табл. 5) определен в лабораториях ВИМСа Л. В. Стегнухиной методом хроматографии на бумаге (коричневая разность) и Е. М. Шмелевой рентгеноспектральным методом (обе разности).

При расчете химических формул принята за основу рентгеноспектральная расшифровка как более достоверная и сопоставимая. Из табл. 5 видно, что минерал является резко селективным иттриевым.

На графиках распределения р.з.э. (рис. 4 и 5) отмечается, кроме обычного для приоритов диспрозиевого максимума, резкий иттербиевый и менее ясно выраженный гадолиниевый максимумы, причем содержание иттербия несколько выше, чем диспрозия. Такие соотношения и соответствующая форма графика считаются вообще более характерными для эвксенитов, чем для приоритов (Горжевская, Сидоренко, 1964).

Обращает на себя внимание близость химического состава обеих разновидностей приорита. Черная разность отличается от коричневой по существу лишь более высоким содержанием урана и (судя по величине п. п. п.) воды, что соответствует большей степени метамиктности черной разности приорита. Для коричневой разности (представленной большим количеством материала) были сделаны дополнительные определения урана, тория и суммы иттрия и лантаноидов из двух других образцов (кроме обр. I). Результаты приведены в табл. 6, включающей также соответствующие данные табл. 4 и 5.

Устанавливаются довольно узкие пределы вариаций содержаний компонентов группы А в различных образцах коричневого приорита, что подчеркивает постоянство состава минерала. При этом намечается обратная зависимость между изменениями содержания урана и тория, хотя первый во всех образцах несколько преобладает. Что же касается различий в содержаниях главных компонентов группы В (Ti, Nb и Ta), то они весьма невелики даже между обеими разностями приорита (см. табл. 4). Особенно замечательно постоянство содержания тантала. Данные по элементам-примесям в приоритах приведены в табл. 1.

Расчет химических формул приорита сопряжен в этом случае с определенными трудностями, которые вызваны метамиктностью минерала

Таблица 5

элементов в приоритах  
окислов TR и Y)

Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Суммарное содержание в ми- нерале, вс. %
физического анализа									
—	Нет	4,5	—	—	—	7,8	72,4	—	27,25
—	0,5	7,0	—	—	—	7,4	71,0	—	26,35
спектрального анализа									
4,6	1,3	3,5	1,3	4,7	1,6	—	—	74,4	27,13*
3,8	0,8	2,6	0,8	5,5	1,7	—	—	78,4	25,09*

<sup>1</sup> Атомное отношение  $(Nb + Ta) : Ti = 1 : 1,03$



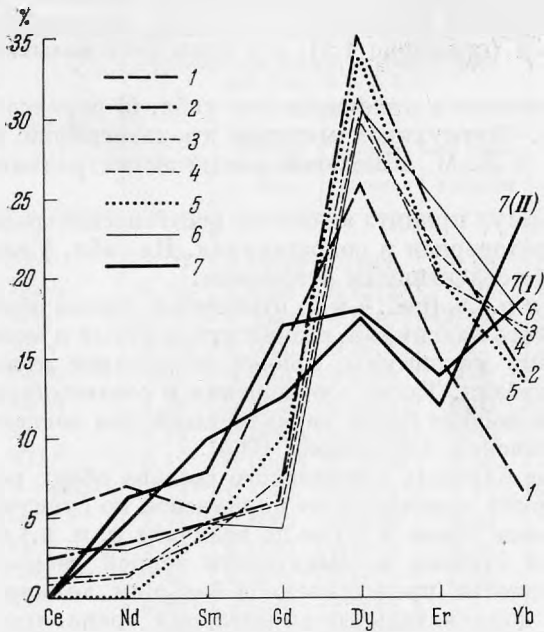


Рис. 4. Состав редкоземельных элементов в минералах структурного типа приорит-бломстрандин

1 — приорит-бломстрандин из Хиттере (Южная Норвегия); 2—6 — приорит-бломстрандины из различных месторождений СССР, по данным С. А. Горжевской (1964); 7 — приориты из пегматитов Восточной Сибири

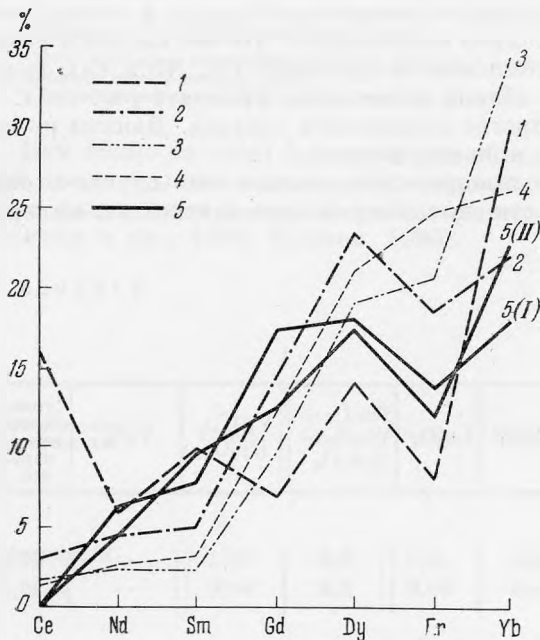


Рис. 5. Сравнение состава редкоземельных элементов в приоритах из пегматитов Восточной Сибири (5) и в эксенитах из различных пегматитовых месторождений (1—4), по данным С. А. Горжевской (1964)

1 — Маттаван, Канада; 2 — Скиллабо, Швеция; 3 — Крагерс, Норвегия; 4 — Минас-Жерайс, Бразилия

(т. е. невозможностью прямого использования уд. веса и параметров решетки) и неясностью степени окисления одновременно присутствующих в данных анализах урана и железа; однако невысокое содержание последнего уменьшает величину возможной погрешности. При пересчете безводного вещества на достаточно определенно установленную для приорита структурную формулу типа  $AB_2O_6$  (на  $B = 2$ ) оба анализа показывают значительный дефицит катионов в группе  $A$ , а также дефицит кислорода, что, как известно, характерно для большинства метамиктных минералов.

Для коричневого приорита получается формула  $A_{0,82}B_2O_{5,63}$ , для черного  $A_{0,83}B_2O_{5,67}$ . Обе формулы практически идентичны; их расшифровка приведена в табл. 4.

Принимая (с достаточным основанием) величину п. п. п. равной содержанию  $H_2O^*$ , получаем в первом образце на формульное количество  $0,38 H_2O$ , во втором —  $0,56 H_2O$ , что соответствует большей степени метамиктности черной разности приорита.

Таким образом, судя по данным химического анализа, более темная окраска второго образца приорита обусловлена повышенным содержанием урана и отчасти воды; последний фактор определяет также относительно пониженный удельный вес черной разности приорита.

По химическому составу описываемый минерал существенно отличается от обычных минералов ряда блонстрандина — приорита (Бонштедт-Куплетская, 1967; Горжевская, Сидоренко, 1964) резко повышенным содержанием  $Ta_2O_5$  (15,74% в обеих разностях).

Максимальное ранее установленное содержание тантала с минералах этого ряда 8,25%  $Ta_2O_5$  (уд. вес 4,95) относится к блонстрандину из пегматитов Станового хребта (Шапошников, 1960). Для собственно приоритов указывалось содержание пентоксида тантала не выше 5,54% при удельном весе 4,957 (Соболева, Пудовкина, 1957). Таким образом, в рассматриваемом случае содержание тантала в приоритете в 2—3 раза превышает ранее известные максимальные содержания. Соответственно возрастает и удельный вес, причем его измеренную величину (5,168—5,293) следует считать еще ниже истинной (вследствие глубоко метамиктного состояния минерала): известно, например, что удельный вес эвксенитов с содержанием всего 10—13%  $Ta_2O_5$  достигает 5,55—5,77 (Калита, 1961).

Содержание тантала в описываемом приорите (около 16%  $Ta_2O_5$ ) приближается уже к содержанию ниобия (23—24%  $Nb_2O_5$ ), но еще не достигает его. Предлагалось (Калита, 1961) относить упомянутые выше эвксениты с повышенным, но более низким, чем в нашем минерале, содержанием  $Ta_2O_5$  (10—13%) к тантал-эвксенитам (тантэвксенитам). Однако в настоящее время принято называть тантэвксенитами только разновидности, в которых содержание тантала превышает содержание ниобия (Бонштедт-Куплетская, 1967).

Поэтому рассматриваемый нами минерал еще не может считаться танталовой разновидностью приорита, но обнаружение высоких содержаний тантала в приорите позволяет высказать мнение о существовании в природе и собственно тантал-приоритов, диморфных с тантэвксенитами.

Следует заметить, что повышение содержания тантала в приоритах, возможно, будет в какой-то мере сопровождаться возрастанием содержания урана (подобно тому как это имеет место в ряду пирохлора-гатчеттолита). На такую возможность указывает, в частности, тот факт, что мак-

Таблица 6

Вариации содержания главных компонентов группы  $A$  в коричневой разности приорита, вес. %

$U_3O_8$	$ThO_2$	$\Sigma(Y, TR)_2O_3$
2,24	2,06	27,25
2,31	1,97	26,35
3,09	1,71	27,13

Аналитик К. А. Дорофеева

симальное содержание  $U_3O_8$  в описываемом минерале превышает 6% (черная разность), т. е. почти в 1,5 раза больше ранее отмечавшегося наиболее высокого содержания урана в приоритах (4,3%  $U_3O_8$ ), которое, кстати, также относится к упоминавшемуся выше образцу приорита с повышенным содержанием тантала (Соболева, Пудовкина, 1957).

### ТАНТАЛОВЫЙ САМАРСКИТ (ИТТРОТАНТАЛИТ ?)

Самарскит (рис. 7) обычно присутствует в тех же участках пегматитовых жил, что и приорит, но в гораздо меньших количествах. При этом оба минерала практически не встречаются в сростаниях друг с другом<sup>1</sup>. Наблюдалась случай сростания самарскита с ранним крупнокристаллическим монацитом I (рис. 8)<sup>2</sup> без видимых следов реакционных взаимоотношений и с индукционным характером поверхности раздела. При рентгенографическом исследовании самарскита съемка минерала в естественном состоянии иногда обнаруживает присутствие незначительного количества колумбита-танталита, очевидно, образующего тесные сростания с самарскитом типа «оннеродита».

Особенно характерна ассоциация самарскита с пластинчатым альбито-олигоклазом и бериллом. В прожилках и гнездах сахаровидного альбита (поздняя альбитизация) отмечаются преимущественно резорбированные реликты самарскита и лишь изредка — мельчайшие новообразования (результат переотложения). Внешние признаки и физические свойства самарскита приведены в табл. 1.

В отличие от приорита, самарскит не образует крупных скоплений. Обычные для самарскита «точечные» включения в полевых шпатах окружаются розовыми ореолами гематитизации<sup>3</sup>; включения в кварце сопровождаются радиальными микротрещинками. Зеленый берилл вокруг включений самарскита желтеет. Для более ранней генерации самарскита, ассоциирующей с бериллом, связанным со стадиями кварцевого и кварц-мусковитового замещения, типичны мелкие единичные хорошо образованные кристаллики; неправильной формы выделения, лучистые сростки и т. п. характерны преимущественно для самарскита, связанного с ранней альбитизацией. Грани кристаллов, как и у приорита, шероховатые (вследствие чего кристаллы не удалось измерить на гониометре). С поверхности они иногда бывают покрыты тонкой «рубашкой» охристых продуктов изменения белого и светло-желтого цвета. Минерал находится в метамиктном состоянии. В шлифах в проходящем свете окрашен в темно-бурый цвет, непрозрачен.

Рентгенографическое изучение самарскита методом порошка проведено Г. А. Сидоренко в лаборатории ВИМСа. Условия съемки — те же, что и для приорита. Минерал в естественном состоянии рентгеноаморфен; после прокаливания при 800° в течение 30 мин обнаруживает структуру низкотемпературного самарскита; после дополнительного прокаливания в температурном интервале 900—1200° образуются, по-видимому, новые фазы (моноклинная модификация фергусонита и др.). Межплоскостные расстояния самарскита приведены в табл. 7.

Дифференциальные кривые нагревания самарскита, полученные Л. И. Рыбаковой в термической лаборатории ВИМСа (рис. 9), похожи на типичные термограммы минералов группы самарскита (Горжевская, Сидоренко, 1964). На них имеются два экзотермических эффекта, причем второй эффект представлен двумя самостоятельными сближенными

<sup>1</sup> Это, как и более широкое распространение приорита, по-видимому, объясняется повсеместным присутствием в пегматитах ильменоруттила, с которым тесно связан в своем образовании приорит.

<sup>2</sup> Поздний монацит II, ассоциирующий с ортвитом и сахаровидным альбитом, как будто корродирует самарскит.

<sup>3</sup> Диагностическое полевое отличие от приорита; по-видимому, возникновение розовых ореолов вокруг самарскита связано с его высокой железистостью.

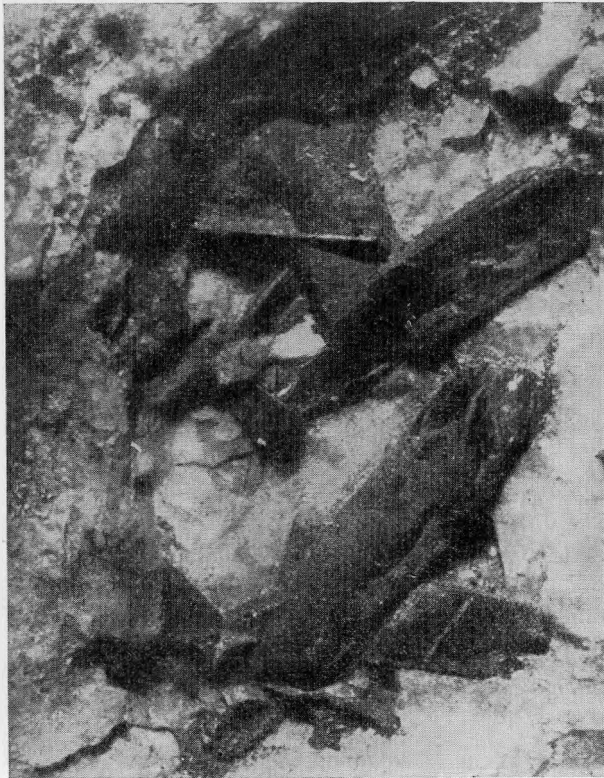


Рис. 6. Срастание самарскита и монацита. Увел. 10

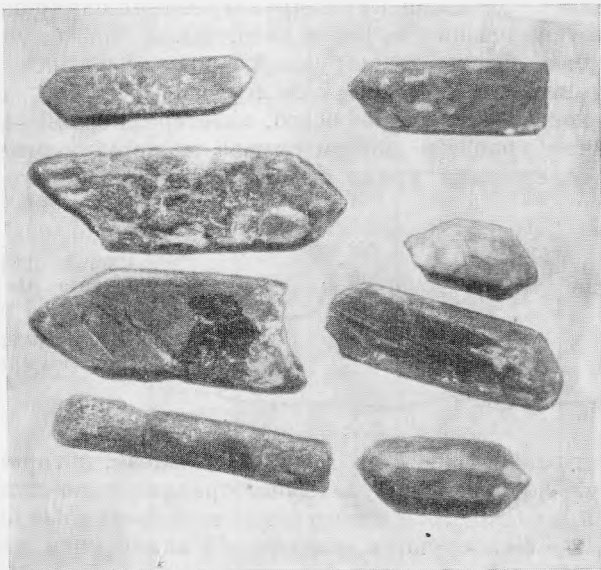


Рис. 7. Габитус кристаллов самарскита. Увел. 18

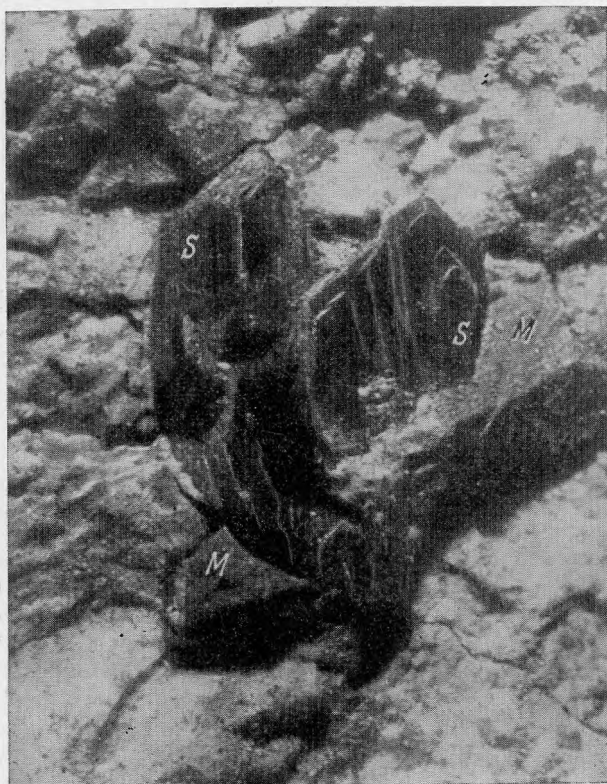


Рис. 8. Сrostок кристаллов самарскита. Увел. 10

максимумами, разделенными глубоким прогибом. Необходимо отметить, что по сравнению с обычными кривыми нагревания самарскитов в данном случае оба экзотермических эффекта смещены.

Первый эффект, обычно фиксируемый в интервале  $450-595^\circ$  и объясняемый экзотермической реакцией окисления  $UO_2 \rightarrow UO_3$ , сдвинут влево и имеет температуру  $360^\circ$ . Скорее всего, экзотермический эффект, связанный с окислением урана, в данном случае на термограмме не выражен из-за низкого содержания урана в минерале; наблюдаемый же эффект

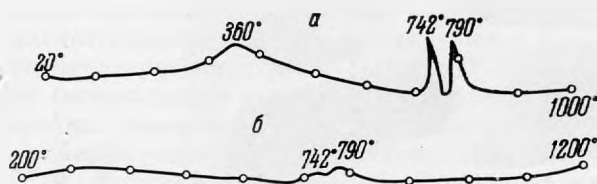


Рис. 9. Дифференциальные кривые нагревания самарскита

а, б — образцы нагреты соответственно до  $1000$  и  $1200^\circ$

при  $360^\circ$  следует относить за счет окисления железа, которого в минерале много. На такую возможность указывает сравнительно сглаженная форма максимума, приходящегося к тому же на температурный интервал  $300-400^\circ$ , — тот же, где фиксируются связанные с окислением железа экзотермические эффекты на термограммах колумбитов и некоторых других титано-тантало-ниобатов (Гинзбург, Горжевская и др., 1960).

Второй эффект представлен спаренными резко выраженными максимумами при  $742$  и  $790^\circ$  вместо обычного температурного интервала  $675-730^\circ$ , т. е. несколько сдвинут вправо. Этот эффект принято связывать

Таблица 7

## Значения межплоскостных расстояний самарскитов

I. Самарскит из пегматитов Восточной Сибири 900°; 30 мин*		II. Самарскит из пегматитов Восточной Сибири 900°; 30 мин*		Низкотемпературный самарскит (Горжевская, Сидоренко, 1964) 900°; 30 мин		Высокотемпературный самарскит (Горжевская, Сидоренко, 1964) 1000°; 30 мин		Самарскит (Михеев, 1957)		Самарскит (Соблева, Пудовкина, 1957) 800°	
d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I
3,97	2	3,94	1	(3,99)	3	3,99	6	3,91	5	—	—
3,60	3	3,596	2	3,66	6	—	—	—	—	3,68	3
—	—	—	—	—	—	3,55	5	—	—	3,53	1
—	—	—	—	—	—	3,43	1	3,48	5	3,40	0,5
3,25	2ш	—	—	(3,30)	5	3,29	1	—	—	3,25	1
—	—	3,16	2	—	—	3,18	8	3,16	7	3,13	0,5
—	—	—	—	—	—	3,10	6	—	—	3,07	10
—	—	—	—	—	—	3,03	2	—	—	—	—
2,95	10ш	2,97	10	2,97	10	2,95	5	2,94	9	2,92	10
—	—	2,88	10	—	—	2,90	10	2,84	9	—	—
2,79	2	—	—	2,81	5	2,77	2	—	—	2,80	2
—	—	2,75	2	—	—	2,74	4	2,74	2(до)	—	—
—	—	—	—	—	—	2,64	1	—	—	—	—
2,57	3	2,54	3	2,58	6	2,58	1	2,55	2	2,59	4
2,465	2	—	—	2,48	4	2,50	7	2,48	7	2,47	2
—	—	2,38	2	2,41	3	2,44	2	2,40	2	2,44	2
—	—	—	—	—	—	2,31	1	2,30	2	—	—
—	—	—	—	2,19	2	2,21	1	—	—	2,23	0,5
2,16	2	—	—	—	—	2,15	3	2,15	5	2,17	1
—	—	2,13	2	—	—	—	—	—	—	2,12	0,5
2,07	1	—	—	(2,09)	2	2,07	1	—	—	2,08	1
—	—	2,05	2	—	—	2,04	4	2,04	5	—	—
—	—	—	—	(2,01)	2	2,00	2	2,00	5	—	—
1,900	6	—	—	1,894	7	1,905	3	1,90	5	1,90	3
—	—	1,867	7	—	—	1,877	6	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	1,856	8	1,85	7	1,84	4
1,830	2	1,815	6	1,825	8	1,825	1	1,82	7	—	—
—	—	—	—	—	—	1,785	2	—	—	1,76	—
1,743	6	—	—	1,734	7	—	—	—	—	1,75	1
—	—	1,720	7	1,729	2	1,729	4	1,72	5	1,73	1
—	—	1,690	2	—	—	1,703	6	1,69	7	1,71	1
—	—	—	—	—	—	1,677	6	1,67	7	1,67	0,5
1,645	3	—	—	1,657	6	1,645	1	1,64	5	1,65	1
—	—	1,622	2	—	—	1,630	2	1,62	5	—	—
1,574	6	—	—	—	—	1,571	8	—	—	1,59	1
—	—	1,560	4	—	—	—	—	1,555	10	1,537	2
1,523	1	—	—	—	—	—	—	—	—	1,519	0,5
—	—	1,504	2ш	—	—	1,508	8	1,508	7	1,502	4
1,465	2	—	—	1,486	3ш	1,492	1	1,493	7	—	—
—	—	1,448	4	—	—	1,448	1	1,452	5	1,436	1
1,429	2	1,413	2	—	—	1,423	8	1,424	9	—	—
1,351	4	—	—	1,356	6	—	—	1,367	5	1,390	1
—	—	1,337	4	—	—	1,344	5	1,345	6	1,355	0,5
—	—	—	—	—	—	1,309	1	1,312	2	—	—

Таблица 7 (окончание)

I. Самарскит из пегматитов Восточной Сибири 900°; 30 мин *		II. Самарскит из пегматитов Восточной Сибири 900°; 30 мин *		Низкотемпературный самарскит (Горжевская, Сидоренко, 1964) 900°; 30 мин		Высокотемпературный самарскит (Горжевская, Сидоренко, 1964) 1000°; 30 мин		Самарскит (Михеев, 1957)		Самарскит (Соболева, Пудовкина, 1957) 800°	
d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I
—	—	—	—	—	—	—	—	1,297	5	1,301	0,5
1,281	2ш	—	—	—	—	1,281	1	1,279	5	1,279	0,5
—	—	—	—	—	—	1,253	1	1,262	6	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	1,240	2	1,229	0,5
1,220	3ш	—	—	1,219	1	1,222	7	1,221	7	1,218	0,5
1,195	2	—	—	1,209	1	1,195	3	1,190	10	1,193	0,5
—	—	—	—	1,180	3	1,166	5	1,167	7	1,177	0,5
—	—	—	—	—	—	—	—	1,161	9	—	—
—	—	1,144	2	—	—	—	—	—	—	1,127	0,5
1,114	3ш	1,114	1	—	—	1,111	6	1,114	7	1,117	0,5
—	—	—	—	1,103	2	1,104	3	1,104	7	—	—
1,036	3ш	1,082	3ш	1,094	2	1,086	3	1,089	7	1,091	0,5
—	—	—	—	—	—	1,076	7	1,075	9	1,081	0,5
—	—	—	—	—	—	1,051	1	1,061	9	1,047	0,5
—	—	1,029	2ш	—	—	1,023	1	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	1,015	3	—	—	1,008	0,5
—	—	—	—	—	—	1,000	6	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	0,985	1	—	—	0,9823	0,5
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,8995	0,5
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,8663	0,5

\* После прокалывания до 700 и 800° получается более «размытая» дифракционная картина в общем аналогичная, но с меньшим числом линий.

с рекристаллизацией метамиктного минерала <sup>1</sup>. При дальнейшем нагревании никаких эффектов не обнаруживается вплоть до 1200°, где намечается новый небольшой подъем кривой (неясного происхождения). Следует отметить, что, в противоположность обычно наблюдаемому соотношению, второй (сдвоенный) максимум на кривой нагревания для данного самарскита по величине превосходит первый максимум. По-видимому, это объясняется частично окисленным состоянием железа в исходном составе минерала (либо — менее вероятно — общим низким содержанием в нем урана), что несколько понизило первый максимум, а также глубокой метамиктностью минерала, увеличившей второй эффект. Эндотермическая реакция выделения воды при температуре около 200° на кривой нагревания практически не нашла отражения: обычно наблюдаемый плавный прогиб отсутствует. Химический анализ самарскита приведен в табл. 8.

В одном образце самарскита (из жилы, приуроченной к рассланцованным ортоплаггиоамфиболитам) количественным спектральным анализом определено 0,17% Sc. Прочие примеси указаны в табл. 1.

Самой интересной особенностью химического состава анализированного минерала является резкое преобладание в нем тантала над ниобием (отношение Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> < 1 : 2), чем обусловлен и аномально высокий удельный вес — 6,14. Судя, однако, по тому, что последний для самарскитов месторождения довольно сильно варьирует, опускаясь иногда до

<sup>1</sup> Возможно, что он (по крайней мере второй пик при 790°) связан также с явлениями термического распада минерала (вообще с появлением новых фаз). Сдвиг вправо пика при 742°, вероятно, обусловлен особо глубокой метамиктностью рассматриваемого минерала.



## Химический состав самарскита

Оксиды	Вес. %	Молекулярное количество	Атомное количество катионов	Число атомов в формуле		Иттротанталиты из пегматитов Новергии, вес. %		
				на В-2 (K=3,919)	на В-3 (K=5,879)	месторождения Хаттевик	месторождения района Роде	
B	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	18,40	0,0692	0,1384	0,54	0,81	20,38	17,75
	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	37,87	0,0857	0,1714	0,67	1,01	39,53	37,26
	TiO <sub>2</sub>	2,18	0,0273	0,0273	0,11	0,16	1,67	2,63
	ZrO <sub>2</sub>	0,14	0,0011	0,0011	0,005	0,01	0,57	0,46
	Sn *	1,02	0,0086	0,0086	0,035	0,05	1,20 **	2,96 **
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,81	0,0489	0,0978	0,38	0,57	—	—
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,00	0,0196	0,0392	0,155	0,23	—	—
	SiO <sub>2</sub>	1,52	0,0253	0,0253	0,10	0,15	0,96	0,61
	WO <sub>3</sub>	0,28	0,0012	0,0012	0,005	0,01	0,66	2,02
	(Y, TR) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,39	0,0585	0,1170	0,46	0,69	18,19	16,98
	ThO <sub>2</sub>	1,35	0,0051	0,0051	0,02	0,03	0,67	0,81
	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	3,83	0,00455	0,01365	0,05	0,08	3,85 **	4,48 ***
	CaO	0,48	0,0088	0,0088	0,035	0,05	1,28	2,42
	A	MgO	0,09	0,0022	0,0022	0,01	0,01	0,15
FeO		0,72	0,0100	0,0100	0,04	0,06	7,48	7,61
MnO		1,46	0,0206	0,0206	0,08	0,12	1,85	1,01
K <sub>2</sub> O		—	—	—	—	—	—	0,10
Na <sub>2</sub> O		—	—	—	—	—	0,57	0,81
PbO		0,038	—	—	—	—	—	0,30
As		Не обн.	—	—	—	—	—	—
SrO		Не обн.	—	—	—	—	—	—
BeO		—	—	—	—	—	0,35	0,58
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>		0,24	(0,0266)	—	—	—	} 0,51	} 1,16
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>		1,61	(0,1788)	—	—	—		
Сумма		99,43	—	—	A=0,695 0=5,37	A=1,04 0=8,07	99,87	100,10
Уд. вес		6,14	—	—	—	—	5,92	5,85

Анализик Н. А. Дорофеева, ВИМС, 1960

Blomstrand (Brögger, 1906)

\* Т. е. SnO<sub>2</sub> = 1,295%; исправленная сумма 99,705.\*\* SnO<sub>2</sub>.\*\*\* UO<sub>2</sub>.Формулы: 1) на В-2. A<sub>1,695</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5,37</sub> (при Y:Du = 2:1 и при Y:Du = 3,1 получаем формулу A<sub>0,75</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5,335</sub>; 2) на В-3. A<sub>1,4</sub>B<sub>3</sub>O<sub>8,67</sub>.

5,48, т. е. до величин, низких даже для обычных самарскитов (с отношением Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> > 2 : 1 и содержанием воды до 1,5%), следует полагать, что в пегматитах района присутствуют (среди ранних генераций) и самарскиты обычного типа.

Расшифровка редкоземельных элементов в анализированном минерале выполнена Л. А. Стегнухиной в лаборатории ВИМСа методом хроматографии на бумаге; получены следующие результаты: 2,7% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4,1% Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 1,8% Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 6,2% Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4,5% Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,0% Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4,5% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2,0% Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 55,1% (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); 0,5% Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 6,9% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 11,7% (Tu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Из приведенных данных видно, что в составе описываемого минерала наиболее существенную роль играет иттрий; элементы цериевой подгруп-

ны несколько уступают иттриевой. При  $Y : Dy = 2 : 1$ ,  $M_{(Y,TR)_2O_3}^{op} = 314,2$  (принято при расчете формулы); при  $Y : Dy = 3 : 1$ ,  $M_{(Y,TR)_2O_3}^{cp} = 307,6$ , т. е. молекулярное количество  $(Y,TR)_2O_3$  в табл. 8 составит 0,0598.]

На графике распределения редкоземельных элементов в данном случае фиксируются резкий диспрозиевый и четкий неодимовый максимумы. По спектру редкоземельных элементов минерал больше всего похож на самарскит из пегматитов щелочных гранитов (рис. 10).

Пересчет химических анализов самарскитов на стехиометрическую формулу сильно затрудняется тем, что при одновременном довольно высоком содержании в них железа и урана установить обычными методами валентное состояние обоих элементов весьма сложно.

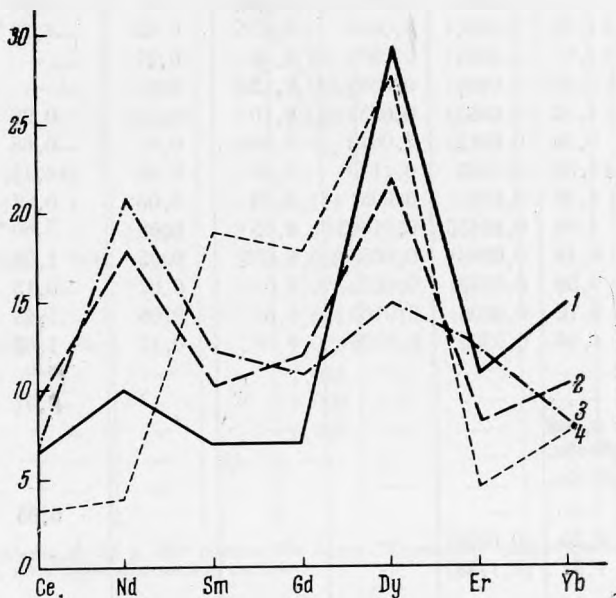


Рис. 10. Состав редкоземельных элементов в самарскитах  
1 — самарскит из пегматитов Восточной Сибири; 2—4 — самарскиты с диспрозиевым и неодимовыми максимумами из пегматитов Ильменских гор (Урал), по данным Е. И. Семенова (1963) и С. А. Горжевой (1964)

Поскольку самарскит еще ни разу не был встречен в кристаллическом состоянии, существует неясность, представляет ли собой дифракционная картина, получаемая при рентгенографическом исследовании прокаленных глубокометамиктных образцов, отражение восстановленной структуры минерала, или же она характеризует новообразованную при нагревании фазу (фазы). Трудность рентгеноструктурного изучения самарскита усугубляется еще и тем, что область его фазовых превращений при нагревании охватывает значительный (порядка  $200^\circ$ ) температурный интервал, меняющийся к тому же для разных образцов. Вследствие этого дебаграммы прокаленных образцов самарскита относятся по существу к смесям в разных пропорциях — в зависимости от температуры и времени нагрева и от индивидуальных особенностей образца — различных продуктов фазовых превращений или термической диссоциации минерала.

Действительная структура самарскита пока не расшифрована, и тип его химической формулы не установлен. В справочниках 30-х годов для самарскита давались весьма сложные формулы. В последнее время большинство авторов, исходя из кристаллографического сходства самарскита с колумбитом и некоторых других косвенных данных, склонны приписы-

вать самарскиту формулу  $AB_2O_6$  (Дэна и др., 1951; Михеев, 1967; Горжевская, Сидоренко, 1964; Нудельман, Сидоренко, 1963; Семенов, 1963).

А. Г. Бетехтин (1950) и Х. Штрунц (1962) дают формулу  $A_4(B_2O_7)_3$  — в соответствии с предложенной последним типовой формулой группы самарскита  $A_m(B_2O_7)_n$ . А. И. Комков (1965) считает самарскит структурным аналогом вольфрамита, записывая его формулу как  $ABO_4$  (т. е. аналогично фергусониту). Б. А. Макарович (1966) на основании пересчета нескольких анализов самарскитов и ишикаваитов приходит к выводу, что они лучше всего укладываются в типовую формулу  $AB_3O_8$  (с отнесением  $Fe^{2+}$  к группе В).

В рассматриваемом случае вид формулы, полученной при пересчете, целиком зависит от принятого соотношения  $Fe^{3+} : Fe^{2+}$  и отчасти  $U^{6+} : U^{4+}$ .

Пересчет в соответствии с данными анализа приводит к формулам, помещенным под табл. 8. Очевидно, что формула типа  $AB_3O_8$  получается в этом случае более удовлетворительной, чем формула типа  $AB_2O_6$ , которая обнаруживает большой дефицит катионов группы А и кислорода.

Формула типа  $AB_3O_8$  будет выглядеть еще лучше, если уран принять четырехвалентным; тогда имеем  $A_{1,04}B_3O_{8,02}$ .

Если принять все железо, содержащееся в минерале, за закисное (и, следовательно, уран — за четырехвалентный), то, как указывают С. А. Горжевская и Г. А. Сидоренко (1964), самарскиты обычно рассчитываются на формулу типа  $ABO_4$ , но очень неустойчивую; в данном случае при таких условиях получается формула  $A_{1,33}B_2O_{6,37}$ , даже отдаленно не напоминающая удвоенную формулу  $ABO_4$ .

При условии, что все железо принимается за трехвалентное, а уран соответственно — за шестивалентный, также получается формула, очень близкая к  $AB_3O_8 : A_{0,96}B_3O_{7,97}$ .

Однако при соответствующем распределении железа могут быть получены вполне удовлетворительные формулы типа  $AB_2O_6$ . Так, если разделить суммарное железо поровну между группами А и В (т. е. на закисное и окисное), то формула приобретает вид  $A_{0,95}B_2O_{5,75}$ ; при  $Fe^{2+}$  (группа А) = 0,22;  $Fe^{3+}$  (группа В) = 0,25 :  $A_{0,95}B_2O_{5,86}$ ; при  $Fe^{2+}$  (группа А) = 0,25;  $Fe^{3+}$  (группа В) = 0,22 :  $A_{0,97}B_2O_{5,78}$ , при  $Fe^{2+}$  (группа А) = 0,27;  $Fe^{3+}$  (группа В) = 0,20 :  $A_{1,06}B_2O_{5,83}$ .

Таким образом, из трех предлагавшихся за последнее время в отечественной литературе вариантов формулы самарскита формула типа  $ABO_4$  представляется для нашего минерала неприемлемой [если, конечно, не прибегать к приему А. И. Комкова (1965), распределившего входящий в самарскит титан между группами А и В]<sup>1</sup>. Из двух других формул данному химическому анализу лучше всего отвечает типовая формула  $AB_3O_8$ , хотя при определенных допущениях анализ может быть удовлетворительно пересчитан и на дефицитную формулу типа  $AB_2O_6$ .

Однако если взять главные компоненты самарскита в чистом виде, не учитывая многочисленных изоморфных замещений, т. е. (Y, TR)Y в группе А и (Nb, Ta) в группе В, то окажется, что обе эти формулы не обеспечивают необходимого соблюдения электростатического баланса. В частности, в формуле типа  $AB_2O_6$  удовлетворительная компенсация валентно-

<sup>1</sup> Установлено (Keller, 1963), что соединения типа  $YNbO_4$ ,  $TRNbO_4$  (TR = La—Lu),  $YTaO_4$  и  $TRTaO_4$  (TR = Nd—Er) кристаллизуются в структуре фергусонита, а не вольфрамита. Фергусонит (моноклиновая модификация, с углом  $\beta = 92-95^\circ$ ) неоднократно синтезирован и обнаружен в природе как самостоятельный минерал (см. ниже). Приписывать формулу фергусонита самарскиту, морфологически столь близкому к колумбиту и по своей метрике, скорее всего, ромбическому минералу, — нет достаточных оснований. Структуру вольфрамита имеют соединения  $ScNbO_4$ ,  $ScTaO_4$ ,  $InNbO_4$ ,  $InTaO_4$ ;  $Fe^{3+}NbO_4$  (низкотемпературная псевдоромбическая модификация; угол  $\beta \approx 90^\circ$ ),  $Fe^{3+}TaO_4$  и высокотемпературная модификация  $Fe^{3+}NbO_4$  имеют структуру рутила.

стей может быть достигнута, по-видимому, лишь за счет введения в группу *B* окисного железа ( $\text{Fe}_{0.5}^{3+}$ ); в формуле типа  $\text{AB}_2\text{O}_2$  содержание окисного железа должно быть уже вдвое более высоким ( $\text{Fe}_{1.0}^{3+}$ ): (Y, TR)  $[(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{Fe}^{3+}]_2\text{O}_8$ .

При отсутствии железа вполне стехиометрической является (помимо формулы  $\text{ABO}_4$ ) только формула, принятая для самарскита и иттротанталита X. Штрунцем: (Y, TR) $_4[(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_7]_3$ . Впрочем, довольно высокое содержание железа (примерно соответствующее порядку указанных выше величин), а также присутствие титана (в группе *B*) фактически характерны для большинства анализированных минералов группы самарскита; это дает возможность принять для них и типовые формулы  $\text{AB}_2\text{O}_6$  или  $\text{AB}_3\text{O}_8$ .

Выше уже отмечалось, что в описываемом минерале титан резко преобладает над ниобием, тогда как обычно в самарскитах имеет место обратное соотношение. Среди минералов, принадлежность которых к структурному типу самарскита установлена рентгенографическим исследованием, максимальное содержание тантала (37,50%  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  при 32,30%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , по данным рентгеноспектрального анализа) найдено Ив. М. Ивановым (1963) в минерале из пегматитов месторождения Смиловене (Болгария), где содержание  $\text{UO}_2$  составляет 7,42% (при 10,40%  $\text{MnO}$ ). Повышенным содержанием тантала характеризуются также самарскиты из Колорадо (США), в которых, согласно анализам, выполненным в 1889 г. Хиллебрандом, отношение  $\text{Nb}_2\text{O}_5 : \text{Ta}_2\text{O}_5$  близко к 1 : 1 (27,03%  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  и 27,77%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ; 28,11%  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  и 26,16%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ); содержание ( $\text{UO}_2 + \text{UO}_3$ ) в этих минералах соответственно составляет 4,02 и 4,22% (Горжевская, Сидоренко, 1964). В большинстве минералогических справочников и сводок последних лет (Бетехтин, 1950; Дэна и др., 1951; Штрунц, 1962; Хейнрих, 1962; Семенов, 1963; Бонштедт-Куллетская, 1967) под названием «самарскит» описывается преимущественно ниобиевый минерал этой группы, тогда как танталовый член носит название «иттротанталит»<sup>1</sup>.

Следует также отметить несколько пониженное содержание урана в иттротанталитах (Дэна и др., 1951) по сравнению не только с ишикаваитами, но и с большинством обычных «редкоземельных» самарскитов.

Действительно, по-видимому, существует изоморфный ряд минералов группы самарскита, различающихся по соотношению тантала и ниобия. Однако если для ниобиевого конечного члена этого ряда название «самарскит» не вызывает возражений, то название «иттротанталит» для танталового конечного члена (точнее, существование особого минерала — иттротанталита) в последнее время оспаривается (Гинзбург и др., 1960).

В старой минералогической литературе фигурировали две разновидности минерала иттротанталита — черная и желтая. Уже в 1871 г. Раммельсбергом было установлено, что так называемый желтый и коричневый иттротанталит из пегматитов Иттербии (Швеция) в действительности представляет собой фергусонит. В дальнейшем название «иттротанталит» относилось только к черному иттротанталиту (Дэна и др., 1951).

А. И. Гинзбург, С. А. Горжевская и Г. А. Сидоренко (1960), сняв порошкограмму образца черного иттротанталита из пегматитов Арендаля

<sup>1</sup> Это название введено в минералогию Экебергом в 1802 г.; детальное описание иттротанталита принадлежит Норденшельду (Nordenskiöld, 1860), Брёггеру (Brögger, 1906) и Розенквисту (Rosenquist, 1949); последние рассматривали черный иттротанталит как танталовую разновидность самарскита. Следует заметить, что в справочнике Дж. Дэна и других (1951) для иттротанталита предположительно дается отличающаяся от самарскита типовая формула —  $\text{ABO}_4$  (идентичная фергусониту), сам минерал описывается вслед за фергусонитом. Однако там же указывается ромбическая сингония минерала и отмечается (со ссылкой на измерения Бреггера, 1906), что метрика кристаллов черного иттротанталита и самарскита практически одинакова.

В настоящей статье (табл. 1) обозначение кристаллографических форм минерала отвечает установке Брёггера.

(Норвегия), хранящегося в Минералогическом музее им. А. Е. Ферсмана АН СССР, убедились в большом ее сходстве с дебаеграммой моноклинного  $\beta$ -фергусонита, незадолго до того открытого в природных условиях (Горжевская, Сидоренко и Сморгачев, 1961)<sup>1</sup>, а также заметили, что приведенная в известном определителе В. И. Михеева (1957) рентгенограмма черного иттротанталита из Иттерби представляет собой по существу рентгенограмму моноклинного фергусонита. На этом основании они пришли к выводу, что минерал, называемый иттротанталитом, в действительности относится к изоморфному ряду фергусонит — ферманит.

Прежние исследователи иттротанталита, включая и наиболее позднего из них — Розенквиста (1949), не публикуют рентгенограмм этого минерала; приводимая Лима-де-Фариа (Lima-de-Faria, 1958) рентгенограмма музейного образца иттротанталита из Иттерби, снятая при  $1000^\circ$  (табл. 9), несколько отличается от рентгенограммы этого минерала, заимствованной В. И. Михеевым (1957) из Американской рентгенометрической картотеки (XRDC, 1944), и близка к рентгенограмме самарскита (Михеев, 1957, по тому же источнику)<sup>2</sup>. Она обнаруживает также большое сходство с порошкограммой высокотемпературного самарскита, полученной при  $1000^\circ$  Г. А. Сидоренко (Горжевская, Сидоренко, 1964).

Сравнив табл. 9 и 7, легко убедиться, что сходство рентгенограмм иттротанталита из Иттерби (Lima-de-Faria, 1958) и высокотемпературного ( $1000^\circ$ ) самарскита (Горжевская, Сидоренко, 1964) друг с другом, по крайней мере, не меньше, чем с рентгенограммой  $\beta$ -фергусонита (Горжевская, Сидоренко, 1964). Следует также обратить внимание на наличие многих черт сходства между рентгенограммами высокотемпературного самарскита и моноклинного фергусонита, что может быть интерпретировано как указание на появление при высокотемпературном прокаливании самарскита фазы моноклинного фергусонита, по-видимому, наряду с какими-то другими фазами, присутствие которых обуславливает наблюдаемые при сопоставлении рентгенограмм обоих минералов различия.

К аналогичным выводам пришел А. И. Комков (1965). Им экспериментально доказывается, что прокаливание самарскита при  $900\text{--}1000^\circ$  приводит к полному распаду минерала на три фазы, причем одной из главных образующихся при этом фаз является моноклинный фергусонит (кроме того, устанавливается фаза  $\text{Fe}^{3+}\text{NbO}_4$  и фаза, близкая к  $\text{U}_3\text{O}_8 \cdot 1,5\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). Количественные соотношения фаз варьируют в зависимости от особенностей состава исходного минерала. Этот распад начинается непосредственно вслед за рекристаллизацией самарскитов уже при температурах  $650\text{--}700^\circ$  и постепенно усиливается с повышением температуры и увеличением времени прокаливании. В связи с этим предлагается при рентгенометрическом изучении метамиктных самарскитов нагревать их не выше, чем до температуры «самораскалывания» (в интервале  $650\text{--}700^\circ$ ; в рассматриваемом случае, вследствие глубокой метамиктности минерала, по-видимому, ближе к  $750^\circ$ ).

Учитывая изложенное, не приходится удивляться обнаруженной А. И. Гинзбург и другими (1960) близости порошкограмм иттротанталита

<sup>1</sup> Иттротанталит из Минералогического музея АН СССР ранее изучался Г. П. Барсановым (1959) методом травления; фигуры травления у иттротанталита и самарскита оказались аналогичными, что дало основание автору считать первый разновидностью самарскита.

<sup>2</sup> К сожалению, в статье Лима-де-Фариа (Lima-de-Faria, 1958) не воспроизводится полученная им при тех же условиях съемки дебаеграмма самарскита, ранее опубликованная в недоступном для нас португальском издании (1956).

<sup>3</sup> Моноклинная, псевдоромбическая ( $\angle\beta = 90^\circ$ ), со структурой типа вольфрамита, согласно Келлеру (Keller, 1962), с параметрами, значительно меньшими, чем указываемые А. И. Комковым (1965) для самарскита. Все же интересно было бы проверить, не возникает ли эта фаза уже при температуре свечения («самораскалывания») самарскита ( $650\text{--}700^\circ$ ) и не могло ли это повлиять на вывод о восстановлении самарскитом «истинной» структуры «типа вольфрамита» при температуре свечения ( $\sim 660$ ).

Значения межплоскостных расстояний иттротанталитов  
и моноклинного β-фергусонита

Иттротанталит, Иттерби, Швеция (Lina-de-Faria, 1958), 1000°, 1 r		Иттротанталит, Иттерби, Швеция (Михеев, 1957)		Иттротанталит, Арендаль, Нор- вегия, 900°, 30 милл (Гинзбург, Горжев- ская и др., 1960)		Моноклинный β-фергусонит, 900°, 30 милл (Гинзбург, Горжевская и др., 1960)	
d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I
3,59	1	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	3,435	4	3,405	3
—	—	3,25	2	3,289	3	3,25	2
3,09	2	3,11	5	3,129	9	3,12	10
3,01	4	—	—	—	—	3,06	1
2,95	10	2,98	10	2,970	10	2,987	10
2,90	2	—	—	—	—	—	—
2,74	1 ш	2,72	2	2,748	5	2,725	7
—	—	—	—	2,627	2	2,621	4
2,56	6	2,58	5	—	—	2,598	3
—	—	—	—	—	—	2,536	3
2,44	—	—	—	—	—	—	—
2,20	1	—	—	—	—	2,206	2
2,16	2	—	—	—	—	2,166	2
—	—	—	—	—	—	2,100	5
2,06	1	—	—	2,060	1	2,050	3
—	—	2,01	5	2,014	1	2,010	3
1,98	1	1,98	2	—	—	—	—
—	—	1,94	5	—	—	—	—
1,90	4 ш	1,90	2	1,905	7	1,897	10
—	—	—	—	—	—	1,883	2
1,85	1	—	—	1,864	3	1,859	9
1,81	9	1,83	7	1,825	3	1,832	2
—	—	—	—	—	—	1,792	1
—	—	—	—	1,775	1	—	—
1,74	4	1,75	2	—	—	1,759	4
—	—	1,72	5	—	—	1,725	4
1,70	2	—	—	—	—	—	—
—	—	1,65	2	1,649	2	1,647	8
—	—	1,63	2	1,626	6	1,621	9
1,58	1 ш	1,590	5	1,571	6	—	—
1,55	9	1,555	10	1,550	1	1,564	10
—	—	—	—	—	—	1,514	3
—	—	—	—	1,504	2	1,508	5
1,49	4	1,493	5	1,480	2	1,483	5
1,46	3	1,466	2	—	—	—	—
—	—	—	—	1,372	3	1,370	7
1,344	1 ш	—	—	—	—	1,344	2
—	—	—	—	—	—	1,325	2
—	—	—	1,310	2	—	—	—
1,288	4	1,293	5	—	—	1,290	2
—	—	—	—	—	—	1,263	3
—	—	1,248	2	—	—	1,247	2
—	—	—	—	1,234	1	1,236	10
—	—	1,221	2	1,221	8	1,217	1
—	—	1,209	2	—	—	1,208	3

Таблица 9 (окончание)

Иттротанталит, Иттерби, Швеция (Lima-de-Faria, 1958), 1000°, 1 r		Иттротанталит, Иттерби, Швеция (Михесв, 1957)		Иттеротанта-лит, Арендаль, Норвегия, 900°, 30 мин (Гинзбург, Горжевская и др., 1960)		Моноклинный β-фергусонит, 900°, 30 мин (Гинзбург, Горжевская и др., 1960)	
<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>
1,183	6	1,187	10	1,194	3	1,189	8
—	—	—	—	—	—	1,174	1
1,152	6	1,157	10	—	—	1,151	1
—	—	—	—	1,147	5	1,147	6
—	—	—	—	—	—	1,110	5
—	—	1,099	5	1,106	1	1,104	5
—	—	1,084	5	1,083	2 ш	1,087	4
—	—	—	—	—	—	1,078	8
—	—	—	—	—	—	1,072	2
1,053	5	1,057	10	—	—	1,051	3 ш
—	—	—	—	1,050	3 ш	1,049	6
—	—	—	—	—	—	1,037	2
—	—	—	—	1,002	2	1,002	7
0,994	5	0,9958	12 (?)	0,9966	2	0,998	7
—	—	—	—	0,9886	10 ш	—	—

и моноклинного фергусонита<sup>1</sup>, но тем самым вопрос о правильности или ошибочности прежних представлений об иттротанталите как минерале группы самарскита еще более осложняется, и предложенное названными авторами его решение нельзя считать окончательным.

Брёггер, Норденшельд и Раммельсберг приводят детальную кристаллографическую характеристику черного иттротанталита, которая весьма близка к данным по самарскиту. Что же касается химического состава иттротанталита, то он во всех отношениях идентичен типовому составу самарскита, за исключением обратного соотношения ниобия и тантала и отчасти — несколько пониженного содержания урана (см. анализы иттротанталитов из пегматитов Южной Норвегии в табл. 8).

Сравнивая анализы (табл. 8), легко заметить, что состав описываемого минерала из группы самарскита и черного иттротанталита практически идентичен в отношении всех главных компонентов: Ta, Nb, Ti, TR, Fe, U, Mn, Sn. Тем не менее название «иттротанталит» для танталового аналога самарскита нельзя считать удачным<sup>2</sup>. Учитывая, что оно к тому же является предметом дискуссии, можно было бы в порядке обсуждения предложить заменить его более подходящим термином, например «тантал-самарскит» (по аналогии с тантал-эвксенитом), или «танталовый самарскит», или, наконец, вернуться к термину «танталосамарскит», который Брёггер (Brøgger, 1906) применял к тому же минералу из норвежских пегматитов.

Но если бы даже минерал, известный ранее как черный иттротанталит, и оказался все же β-фергусонитом, его пришлось бы тогда считать

<sup>1</sup> Вероятно, именно такого рода явления, выраженные в сходстве порошкограмм, дали основание Х. Штрунцу (1962) предполагать, что группа самарскита вообще в структурном отношении родственна фергусониту. Впрочем, как известно, структуры вольфрамит, колумбита и β-фергусонита относятся к одному типу; его основным мотивом являются зигзагообразные цепочки в разной степени искаженных октаэдров  $AO_6$  и  $BO_6$ , вытянутые вдоль оси *C*.

<sup>2</sup> Применяя его, следовало бы вернуться к давно оставленным синонимам самарскита — иттроколумбит или иттропльменит. Кроме того, факт наиболее тесной близости самарскита и колумбита-танталита оспаривается некоторыми авторами (Комков, 1965).



диморфным с танталовым самарскитом, поскольку приведенное выше описание показывает, что богатый танталом минерал группы самарскита, представленный под сомнение после «дискредитации» иттротанталита А. И. Гинзбургом, С. А. Горжевской и Г. А. Сидоренко (1960), действительно существует в природе и что, таким образом, изоморфный ряд самарскит — танталосамарскит, по-видимому, вполне реален.

Выделять минеральные разновидности в ряду самарскит-танталовый самарскит (иттротанталит), очевидно, следует по атомному отношению Nb и Ta, аналогично ряду колумбита-танталита.

Данные по другим тантало-ниобатам из пегматитов района (фергусониту и колумбиту), мало характерным для них и по своим свойствам довольно обычным, приведены в табл. 1.

\* \* \*

Рассмотренный пример помогает выяснению условий, при которых возможно образование обогащенных танталом редкоземельных титано-тантало-ниобатов в гранитных пегматитах.

Обычные (ниобиевые) самарскиты и приориты (эвксениты) являются характерными минералами слабо замещенных уран-редкоземельных пегматитов (II типа, по А. Е. Ферсману, 1940), где они находятся в пределах зон блоковой или пегматоидной структуры и часто ассоциируют с крупнокристаллическим «лейстовым» биотитом, т. е. образовались до или в самом начале развития процессов альбитизации (Жабин, 1960). В нашем случае широкое развитие редкоземельных ниобо-танталатов имеет место на более поздних этапах формирования пегматитов, будучи тесно связано стадией аутометасоматической альбитизации. Повышение в них тантало-ниобиевого отношения, отражающее возрастание активности тантала к концу процесса формирования пегматитов (по мере повышения кислотности минералообразующих растворов<sup>1</sup>), по-видимому, связано с различиями в растворимости и устойчивости при изменении щелочности среды фторидных комплексов Nb и Ta — наиболее вероятных в данном случае форм нахождения этих элементов в растворах.

Устаиваемая в настоящей статье связь редкометальной минерализации в пегматитах с ранним этапом альбитизации перекликается с данными А. П. Калиты (1961) для пегматитов Алаккурти (Северная Карелия), Г. Л. Одикадзе (1960) для пегматитов Дзирульского массива (Северный Кавказ) и др.

Наоборот, поздняя альбитизация (сахаровидный альбит), по наблюдениям Г. Л. Одикадзе, совпадающим с нашими, не только «стерильна» в отношении редкометальной минерализации, но даже «портит» пегматиты, производя растворение, существенный вынос и лишь частичное переотложение ранее образованных минералов редких элементов.

Авторы приносят искреннюю благодарность сотрудникам ВИМСа А. И. Гинзбургу, С. А. Горжевской и Г. А. Сидоренко, а также сотруднику Минералогического музея АН СССР В. А. Корнетовой за содействие в обработке материала, консультации и полезный обмен мнениями по затронутым в статье вопросам.

<sup>1</sup> Аналогичная закономерность выявляется для рядов колумбит — танталит и пирохлор — микролит во многих месторождениях пегматитов и метасоматически измененных гранитов («алогранитов»), где наиболее богатые танталом члены изоморфных рядов минералов образуются уже на стадии грейзенизации. Образование богатых танталом самарскитов (Иванов, 1963) и эвксенитов (Калита, 1961) связывается авторами с процессами альбитизации пегматитов; в болгарских пегматитах вся обстановка нахождения самарскита (бериллоносные пегматиты с колумбитом и циртолитом) напоминает наш случай.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

- Александров В. Б. Об изоморфных замещениях в синтетических аналогах ферсмита, эвксенита, эпинита.— Труды IV конфер. молодых научных сотрудников в ИМГРЭ. Изд-во АН СССР, 1962.
- Александров В. Б., Пятенко Ю. А. Рентгенографическое исследование некоторых метамиктных титано-ниобатов.— Докл. АН СССР, 1959, 124, № 1.
- Бонштедт-Куплетская Э. М. Самарскит. Итротанталит. Приорит. Эвксенит. Колумбит. Фергусонит.— Статьи в справ. «Минералы», т. II, вып. III. Изд-во «Наука», 1967.
- Барсанов Г. П. О принципах систематики и классификации метамиктных ниоботанталатов.— Труды Минер. музея АН СССР, 1959, вып. 10.
- Бетехтин А. Г. Минералогия. Госгеолтехиздат, 1950.
- Борнеман-Старынкевич И. Д. Руководство по расчету формул минералов. Изд-во «Наука», 1964.
- Гинзбург А. И., Горжевская А. С., Ерофеева Е. А., Сидоренко Г. А. Титано-тантало-ниобаты. I.— В кн. «Геология месторождений редких элементов», вып. 10. Госгеолтехиздат, 1960.
- Горжевская А. С., Сидоренко Г. А., Сморгачев И. Е. Новая разновидность фергусонита-β-фергусонит.— В кн. «Геология месторождений редких элементов», вып. 9. Госгеолтехиздат, 1961.
- Горжевская А. С., Сидоренко Г. А. Главнейшие особенности минералов структурного типа самарскита.— Минер. сырье, 1963, вып. 7.
- Горжевская А. С., Сидоренко Г. А. Титано-тантало-ниобаты. II.— В кн. «Геология месторождений редких элементов», вып. 23. Изд-во «Недра», 1964.
- Григорьев Д. П. Закономерности срастания самарскита и колумбита с Ильменских гор.— Зап. Всес. минерал. об-ва, 1945, ч. 74, вып. 1.
- Дэна Дж., Дэна Э. С., Пэлач Ч., Берман Г., Фрондель К. Система минералогии, т. I, полумом 2. ИЛ, 1951.
- Жабин А. Г. О времени выделения минералов ниобия, циркония и редких земель в гранитном пегматите Блюмовской копи.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1960, вып. 4.
- Иванов Ив. М. Особенности на редкометаллнату минерализация в пегматите от Смиловене, Копривщенско.— Изв. геол. инст. «Страшимир Димитров», Бълг. Акад. наук, 1963, кн. 12.
- Калита А. П. Редкоземельные пегматиты Алаккурти и Приладожья. Изд-во АН СССР, 1961.
- Комков А. И. О минералах серий эвксенит-поликраза и приорит-бломстрандина. Докл. АН СССР, 1959, 126, № 8.
- Комков А. И. Эвксенит и приорит-полиморфные разновидности  $Y\text{NbTiO}_6$ .— Докл. АН СССР, 1963, 148, № 3.
- Комков А. И. О полиморфизме соединений типа  $TR\text{NbTiO}_6$ .— Докл. АН СССР, 1963, 148, № 5.
- Комков А. И. О кристаллической структуре и химической конституции самарскитов.— Докл. АН СССР, 1965, 160, № 3.
- Комков А. И. О генетических взаимоотношениях эвксенита и приорита.— Докл. АН СССР, 1966, 171, № 1.
- Комков А. И. Влияние термообработки на рентгеновскую диагностику минералов рядов эвксенит-поликраза и приорит-блометрандин.— Рентгеногр. минер. сырья, сб. 5. Изд-во «Недра», 1966.
- Комков А. И., Белополюский М. П. Об изоморфизме в системе  $Y\text{bTiO}_6$ — $\text{CeNbTiO}_6$ .— Докл. АН СССР, 1966, 170, № 6.
- Комков А. И., Белополюский М. П., Чернорук С. Г., Колпачков Д. А. Гидротермальный синтез и рентгеновское исследование соединений типа  $(Y,TR)\text{NbTiO}_6$ .— Докл. АН СССР, 1962, 147, № 3.
- Комков А. И., Белополюский М. П., Чернорук С. Г., Колпачков Д. А. Об искусственном приорите.— Зап. Всес. минерал. об-ва, 1964, 93, вып. 2.
- Лунц А. К. Минералогия блонстрандина из редкоземельных пегматитов щелочных гранитов.— Изв. АН Латв. ССР, 1965, № 3.
- Макароочкин Б. А. О самарските.— В кн. «Вопросы геологии и геоморфологии Западной Сибири». Барнаул, 1966.
- Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. Госгеолтехиздат, 1957.
- Нудельман С. Л., Сидоренко Г. А. Структурные параметры самарскита.— Рентгеногр. минер. сырья, сб. 3. Госгеолтехиздат, 1963.
- Одипадзе Г. Л. Процессы альбитизации в пегматитах Шропа (Дзирульскый кристаллический массив).— Сообщения АН Груз. ССР, 1960, 24, № 4.
- Семенов Е. И. Минералогия редких земель. Изд-во АН СССР, 1963.
- Соболева М. В., Пудовкина И. А. Минералы урана. Госгеолтехиздат, 1957.
- Сонгина О. А. Редкие металлы. Изд. 3. Изд-во «Металлургия», 1964.

- Фельдман Л. Г., Коноплева И. Б. О гадолините из амазонитовых пегматитов одного из районов Восточной Сибири.— В кн. «Новые данные о минералах СССР», вып. 17. Изд-во «Наука», 1966.
- Ферсман А. Е. Пегматиты, т. I. Гранитные пегматиты. Изд. 3, Изд-во АН СССР, 1940.
- Хейнрих Э. У. Минералогия и геология радиоактивного минерального сырья. ИЛ, 1962.
- Шапошиников Г. Н. Бломстрандин из пегматитовых жил Южной Якутии.— Зап. Всес. минерал об-ва, 1960, 89, вып. 6.
- Штрунц Х. Минералогические таблицы. Госгеолтехиздат, 1962.
- Adams O. J. The granite of Hitterø, Southwestern Norway.— Geol. för. Forhandl., 1942, 64, H. 2, № 429.
- Bjørlikke H. The mineral paragenesis and classification of the granite pegmatites of Iveland Setersdal, S. Norway.— Norsk geol. tidsskr., 1935, 14, N 3-4.
- Brøgger W. C. Die Mineralien der südnorwegischen Granitpegmatitgänge. I. Niobate, Tantalate, Titanate und Titanoniobate.— Kgl. norske vid. selskab. skr., I. Mat. haturwis. kd., Kristiania, 1906, N 6.
- Brøgger W. C., Vogt Th., Shetelig J. Die Mineralien der südnorwegischen Granitpegmatitgänge. II. Silikate der seltenen Erde (Y-Reihe und Ce-Reihe).— Ibid., Kristiania, 1922, N 1.
- Chudoba K., Lange H. Rekristallisationsversuche an autoisotropisierten Gadolinit, Samarskit und Euxenit.— Neues Jahrb., Mineral., A, 1949.
- Keller C. Über ternäre Oxide des Niobs und Tantals vom Typ  $ABO_4$ . Z. anorg., allgem. Chem., 1962, 318, H. 1-2.
- Hey M. H. An index of mineral species and varieties arranged chemically. 2 ed., London, 1955.
- Lima-de-Faria J. Heat treatment of metamict euxenites, polymignites, yttrotantalites, samarskites, pyrochlores and allanites.— Mineral. Mag., 1958, 31, N 242.
- Nordenskiöld A. E. Bidrag till kännedom at i svesige förekom yttrotantal.— Öfversigt Kgl. vet. akad. forhandl., Stockholm, 1860, 17.
- Rammelsberg C. F. Über die natürlichen Tantal- und Niobverdingungen. II (Yttrotantalit, Fergusonit Polykras und Euxenit).— Monastber. Kgl. Preuss. Acad. Wiss., Berlin, 1872 (Jb. 1871).
- Rammelsberg C. F. Handbuch der Mineralchemie. Bd. 1, Ergänzungsheft, Berlin, 1886.
- Rosenquist I. Samarskit — Yttrotantalit ved Bjortjenn i Mykland herred.— Norsk. geol. tidsskr., 1949, 28, N 1.
- Seifert H., Beck B. Zur Kristallchemie und Geochemie der metamikten Minerale der Euxenit — Aeschynit-Gruppe. I.— N. Jb. Miner., Abhandl., 1965, 103, H. 1.
- Simpson E. S. Minerals of Western Australia. Perth, 1951, 2.
- Wambekke L. van. Présence de Priorite dans monts Kibara et de Fergusonite an Ruanda.— Bull. Soc. belge géol., 1957, 66, F. 1.

## МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

Ю. А. БАЛАШОВ

ВАРИАЦИИ СОСТАВА И СОДЕРЖАНИЯ  
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЭВДИАЛИТАХ

Эвдиалит — типичный и весьма распространенный минерал пород и пегматитов многих щелочных интрузий. Так, среднее содержание эвдиалита в урритах, фойяитах и лувритах дифференцированного комплекса Ловозерского щелочного массива составляет 2,0—2,7%. В эвдиалитовых лувритах того же массива концентрация эвдиалита поднимается до 9—13%, а в эвдиалититах — до 69% (Герасимовский и др., 1966). В Илимауссакском щелочном массиве (Южная Гренландия) эгириновые и амфиболовые лувриты, а также белые и черные какортокиты характеризуются содержанием 9—11% эвдиалита. В красных какортокитах концентрация этого минерала возрастает до 29% (Ferguson, 1964). Науяиты и пегматиты Илимауссакского массива несут переменные количества эвдиалита (до 5% и более). В аксессуарных количествах эвдиалит постоянно присутствует в нефелиновых сиенитах и пегматитах Хибинского массива. В последние годы эвдиалит обнаружен в фойяитах и пегматитах Юго-Восточной Тувы (Яшина, 1959), дайках щелочных сиенитов Таласского хребта (Козлова, 1959), трахитоидных сиенитах (до 7—10%), пегматитах (до 5—7%) и альбититах (до 30%) массива Бурпала (Портнов, 1964). Этот минерал известен в щелочных пегматитах Норвегии, Швеции, Канады и других районов (Семенов, 1963). В виде редкой вкрапленности эвдиалит отмечается также в жильных малиньитах и фенитах Турьего мыса (Бордин, Назаренко, 1957; Кухаренко и др., 1965) и ранних карбонатитах и фенитах Ковдорского ультраосновного щелочного массива (Капустин, 1964).

Редкоземельные элементы и иттрий (TR) являются постоянным, но второстепенным компонентом в составе эвдиалитов. Минимальная концентрация (0,09%  $TR_2O_3$ ) этих элементов найдена в эвдиалитах Турьего мыса. Пегматиты и нефелиновые сиениты Хибинского, Ловозерского и других массивов обычно содержат 0,5—2,5%  $TR_2O_3$ . Максимальные концентрации  $TR_2O_3$  обнаружены в эвдиалитах из пегматитов Тувы — 10,2% (Семенов, 1963), Норра Керр в Швеции — 6,87% (Adamson, 1964), Бурпалы в Прибайкалье — 6,0% (Портнов, 1964), Ботогола — 5,88% и Енисейского Кряжа 5,72% (Семенов, 1963).

Весьма контрастны изменения и состава TR в эвдиалитах — от резкого преобладания легких лантаноидов в эвдиалите Инагли ( $\Sigma Ce/\Sigma Y = 49$ ) или Енисейского Кряжа ( $\Sigma Ce/\Sigma Y = 5,4$ ) до существенного обогащения тяжелыми и средними TR, а также иттрием в эвдиалитах Ботогола ( $\Sigma Ce/\Sigma Y = 0,3$ ) или Ловозерского массива ( $\Sigma Ce/\Sigma Y = 0,85 - 2,7$ ) (Балашов, Туранская, 1960<sub>1</sub>, 1961; Семенов, 1963).

Благодаря значительной распространенности эвдиалита в массивах щелочных пород, особенно в агапитовых интрузиях, этот минерал является одним из главных концентраторов и носителей TR в нефелиновых сиенитах и их пегматитах, на долю которого часто приходится до 50—85% TR от суммы TR, сосредоточенных в породе (Герасимовский и др., 1966). Отсюда понятно, что изучение фракционирования TR в эвдиалитах — один из важнейших путей познания геохимии TR в щелочных массивах.

В настоящей работе приведены первые данные по составу и содержанию TR в эвдиалитах крупного щелочного агапитового массива Южной Гренландии — Илимауссакского, который по химическому, минеральному и петрографическому составам во многом близок к Ловозерскому (Герасимовский, Кузнецова, 1967). Образцы пород и пегматитов Илимауссака, из которых анализировали эвдиалиты, были собраны В. И. Герасимовским при посещении этого массива в 1964 г. Определение состава TR выполнено рентгеноспектральным методом в ГЕОХИ АН СССР после выделения суммы окислов TR по способу полумикроанализа (Варшал, Рябчиков, 1964). Данные приведены в таблице, в которую для сравнения включены также анализы TR вмещающих материнских пород и некоторые сведения о TR эвдиалитов и сопутствующих акцессорных редкоземельных минералов других щелочных массивов.

Сопоставление концентраций TR в эвдиалитах по опубликованным данным с анализами TR эвдиалитов Илимауссака позволяет отметить следующее:

1. Содержания TR в эвдиалитах из пород и пегматитов Илимауссака (1,60—2,85% TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) близки к таковым из эвдиалитов Ловозерского массива (1,6—2,6% TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

2. Единственное исключение составляет эвдиалит из эгиринового луврита Илимауссакского массива (обр. 77018), в котором обнаружено резкое увеличение содержания TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8,70%), что впервые отмечается для породообразующих эвдиалитов. Подобные концентрации TR до сих пор были известны лишь в эвдиалитах из пегматитов (5,72—10,2% TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

3. Намечается направленное увеличение содержания TR в эвдиалитах от науяитов и их пегматитов к какортгокитам и зеленым лувритами, синхронное с подобным ростом концентрации TR в самих породах.

По данным таблицы и анализов TR эвдиалитов Ловозерского и других массивов (Балашов, Туранская, 1960<sub>1</sub>, 1961; Семенов, 1963; Герасимовский и др., 1966) построена сводная диаграмма вариаций состава TR в эвдиалитах (рис. 1) по методу семикомпонентных диаграмм для TR (Балашов, Шараськин, 1966), из которой следует:

1. Большинство составов TR эвдиалитов из пород и пегматитов Илимауссакского и Ловозерского массивов образуют единую линию эволюции соотношений четных лантаноидов, к которой примыкают и составы TR эвдиалитов Хибинского массива.

2. Составы TR эвдиалитов Ловозерского массива группируются в левой части диаграммы, а Илимауссакского — в правой, что свидетельствует об относительном обогащении первых тяжелыми, а вторых — легкими лантаноидами.

3. Ряд составов TR эвдиалитов из фойяитов (обр. 65,11 и 320) и лейкократового луврита (обр. 26а) верхней зоны северо-западного участка дифференцированного комплекса и пегматитов содалитовых пород (обр. 6, 7% и 1158) отклоняется от главной последовательности, образуя «дополнительную» серию. В эту же группу попадают эвдиалиты из эвдиалитового луврита (обр. 1279) Ловозерского массива и эгиринового луврита Илимауссака (обр. 77018). Можно полагать, что подобное изменение составов TR некоторых эвдиалитов обоих массивов — явление закономерное, так как кроме наших данных подтверждается и анализами (обр. 2, 6, 7 на рис. 1) Е. И. Семенова и Баринского (Семенов, 1963).

4. Составы TR эвдиалитов агапитовых массивов и Хибин занимают

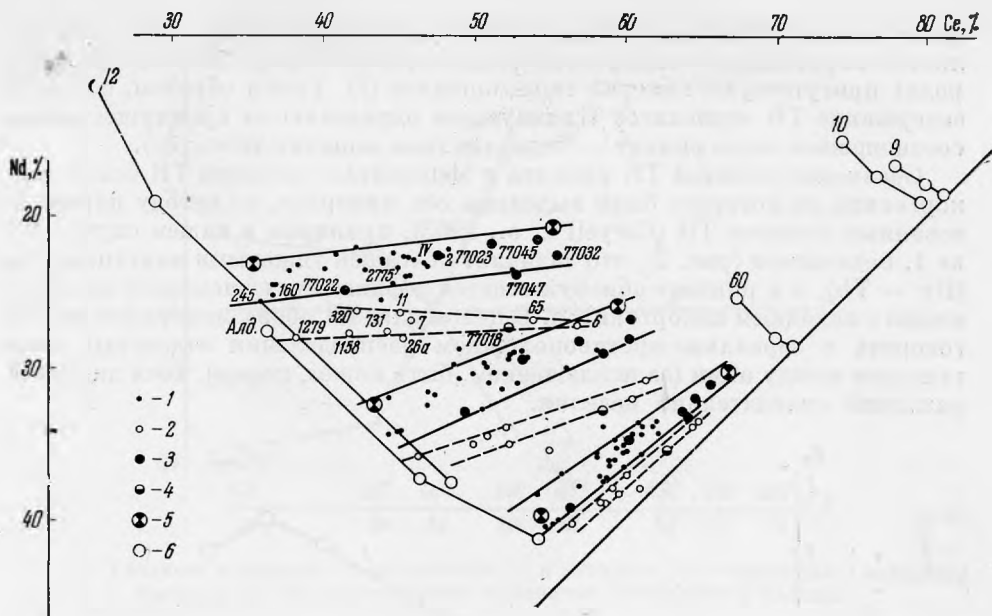


Рис. 1. Вариации в составе TR эвдиалитов из щелочных массивов

1 — пород и пегматитов Ловозерского массива (главная серия); 2 — то же, дополнительная серия; 3 — пород и пегматитов Илимауссакского массива (главная серия); 4 — то же, дополнительная серия; 5 — пегматитов Хибинского массива; 6 — других щелочных массивов: № 12 — Ботогол, № 9 — Тува, № 10 — Енисейский Кряж, Алдан — Инагли, Алдан (Семенов, 1963), № 60 — карбонаты Ковдора (Капустин, 1966)

промежуточное положение между эвдиалитами щелочных пегматитов Тувы и Енисейского Кряжа, а также карбонатитов Ковдора, обогащенных легкими TR, и эвдиалитами щелочных пегматитов Инагли и пегматитов щелочных гранитов Ботогола, обогащенных средними и тяжелыми TR.

Таким образом как по составу, так и по содержанию TR наиболее сходны между собой эвдиалиты Илимауссакского и Ловозерского массивов. К ним приближаются эвдиалиты Хибин. Вместе с тем в эвдиалитах агпайтовых массивов обнаруживаются вполне определенные, но меньшие по диапазону изменения состава TR.

Если различия в распределении TR между эвдиалитами агпайтовых массивов и других щелочных пород и пегматитов лишь предположительно могут быть связаны с контрастностью исходных составов TR и условий образования самих минералов в отдельных массивах, что специально никто не исследовал, то в отношении TR из эвдиалитов агпайтовых массивов это можно обосновать более определенно.

При близости средних химических составов Илимауссакского и Ловозерского массивов по главным петрогенным элементам в первом из них отмечается в три раза более низкая концентрация  $TiO_2$  при более чем полуторакратном преобладании  $ZrO_2$  (Герасимовский, Кузнецова, 1967). Значение соотношения этих окислов для распределения TR в породах и пегматитах обоих массивов определяется тем, что концентрациями титана и циркония по существу контролируется возможность появления и вариации в распределении главных аксессуарных минералов — концентратов TR (цирконосиликатов, титаносиликатов и ниобо-титанатов).

Относительный дефицит титана в Илимауссакском массиве обуславливает специфику его акцессорной минералогии — отсутствие характерных для Ловозерского массива минералов титана, таких, как лопарит, ломоносовит, рамзаит и лампрофиллит, и подчиненную роль ринкита, энигматита и других минералов (Герасимовский и др., 1966). Из перечисленных мине-

ралов титана в Илимауссакском массиве главным концентратором TR является парагенный с эвдиалитом ринкит (20%  $TR_2O_3$ ). В некоторых породах присутствуют минерал типа монацита (?). Таким образом, состав и содержание TR эвдиалитов Илимауссака определяются преимущественно соотношением пары ринкит — эвдиалит (или монацит-эвдиалит).

Сравнение составов TR ринкита и эвдиалита с составом TR белого какортокита, из которого были выделены оба минерала, по методу нормализованных составов TR (Cogyell а. о., 1963), принимаая в нашем случае Nd за 1, показывает (рис. 2), что эвдиалит обогащен тяжелыми лантаноидами (Dy — Yb), а в ринките обнаруживается дефицит этих элементов по сравнению с исходным какортокитом. В целом для TR обоих минералов можно говорить о зеркально-противоположном распределении отдельных лантаноидов между ними (за исключением, быть может, церия), хотя диапазон различий сравнительно невелик.

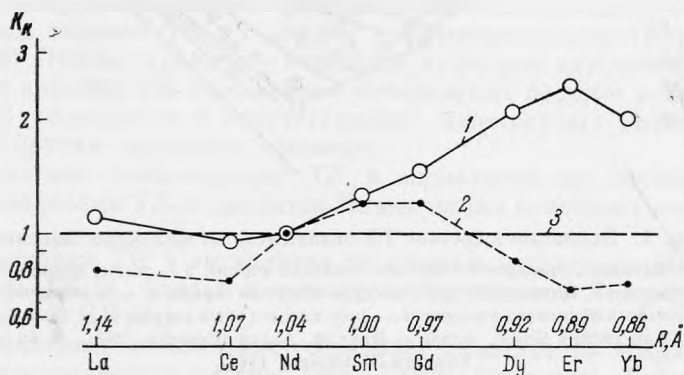


Рис. 2. Различие в составе TR эвдиалита (1) и ринкита (2) в сравнении с исходным составом (3) — TR белого какортокита (обр. 77047) Илимауссакского массива

В Ловозерском массиве главными концентраторами TR являются аксессуарный лопарит и эвдиалит, причем для лопарита отмечается достаточно постоянный состав TR с резким преобладанием самых легких лантаноидов. Сопоставление составов TR лопарита и эвдиалита с исходными составами TR фойяита и эвдиалитовых луавритов Ловозерского массива (рис. 3 и 4) показывает более контрастное фракционирование TR между обоими минералами, чем это наблюдалось для пары ринкит — эвдиалит, при аналогичном зеркально-противоположном распределении отдельных лантаноидов. Резкое разделение TR между лопаритом и эвдиалитом характерно и для луавритов и уртитов Ловозерского массива (см. табл. на стр. 118—119).

Можно утверждать поэтому, что причиной относительного обогащения тяжелыми TR ловозерских эвдиалитов в сравнении с эвдиалитами Илимауссака является контрастность разделения TR породы между эвдиалитом и лопаритом при селективном извлечении легких TR в ходе кристаллизации лопарита. Действительно, при близости средних составов TR рассмотренных эвдиалитовых луавритов Ловозерского массива ( $\Sigma Ce / \Sigma Y = 4,5-5,3$ ) и белого какортокита Илимауссака ( $\Sigma Ce / \Sigma Y = 4,4$ ) и сопоставимых концентрациях эвдиалита в этих породах (10—15% и около 10% соответственно) состав TR эвдиалитов оказался весьма различным. В эвдиалитах (обр. 160 и 245) из эвдиалитовых луавритов, несущих около 1% аксессуарного лопарита (Герасимовский и др., 1966), наблюдается обогащение тяжелыми лантаноидами (крайнее левое положение в ряду составов TR эвдиалитов агпайтовых массивов на рис. 1). Эвдиалит (обр. 77047) из белого какортокита, напротив, обогащен легкими TR (смещен вправо на главной эволюционной линии составов TR эвдиалитов агпайтовых массивов на рис. 1). К этому следует добавить, что эвдиалит из фойяита



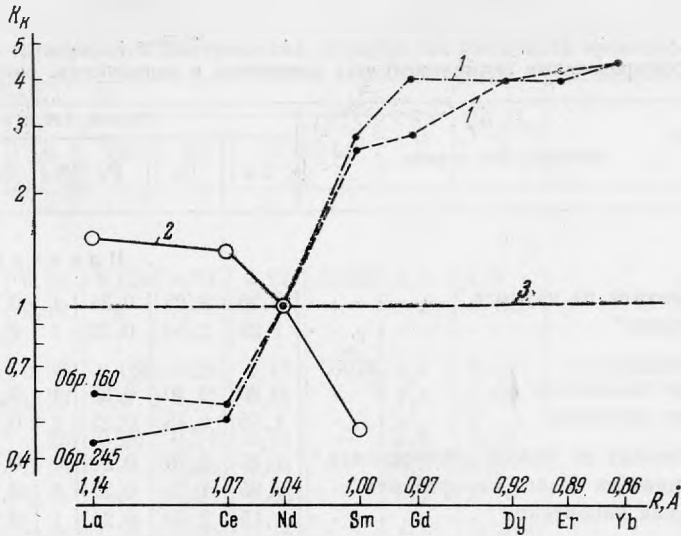


Рис. 3. Различия в составе TR эвдиалитов (1) и лопарита (2) в сравнении с исходным составом (3) TR эвдиалитовых луювритов Ловозерского массива

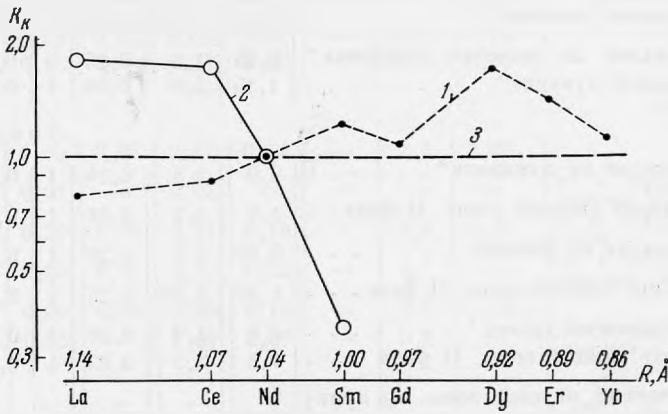


Рис. 4. Различия в составе TR эвдиалита 1 и лопарита 2 в сравнении с исходным составом 3 TR фойянта (обр. № 2775) Ловозерского массива

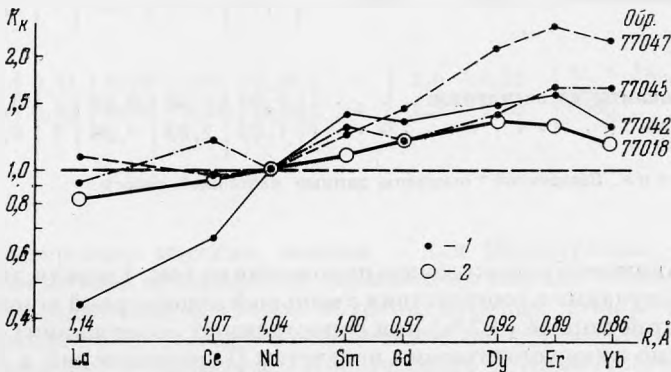


Рис. 5. Вариации состава TR в эвдиалитах из Илимсаусакского массива в сравнении с исходными составами TR материнских пород;

1 — составы TR эвдиалитов из пород, содержащих акцессорный ринкит или другие минералы-концентраты TR; 2 — состав TR эвдиалита из эгиринового луюврита

Распределение редкоземельных элементов в эвдиалитах, сопутствующих

Номер образца	Минерал или порода	Состав TR в относительных					
		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
И л и м а у с с а к с к и й							
77022	Эвдиалит из науянта *	0,55	1,65	0,24	1	0,31	0,027
—	Науянт *	1,25	2,50	0,22	1	0,22	0,031
Эвдиалиты*:							
77023	из пегматитов . . . . .	0,90	2,30	0,25	1	0,26	0,020
77032	из науянтов . . . . .	1,15	2,45	0,25	1	0,21	0,025
77047	Эвдиалит из белого какортокита *	1,25	2,20	0,26	1	0,24	0,028
—	Рипкит из белого какортокита *	0,95	1,75	0,27	1	0,23	0,016
—	Белый какортокит *	1,15	2,30	0,25	1	0,19	0,027
77045	Эвдиалит из красного какортокита *	1,20	2,50	0,32	1	0,27	0,024
—	Красный какортокит *	1,30	2,10	0,29	1	0,21	0,035
IV	Эвдиалит из красного какортокита	1,0	2,10	0,26	1	0,31	0,0
—	Красный какортокит . . . . .	0,9	1,70	0,25	1	0,28	0,0
77018	Эвдиалит из зеленого луяврита *	0,95	1,9	0,25	1	0,23	0,015
—	Зеленый луяврит *	1,15	2,0	0,30	1	0,21	0,026
Л о в о з е р с к и й							
2771	Эвдиалит из луяврита *	0,9	1,8	0,24	1	0,29	0,0
2771	Луяврит нижней зоны, II фаза . .	1,9	3,2	0,31	1	0,11	—
2775	Эвдиалит из фойянта . . . . .	0,95	2,0	0,26	1	0,28	—
—	Фойянт нижней зоны, II фаза . . .	1,20	2,30	0,25	1	0,23	—
2777	Эвдиалит из уррита * . . . . .	0,9	1,9	0,26	1	0,30	—
—	Уррит нижней зоны, II фаза . . . .	1,8	3,3	0,33	1	0,15	—
—	Лопариты нижней зоны из луявритов . . . . .	2,15	3,9	0,40	1	0,08	—
—	Эвдиалит из эвдиалитового луяврита . . . . .	0,85	1,45	—	1	0,33	—
160	Лопарит из того же луяврита . . . .	2,2	3,7	0,37	1	0,08	—
—	Эвдиалитовый луяврит, III фаза . .	1,45	2,65	0,29	1	0,17	—
Х и б и							
—	Эвдиалиты из пегматитов . . . . .	0,70	1,50	0,23	1	0,34	—
—	То же * . . . . .	1,25	2,60	0,26	1	0,20	—

Примечание. Звездочкой \* отмечены данные настоящей работы.

(обр. 2775) занимает промежуточное положение на рис. 1 между двумя перечисленными случаями в соответствии с меньшей акцессорной концентрацией лопарита в этой породе (0,2%) при сопоставимых содержаниях эвдиалита (10%) согласно минералогическим подсчетам (Герасимовский и др., 1966).

Различие в составе TR эвдиалитов Ловозерского и Илимауссакского массивов логично связывать с разной степенью фракционирования TR между ведущими акцессорными минералами. Разделение TR больше для

## акцессорных минералах и материнских породах из щелочных массивов

величинах к Nd = 1								TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	Автор
Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Yb	Lu	Y		

## м а с с и в

0,32	0,07	0,28	0,070	0,24	0,17	0,035	2,0	1,6	—
0,24	0,05	0,19	—	0,15	0,13	—	1,4	0,185	—
0,29	0,05	0,30	0,055	0,21	0,15	0,018	1,7	2,85	—
0,25	0,04	0,20	0,0	0,17	0,14	—	1,6	2,80	—
0,22	0,05	0,23	0,06	0,17	0,11	—	1,5	2,20	—
0,18	—	0,09	—	0,05	0,04	—	0,5	20,0	—
0,15	—	0,11	—	0,07	0,05	—	0,7	0,16	—
0,24	0,06	0,25	0,05	0,20	0,15	—	1,7	2,80	—
0,20	0,04	0,18	—	0,12	0,09	—	1,0	0,42	—
0,31	0,08	0,30	0,08	0,22	—	—	2,5	—	Ю. А. Балашов (1963)
0,22	0,04	0,24	0,06	0,14	0,16	—	1,3	0,59	
0,19	0,04	0,15	0,04	0,09	0,07	—	0,95	8,70	—
0,16	—	0,11	—	0,07	0,06	—	0,80	0,62	—

## м а с с и в

0,27	0,07	0,33	0,08	0,21	0,14	—	2,1	2,26	—
0,08	—	0,07	—	0,04	—	—	—	—	Ю. А. Балашов, Н. В. Туранская (1960 <sub>2</sub> )
0,30	0,06	0,39	0,09	0,24	0,19	—	2,4	2,34	В. И. Герасимовский и др. (1966)
0,28	0,04	0,23	0,05	0,17	0,22	—	1,7	—	Ю. А. Балашов, Н. В. Туранская (1960 <sub>2</sub> )
0,29	0,08	0,09	0,09	0,20	0,13	—	2,1	2,00	—
0,06	—	0,05	—	0,02	0,01	—	0,2	—	Ю. А. Балашов, Н. В. Туранская (1960 <sub>2</sub> )
—	—	—	—	—	—	—	—	—	В. И. Герасимовский и др. (1966)
0,36	—	0,42	0,10	0,24	0,17	—	2,2	2,48	Ю. А. Балашов, Н. В. Туранская, 1960 <sub>1</sub>
—	—	—	—	—	—	—	—	30,1	
0,12	0,03	0,15	0,04	0,07	0,07	—	0,8	—	Ю. А. Балашов, Н. В. Туранская (1961)

## н ы

0,40	0,10	0,47	0,09	0,30	0,25	—	2,6	0,51	Ю. А. Галашов, М. Д. Дорфман, Н. В. Туранская (1965)
0,25	0,05	0,35	0,08	0,21	0,14	—	1,7	1,80	

пород Ловозерского массива, меньше — для Илимауссака, что в итоге является следствием особенностей химического состава обоих массивов.

Менее определены факторы, обуславливающие отклонения ряда составов эвдиалитов от главной эволюционной последовательности, наблюдаемые в породах и пегматитах Ловозерского и Илимауссаковского массивов. Можно предположить, что смещение в составе TR подобных эвдиалитов в сторону обогащения легкими TR (прежде всего Nd-смещение вниз от

главной линии составов TR на рис. 4) связано с отсутствием в парагенезисе с эвдиалитом редкоземельных аксессуариев, способных конкурировать с эвдиалитом по концентрированию TR. Такой вывод напрашивается для эвдиалита из эгириновых луювритов Илимауссака (обр. 77018). В этой породе отсутствуют другие, кроме эвдиалита, аксессуарные концентраты TR. Вследствие этого состав TR эвдиалита приближается к составу TR самой породы и характеризуется при этом достаточной монотонностью по сравнению с эвдиалитами из других пород (рис. 5), а сумма TR в минерале резко возрастает до 8,7%  $TR_2O_3$ .

Подобное объяснение можно допустить и для эвдиалита из центральных частей некоторых фойяитов и из пегматитов Ловозерского массива, когда они не содержат или имеют ничтожную вкрапленность аксессуарного лопарита или других концентратов TR. В соотношении TR таких эвдиалитов должна возрастать роль легких лантаноидов и сумма TR, что часто и наблюдается, хотя и не столь контрастно, как в эвдиалите Илимауссака.

Автор благодарит В. И. Герасимовского за предоставленные образцы эвдиалитов.

#### ЛИТЕРАТУРА

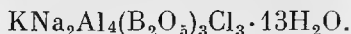
- Б а л а ш о в Ю. А., Т у р а н с к а я Н. В. 1. Особенности состава р. з. э. в эвдиалитах и лопаритах Ловозерского массива.— *Геохимия*, 1960, № 2.
- Б а л а ш о в Ю. А., Т у р а н с к а я Н. В. 2. Закономерности распределения р.з.э. в породах дифференцированного комплекса Ловозерского щелочного массива в связи с некоторыми вопросами генезиса этого комплекса.— *Геохимия*, 1960, № 8.
- Б а л а ш о в Ю. А., Т у р а н с к а я Н. В. Редкоземельные элементы в эвдиалитовом комплексе Ловозерского щелочного массива.— *Геохимия*, 1961, № 12.
- Б а л а ш о в Ю. А. Дифференциация р. з. э. в магматическом процессе.— Сб. «Химия земной коры», т. I. Изд-во АН СССР, 1963.
- Б а л а ш о в Ю. А., Д о р ф м а н И. Д., Т у р а н с к а я Н. В. Отделение церия от р. з. э. при выветривании эвдиалита.— *Труды Минерал. музея АН СССР*, 1965, вып. 16.
- Б а л а ш о в Ю. А., Ш а р а с ь к и н А. Я. Применение семикомпонентных диаграмм для анализа эволюции составов р. з. э. в природных системах.— *Геохимия*, 1966, № 12.
- Б о р о д и н Л. С., Н а з а р е н к о И. И. Эвдиалит из щелочных пород Турьего мыса и химическая формула эвдиалита.— *Докл. АН СССР*, 1957, 112, № 2.
- В а р ш а л Г. М., Р я б ч и к о в Д. И. Гравиметрическое определение суммы р. з. э. в породах, минералах и сплавах.— *Ж. англ. химии*, 1964, 19, вып. 2.
- Г е р а с и м о в с к и й В. И., В о л к о в В. П., К о г а р к о Л. Н., П о л я к о в А. И., С а п р ы к и н а Т. В., Б а л а ш о в Ю. А. *Геохимия Ловозерского щелочного массива*. Изд-во «Наука», 1966.
- Г е р а с и м о в с к и й В. И., К у з н е ц о в а С. Я. Химический состав пород Илимауссака щелочного массива.— *Геохимия*, 1967, № 3.
- К а п у с т и н Ю. Л. Аксессуарная редкометаллическая минералогия карбонатитов Кольского полуострова.— Сб. «Минералогия и генетические особенности щелочных массивов». Изд-во «Наука», 1964.
- К а п у с т и н Ю. Л. *Геохимия р. з. э. в карбонатитах*.— *Геохимия*, 1966, № 11.
- К о з л о в а П. С. Эвдиалит из щелочных сиенитов Таласского хребта.— *Труды Минерал. музея АН СССР*, 1959, вып. 10.
- К у х а р е н к о А. А., О р л о в а М. П., Б у л а х А. Г. и др. Каледонский комплекс ультраосновных щелочных пород и карбонатитов Кольского полуострова и Северной Карелии. Изд-во «Недра», 1965.
- П о р т н о в А. М. Эвдиалиты массива Бурпала и особенности распределения в них р. з. э.— *Геохимия*, 1964, № 9.
- С е м е н о в Е. И. *Минералогия редких земель*. Изд-во АН СССР, 1963.
- Я ш и н а Р. М. О находке эвдиалита в щелочных породах Юго-Восточной Тувы.— *Докл. АН СССР*, 1959, 129, № 3.
- A d a m s o n O. J. The petrology of the Norra Kärr district.— *Geol. fören. i Stockholm föhandl.*, 1944, 66, N 2.
- C o r y e l l Ch. D., C h a s e J. W., W i n c h e s t e r J. W. A procedure for geochemical interpretation of terrestrial rare-earth abundance patterns.— *J. Geophys. Res.*, 1963, 68, N 2.
- F e r g u s o n J. The Ilimaussag alkaline intrusion, South Greenland.— *Medd. Gronland.*, 1964, 167, N 4.

В. М. БОЧАРОВ, И. И. ХАЛТУРИНА, Н. П. АБРОВА, Ю. В. ШИПОВАЛОВ

### НОВЫЙ МИНЕРАЛ САТИМОЛИТ — ВОДНЫЙ ХЛОРОСОДЕРЖАЩИЙ БОРАТ АЛЮМИНИЯ И ЩЕЛОЧЕЙ

Новый борный минерал сатимолит обнаружен В. М. Бочаровым в 1964 г. в галогенных отложениях кунгурского возраста. Это первый борат алюминия, встреченный в осадочных породах. Ранее известные бораты алюминия — еремеевит, иохачидолит, родицит и сингалит почти не содержат в своем составе воды и образуются в связи с магматическими и контактово-метасоматическими процессами.

Химический состав сатимолита сложный: 24,76%  $B_2O_3$ ; 24,10%  $Al_2O_3$ ; 7,21%  $Na_2O$ ; 6,06%  $K_2O$ ; 28,03%  $H_2O^+$ ; 12,70%  $Cl$ ; 2,85% ( $O = Cl_2$ ) (аналитик Н. Н. Кузнецова, ВИМС). Химический состав приведен в пересчете на 100% после вычитания примеси борацита. Формула, по данным И. В. Островской<sup>1</sup>, представляется в следующем виде:



При нагревании минерала вода выделяется в интервале 100—430°. На дифференциальной кривой нагревания расположен один экзотермический пик при 760° и несколько эндотермических.

Более подробные сведения о минерале приведены в статье И. В. Островской.

Для рентгеновского исследования сатимолита (было проведено только методом порошка в связи с очень малыми размерами его кристаллов) под бинокулярно тщательно отбирали зерна, лишенные посторонних примесей, с проверкой их чистоты под микроскопом. Затем эти зерна растирали в резиновом клее и скатывали в шарик диаметром 0,3 мм. Интенсивности, измеренные и вычисленные межплоскостные расстояния и индексы отражений сатимолита приведены в таблице. Дебаеграмма снималась в камере типа РКД с диаметром кассеты 57,3 мм на трубке БСВ-1 с железным анодом ( $\lambda_{K\alpha} = 1,9373 \text{ \AA}$ ). Режим съемки:  $V = 30 \text{ кВ}$ ,  $I = 4 \text{ мА}$ , время — 10 час.

Методом проб и ошибок дебаеграмма хорошо проиндифицирована в предположении ромбической сингонии. Параметры элементарной ячейки следующие:  $a_0 = 12,62$ ,  $b_0 = 18,64$ ,  $c_0 = 6,97 \text{ \AA}$ ;  $V = 1639,6 \text{ \AA}^3$ ;  $a_0 : b_0 : c_0 = 0,677 : 1 : 0,374$ .

Минерал белого цвета. Плотные на вид агрегаты при легком надавливании рассыпаются в тонкий мелоподобный порошок. В иммерсионных препаратах можно видеть, что этот порошок сложен мельчайшими (0,001—0,003 мм) зернами неправильной формы, редко табличатыми и более или менее изометричными кристалликами с ромбическими очертаниями, до-

<sup>1</sup> И. В. Островская. О формуле нового бората сатимолита. См. настоящий сборник.

## Дебаеграмма сатимолита

<i>I</i>	$d_{\text{изм}}, \text{Å}$	$d_{\text{выч}}, \text{Å}$	<i>hkl</i>	<i>I</i>	$d_{\text{изм}}, \text{Å}$	$d_{\text{выч}}, \text{Å}$	<i>hkl</i>
9	9,5	9,4	020				
3	7,5	7,5	120	1	1,552	{ 1,549	{ 820
9	6,3	6,3	200			{ 1,555	{ 553
						{ 1,506	{ 424
4	4,66	{ 4,66	{ 040	6	1,508	{ 1,502	{ 293
		{ 4,68	{ 201			{ 1,479	{ 643
3	4,46	4,43	230	2	1,477	{ 1,432	{ 802
9	4,01	3,90	041	2	1,437	{ 1,431	{ 364
2	3,84	3,84	320			{ 1,394	{ 005
						{ 1,400	{ 910
8	3,51	{ 3,49	{ 330	2	1,395	{ 1,374	{ 772
		{ 3,49	{ 002	1	1,375	{ 1,360	{ 035
		{ 3,19	{ 151	1	1,361	{ 1,363	{ 743
10	3,20	3,16	400			{ 1,347	{ 225
4	2,98	2,99	420	4	1,347	1,320	593
4	2,83	2,80	350	1	1,323	{ 1,301	{ 902
8	2,441	2,441	520			{ 1,298	{ 683
2	2,419	2,415	450	2	1,300	1,279	255
5	2,317	2,320	003	1	1,282	{ 1,264	{ 10.0.0
1	2,236	2,211	081	1	1,264	{ 1,263	{ 654
		2,107	{ 600			1,242	970
5	2,103	{ 2,093	{ 442	3	1,242	1,197	535
		{ 2,093	{ 550	3	1,197	1,189	754
		2,034	{ 303	2	1,190	{ 1,169	{ 972
1	2,031	{ 2,033	{ 512			{ 1,165	{ 990
8	1,966	1,961	560	2	1,168	1,142	953
7	1,940	1,942	532	2	1,142	1,128	0,46
3	1,837	1,835	650	3	1,129	1,115	854
3	1,798	1,794	552	1	1,116	1,105	156
				3	1,105	1,074	794
2	1,753	{ 1,751	{ 073	1	1,077	1,059	755
		{ 1,745	{ 004	1	1,077	1,050	276
		1,727	{ 104	3	1,060	1,040	765
2	1,729	{ 1,714	{ 292			1,029	466
		1,714	{ 292	2	1,051	1,020	775
5	1,665	1,664	134	2	1,041		
		1,608	{ 671	2	1,030		
6	1,612	{ 1,603	{ 590	1	1,022		

стигающими 0,008—0,02 мм по большей диагонали. Острый угол ромбиков составляет 80°. Погасание параллельно диагоналям ромба.

Следует отметить, что изучение кристаллооптических свойств сатимолита весьма затруднительно из-за ничтожных размеров его зерен. Тем не менее на некоторых наиболее крупных кристаллах нам удалось получить четкую коноскопическую фигуру двусного отрицательного минерала с едва заметным расходящимся крестом в поле зрения. Угол  $2V$  очень мал. Показатели преломления:  $N_g = 1,552 \pm 0,002$ ;  $N_m = 1,552 \pm 0,002$ ;  $N_p = 1,535 \pm 0,002$ .

Сатимолит приурочен главным образом к глинисто-полигалит-галитовым, глинисто-борацит-полигалитовым, реже глинисто-кизерит-полигалитовым породам серого и розовато-бурого цветов (рис. 1 и 2). В этих породах он образует мономинеральные микрозернистые скопления округлой формы размером от долей миллиметра до 6—8 мм в диаметре, реже — биминеральные в тесной ассоциации с полигалитом, относительно равномерно рассеянные в массе породы. Полигалит в последнем случае обычно

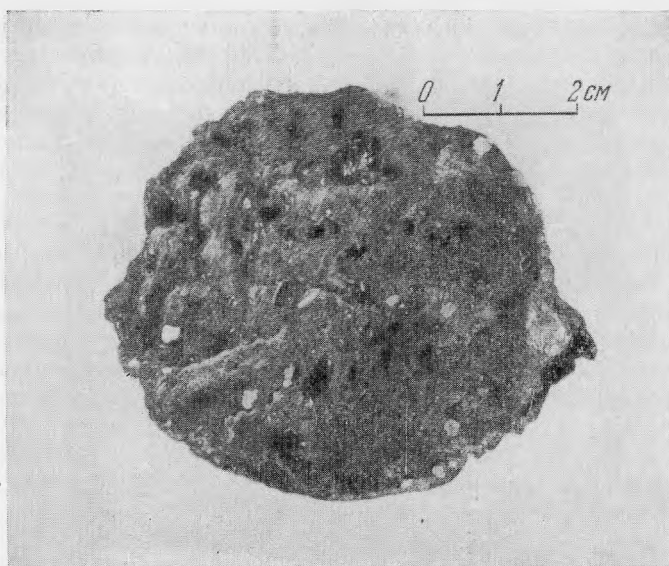


Рис. 1. Сатимолит (белое) в глинисто-полигалит-галитовой породе



Рис. 2. Сатимолит (С) в глинисто-борацит-полигалитовой породе. Светлое — полигалит, черное — глинисто-борацитовые образования. Увел. 60, николи +



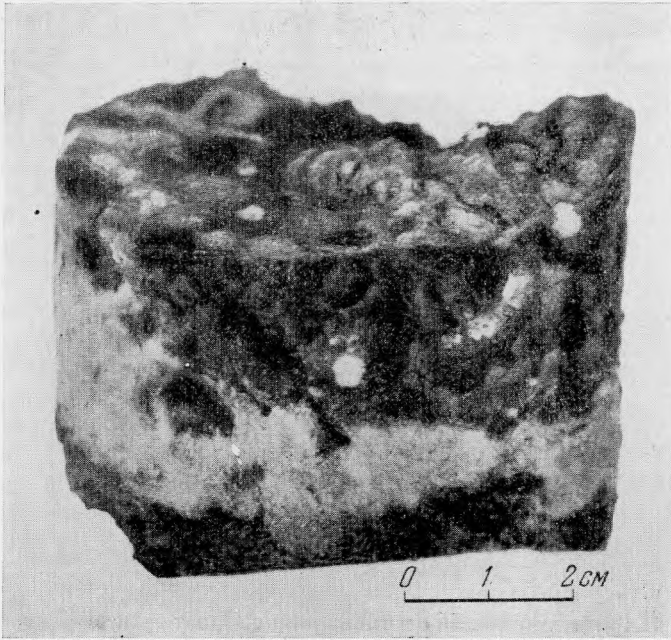


Рис. 3. Включения сатимолита (белые округлые образования) в крупно-кристаллическом калиборите (темно-серое и черное); белый прослой — кизерит-борацитовая порода

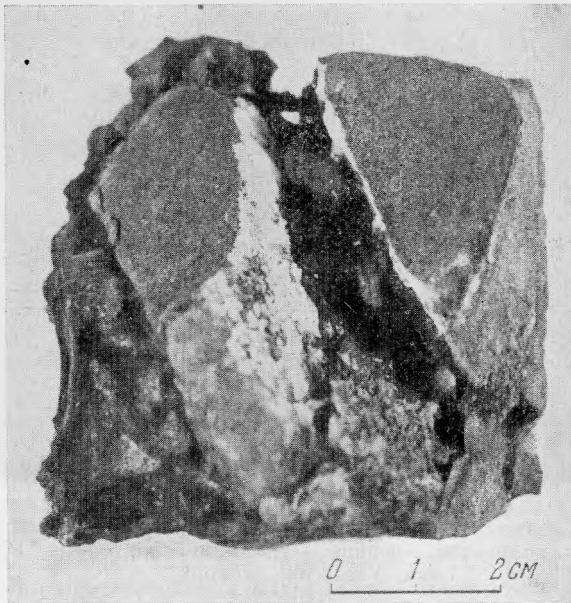


Рис. 4. Сатимолит (белое) в залябандах галитового прожилка (черное); серое — глинисто-полигалитовая порода

тонкочешуйчатый и располагается преимущественно по периферии скоплений, тогда как сатимолит локализуется в центральных частях, слагая мономинеральные ядра. Гнезда сатимолита, как правило, окаймляются карбонатно-глинистым или глинистым материалом, обуславливая петельчатую или ячеистую микротекстуру. Местами внутренние полости этих петельчатых образований выполнены мелкокристаллическим полигалитом, подвергшимся собирательной перекристаллизации, тогда как в сатимолит-полигалитовых скоплениях он не перекристаллизован. Поскольку процесс собирательной перекристаллизации характерен для диагенеза, можно предположить, что образование сатимолита произошло раньше, т. е. в стадию раннего диагенеза (сингенеза).

Значительно реже сатимолит встречается в глинистой галит-калиборит-полигалитовой породе. Здесь он рассеян среди основной глинисто-полигалитовой ткани породы, а также образует округлые мономинеральные гнезда. Последние отмечаются в крупных идиоморфных кристаллах и зернах калиборита или на контакте калиборита с основной массой породы. Создается впечатление, что сатимолит захвачен при кристаллизации калиборита.

В описанных выше породах часто отмечается борацит в виде мелких (до 0,005 мм) оолитов и их сростков, приуроченных главным образом к глинистому материалу. Прямой связи борацита с сатимолитом не наблюдается.

Наряду с раннедиагенетичным встречается эпигенетичный сатимолит, выполняющий вместе с галитом трещины в глинисто-полигалит-галитовых, реже полигалит-магнезитовых породах. Сатимолит здесь представлен белыми микрозернистыми агрегатными образованиями, развивающимися по стенкам трещины, центральная часть которой сложена зернистым галитом розового цвета (рис. 3 и 4). В иммерсионных препаратах из жильного сатимолита отмечается довольно значительная примесь борацита. Определить их взаимоотношения не представилось возможным из-за трудности изготовления шлифа.

Интересно распределение сатимолита в полосчатой глинисто-полигалитовой породе из зоны выщелачивания. Полосчатость обусловлена тем, что в массе бледно-розового плотного полигалита наблюдаются невыдержанные полосы темно-серого цвета, образовавшиеся в результате пропитывания полигалита глинисто-ангидритовым материалом. К этим темным полосам и приурочены округлые гнездышки сатимолита, причем наибольшая плотность включений наблюдается на участках, обогащенных глинистым материалом, и по трещинам, выполненным глиной.

Ярко выраженная приуроченность сатимолита к породам, содержащим в значительном количестве глинистый материал, очевидно, указывает на то, что алюминий, необходимый для образования этого минерала, поступал в результате разложения глинистой составляющей породы бороносными растворами.

По условиям образования и составу сатимолит несколько напоминает кёненит — сложный гидроокисел магния и алюминия, содержащий в своем составе  $\text{NaCl}$  и  $\text{MgCl}_2$ , который встречается в минерализованных трещинах соленосных глин северо-германского калийного района.

При макроскопическом изучении сатимолит можно иногда спутать с гидрборацитом, борацитом, стронциохильгардитом, от которых он легко отличим в иммерсии по показателям преломления. От желвачков белого магнезита отличается яркой качественной реакцией на бор с хинализарином. Под микроскопом сатимолит похож на микрозернистую разновидность сульфоборита, но довольно легко отличается по нижнему показателю преломления в жидкости (1,530).

Образцы сатимолита переданы в Минералогический музей АН СССР и в Минералогический музей Ленинградского горного института.

А. В. БОЧКО, Л. Л. БУЙЛОВ, Б. В. ДЕРЯГИН

О ДИСКОВЫХ СТРУКТУРАХ НА ГРАНИ АЛМАЗА (III)  
ПРИ ИСКУССТВЕННОМ ТРАВЛЕНИИ В СВИНЦЕ

Дисковые скульптуры на поверхности природных округлых кристаллов алмаза отмечались рядом исследователей.

А. А. Кухаренко (1950) подробно описал такие образования на додекаэдрах и сделал попытку объяснить их происхождение, указав на возможность естественного травления. К. Г. Квоков (1959) отметил дисковые скульптуры на гранях исследованных им округлых кристаллов, полагая, что диски есть результат растекания углерода в условиях больших давлений и температур, существующих в природе. Гневушев, Бартошинский и другие (1958) приводят фотографию дисковой скульптуры, также связывая ее происхождение с процессом роста. Пандея и Толанский (Pandeya, Tolansky, 1961) сообщили о нескольких сотнях микродисков, отмеченных ими на поверхности природного додекаэдра, считая их образование результатом защитного действия газовых пузырьков, прилипших к поверхности кристалла при растворении алмазов в природе.

Таким образом, отмечая наличие дисковых скульптур на поверхности природных округлых кристаллов алмаза, одни исследователи относили их к процессу растворения, другие — к процессу роста.

Первое сообщение о появлении микродисков при искусственном травлении в кислороде (давление 2,7—25 ат, температура 800°) грани (III), а также подтверждение более ранних исследований о появлении дисков на грани (001) сделали индийские физики Пател и Агарвал (Patel, Agarwal, 1966).

В настоящей работе приводятся картины, полученные при искусственном травлении грани (III) в расплавленном свинце, аналогичные тем, которые отмечали Пандея и Толанский (Pandeya, Tolansky, 1961) на поверхности природного додекаэдра. Несмотря на то что по условиям опыта кислород практически был исключен из системы, можно отметить также некоторое сходство между нашими результатами и результатами Патела и Агарвала (Patel, Agarwal, 1966) для грани (III).

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Алмазные двойники отобранные из-за удобства наблюдения грани (III) предварительно изучали под микроскопом, затем обрабатывали в расплаве NaOH и NaNO<sub>2</sub> при температуре 450°С в течение 30 мин. После указанной обработки образцы кипятили в дистиллированной воде, сушили и взвешивали. Повторное наблюдение очищенной таким образом поверхности алмазов подтверждало отсутствие каких бы то ни было дисковых скульптур.

На рис. 1 показано расположение образца по отношению к тиглю с расплавленным свинцом внутри высокотемпературной вакуумной печи.

Из-за сильного испарения свинца при температурах 900—1200° в верхней части тигля крышку герметизировали специальной высокотемпературной обмазкой, после чего тигель сушили примерно 18 час при температуре 300°С.

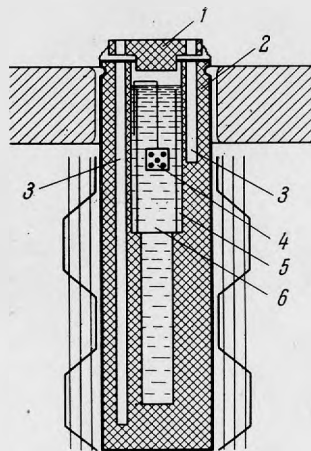


Рис. 1. Схематическое расположение образца по отношению к тиглю и нагревателю

1 — крышка тигля; 2 — корпус тигля; 3 — отверстия для термопар; 4 — перфорированная корбочка из молибдена; 5 — молибденовый цилиндр; 6 — свинец

После всех подготовительных операций тигель помещали в вакуумную печь с сильным продольным градиентом температуры. Печь, предварительно откачанную до вакуума  $5 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст., заполняли аргоном («чистым», марк «А» до атмосферного давления и разогревали. После того как температура в нижней части тигля достигала примерно 1800°, а в месте расположения корбочки 900 или 1200°С (в зависимости от расположения корбочки по высоте), нагрев прекращали. Температуру на заданном уровне в течение 2—3 час поддерживали с помощью вольфрам-рениевой термопары ВР 5/20, соединенной с прибором ПП-1. Затем следовало постепенное снижение температуры и выключение установки.

Извлеченный из корбочки кристалл отмывали от свинца в кипящей царской водке, затем кипятили в перекиси водорода, дистиллированной воде, сушили и взвешивали.

В связи с возможностью высаживания углерода в форме графита на поверхность алмаза образцы обрабатывали в кипящей хлорной кислоте. После этого снова мыли в перекиси водорода, дистиллированной воде, сушили, взвешивали и фотографировали.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2, а изображена часть поверхности обр. 1. Отчетливо можно видеть целую серию как отдельных, так и пересекающихся между собой дисков; некоторые из них — со следами коррозии внутри. Обращает на себя внимание довольно правильная геометрическая форма фигур. Внутри самого большого из трех пересекающихся дисков можно увидеть еще три диска, расположенных концентрически. По направлению тени при косом освещении было установлено, что диски слегка возвышаются под остальной поверхностью.

На рис. 2, б видно, как внутри каждого из дисков образуется еще один. Поверхность внутри дисков протравлена, но меньше, чем снаружи.

Каждый диск очерчен контуром, состоящим из треугольных ямок, ориентированных одинаковым образом. Особенно отчетливо это видно на рис. 3.

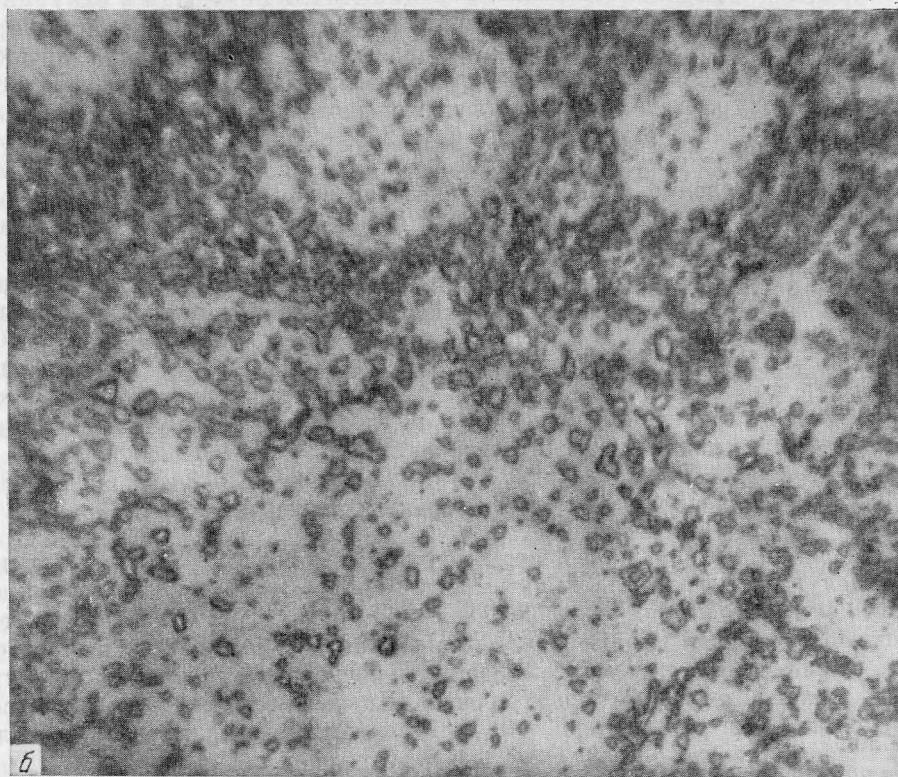
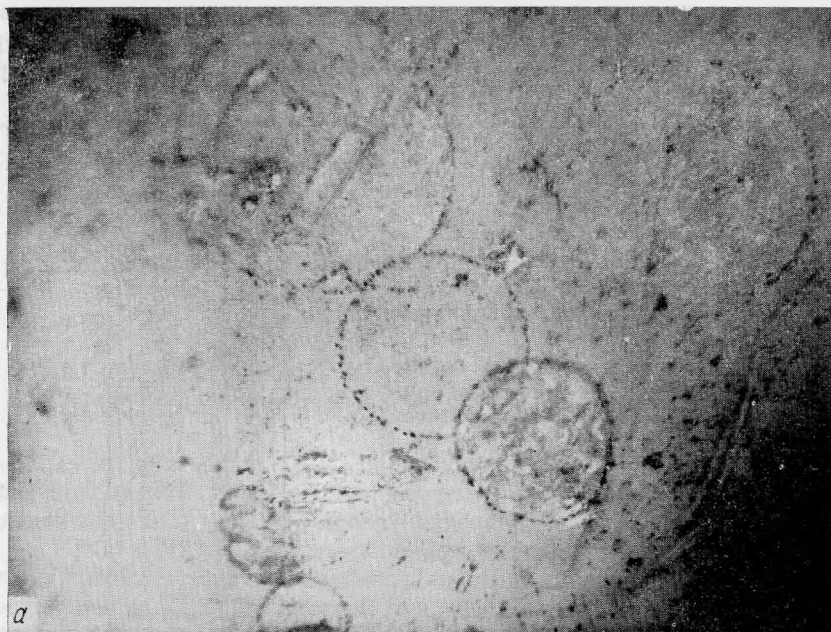


Рис. 2. Дисквые скульптуры на грани (III)

а — обр. 1, температура опыта 1200°, увел. 260; б — обр. 2, температура опыта 900°, увел. 1200



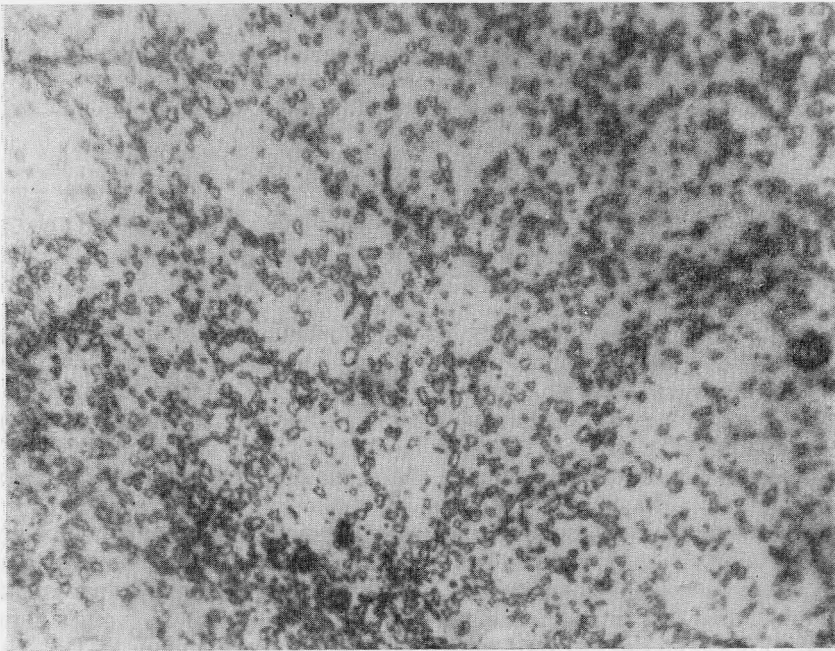


Рис. 3. Граница дисковой скульптуры, очерченная треугольниками травления, ориентированными одинаковым образом [обратно ориентации грани (III)]. Обр. 2, увел. 880

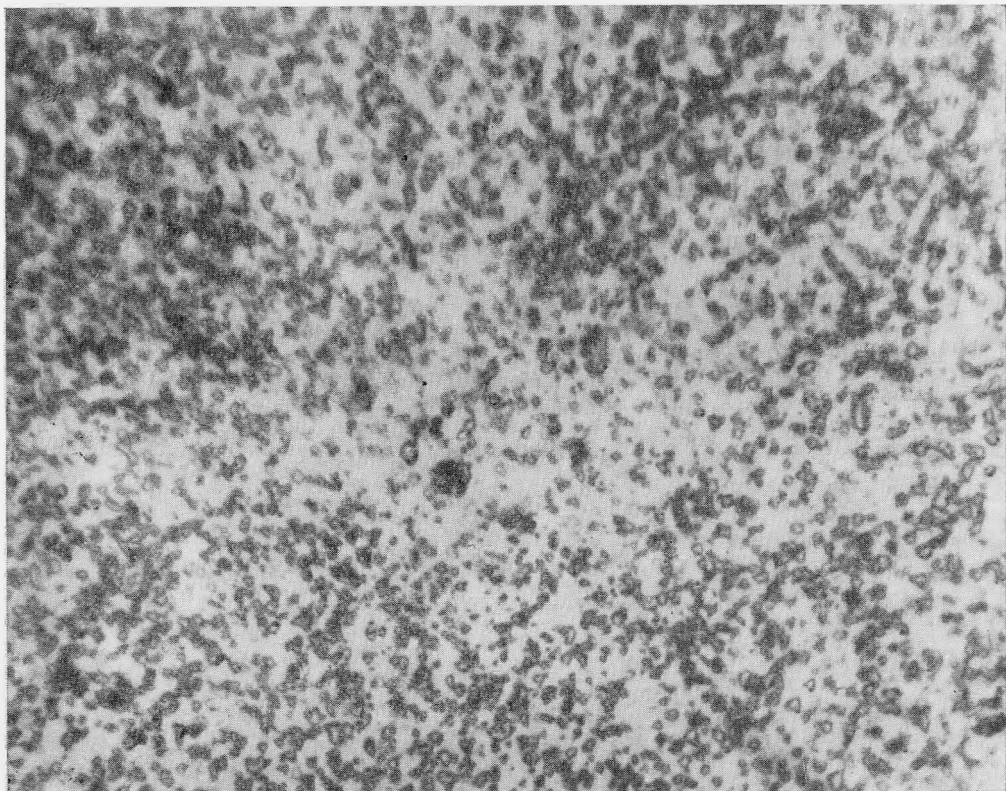


Рис. 4. Постепенное исчезновение дисковой скульптуры на общем фоне протравленной поверхности. Обр. 2, увел. 880

На рис. 4 изображена обратная, более протравленная сторона обр. 2. Из снимка видно, что в условиях сильного травления диски постепенно теряются на общем фоне протравленной поверхности.

Весовые измерения, проведенные на обр. 1 и 2, на весах А—4—20 дали следующие результаты:

	Обр. 1	Обр. 2
Вес, мг		
до опыта . . . . .	15,524±0,002	11,775±0,002
после опыта (после обработки HClO <sub>4</sub> )	15,515±0,002	11,768±0,002
Убыль, мг . . . . .	0,009±0,04	11,007±0,004

Убыль, отмеченная в наших опытах, намного меньше той, которая обычно бывает, когда раствор Pb—C далек от насыщения. Это дает нам основание считать, что появление дисковых скульптур в какой-то мере зависит от «мягкого» характера растворения [свинец, плохо растворяющийся углерод, был (за счет взаимодействия с графитом при 1800° C) к тому же уже насыщен углеродом, когда он вступил во взаимодействие с поверхностью алмаза в верхней части тигля].

То, что в данном случае было именно растворение, а не обычное травление, вытекает из следующего факта: ориентация треугольных ямок травления была обратна ориентации грани (III) и при температуре 1200°, и при 900°, в то время как малейшие следы кислорода в системе приводили к ямкам, согласно ориентированным по отношению к грани (III).

#### ВЫВОДЫ

1. Получены дисковые скульптуры на грани (III) алмаза при растворении последнего в расплавленном свинце.
2. Характер дисковых скульптур подобен тем, которые описаны Пандея и Толанским (Pandeya, Tolansky, 1961) для додекаэдрической грани природного кристалла алмаза.
3. Появление дисков на природных кристаллах алмаза, скорее связано с процессом растворения, чем роста.
4. Сравнительно редкое появление дисков на гранях природных алмазов, очевидно, вызывается тем, что очень трудно осуществить такие условия растворения, при которых диски не успели бы исчезнуть на общем фоне протравленной поверхности.

#### ЛИТЕРАТУРА

Гневушев, Бартошинский и др. Алмазы Якутии. 1958.  
 Квоков К. Г. — Труды Всерос. минерал. об-ва, 1959, 88, № 240.  
 Кухаренко А. А. Уральски алмаз. 1950.  
 Pandeya D. C., Tolansky S. Proc. Phys. Soc., 1961, 78, N 12—16.  
 Patel A. R., Agarwal M. K. Industrial Diamond Review, 1966, 26, N 304.



Г. В. БУКИН

СИНТЕЗ ЭПИДИДИМИТА  
В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Ранее (Букин, 1967) подчеркивалась характерная зависимость кристаллизации бериллосиликатов от изменения кислотности — щелочности реагирующих гидротермальных растворов. В данной статье излагаются результаты экспериментальных исследований по синтезу щелочного силиката бериллия — эпидидимита. Диморфная группа щелочных бериллосиликатов с близкими физическими свойствами и тождественным химическим составом — эпидидимит и эвдидимит — характерна для поздней стадии гидротермальных процессов в пегматитах нефелиновых сиенитов.

Для дальнейшего изучения условий кристаллизации бериллосиликатов в гидротермальных условиях были проведены опыты по синтезу минералов данной группы. Методика и техника эксперимента аналогичных гидротермальных исследований достаточно подробно охарактеризованы в ранее опубликованной работе (Букин, 1967) по гидротермальному синтезу минералов фенакит-берtrandит-кварцевой ассоциации и чкаловита. Исходные данные и результаты опытов приведены в табл. 1. Оптическим и рентгенометрическим методами были диагностированы эпидидимит, сферобертрандит, фенакит и чкаловит.

Таблица 1

Результаты опытов по гидротермальному синтезу эпидидимита

Состав шихты	Состав растворов	рН		Температура, °С	Синтезированные фазы
		до опыта	после опыта		
$\text{Be}(\text{OH})_2 + 3\text{SiO}_2 + \text{NaCl}$	$\text{NaCl}(20\%) + \text{NaOH}(10^{-3} \text{ N})$	11,3	10,6	400	Чкаловит, эпидидимит
	$\text{NaCl}(20\%) + \text{NaOH}(10^{-4} \text{ N})$	10,2	8,7	400	Эпидидимит, сферобертрандит, фенакит
	$\text{NaCl}(20\%) + \text{NaOH}(10^{-5} \text{ N})$	9,1	8,6	400	То же
	$\text{NaCl}(20\%) + \text{NaOH}(10^{-4} \text{ N})$	10,2	9,4	300	»
	$\text{NaCl}(20\%) + \text{NaOH}(10^{-4} \text{ N})$	10,2	8,5	500	»
$\text{Be}(\text{OH})_2 + 3\text{SiO}_2 + \text{NaF}$	$\text{NaF}(20\%) + \text{NaOH}(10^{-4} \text{ N})$	10,4	8,8	400	»
	20% NaF	8,7	7,2	400	Сферобертрандит, фенакит, эпидидимит

Эпидидимит  $\text{Na}_2[\text{Be}_2\text{Si}_6\text{O}_{14}](\text{OH})_2$  образует радиально-лучистые мономинеральные агрегаты, состоящие из сростков слюдоподобных кристаллов. Максимальный размер обособлений 2—3 мм в диаметре. Цвет белый, прозрачный. Блеск сильный со своеобразным перламутровым отливом. Очень легко расщепляется на мелкие пластинки по направлению весьма совершенной спайности.

Оптические показатели:  $N_g = 1,543 \pm 0,001$ ,  $N_p = 1,540 \pm 0,001$ ,  $N_g - N_p = 0,003 \pm 0,001$ . Угасание прямое, характерное для эпидидимита. Данные расчета порошкограммы (табл. 2) хорошо совпадают с результатами для природного эпидидимита.

Таблица 2

Межплоскостные расстояния и интенсивности линий синтетического и природного эпидидимитов

№ п. п.	Эпидидимит синтетизированный *		Эпидидимит (Ловозерский щелочной массив; Шилин, Семенов, 1957)		№ п. п.	Эпидидимит синтетизированный *		Эпидидимит (Ловозерский щелочной массив; Шилин, Семенов, 1957)	
	I	$d/n_\alpha$	I	$d$		I	$d/n_\alpha$	I	$d$
1	6	6,35	6	6,36	18	1	1,914	—	—
2	3	5,78	3	5,80	19	7	1,850	7	1,856
3	4	4,61	5	4,61	20	8	1,801	7	1,807
4	6	3,68	6	3,69	21	3	1,753	2	1,757
5	6	3,40	8	3,38	22	2	1,701	2	1,707
6	3	3,34	—	—	23	5	1,650	5	1,651
7	10	3,09	10	3,09	24	4	1,591	3	1,594
8	9	2,96	10	2,97	25	6	1,547	5	1,548
9	—	—	1	2,75	26	1	1,482	1	1,484
10	6	2,60	5	2,60	27	2	1,452	1	1,455
11	5	2,48	5	2,49	28	1	1,428	—	—
12	4	2,40	3	2,41	29	5	1,390	4	1,392
13	4	2,26	3	2,27	30	3	1,363	4	1,367
14	6	2,13	5	2,13	31	3	1,331	4	1,332
15	2	2,02	1	2,02	32	8	1,285	7	1,287
16	—	—	1	1,973	33	—	—	2	1,257
17	1	1,940	1	1,937	34	4	1,228	4	1,229

\* Снято на РКД — 57,3, Со — антикатод, Fe — фильтр,  $V = 40$  кв,  $I = 2,5$  ма, экспозиция 4 часа.

Сферобертрандит  $\text{Be}_3[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_4$  кристаллизуется в виде спутанно-волокнистой массы с длиной волокон 7—9 мм и толщиной в сотые миллиметра. Обычно сферобертрандит корродирует и обрастает агрегаты кристаллов эпидидимита.  $N_g = 1,610 \pm 0,001$ ,  $N_p = 1,598 \pm 0,002$ ,  $N_g - N_p = 0,012 \pm 0,002$ . Наиболее интенсивные линии порошкограммы 4,90 (9), 3,78(8), 3,15(10), 2,83(9), 2,71(8), 2,52 (9), 2,39 (9), 2,32 (10), 2,16 (10).

Фенакит  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$  синтезирован в ряде опытов с концентрацией NaOH, в растворе не превышающей  $10^{-5}N$ . Он встречается в плотной войлокоподобной массе сферобертрандита в виде мелких призматических кристалликов длиной 0,3—0,5 мм.  $N_e = 1,668 \pm 0,001$ ,  $N_o = 1,654 \pm 0,001$ ,  $N_e - N_o = 0,014 \pm 0,001$ . Характерные линии порошкограммы 3,61 (9), 3,09 (10), 2,50 (9), 2,33 (8), 2,17 (10), 2,06 (9), 1,263 (9).

Увеличение концентрации NaOH в исходном растворе свыше 0,04 г/л обуславливает кристаллизацию щелочного бериллосиликата — чкаловита.

Чкаловит  $\text{Na}_2[\text{BeSi}_2\text{O}_6]$  образует плотно сросшиеся агрегаты мелких водяно-прозрачных бесцветных кристаллов. Показатели преломления синтетического чкаловита ( $N_g = 1,548 \pm 0,002$ ,  $N_p = 1,542 \pm$

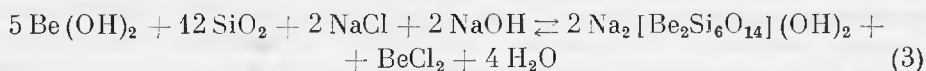
$\pm 0,001$ ,  $N_g - N_p = 0,006 \pm 0,002$ ) и результаты расчета порошковой граммы [4,07 (10), 2,78 (6), 2,50 (10), 2,48 (5), 1,802 (8)] аналогичны параметрам природного чкаловита.

Как уже отмечалось ранее, решающим фактором, влияющим на кристаллизацию бериллосиликатов, помимо состава исходных компонентов и температуры эксперимента является кислотность — щелочность реагирующих растворов. В наших опытах рН растворов определяется концентрацией сильного электролита NaOH в растворе. Если в диапазоне рН 4 — 9 синтезируются минералы характерной природной фенакит-берtrandит-кварцевой ассоциации, то при увеличении щелочности растворов характер кристаллизации меняется. В интервале рН 8,5 — 10,6<sup>1</sup> кристаллизуется эпидидимит.

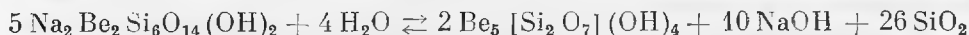
Реакции образования эпидидимита можно схематически представить в виде:



Разумеется, в действительности вследствие образования промежуточных комплексных соединений химическая реакция синтеза эпидидимита выглядит более сложно, но в упрощенном виде, объединив реакции (1) и (2), можно записать:



При дальнейшем понижении щелочности растворов в ходе эксперимента вследствие реакции (2) эпидидимит разлагается с образованием сфероберtrandита:



Эта реакция в соответствии с принципом Ле-Шателье сопровождается выносом натрия и частично играет роль буферного процесса.

Увеличение щелочности исходных растворов (рН > 11) приводит к резкой смене продуктов кристаллизации. В опытах, где  $\text{pH}_{\text{рОНЕЧ}} \geq 11$ , единственным синтезированным силикатом является чкаловит.

Характерно, что более благоприятно сказывается на кристаллизации эпидидимита, как, впрочем, и других бериллосиликатов, применение в качестве исходного компонента NaF, чем NaCl. Обусловлено это, очевидно, кроме повышенного минерализующего действия еще и способностью NaF поддерживать щелочную среду при гидролизе.

Полученные экспериментальные данные дополняют предыдущие исследования по гидротермальному синтезу бериллосиликатов. Вероятно, рН гидротермальных растворов, определяемая в основном концентрацией сильных электролитов, на заключительных этапах формирования пегматитов нефелиновых сиенитов понижается до 10—8. В присутствии достаточных количеств катионов  $\text{Na}^+$  и активного Si бериллий может фиксироваться с образованием собственного минерала — эпидидимита.

<sup>1</sup> Приведены результаты измерения рН растворов после опыта.

И. А. ГАВРИЛОВ

## ОКРАСКА ДИАСПОРА

В работе М. Л. Мейльмана и И. А. Торчинского<sup>1</sup> сообщалось о присутствии изоморфных примесей  $Fe^{3+}$  и  $Cr^{3+}$  в розовых монокристаллах природного диаспора. Так как ионы  $Fe^{3+}$   $Cr^{3+}$  являются сильными хромофорами, представляет интерес сравнить интенсивность окраски минерала с их содержанием. Нами измерялась относительная концентрация ионов  $Fe^{3+}$  и  $Cr^{3+}$  в диаспоре по интенсивности ЭПР сигналов в диапазоне 8 мм. Исследовали розовые (Косой Брод, Урал) и зеленовато-серые (Чайныт, Якутия) диаспоры. Установлено, что оценка абсолютных концентраций  $Fe^{3+}$  и  $Cr^{3+}$  по сигналу ЭПР поглощение дает величины не более 0,3 М%.

Относительная концентрация измерялась с точностью около 10%. Анализ экспериментальных результатов позволяет заключить:

1) окраска розового и бледно-фиолетового диаспора непосредственно не связана с содержанием в нем  $Fe^{3+}$  или  $Cr^{3+}$ ;

2) интенсивность окраски зеленовато-серого диаспора возрастает вместе с увеличением концентрации  $Cr^{3+}$ ;

3) желтовато-бурая окраска диаспора связана с присутствием механической примеси окислов железа.

Следует отметить изменение окраски зеленовато-серого диаспора на красновато-оранжевую (по оси «в») при переходе от дневного освещения к вечернему.

<sup>1</sup> М. Л. Мейльман, И. А. Торчинский. Изоморфизм хрома в диаспоре.— Ж. структ. химии, 1966, 7, № 4.

А. А. ГАНЗЕЕВ, А. Ф. ЕФИМОВ, Г. В. ЛЮБОМИЛОВА

### ПЛЮМБОБЕТАФИТ — НОВАЯ МИНЕРАЛЬНАЯ РАЗНОВИДНОСТЬ ИЗ ГРУППЫ ПИРОХЛОРА

В 1964 г. во время изучения массива Бурпала (Северное Прибайкалье) нами был обнаружен акцессорный минерал из группы пирохлора. Химический анализ и физические свойства его показали, что этот минерал является новой минеральной разновидностью — плюмбобетафитом.

Акцессорный бетафит обнаружен в дайковом теле небольшой мощности, секущем нефелинсодержащие сиениты основной интрузивной фазы. Порода сложена микроклинном, кварцем, альбитом, эгирином и рибекитом. Вместе с бетафитом наблюдаются циркон, торит, эльпидит, астрофиллит, бафертсит, нептунит, полилитонит, торрианит, криолит, гагаринит (?). Вторичными минералами в этой же породе являются монтмориллонит, бастнезит, геарксутит, томсенолит.

Бетафит образует округлые изометричные выделения до 2—3 мм. Крайне редко встречаются октаэдрические кристаллы с искривленными гранями. Минерал желтый, иногда в центре кристалла наблюдается ядро буро-черного цвета; совершенно непрозрачен, спайность отсутствует, излом неровный, блеск алмазный. Удельный вес 4,64. Минерал метамиктный, после прокаливания при 800° на дебаеграмме наблюдаются линии, отвечающие кубической фазе с  $a_0 = 10,33 \pm 0,01 \text{ \AA}$ . Следует заметить, что измерение параметра решетки выполняли отдельно для желтых периферических участков зерна и черных ядер; величина  $a_0$  при этом колебалась в пределах ошибки измерения.

На кривой нагревания (см. рисунок) отмечаются эндотермический эффект в области 300° и два экзотермических эффекта при 625 и 710°. Обычно у бетафита температурный эффект при 600° выражен слабо или совсем отсутствует.

Результаты химического анализа приведены в таблице (аналитик Г. В. Любомилова).

Состав TR минерала (в относительных процентах) следующий: 20,6% La; 61,0% Ce; 4,4% Pr; 10,5 Nd; 1,0% Sm; 0,5 Gd; 0,5% Dy; 1,5% Y. Кроме того, спектральным анализом обнаружены Sb, Bi, Sr и Zr в количествах сотых и тысячных долей процента.

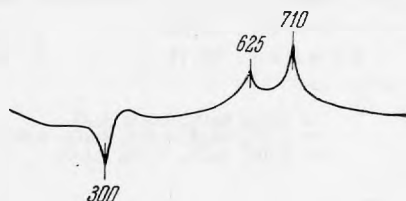


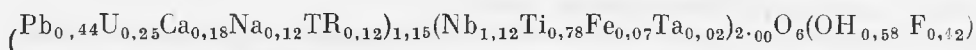
Рис. Кривая нагревания плюмбобетафита

## Химический состав свинцоводержащих минералов группы пироклора

Компоненты	Рb-бетафит, Северное Прибайкальское		Рb-пироклор, Казахстан (Минеев, 1965)	Рb-пироклор, Урал (Минеев, 1965)	Рb-микролит, Африка (Safiannikov, Wambeke, 1961)	Самирсит, Мадагаскар (Lacroix, 1912)
	вес. %	атомные количества	вес. %			
Na <sub>2</sub> O	0,83	274	1,55	—	—	—
K <sub>2</sub> O	0,14	30	—	—	—	0,30
CaO	2,11	385	4,39	1,17	—	—
PbO	20,70	951	11,26	38,68	27,78	7,35
MnO	0,34	49	0,62	—	0,02	—
ThO <sub>2</sub>	0,15	6	1,49	—	—	—
UO <sub>2</sub>	1,70	64	—	—	—	—
UO <sub>3</sub>	13,73	492	2,24	1,82	—	21,20
TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,63	261	11,74	4,87	—	0,20
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	30,96	2442	49,73	40,68	11,85	45,80
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,64	76	1,77	3,58	53,84	3,70
TiO <sub>2</sub>	13,30	1707	7,14	0,81	0,23	6,70
SiO <sub>2</sub>	2,15	—	1,92	2,82	—	—
ZrO <sub>2</sub>	—	—	—	—	0,06	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,14	146	1,33	2,87	1,43	1,06
SO <sub>3</sub>	0,55	69	—	—	—	—
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,23	34	—	—	—	—
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	2,62	4840	3,28	1,00	1,29	—
П. п. п.	1,75	—	—	—	—	12,45
F	1,51	811	2,59	—	0,01	—
Сумма	100,34	—	101,05	99,55	99,99	99,60
— O = F <sub>2</sub>	—0,63	—	—1,08	—	—	—
Сумма	99,71	—	99,97	99,55*	99,99**	99,60***

\* 0,61% SnO<sub>2</sub>; 0,64% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.\*\* 1,71% Cs<sub>2</sub>O; 0,85% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,04% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,22% BaO.\*\*\* 0,10% SnO<sub>2</sub>; 0,74% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Для пересчета на формулу минерала из анализа был исключен кремнезем, поскольку достоверно установлено, что бетафит обычно находится в тесном сростании с кварцем. Пересчет приводит к формуле:



Состав минерала свидетельствует, что в данном случае мы встретились с не описанной ранее минеральной разновидностью, ведущими катионами которой являются свинец, ниобий и титан. В соответствии с классификацией Э. М. Бонштедт-Куплетской (1966) к бетафиту следует отнести минералы с отношением  $Ti/(Nb + Ta + Ti) = 0,3 - 0,7$ . Это позволяет нам выделить новую минеральную разновидность бетафита — плюмбобетафит.

Известны анализы минералов группы пироклора со значительным содержанием свинца — до 38%. Плюмбопироклоры характерны для апогранитов Урала и Казахстана (Минеев и др., 1965). Микролит с 28% PbO отмечался в россыпях Конго, Африка (Safiannikov, Wambeke, 1961).

Для плюмбобетафита из Северного Прибайкалья характерен тот же парагенезис, что и для плюмбопироклора из апогранитов Казахстана, — циркон, торит, криолит, гагаринит, и одинаковый набор цветных минералов — эгирин, рибекит, астрофиллит. Сходна и величина ниобий-титанового отношения в плюмбобетафите и различных образцах плюмбопиро-

хлора. Отличием от плюмбопирохлора (кроме содержания титана) являются повышенное количество урана и низкое содержание в плюмбобетафите TR, отражающее общий дефицит данной группы элементов в измененных щелочногранитных дайках массива Бурпала.

Установлено, что колебания  $a_0$  в минералах группы пирохлора зависят не только от изменения состава группы A, но и группы B, а также от дефицита в этих группах. Появление таких крупных катионов в группе A, как Ba, Sr, Pb, обычно сопровождается ростом величины  $a_0$  до 10,56—10,58 Å (V. d. Veen, 1963). Поэтому заслуживает внимания достаточно низкое значение параметра решетки плюмбобетафита (10,33 Å), что отличает его от плюмбопирохлора из апогранитов ( $a_0 = 10,40—10,57$  Å). В связи с этим следует отметить, что при столь сложном составе катионов, с которым мы встречаемся, изучая группу пирохлора, весьма трудно установить зависимость между изменением какого-либо физического параметра и изменением содержания одного из элементов.

Таким образом, среди минералов группы пирохлора, обогащенных свинцом, необходимо выделять кроме плюмбопирохлора и плюмбомикролита также и плюмбобетафит. Минерал, описанный Лакруа (Lacroix, 1912), по существу является плюмбо-урановым пирохлором и название «самиресит» следует считать излишним.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Бонштедт-Куплетская Э. М. К вопросу систематики минералов группы пирохлора-микролита.— Зап. Всес. минерал. об-ва, 1966, ч. 95, вып. 2.
- Минеев Д. А., Скоробогатова Н. В., Быкова А. В. О составе минералов группы пирохлора из редкометалльных апогранитов.— Докл. АН СССР, 1965, 164, № 2.
- Lacroix. Sur un groupe des niobotantalates cubiques, radioactifs, des pegmatites du Vakinankaratra.— Bull. Soc. franc. miner. crist., 1912, 35, N 2.
- Safiannikof, Wambeke. Sur un terme plombifere du groupe pyrochlore-microlite.— Bull. Soc. franc. miner. crist., 1961, 84, N 4.
- V. d. Veen. A study of pyrochlore. Verh. kon. Nederlands geol. mijn. gen., geol. ser., d. 22, 1963.



С. А. ГОРЖЕВСКАЯ, Г. А. СИДОРЕНКО

## К ВОПРОСУ ОБ ОБРУЧЕВИТЕ

Обручевит обнаружен в 1945 г. в пегматитах Северо-Западной Карелии в районе Алакуртти; впервые описан Е. И. Нефедовым как эльсвортит. При дальнейшем исследовании этого минерала А. А. Беус выделил его в новый минерал группы пирохлора, присвоив ему название обручевита в честь академика В. А. Обручева (Калита, 1957). Позднее, более детально изучая этот минерал, А. П. Калита (1959) выделил две разновидности его, различающиеся по цвету: коричневую и черную. Черный обручевит он впоследствии (1961) назвал тантало-урано-иттриевой разновидностью пирохлора, а за коричневой разновидностью сохранил название обручевита, отнеся его также к структурному типу пирохлора. Эти минералы очень тесно связаны со стадией замещения пегматитов и находятся в ассоциации с колумбитом, итробетафитом, ортитом, цирконом, Cs-Li-бериллом, сподуменом, лепидолитом, кукеитом, монацитом, ксенотимом и др.

При этом колумбит, монацит и ортит тесно связаны с грубозернистым альбитовым и мусковитовым замещающими комплексами. Обручевит, Та-U-Y-пирохлор, циркон, ксенотим представляют собой еще более позднюю стадию формирования пегматитового тела и отлагались в трещинах, секущих грубозернистый альбит, реже — блоковый кварц.

Обручевит среди акцессорных минералов тантала и ниобия пользуется наиболее широким распространением. Обычно он замещает колумбит, многочисленные реликты которого нередко в нем наблюдаются. Более мелкие кристаллики колумбита при этом целиком замещены обручевитом. По обручевиту в виде четких прожилков или каемок развиваются итробетафит и желтый тантало-ниобиевый минерал, ближе не определенный<sup>1</sup>.

Тантало-урано-иттриевая разновидность пирохлора также содержит реликты колумбита и нередко образует каемки вокруг колумбита или проникает в него по трещинкам. Отмечаются четкие явления замещения этого пирохлора обручевитом (Калита, 1959, 1961).

Химический состав рассматриваемых минералов приведен в табл. 1.

В свое время разновидности этих минералов под названием бурого и черного обручевита были любезно предоставлены нам для исследований А. П. Калитой. Детальное изучение физических и химических свойств указанных минералов (по материалам А. П. Калиты) позволяют несколько уточнить представления о них.

Что касается химического состава рассматриваемых минералов, то по соотношению главных катионов группы В они четко разделяются на две группы. При этом тантало-урано-иттриевый пирохлор характеризуется резко повышенным содержанием тантала и на диаграмме (рис. 1, а) Nb-Ti-Ta занимает несколько обособленное положение, ближе к крайним

<sup>1</sup> Нами эти две разности не изучались.

Химический состав тантало-урано-иттриевого пирохлора и обручевита  
(по материалам А. П. Калиты)

Компоненты	Та-У-У-пирохлор		Обручевит (Калита и др., 1962)		Обручевит		Колумбит
Na <sub>2</sub> O	0,54	0,89	0,71	0,40	2,03	2,43	—
K <sub>2</sub> O	—	—	—	0,20	0,70	0,31	—
MgO	0,25	—	0,40	0,60	0,18	0,26	0,21
CaO	6,55	4,16	4,82	7,55	2,66	2,82	0,28
PbO	—	—	—	—	—	—	—
MnO	сл.	—	0,95	0,64	—	0,35	8,32
FeO	—	—	—	—	—	—	5,73
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,74	1,46	10,25	6,05	3,52	4,30	4,83
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,00	1,06	0,53	1,50	1,40	—	1,19
εY <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,35	11,09	7,55	8,07	8,23	8,50	—
εCe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,50	1,75	3,55	4,23	3,50	3,50	—
UO <sub>2</sub>	4,70	—	—	—	—	—	—
		U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>					
UO <sub>3</sub>	7,30	9,08	7,80	9,22	10,50	9,72	—
ThO <sub>2</sub>	0,85	1,09	2,00	0,50	0,11	0,26	—
ZrO <sub>2</sub>	0,45	0,57	—	0,33	—	—	—
SiO <sub>2</sub>	4,90	4,60	5,40	3,63	3,20	3,78	1,02
TiO <sub>2</sub>	1,23	3,91	5,43	4,11	2,74	6,29	1,13
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	20,96	20,91	27,40	34,26	37,30	37,54	57,64
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	27,50	29,60	12,44	7,50	7,23	5,47	18,98
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	6,33	6,71	6,73	7,53	14,70	7,77	0,38
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	4,73	2,51	3,89	3,20	—	6,48	—
П. п. п.	—	0,68	—	—	1,00	—	—
F	—	—	—	—	—	—	—
Сумма	99,89	100,07	99,85	99,85	100,33	99,78	93,71
Уд. вес	4,61—4,80	4,40	3,80	3,92	3,60	3,80	5,425
Аналитики	М. В. Кухарчик	А. В. Быкова		М. В. Кухарчик	Казакова	Разина	

разностям минералов группы самарскита, обогащенных танталом. Коричневые обручевиты на этой диаграмме располагаются в поле пирохлоров, с которым перекрывается поле самарскитов и минералов группы самарскита — ампангабейта. Повышенное содержание тантала в тантало-урано-иттриевом пирохлоре, по-видимому, частично унаследовано от колумбита, за счет которого развивается минерал, а частично является, очевидно, результатом привноса Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Из сопоставления анализов этого пирохлора и обручевита с колумбитом совершенно отчетливо фиксируется резкий вынос пятиоксида ниобия в процессе замещения колумбита тантало-урано-иттриевым пирохлором, а затем при развитии коричневого обручевита — вынос Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, что, очевидно, связано с изменением кислотности — щелочности растворов.

На диаграмме катионов группы А [Ca—TR—(U + Th)] тантало-урано-иттриевый пирохлор и обручевит располагаются в поле кальциосамарскитов — самирезитов и совершенно обособлены от минералов группы пирохлора (рис. 1, б).

При рассмотрении диаграммы (рис. 1, б) отчетливо видно, что они также отличаются от собственно самарскитов и ишикаваитов, которые

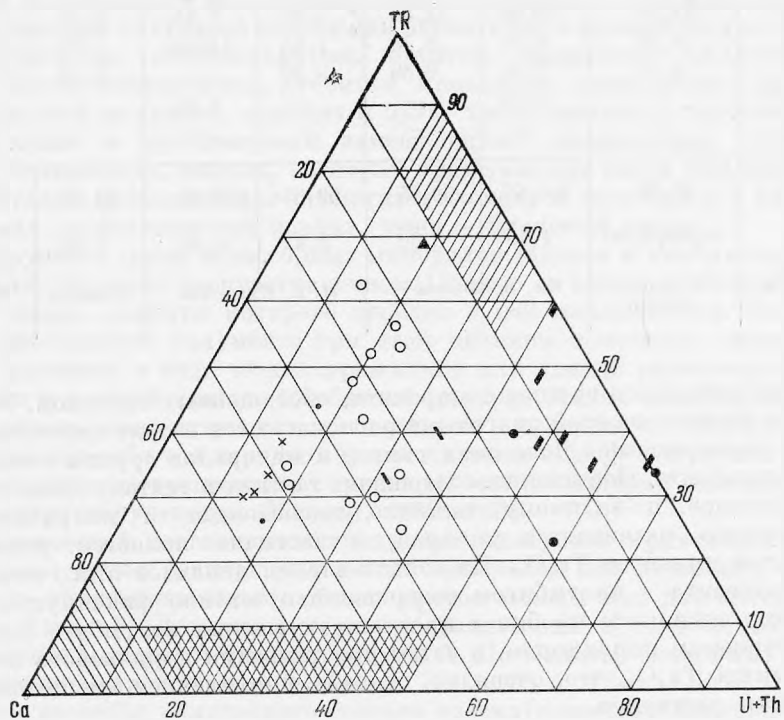
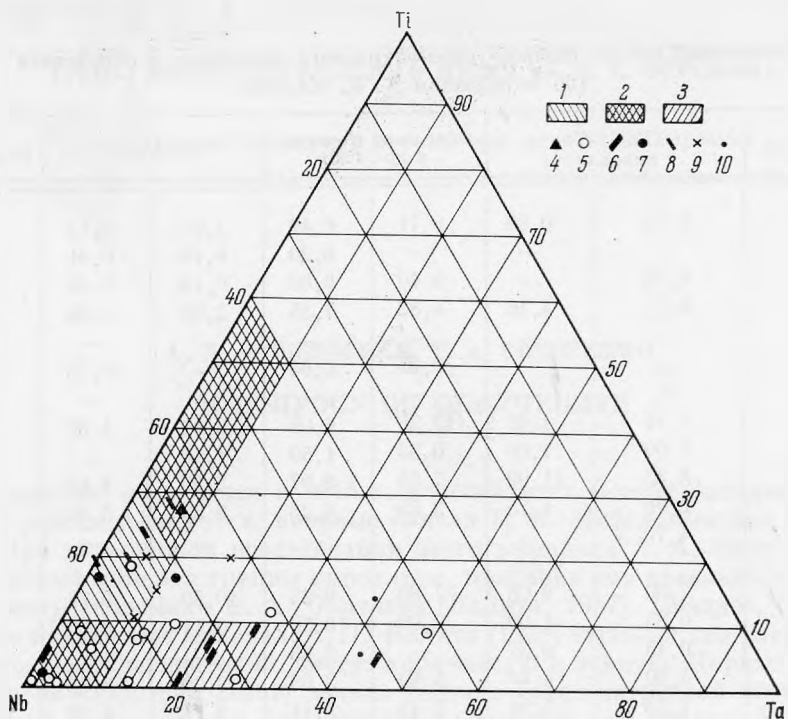


Рис. 1. Диаграммы соотношений атомных количеств ведущих катионов группы *в* (Nb—Ti—Ta) в самирезитах и минералах структурных типов пирохлора и самарскита

*а* — группа В (Nb—Ti—Ta); *б* — группа А (Ca—TR—U—Th);  
 1—3 — соответственно поле пирохлора, батафита и эльсвортита, самарскита; 4 — хлопинит; 5 — кальциосамарскит; 6 — ишикавант; 7 — ампангабит; 8 — сампрезит; 9 — обрусевит; 10 — пирохлор

являются по существу бескальциевыми минералами. Рассматриваемые минералы наиболее обогащены кальцием даже среди кальциосамарскитов.

Характерной особенностью тантало-урано-иттриевого пирохлора и коричневого обручевита является наличие существенных количеств кремневой кислоты (3,2—5,4%) и значительная гидратированность. По содержанию воды эти минералы сопоставимы с самирезитами, ампангабеитами, с отдельными разновидностями кальциосамарскита, а также с некоторыми другими минералами структурного типа пирохлора.

Повышенные содержания  $\text{SiO}_2$  и значительные количества воды характерны для тантало-ниобатов, связанных с поздними стадиями процессов

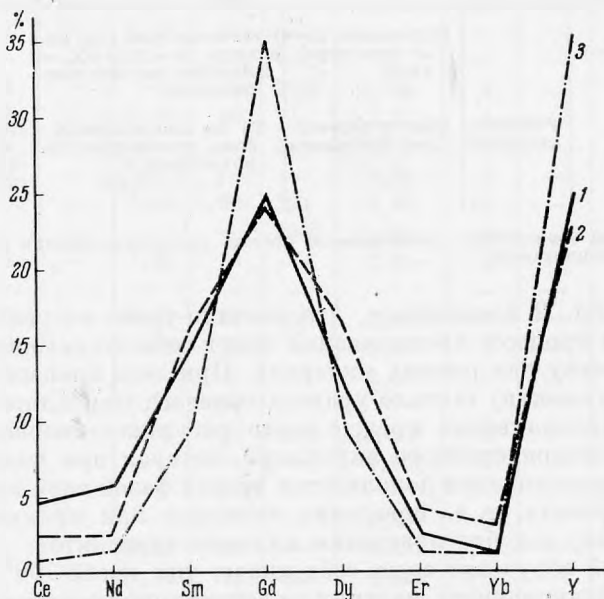


Рис. 2. Состав редкоземельных окислов в обручевите 1, Та-U-Y-пирохлоре 2 и самарските 3 из Северной Каролины

минералообразования, и присущи обычно измененным разновидностям. Это замечание несколько не противоречит, а скорее подтверждается наблюдающимся взаимоотношением изучаемых минералов, поскольку они представляют собой последовательный ряд продуктов замещения колумбита: колумбит → Та-U-Y-пирохлор → обручевит → Y-бетафит<sup>1</sup>.

Тантало-урано-иттриевый пирохлор и обручевит содержат в своем составе редкоземельные окислы, количество которых соответствует содержаниям в самирезитах и в некоторых кальциосамарскитах. Редкие земли имеют комплексный состав, характеризуясь Sm — Gd — Dy-максимумом при  $\text{Gd} > \text{Sm}, \text{Dy}$ . Кривая состава редких земель этих минералов имеет симметричный вид и очень близка к самарскиту из Северной Каролины (рис. 2), отличаясь от бетафитов, гачеттолита и особенно резко от собственно пирохлоров.

Проведенное рентгенографическое изучение рассматриваемых минералов показало, что разновидности в естественном состоянии рентгеноаморфны. Для рекристаллизации минералов их отдельные пробы прогревали инфракрасной лампой до  $400^\circ$  и прокаливали в фарфоровых тиглях в муфельной печи при температуре  $600\text{--}1200^\circ$ . При каждой температуре пробы выдерживали 30 мин, а затем медленно охлаждали (2—3 часа) до комнатной температуры. С прокаленных проб в камерах РКД ( $\text{FeK}_{\alpha\beta}$ -излучение,

<sup>1</sup> Y-бетафит в данной статье не рассматривается в связи с тем, что он нами не изучался.

35 кв, 13 ма) получены дебаеграммы, которые позволили диагностировать фазовый состав указанных проб (табл. 2) размеры элементарной ячейки кубической фазы уточнены по снимкам в камерах РКУ-114.

Таблица 2

Фазовый состав тантало-урано-иттриевого пирохлора (1) и обручевита (2) после прокаливания

Номер образца	Естественное состояние	150, 225, 300, 400, 500	690—750	800—850, 900, 1000	1100	1200
1	Рентгено-аморфное	—	Кубическая фаза типа пирохлора	Кубическая фаза типа пирохлора ( $a = 10,35 \text{ н\AA}$ ) — самарскит (высокотемпературный) *	—	—
2	То же	Рентгено-аморфный	Фаза со структурой самирезита	Та же самирезитовая фаза, дополненная пирохлоровой с $a = 10,376 \text{ н\AA}$	Пирохлоровая фаза ( $a = 10,376 \text{ н\AA}$ ) — самирезитовая	—

\* С повышением температуры увеличивается степень раскристаллизации образца и дифракционная картина усиливается.

Данные табл. 2 показывают, что тантало-урано-иттриевый пирохлор и обручевит в процессе прокаливания ведут себя по-разному и представляют по существу два разных минерала. При этом процесс метамиктизации (или разрушения) тантало-урано-иттриевого пирохлора зашел столь далеко, что прокаливание прежде всего раскристаллизовывает фазу со структурой неупорядоченного пирохлора, которая при более высокотемпературном прокаливании дополняется второй фазой типа высокотемпературного самарскита, т. е. поведение минерала при прокаливании (раскристаллизации) подобно поведению кальциосамарскитов.

Коричневый обручевит ведет себя иначе: уже после  $700^\circ$  он дает своеобразную дифракционную картину, идентифицирующуюся с самирезитовой, но очень слабо раскристаллизован. Более высокотемпературное прокаливание приводит к образованию дополнительной кубической фазы, которая маскирует самирезитовую. Поэтому для получения более четкой дифракционной картины, необходимой для надежной диагностики первой кристаллизирующейся фазы, структуру которой можно рассматривать как восстановленную, проведено прокаливание этого минерала в отпаянной кварцевой пробирке при температуре  $700^\circ$  в течение 1,5 час. С прокаленного образца в камере РКУ-114 на медном нефилтрованном излучении (40 кв, 16 ма) получена дебаеграмма, результаты промера которой (с точностью 0,1 мм) приведены в табл. 3 в сопоставлении с данными для самирезита Мадагаскара и самарскита. Фаза идентична с ранее обнаруженной в пробе, прокаленной на воздухе, но дает более четкую рентгенограмму. Несколько отражений (значения которых взяты в скобки) относятся к начавшей кристаллизоваться кубической фазе. В табл. 3 даны также значения межплоскостных расстояний хорошо раскристаллизованных проб тантало-урано-иттриевого пирохлора и обручевита при  $1000^\circ$  для подтверждения их различий по снимкам.

Физические свойства двух рассматриваемых минералов несколько различны.

Так, кривая нагревания тантало-урано-иттриевого пирохлора весьма близка к кальциосамарскитам. Она характеризуется резким эндотермическим эффектом с максимумом при  $175^\circ$  и двумя экзотермическими реакциями, одна из которых, очевидно, связанная с окислением урана, протекает в температурном интервале  $300—450^\circ$  и выражена слабым поднятием. Другая термическая реакция, связанная с рекристаллизацией вещества, представлена четким экзотермическим пиком с температурой  $690^\circ$ . Минерал

Таблица 3

## Межплоскостные расстояния самирезита

Обр. 2 (700°)			Самирезит Мадагаскара (ASTM-2-1380)			Обр. 2 (1000°)			Обр. 1 (1000°)		
<i>hkl</i> <sup>1</sup>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>hkl'</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>
—	(4,41)	2	—	—	—	—	—	—	—	3,42	1
—	4,00	7	—	3,91	50	—	3,75	3	—	4,03	4
—	3,52	2	—	3,48	50	—	—	—	—	3,56	2
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	(3,43)	1
—	(3,31)	4	—	—	—	222 $\beta$	(3,29)	5	—	(3,29)	4
—	3,18	7	—	3,16	70	—	3,22	1	—	3,17	5
—	—	—	—	—	—	311	3,12	4	—	3,11	4
—	—	—	—	—	—	—	3,05	2	—	3,04	2
222	2,98	10	—	2,94	90	222	2,98	10	—	2,99	10
—	—	—	—	—	—	400 $\beta$	(2,90)	5	—	2,90	4
—	2,78	4	—	2,84	90	—	2,76	4	—	2,75	4
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,63	1
400	2,57	5	—	2,55	20	400	2,59	6	—	2,59	5
—	2,49	6	—	2,48	70	—	2,49	2	—	2,52	1
—	—	—	—	—	—	—	2,46	1	—	2,49	3
—	2,20	1	—	2,15	50	—	—	—	—	2,19	1
—	(2,01)	2	—	2,04	50	400 $\beta$	(2,01)	3	—	(2,02)	3
—	—	—	—	—	—	—	1,967	3	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,909	4
—	—	—	—	—	—	—	1,886	3	—	1,892	3
—	1,828	7	—	(1,85	70	—	1,857	2	—	1,850	3
—	—	—	—	(1,82	70	440	1,828	8	—	1,834	9
—	—	—	—	—	—	600	1,730	2	—	(1,726)	3
—	—	—	—	—	—	622 $\beta$	(1,717)	3	—	1,708	2 $u$
—	—	—	—	—	—	—	1,699	2	—	—	—
—	1,678	1	—	1,69	70	—	1,680	3	—	1,680	3
—	—	—	—	1,67	70	444 $\beta$	(1,648)	2 $u$	—	1,654	1
—	—	—	—	—	—	620	1,632	2 $u$	—	1,634	2
—	—	—	—	—	—	533	1,574	2	—	—	—
622	1,551	5	—	1,56	100	622	1,560	9	—	1,565	10
—	—	—	—	—	—	—	1,509	2	—	1,507	1
—	—	—	—	—	—	444	1,493	4	—	1,499	3
—	1,479	2	—	1,49	70	—	—	—	—	1,480	1
—	—	—	—	—	—	640	1,432	—	—	1,431	3
—	—	—	—	1,42	90	—	1,427	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	1,376	11	—	1,380	2
—	1,359	1	—	1,35	60	—	—	—	—	1,367	1
—	—	—	—	—	—	—	1,350	2	—	1,353	1
—	—	—	—	—	—	662	(1,308)	1	—	1,301	3
—	—	—	—	—	—	800	1,293	3	—	—	—
—	—	—	—	—	—	840	(1,271)	1	—	1,277	1
—	—	—	—	—	—	—	1,223	4	—	1,225	5
—	—	—	—	—	—	662 $\beta$	1,187	7 $u$	—	1,193	8
—	1,152	1	—	1,16	90	840 $\beta$	1,159	7 $u$	—	1,164	8
—	—	—	—	—	—	844	1,057	8 $u$	—	1,064	8
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,035	1
—	—	—	—	—	—	10,2,2	0,9970	8 $u$	—	1,001	9
—	—	—	—	—	—	$a = 10,347$			$a = 10,376$		

<sup>1</sup> Примечание: *hkl* относятся к кубической фазе.

близок к кальциосамарскитам и по другим физическим свойствам (уд. вес 4,40—4,80, диэлектрическая проницаемость 5,19), отличаясь несколько пониженным показателем преломления (1,9375), который, однако, близок к нижнему пределу значений кальциосамарскитов.

Кривая нагревания облучевита в общем близка к описанной выше. На этой кривой видны два эндоэффекта с максимумом при 180 и 450°, которые связаны с выделением воды, и экзотермический эффект с максимумом 730°, обусловленный рекристаллизацией вещества. По своему характеру эта кривая несколько отличается от кривой самирезитов и приближается по конфигурации к гатчеттолитам-бетафитам, однако в отличие от тех и других температура рекристаллизации вещества более высокая.

## ВЫВОДЫ

Проведенные исследования показывают принципиальное различие минералов в черной и коричневой разновидностях.

**Черный минерал** подобен кальциосамарскиту, с которым он близок по химическому составу, удельному весу, показателю преломления, а главное — по характеру дифракционной картины. Он также отличается более поздним формированием собственно самарскитовой фазы, которая сочетается с кубической фазой.

**Коричневый минерал** характеризуется сравнительно низкой температурой восстановления рентгенодифракционной картины (около 700°). Восстановленная кристаллическая структура исключает отнесение минерала в кристаллическую группу пирохлора и позволяет идентифицировать его с самирезитом. Последний известен как минерал вторичный, образующий псевдоморфозы по минералам группы пирохлора, обогащенным ураном. В этом смысле и облучевит является продуктом замещения более ранних колумбита и черной разновидности пирохлора.

Следует отметить, что набор дифракционных отражений (значения межплоскостных расстояний), которыми А. П. Калита и другие (1957) охарактеризовали облучевит как минерал группы пирохлора, не индицируется полностью в кубической сингонии и ряд отражений должен быть отнесен ко второй фазе.

Химический состав минерала, особенно по соотношению основных компонентов группы А, резко отличен от минералов группы пирохлора, приближаясь к самирезитам — кальциосамарскитам.

Следует отметить, что известные в природе титано-тантало-ниобаты урана — такие, как браннерит, давидит и другие, как правило, по составу характеризуются сложнейшей формулой, включающей все обнаруженные в пробе компоненты. В то же время уже установлена структурная идентичность браннерита с соединением  $UTi_2O_6$ , а самирезит (по дебаеграммам, во всяком случае) чрезвычайно близок к  $UTa_2O_8$ . Возможно, что именно эти простые формулы и отвечают составу титано-танталатов урана, который усложняется лишь вторичным происхождением минерала, не исключая независимости этих усложняющих состав элементов. Ведь, очевидно, образование при высоких температурах обработки параллельно с самирезитом кубической фазы происходит за счет тех компонентов, которые оставались чекристаллическими до 850—900°.

Таким образом, собственно облучевит следует рассматривать как метастабильный продукт замещения вторичного происхождения, образование которого связано с выносом отдельных компонентов из первичного минерала, и считать его синонимом самирезита (см. образование самирезита по бетафиту Мадагаскара), а тантало-урано-иттриевый пирохлор следует отнести к кальциосамарскитам.

Исходя из сказанного, можно дать следующий порядок преобразования рассматриваемых минералов: колумбит → кальциосамарскит → самирезит.



## Л И Т Е Р А Т У Р А

- К а л и т а А. П. О составе обручевита — гидратированной урапо-иттриевой разновидности пирохлора.— Докл. АН СССР, 1957, 117, № 1.
- К а л и т а А. П. Новые данные о некоторых минералах жилы Алакуртти № 1.— Сб. «Вопросы минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов». Труды ИМГРЭ, 1959, вып. 2.
- К а л и т а А. П. Редкоземельные пегматиты Алакуртти и Приладожья. Изд-во АН СССР, 1961.
- К а л и т а А. П., Б ы к о в а А. В., К у х а р ч и к М. В. Разновидности пирохлора и бетафита в пегматитах.— Труды ИМГРЭ, 1962, вып. 8.

А. Г. ДАВЫДЧЕНКО, В. И. БУДАНОВ, К. Т. БУДАНОВА

**ЖЕЛЕЗО-МАГНЕЗИАЛЬНЫЕ СЛЮДЫ, ГРАНАТЫ  
И АМФИБОЛЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОД  
ЮГО-ЗАПАДНОГО ПАМИРА**

Метаморфические породы Юго-Западного Памира давно привлекают внимание исследователей. Геолого-петрографической характеристике этих пород посвящены работы В. А. Николаева (1932), М. И. Клунникова (1936), В. И. Масленникова (1955), А. Г. Давыдченко (1966) и других геологов. Однако отдельные минералы пород района изучены еще слабо.

Имеющиеся литературные данные по изучению слюд, роговых обманок и гранатов показывают, что эти минералы в отдельных петрографических комплексах обладают определенными, в той или иной мере устойчивыми особенностями, которые обнаруживаются в химическом составе и соответственно в оптических свойствах минералов. Широкие колебания состава этих минералов, зависящие от исходного состава и условий формирования пород, позволяющие на основе парагенетического анализа минералов изучать физико-химические условия различных петрогенетических процессов.

**ЖЕЛЕЗО-МАГНЕЗИАЛЬНЫЕ СЛЮДЫ**

Ряд исследователей (Harry, 1950; Snelling, 1957), занимавшихся изучением химического состава биотитов метаморфических пород, указывают на повышение степени замены  $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}$  в алюмокремнекислородных тетраэдрах с повышением температуры. К противоположному выводу пришли Л. П. Никитина и В. Я. Хильтова (1964, 1965). Железомagneзиальные слюды, по их мнению, при повышении степени метаморфизма обогащаются кремнием и титаном. По данным С. П. Кориковского (1965), температурная зависимость величины  $a_{Si}$  (степень замены  $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}$  в тетраэдре) в слюдах отсутствует. Соотношение элементов, находящихся в октаэдрической позиции ( $Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+}$ ), определяется, по мнению Л. П. Никитиной и В. Я. Хильтовой, главным образом концентрацией этих элементов в породе.

По данным А. А. Маракушева (1965) и ряда других исследователей, в невариантных парагенезисах железистость биотита, как и других железо-магнезиальных минералов, определяется физико-химическими условиями формирования пород. На содержание алюминия в шестерной координации в слюдах кроме первичного состава породы может оказывать влияние кислотность — щелочность среды. Повышение щелочности смещает состав биотита в направлении (истонит — сидерофиллит)  $\rightarrow$  (флогопит — аннит).

Степень окисления железа в биотитах метаморфических пород определяется первичным содержанием  $Fe_2O_3$  в породах и местными реакциями,

что связано с инертным поведением кислорода при метаморфизме (Коржинский, 1963). Повышение  $Fe^{3+}/Fe$  ведет к изменению цветов плеохроизма с появлением зеленоватых оттенков (Островский, Петров, 1940; Наума, 1959).

По результатам химического анализа и изучения оптических свойств железо-магнезиальных слюд Юго-Западного Памира построена диаграмма (рис. 1) зависимости показателя преломления  $N_g$  от железистости  $F$  ( $F = \frac{FeO + 2Fe_2O_3}{FeO + 2Fe_2O_3 + MgO}$ ), на которую нанесены кривые зависимости  $N_g$  от  $F$  для различных слюд. Как видно, большинство полученных точек изученных слюд ложится вблизи кривой 5 для слюд метаморфических пород. На линию 2 для биотитов из пегматитов, по В. С. Соболеву, ложатся точки биотитов из силлиманит-, кианит- и мусковитсодержащих пород, образовавшихся в результате процессов кислотного выщелачивания регрессивной стадии метаморфизма и ультраметаморфизма (Давыдченко, 1966). К линии 1 для биотитов из гранитов, по В. С. Соболеву, тяготеют слюды из различных по составу ультраметаморфических гранито- и гранодиорито-гнейсов. Для них же, а также для слюд из продуктов кислотного выщелачивания характерна наиболее высокая железистость.

Магнезиальные члены ряда железо-магнезиальных слюд из различных по генезису пород района характеризуются близкой железистостью ( $F = 2,6 - 7,5\%$ ), однако по показателю преломления  $N_g$  отчетливо выделяются две группы слюд: из метаморфических карбонатных пород без заметных следов метасоматических процессов ( $N_g = 1,561 - 1,567$ ) и из метасоматических карбонатных пород ( $N_g = 1,575 - 1,582$ ). Учитывая близкие значения в обеих группах слюд железистости и титанистости, можно предположить, что указанные различия в показателе преломления обуславливаются различным содержанием фтора, поскольку последний наряду с Fe, Ti и  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  оказывает большое влияние на показатели преломления (Соболев, 1949, 1950). При замещении всего гидроксила фтором  $N_g$  понижается на 0,02 (Deer а. о., 1963). С высокой фтористостью слюд, по-видимому, связано также значительное отклонение точек от линии 4 (см. рис. 1).

Изменение титанистости в значительной мере согласуется с железистостью (рис. 2). Отклонения с аномально повышенной железистостью отмечаются для слюд из мусковит-силлиманит- и кианитсодержащих гнейсов.

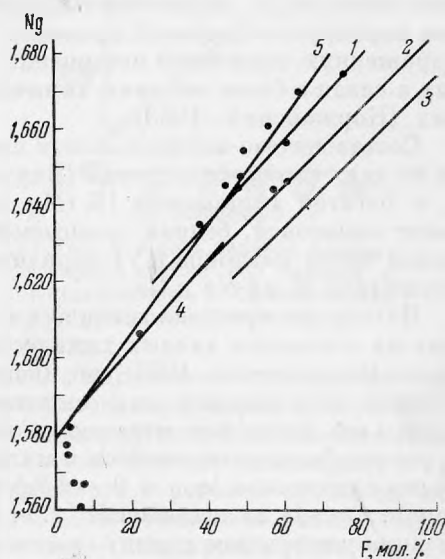


Рис. 1. Диаграмма для определения железистости по показателю преломления  $N_g$  железо-магнезиальных слюд

1 — биотиты из гранитов; 2 — биотиты из пегматитов; 3 — биотиты, богатые фтором; 4 — магнезиальные и железо-магнезиальные слюды из флогопитовых и скарновых месторождений; 5 — железо-магнезиальные слюды метаморфических пород (1—3 — по В. С. Соболеву, 1950; 4 — по Л. И. Шабынину, 1958; 5 — по Л. Н. Никитиной, 1963)

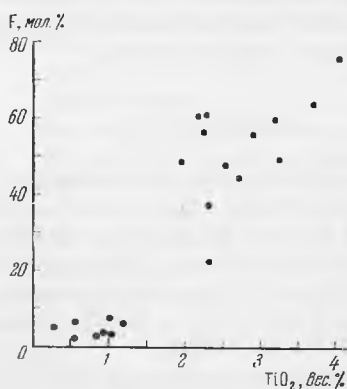


Рис. 2. Связь железистости и титанистости железо-магнезиальных слюд

Высокотитанистые биотиты характерны для мигматитов, пегматитов, гранито- и гранодиорито-гнейсов.

Степень окисления железа ( $f_0 = \frac{Fe_2O_3}{Fe_2O_3 + FeO} \cdot 100\%$ ) для анализированных биотитов из различных генетических групп пород и в целом для района варьирует в широких пределах (3,7—38,6%). Можно подметить слабо выраженную тенденцию повышения  $f_0$  в основных богатых кальцием породах в связи с более высоким химическим потенциалом кислорода в последних (Коржинский, 1963).

Состав железо-магнезиальных слюд обычно представляется в виде смеси из двух изоморфных серий (Винчелл, 1953): истонит-сидерофиллитовой, т. е. богатой глиноземом  $[K(Mg, Fe)_{2,5}Al_{0,5}(Si_{2,5}Al_{1,5}O_{10})(OH)_2]$  и флогопит-аннитовой, бедной глиноземом  $[K(Mg, Fe)_3Si_3AlO_{10}(OH)_2]$ , с заменой части катионов в VI координации на Ti,  $Fe^{3+}$ , Mn и некоторым изоморфизмом K на Na и Ca.

Исходя из кристаллохимических формул изученных слюд, рассчитанных на основании данных химического анализа катионным методом (Борнеман-Старынкевич, 1964), по процентному содержанию алюминия в шестерной координации ( $a_{VI}$ ) выделяются две обособленные группы слюд. Слюды из мраморов, метасоматических карбонатных пород, амфиболитов и роговообманковых гнейсов и мигматитов, т. е. богатых кальцием пород, бедны глиноземом ( $a_{VI} = 0 - 8\%$ ) и приближаются к флогопит-аннитовой серии. Слюды из целлитовых, т. е. богатых  $Al_2O_3$  пород, образуют обогащенную глиноземом группу ( $a_{VI} = 12 - 23\%$ ). К этой же группе относятся истониты ( $F = 6,9\%$ ;  $Ng = 1,564$ ;  $a_{Si} = 28,0\%$ ;  $a_{VI} = 19,7\%$ ) из диопсид-плагноклаз-кварцевых пород.

Степень замены кремния алюминием ( $a_{Si} = 26 - 32\%$ ) не контролируется ни генезисом, ни принадлежностью биотита к той или иной ступени минерального равновесия, что могло бы говорить о температурной или другой зависимости содержания алюминия в четверной координации.

Отсутствует также какая-либо заметная связь между  $a_{Si}$  или  $a_{VI}$  и железистостью, что согласуется с выводами С. П. Кориковского (1965). Однако для суммарного содержания алюминия в биотитах в зонах прогрессивного метаморфизма устанавливается тенденция понижения его с переходом к более высокотемпературным минеральным парагенезисам.

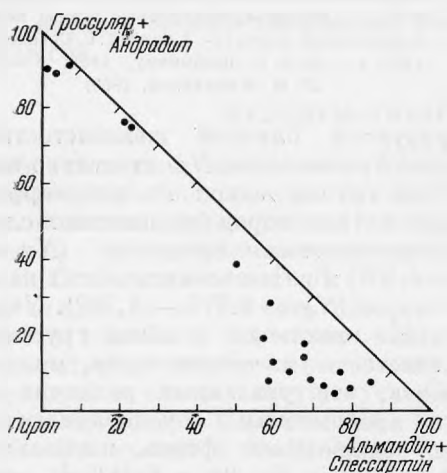


Рис. 3. Диаграмма состава гранатов

## ГРАНАТЫ

Для гранатов общепризнанным является увеличение предельного содержания магния по мере увеличения степени метаморфизма (Маракушев, 1965). Отмечается тенденция замены  $(CaO - MnO)$  на  $(FeO + MgO)$  с температурой (Sturt, 1962).

Составы анализированных гранатов метаморфических пород Юго-Западного Памира нанесены на диаграмму (рис. 3), из которой видны колебания в содержании ведущих компонентов. Выделяются гранаты из скарнов, связанных с гранитоидами возраста  $J_3 - Cr_1$ . Эти гранаты — гроссулярового состава с незначительным содержанием андрадитового (5—14,6%) и Mg- $Fe^{2+}$ -Mn (9,2—24,5%) компонентов. В гранато-везувияновом и гранато-пироксеновом скарнах отмечается повышенное содержание альмандина (21,9% и 18,0% соответственно).

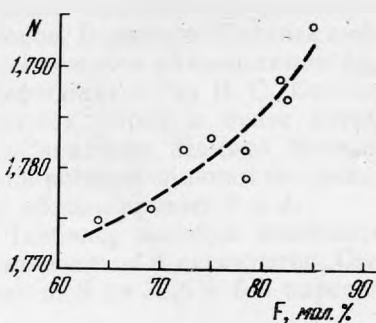


Рис. 4. Зависимость показателя преломления гранатов от их железистости

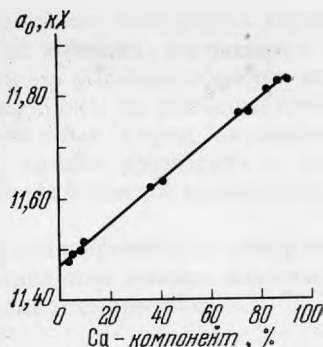


Рис. 5. Связь размера элементарной ячейки ( $a_0$ ) граната с содержанием Са-компонента (андрадит + гроссуляр)

Гранаты с повышенным содержанием пиропового компонента (до 32,7%) характерны для наиболее метаморфизованных пород центральных частей Юго-Западного Памира. Гранаты из мигматитов и пегматитов отличаются повышенной железистостью; их состав отвечает альмандину с существенным или даже высоким (в парагенезисе с роговой обманкой) содержанием кальциевого компонента (до 37,0%). Наиболее низким содержанием пироба (8,1%) и довольно высоким — спессартина (9,1%) характеризуется гранат из пегматитов возраста  $J_3 - C_{r1}$ .

О связи показателя преломления гранатов с общей железистостью можно судить по диаграмме (рис. 4).

Параметр  $a_0$  элементарной ячейки гранатов изменяется от 11,48 до 11,83 кХ и линейно зависит от содержания Са-компонента (рис. 5). Подобная зависимость  $a_0$  от содержания СаО (мол. %) в составе граната получена Б. В. Чесноковым (1961). Почти однозначная зависимость параметра  $a_0$  от содержания СаО объясняется тем, что кальций обладает наибольшим радиусом, а размер входящих в состав гранатов катионов, по данным М. А. Гневушева и других (1956), определяет размер элементарной ячейки.

#### АМФИБОЛЫ

Составы роговых обманок принято представлять как смесь четырех изоморфных серий (Deer, a. o., 1963):

тремолит-актинолит:  $Ca_2(Mg, Fe)_5 \times [Si_8O_{22}] (OH, F)_2$ ;

эдениит-ферроэдениит:  $NaCa_2(Mg, Fe)_5 [Si_7AlO_{22}] (OH, F)_2$ ;

паргасит-феррогастингсит:  $NaCa_2(Mg, Fe)_4(Al, Fe^{3+}) [Si_6Al_2O_{22}] (OH, F)_2$ ;

чермакит-феррочермакит:  $Ca_2(Mg, Fe)_3(Al, Fe^{3+})_2 [Si_6Al_2O_{22}] (OH, F)_2$ .

Сочетание различных типов изо- и гетеровалентного изоморфизма (Гинзбург, 1961) приводит к широкому колебанию состава амфиболов в сторону любого из крайних членов. Имеются высказывания о возможности широкого изоморфизма в группе амфиболов с непрерывным изменением состава от куммингтонита до актинолита и обыкновенной роговой обманки (Винчелл, 1953) и даже до ромбических амфиболов (Борнеман-Старынкевич, 1964).

Для амфиболов считается характерным с ростом температуры увеличение количества алюминия в четверной координации (Foslie, 1945; Sundius, 1946; Закруткин, 1961; А. а. С. Engel, 1962; Никитина, Хильтова, 1964, и др.), увеличение содержания титана и щелочей и уменьшение степени окисления железа.

По степени замены  $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}$  в тетраэдре, характеризующей степень метаморфизма, В. В. Закруткин (1961) выделил 4 группы амфиболов:

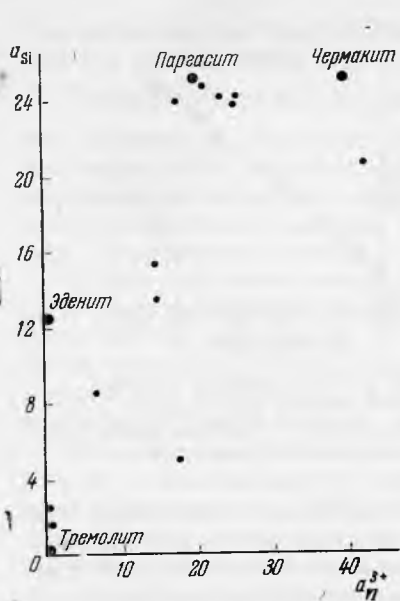


Рис. 6. Соотношение  $a_{Si}$  и  $a_{VI}^{3+}$  в амфиболах

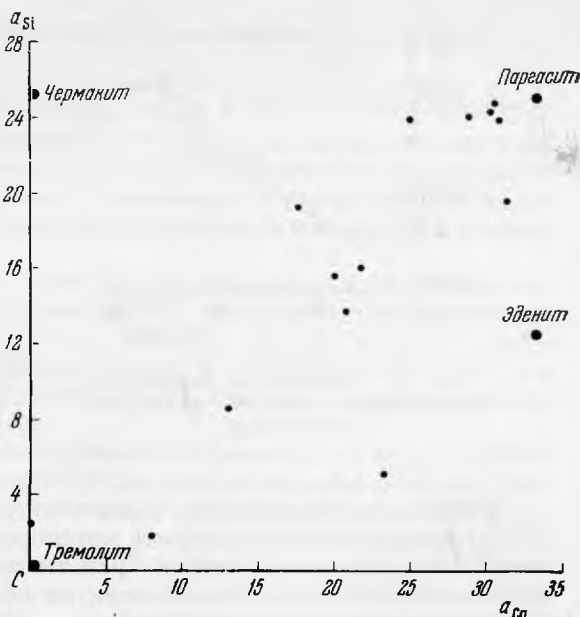


Рис. 7. Соотношение  $a_{Si}$  и  $a_{Ca}$  в амфиболах

от тремолит-актинолитовой ( $Al_{IV} = 0 - 0,8$ ), наиболее низкотемпературной серии, характерной для зеленосланцевой фации метаморфизма, до гастингситов ( $Al_{IV} = 1,6 - 2,2$ ), характеризующих гранулитовую фацию и интрузивные породы.

Из анализированных амфиболов Юго-Западного Памира наиболее высокие значения  $a_{Si}$ ,  $a_{Ca}$  ( $\frac{Na + K}{Na + K + Ca} \times$

$\times 100\%$ ),  $a_{VI}^{3+}$  (относительное количество Al, Ti,  $Fe^{3+}$  в шестерной координации), близкие к гастингситовым (рис. 6, 7) имеют амфиболы из ультраметаморфических образований центральных частей района. Для эпидотовых амфиболитов восточных и северных частей района и метасоматических карбонатных пород величина  $a_{Si}$  в амфиболах значительно меньше (1,6—2,3%), что приближает последние к тремолит-актинолитам.

В контактово-метаморфических и метасоматических породах в связи с гранитами верхнеюрско-нижнемелового возраста встречаются амфиболы автофиллит-жедритовой серии — куммингтониты. И. В. Гинзбург и Г. А. Осолодкина (1966) из пород на контакте пегматит — магнетитовый мрамор описали магнезиальный автофиллит, по составу очень близкий к теоретическому.

На диаграмму для определения железистости роговых обманок по по-

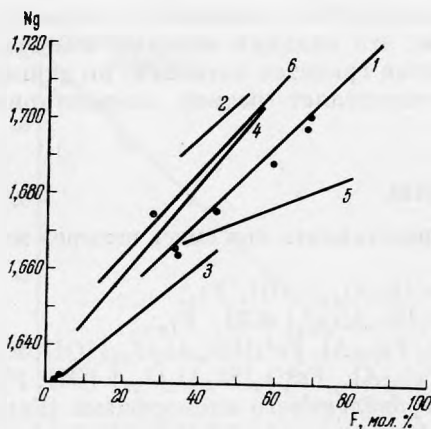


Рис. 8. Диаграмма для определения общей железистости роговых обманок по показателю преломления:

1 — зеленые роговые обманки из гранитов и амфиболитов; 2 — бурые роговые обманки из андезитов; 3 — ряд тремолит-актинолит; 4 — метасоматические сине-зеленые роговые обманки; 5 — сине-зеленые роговые обманки кристаллических сланцев и роговиков; 6 — роговые обманки из пород гранулитовой фации (1—3 — по В. С. Соболеву, 1950; 4 — по Л. И. Шабьину, 1958; 5 — по данным В. И. Лебединского и М. Е. Яковлевой из работы Л. И. Шабьина, 1958; 6 — по Б. Г. Лутцу, 1962)

казателю преломления (рис. 8) нанесены точки некоторых изученных амфиболов. Большинство точек амфиболов из гнейсов, мигматитов и амфиболитов ложится вблизи линии  $I$  для зеленых роговых обманок из гранитов и амфиболитов (по В. С. Соболеву). Амфиболы из метасоматических карбонатных пород и менее метаморфизованных пород окраинных частей Юго-Западного Памира попадают на линию тремолита — актинолита. Точка роговой обманки из гранатового амфиболита в мраморах располагается вблизи кривых  $b$  и  $4$ .

Наиболее высокой железистостью характеризуются роговые обманки из мигматитов и пегматитов. Степень окисления железа изменяется в пределах от 0 до 32,6% без определенной закономерности.

## ВЫВОДЫ

1. По показателю преломления  $N_g$  отчетливо различаются флогопиты метаморфических и метасоматических пород района.

2. Эмпирически определены зависимости показателя преломления  $N_g$  от общей железистости биотитов, гранатов и амфиболов метаморфических пород Юго-Западного Памира.

3. Содержание Са-компонента в гранате почти однозначно определяется по параметру  $a_0$  элементарной ячейки.

4. Железистость слюд, гранатов и амфиболов увеличивается при мигматизации.

5. Для амфиболов высокотемпературных зон метаморфизма и ультраметаморфизма характерны гастингситовые и феррогастингситовые составы с несущественной изоморфной примесью молекул других серий роговых обманок.

6. Степень замены  $Si^{4+}$  на  $Al^{3+}$  в биотитах изменяется незакономерно, в амфиболах — увеличивается и в мигматитах и пегматитах.

## ЛИТЕРАТУРА

- Борнеман-Старынкевич И. Д. Руководство по расчету формул минералов. Изд-во АН СССР, 1964.
- Винчелл А. Н., Г. Винчелл. Оптическая минералогия. ИЛ, 1953.
- Гинзбург И. В. Гастингсит зоны щелочно-гранитного метасоматоза и изоморфизм в моноклинных амфиболах. — Труды Минерал. Музея АН СССР, 1961, вып. 2.
- Гинзбург И. В., Осолодкина Г. А. О самом магнезиальном антофиллите. — Новые данные о минералах СССР, 1966, вып. 17.
- Гневушев М. А., Калинин А. И., Михеев В. И., Смирнов Г. И. Изменение ячейки гранатов в зависимости от состава. — Зап. Всес. минерал. об-ва, 1956, ч. 85, вып. 4.
- Давыдченко А. Г. Метаморфическая зональность и петрологическое взаимоотношение ваханской серии и рушанского комплекса (Юго-Западный Памир). — Докл. АН СССР, 1966, 168, № 6.
- Закруткин В. В. Амфиболы из пород амфиболитовой и гранулитовой фаций Анабарского щита. — Геол. и геофиз. 1961, № 9.
- Клунников С. И., Попов А. И. Метаморфические толщи Ю.-З. Памира. — Труды ТПЭ АН СССР, 1936, вып. 69.
- Коржинский Д. С. Термодинамические потенциалы открытых систем, кислотность и восстановительный потенциал которых определяется внешними условиями. — Докл. АН СССР, 1965, 152, № 3.
- Кориковский С. П. Биотиты из пород зелено-сланцевой и амфиболитовой фаций метаморфизма. — Докл. АН СССР, 1965, 160, № 1.
- Лутц Б. Г. Диаграмма для определения железистости роговых обманок в породах гранулитовой фации. — Зап. Всес. минерал. об-ва, 1962, ч. 91, вып. 3.
- Маракушев А. А. Проблема минеральных фаций метаморфических и метасоматических горных пород. Изд-во «Наука», 1965.
- Масленков В. А. Докембрийская кристаллическая толща Ю.-З. Памира. — Труды ЛАГЕД АН СССР, 1955, вып. 5.
- Никитина Л. П. Железистость железо-магнезиальных слюд метаморфических пород. — Зап. Всес. минерал. об-ва, 1963, ч. 92, вып. 1.
- Никитина Л. П., Хильтова В. Я. Особенности кристаллохимического строения железо-магнезиальных слюд и роговых обманок метаморфических пород.



- Сб. «Петрография метаморфических и изверженных пород Алданского щита». Изд-во «Наука», 1964.
- Н и к и т и н а Л. П. О содержании кремния в железо-магнезиальных слюдах метаморфических пород.— В кн. «Региональный метаморфизм докембрийских формаций СССР». Изд-во «Наука», 1965.
- Н и к о л а е в В. А., В е н д л а н д К. Н. Материалы к петрологии Памира.— Труды ТПЭ АН СССР, 1932.
- О с т р о в с к и й И. А., П е т р о в В. П. Материалы по связи оптики и химического состава магнезиально-железистых слюд.— Труды ИГН АН СССР, 1940, вып. 37.
- С о б о л е в В. С. Введение в минералогию силикатов.— Изд. Львовск. гос. ун-та, 1949.
- С о б о л е в В. С. Значение железистости фемических минералов и вспомогательные диаграммы для определения состава биотитов, роговых обманок и ромбических пироксенов.— Минерал. сб. Львовск. геол. об-ва, 1950, № 4.
- Ч е с н о к о в Б. В. Изменение состава гранатов при метаморфизме эклогитов Южного Урала.— Изв. АН СССР, серия геол., 1961, № 7.
- Ш а б ы н и н Л. И. Еще раз о значении железистости фемических минералов.— Минерал. сб. Львовск. геол. об-ва, 1958, № 12.
- D e e r W. A., H o w i e R. A., Z u s s m a n J. Rock Forming Minerals, 1963.
- E n g e l A. с. J. E n g e l C. G. Hornblendes formed during progressive metamorphism of amphibolites northwest Adirondack Mountains. N.-Y.— Bull. Geol. Soc. Am., 1962, 73, N 12.
- F o s l i e S. Hastingsites and amphiboles from the epidoteamphibolites facies.— Norsk. geol. tidsske, 1945, N 25.
- Н а у а м а Y. Some considerations on the colour of biotite and its relations to metamorphism.— J. Geol. Soc., Japan, 1959, 65, N 21.
- H a r r y W. T. Aluminium replacing silicon in some silicate lattice.— Min. Mag., 1950, 36.
- S n e l l i n g N. J. Notes on the petrology and mineralogy on the Barrovian metamorphic zones.— Geol. Mag., 1957, 44, N 4.
- S t u r t B. A. The composition of garnets from pelitic schists in relation to the grade of regional metamorphism.— J. Petrol., 1962, 3, N 2.
- S u n d i u s N. The classification of the hornblendes and the solid solution relations in the amphibole group.— Arsbok sveriges Geol. Undersök., 1946, 40, N 4.

В. В. ДИСТЛЕР, З. Ф. ОВЧАРОВА

ПАРАГЕНЕТИЧЕСКАЯ АССОЦИАЦИЯ ФЕНАКИТА  
В ТАЛЬК-ХЛОРИТОВЫХ МЕТАСОМАТИТАХ

Характер бериллиевой минерализации определяется типом процесса и характером вмещающих пород. Для берилла характерны высокоглиноземистые минеральные парагенезисы при различном содержании кремнекислоты, а в условиях пониженных содержаний кремния и алюминия вместо берилла появляется фенакит.

Изученные фенакитсодержащие породы аналогичны описанным ранее в литературе (Беус, 1960, и др.). Вместе с тем особенности материнского гранитного интрузива, с которым связано развитие фенакитсодержащих пород, определили некоторую специфику их минерального состава.

Фенакит встречается в породе в виде мелких зерен неправильной формы размером до 1 мм и в редких случаях, в полостях выщелачивания, идиоморфные кристаллы достигают 1 см (рис. 1). Облик кристаллов несколько уплощенный с соотношением высоты и ширины 1 : 3. Развиты ромбоэдри и пояс призм.

Минерал бесцветен, прозрачен, со стекляннм блеском, твердость около 7, спайность по (1120) несовершенная. Уд. вес 2,948 определен

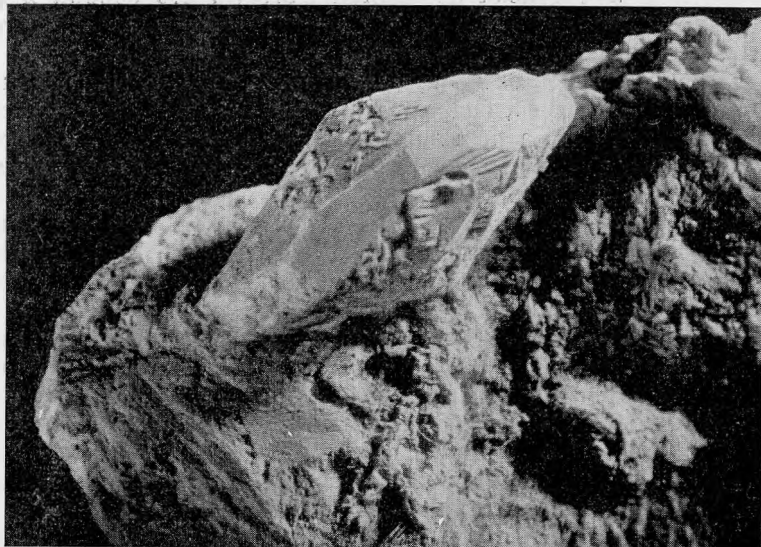


Рис. 1. Идиоморфный кристалл фенакита в полости выщелачивания. Увел. 8×

из микроаналитическим методом гидростатического взвешивания, аналитик Е. П. Погодина). Оптически одноосный, положительный. Показатели преломления:  $N_o = 1,656 \pm 0,002$ ;  $N_e = 1,671 \pm 0,002$ ;  $N_o - N_e = 0,015 \pm 0,002$ .

Таблица 1

Химический состав фенакита и расчет кристаллохимической формулы

Окислы	Вес. %	Атомные количества	Количество катионов	$W_K$
BeO	43,70	1748	1,96	3,92
MgO	1,22	30	0,03	0,06
FeO	0,82	11	0,01	0,02
SiO <sub>2</sub>	54,00	899	1,0	4,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,16	2	—	—
П. п. п.	0,46	—	—	—
Сумма	100,36	—	—	8,00

Аналитик В. А. Молева.

Дебаеграмма, полученная микрометодом (аналитик О. В. Кузьмина) из шарика  $d = 0,3$  мм в камере  $2R = 57,3$  мм на Fe-излучении, полностью соответствует справочным данным для фенакита.

По химическому составу минерал (табл. 1) характеризуется соотношениями  $Be : Si = 1,94 : 1$ , что несколько отличается от теоретического соотношения  $Be : Si = 2 : 1$ . При условии, что, по-видимому, часть  $Be^{2+}$  замещается Mg и  $Fe^{2+}$ , соотношение этих групп катионов будет составлять  $(Be + Mg + Fe) : Si = 2 : 1$ .

Кристаллохимическая формула минерала:  $(Be_{1,96}Mg_{0,03}Fe_{0,01})_2SiO_4$ .

Вторым бериллиевым минералом, встречающимся в этих породах, является берилл. Пространственная разобщенность с фенакитом и некоторые отличия в парагенезисах позволяют считать, что берилл и фенакит кристаллизуются не одновременно, однако относительную возрастную последовательность минералов установить не удастся.

Берилл представлен обычными удлиненными призматическими кристаллами грязно-зеленого цвета, непрозрачными. По составу и количественному соотношению щелочей относится к натровым щелочным разновидностям. Количество щелочных металлов, определенных методом фотометрии пламени, следующие: 0,78% Na<sub>2</sub>O, 0,32% K<sub>2</sub>O, 0,027% Li<sub>2</sub>O, 0,046% Cs<sub>2</sub>O, 0,007% Rb<sub>2</sub>O (аналитики Г. Е. Каленчук, Н. А. Касьянова). Показатели преломления:  $N_o = 1,578 \pm 0,001$ ;  $N_e = 1,572 \pm 0,001$ ;  $N_o - N_e = 0,006$ .

Бериллийсодержащие породы развиваются на контакте сланцев (биотит-кварцевых, двуслюдяных и углисто-кварцевых) с небольшим линзовидным телом доломитизированных известняков или дайкой лампрофиров. Замещение подвергаются преимущественно доломиты и лампрофиры.

Процессы постмагматического замещения связаны с интрузией биотитовых гранитов, выходящей на дневную поверхность южнее рассматриваемого участка и полого погружающейся под метаморфические породы в сторону рудопроявления. Кровля массива неровная и осложнена многочисленными куполовидными выступами. По-видимому, один из таких куполовидных выступов находится в непосредственной близости от бериллиевого рудопроявления. В пользу такого предположения свидетельствует понижение поля силы тяжести в этом месте, установленное при гравитационной съемке.

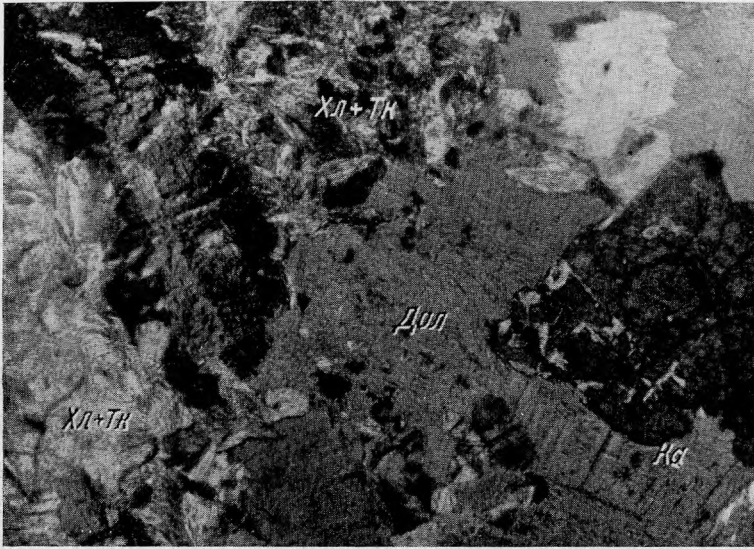


Рис. 2. Замещение доломита (Дол) агрегатом талька и хлорита (Тк + Хл).  
Прозрачный шлиф. Увел. 30, николи +

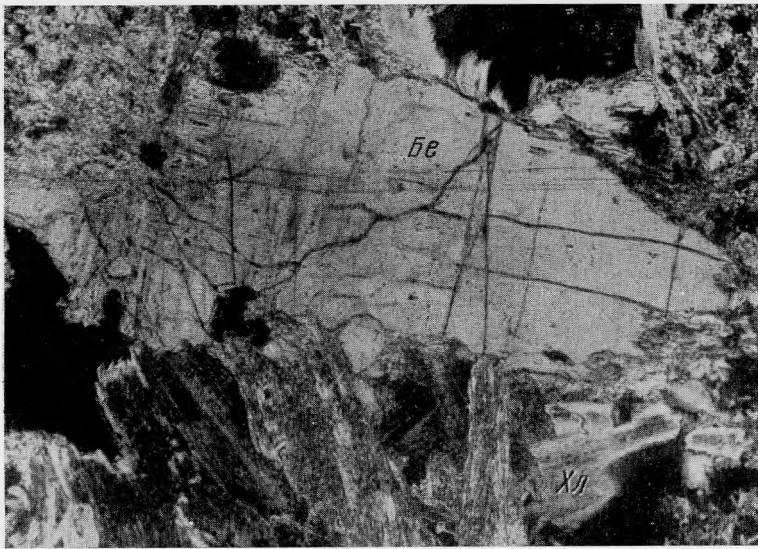


Рис. 3. Идиоморфный кристалл берилла (Бе) в тальк-хлоритовой  
породе (Тк, Хл)



Рис. 4. Мелкие неправильной формы зерна фенакита (Фн) в тальк-хлорит-карбонатной породе (а) и в участке, состоящем из крупночешуйчатого агрегата талька (Тк) и хлорита (Хл) (б). Прозрачный шлиф.  
Увел. 30, николи +

Структурным фактором, контролирующим положение рудоносной зоны, является тектоническая глубинная зона II порядка субмеридионального простирания.

Ведущий процесс образования бериллийсодержащих метасоматических рудных зон — замещение карбонатных и интрузивных пород основного состава агрегатом талька, хлорита и турмалина, а также экзотического для такой ассоциации минерала — щелочного амфибола рибекита. Процесс замещения выражен в образовании отдельных линейных зон оталькования и хлоритизации по периферии рудопроявления и сплошных участков тальк-хлоритовых пород в его центральной части. При этом уста-

навливаемое развитие зональности во многих случаях имеет тенденцию к образованию мономинеральной тальковой породы. Общая последовательность развития метасоматической зональности может быть представлена в следующем виде: 1) доломит + хлорит + тальк; 2) хлорит + тальк; 3) тальк (реже хлорит).

Породы первой зоны — призматически-зернистой и лепидобластовой структур. Доломит образует крупные идиоморфные призматические кристаллы, которые по краям зерен и вдоль системы параллельных трещин замещаются радиально-лучистым агрегатом хлорита и спутанно-волокнистым тальком (рис. 2). Структура участков соответствующих по составу зонам 2 и 3, лепидобластовая с реликтами доломита. В пределах этих зон соотношения талька и хлорита различны. В одних случаях это тесное прорастание обоих минералов друг другом, в других — минералы обособлены и образуют крупные радиально-лучистые выделения. Турмалин слагает отдельные секущие зоны в доломите и в тальк-хлоритовых породах, часто мономинеральные либо в сростании с тальком.

Фенакит, берилл и рибекит приурочены в основном к зонам интенсивного оталькования и хлоритизации. При этом если фенакит встречается во всех типах пород и в основном в породах с устойчивым доломитом, то берилл и рибекит развиты среди тальк-хлоритовых, хлоритовых и тальковых пород. Характер взаимоотношений берилла и фенакита с другими минералами можно видеть на рис. 3 и 4, а, б.

В сланцах процессы замещения развиты слабо и выражаются в образовании серицита и хлорита по биотиту. Бериллийсодержащие минералы в них отсутствуют.

Для метасоматических пород рассматриваемой группы построена диаграмма состав — парагенезис (рис. 5). При построении диаграммы составы минералов определялись по оптическим свойствам (табл. 2) с использованием таблиц Винчелла. По этим данным карбонат представлен магнезиально-железистым членом группы доломита, о чем свидетельствует высокий показатель преломления, и, по данным А. Н. Винчелла (1953, стр. 115) отвечает составу  $60 \text{ CaMg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 40 \text{ CaFe}(\text{CO}_3)_2$  (мол. %). Тальк соответствует нормальной разновидности состава  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ .

Таблица 2

Оптические свойства породообразующих минералов

Свойство	Доломит	Тальк	Хлорит	Рибекит	Турмалин
Показатели преломления					
$N_g(N_o)$	1,710±0,002	1,583±0,003	1,598±0,002	1,690±0,001	1,651±0,002
$N_m$		1,583±0,003	1,598±0,002	—	—
$N_p(N_e)$	1,533±0,002	1,545±0,002	1,595±0,001	1,684±0,001	1,630±0,002
$N_g - N_p$	0,177	0,038	0,003	0,006	0,019
$2V^\circ$	—	—10	+5	—	—
Цвет	Бесцветный	Бесцветный бледно-зеленый	Бледно-зеленый	—	—
Плеохроизм	—	Слабый, в зеленоватых тонах	Слабый, в зеленоватых тонах	$N_g$ — светло-зеленый; $N_p$ — синева-зеленый	$N_o$ — зелено-ва-то-синий; $N_e$ — бесцветный
Прочие свойства	Полисинтетические двойники	—	Цвета интерференции, серые, обычные полисинтетические двойники	Сильная дисперсия, аномальные цвета интерференции, отрицательное удлинение, $cN_p \approx 7^\circ$	



возможно, с примесью до 4 мол. %  $\text{Fe}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  (Винчелл, 1949). Хлорит представлен, магниальным членом типа амезита  $[(\text{MgAl})_6\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_8]$ . Состав турмалина, судя по оптическим свойствам, близок магниально-железистой разновидности ряда дравит — шерл.

Диаграмма построена в координатах  $(\text{FeMg})\text{O}$ ,  $1,5\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , определяющих тип парагенезиса, при вполне подвижных компонентах  $\text{CO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .

Из анализа диаграммы следует, что в условиях данного процесса устойчивы тройные парагенезисы: доломит + хлорит + тальк, хлорит + тальк + турмалин, тальк + турмалин + рибекит. Устойчивость ассоциации турмалин + тальк определяет отсутствие парагенезиса хлорит + рибекит. В случае устойчивости хлорит + рибекит будет отсутствовать ассоциация турмалин + тальк. На диаграмме также показан возможный переход к ассоциации с кварцем, вместе с которым возможна устойчивость турмалина и рибекита.

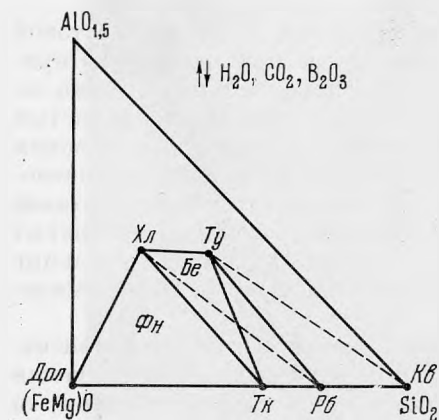


Рис. 5. Диаграмма состав — парагенезис для бериллийсодержащих тальк-хлоритовых метасоматитов

Эти переходы от бескварцевой ассоциации к кварцсодержащему парагенезису (что в целом соответствует направленности процесса), по-видимому, соответствуют смене формы проявления бериллиевой минерализации от фенакита ( $\text{Be} : \text{Si} = 2 : 1$ ) к бериллу ( $\text{Be} : \text{Si} = 1 : 2$ ). Устойчивость последнего возможна с устойчивостью глиноземсодержащих минералов хлорита и турмалина.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Беус А. А. Геохимия бериллия. Изд-во АН СССР, 1960.  
 Винчелл А. Н., Винчелл Г. Оптическая минералогия. ИЛ, 1953.  
 Винчелл А. Н. Оптическая минералогия. ИЛ, 1949.



М. Д. ДОРФМАН, Г. О. ПИЛОЯН, Ф. М. ОНОХИН

О ДЕСЯТИВОДНОМ КАРБОНАТЕ НАТРИЯ — СОДЕ  
В ХИБИНСКОМ ЩЕЛОЧНОМ МАССИВЕ

В декабре 1966 г. Ф. М. Онохиным при документации глубоких горизонтов Кукисвумчоррского апатитового месторождения в Хибинах были обнаружены крупные кристаллы прозрачного минерала, легко растворяющегося в воде и на вкус горько-соленого. При исследовании оказалось, что этот изменяющийся вне горных выработок минерал является содой. Находка такого необычного для Хибин минерала, характерного лишь для содовых озер или растворов, насыщенных углекислотой, показалась интересной: известно, что сода выпадает в осадок в содовых озерах лишь при низких температурах.

Первое упоминание о соде в Хибинах мы находим в статье П. К. Семенова (1959) о виллиомите. Автор отмечает, что постоянным спутником трех типов жил с виллиомитом (полевошпатовых с виллиомитом, пектолитовых и собственно виллиомитовых) является, как он осторожно пишет, «содовый минерал», который на воздухе, особенно во влажной атмосфере, быстро разлагается и покрывается белым налетом. По данным химического анализа и оптических констант автора, а позднее по результатам рентгеновского исследования (Е. И. Семенов, 1964) минерал был диагностирован как термонатрит ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Термонатрит был также установлен как вторичное образование на свежих (влажных) отвалах пегматитовых жил, содержащих виллиомит (Дорфман, 1962).

## УСЛОВИЯ НАХОЖДЕНИЯ

Сода была установлена в двух точках апатитового рудника.

**Т о ч к а 1.** В породах верхней контактной зоны, в трахитоидных сфеновых ийолитах, в одном из забоев разведочного квершлага 2 горизонта + 322 м была вскрыта пустота диаметром около 60 см, пространственно приуроченная к зоне разлома. На северной ее стенке наблюдалась друза прозрачных кристаллов соды. Стенки полости состояли из уссингита и мелких чешуек лампрофиллита. Кристаллы соды за время транспортировки потеряли прозрачность, в значительной мере перешли в белый порошокватый минерал и поэтому не могли быть измерены даже гониометром.

**Т о ч к а 2.** В трахитоидных малиньитах того же разведочного квершлага в одной из стенок горных выработок, после того как она была промыта, обнаружены три небольших секущих эгириновых прожилка, расположенных в зоне Кукисвумчоррского радиального разлома. Длина жил около 0,5 м, мощность в раздувах от 5 до 15 см. Угол падения 30—45° (рис. 1). Шестоватые зерна тонкоиглочатого эгирина и полевого шпата ориентированы перпендикулярно ограничениям жилы.

Сода выполняет центральную часть жильного тела, где образует плотный мономинеральный агрегат. Непосредственно в забое сода полупрозрачная и участками напоминает слежавшийся снег. Иногда в ней наблюдаются мелкие различно ориентированные включения обломков игольчатого эгирина или одиночные скопления густо окрашенного виллиомита размером до 1 см в поперечнике. Виллиомит участками как бы разъеден

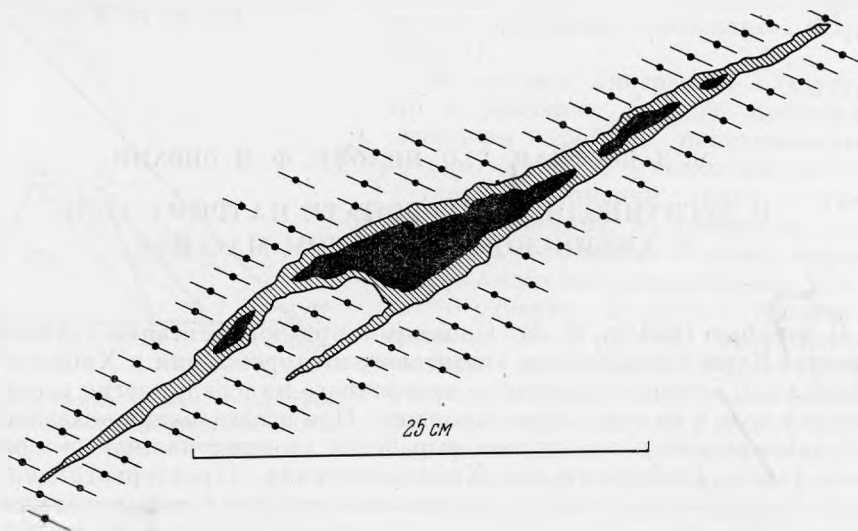


Рис. 1. Эгириновый прожилок с содой (черное) в трахитоидном малиньите

или растворен окружающей ее содой. В одной из таких жил обнаружены хорошо образованные кристаллы натролита, иногда с двусторонним развитием головки. Кристаллы до  $2 \times 1$  см как бы начинены игольчатым эгирином. На отдельных участках граней натролита растут мелкие (до десятых долей миллиметра) кристаллики прозрачного барита.

#### ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

О свойствах соды в учебниках минералогии сказано следующее. Минерал моноклинной сингонии, обладает совершенной спайностью по (100), твердость 1—1,5, удельный вес 1,42—1,47, легко растворяется в воде, вскипает в соляной кислоте. Встречается в виде порошковатых выцветов и корочек. Кристаллы известны лишь искусственные. При слабом нагревании плавится в своей кристаллизационной воде. Отлагается в содовых озерах в холодное время года. При выветривании переходит в термонарит. Приводятся оптические константы:  $N_g = 1,440$ ;  $N_m = 1,425$ ;  $N_p = 1,405$ ;  $2V = 71^\circ$ ;  $cN_g = 41^\circ$ . Согласно справочным данным температура плавления  $+ 32^\circ$ .

В отличие от этих данных сода, обнаруженная в горных выработках Кукисвумчоррского апатитового месторождения, образует крупные короткостолбчатые кристаллы от 1 до 5 см. В свежем виде водяно-прозрачная, бесцветная и напоминает куски льда. Излом раковистый, блеск стеклянный, слегка перламутровый. На воздухе быстро тускнеет, покрывается белой пленкой и становится непрозрачной. В спирте легко гидратируется, белеет и рассыпается от слабого прикосновения иглы. Показатели преломления из-за неустойчивости минерала при комнатной температуре измерить оказалось невозможным: сода переходит в термонарит даже за время приготовления иммерсионного препарата.

На рис. 2 приведена дериватограмма соды. Запись осуществляли на монокристалле  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Как известно, на дериватографе из одной

Рис. 2. Дериwатограмма со-  
ды  $(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$

*a* — общий вид; *b* — деталь ос-  
новного эндотермического эф-  
фекта на кривой ДТА в уве-  
личенном масштабе

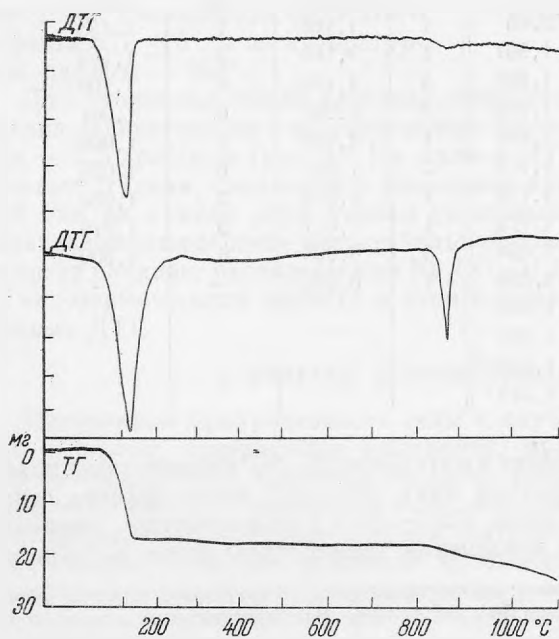
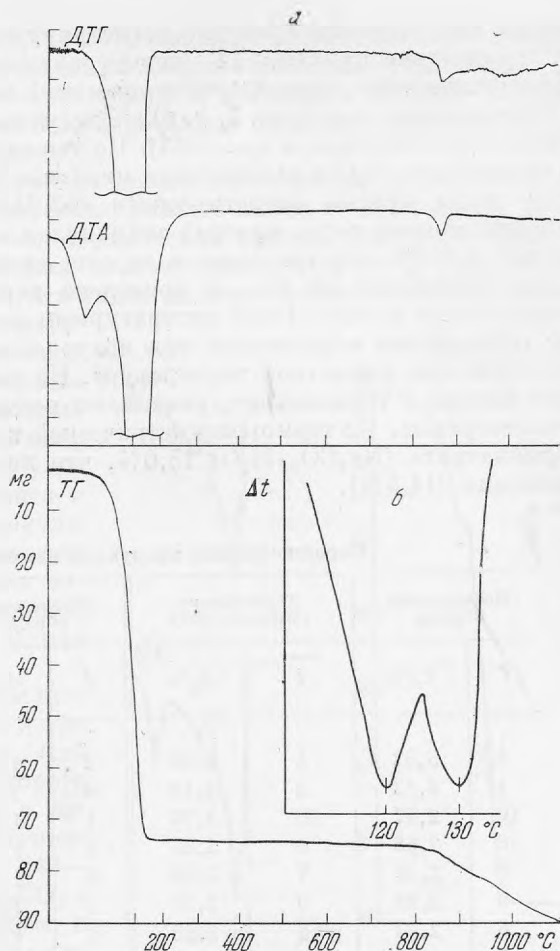


Рис. 3. Дериwатограмма  
термонатрита  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

навески вещества одновременно регистрируются: ДТА — дифференциальная термическая кривая, ТГ (термогравиметрическая кривая и ДТГ — дифференциальная термогравиметрическая) кривая<sup>1</sup>.

Термограмма соды (рис. 2, а, б) аналогична термограммам, приводимым в литературе (Цветков и др., 1964). По термовесовой кривой установлено, что содержание  $H_2O$  в исследуемом минерале равно 63,8%; небольшой избыток воды против теоретического (62,94%) объясняется условиями хранения образца соды: минерал сохранялся во влажной вате, и поэтому избыток в 0,9% следует отнести за счет свободной воды.

Для сравнения на рис. 3 приведена дериватограмма термонаритра, которая также соответствует литературным данным (Цветков и др., 1964). Этот термонаритрит образовался при непродолжительном пребывании соды на воздухе при комнатной температуре. На то, что сода на воздухе переходит именно в термонаритрит, указывают рентгенограммы (см. таблицу) и дериватограмма. По термогравиметрической кривой (ТГ) содержание воды в термонаритрите ( $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ ) 15,0%, что почти точно совпадает с теоретическим (14,5%).

Таблица 1

Порошкограмма продуктов изменения соды

Исследуемый образец		Термонаритрит (Михеев, 1957)		Исследуемый образец		Термонаритрит (Михеев, 1957)	
<i>I</i>	$d_x/n$	<i>I</i>	$d_x/n$	<i>I</i>	$d_x/n$	<i>I</i>	$d_x/n$
4	5,32	4	5,28	2	1,480	3	1,519
1	4,12	2	4,10	4	1,434	4	1,427
10	2,77	10	2,76	1	1,409	2	1,407
8	2,68	8	2,67	2	1,377	4	1,374
6	2,48	7	2,46	6	1,315	7	1,310
9	2,38	9	2,36	2	1,300	3	1,294
6	2,24	5	2,23	1	1,269	3	1,268
4	2,18	5	2,17	1	1,247	2	1,248
1	2,12	2	2,11	2	1,211	5	1,210
5	2,06	5	2,05	1	1,186	1	1,183
8	2,009	7	1,997	1	1,160	3	1,162
—	—	2	1,950	4	1,103	6	1,100
1	1,911	3	1,912	3	1,082	6	1,081
1	1,892	2	1,896	1	1,069	4	1,066
5	1,786	5	1,774	2	1,057	6	1,054
2	1,742	3	1,735	1	1,028	3	1,033
1	1,685	3	1,675	1	1,017	5	1,015
1	1,665	3	1,656	3	0,996	6	1,009
3	1,644	3	1,638	1	0,984	—	—
8	1,614	8	1,606				
1	1,560	1	1,555				
4	1,545	4	1,539				
2	1,529	3	1,519				

Первый эндотермический эффект в интервале 20—60° соответствует плавлению  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ . Температура пика ( $30 \pm 5^\circ$ ) этого эффекта отвечает температуре плавления соды ( $32,5—34,5^\circ$ ) («Справочник химика», т. II, 1962). При дальнейшем повышении температуры (выше 35°) проис-

<sup>1</sup> Условия записи дериватограммы: скорость нагрева 10 град/мин, навеска вещества 120 мг, эталон  $Al_2O_3$ , термопара Pt—Pt + 10% Rh, чувствительность записи: ДТА— $1/10$ , ДТГ— $1/10$ , ТГ—100.

ходит отщепление молекул  $\text{H}_2\text{O}$  с образованием метастабильного соединения  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  («Справочник по растворимости солевых систем», т. III, 1961). Основной эндотермический эффект в интервале  $60\text{--}240^\circ$  связан с испарением воды, плавлением и дегидратацией промежуточных форм кристаллогидрата  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

Интересно отметить, что пик на нашей термограмме раздвоен. Такое раздвоение, насколько нам известно, раньше никем не отмечалось. Окончание первого пика на этом эндотермическом эффекте ( $120 \pm 5^\circ$ ) отвечает завершению процесса удаления девяти молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и образования  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  — термонатрита, что видно по термогравиметрической кривой (ТГ). При более высокой температуре ( $110\text{--}250^\circ$ ) происходит плавление  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (по литературным данным, температура плавления  $107^\circ$ ) с отщеплением  $\text{H}_2\text{O}$ . Таким образом, второй пик ( $130 \pm 5^\circ$ ) отвечает плавлению термонатрита и удалению последней молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . Процесс дегидратации для наших условий эксперимента завершается к  $240^\circ$  с образованием безводного карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Наше объяснение природы второго пика подтверждается дериватограммой термонатрита (см. рис. 3), температура пика которого ( $115 \pm 5^\circ$ ) точно совпадает с названной выше. Третий эндотермический эффект в интервале  $840\text{--}880^\circ$  отвечает плавлению  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с последующим его испарением и частичной диссоциацией, о чем говорят термовесовые кривые на рис. 2 и 3. Температура пика этого эффекта  $857 \pm 5^\circ$ , а по литературным данным —  $853^\circ$ .

Для уточнения общей картины дегидратации  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  была записана дериватограмма на воздухе при более медленной скорости нагревания —  $2,5 \text{ град/мин}$  (рис. 4). На кривой ДТГ и ТГ появляются дополнительные ступени, связанные с удалением кристаллизационной воды. Второй пик на кривой ДТА вызван удалением почти трех молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и образованием в расплаве метастабильной фазы  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , которая почти сразу начинает распадаться на  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и воду. Раздвоение основного эндотермического эффекта в этом случае наблюдается более четко на кривых ДТГ.

#### К ВОПРОСУ О ПРОИСХОЖДЕНИИ СОДЫ

Постоянная приуроченность соды к глубоким горизонтам месторождения — жилам, содержащим виллиомит, является существенным фактом для ее образования. Свойства «содового минерала» (П. К. Семенов, 1959) полностью отвечают свойствам соды, найденной нами. Однако результаты исследования, приводимые автором (оптическая характеристика, химический анализ), а позднее данные Е. И. Семенова (1964) — порошковая термика — отвечают не первичному минералу  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , а вторичному образованию — термонатриту ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), который легко образуется при выветривании соды на воздухе при комнатной температуре. Это подтверждается нашими термическими и рентгеновскими (см. таблицу)

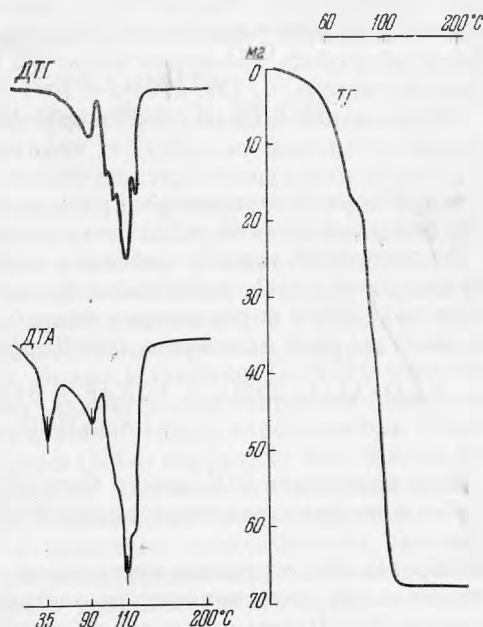


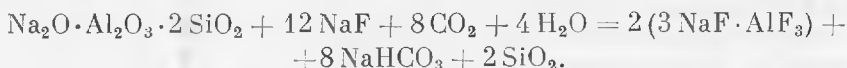
Рис. 4. Дериватограмма соды ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), записанная со скоростью  $2,5 \text{ град/мин}$ .

исследованиями. По порошкограммам было установлено, что даже в снимаемом препарате (свежей соды) наряду с линиями неизмененного минерала наблюдаются слабые линии термонатрита, возникшего в образце во время съемки (4 час).

Пространственная приуроченность «содового минерала» к жилам, содержащим виллиомит и пектолит, привел П. К. Семенова к мысли, что минерал этот является гидротермальным образованием. Ошибочность подобного утверждения становится совершенно очевидной, если учесть физико-химические условия, при каких возможно образование соды:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  кристаллизуется из водных растворов ниже  $32^\circ$ . В интервале  $32-34,8^\circ$  образуется  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (метастабильная фаза), а выше  $34,8^\circ$  кристаллизуется термонатрит ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Безводный  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  образуется из водных растворов выше  $112,5^\circ$  («Справочник по растворимости солевых систем», т. III, 1964).

Образование водных карбонатов натрия в Хибинах наблюдается постоянно, если породы содержат виллиомит даже в небольшом количестве: на дневной поверхности свежие отвалы сразу же после дождя покрываются белой коркой термонатрита; высыхающие керны таких пород в результате «высаливания» термонатрита даже дезинтегрируются.

Экспериментальными работами установлено, что при взаимодействии нефелина с водными растворами фтористого натрия и углекислоты происходит реакция с образованием бикарбоната натрия и кремнезоля с выпадением в твердой фазе криолита (Дорфман, Горощенко и др., 1967):



При недостатке  $\text{CO}_2^1$  вместо бикарбоната натрия будет образовываться карбонат натрия с различным содержанием  $\text{H}_2\text{O}$  в зависимости от температуры.

Образование крупных кристаллов соды в случае, описываемом нами, говорит о том, что температура раствора, из которого она выпадала, была не выше  $32^\circ$ . Поэтому близкое расположение таких явно не парагенетических минералов, как пектолит и виллиомит, с содой нельзя трактовать как результат единого гидротермального процесса. Образование соды в Хибинском щелочном массиве является результатом вторичного процесса химического выветривания, протекающего лишь в случае близкого расположения нефелина, виллиомита и взаимодействия на них водных растворов, содержащих  $\text{CO}_2$ , в условиях холодного климата Заполярья.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Дорфман М. Д. Минералогия пегматитов и зон выветривания в ийолит-ургитах горы Юкспор Хибинского массива. Изд-во АН СССР, 1962.
- Мпхеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. Госгеолтехиздат, 1957.
- Семенов П. К. Виллиомит г. Кукисвумчорр в Хибинах. — В кн. «Материалы по минералогии Кольского п-ва». Кировск. Изд. Кольского филиала АН СССР, 1959.
- Семенов Е. И. О водных карбонатах кальция и натрия. — Кристаллография, 1964, 9, вып. 1.
- Цветков А. И., Вальшихина Е. П., Пилюян Г. О. Дифференциальный термический анализ карбонатных минералов. Изд-во «Наука», 1964.
- Справочник химика, т. II. Госхимиздат, 1962.
- Справочник по растворимости солевых систем, т. III. Госхимиздат, 1964.

<sup>1</sup> В экспериментах М. Д. Дорфмана, Я. Г. Горощенко и других (1967) создавался избыток углекислоты.

А. Ф. ЕФИМОВ, Е. М. ЕСЬКОВА, З. Т. КАТАЕВА

О НАХОДКЕ БЕРБАНКИТА  
В ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАСОМАТИТАХ УРАЛА

Бербанкит относится к наиболее редким и сравнительно «молодым» минералам. Он был обнаружен впервые лишь в 1953 г. Пекора и Кером (Pecora, Kerr, 1953) в поздних карбонатитах массива Бирпо Маунтинз, США. Как обычно, вскоре после первой находки бербанкит был обнаружен еще в ряде карбонатитовых комплексов преимущественно в СССР (Бородин, Капустин, 1962; Здорик, 1966; Жабин, 1966), причем во всех случаях — в генетической позиции, аналогичной Бирпо Маунтинз. Поэтому складывалось представление, что бербанкит является типоморфным минералом поздних кальцитовых, доломитовых и анкеритовых карбонатитов. Однако в 1964 г. Р. П. Тихоненковой и другими (1964) бербанкит был найден в зоне фенитизации Ловозерского щелочного массива, что расширило представление минералогов об условиях образования этого минерала.

Находка авторами бербанкита в щелочных метасоматитах западного склона Южного Урала, кратко охарактеризованных А. И. Лисициным (1965), подтверждает предположение о довольно широком диапазоне колебаний генетических условий формирования этого минерала.

Указанные метасоматиты слагают локальную зону. Предварительно нами выделяется несколько типов метасоматитов в зависимости от замещаемых пород и щелочности растворов: апотуфовые (актинолит-эцидотовые, рибекит-полевошпатовые и эгирин-полевошпатовые, гематит полевошпатовые), аподолломитовые (тремолит-диопсидовые и эгирин-полевошпатовые), апосланцевые (биотитовые, биотит-полевошпатовые и рибекит-полевошпатовые) и др.

Для аподолломитовых эгирин-полевошпатовых метасоматитов характерно наличие более поздних по времени формирования и наиболее щелочных для указанной зоны метасоматоза замещающих комплексов (расположенных во временной последовательности):

- 1) биотит-альбитового с цирконом, широхлором, родохрозитом, стронционитом, содалитом, ильменитом и др.;
- 2) содалит-анальцим-канкринитового с нейборитом и бербанкитом;
- 3) кальцитового с сульфидами, анкилитом и рамзаитом.

Замещающие комплексы развиваются как отчетливо метасоматически, так и выполняют трещины в породе. При этом в отдельных прожилках происходит наложение различных комплексов друг на друга с образованием многоэтапных прожилков сложного состава.

Бербанкит в содалит-анальцим-канкринитовых прожилках обычно образует монокристаллические выделения неправильной и округлой форм размером до  $1 \times 0,6 \times 0,8$  см; реже встречается в виде мономинеральных прожилков до 5 см мощности, сложенных зернистым агрегатом. Цвет минерала для свежих разностей бледно-зеленый и зеленовато-желтый; для



разрушенных, замещенных вторичными продуктами зерен — желтовато-розовый и буровато-красный. Физические и оптические свойства уральского бербанкита близки к свойствам этого минерала из массивов Вуориярви, Бирпо Маунтинз, Ловозера (табл. 1).

Рентгенограмма порошка уральского бербанкита идентична рентгенограмме бербанкита из карбонатитов Вуориярви. Термограмма минерала также весьма сходна с термограммой бербанкита этого массива (характерны два эндотермических эффекта при температурах 635 и 695°).

Пересчет химического анализа бербанкита (табл. 2) приводит к формуле  $(\text{Na}_{2,5}\text{Ca}_{0,5})_3(\text{Ca}_{0,3}\text{Sr}_{1,21}\text{Ba}_{0,44}\text{TR}_{0,62})_{2,67}(\text{CO}_3)_5\text{H}_2\text{O}$ , которая близка к теоретической формуле:  $\text{Na}_3(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{TR})_3 \cdot (\text{CO}_3)_5$ . Отличительной особенностью уральского бербанкита по сравнению с теоретическим составом являются присутствие в нем значительного количества воды и небольшой дефицит в катионной части, что, вероятно, взаимосвязано и объясняется выщелачиванием части катионов при гидратации минерала. Следует отметить, что анализы бербанкитов из Вуориярви также показывают наличие воды до 2,6% и тот или иной дефицит катионов; это, видимо, подтверждает предположение о подверженности бербанкита процессам гидратации.

Таблица 1

Сравнительная характеристика физических свойств бербанкита из щелочных метасоматитов и карбонатитов

Свойство	Щелочные метасоматиты Урала	Фениты Ловозерский массив (Тихонова, 1964)	Кальцитовые и анкерит-доломитовые карбонатиты Вуориярви (Бороздин, Капустин, 1962)	Кальцитовые карбонатиты Бирпо, Маунтинз, США (Рейсера, Кегг, 1953)	Кальцитовые, доломитовые и анкеритовые карбонатиты Восточная Сибирь (Эдрик, 1966)
Форма выделений	Прожилки, зернистые выделения неправильной и округлой форм	Выделения неправильной формы до 2 см, реже мелкие призматические кристаллы	Прожилки, сплошные массы неправильной формы, реже удлиненные призматические и мелкие гексагонально-дипирамидальные кристаллы	Призматические кристаллы до 3 см	Одиночные кристаллы до 7 см длиной, овальные, веерообразные и прожилковые выделения и розетки
Цвет	Бледно-зеленый, зеленовато-желтый, в разрушенных разностях желтовато-розовый, красно-бурый	Желтый, желтовато-розовый	Желтый, зеленовато-желтый, розовый	Желтый	Лимонно-желтый
Блеск			Стеклообразный		
Излом			Неровный		
Спайность	Нет	Плохо выражена	Отсутствует или ясная по {001}	Нет	Наясная спайность по удлинению
Уд. вес	3,50	3,60	3,54—3,58	3,50	3,58—3,60
Оптическая характеристика			Одноосный отрицательный		
Показатели преломления					
$N_o$	1,629	1,618	1,632—1,635	1,627	1,629
$N_e$	1,621	1,606	1,620—1,623	1,615	1,617
$N_o - N_e$	0,008	0,012	0,012	0,012	0,012
$a_o$	10,57 ± 0,03		10,41—10,46	10,46	10,43
$c_o$	6,43		6,48	6,48	6,38

Таблица 2

## Химический состав бербанкита из различных месторождений

Компоненты	Щелочные метасоматиты Урала		Фениты, Ловозерский массив (Тихоненкова, Казакова, 1964)	Кальцитовые карбонаты, Бирло Маунтинз, США (Ресога, Керг, 1953)	Анкеритовые карбонаты, Вуориярви (Бородин, Капустин, 1962)	Кальцитовые, доломитовые и анкеритовые карбонаты, Восточная Сибирь (Здорик, 1966)
	вес. %	атомные количества				
вес. %						
SiO <sub>2</sub>	—	—	—	0,16	0,19	0,16
TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,81	902	18,95	9,48	15,12	20,0
ThO <sub>2</sub>	0,50	19	—	—	—	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,19	24	—	0,03	0,48	0,24
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,37	72	—	0,25	1,05	0,41
MgO	0,32	79	—	0,14	0,35	0,14
BaO	9,97	650	2,33	13,56	11,62	5,49
SrO	18,45	1780	26,35	19,42	12,86	16,60
CaO	6,76	1205	7,09	13,46	10,86	12,38
Na <sub>2</sub> O	9,81	3194	14,52	9,69	11,44	11,62
K <sub>2</sub> O	2,35	499	—	0,15	0,99	0,03
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	—	0,12	—	—
CO <sub>2</sub>	32,55	7381	30,77	32,55	34,30	32,40
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	3,94	2189	—	0,18	0,86	0,023
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	—	—	—			—
F	—	—	—	—	—	—
S	—	—	—	0,24	0,11	—
Сумма	100,03	—	100,31	99,43	100,23	99,55
—O=S	—	—	—	0,12	—	—
Сумма	—	—	—	99,31	—	—
Аналитики	З. Т. Катаева		М. Е. Казакова	М. Керрон	Т. А. Капитонова	К. А. Дорофеева

Анализ уральского бербанкита еще раз доказывает возможность широких изоморфных вариаций катионов в этом минерале. Имеющиеся анализы бербанкита показывают следующие колебания компонентов: 2,3—14,6% BaO; 10—26,4% SrO; 6,7—13,5% Ca; 9,5—19% TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Подтверждается также изоморфизм для редких земель по схеме NaTR → 2Ca, что следует из симбатного увеличения содержаний атомов редких земель и натрия для всех проанализированных образцов бербанкита.

Уральский бербанкит характеризуется следующим составом редкоземельных элементов: La<sub>30,5</sub>Ce<sub>41,9</sub>Pr<sub>3,4</sub>Nd<sub>22,9</sub>Sm<sub>0,6</sub>Eu<sub>0,1</sub> и не обнаруживает существенных различий в их составе по сравнению с бербанкитом из других месторождений.

Интерпретация зависимости физических свойств минерала от химического состава, по-видимому, довольно затруднительна прежде всего потому, что бербанкит является многокомпонентным соединением, в котором увеличение содержания одного из компонентов, как правило, влечет за собой уменьшение содержания другого или сразу нескольких других. Кроме того, проявленная в некоторых образцах гидратация минерала, несомненно, влияет на его физические свойства и еще более затрудняет выяснение зависимости этих свойств от количества того или иного элемента.

Авторы считают, что выведенная Л. С. Бородиным и Ю. Л. Капустиным (1962) зависимость удельного веса бербанкита от содержания одних редких земель без учета содержаний стронция и бария не отвечает действительности, так как последние также (и в значительно большей степени) влияют на увеличение удельного веса минерала. Теоретически удельный вес бербанкита должен быть прямо пропорционален содержанию суммы стронция, бария и редких земель, что было подтверждено на примере минералов группы апатита и томсонита (Ефимов и др., 1966; Ефимов, 1967). Однако эмпирические данные, как видно из табл. 1 и 2, не подчиняются указанной закономерности, что, вероятно, обусловлено разной степенью гидратации минерала из различных месторождений.

Еще более сложным является вопрос о зависимости показателей преломления бербанкита от содержания в нем основных элементов. Для минералов группы томсонита было показано (Неу, 1932), что увеличение показателей преломления зависит от роста содержания кальция при изоморфном замещении  $\text{NaSi} \rightarrow \text{CaAl}$  и не зависит или зависит очень незначительно от содержания стронция. Отсутствие зависимости показателей преломления от содержания стронция было проиллюстрировано и на примере минералов группы апатита (Ефимов, 1967).

При замещении  $\text{NaTR} \rightarrow 2\text{Ca}$ , вероятно, имеющем место в бербанките, следует учитывать как возможное уменьшение показателей преломления при замещении кальция натрием, так и их возможное увеличение при замещении кальция редкоземельными элементами, что также показано на примере минералов группы апатита. При замещении стронция барием, если судить по минералам ряда барит — целестин, следует ожидать увеличения показателей преломления.

Следовательно, на увеличение показателей преломления бербанкита, по-видимому, может влиять увеличение содержаний кальция (по сравнению с натрием), редкоземельных элементов и бария. Кроме того, не исключено, что гидратация минерала также влияет на эти константы.

Вполне естественно, что при недостаточном представительном материале можно принять частную эмпирическую зависимость за общую закономерность; это, по всей вероятности, и имело место в работе Л. С. Бородина и Ю. Л. Капустина (1962), которыми был предложен график зависимости показателей преломления бербанкита только от содержания редкоземельных элементов. Обнаружение Р. П. Тихоненковой бербанкита с наиболее высоким из всех известных образцов содержанием суммы редкоземельных элементов, имеющего наименьшие показатели преломления, показало несостоятельность этой зависимости. Однако взамен одной частной зависимости Р. П. Тихоненковой были предложены две другие (Тихоненкова, Казакова, 1964): 1) прямая зависимость показателей преломления от содержания бария, 2) обратная — от содержания стронция. Обратная зависимость показателей преломления от содержания стронция не отмечалась ни для минералов группы апатита, ни для минералов группы томсонита и, вероятно, объясняется в бербанките чисто механическим уменьшением содержания стронция при возрастании бария и редких земель, с которыми стронций в этом минерале находится в изоморфных соотношениях.

При обсуждении генетической специфики образования бербанкита необходимо учитывать почти одинаковый набор катионов ( $\text{Na}$ ,  $\text{TR}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Ca}$ ) в бербанките и апатите из щелочных пород. Принимая во внимание широкое развитие обогащенного  $\text{Sr}$  и  $\text{TR}$  апатита в щелочных породах и карбонатах и довольно незначительное распространение бербанкита в этих образованиях, можно предположить, что указанные выше элементы в большинстве своем рассеиваются в апатите и только специфические локальные условия недостаточности фосфора при большой активности углекислоты приводят к образованию бербанкита.

Таким образом, для образования бербанкита, вероятно, необходимы фильтрация щелочных растворов, насыщенных специфическими для них

редкими элементами — TR, Sr, Ba, а также отмеченные выше локальные условия.

Находка бербанкита в метасоматитах Урала показывает, что этот минерал может образовываться не только из щелочно-карбонатных растворов послемагматической стадии формирования карбонатитов, но и при воздействии щелочных растворов на осадочные карбонатные породы.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Б о р о д и н Л. С., К а п у с т и н Ю. Л. Бербанкит — первая находка в СССР.— Докл. АН СССР, 1962, 147, № 2.
- Е ф и м о в А. Ф. О зависимости некоторых физических констант апатитов из щелочных пегматитов от их состава.— В кн. «Минералогия пегматитов и гидротермалитов некоторых щелочных массивов». Изд-во «Наука», 1967.
- Е ф и м о в А. Ф., Г а н з е е в А. А., К а т а е в а З. Т. О находке стронциевого томсовита в СССР.— Докл. АН СССР, 1966, 169, № 5.
- З д о р и к Т. Б. Бербанкит и продукты его изменения.— В кн. «Новые данные о минералах СССР», вып. 17. Изд-во «Наука», 1966.
- Л и с и ц и н А. И. Редкометальное оруденение в древних толщах Урала.— Разведка и охрана недр., 1965, № 12.
- Л и с и ц и н А. И., Т а л а н ц е в А. С. Новые данные о металлогении западного склона Урала.— Сов. геол., 1965, № 2.
- Т и х о н е н к о в а Р. П., К а з а к о в а М. Е. Первая находка бербанкита в массиве нефелиновых снейптов.— В кн. «Минералогия и генетические особенности щелочных массивов». Изд-во «Наука», 1964.
- Н е у М. Н. — Min. Mag., 1932, N 23.
- Р е с о г а W. T., К е r r J. H. Burbankit and calkinsit, two new carbonate minerals from Montana.— Amer. Min., 1953, 38, N 11—12.

О. В. КАРПОВА, Р. А. МИНИБАЕВ

О МАГГЕМИТЕ ИЗ ТИТАНОМАГНЕТИТОВЫХ РУД  
МАТКАЛЬСКОГО МАССИВА

В литературе имеются многочисленные сведения о нахождении маггемита, однако достоверные данные об этом весьма интересном и еще недостаточно изученном минерале приведены всего лишь в нескольких работах (Sosman, Posnjak, 1925; Newhouse, Glass, 1936; Овчинников, 1953; Павлов, 1957).

Нами исследовался маггемит из сплошных титаномagnetитов Маткальского габбрового массива протерозойского возраста. Маггемит встречается в титаномagnetитовых рудах, залегающих преимущественно в мелкозернистых разновидностях габбро, и отсутствует в рудах, приуроченных к пегматоидному габбро, где интенсивное развитие получил процесс мартитизации.

Маггемит в полированных шлифах отчетливо наблюдается с применением иммерсионных объективов (увел. 1425  $\times$ ), иногда при очень внимательном рассмотрении — без иммерсии. Размер выделений маггемита не превышает нескольких микрон (в среднем 2—5  $\mu$ ) в длину и десятых долей микрона в поперечнике. Распределен маггемит в пределах шлифов крайне неравномерно и находится в переменном количестве, не превышая по объему 1—2% рудной массы. Морфологические особенности выделений маггемита и его количество в титаномagnetите в какой-то мере зависят от степени метаморфизма. В менее метаморфизованных участках титаномagnetита в краевых частях зерен и около трещинок наблюдается очень тонкий рисунок, выраженный неоднократным чередованием ильменитовых пластинок, представляющих собой продукты распада твердого раствора в магнетите, и извилистых выделений маггемита, окаймляющих их. В таких местах маггемит, развиваясь по магнетиту, отчетливо выявляет внутреннюю структуру зерен титаномagnetита, которая по удалении от краев к центру не обнаруживается. В участках титаномagnetита, где ильменитовые пластинки в процессе метаморфизма сегрегировались в неправильные зернышки или вещество их переотложено в трещинки, маггемит составляет значительные скопления, заключающие преобразованный ильменит (рис. 1). При этом укрупненные продукты распада твердого раствора ильменита коричневатым оттенком отчетливо выделяются на светло-голубом фоне маггемита.

Наибольшее количество маггемита наблюдается в зернах титаномagnetита, имеющих сильно «изъеденные» (коррозионные) очертания (рис. 2), подвергшихся интенсивному катаклазу с образованием отдельных частей зерен титаномagnetита, измеряемых сотыми долями миллиметра, погруженных в массу хлорита. Такие выделения титаномagnetита почти полностью замещены маггемитом с возникновением ильменит-маггемитовых обособ-

лений (рис. 3). При этом сближенные извилистые выделения маггемита сливаются в более крупные образования.

Маггемит в исследованных образцах представляет обособленную минеральную фазу, форма выделения которой аналогична маггемиту контактово-метасоматического месторождения Северного Урала (Овчинников, 1953). При изучении с иммерсионными объективами полированного шлифа с маггемитом, любезно переданного Н. В. Павловым, явно видно замещение магнетита извилистыми удлиненными образованиями маггемита, сливающимися при меньших увеличениях в сплошной светло-серый фон с голубоватым оттенком, среди которого проступают реликтовые участки зерен магнетита.

Маггемит часто встречается совместно с гематитом, который обычно развивается от трещинок и краев зерен в виде тонких пластиночек, ориентированных по направлению октаэдрической отдельности магнетита, образуя решетчатую структуру замещения, в то время как извилистые прерывистые выделения маггемита, окаймляющие ильменитовые обособления, создают своеобразный рисунок. При этом пластинчатые выделения гематита всегда значительно более крупных размеров по сравнению с маггемитом. Ввиду незначительного количества маггемита в рудах, ничтожного размера его выделений, тесного срастания с ильменитом и совместного нахождения с гематитом выделить маггемит не представляется возможным. При рентгенометрических исследованиях с помощью дифрактометра УРС-50И маггемитовая фаза не была обнаружена из-за небольшого содержания этого минерала.

Эффективным методом, позволяющим определить маггемит в количестве до 1%, является термомагнитный анализ, основанный на зависимости точек Кюри от вещественного состава ферромагнетика. Для исследования из образцов титаномагнетитовой руды были вышплены образцы в виде кубиков, с размером ребра 2,2 см. Применяемая установка состояла из магнитометра с трехмагнитной системой для измерения остаточной намагниченности, немагнитной печи для нагрева образцов, термопары и потенциометра ПП-1 для измерения температуры. Температуру измеряли хромель-копелевой термопарой, один конец которой помещали в сосуд Дьюара с тающим льдом, а другой касался образца в печи. Общая точность измерения температуры составляла не менее  $\pm 2^\circ$ , скорость нагрева — не более  $1^\circ$  за 15 мин. На кривой термомагнитного анализа (рис. 4, 1) отчетливо заметен перегиб, отвечающий точке фазового перехода маггемита в гематит ( $275^\circ$ ). При последующем нагреве этот перегиб исчезает (кривая 2). С исчезновением перегиба первоначальная величина остаточной намагниченности насыщения (Irs) уменьшается до 0,7 своей первоначальной величины, что соответствует превращению сильно магнитного маггемита в значительно менее магнитный гематит. Таким образом, наличие перегиба

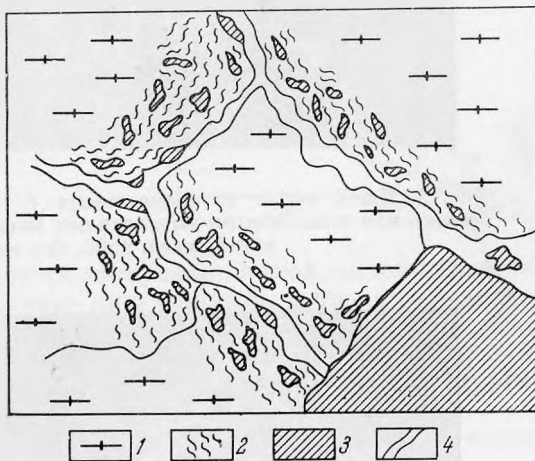


Рис. 1. Схематическая зарисовка участка титаномагнетита. Титаномагнетит (1) с трещинками катаклаза (4), к которым приурочены извилистые выделения маггемита (2), окаймляющие неправильные зернышки ильменита (3), образовавшиеся в процессе укрупнения пластинчатых продуктов распада твердого раствора ильменита в магнетите

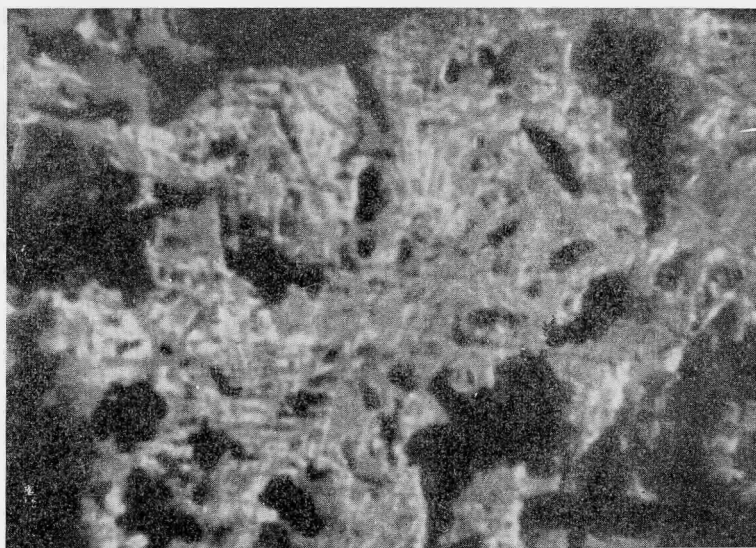


Рис. 2. Часть зерна титаномагнетита с коррозионными очертаниями, замещаемая извилистыми выделениями магнетита (белое). Полированный шлиф, увел. 1500, без анализатора



Рис. 3. Ильменит-магнетитовые обособления в участке зерна титаномагнетита. Магнетит — белые извилистые выделения. Полированный шлиф, увел. 1500, без анализатора

на кривой 1, совпадающего с интервалом перехода  $\gamma - \alpha$ , отсутствие его на кривой 2, а также уменьшение  $I_{rs}$  после нагревов указывают определенно на присутствие магнетита в исследованных образцах.

В последнее время физические методы исследования, основанные на изучении магнитных свойств минералов, стали широко применять для диагностики минералов в гетерогенных смесях, изучения фазовых превращений (Барсанов, Колесников, 1965). В результате физические методы исследования в совокупности с тщательным минераграфическим изучением при

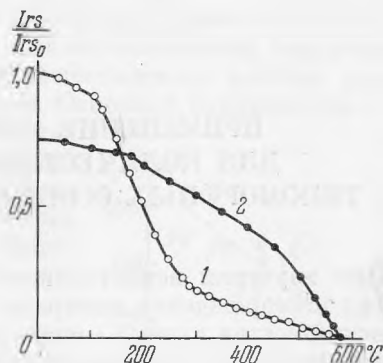


больших увеличениях позволяют получить надежные критерии диагностики сложных минеральных образований.

По данным исследования Хэгг (Hagg, 1935), Э. П. Сальдау (1956), Баста (Basta, 1959), следует, что окисление магнетита в маггемит является продолжительным процессом с непрерывным удалением атомов железа из решетки магнетита. Бернал (Bernal, 1959) такое превращение окислов железа относит к явлению топотаксии, при котором переход одной твердой кристаллической фазы в другую осуществляется путем перестановки

Рис. 4. Кривые термомагнитного анализа титаномагнетита Маткальского массива (обр. 29-44):

1, 2 — соответственно первый и второй нагревы;  $I_{rs}$  — остаточная намагниченность насыщения, полученная в поле порядка 5—7 тыс. эрст.;  $T_k = 580^\circ$  — точка Кюри магнетита;  $T_k = 275^\circ$  — точка фазового перехода маггемита в гематит



атомов с удалением некоторой части материала из этой системы; при этом обе фазы имеют определенную связь друг с другом. В процессе окисления магнетита в маггемит наблюдается уменьшение элементарной ячейки с образованием  $2\frac{2}{3}$  свободных мест, сопровождаемое удалением из ячейки  $2\frac{2}{3}$  катионов железа в результате замещения  $3Fe^{2+} \rightarrow 2Fe^{3+}$  (Hägg, 1935; Verwey, 1935; Haul, 1939; Сальдау, 1956).

Образование маггемита в Маткальском массиве в процессе окисления титаномагнетита происходило, вероятно, непосредственно в результате выветривания, так как наибольшее количество маггемита наблюдалось в образцах сильно выветрелого титаномагнетита, взятых из отвалов старых разведочных канав. Кроме того, маггемит не был установлен на глубине по данным материалов буровой скважины.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Барсанов Г. П., Колесников Л. В., Сергеева Н. Е. Зависимость точки Кюри природных ферритов-шпинелидов от их химического состава. — В кн. «Проблемы геохимии». Изд-во «Наука», 1965.
- Овчипников Л. Н. О маггемите. — Труды Горно-геол. ин-та Уральского филиала АН СССР, 1953, № 2, вып. 20.
- Павлов Н. В. О маггемите в магнетитовых рудах Кежемского месторождения. — Труды Минерал. музея АН СССР, 1957, вып. 8.
- Сальдау Э. П. Опыты по окислению магнетита в маггемит. — Труды Ленингр. горн. ин-та, 1956, вып. 5.
- Basta E. Z. Some mineralogical relationships in the system  $Fe_2O_3-Fe_3O_4$  and the composition of titanomaghemite. — Econ. Geol., 1959, N 4.
- Bernal J. D., Dasgupta D. R., Maskay A. L. The oxides and hydroxides of iron and their structural interrelationships. — Clay miner. bull., 1959, N 21.
- Hägg G. Die Kristallstruktur des magnetischen Ferrioxids,  $\gamma-Fe_2O_3$ . — Z. Phys. Chem., 1935, H. 1.
- Haul R., Schoon T. Zur Struktur des ferromagnetischen Eisen (III) oxyds gamma  $Fe_2O_3$ . — Z. Phys. Chem., 1939, H. 1.
- Newhouse W. H., Glass J. P. Some physcalle properties of certain iron oxides. — Econ. Geol., 1936, N 7.
- Sosman R. B., Posnjak E. J. Ferromagnetic ferricoxide artificial and natural. — J. Wash. Acad. Sci., 1925, N 15.
- Verwey E. J. The crystal structure of gamma  $Fe_2O_3$  and gamma  $Al_2O_3$ . — Z. Krist., 1935, H. 1—6.

С. И. ЛЕБЕДЕВА

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МИКРОТВЕРДОСТИ  
ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
ТИПОМОРФНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ РУДНЫХ МИНЕРАЛОВ**

При изучении вещественного состава руд сульфидных и некоторых других месторождений минералог часто не может исследовать полный химический состав рудных минералов, так как они находятся в тесных взаимных сростаниях или микровыделениях. По этой же причине почти невозможно индивидуализировать и их физические свойства, кроме оптических. Поэтому при выделении на месторождении различных генераций или разновидностей одного и того же минерала минералог-рудник до сих пор пользуется в основном лишь текстурно-структурным анализом, не имея возможности подтвердить это различием в физических свойствах.

В настоящее время для этих целей в минераграфии может быть использован относительно простой и методически достаточно разработанный метод микротвердости, который позволяет количественно измерить твердость любого минерала в предельно малых размерах (до 0,01 мм).

Детальные исследования последних лет (Бочарова, 1960; Лебедева, Разенкова, 1961; Лебедева, 1963, 1965) показали, что твердость минералов, измеренная этим методом, является функцией химического состава и структурных особенностей их, которые в совокупности отражают условия образования данного типа руд и месторождений. Так, известно, что состав некоторых минеральных рядов и серий (сфалериты, вольфрамиты, блеклые руды и др.), имеющих широкие вариации в содержании основных компонентов, зависит от состава рудообразующих растворов и от условий формирования месторождения. Поэтому количественно измеренная на приборе твердость (иначе микротвердость) минеральных видов может рассматриваться как надежный типоморфный признак этих минералов.

Кроме того, в последнее время устанавливается, что на твердость некоторых минералов влияют даже весьма незначительные примеси какого-либо элемента (или суммы примесей некоторых элементов), как, например: серебро и висмут — в галенитах (Лебедева, 1965, Мозгова, 1966), тантал и ниобий — в касситеритах (Максимюк, Лебедева, 1968). Построены различные диаграммы зависимости «состав — твердость» как для этих минералов, так и для изоморфных серий минералов, отмеченных выше.

Однако часто невозможно точно установить, какая именно причина (изменение основного химического состава, влияние ли изоморфных или мельчайших механических примесей, дефекты в структуре минерала и т. д.) обусловила изменение твердости в данном минерале или его генерации. Очевидно, что совокупность многих причин, действуя взаимозависимо, и обуславливает изменение величины твердости одного и того же минерала, образовавшегося в различных условиях.

Таким образом, систематическое исследование микротвердости минералов в конкретных месторождениях может дать в совокупности с другими

данными интересный материал для косвенного суждения об условиях образования определенного типа руд и месторождений.

Для примера можно привести проведенные нами исследования по изучению микротвердости сфалеритов и галенитов из различных генетических типов некоторых забайкальских полиметаллических месторождений, сфалеритов и галенитов из месторождений Туранглы в Средней Азии, а также пирротинов из Вавилонского месторождения Рудного Алтая.

Микротвердость измеряли в аншлифах или полированных брикетах из мелких дробленых зерен на приборе ПМТ-3.

Свинцово-цинковые месторождения Кличкинского рудного района интересны тем, что, являясь генетически едиными образованиями, они довольно существенно различны по структуре, вещественному составу руд и околорудным изменениям вмещающих пород. Основная причина этого, по данным Г. М. Мейтува, — различный состав вмещающих пород (гранитоиды, сланцы, карбонатные породы). Его исследования показали, что в зависимости от типа вмещающих пород меняются не только качественный состав парагенетических ассоциаций и количественные соотношения слагающих их минералов, но и их химический состав, а также физические свойства отдельных минералов, как рудных, так и жильных.

Наиболее показательными с этой точки зрения оказались главные рудные минералы — сфалерит и галенит, которые и были исследованы нами наиболее детально методом микротвердости. Основную массу цинковых руд в районе представляют сфалериты II генерации (или разновидности), которые характеризуются довольно высокими и крайне невыдержанными содержаниями железа (от 3 до 15%), кадмия (от 0,1 до 0,6%) и другими примесями (Кузнецов, Мейтув, 1967). Проведенные измерения их микротвердости показали (табл. 1, рис. 1), что микротвердость сфалеритов этой разновидности находится в обратной зависимости от содержания железа; это еще ранее отмечалось нами для забайкальских руд иного типа (Лебедева, 1963), а Г. И. Бочаровой (1960) и И. А. Пудовкиной (1957) — для сфалеритов из других районов. Кроме того, для этих сфалеритов выявлено, что их микротвердость находится в прямой зависимости от содержания кадмия<sup>1</sup> и цинка (рис. 2). Далее из табл. 1 и рис. 3 видно, что весь комплекс свойств — химических и физических (микротвердости) для сфалеритов и микротвердости — для галенитов отражает геологические условия образования месторождений.

Для сфалеритов II разновидности (по Г. М. Мейтуву) из месторождений, залегающих в сланцах (Почекуевское, Савинское 5, Чупинское), характерны самые высокие содержания железа (7,5—14,9%), самые низкие содержания кадмия (~0,1—0,2%), а соответственно, и самые низкие средние значения микротвердости ( $H_{\text{ср}} = 163—180 \text{ кг/мм}^2$ ). Для галенитов из главной стадии этих же месторождений характерны самые высокие средние значения микротвердости ( $78—82 \text{ кг/мм}^2$ ).

Для сфалеритов той же ассоциации из месторождений, залегающих в доломитах (Кличкинское, Мельниковско-Хоркиринское и Мелентьевское), характерны самые низкие содержания железа (2,5—5,5%), самые высокие содержания кадмия ( $\approx 0,3—0,5\%$ ) и самые высокие значения микротвердости ( $H_{\text{ср}} = 195—200 \text{ кг/мм}^2$ ); галенитам же, наоборот, присущи самые низкие значения микротвердости ( $H_{\text{ср}} = 67—72 \text{ кг/мм}^2$ ).

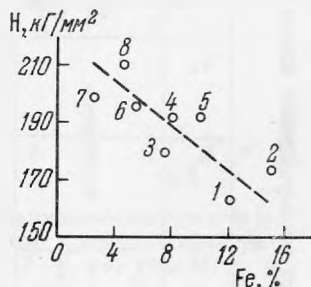


Рис. 1. Обратная зависимость микротвердости  $H_{\text{ср}}$  сфалеритов от содержания в них железа

1 — 8 — средние данные по месторождениям (см. табл. 1)

<sup>1</sup> График по кадмию приведен в работе К. Ф. Кузнецова и Г. М. Мейтува (1967).

Микротвердость сфалеритов и галенитов из различных свинцово-цинковых месторождений Кличкинского рудного района  
(Восточное Забайкалье)

Вмещающие породы	Месторождение (1—8)	Сфалериты						Галениты (главной стадии)		Примечание	
		парагенетическая ассоциация, по данным Г. М. Мейтуфа	цвет	микротвердость $H$ , $\mu\Gamma/\text{мм}^2$ (нагрузка 30—50 г)		содержание * (вес. %)		микротвердость $H$ , $\mu\Gamma/\text{мм}^2$ (нагрузка 15—20 г)	примечание		
				пределы изменения	среднее значение ( $H_{\text{ср}}$ )	Zn	Fe **				пределы изменения
Сланцы	Почекуевское (1)	Существенно сфалеритовая	Бурый до темно-бурого и черного	161—165	163	53,0	12,0	Широко проявлена эмульсионная вкрапленность пирротина и халькопирита	80—85	82	Присутствует и галенит II генерации; $H = 84—89$ ; $H_{\text{ср}} = 87 \mu\Gamma/\text{мм}^2$
	Савинское 5 (2)	То же	Черный до темно-бурого	161—183	171	49,4	14,9	То же	75—84	73	
	Чупинское (3)	»	Черный	165—194	180	45,6	7,5	»	—	—	
	Савинское	—	—	—	—	—	—	—	75—88	80	
Граниты	Северная Шахта (4)	Существенно сфалеритовая	Темно-бурый	178—201	191	53,3	8,2	Эмульсия пирротина и халькопирита, встречается достаточно часто	—	—	Присутствует и галенит II генерации; $H = 82—92$ ; $H_{\text{ср}} = 86 \mu\Gamma/\text{мм}^2$
	Каминское (5)	То же	То же	185—199	192	55,7	9,9	То же	71—81	76	
Доломиты	Кличкинское (6)	»	Черный с коричневатым оттенком	187—210	195	58,1	5,5	Эмульсия пирротина и халькопирита, встречается достаточно часто	60—74	67	—
	Мельниковско-Хоркиришское (7)	»	Темно-серый до черного	194—210	199	65,7	2,5	Редкая эмульсионная вкрапленность халькопирита и пирротина	63—77	72	—
	Мелентьевское (8)	»	Темно-коричневый и бурый	192—210	200	61,9	4,6	То же	—	—	—

\* Данные Г. М. Мейтува.

\*\* Железо — общее, без вычитания некоторой части Fe, которая связана с эмульсионной вкрапленностью халькопирита и пирротина.

Для месторождений, залегающих в гранитах (Каменское, Северная Шахта), характерны промежуточные значения микротвердости ( $H_{ср}$ ) как для сфалеритов (191—192  $\kappaГ/мм^2$ ), так и для галенитов (76  $\kappaГ/мм^2$ ).

Следует заметить, что если для сфалеритов мы можем достаточно уверенно связывать микротвердость и химизм как между собой, так и в зависимости от вмещающей породы (см. рис. 1—3), то для галенитов мы этого сделать не смогли, так как по составу они довольно однотонны: имеют небольшой размах варьирования

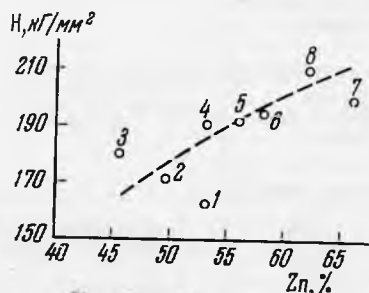


Рис. 2. Прямая зависимость микротвердости  $H_{ср}$  сфалеритов от содержания в них цинка (1—8, см. рис. 1)

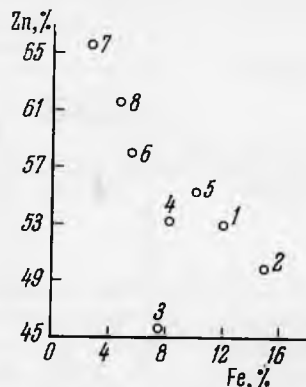


Рис. 3. Взаимозависимости содержания цинка и железа в сфалеритах (1—8, см. рис. 1)

элементов-примесей (Bi, Ag и др.) — от тысячных до первых десятых долей процента. По-видимому, на микротвердость галенитов влияет сумма факторов, физических и химических, отражающих различные условия их образования: разная плотность дислокаций, обусловленная различной степенью дефектов в структуре, и др.

На скарново-полиметаллическом месторождении Туранглы (Карамазар, Средняя Азия) галенит является главным рудным минералом. Проведенные нами минералогические исследования позволили по ряду признаков установить две его генерации. Первая генерация представлена мелкокристаллическим галенитом в ассоциации с пироксеновым и частично с гранат-пироксеновым скарном. Вторая генерация галенита имеет более ограниченное распространение и представлена крупнокристаллическими агрегатами, распределенными в эпидот-кальцитовых образованиях. Последние размещаются в виде гнезд и жилообразных тел по трещинам в пироксеновых и гранат-пироксеновых скарнах. В аншлифах под микроскопом видно, как крупнокристаллический галенит II генерации замещает тонкозернистую пироксен-галенитовую массу (галенит I генерации).

Выявленный спектральным анализом комплекс элементов-примесей в этих галенитах также различен: для галенита I генерации характерны кобальт, медь, серебро, висмут, цинк, кадмий — в тысячных и сотых долях процента; для галенита II генерации — серебро, висмут в сотых долях, а титан и медь — в тысячных долях процента. Измеренная при нагрузке 20 Г микротвердость существенно различалась для обеих генераций галенита: для I генерации она равнялась 60—68  $\kappaГ/мм^2$ , а для II генерации — 75—82  $\kappaГ/мм^2$ .

На Вавилонском медно-пирротиновом месторождении (Алтай) проведено детальное исследование моносulfидов железа ряда пирротин — троилит (Зленко, 1965). Установлено, что на этом месторождении в процессе рудообразования происходили переотложение и перекристаллизация моносulfидов железа, в которых постепенно возрастало содержание серы. Одновременно с изменением состава в них обнаружено и постепенное изменение оптических и других физических свойств. Выделены две разно-

видности пирротинов и троилит. В результате проведенных нами на этих образцах исследований микротвердости установлены характерные интервалы значений  $H$  для каждого типа пирротинов и троилита (табл. 2).

Таблица 2

Характеристика микротвердости сульфидов железа (группа пирротина)  
из Вавилонского месторождения (Алтай)

Минерал	Микротвердость $H$ , кг/мм <sup>2</sup> (нагрузка 30—50 Г)		Примечание
	пределы изменения	среднее арифметическое ( $H_{\text{ср}}$ )	
Троилит	192—277	$H_{\text{ср}} = 197$ (параллельно удлинению) $H_{\text{ср}} = 256$ (перпендикулярно удлинению)	Анизотропия I рода; коэффициент анизотропии $K_H = 1,30$
Пирротин I (тонко- и мелкозернистый)	240—307	$H_{\text{ср}1} = 226$ $H_{\text{ср}2} = 285$	Анизотропия II рода; коэффициент анизотропии $K_H = 1,46$
Пирротин II (средне- и крупнозернистый)	269—367	$H_{\text{ср}1} = 287$ $H_{\text{ср}2} = 340$	Анизотропия II рода; коэффициент анизотропии $K_H = 1,23$

ВЫВОДЫ

1. Метод микротвердости при микроскопических исследованиях может быть успешно использован для исследования типоморфных особенностей минералов — для выявления или подтверждения различных генераций либо разновидностей минералов, особенно рудных, когда последние находятся в тесных взаимных сростаниях или микровыделениях.
2. При анализе и сопоставлении различных генетических типов месторождений данные о микротвердости для некоторых групп минералов могут служить косвенным признаком для суждения о физико-химических условиях формирования руд.

ЛИТЕРАТУРА

- Бочарова Г. И. О цинковых обманках Эльбрусского рудного поля (Кавказ). — Вестник МГУ, 1960, № 5.
- Зелко Б. Ф. Детальное исследование моносульфидов железа ряда троилит — пирротин на примере руд Вавилонского месторождения Алтая. — Сб. «Экспериментально-методические исследования рудных минералов». Изд-во «Наука», 1965.
- Ильинский Г. А. Определение микротвердости минералов методом вдавливания. Изд-во ЛГУ, 1963.
- Кузнецов К. Ф., Мейтув Г. М. Геохимия редких элементов в свинцово-цинковых месторождениях Восточного Забайкалья. Изд-во «Наука», 1967.
- Лебедева С. И., Разенкова Н. И. Закономерности изменения микротвердости минералов ряда колумбит — танталит в связи с их химическим составом. — Труды ИМГРЭ АН СССР, 1961, вып. 7.
- Лебедева С. И. Определение микротвердости минералов. Изд-во АН СССР, 1963.
- Лебедева С. И. О возможностях применения метода микровдавливания при минералогических исследованиях. — Труды ИМГРЭ АН СССР, 1963, вып. 18.
- Лебедева С. И. Применение метода микровдавливания (микротвердости) для исследования зависимости твердости от химического состава минералов. — Сб. «Минеральные микровключения». Изд-во «Наука», 1965.
- Мозгова Н. Н. Об отражательной способности, микротвердости и термо-э. д. с. висмут- и серебросодержащего галенита в связи с изоморфными примесями серебра и висмута. — Геология рудных месторождений, 1966, № 3.
- Максимюк И. Е., Лебедева С. И. Изучение физических свойств касситеритов с целью выяснения формы нахождения в них Та и Nb — Сб. «Физические свойства редкометаллических минералов и методы исследования». Изд-во «Наука», 1968.
- Пудовкина И. А. Точные методы определения отражательной способности и твердости рудных минералов. — В кн.: «Современные методы минералогического исследования горных пород, руд и минералов». Госгеолтехиздат, 1957.

Г. П. ЛУГОВСКОЙ, Т. И. СТОЛЯРОВА

СТРЮВЕРИТ ИЗ МЕТАСОМАТИЧЕСКИ ИЗМЕНЕННЫХ  
ГРАНИТОВ

Стрюверит, относительно редкий акцессорный минерал, обнаружен в значительных количествах при изучении одного из массивов метасоматически измененных гранитов. Акцессорный стрюверит из гранитов описан только В. В. Дистлером и другими (1963). А. А. Ситниным и другими (1961) указывается на присутствие стрюверита с низким содержанием тантала в экзоконтактной зоне метасоматически измененных гранитов. До этих находок стрюверит был известен исключительно как акцессорный минерал гранитных пегматитов.

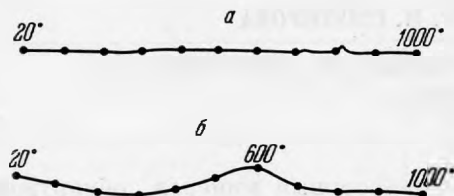
Стрюверит из метасоматически измененных гранитов образует мелкие зерна и бипирамидальные кристаллы размером 0,05—0,2 мм. Встречаются также различные двойники. Цвет минерала черный. Не просвечивает даже в тонких осколках. Цвет порошка темно-бурый. Блеск сильный, металлический. Хрупкий. Излом неровный, раковистый. Спайность отсутствует. Удельный вес 5,10 г/см<sup>3</sup>. В прозрачных шлифах не просвечивает. Средний показатель преломления  $N = 2,50 \pm 0,05$  (определено в сероселеновых сплавах). В отраженном свете стрюверит кремово-серый, двуотражение слабое. Анизотропен. В масляной иммерсии обнаруживает очень слабые красновато-бурые внутренние рефлексии. Многие зерна в полированных шлифах характеризуются двойниковым строением с неправильными границами между двойниками. В стрюверите встречаются тончайшие, около 0,1 мм, изометричные и неправильной формы включения зерен колумбита. От стрюверита они отличаются более низкой отражательной способностью.

Дебаграмма стрюверита близка к эталонной, по В. И. Михееву (1957), и идентична рентгенограмме стрюверита из гранитов, приведенной В. В. Дистлером и другими (1963). Параметры тетрагональной ячейки изученного стрюверита:  $a_0 = 4,608 \pm 0,006 \text{ kX}$ ,  $c_0 = 2,978 \pm 0,013 \text{ kX}$  — несколько меньше, чем для эталона.

Примечательно высокое содержание в этом минерале трехвалентного железа. Микрохимический анализ стрюверита был выполнен из навески 70 мг. Сумму пятиокисей ниобия и тантала определяли весовым методом с последовательным выделением их пирогалловой и фениларсоновой кислотой. Содержание ниобия устанавливали колориметрически по цветной реакции с кислотным хромфиолетовым реагентом К. Определение титана выполнено по реакции с перекисью водорода. Остальные элементы определены обычными микрохимическими методами. Закисное железо определяли несколькими методами: 1) разложением  $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$  в токе  $\text{CO}_2$ ; 2) разложением концентрированной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в токе  $\text{CO}_2$ ; 3) разложением  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в запаянных трубках под давлением. Незначительное содержание FeO, равное 0,17%, удалось обнаружить только в одном из двух опытов, выполненных по третьему методу.



На отсутствие закисного железа в минерале или на весьма низкое содержание его указывает также термический анализ минерала. Дифференциальная кривая нагревания (см. рисунок, а) представляет собой практически прямую линию. Прокаленный материал по данным рентгеноструктурного анализа не обнаружил отклонений (в пределах точности анализа) от данных изучения минерала в естественном состоянии. Для сравнения полученных результатов приведена кривая нагревания стрюверита<sup>1</sup> из пегматитов Монгольского Алтая (см. рисунок, б) с характерным пологим экзотермическим пиком при температуре 500—650°, свидетельствующим об окислении железа (9,7% FeO, по Н. Е. Залашковой, 1959).



Кривые нагревания стрюверита

а — с трехвалентным железом из метасоматически измененных гранитов; б — с двухвалентным железом из пегматитов Монгольского Алтая

Из минералов группы рутила известны только нигрин, содержащий исключительно трехвалентное железо (Дэна, 1951), и «железный» ильменорутил, установленный В. В. Гордиенко и Е. А. Кульчицкой (1962). Для этих минералов характерна черная окраска. Минералы не просвечивают в проходящем свете. Увеличение интенсивности темной окраски происходит также с увеличением содержания Ta, Nb, Fe<sup>2+</sup> (Серну а. о., 1964).

Т а б л и ц а

Химические анализы стрюверита

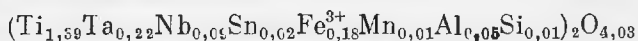
Компоненты	Из метасоматически измененных гранитоидов				Из пегматитов Монгольского Алтая, Н. Е. Залашкова (1959)	Из гранитов Забайкалья, В. В. Дистлер и др. (1963)
	вес. %	атомные количества катионов	коэффициенты	W <sub>K</sub>		
TiO <sub>2</sub>	57,12	0,7149	1,39	5,56	47,0	46,39
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	24,65	0,4116	0,22	1,10	33,12	5,0*
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6,16	0,0463	0,09	0,45	9,30	6,43
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,25	0,0910	0,18	0,54	—	—
FeO	0,00	—	—	—	9,70	8,78
MnO	0,59	0,0080	0,01	0,02	0,09	2,64
CaO	0,00	—	—	—	0,05	0,94
MgO	0,00	—	—	—	0,03	—
SnO <sub>2</sub>	1,43	0,0095	0,02	0,08	—	—
SiO <sub>2</sub>	1,29	0,0220	0,04	0,16	0,41	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,35	0,0260	0,05	0,15	0,60	3,51
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	0,80	—	—	—	—	—
Сумма	100,64	1,0293, фактор K = 1,94	2,00	8,06 : 2 = 4,03	100,3	—
Уд. вес	5,10	—	—	—	5,47	4,93
Аналитики	Т. И. Столярова				М. В. Курчарчик	Т. А. Вурва

\* Определени: выполнено полуколичественным рентгенохимическим методом.

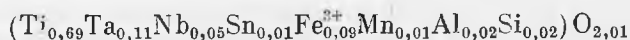
<sup>1</sup> Кривая нагревания была любезно предоставлена авторам С. А. Горжевской.

Однако даже при очень высоких содержаниях этих компонентов железистые разновидности просвечивают в тонких срезах и имеют отчетливый плеохроизм. Вероятно, что наиболее темные — черные разности образуются в связи с присутствием в них примесей окисного железа. По-видимому, черная окраска стрюверита из грейзенов Восточной Сибири (Ситнин, 1961), характеризующегося весьма низким содержанием тантала (6,07% Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) и ниобия (0,20% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), обусловлена присутствием по крайней мере части железа (8,60% FeO) в трехвалентной форме. Минералы этой группы с трехвалентным железом распространены, очевидно, более широко, на что, однако, не обращалось внимания, и при определении железа в трехвалентной форме оно полностью пересчитывалось на двухвалентное, как это было и для минералов ряда колумбит — танталит до последней работы С. А. Горжевской и других (1964).

Проанализированный стрюверит по содержанию других компонентов близок к стрювериту из пегматитов Монгольского Алтая (см. таблицу). Пересчет данных химического анализа укладывается в кристаллохимическую формулу рутила



или



Граниты, в которых установлен стрюверит, образуют небольшой массив трещинного типа, приуроченный к толще известняков. Массив сложен лейкократовыми биотитовыми и аляскитовыми гранитами, преобразованными в альбитизированные и грейзенизированные породы и грейзены. Наиболее существенные изменения гранитов происходили в течение двух этапов. С первым аутометасоматическим этапом связаны относительно равномерная альбитизация и умеренная грейзенизация лейкократовых биотитовых гранитов, а также грейзенизация аляскитовых гранитов. Второй этап характеризуется наложением интенсивной грейзенизации, проявившейся более локально и преобразовавшей ранее уже измененные породы в топаз-кварцевые и слюдисто-кварцевые грейзены. Стрюверит генетически связан с грейзенизацией — топазизацией аутометасоматического этапа. Наиболее высокие концентрации стрюверита установлены в грейзенизированных аляскитовых гранитах, сложенных микроклином (45—50%), кварцем (40—50%) и зернами короткопризматического топаз (10—15%).

В участках, где эти породы преобразованы в грейзены, микроклин полностью замещен тончайшим агрегатом позднего волокнистого и тонкоигльчатого топаза и кварца либо мусковита и кварца.

Стрюверит ассоциируется с ранним короткопризматическим топазом. Наблюдениями в шлифах было установлено, что из 126 зафиксированных зерен стрюверита более 50% находится в топазе либо на стыках с его кристаллами, хотя сам топаз при этом составляет всего 10—15% объема породы. Теснейшая связь стрюверита с топазом является, очевидно, следствием одновременного их образования, а так как значительная часть стрюверита заключена внутри кристаллов, вероятно, он выделялся несколько раньше и был «захвачен» кристаллами топаза в процессе роста.

В ассоциации со стрюверитом весьма часты касситерит, колумбит и циртолит. Примечательны взаимоотношения колумбита и стрюверита — колумбит почти всегда содержит тончайшие, эмульсионного характера включения стрюверита. Химическим анализом в колумбите установлено 4,5% окиси титана, значительная часть которого связана с тончайшей вкрапленностью стрюверита. Срастания более крупных индивидов колумбита и стрюверита встречаются редко. Между минералами в этих сростках характерны фестончатые границы с обилием включений одного минерала в другом. Наблюдаются случаи, когда пластинчатые кристаллы колум-

бита находятся внутри зерен стрюверита и также содержат тонкие вкрапленники стрюверита. Характер этих вкрапленников указывает на образование их в результате распада твердого раствора.

В большинстве кристаллов стрюверита также находятся мельчайшие, неправильной формы зерна, однако здесь они предстали колумбитом<sup>1</sup>. Такие зерна размером в сотые доли миллиметра распределяются равномерно по всему объему кристаллов или концентрируются в отдельных участках. Присутствие тонких включений колумбита в ильменорутилах отмечалось многими исследователями.

Черни и другие (Сергу а. о., 1964), обобщая данные по изучению минералов группы рутила, приходят к выводу о существовании гетерогенных (чаще двухфазных) и гомогенных минералов. На это же указывает и Флинтер (Flinter, 1964). Авторами устанавливается, что неоднородное строение характерно исключительно для ильменорутилов. Появление колумбитовой фазы объясняется распадом твердого раствора рутиловой и мооссит-тапиолитовой составляющих в связи с меньшей устойчивостью ниобиевого компонента в структуре тетрагонального минерала с понижением температуры.

Характер сростаний стрюверита и касситерита более определен. Касситерит обрастает стрюверит и образует псевдоморфозы по его кристаллам. Имеет место вся гамма постепенных переходов от частично замещенных кристаллов до полных псевдоморфоз касситерита по стрювериту, когда в последнем сохраняются лишь редкие различные размеров реликты.

Распределение аксессуарных минералов — постоянная связь их с зернистым топазом, скопление в виде агрегатов и прерывистых прожилков — указывает на их метасоматическую природу и образование в связи с процессами ранней грейзенизации. Выделение минералов хотя и было очень сближено, но происходило, по-видимому, в такой последовательности: колумбит — стрюверит — касситерит.

Появление стрюверита, а также ильменорутила в пегматитах и других образованиях обычно рассматривается как следствие повышенного содержания титана в исходных породах за счет изначально высокой концентрации его (Залашкова, Сидоренко, 1959) или в результате заимствования титана из вмещающих пород (Корнетова, 1963). Источником титана для стрюверита в гранитах могут служить биотит и аксессуарные минералы титана, из которых он высвобождается в процессе автосоматического замещения (Дистлер и др., 1963).

В рассматриваемом нами случае первичные лейкократовые граниты весьма бедны титаном, в наименее измененных разностях содержание его составляет около 0,02—0,03%. Вмещающие известняки — также с низким содержанием титана (около 0,01%). Специфические условия формирования гранитов, характеризующиеся низкой концентрацией титана и вместе с тем незначительным рассеянием его (темноцветные минералы отсутствуют в аляскитовых гранитах, а в биотитовых гранитах содержание биотита не превышает 3—5%), привели к накоплению титана наряду с танталом и ниобием в послемагматических растворах. Частично титан был заимствован из замещенного протолизионитом биотита. Выделение стрюверита происходило в начале процесса ранней топазизации при возрастании щелочности растворов и высоком окислительном потенциале, чем и объясняется вхождение в стрюверит трехвалентного железа в качестве компенсирующего элемента при замещении титана танталом по схеме, предложенной еще В. М. Гольдшмитом (1933),  $2\text{Ti}^{4+} - \text{Ta}^{5+} / \text{Nb}^{5+} + \text{Fe}^{3+}$ .

Компенсация валентности по указанной схеме должна быть не менее благоприятной, чем при вхождении закисного железа ( $3\text{Ti}^{4+} - 2\text{Ta}^{5+} +$

<sup>1</sup> Колумбит, ассоциирующийся со стрюверитом и идентичный по отражательной способности с колумбитом включений, содержит примерно 47,5%  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  и 54%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

+ Fe<sup>2+</sup>), в связи с большей близостью ионного радиуса Fe<sup>3+</sup> (0,67 Å) к Ti<sup>3+</sup> (0,64 Å), чем Fe<sup>2+</sup> (0,80 Å).

Обращает на себя внимание вывод, сделанный Шрёкке (Schrocke, 1962), что железо и ниобий в ильменорутилах присутствуют в форме Fe<sup>3+</sup>Nb<sup>5+</sup>O<sub>4</sub>. Брандт (Brandt, 1943) установил монарутиловую структуру для соединений типа A<sup>3+</sup>B<sup>5+</sup>O<sub>4</sub>. В этой связи в минералах группы рутила, очевидно, возможен и изоструктурный изоморфизм типа Fe<sup>3+</sup> / Ta<sup>5+</sup>/O<sub>4</sub> — Ti<sup>4+</sup>O<sub>4</sub>.

В заключение нужно отметить следующее:

1. Установленная разновидность стрюверита расширяет диапазон известных минералов группы рутила с существенным содержанием трехвалентного железа. Вероятно, что такие минералы развиты гораздо шире, чем представлялось ранее.

2. Исследованный стрюверит образуется в специфических условиях при процессе автотметасоматической грейзенизации гранитов в обстановке низкой концентрации титана. Однако в связи с отсутствием минералов, в которых титан может рассеиваться, он выделяется в виде стрюверита.

3. Обнаруженный частичный распад твердого раствора стрюверита не характерен для минералов группы рутила с преобладанием тантала в связи с устойчивостью этого компонента в рутиловой структуре, как было показано Черни и другими (Cerný а. о., 1964), а также Флинтером (Flinter, 1964). Очевидно, и в рассмотренном случае в выделившуюся колумбитовую фазу уходит главным образом ниобий.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Гордиенко В. В., Кульчицкая Е. А. О находке железного ильменорутила и некоторых особенностях изоморфизма титана, железа, ниобия и тантала в группе рутила. — Сб. «Материалы по минералогии Кольского полуострова», вып. II. Изд-во АН СССР, 1962.
- Гольдшмит В. М. Проблемы и методы геохимии. — В кн. «Основные идеи геохимии», вып. 1. ОНТИ, 1933.
- Горжевская С. А., Грекулова Л. А., Сидоренко Г. А. Физические свойства и состав колумбит-танталитов. — Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 1964, № 13, вып. 3.
- Дистлер В. В., Попов С. Д., Овчарова З. Ф. Стрюверит — аксессуарный минерал гранитов. — Труды Минерал. музея АН СССР, 1963, вып. 14.
- Дэна Дж. и др. Система минералогии, т. I, полутом 2. ИЛ, 1951.
- Залашкова Н. Е., Сидоренко Г. А. Стрюверит из пегматитов Монгольского Алтая. — Труды ИМГРЭ АН СССР, 1959, вып. 3.
- Корнетова В. А. Ассоциация ильменорутила и монацита в пегматитах Сибири. — Труды Минерал. музея АН СССР, 1963, вып. 14.
- Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. Госгеолтехиздат, 1957.
- Ситнин А. А., Леонова Т. А. О находке стрюверита в экзоконтактных грейзенах одного из гранитных массивов в Восточной Сибири. — Докл. АН СССР, 1961, 137, № 3.
- Brandt K. X-ray studies on ABO<sub>4</sub> compounds of rutile type and AB<sub>2</sub>O<sub>6</sub> compounds of columbite type. Ark. Kemi. — Miner. Geol., 1943, 17A, N 15.
- Cerný P., Sech F., Povondra P. Review of ilmenorutile-strüverite minerals. — Neues Jahrb. f. Miner., 1964, 101, H. 2.
- Flinter В. Н. Re-examination of struverite a further note. — Amer. Miner., 1964, 49, N 5—6.
- Schröcke E. Heterotype Mischbarkeit zwischen Wolframit-und Rutilgruppe. — Beitr. Miner. Pert., 1962, N 8.

Н. К. МАРШУКОВА

ОБ ИЗМЕНЕНИИ СОСТАВА БЕРИЛЛОВ  
НА ОЛОВОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ

Одной из характерных черт оловорудных месторождений, развитых в районах преимущественного развития карбонатных пород, является сочетание особенностей минерализации касситерит-кварцевого и касситерит-сульфидного типов, обычно пространственно разделенных.

В соответствии со сказанным рассматриваемые месторождения характеризуются проявлениями альбитовой, грейзеновой и кварцевой стадий минерализаций в раннем этапе и кварц-турмалиновой, турмалин-флюоритовой, сульфидной и кварц-флюорит-карбонатной — в позднем этапе. Минерализация раннего этапа пространственно и генетически тесно связана с гранитными интрузиями, формировавшимися в условиях относительно закрытых магматических камер без каких бы то ни было признаков ассимиляции боковых пород на месте их становления. Такая закрытость системы обусловила длительное сохранение большого количества минерализаторов и рудных элементов в насыщенном ими магматическом расплаве и в завершающий период формирования интрузий привела к интенсивным проявлениям процессов автосоматической альбитизации и грейзенозации по всей их массе, закончившихся образованием кварцевых рудных жил (касситерит-вольфрамит-кварцевые и вольфрамит-берилл-кварцевые жилы) в застывших к тому времени апикальных частях гранитных массивов. Рудные образования позднего этапа были сформированы послемагматическими растворами, имеющими общий глубинный источник с гранитами, которые дали минерализацию раннего этапа, и несколько отставшими от этой минерализации во времени. Возникавшие при этом рудные тела локализовались преимущественно во вмещающих карбонатных породах, активно взаимодействовавших с рудоносными растворами и претерпевших интенсивные и глубокие метасоматические преобразования.

Главными полезными компонентами в рудах месторождений являются олово, вольфрам и бериллий, к второстепенным относятся тантал, ниобий, молибден, висмут, серебро, медь, цинк и свинец. Все три главных компонента в той или иной мере присутствуют в минеральных комплексах двух последних стадий раннего этапа (грейзеновой и кварцевой) и во второй стадии позднего этапа (турмалин-флюоритовой).

В соответствии с изменениями характера рудоносных растворов в процессе минералообразования изменялись минеральные формы отдельных элементов и химический состав образованных ими минералов. Минеральные комплексы грейзеновой и кварцевой стадий, образованные кислыми растворами, содержат берилл и вольфрамит, в то время как в условиях щелочных растворов турмалин-флюоритовой стадии бериллий и вольфрам отлагались в форме натрий-кальциевой разновидности берилла и шеелита. Образование натрий-кальциевой разновидности берилла обусловлено

также взаимодействием щелочных рудоносных растворов с химически активными карбонатными породами, в результате которого растворы обогащались кальцием и значительное количество кальция вошло в состав берилла.

Берилл грейзеновой стадии минерализации представлен идиоморфными гексагональными, реже призматическими зернами, неправильными выделениями или присутствует в виде микроскопических прожилков сплошного берилла, секущих зерна микроклина. Идиоморфно-гексагональные и призматические формы зерен характерны для бериллов, образовавшихся в шпироподобных выделениях гранитов. Размер зерен колеблется в пределах  $0,2 \times 1,5 - 1 \times 4$  см.

В шпироподобных образованиях берилл редко отмечается в виде единичных кристаллов и обычно слагает агрегаты крупных кристаллов, тесно ассоциирующихся с длиннопризматическим турмалином, совершенно отчетливо секущим зерна берилла. В виде неправильных выделений и микроскопических прожилков берилл отмечается также среди равномерно-зернистой массы гранитов. Ксеноморфные зерна берилла размером  $0,1 - 1,0$  мм тесно ассоциируют здесь с зернами кварца, топаза и мусковита и, как правило, выполняют промежутки призматических зерен альбита. Берилл грейзенов окрашен в светлые зеленоватые тона.

В жилах, сложенных минеральным комплексом кварцевой стадии, берилл образует отдельные длиннопризматические зерна и агрегатные скопления зерен гексагонального сечения. Размер выделений берилла колеблется в широких пределах — от  $0,2 - 5$  мм до  $1,5 - 3,5$  см. Агрегатные скопления чаще всего приурочены к центральным частям жил и имеют вытянутую форму. Ширина таких скоплений достигает  $1$  см при самой различной длине — от  $1$  до  $10$  см и более. Берилл непрозрачный, реже полупрозрачный, окрашен в светлые зеленовато-голубые тона. Кристаллизуется он несколько раньше мусковита и позже кварца и полевого шпата.

Берилл турмалин-флюоритовой стадии минерализации резко отличается от бериллов грейзеновой и кварцевой стадии своей яркой голубоватосиней окраской и формой выделений. Для многих кристаллов берилла характерна четко выраженная зональность окраски. Центральные части кристаллов прозрачны и окрашены более ярко, чем полупрозрачные периферийные.

Наряду с идиоморфными призматическими кристаллами, имеющими совершенные гексагональные формы сечения, берилл нередко образует очень неправильные выделения, выполняющие промежутки зерен кварца. Обычно эти выделения содержат многочисленные включения тонкопризматического турмалина. Сам же берилл по периферии зерен часто корродируется гастингситом и мейонитом, который даже частично его замещает. Размер кристаллов берилла колеблется в пределах от  $0,1 \times 0,2$  до  $0,5 - 1,5$  см.

Рассматриваемый берилл турмалин-флюоритовой стадии отличается от обычных бериллов по своим оптическим и физическим свойствам. Отмечаются повышенные значения показателей преломления ( $N_o = 1,589$ ;  $N_e = 1,570$ ;  $N_o - N_e = 0,019$ ) и значительный удельный вес его, равный  $2,72$  г/см<sup>3</sup>.

Спектральный анализ бериллов различных стадий минерализации показал, что бериллы грейзеновой и кварцевой стадий почти не отличаются по содержащимся в них элементам-примесям. В этих бериллах присутствуют магний, марганец, железо, медь, титан, олово, цинк, ванадий, галлий, литий и кальций. В берилле турмалин-флюоритовой стадии присутствуют те же элементы, но количественные содержания таких элементов, как железо и кальций, часто превышают проценты. Кроме перечисленных элементов, здесь отмечаются свинец и сурьма.

Химические анализы и данные по оптическим и физическим свойствам бериллов основных стадий минерализации приведены в табл. 1.

Таблица 1

## Химические анализы бериллов различных стадий минерализации месторождений Иньильчской группы

Компоненты	Грейзеновая стадия						
	вес. %	пересчет на 100%	молекулярный вес	молекулярные количества	атомные количества O	число атомов O, рассчитанное на 18	число атомов катионов
SiO <sub>2</sub>	65,70	66,81	60,06	1,1124	2,248	12,104	6,052
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,21	18,52	101,94	0,1817	545	2,935	1,957
BeO	12,65	12,86	25,01	0,5142	514	2,768	2,768
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,00	1,02	159,70	0,0064	19	0,102	0,068
CaO	He обн.	—	—	—	—	—	—
MgO	»	—	—	—	—	—	—
Na <sub>2</sub> O	0,36	0,37	62,00	0,0060	6	0,032	0,064
K <sub>2</sub> O	Сл.	—	—	—	—	—	—
Rb <sub>2</sub> O	0,01	0,01	186,96	0,00005	0,1	0,0005	0,001
Cs <sub>2</sub> O	0,093	0,10	281,82	0,00035	0,35	0,0019	0,004
Li <sub>2</sub> O	0,31	0,32	29,83	0,0107	11	0,059	0,118
H <sub>2</sub> O <sup>±</sup>	1,43	—	18,02	0,0794	79	0,43	—
CO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—
F	—	—	—	—	—	—	—

Сумма

99,77

Общий делитель: 3343 : 18=185,72

Кристаллохимическая формула

Уд. вес

N<sub>o</sub>N<sub>e</sub>N<sub>o</sub> — N<sub>e</sub>

99,77—1,43=98,34

$$\text{Cs}_{0,004}\text{Rb}_{0,001}\text{Na}_{0,004}(\text{Be}_{2,768}\text{Li}_{0,118}\text{Si}_{0,052}\text{Al}_{0,025})_{2,963}(\text{Fe}^{3+}_{0,068}\text{Al}_{1,932})_2\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot 0,43\text{H}_2\text{O}$$

2,62

1,571

1,566

0,005

Компоненты	Кварцевая стадия						
	вес. %	пересчет на 100%	молекулярный вес	молекулярные количества	атомные количества O	число атомов O, рассчитанное на 18	число атомов катионов
SiO <sub>2</sub>	65,72	66,59	60,06	1,1087	2,217	12,016	6,008
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,18	18,42	101,94	0,1807	542	2,938	1,959
BeO	12,89	13,07	25,01	0,5226	523	2,835	2,835
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,91	0,92	159,70	0,0053	17	0,092	0,061
CaO	He обн.	—	—	—	—	—	—
MgO	0,09	0,09	40,32	0,0022	2	0,011	0,011
Na <sub>2</sub> O	0,32	0,32	62,00	0,0052	5	0,027	0,054
K <sub>2</sub> O	He обн.	—	—	—	—	—	—
Rb <sub>2</sub> O	0,012	0,012	186,96	0,00006	0,1	0,0005	0,001
Cs <sub>2</sub> O	0,25	0,25	281,82	0,00089	0,9	0,0049	0,010
Li <sub>2</sub> O	0,40	0,41	29,83	0,0137	14	0,076	0,152
H <sub>2</sub> O <sup>±</sup>	1,49	—	18,02	0,0827	83	0,450	—
CO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—
F	—	—	—	—	—	—	—

Сумма

100,19

Общий делитель: 3321 : 18=184,50

100,19—1,49=98,70



Таблица 4 (окончание)

Кристаллохимическая формула	$\text{Na}_{0,051}\text{Rb}_{0,001}\text{Cs}_{0,010}\text{Li}_{0,026}(\text{Be}_{2,835}\text{Si}_{0,008}\text{Al}_{0,031}\text{Li}_{0,126})_{3,000}(\text{Fe}^{3+}_{0,061}\text{Mg}_{0,011}\text{Al}_{1,928})_{2,000}\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot 0,45\text{H}_2\text{O}$	
	Уд. вес	2,63
	$N_o$	1,574—1,574
	$N_e$	1,566
	$N_o - N_e$	0,008

Компоненты	турмалин-флюоритовая стадия						
	вс. %	пр.сч.т на 100%	мол. ку-лярный вес	мол. ку-лярныйз количества	атомныйз количества О	число атомов О, рассчитаноз на 18	число атомов катионов
$\text{SiO}_2$	56,63	53,24	60,06	0,9697	1,939	11,421	5,710
$\text{Al}_2\text{O}_3$	19,58	20,14	101,94	0,1976	593	3,493	2,328
$\text{BeO}$	6,23	6,41	25,01	0,2563	256	1,508	1,508
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1,22	1,25	159,70	0,0078	23	0,135	0,090
$\text{CaO}$	10,00	9,30	56,08	0,1658	166	0,978	0,978
$\text{MgO}$	0,51	0,52	40,32	0,0129	13	0,077	0,077
$\text{Na}_2\text{O}$	3,20	3,29	62,00	0,0531	53	0,312	0,624
$\text{K}_2\text{O}$	0,36	0,37	94,20	0,0039	4	0,024	0,048
$\text{Rb}_2\text{O}$	0,009	0,009	186,96	0,0005	0,1	0,0006	0,0012
$\text{Cs}_2\text{O}$	0,23	0,24	281,82	0,0009	1	0,006	0,012
$\text{Li}_2\text{O}$	0,22	0,23	29,88	0,0077	8	0,047	0,094
$\text{H}_2\text{O}^\pm$	1,20	—	18,02	0,0666	67	0,395	—
$\text{CO}_2$	0,42	—	—	—	—	—	—
F	0,28	—	—	—	—	—	—
Сумма	99,81		Общий делитель: 3056 : 18 = 169,78				
	99,81—1,20=98,61						
Кристаллохимическая формула	$(\text{Ca}_{0,978}\text{Na}_{0,624}\text{K}_{0,043}\text{Rb}_{0,001}\text{Cs}_{0,012})_{1,663}(\text{Be}_{1,508}\text{Li}_{0,091}\text{Al}_{0,205})_{1,807}(\text{Fe}^{3+}_{0,090}\text{Mg}_{0,077}\text{Al}_{1,833})_{2,000}(\text{Si}_{3,710}\text{Al}_{0,280})_{6,000}\text{O}_{18} \cdot 0,4\text{H}_2\text{O}$						
	Уд. вес	2,72					
	$N_o$	1,589					
	$N_e$	1,570					
	$N_o - N_e$	0,019					

Как видно из химических анализов и кристаллохимических формул [пересчитанных по Н. В. Белову (1959)], бериллы грейзеновой и кварцевой стадий довольно резко отличаются от берилла турмалин-флюоритовой стадии минерализации.

Для бериллов различных стадий минерализации характерны различные содержания окислов бериллия с резко выраженной тенденцией понижения содержания от грейзенов и кварцевых жил (12,65—12,89%  $\text{BeO}$ ) к бериллу турмалин-флюоритовой стадии минерализации (6,23%  $\text{BeO}$ ). При этом берилл турмалин-флюоритовой стадии минерализации содержит самое большое количество щелочей, суммарное количество которых равно 4,02%; из них на долю  $\text{Na}_2\text{O}$  приходится 3,2%,  $\text{K}_2\text{O}$  — 0,36 и редких щелочей 0,46%. Берилл кварцевой стадии минерализации содержит меньше щелочей (0,98%), причем основная часть приходится на долю редких щелочей (0,66%). Еще меньше щелочей содержит берилл грейзеновой стадии минерализации, содержащий 0,78% щелочей, в том числе 0,42% редких щелочей. По преобладанию тех или иных щелочей исследуемые бериллы можно назвать: натрово-литиевыми — бериллы грейзеновой и кварцевой стадий минерализации и литиево-натровым — берилл, турмалин-флюоритовой стадии минерализации.

Из табл. 1 видно, что увеличение количества катионов щелочей в бериллах турмалин-флюоритовой стадии минерализации влечет за собой уменьшение количества катионов бериллия. Устанавливаемая закономерность еще раз подтверждает вывод А. И. Гинзбурга (1955) об изоморфном замещении бериллия щелочами, к которому он пришел на основании сопоставления большого числа химических анализов бериллов.

В направлении от грейзенов к турмалин-флюоритовой стадии минерализации в бериллах наблюдается увеличение  $Al_2O_3$  (от 18,21 до 19,58%),  $FeO$  (от 1,00 до 1,22%),  $MgO$  (от 0 до 0,51%) и  $CaO$  (от 0 до 10,00%). При этом резко уменьшается содержание  $SiO_2$  (от 65,70 до 56,63%). Количество  $H_2O^+$  понижается незначительно (от 1,49 до 1,20%).

Для выяснения влияния щелочей на структуру берилла было проведено исследование берилла турмалин-флюоритовой стадии минерализации рентгенометрическим методом порошка в лаборатории Г. А. Соседко. Съемка производилась в камере РКУ-114 (Гекар) при напряжении 35 кВ и силе тока 10 мА.

Рентгеновское изучение показало, что исследуемый берилл по параметрам элементарной ячейки отличается от типичных бесщелочных бериллов одновременным увеличением параметров  $a$  и  $c$  (табл. 2).

Таблица 2

Параметры элементарной ячейки

Параметры элементарной ячейки	Исследуемый берилл	Стандартный бесщелочный берилл
$a, \text{Å}$	$9,233 \pm 0,030$	$3,207 \pm 0,025$
$b, \text{Å}$	$9,190 \pm 0,002$	$9,170 \pm 0,022$
$c/a$	0,995	0,996

Проведенные исследования не подтверждают выводы Т. А. Соседко (1957) о постоянстве параметра  $a$  для всех бериллов.

Изменение окраски берилла от бледной голубовато-зеленой в минеральных комплексах грейзеновой и кварцевой стадий до яркой голубовато-синей в турмалин-флюоритовой стадии, по-видимому, объясняется несколько повышенным содержанием в последнем примесей железа, которое, по данным ряда исследователей, влияет на интенсивность окраски бериллов (Грум-Гржимайло, Певнева, 1956).

Наши исследования полностью согласуются с выводами И. Г. Павловой (1963), что наивысшие показатели преломления и содержания щелочей характерны для бериллов, образующихся в щелочную стадию метасоматоза среди пород основного состава, а минимальные — для бериллов, формирующихся в кислотную стадию среди кислых пород.

Таким образом, различия в составе и физических свойствах бериллов из определенных стадий минерализации указывают на специфику условий их формирования. Особенности состава и свойств бериллов грейзеновой и кварцевой стадий свидетельствуют о кислом составе растворов и довольно кислой среде, в которой происходило минералообразование. Кальциевый берилл турмалин-флюоритовой стадии образовался, по всей вероятности, из щелочных рудоносных растворов, активно взаимодействовавших с вмещающими породами.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Белов Н. В. Развернутые формулы берилла. — Геохимия, 1959, № 8.  
 Гинзбург А. И. К вопросу о химическом составе берилла. — Труды Минерал. музея АН СССР, 1955, вып. 7.  
 Грум-Гржимайло С. В., Певнева А. А. Кривые спектрального поглощения бериллов и топазов различных окрасок. — Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, 1956, вып. 2.  
 Павлов И. Г. К вопросу о зависимости показателя преломления берилла от особенностей состава и условий его образования. — Докл. АН СССР, 1963, 150, № 2.  
 Соседко Т. А. Изменение структуры и свойств в бериллах с повышенным содержанием щелочей. — Зап. Всес. минерал. об-ва, 1957, ч. 86, вып. 4.

Н. К. МАРШУКОВА, А. Б. ПАВЛОВСКИЙ

### ОСОБЕННОСТИ ДАНАЛИТОВ ИЗ КОМПЛЕКСНЫХ РЕДКОМЕТАЛЬНО-ОЛОВЯННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

По своим геолого-структурным особенностям, отношению к магматическим источникам, характеру развития рудовмещающих структур, а также проявленным в них металлогеническим и минеральным ассоциациям редкометально-оловянные месторождения, тяготеющие к зонам эндо- и экзоконтактов верхнепалеозойских гранитных интрузий, прорывающих преимущественно карбонатные отложения нижнего палеозоя, представляют собой своеобразный тип рудных формирований. Они не укладываются в рамки общепринятой генетической классификации оловорудных месторождений и наиболее приближаются к выделяемой в последние годы (Материков, 1964) касситерит-флюорит-силикатной формации. В формировании рассматриваемых месторождений выделяются два основных этапа: этап ранней минерализации и поздний рудный этап (Павловский, Маршукова, 1966). Рудным проявлениям указанных этапов предшествовали процессы мраморизации и сканирования известняков и образования различного рода роговиков по сланцам, сопровождавшие последовательное внедрение в толщу осадочных пород гранитных интрузий.

Этап раннего минералообразования связан с автометасоматическими процессами двуслюдяных гранитов последней фазы внедрения и характеризуется преобладающим проявлением рассеянной танталит-колумбитовой и берилл-касситерит-вольфрамитовой минерализации.

Поздний рудный этап охватывает широко развитые на месторождениях послемагматические гидротермальные процессы, обусловившие интенсивное и глубокое метасоматическое преобразование вмещающих пород при формировании наиболее крупных и протяженных рудных зон и жил сложного строения и состава. В формировании разнообразных минеральных ассоциаций этого этапа выделяются четыре стадии минерализации: кварц-турмалиновая, турмалин-флюоритовая, сульфидная и кварц-флюорит-карбонатная. Основной продуктивной стадией, давшей бериллий-вольфрам-оловянные рудные метасоматиты, являются турмалин-флюоритовая стадия.

В рудах раннего и позднего этапов минералообразования присутствуют такие элементы, как фтор, бор, тантал, ниобий, редкие земли, бериллий, олово, вольфрам, а также железо, медь, мышьяк, висмут, цинк и др. Активное взаимодействие рудоносных растворов с разными по характеру и составу вмещающими породами обусловило проявление многих из указанных элементов в различных минеральных формах и широкие вариации их количественных соотношений.

Особенно показателен в этом отношении бериллий, представленный бериллом в рудах, развитых по гранитам, кварц-полевошпат-биотитовым

роговикам и скарнированным породам; фенакитом, образующимся из де-силицированных на контакте с мраморизованными известняками растворов; даналитом, образованным по пироксен-плагиоклазовым скарноидам среди белых мраморов, а также даналитом в ассоциации с хризобериллом по диопсид-магнетитовым скарнам, развитым в контактовых зонах гранитных апофиз.

Таким образом, на месторождениях совершенно четко установлена закономерность, выражающаяся в том, что растворы одной стадии минерализации в различных вмещающих породах характеризуются проявлением разнообразных минеральных ассоциаций.

Изучение даналитов редкометалльно-оловянных месторождений из руд, образованных в турмалин-флюоритовую стадию по скарноидам среди белых мраморов и диопсид-магнетитовым скарнам, показало, что они в свою очередь существенно различаются между собой и имеют отличия не только в сопутствующих минеральных ассоциациях, но также по химическому составу и физическим свойствам.

Минеральный комплекс руд, образованных по скарноидам среди белых мраморов, кроме даналита, представлен диопсид-геденбергитом, зональным плагиоклазом (олигоклаз-андезиновое состава), касситеритом, шеелитом, гранатом, флюоритом и арсенопиритом. Для него характерны гнездовые, линзо- и прожилкообразные выделения даналита, а также рассеянная вкрапленность.

Размер отдельных зерен даналита колеблется в пределах 0,1—0,5 см, а линзовидных выделений — от 0,5 × 2,5 до 1,0 × 4,0 см. Минеральный комплекс руд, образованных по диопсид-магнетитовым скарнам, характеризуется наличием флогопита, везувиана, эпидота, граната, гастингсита, хризоберилла, флюорита, касситерита и халькопирита. Обычно полосы магнетит-диопсидового состава с редкими зернами везувиана и гранат чередуются с полосами даналит-касситерит-флюоритового состава. Даналит также образует непрерывные цепочки мощностью до 3 мм, параллельные выделениям магнетита и флюорита.

Тесно ассоциируя с флюоритом и касситеритом, даналит, как правило, образует заливы в интерстициях их зерен. Сам же он сечется тонкими прощечками пирита, арсенопирита и халькопирита.

Зерна даналита из руд, образованных по скарноидам среди белых мраморов, красновато-розоватого цвета и обладают слабым блеском. Зерна даналита из руд, образованных по диопсид-магнетитовым скарнам, темно-красного цвета и обладают сильным блеском. Для них характерна ярко выраженная зональность. Отдельные зоны затрагиваются процессами изменения и теряют характерный блеск. Под микроскопом обе разновидности прозрачны, слегка окрашены в желтоватый цвет, характеризуются отчетливой спайностью по двум взаимно перпендикулярным направлениям и обладают полной оптической изотропией, что сравнительно легко позволяет отличить даналит от нередко встречающегося с ним граната, обладающего аномальной анизотропией. Резко различаются показатели преломления даналитов: даналита скарноидов  $N = 1,749$ , а даналита скарнов  $N = 1,759$ . Удельный вес даналита скарноидов — 3,31, а даналита скарнов — 3,33.

В то же время сравнение полученных в лаборатории Г. А. Сидоренко (ВИМС) рентгенограмм даналитов из различных вмещающих пород показало полную их идентичность. Размер элементарной ячейки исследуемых даналитов  $a = 8,18 \pm 0,02$ .

Химический анализ даналитов (см. таблицу), выполненный А. В. Быковой, показывает, что даналит, образованный по скарноидам, отличается от даналита, образованного по скарнам, значительно меньшим содержанием FeO, ZnO, BeO и большим MnO.

Спектральным анализом, произведенным Р. А. Павловой, помимо основных компонентов в даналитах установлены также кальций, магний,

Т а б л и ц а

## Химический состав даналитов

Компоненты	Даналит скарна		Даналит скарноида	
	вес. %	молекулярные количества	вес. %	молекулярные количества
SiO <sub>2</sub>	31,19	519	30,87	514
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	0,46	3
FeO	31,78	441	26,58	363
MnO	8,06	200	14,85	363
ZnO	10,47	128	8,24	101
BeO	13,08	522	12,88	514
S	5,54	173	5,60	175
Сумма	100,12	—	99,48	—
	2,77	-86	2,8	-87
Сумма	97,35	—	97,68	—
Уд. вес	3,31	—	3,33	—
Показатель преломления	1,759		1,749	

кадмий. В даналите скарноидов отмечается, кроме того, присутствие иттрия и иттербия, а в даналите скарнов — олова. В количественном отношении магния и кадмия несколько больше в даналите скарноидов.

Из сказанного следует, что контрастность вмещающих пород при метасоматических процессах способствует не только появлению более широкой гаммы бериллиевых минералов (берилл, фенакит, хризоберилл, даналит), но оказывает существенное влияние на особенности состава и свойств определенных минеральных форм, образованных из одной порции растворов, взаимодействующих с различными породами.

В отличие от рассмотренных Е. И. Доломановой и В. А. Молевой (1963) даналитов из пегматитовых жил и месторождения касситерит-сульфидной формации, особенности химического состава которых объясняются различием в исходном составе рудоносных растворов, в приведенном случае различия в характере даналита были обусловлены влиянием вмещающих пород, изменивших соотношение концентраций в минерализующих растворах бериллия, цинка, марганца, железа, идущих на построение даналита.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

- Доломанова Е. И., Молева В. А. Даналит из месторождения касситерит-кварцево-сульфидной формации Сибири. — Сб. «Минералы СССР». Труды Минерал. музея, 1963, вып. 14.
- Материков М. П. Генетические группы и формации оловорудных месторождений. Сов. геол., 1964, № 11.
- Павловский А. Б., Маршукова Н. К. Особенности генезиса среднеазиатских аналогов бериллий-вольфрам-оловянным месторождениям Тихоокеанского рудного пояса. — Сб. «Генетические типы, условия образования и закономерности размещения месторождений олова и вольфрама северо-западного сектора Тихоокеанского рудного пояса». Владивосток, 1966.

А. С. НАЗАРОВА, В. Г. ХИТРОВ  
О СОДЕРЖАНИИ БОРА  
В ФЕНАКИТЕ И БЕРТРАНДИТЕ

Изучение фенакита и берtrandита из руд флюорит-фенакит-берtrandитового месторождения Сибири показало наличие в этих минералах в качестве постоянной примеси бора и германия при практическом отсутствии в них примесей других элементов. Количество бора в названных минералах значительно превышает содержание его в рудах этого месторождения, а также в интрузивных породах, в которых отсутствуют собственно борные минералы (табл. 1).

Таблица 1

Содержание бора (%) в различной степени измененных интрузивных породах \*

Порода	Неизмененные	Слабо альбитизированные	Интенсивно альбитизированные	Слюдисто-кварцевый метасоматит	Примечание
Лейкократовые кварцевые сиениты (I фаза)	0,0007—0,0016	0,0035—0,0047	0,003	0,017	Кларк, по А. П. Виноградову (1956), 0,0015
Кварцевые сиенит-порфиры (II фаза) . . . . .	0,0016	0,0019—0,0038	—	—	То же
Керсантиты (III фаза)	0,0072 **	—	0,002	—	0,0015

\* Все количественные определения бора произведены В. Г. Хитровым предложенным им методом микроспектрального анализа (Савров, Хитров, 1962; Хитров, 1964).  
\*\* Анализ может быть завышен из-за присутствия в породе значительных количеств пирита, что повышает в пробе содержание железа.

Содержание бора во вмещающих породах и рудах (при отсутствии борных минералов) следующее (вес. %):

- Метаморфизованный известняк . . . . . 0,0013 (2)
- Ороговикованный углисто-глинисто-карбонатный сланец . . 0,0021 (3)
- Флюоритизированный актинолит-везувиан-тремолитовый скарн . . . . . 0,0013 (2)
- Микроклин-флюоритовая руда с фенакитом . . . . . 0,0025 (2)
- Флюорит-альбитовая руда с берtrandитом . . . . . 0,0063 (2)

Примечание. В скобках указано общее количество аналитов.

Накопление бора в бериллиевых минералах является малоизвестным фактором, которому и посвящается эта статья.

Месторождение, из руд которого исследовали фенакит и берtrandит, залегает в неоднородных существенно карбонатных породах, представлен-

ных известняками с пропластками ороговикованных карбонатно-углисто-глинистых сланцев, слагающих ядро антиклинальной складки. Рудные тела представляют собой минерализованные зоны дробления, приуроченные к сериям послескладчатых субпараллельных тектонических нарушений, опережающих крупный локальный разлом. Располагаются они в экзоконтакте интрузии субщелочных кварцевых сиенитов и сиенит-порфиров, относящихся к формации субщелочных малых интрузий мезозойского возраста, образованной в три фазы.

Типичным контактовым изменением вмещающих пород является скарирование известняков. Флюорит-фенакит-берtrandитовая минерализация накладывалась главным образом на вмещающие карбонатные и контактово-измененные породы. При этом образование руд происходило в два этапа в результате воздействия существенно фтористых растворов на карбонатные породы.

Первый этап фиксировался образованием микроклин-флюоритовой породы с фенакитом, а второй — выделением альбит-кварц-берtrandитовой минеральной ассоциации, которая накладывалась на минеральные ассоциации первого этапа. Необходимыми факторами, обусловившими образование силикатов бериллия (фенакита и берtrandита) в этом процессе, помимо специализации гидротермальных растворов явились повышенная их щелочность и высокий окислительный потенциал.

Содержание бора в породах и рудообразующих минералах месторождения следующее (вес. %):

#### Минералы интрузивных пород

Микроклин (моноклинный) . . . . .	3—5·10 <sup>-4</sup> (2)
Кварц (из кварцевых сиенитов), . . . . .	3—5·10 <sup>-4</sup> (1)

#### Минералы из контактово-метасоматических (скарнированных пород)

Актинолит (из рудного тела) . . . . .	Не обн. (1)
Везувиан	
вдали от рудных тел . . . . .	Не обн. (2)
то же . . . . .	3—5·10 <sup>-4</sup> (2)
из рудного тела . . . . .	0,005 (1)
Тремолит . . . . .	0,0008—0,001 (2)

#### Минералы из рудных тел

Микроклин (триклинный) из микроклин-флюоритовой руды с фенакитом . . . . .	Не обн. (1)
Фенакит . . . . .	0,015 (2)
Альбит № 8 из альбит-флюоритовой руды с берtrandитом . . . . .	3—5·10 <sup>-4</sup> (1)
Берtrandит . . . . .	0,0506 (5)

Примечание. В скобках указано общее количество проанализированных проб.

Одной из геохимических особенностей неизмененных интрузивных пород является низкое содержание в них и их минералах бора, которое увеличивается с повышением интенсивности проявления в них постмагматических метасоматических изменений (см. табл. 1).

Наиболее высокое содержание бора отмечается в слюдисто-кварцевом метасоматите, вероятно, за счет накопления его в гидромусковите, составляющем около 10% общего состава породы, если учесть установленное Хердером (Harder, 1959) повышение содержания бора в гидромусковите до 0,2%.

Небольшими содержаниями бора отличаются также карбонатные и контактово-измененные вмещающие породы и слагающие их минералы, причем даже такой минерал, как везувиан (см. выше), для



которого вообще характерно повышенное содержание бора (Бетехтин, 1950), отличается непостоянными и очень низкими концентрациями этого элемента, достигающими 0,005% в везувиане из рудного тела.

Только руды месторождения характеризуются повышенными концентрациями бора по сравнению с интрузивными и вмещающими породами (см. стр. 195).

Повышенная бороносность руд объясняется накоплением бора в фенаките и берtrandите при практическом отсутствии его в других минералах, т. е. бороносность руд обусловлена изоморфизмом бора в ортосиликатах и диортосиликатах бериллия. Этот факт интересен еще и потому, что бор в процессе формирования руд не являлся основным «минерализатором»;

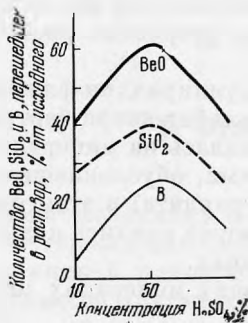


Рис. Переход в раствор бериллия, кремния и бора при растворении берtrandита серной кислотой различной концентрации

он, по-видимому, присутствовал в рудообразующих растворах в небольших количествах, накапливался в ходе процесса и фиксировался в фенаките и берtrandите, которые являются единственными силикатами в стадии образования бериллиевой минерализации.

Выше подчеркивалось, что силикаты бериллия в изучаемом месторождении образовались в среде с повышенной щелочностью. В таких условиях, как это показал В. Л. Барсуков (1960), бор мог образовывать тетраэдр  $[\text{BO}_3\text{OH}]^{4-}$  с полноковалентными связями, что и обеспечивает его изоморфизм с тетраэдром кремния в ортосиликатах. Последним, вероятно, и можно объяснить присутствие бора в фенаките.

Возможность такого изоструктурного замещения сказывается на геохимическом родстве бора и кремния, которое было подчеркнуто Г. С. Момджи (1955) на основании близости вычисленных им потенциалов возбуждения валентных электродов этих элементов. Это видно из следующих данных (в электрон-вольтах; по Г. С. Момджи, 1955):

	S <sup>1</sup>	S <sup>2</sup>	P <sup>1</sup>	P <sup>2</sup>
Be . . . . .	8,28	9,30	—	—
B . . . . .	12,75	16,71	8,28	—
Si . . . . .	11,49	17,06	8,15	8,14

Близость рядов потенциалов возбуждения, свидетельствующая о некоторой близости геохимических свойств бора и кремния, по-видимому, имела решающее значение для образования тетраэдра  $[\text{BO}_3\text{OH}]^{4-}$  и, следовательно, для вхождения бора в ортосиликат бериллия.

Бор в берtrandите, вероятно, тоже входит в решетку минерала. Основанием для такого предположения является тот факт, что при растворении берtrandита в серной кислоте кремний, бериллий и бор переходят в раствор пропорционально (см. рисунок)<sup>1</sup>. Характер изоморфного вхождения бора в берtrandит еще не ясен. Можно сделать два предположения:

1. Бор замещал бериллий, но такое непосредственное замещение невозможно, с одной стороны, из-за большого различия ионных радиусов этих элементов, а с другой, — вследствие резкого различия потенциалов возбуждения валентных электронов.

<sup>1</sup> Растворимость берtrandита изучалась автором совместно с Э. А. Журковой.

2. Бор замещал кремний. Механизм такого замещения в диортосиликатах еще не исследован.

Данные о содержании бора в фенаките и берtrandите, приведенные в табл. 2, показывают, что концентрация его в этих минералах непостоянна. Она колеблется как в минерале, взятом из одного и того же месторождения, так и в минерале, взятом из разных месторождений. Причина этого явления пока не установлена, но замечены следующие факторы:

Таблица 2

Содержание бора (вес. %) в бериллиевых минералах некоторых месторождений

Минерал	Флюорит-фенакит-берtrandитовое месторождение (Сибирь)	Вольфрам-моллибденовое месторождение (Казахстан)	Вольфрам-овое месторождение (Казахстан)	Бериллиевые литиевые пегматиты Сибирь	Изумрудные копи (Урал)	Кварцевые жилы с бериллом, фенакитом и флюоритом (штаты Невада, Маунт-Уилер; Lee, Erd, 1963)
Фенакит	0,0015 (2)	—	—	—	0,0002 (1)	0,032 (1)
Берtrandит	0,0506 * (5)	0,217 **	0,0275 *** (2)	—	—	—
Берилл . .	—	—	0,0002 (1)	0,0035 (4)	—	—
"	—	—	—	(3÷5) 10 <sup>-4</sup>	—	—
Бавенит . .	—	—	—	0,02 (1)	—	—
Хризоберилл	—	—	—	0,006 (1)	—	—

Примечание. Колебания содержания бора: \* 0,03—0,08; \*\* 0,18—0,255; \*\*\* 0,03—0,085.

1. В фенаките бор присутствует в большем количестве в том случае, когда в рудах месторождения нет собственных минералов бора (например, месторождение Маунт-Уилер и флюорит-фенакит-берtrandитовое месторождение Сибири). В фенаките из месторождения, в котором минералы бора присутствуют и выделялись раньше фенакита, бор содержится в ничтожных количествах (0,0002 %).

2. В берtrandите из месторождений, в которых отсутствует боровая минерализация, концентрация бора выше, чем в берtrandите из месторождения, где имеется, например, турмалин.

3. Бор входит и в другие бериллиевые минералы. Нами установлен он в берилле, бавените и хризоберилле из пегматитов Сибири, причем характерно, что в берилле, ассоциирующемся с турмалином и кварцем, содержание бора выше, чем в берилле более поздней генерации, ассоциирующемся с альбитом.

## ВЫВОДЫ

Изложенное выше позволяет сделать некоторые выводы:

1. Бор часто присутствует в фенаките и берtrandите из различных месторождений; концентрации его в этих минералах колеблются в пределах от тысячных долей до 0,225 %.

2. В берtrandите бор входит в кристаллическую решетку минерала; характер изоморфного вхождения не выяснен.

3. Вхождение бора в фенакит можно объяснить изоструктурным замещением кремнекислородного тетраэдра на тетраэдр  $[BO_3OH]^{4-}$  в условиях повышенной щелочности минералообразующей среды по аналогии с доказанным ранее В. Л. Барсуковым вхождением бора в решетку других ортосиликатов. Возможность такого замещения обусловлена в значительной степени близостью потенциалов возбуждения валентных электронов кремния и бора.

4. Высказывается предположение, что наибольшие концентрации бора в фенаките и берtrandите образуются в тех случаях, когда в рудах месторождений нет собственных минералов бора; в тех же месторождениях, в которых минералы бора присутствуют и выделялись раньше силикатов бериллия, в последних бор содержится в ничтожных количествах.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- Барсуков В. М. О минералах-индикаторах бороносности скарнов.— *Геохимия*, 1960, № 5.
- Бетехтин А. Г. *Минералогия*. Госгеолтехиздат, 1950.
- Виноградов А. П. Закономерности распределения химических элементов в земной коре.— *Геохимия*, 1956, № 1.
- Момджи Г. С. О потенциалах возбуждения.— *Докл. АН СССР*, 101, № 4, 1955.
- Ставров О. Д., Хитров В. Г. Бор в породах и пегматитах Восточного Саяна.— *Геохимия*, 1962, № 1.
- Хитров В. Г. Микроштатив МШХ-2 для спектрального анализа миллиграммовых количеств минеральных веществ методом всасывания их в дуговой разряд.— *Бюлл. Научно-техн. инф. ГГК СССР*, 1964, № 3 (53).
- Hardeg H. Beitrag zur Geochemie des Bors.— *Nachr d. Ac. d. Wiss. in Gött.*, II. *Matem. Phys.*, Kl. 4, 5, 6, 1959.
- Lee D. E., Erd R. C. Phenakite from the Mount Wheeler area. Snake Range. White Pine County, Nevada. — *Amer. Min.*, 1963, 48, N 1/2.

И. В. ОСТРОВСКАЯ

О КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ  
САХАИТА И ХАРКЕРИТА

Сахаит и харкерит — скарновые минералы, сходные по своей конституции. Детальное минералогическое описание их приведено в работах Тилли (Tilley, 1951) и И. В. Островской и других (1965). Сингония обоих минералов кубическая: у сахаита  $a_0 = 14,64 \text{ \AA}$ , у харкерита —  $29,53 \text{ \AA}$  с псевдопериодом  $a_0^* = a_0/2$ . Возможные пространственные группы сахаита (по погасаниям):  $O_h^5 - Fm\bar{3}m$ ;  $O^3 - F43$ ;  $T^4 - F_d^2\bar{3}m$ ;  $T_h^3 - Fm\bar{3}$ ;  $T^2 - F23$ . Удельный вес сахаита 2,81 (вычисленный 2,79), харкерита — 2,94 (вычисленный 2,94);

И. В. Островской и другими (1965) при помощи метода инфракрасной спектроскопии удалось показать, что и сахаит, и харкерит содержат в своей структуре бор в тройной координации и что кремний в харкерите находится в виде изолированных групп  $SiO_4$ . Это позволило вывести структурные формулы обоих минералов и представить содержание элементарной ячейки сахаита, и, соответственно, псевдоячейки харкерита в следующем виде: сахаит  $Ca_{48}Mg_{16}(CO_3)_{16}(BO_3)_{28}Cl_4(OH)_8 \cdot 4H_2O$ ; харкерит  $Ca_{48}Mg_{16}Al_3(CO_3)_{18}(BO_3)_{15}(SiO_4)_{12}Cl_2(OH)_6 \cdot 3H_2O$ .

Модель структуры сахаита была построена при помощи геометрического анализа с учетом содержания различных атомов в элементарной ячейке и условий симметрии. В основу были положены данные, полученные из линейных разрезов Паттерсона — Харкера.

Структурные факторы  $F_{hkl}^2$  были вычислены из интенсивностей интерференций порошкограммы, как это было предложено Н. В. Беловым и В. П. Бутузовым (1947; см. таблицу). Построено три линейных разреза Паттерсона — Харкера. Направления разрезов выбраны вдоль координатной оси по диагонали грани элементарной ячейки и вдоль ее телесной диагонали. На всех разрезах наиболее интенсивные пики, отражающие расстояния между самыми тяжелыми атомами, оказались расположенными в точках  $0$ ,  $1/4$ ,  $1/2$ , и  $3/4$ . Это позволило разбить элементарную ячейку на восемь октантов и каждый октант — на восемь субоктантов, вершины или большая часть вершин которых образованы тяжелыми атомами. Длина ребра субоктанта равна  $1/4 a_0$ , т. е.  $3,66 \text{ \AA}$ . На разрезах по диагонали грани и по телесной диагонали на половине расстояния между наиболее интенсивными пиками расположены максимумы с меньшей интенсивностью, т. е. существуют межатомные расстояния, в два раза меньшие. Иначе говоря, менее тяжелые атомы располагаются в центрах граней субоктантов и в их центрах тяжести. При размещении атомов в ячейке принимались во внимание соотношение числа имеющихся позиций и количество атомов, условия симметрии, размер атомов и их координационное число и т. д. Сопоставление измеренных интенсивностей отражений с вычисленными для построенной модели структуры показало, что за небольшими

## Определение структурных факторов

$d$	$I$	$\theta$	$f_{\theta}$	$hkl$	$F_{hkl}^2$	$d$	$I$	$\theta$	$f_{\theta}$	$hkl$	$F_{hkl}^2$
8,4	9	5°15'	230	111	0,040	1,557	4	29°37'	5,9	664	0,678
5,16	22	8 36	83	220	0,265	1,491	12	31 05	5,3	844	2,264
4,21	5	10 34	57	222	0,088	1,468	2	31 38	5,1	933; 771; 755	0,392
3,65	3	12 13	41,5	400	0,072	1,412	2	33 02	4,7	773; 951	0,426
3,35	11	13 19	35	331	0,314	1,404	2,5	33 14	4,6	666; 1022	0,543
2,98	3	15 00	27	422	0,111	1,290	9	36 37	3,8	880	2,368
2,81	13	15 53	23,5	333; 511	0,553	1,276	2,5	37 06	3,7	955; 971;	0,676
2,58	100	17 21	20	440	5,000					11.3.1	
2,44	6	18 25	17,5	600; 442	0,342	1,252	2	37 56	3,6	866; 10.6.0	0,556
2,31	8	19 27	15,5	620	0,516	1,239	1	38 24	3,5	973; 11.3.3	0,286
2,23	3	20 14	14,1	533	0,213	1,234	2	38 35	3,5	10.6.2	0,286
2,20	5	20 28	13,8	622	0,362	1,218	4	39 11	3,4	12.0.0	1,176
2,108	56	21 25	12,5	444	4,480	1,166	1	41 18	3,1	975; 11.5.3	0,322
2,044	10	22 07	11,8	711; 551	0,847	1,155	4	41 47	3,0	12.4.0	1,333
1,951	14	23 14	10,3	642	1,359	1,144	2,5	42 16	3,0	991	0,833
1,902	5	23 52	9,6	553; 731	0,521	1,127	1	43 04	2,95	10.8.2	0,339
1,827	40	24 55	8,8	800	4,545	1,117	1	43 35	2,90	11.5.5; 11.7.1;	0,345
1,722	6	26 33	7,6	822; 660	0,789					13.1.1	
1,686	5	27 10	7,2	555; 751	0,694	1,100	4	44 23	2,83	12.4.4	1,413
1,676	4	27 20	7,1	662	0,563	1,089	1,5	44 57	2,82	12.6.0	0,532
1,633	6	28 07	6,7	840	0,896	1,077	1,5	45 28	2,80	12.6.2	0,536
1,603	1	28 42	6,3	753; 911	0,159	1,055	4	46 51	2,73	888	1,425

исключениями сильные отражения соответствуют сильным, слабые — слабым. Точное определение координат атомов будет возможным только после того как будет найден материал, пригодный для монокристалльной съемки.

Предлагаемая здесь структура сахаита может быть описана следующим образом. В узлах гранецентрированной ячейки с  $a_0 = 14,64 \text{ \AA}$  находятся атомы хлора, атомы кальция двух сортов:  $\text{Ca}_I$  располагается на серединах ребер октантов элементарной ячейки,  $\text{Ca}_{II}$  — в центрах их граней. Середины ребер элементарной ячейки остаются незанятыми. Тем самым каждый октант разбивается в свою очередь на восемь субоктантов с кальцием, хлором и пустыми позициями в вершинах. Из 64 субоктантов 16 заселены атомами магния, 32 — группами  $\text{VO}_3$  и 16 — группами  $\text{CO}_3$ . Магний располагается в центрах субоктантов, плоские группы  $\text{VO}_3$  и  $\text{CO}_3$  — перпендикулярно осям третьего порядка. Атомы кислорода, принадлежащие группам  $\text{VO}_3$ , входят одновременно в октаэдрическую координационную сферу магния и находятся вблизи центров граней субоктантов, но сдвинуты несколько в сторону бора.

Октанты двух сортов; четыре из них, расположенные по тетраэдру, содержат магний и  $\text{V}_I$ , четыре другие — кальций и  $\text{V}_{II}$ . В каждом  $\text{Mg-V}_I$ -октанте четыре октаэдра  $\text{MgO}_6$  расположены по тетраэдру и соединяются четырьмя группами  $(\text{V}_I)\text{O}_3$  через общие атомы кислорода.  $\text{V}_{II}$  таким же способом соединяет группы  $\text{Mg}_4(\text{V}_{II})_4\text{O}_{24}$  соседних октантов, в результате чего образуется бесконечный боро-магниево-кислородный каркас, состоящий из  $\text{MgO}_6$ -октаэдров и треугольных групп  $\text{VO}_3$ .

Группы  $\text{CO}_3$  помещаются в  $\text{C-V}_{II}$ -октантах, в центрах тяжести четырех субоктантов, расположенных по тетраэдру; их плоскости перпендикулярны осям третьего порядка, они полностью вписаны в субоктанты и распола-

гаются каждая между тремя атомами Са<sub>I</sub> и тремя атомами Са<sub>II</sub>, образуя блоки кальцитовой структуры. Вокруг каждого атома Са размещается десять атомов кислорода: шесть из них принадлежат группам ВО<sub>3</sub>, четыре — группам СО<sub>3</sub>. В координационную сферу Са<sub>I</sub>, кроме того, входит хлор. Атомы бора частично замещены протонами (о многочисленных примерах замещения высокоразрядных катионов на протоны см. McConnell, 1963).

Характерной особенностью описанной структуры является наличие пустот диаметром около 6,5 Å, которые находятся в центрах бороуглеродных октантов и ограничены атомами Са<sub>II</sub>, расположенными по октаэдру, и плоскостями треугольников СО<sub>3</sub> и ВО<sub>3</sub>. На элементарную ячейку приходится четыре таких пустоты.

Структуру сахаита можно описать также, пользуясь представлением о плотнейших шаровых упаковках: ее можно рассматривать как плотнейшую кубическую упаковку из атомов кислорода и кальция, в которой отсутствует  $\frac{1}{4}$  часть кальция и  $\frac{1}{4}$  часть кислорода и, кроме того, из оставшихся  $\frac{3}{4}$  кислорода  $\frac{1}{4}$  смещена со своих позиций. Иначе говоря, структуру сахаита можно считать производной от более простой структуры типа перовскита СаTiO<sub>3</sub>. Как известно, в структурах этого типа все пространство оказывается выложенным нацело из октаэдров и кубических кубооктаэдров с вершинами в центрах тяжести атомов кислорода. В перовските кубооктаэдры заселены Са, октаэдры — Ti.

Целая серия производных структур получается при различном характере заселения октаэдрических пустот. Например, тип К<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> ( $\frac{1}{2}$  октаэдров пустует); Cs<sub>3</sub>As<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub> ( $\frac{1}{3}$  октаэдров пустует); (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>FeF<sub>6</sub> ( $\frac{1}{2}$  часть октаэдров заселена Fe,  $\frac{1}{2}$  часть — NH<sub>4</sub>). Но возможны случаи, когда остаются пустыми позиции, соответствующие шарам плотнейшей упаковки. Так, в структурах типа ReO<sub>3</sub> или Te (OH)<sub>6</sub> пустуют все кубооктаэдры, т. е. отсутствует  $\frac{1}{4}$  часть атомов, образующих плотнейшую упаковку (Белов, 1947).

В описываемой здесь структуре сахаита также отсутствует  $\frac{1}{4}$  всех шаров плотнейшей упаковки, но дефицит образуется не за счет выпадения всех крупных катионов из кубооктаэдров, как в предыдущем случае, а исчезает лишь четверть таких катионов и одна четвертая часть атомов кислорода; в результате появляется возможность замещения части октаэдров на плоские группы ВО<sub>3</sub> и СО<sub>3</sub>, но большая часть кубооктаэдров при этом деформируется. В сахаите кальций находится в искаженных кубооктаэдрах, превратившихся в десятивершинники и одиннадцативершинники, магний размещается в правильных октаэдрах, бор центрирует треугольные грани правильных полых кубооктаэдров, углерод располагается в центре треугольных граней полых кубооктаэдров, хотя и искаженных, но сохранивших все 12 вершин. Имеются четыре типа слоев полинговских полиэдров, состоящих из октаэдров и половинок кубооктаэдров и параллельных слоям плотнейшей упаковки. В первом слое  $\frac{3}{4}$  всех октаэдрических пустот заселены магнием, на месте  $\frac{1}{4}$  расположены группы СО<sub>3</sub>. При этом ряды октаэдров, полностью заселенных магнием, чередуются с рядами, в которых MgO<sub>6</sub>-октаэдры перемежаются с группами СО<sub>3</sub>. В днищах правильных кубооктаэдров располагаются В<sub>I</sub> и В<sub>II</sub>. Второй слой заселен исключительно атомами В<sub>I</sub>, расположенными в наклонных стенках половинок правильных кубооктаэдров. В третьем слое  $\frac{1}{4}$  октаэдрических пустот занята магнием, на месте  $\frac{3}{4}$  находятся группы СО<sub>3</sub>. В четвертом слое размещаются только атомы В<sub>II</sub>, центрирующие наклонные стенки половинок правильных кубооктаэдров.

В литературе описаны структуры минералов нортупита и тихита, имеющие много общих черт с описанной здесь структурой сахаита (Shiba, Watanabé, 1931; Gossner, 1931). Если сравнить пространственное расположение атомов в структуре нортупита с их расположением в сахаите, то окажется, что в нортупите Na<sub>48</sub>Mg<sub>16</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>32</sub>Cl<sub>16</sub> роль кальция играет натрий; магний, как и в сахаите, занимает  $\frac{1}{4}$  часть позиций в центрах субоктантов, остальные  $\frac{3}{4}$  субоктантов заняты 16 атомами Cl и 32 атомами СО<sub>3</sub>. Про-

странственная группа нортунита  $Fd\bar{3}$  предусматривает наличие центров симметрии внутри  $1/2$  части субоктантов. Именно они заполняются магнием и хлором. Группы  $CO_3$  здесь имеют общие атомы кислорода с  $MgO_6$ -октаэдрами и кристаллохимически аналогичны группам  $VO_3$  сахаита. Крупные атомы Cl, «втискиваясь» внутри субоктантов, как бы раздвигают атомы натрия, и они вследствие этого имеют координату 0,225, а не 0,250, как кальций в сахаите. Позиции в узлах гранецентрированной ячейки, в центрах октантов, на серединах ребер элементарной ячейки и в ее центре пустуют. Атомы кислорода несколько сдвинуты с положений в центрах граней субоктантов:  $a_0 = 14,16 \text{ \AA}$ .

Структура типа  $Na_{48}Mg_{16}(CO_3)_{32}(SO_4)_8$  отличается от структуры нортунита тем, что места хлора в центрах субоктантов пустуют. В восьмикратной позиции в начале координат находится сера, окруженная четырьмя атомами кислорода. Углы двух соседних  $SO_4$ -тетраэдров направлены туда, где в структуре нортунита находится Cl, т. е. один атом хлора как бы замещается двумя атомами кислорода соседних групп  $SO_4$ . Эти атомы кислорода размещаются между тремя атомами натрия каждый, в двух противоположных гранях бывшего октаэдра  $ClNa_6$ .

Интересно, что структура сахаита сопоставима также с хорошо известной структурой другого борного минерала — борацита  $Mg_3B_7O_{10}Cl$  (Ito a. o., 1951; Белов, 1952). Несмотря на разное различие химических формул и разное координационное число бора (равное трем в сахаите и четырем в бораците), относительные положения атомов в обеих структурах очень сходны. На элементарную ячейку борацита приходится 24 атома магния, 24 атома бора в тетраэдрической координации, 32 атома бора внутри треугольных пирамид, составленных атомами кислорода, 8 атомов хлора, 8 атомов кислорода, каждый из которых является общей вершиной 4 пирамид  $BO_4$ , и 96 атомов кислорода тетраэдров  $VO_4$ . Если разбить элементарную ячейку борацита на 8 октантов и 64 субоктанта, как это мы делали при описании структуры сахаита, то окажется, что хлор, как и в сахаите, занимает позиции в вершинах октантов, магний расположен на серединах их ребер (аналогично  $Ca_I$  сахаита), атомы бора с четверной координацией — в центрах граней октантов (аналогично  $Ca_{II}$  сахаита), атомы кислорода, являющиеся вершинами пирамид, — в центрах октантов. Атомы бора из острых пирамид расположены внутри субоктантов, так же как и бор в сахаите, но несколько выдвинуты из плоскостей кислородных треугольников, а 96 атомов кислорода тетраэдров  $VO_4$  находятся в общих позициях, но в положениях, близких к центрам граней субоктантов. Таким образом, структуру борацита геометрически также можно рассматривать как производную от перовскитовой, в которой 64 кубооктаэдра заселены 24 атомами магния, 24 атомами бора, 8 атомами хлора и 8 атомами кислорода; половина из 64 октаэдров пустует, в другой половине расположены 32 атома бора. Половина атомов кислорода (96) отсутствует, соответственно вторая половина несколько смещена с позиций в центрах граней субоктантов.

Порошкограмма харкерита отличается от порошкограммы сахаита лишь наличием нескольких слабых дополнительных линий; следовательно, структуры обоих минералов, без сомнения, очень близки. Сравнение их формул —  $Ca_{48}Mg_{16}(CO_3)_{16}(BO_3)_{28}Cl_4(OH)_8 \cdot 4H_2O$  (сахаит) и  $Ca_{48}Mg_{16}Al_3(CO_3)_{18}(BO_3)_{15}(SiO_4)_{12}Cl_2(OH)_6 \cdot 3H_2O$  (харкерит) — показывает, что состав харкерита сложнее. При переходе от сахаита к харкериту часть треугольных групп  $VO_3$  частично замещается на тетраэдры  $SiO_4$ ; кроме того, появляются дополнительные атомы алюминия. При этом параметр  $a_0$  удваивается, однако длина ребер ячейки сахаита и псевдоячейки харкерита различается лишь на 0,12  $\text{\AA}$ .

Вероятнее всего, дополнительные атомы кислорода и алюминия используются для своего замещения пустоты, расположенные в центрах боро-углеродных октантов. В стенках каждого такого «фонаря» имеется четыре группы  $VO_3$ , расположенные по тетраэдрическому закону. Если каждая из них будет достроена до тетраэдра, то четыре дополнительных атома кислорода в свою очередь составят тетраэдр в центре октанта, который может заселиться алюминием. При замещении  $4(BO_3)^{3-}$  на  $4(SiO_4)^{4-}$  появляется четыре отрицательных заряда, три из которых компенсируются алюминием, один — за счет частичного замещения групп  $(BO_3)^{3-}$  на  $(CO_3)^{2-}$  и исчезновения части атомов  $Cl^{1-}$ . Таким образом, в харкерите мы предполагаем наличие групп  $Al(SiO_4)_4$ , состоящих из центрального тетраэдра  $AlO_4$  и соединенных с ним общими вершинами четырех тетраэдров  $SiO_4$ . Такие же группы имеются, по-видимому, в структуре зуньита (Загальская, Белов, 1963).

Замещение треугольных анионов на тетраэдрические без существенной перестройки структуры, которое наблюдается при переходе от са-



хаита к харкериту, установлено в структуре гексагональной соли  $\text{Na}_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4)$ , ромбическая модификация которой известна в природе под названием бёркита. В этом соединении ионы  $\text{CO}_3$  и  $\text{SO}_4$  замещают друг друга в широких пределах (от 14 до 50 мол. %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), причем увеличение содержания  $[\text{SO}_4]^{2-}$  вызывает лишь некоторое увеличение параметров элементарной ячейки и появление на порошкограмме слабых дополнительных линий (Хлапова, Буровая, 1957; Хлапова, Ковалева, 1963).

Таким образом, сахаит и харкерит представляют собой минералы, для которых характерен сложный изоморфизм, при котором целый блок из четырех групп  $(\text{BO}_3)^{3-}$  замещается на группу  $[\text{Al}(\text{SiO}_4)_4]^{13-}$ ; при этом баланс валентностей устанавливается за счет изменения содержания хлора, протонов или групп  $\text{CO}_3$ . Такого рода изоморфизм оказывается возможным благодаря наличию в структуре сахаита довольно крупных пустот.

Рассмотрение особенностей кристаллической структуры сахаита и харкерита приводит к выводу о том, что максимально возможное количество атомов кремния, которое может приходиться на псевдоячейку харкерита, равно 16. Промежуточные члены должны содержать число атомов, кратное четырем, а количество алюминия должно коррелироваться с содержанием кремния. Однако эта картина неизбежно будет осложняться тем, что в каких-то не очень широких пределах возможно замещение групп  $\text{BO}_3$  на  $\text{CO}_3$ , бора — на протоны, магния — на алюминий и т. п. Кроме того, зерна харкерита (Tilley, 1951) нередко имеют зональное строение, обусловленное чередованием зон изотропных и со слабым аномальным двупреломлением, что, возможно, связано с различным относительным содержанием бора и кремния в отдельных зонах. Поэтому попытки получить при расчете химических анализов кратные соотношения между атомными количествами отдельных элементов только в редких случаях будут иметь успех.

Расчет анализа необходимо вести по методу Хей с учетом удельного веса и параметра элементарной ячейки. При этом следует иметь в виду, что количество отдельных атомов в ячейке сахаита и тем более в псевдоячейке харкерита может колебаться для различных анализов и даже выражаться дробными числами, но сумма анионных групп  $\text{BO}_3 + \text{SiO}_4 + \text{CO}_3 + \text{H}_x\text{O}_x$  должна быть равной 48.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Белов Н. В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. Изд-во АН СССР, 1947.
- Белов Н. В., Бутузов В. П. О непосредственном определении параметров в кристаллических структурах. — Докл. АН СССР, 1947, 57, № 8.
- Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. 14. структура борацита. — Мин. сб. Львовск. геологич. об-ва, 1952, № 6.
- Белов Н. В., Мокеева В. И. Применение методов гармонического анализа для установления параметров кристаллических структур по стандартным порошковым рентгенограммам. — Труды Ин-та кристаллографии АН СССР, 1949, вып. 5.
- Загальская Ю. Г., Белов Н. В. О кристаллической структуре зунита. — Кристаллография, 1963, 8, вып. 4.
- Островская И. В., Перцев Н. Н., Никитина Н. Б. Сахаит — новый карбонат-борат кальция и магния и его соотношение с харкеритом. — Зап. Всес. минерал. об-ва, 1966, ч. 95, вып. 2.
- Хлапова А. Н., Буровая Э. Е. Рентгенографическое и кристаллооптическое исследование сплавов системы  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ . — Ж. неорг. химии, 1957, 11, вып. 8.
- Хлапов А. Н., Ковалева Е. С. О гексагональном беркеитовом твердом растворе ( $\gamma'$ -фаза) в системе  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ . Ж. структ. химии, 1963, 4, № 4.
- McConnell D. Hydrogen ion incorporation in crystals. — Science, 1963, 141, N 3576.
- Gossner B., Koch G. Über das Kristallgitter von Langbeinit, Northrupit und Chanksit. — Z. Krist., 1931, N 80.
- Ito T., Morimoto N., Sadanga R. The crystal structure of boracite. — Acta cryst., 1951, 4, N 4.
- Shiba H., Watanabe T. — C. R. Acad. Sci. Paris, 1931, 193, N 26.
- Tilley C. E. The zoned contact skarns of the Broadford area: a study of boron — fluorine metasomatism in dolomites. — Min. Mag. 1951, 29, N 214.

И. В. ОСТРОВСКАЯ

## О ФОРМУЛЕ НОВОГО БОРАТА САТИМОЛИТА

Условия нахождения и свойства нового минерала сатимолита описаны в статье В. М. Бочарова и других<sup>1</sup>. Настоящая заметка содержит результаты исследований, позволивших установить формулу этого минерала, имеющего сложный и своеобразный химический состав.

Переданный нам для изучения образец представлял собой белые угловатые обломки размером до 2 мм. Под бинокулярной лупой было установлено, что материал неоднороден; наряду с сатимолитом он содержал желвачки буровато-серого цвета, а также незначительное количество обломков смоляно-черного цвета и ярко-красных включений. Были выбраны наиболее чистые кусочки, осторожно раздавлены так, чтобы не нарушилась цельность буровато-серых включений. Последние оптическим методом и по ИК-спектру поглощения были идентифицированы как борацит. Полученный при раздавливании кусочков порошок был тщательно очищен от примесей под бинокулярной лупой.

Полученная таким путем проба просматривалась под микроскопом в иммерсионных препаратах. Она оказалась сложенной мельчайшими ( $< 0,001$  мм) зернами сатимолита неправильной формы, среди которых были вкраплены единичные зерна или группы зерен борацита, имеющих тот же размер. Количество борацита — не более 15—20%. Других примесей не обнаружено. Поскольку разделить оба минерала не удалось, химический и термический анализы, а также определение удельного веса и ИК-спектра поглощения производились из пробы, содержащей примесь борацита.

Сатимолит, так же как и борацит, медленно разлагается холодной водой. Хорошо растворяется в соляной кислоте.

Химический анализ (см. таблицу) был выполнен в микрохимической лаборатории ВИМС аналитиком И. Н. Кузнецовой из навески 100 мг. Удельный вес анализировавшегося образца, определенный В. С. Амелиной микрообъемным методом из навески 15 мг, оказался равным  $2,10$  г/см<sup>3</sup>. При расчете анализа (см. таблицу) принималось, что железо изоморфно замещает магний в бораците, поскольку борацит имеет буровато-серый цвет, а сатимолит — снежно-белый. Таким образом, атомные количества бора и хлора, соответствующие борациту, вычитались по сумме магния и железа. Оставшиеся атомные количества элементов в пределах точности анализа относятся между собой как целые числа.

Содержание примеси борацита составило 31 вес.%. Пересчет удельного веса с учетом этого количества примеси дал для чистого сатимолита значение  $1,70$  г/см<sup>3</sup>. Так как борацит значительно тяжелее, в объемном выражении его примесь существенно меньше, чем согласуется с наблюдениями в иммерсионных препаратах. Таким образом, химический

<sup>1</sup> В. М. Бочаров и др. Новый минерал сатимолит — водный хлорсодержащий борат алюминия и щелочей. См. настоящий сборник.

Таблица

## Расчет химического анализа

Компоненты	Вес. %	Атомные количества			Количество атомов в формуле		Вес. % после вычитания борацита	Вес. % в пересчете на 100	Теоретический состав при Na : K = 2 : 1	Атомные количества	Количество атомов в ячейке
		сатимолит с примесью борацита	борацит	сатимолит	при коэффициенте пересчета 0,0819	округленно					
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35,80	1,0281	0,5376	0,4905	5,99	6	17,08	24,76	24,92	0,7157	12,02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,62	0,3260	—	0,3260	3,98	4	16,62	24,10	24,32	0,4770	8,01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,78	0,0223	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CaO	Не обн.	—	0,2304	—	—	—	—	—	—	—	—
MgO	8,39	0,2081	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Na <sub>2</sub> O	4,97	0,1603	—	0,2490	3,04	3	4,97	7,21	7,39	0,2384	4,00
K <sub>2</sub> O	4,18	0,0887	—	—	—	—	4,18	6,06	5,62	0,1193	2,00
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	19,33	2,1458	—	2,1458	26,20	26	19,33	28,03	27,93	3,1005	52,08
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	Нет	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cl	11,48	0,3238	0,0768	0,2470	3,01	3	8,76	12,70	12,68	0,3576	6,00
Сумма	102,55	—	—	—	—	—	70,94	102,85	102,86	—	—
—(O=Cl <sub>2</sub> )	2,59	0,1619	—	0,1235	—	—	1,97	2,85	2,86	—	—
Сумма	99,96	—	—	—	—	—	68,97	100,00	100,00	—	—
Уд. вес		2,10	3,00	1,70	—	—	—	—	1,70	—	—

состав сатимолита может быть выражен следующей брутто-формулой:  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{NaCl} \cdot \text{KCl} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ . В графе 8 таблицы приведен теоретический состав, рассчитанный по этой формуле.

Для подтверждения факта вхождения  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$  в состав минерала был проанализирован на щелочи и хлор полученный нами дополнительно образец сатимолита, сложенный полностью хорошо образованными ромбическими пластинками (к сожалению, он имелся в очень небольшом количестве). Образец был тщательно отобран под бинокулярной лупой от комочков, в которых сатимолит мог быть сцементирован хлоридами. В иммерсионных препаратах он состоял из отдельных пластиночек сатимолита с небольшой примесью изометрических зерен борацита. В навеске 10 мг микрохимическим методом обнаружено 6,24%  $\text{Na}_2\text{O}$ ,

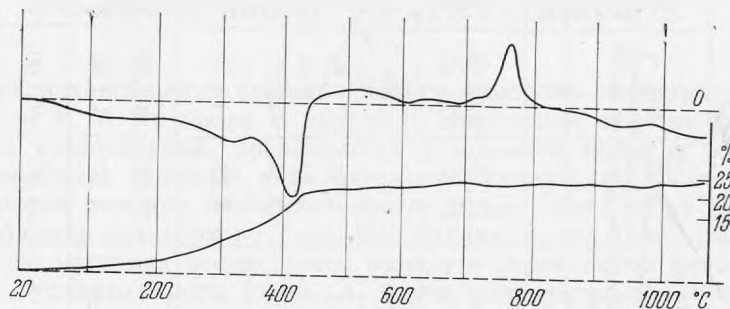


Рис. 1. Дифференциальная термическая кривая и кривая обезвоживания сатимолита

4,97%  $\text{K}_2\text{O}$  и 12,0%  $\text{Cl}$  (аналитики Н. И. Степанова и Р. Л. Телешова ИГЕМ АН СССР). Соответствующие атомные количества равны 0,2012 0,1055 и 0,3381, т. е.  $\text{NaCl}$  содержится приблизительно в два раза большим количестве, чем  $\text{KCl}$ . По избытку хлора, равному 0,0314 атомных количеств, легко подсчитать, что примесь борацита составляет 13%; следовательно, содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$  для чистого минерала будет соответственно 7,2 и 5,7%, т. е. в пределах точности определения равно теоретическому.

В последней графе таблицы приведены количества атомов в элементарной ячейке, вычисленные умножением теоретических атомных количеств металлов и хлора на фактор  $F = Vd$  0,006023 = 16,81, где  $V$  — объем элементарной ячейки в  $\text{Å}^3$ , равный 1639,6  $\text{Å}^3$ ,  $d$  — удельный вес (Борнеман-Старынкевич, 1964). Полученные таким путем целочисленные значения, в два раза превышающие количества соответствующих атомов в формуле, рассчитанной из химического анализа, свидетельствуют о том, что полученная нами формула сатимолита, удельный вес и параметры элементарной ячейки хорошо согласуются между собой; количество формульных единиц в ячейке  $Z = 2$ . Из этих же расчетов следует, что теоретический удельный вес совпадает с измеренным.

Для получения информации, которая позволила бы сделать предположение относительно структурной формулы сатимолита, был выполнен термический анализ изучаемого образца и получен инфракрасный спектр поглощения.

Дифференциальная термическая кривая и кривая потери веса сняты Н. Ф. Соловьевой (ИГЕМ АН СССР, навеска 62,6 мг; рис. 1). При нагревании сатимолита улетучивание воды происходит постепенно в интервале 100—430°. Потеря веса при 420° полностью соответствует процентному содержанию воды в образце. Несмотря на то что выделение воды происходит постепенно и непрерывно, намечаются три интервала, отличающиеся по скорости этого процесса. Каждому из них на дифференциальной термической кривой соответствует эндотермический пик или перегиб.

Наиболее низкотемпературная вода, не менее 3 молекул из 13, выделяется медленно. При 260° скорость несколько возрастает, второе повышение скорости наблюдается при 370°. Кроме того, термическим анализом устанавливается существование характерной для боратов экзотермической реакции при 760°, называемой боратовой перегруппировкой (Николаев, 1947). Общая потеря веса при 1100°, достигающая 26,84%, почти равна содержанию воды и хлора, входящих в состав сатимолита. Боразит до 1100° не изменяется (Heide, 1955).

ИК-спектр поглощения снят на спектрофотометре UR-10. Препарат готовился путем осаждения частиц на пластинку KBr из суспензии в бутиловом спирте (рис. 2). Обнаружены полосы (в  $\text{см}^{-1}$ ): 445 (шир.); 480 (плечо); 570 (средн.); 615 (сл.); 690 (средн.); 785 (сл.); 830 (сл.); 960 (сильн., шир.); 1140 (средн.); 1290 (сильн.); 1375 (средн.); 1450

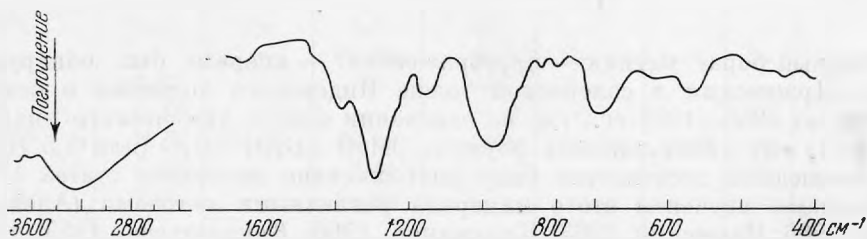


Рис. 2. ИК-спектр поглощения сатимолита в области 400—3700  $\text{см}^{-1}$

(плечо); 1640 (сл.); 3200 (оч. шир.). Наличие в спектре полосы поглощения при 1640  $\text{см}^{-1}$  определенно указывает на то, что часть воды в структуре сатимолита находится в виде молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Какое-либо определенное заключение о координационном числе бора в данном случае сделать затруднительно, поскольку невозможно достоверно отличить полосы валентных колебаний связей В—О от полос, обусловленных деформационными колебаниями гидроксильных групп.

Таким образом, данных, позволяющих с большой степенью достоверности судить о характере борокислородного аниона в сатимолите, получить не удалось, однако некоторые предположения можно сделать. Если алюминий в сатимолите играет ту же роль, что щелочные и щелочноземельные металлы в других кислородных соединениях бора, то этот минерал относится к боратам (с отношением  $\text{MeO} : \text{B}_2\text{O}_3 \geq 1$ ), в структуре которых в случае большого содержания воды имеются тетраэдры  $\text{B}(\text{OH})_4$ , изолированные или конденсированные в той или иной степени. Тогда, учитывая установленный выше факт нахождения части воды в виде молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , структурную формулу можно написать в виде:  $\text{KNa}_2\text{Al}_4 [\text{BO}(\text{OH})_2]_6 (\text{OH})_6\text{Cl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{KNa}_2\text{Al}_4 [\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6]_3 \cdot (\text{OH})_6\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . В первом случае подразумевается наличие цепей или конец из борокислородных тетраэдров, во втором — диортогрупп, аналогичных таковым в пинноите,  $\text{Mg} [\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6]$ . Но не исключена возможность, что часть алюминия находится в тетраэдрическом окружении кислорода и входит в анионную группу. Тогда возможен бор в тройной координации и, следовательно, более сложный радикал. Пока не получено каких-либо определенных данных о структуре сатимолита, его формулу удобно писать в следующем виде:  $\text{KNa}_2\text{Al}_4 (\text{B}_2\text{O}_5)_3\text{Cl}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

- Борнеман-Старынкевич И. Д. Руководство по расчету формул минералов. Изд-во «Наука», 1964.  
 Николаев А. В. Физико-химическое изучение природных боратов. Изд-во АН СССР, 1947.  
 Heide F. Über bemerkenswerte Borazit-Vorkommen in den Kalilagern des Südhartzbezirkes.— *Chemie der Erde*, 1955. 17, Н. 3.

## И. В. ОСТРОВСКАЯ, И. Б. НИКИТИНА О ФОРМУЛЕ ПРЕОБРАЖЕНСКИТА

Водный борат магния — преобразенскит — впервые был обнаружен Я. Я. Яржемским в соленосной толще Индерского поднятия и описан в работах 1956—1957 гг., где на основании одного химического анализа (табл. 1) ему приписывалась формула  $3\text{MgO} \cdot 5\text{V}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (или  $4,5 \text{H}_2\text{O}$ ). За прошедшее десятилетие было опубликовано несколько статей с результатами изучения этого минерала различными методами (Александров, 1966; Изюмский, 1963; Каражанов, 1966; Кондратьева, 1959, 1962, 1966, 1969; Коробов, 1963; Кострюкова, 1964; Татарский, 1967; Толмачев, Макаров, 1964). Но только в работе И. И. Толмачева и В. Б. Макарова содержится еще один химический анализ, расчет которого привел к формуле  $4\text{MgO} \cdot 7\text{V}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . В сборнике «Методы анализа рассолов и солей» (1964) для преобразенскита дана формула  $5\text{MgO} \cdot 9\text{V}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (на основе неопубликованного анализа, выполненного в химической лаборатории ВНИИГалургии).

Проведенный нами расчет показал, что все три формулы неудовлетворительно согласуются с измеренным удельным весом и параметрами элементарной ячейки, определенными В. В. Кондратьевой (1962), и поэтому ни одна из них не отвечает, по-видимому, действительному составу преобразенскита.

Образец для исследования был нами получен от Я. Я. Яржемского. Он представлял собой агрегат лимонно-желтых, несколько удлиненных зерен преобразенскита с преобладающим размером 0,25—1,00 мм. После промывания водой он распался на отдельные прозрачные зерна, в которых под бинокулярной лупой не было обнаружено никаких включений. В промывочной воде качественной реакцией определено значительное количество Cl и немного  $\text{SO}_3$ , т. е. зерна преобразенскита были цементированы воднорастворимыми хлоридами с сульфатами.

Спектральным анализом в этом образце кроме Mg и V были обнаружены лишь тысячные доли процента Na, Cu, Si, Al, Fe и Ca (аналитик А. С. Дудыкина). Результат химического анализа, выполненного одним из авторов (И. Б. Никитиной), приведен в табл. 1. По сравнению с двумя предыдущими анализами установлено более высокое содержание  $\text{V}_2\text{O}_3$  и более низкое содержание  $\text{H}_2\text{O}$ .

Количество атомов Mg, V и H в элементарной ячейке вычисляли путем умножения соответствующих атомных количеств на фактор  $F = Vd$  0,00623 (Борнеман-Старынкевич, 1964), равный для преобразенскита 23, 34;  $V$  — объем элементарной ячейки, равный 1584,  $3\text{Å}^3$  (Кондратьева, 1962),  $d$  — измеренный удельный вес, равный 2,445 (определен Е. Погодиной пикнометрическим методом для оригинала анализа). Расчет анализа привел к брутто-формуле:  $3\text{MgO} \cdot 5,5\text{V}_2\text{O}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$  при  $Z = 4$ . Вычисленный удельный вес для этой формулы практически совпал с измеренным (см. табл. 1).

Таблица 1

## Химический состав преображенскита

Компоненты	Вес. %			Атомные количества	Количество атомов			Теоретический состав
	1	2	3		в ячейке	в формуле		
MgO	20,82	20,44	20,65	0,5122	11,95	2,99	3	20,68
CaO	0,01	—	Не обн.	—	—	—	—	—
Na <sub>2</sub> O	0,38	—	—	—	—	—	—	—
K <sub>2</sub> O	0,25	—	—	—	—	—	—	—
R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,11	—	0,17	—	—	—	—	—
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60,91	63,66	65,90	1,8925	44,17	11,04	11	65,47
SO <sub>3</sub>	Не обн.	—	—	—	—	—	—	—
SiO <sub>2</sub>	0,13	—	0,30	—	—	—	—	—
F	—	—	Не обн.	—	—	—	—	—
Cl	0,82	—	—	—	—	—	—	—
Br	0,008	—	—	—	—	—	—	—
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	14,30	15,86	13,39	1,4864	34,69	8,67	9	13,85
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,20	—	0,16	—	—	—	—	—
H. o.	0,06	—	Не обн.	—	—	—	—	—
Сумма	93,00	99,96	100,57	—	—	—	—	100,0
Уд. вес	—	—	2,445 ± 0,004	—	—	—	—	2,452

Примечание. 1 — Я. Я. Яржемский (1956); аналитики Е. М. Петрова и В. П. Ерехович; 2 — И. И. Толмачев и В.\*В. Макаров (1964); аналитик В. М. Гудожникова; 3 — анализ выполнен И. Б. Никитиной.

Таблица 2

## Потери при прокаливании преображенскита, мг

Показатель	Желтый преображенскит (оригинал анализа)	Белый преображенскит
Потеря при прокаливании (1000°)	16,40	16,38
H <sub>2</sub> O, определенная прямым методом	13,48	13,39
Разность . . . . .	2,92	3,01
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
в непрокаленном образце . . . . .	66,07	65,92
в прокаленном образце . . . . .	63,33 *	62,81
разность . . . . .	2,74	3,11

\* Цифра дана в пересчете к непрокаленному материалу.

В процессе выполнения анализа было обнаружено, что потеря при прокаливании существенно выше, чем содержание воды, определенное прямым методом. Для того чтобы показать, что при прокаливании улетучивается часть борного ангидрида, в двух образцах преображенскита из различных месторождений параллельно были определены: 1) потеря при прокаливании; 2) содержание H<sub>2</sub>O прямым методом; 3) содержание B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в непрокаленном материале; 4) содержание B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в прокаленных образцах (при расчете за 100% принимали вес до прокаливании). Результаты представлены в табл. 2, из которой видно, что в обоих образцах избыток потери при прокаливании против содержания воды равен разности между



содержаниями бора, определенными из непрокаленной и предварительно прокаленной навески, т. е. несомненно, что при прокаливании улетучивается приблизительно 3%  $B_2O_3$ .

Кривые потери веса, дифференциальные термогравиметрические и термические кривые, снятые Н. Т. Ивановой на дериватографе в термической лаборатории ИГЕМ АН СССР с тех же образцов, оказались идентичными (рис. 1).

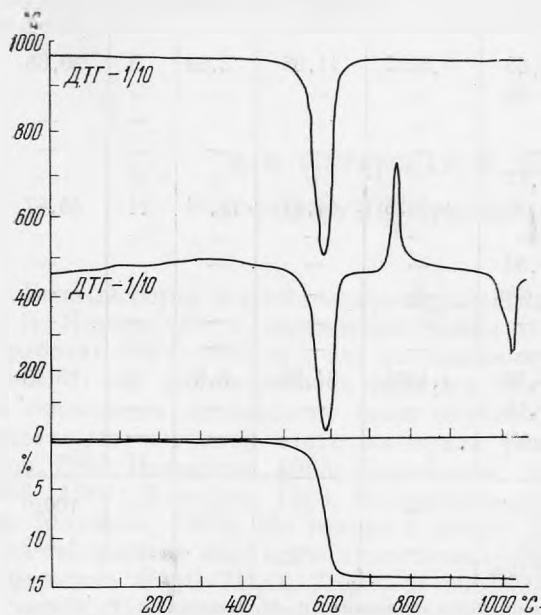


Рис. 1. Дифференциальная термогравиметрическая кривая, дифференциальная термическая кривая и кривая потери веса преобразенскита

При скорости нагревания 10 град/мин потеря веса достигает 15% и происходит одноактно при температуре 520—600°, независимо от того, был растерт образец до нагревания или нет. Это свидетельствует о том, что бор выделяется одновременно с парами воды, по-видимому, в виде  $H_3BO_3$ , поскольку из борных кислот только эта кислота летуча. Количество борного ангидрида, захваченного парами воды, зависит от режима нагревания и, вероятно, может существенно снижаться при малых скоростях нагрева. Возможно, с этим обстоятельством связано завышенное содержание воды и заниженное  $B_2O_3$  в предыдущих анализах (см. табл. 1).

Относительно структурной формулы преобразенскита вполне определенные заключения можно сделать, основываясь на данных, полученных из ИК-спектра поглощения (рис. 2) (спектрофотометр UR-10, препараты готовились путем осаждения минерала из суспензии в спирте на пластинку K.Br). Широкие интенсивные полосы в спектре наблюдаются как

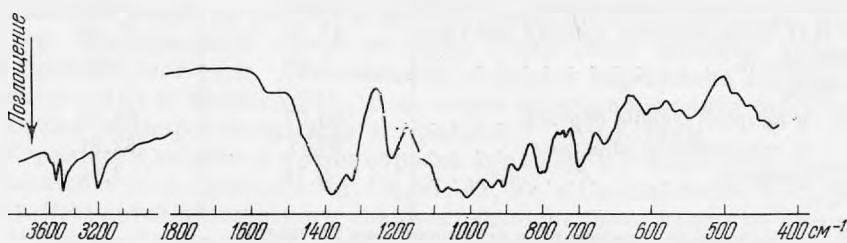


Рис. 2. ИК-спектр поглощения преобразенскита

в области  $1400\text{ см}^{-1}$ , так и в области  $1000\text{ см}^{-1}$ , что доказывает присутствие в структуре бора и в четверной, и в тройной координациях одновременно. Отсутствие полос в области  $1600\text{—}1700\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о том, что в структуре преобразенскита нет молекул  $H_2O$  и вся вода входит в виде групп  $(OH)$ . Это позволяет структурную формулу написать в виде  $Mg_3B_{11}O_{15}(OH)_9$ . Согласно правилу Крэг-Му (Krogh-Moe, 1962), для водных боратов с отношением  $MeO : B_2O_3 < 1$  количество тетраэдрического бора в элементарной ячейке равно суммарному заряду катионов.

Следовательно, в преобразенските из 11 атомов бора 6 имеют координационное число 4, остальные 5 находятся в треугольниках из атомов кислорода, и более развернуто формулу можно написать таким образом:  $Mg_3B_6^{[4]}B_5^{[3]}O_{15}(OH)_9$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

- Александров Н. М., Ушаков В. М. Ядерный магнитный резонанс  $B^{11}$  в поликристаллических боратах.— Вестник ЛГУ, 1966, № 10.
- Борнеман-Старынкевич И. Д. Руководство по расчету формул минералов. Изд-во «Наука», 1964.
- Изюмский С. И., Толмачев И. И. Об особенностях люминесценции некоторых галоидов.— Изв. АН Каз. ССР, серия геол., 1963, вып. 3 (54).
- Каражанов И. А., Габджанов З. Г. Дегидратация природных боратов.— Ж. неорг. химии, 1966, 11, вып. 6.
- Кондратьева В. В. Рентгеновское исследование преобразенскита.— Зап. Всес. минерал. об-ва, 1959, ч. 88, серия 2.
- Кондратьева В. В. Новые данные о преобразенските.— Рентгенография минерального сырья, 1962, № 2.
- Кондратьева В. В. По поводу статьи И. И. Толмачева и В. Б. Макарова «Рентгенометрическое исследование преобразенскита».— Изв. АН Каз. ССР, серия геол., 1966, № 3.
- Кондратьева В. В., Островская И. В., Гаврилова Г. С. Поведение преобразенскита при нагревании.— Труды ВНИИГалургии, 1969, вып. 56.
- Коробов С. С. О происхождении борной минерализации соляных толщ.— Минер. сырье, 1963, вып. 8.
- Кострюкова К. В. Дифференциально-термический анализ некоторых солей. Материалы по геологии районов соленакколения.— Труды ВНИИГалургии, 1964, XLV.
- Методы анализа рассолов и солей (под ред. Ю. В. Морачевского и Е. М. Петровой).— Труды ВНИИГ. Изд-во «Химия», 1964.
- Татарский В. Б. Оптические свойства преобразенскита.— Зап. Всес. минерал. об-ва, 1967, ч. 96, вып. 1.
- Толмачев И. И., Макаров В. Б. Изв. АН Каз. ССР, серия геол., 1964, № 1.
- Яржемский Я. Я. Преобразенскит — новый борат соленосной толщи Индерского поднятия.— Докл. АН СССР, 1956, 111, № 5.
- Яржемский Я. Я. Явления собирательной кристаллизации и природного высаливания в некоторых галогенных породах.— Изв. АН СССР, серия геол., 1957, № 2.
- Коган М. о. New evidence on the boron coordination in alkali borate glasses.— Phys. Chem. Glasses, 1962, 3.

М. С. САХАРОВА, Н. Н. КРИВИЦКАЯ

### ОБ АРСЕНОПИРИТЕ КАК ИНДИКАТОРЕ УСЛОВИЙ РУДООБРАЗОВАНИЯ

В настоящее время выяснение физико-химических условий рудообразования становится одной из важнейших проблем изучения рудных месторождений. В этой связи все больший размах приобретают исследования газово-жидких включений в минералах, изучение минералов-геотермометров и других минеральных индикаторов рудоотложения. Одним из важнейших аспектов подобных работ является выяснение зависимости химического состава минералов от условий кристаллизации. Широкой известностью пользуются работы по изучению железистости сфалеритов (Куллеруд, 1959; Сазонов, 1961; Годовиков, Птицын, 1965), об особенностях состава пирротина различного генезиса (Арнольд, 1966; Елисеев, 1958, и др.).

К числу минералов—геологических термометров—относится также арсенопирит. Согласно исследованиям Л. Кларка (1966), отношение серы к мышьяку (S/As), а также рентгенометрические параметры этого минерала находятся в зависимости от температуры кристаллизации. Арсенопирит пользуется широким распространением в рудных месторождениях и особенно типичен для золото-пирит-арсенопиритовых жил. Однако до последнего времени исследованию природного арсенопирита уделялось недостаточно внимания.

### ОБЩИЕ ДАННЫЕ ОБ АРСЕНОПИРИТЕ ДАРАСУНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Нами исследовался арсенопирит из Дарасунского золоторудного месторождения Восточного Забайкалья. Месторождение представлено серией кварц-сульфидных жил восток-северо-восточного, северо-западного и близширотного простирания, вмещающихся габброидами нижнего палеозоя и серией среднепалеозойских пород гранитоидного состава. Оруденение связано с южнокиммерийским тектоно-магматическим циклом (Тимофеевский, 1962).

Руды месторождения характеризуются сложным полиминеральным составом (Сахарова, 1966). Широким распространением в них пользуются сульфиды железа — пирит, арсенопирит, халькопирит, пирротин, присутствуют сфалерит, галенит. Характерны значительное количество сульфосолей — блеклых руд, бурнонита, различных сульфовисмутитов и сульфоантимонитов свинца, присутствие теллуридов. Важная роль принадлежит самородному золоту. Комплекс нерудных минералов представлен кварцем, карбонатами (анкерит, кальцит), серицитом, турмалином и некоторыми другими.

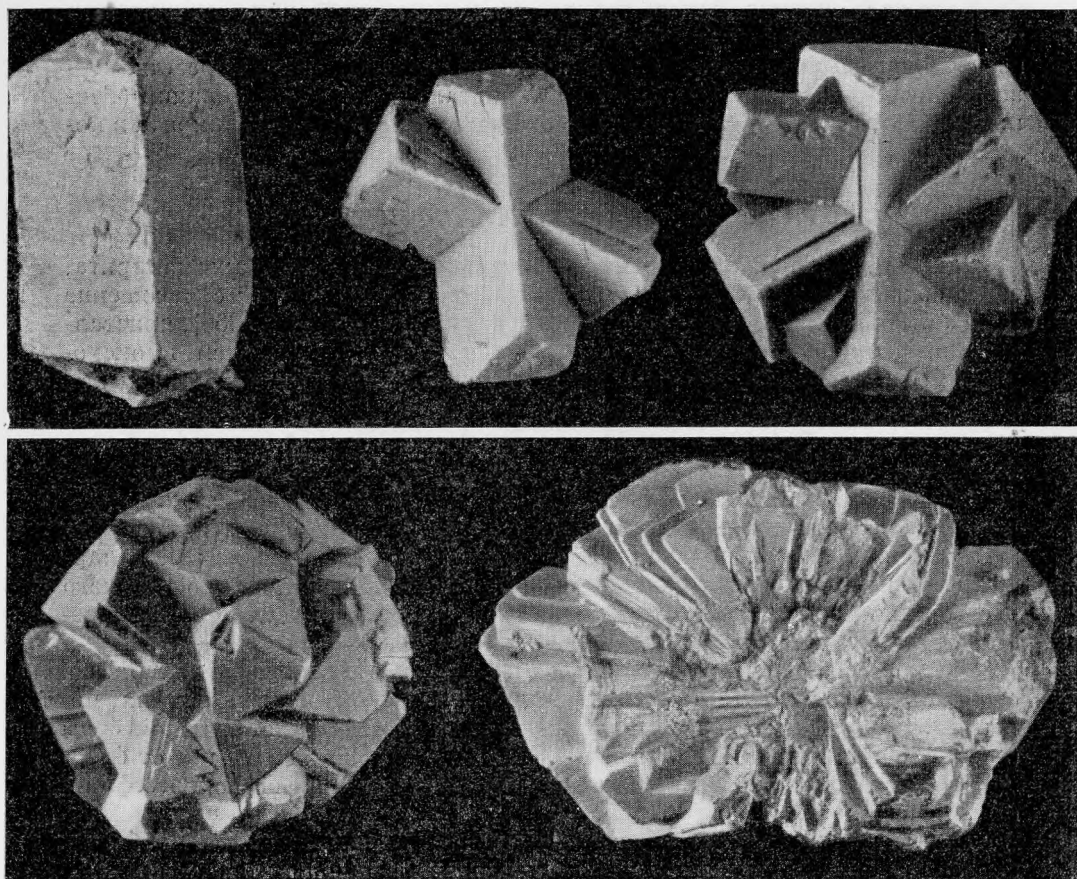


Рис. 1. Форма кристаллов арсенопирита и их сростки. Увел. 6

Арсенопирит развит в тесной ассоциации с пиритом и кварцем. Он присутствует во всех рудных телах месторождения и по распространенности в рудах уступает лишь пириту. Основная его масса локализуется в жилах, некоторая часть арсенопирита приурочена к серицитизированным зонам дробления (Сахарова, Некрасов, 1964). Кристаллизация основной массы арсенопирита связана с одной из ранних (пирит-арсенопиритовой) стадий минерализации. Незначительная роль принадлежит мелкоигльчатому арсенопириту второй генерации, отмечающемуся в тонких секущих сульфидные агрегаты прожилках, а также возникающих реакционным путем (Сахарова, 1966). В рудных жилах арсенопирит наблюдается в призальбантовых частях; его кристаллы обычно ориентированы перпендикулярно зальбандам жил, образуя друзовые агрегаты, щетки и сростки, нарастающие на кварц и мелкозернистые пирит-арсенопиритовые агрегаты. Кристаллы имеют призматический или шестоватый облик; их размер колеблется от нескольких миллиметров до 1—2 см.

Своеобразной морфологией отличаются кристаллы арсенопирита, развитые в составе метасоматических агрегатов. Они представлены как единичными кристаллами, так и двойниковыми и тройниковыми сростками крестообразного или «звездчатого» облика. Встречаются сростки, содержащие свыше десятка индивидуальных, обладающие сферическим обликом (рис. 1). Гониометрические измерения показали, что в рассматриваемых образованиях наиболее развиты грани (230) и (101), реже встречаются грани (012) и в единичных случаях — (010).

Хорошая огранка арсенопирита из метасоматических серицитовых зон, наличие внутри кристаллов включений серицита, рутила и ранее выделившегося пирита, приуроченность минерала к скрытым трещинам — все эти особенности типичны для метакристаллических образований (Генкин, 1963) и свидетельствуют о метасоматическом росте арсенопирита в подобных зонах.

### ОТНОШЕНИЕ S/As В АРСЕНОПИРИТЕ

Одной из важнейших особенностей химического состава арсенопирита, тесно связанной с условиями его кристаллизации, является соотношение серы и мышьяка (S/As). Согласно исследованиям Л. Кларка (1966), кристаллизация искусственного арсенопирита, обогащенного мышьяком, происходит в более высокотемпературных условиях (свыше 600°), в то время как образованию разностей, богатых серой, благоприятствует более низкая температура, либо (при постоянном значении температур), увеличение давления. Л. Кларком также показана зависимость рентгенометрических параметров арсенопирита от соотношения S/As. При этом особую чувствительность к изменению рассматриваемого отношения обнаруживает линия с межплоскостным расстоянием,  $d = 1,63$ , индицируемая Л. Кларком (1966) как (131). По данным изменения указанного межплоскостного расстояния Л. Кларком построена диаграмма зависимости состава арсенопирита от температуры (рис. 2).

Исследование химического состава кристаллов арсенопирита (табл. 1), отобранных из различных рудных жил Дарасунского месторождения, показало, что все исследованные образцы характеризуются избытком серы (недостатком мышьяка). Отношение S/As в минерале колеблется от 1,020 до 1,381, закономерно возрастающая на нижних горизонтах восточного фланга месторождения.

Исследование тех же образцов на рентгенодифрактометре (табл. 2) показало, что серно-мышьяковое отношение в минерале связано прямо-

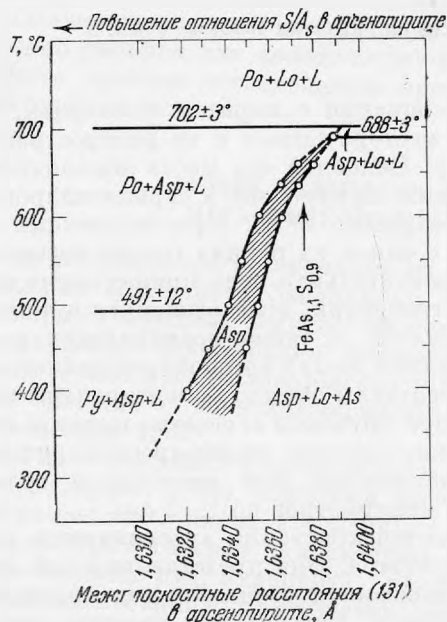


Рис. 2. Зависимость состава арсенопирита от температуры по данным измерений межплоскостных расстояний (131) для  $d_{131}$  (по Кларку, 1966)

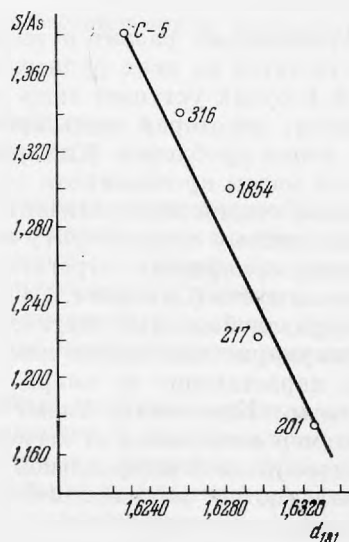


Рис. 3. Зависимость величины межплоскостного расстояния  $d_{131}$  от отношения S/As. Номера точек соответствуют номерам образцов в табл. 1

линейной зависимостью с величиной межплоскостного расстояния  $d$  (131) (рис. 3). Таким образом, выявленная Л. Кларком (1966) для искусственных арсенопиритов зависимость находит свое подтверждение на природных кристаллах.

Таблица 1

Химический состав арсенопирита, вес. %

Элемент	1	2	3	4	5	6
Fe	33,78	34,11	33,83	34,47	34,68	39,95
Cu	0,087	0,60	0,14	Сл.	0,38	Не опр.
Zn	0,26	Нег	0,48	»	0,28	»
Sb	Не опр.	0,042	0,0094	Не опр.	0,019	»
Bi	»	0,16	0,0065	»	0,015	»
Ag	»	0,0048	0,0034	0,007	0,022	»
Au	»	0,011	0,0035	0,026	0,0056	0,0042
As	44,38	41,43	41,54	41,69	39,61	38,85
S	19,83	21,90	21,97	23,24	23,13	22,91
H.о.	0,78	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
Сумма	93,83	93,27	97,98	99,43	93,14	96,71
Формула минерала*	$Fe_{1,07}As_{0,98}S_{1,01}$	$Fe_{1,00}As_{0,92}S_{1,08}$	$Fe_{0,98}As_{0,98}S_{1,10}$	$Fe_{0,96}As_{0,87}S_{1,13}$	$Fe_{0,92}As_{0,86}S_{1,14}$	$Fe_{1,01}As_{0,84}S_{1,16}$
S/As	1,020	1,174	1,222	1,299	1,341	1,381
$d_{131}, \text{Å}$	Не опр.	1,6315	1,6271	1,6258	1,6245	1,6224

Аналитики К. И. Васильева, Л. В. Кочеровская

1 — обр. С-9, ж. Футбольная, гор. 266 м; 2 — обр. 201, ж. Медведевская, гор. 380 м; 3 — обр. 217, ж. Перспективная, гор. 210 м; 4 — обр. 1854, ж. Промежуточная, гор. 260 м; 5 — обр. 316, жила № 4, гор. 366 м; 6 — обр. С-5, ж. Медведевская, гор. 480 м.

\* Пересчет на атомные количества выполнен после вычитания  $ZnS$   $Cu$   $FeS_2$ .

Таблица 2

Результаты расчета дифрактограмм арсенопирита

Обр. 1854		Обр. 201		Обр. 1854		Обр. 201	
I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
10	3,66	15	3,65	15	1,627	18	1,632
10	2,84	10	2,85	15	1,609	22	1,612
—	—	6	2,81	10	1,583	10	1,588
100	2,66	100	2,68	—	—	7	1,542
—	—	8	2,55	15	1,528	8	1,533
60	2,42	50	2,44	15	1,340	10	1,345
10	2,19	8	2,20	5	1,296	6	1,299
10	2,09	12	2,10	5	1,274	6	1,278
—	—	5	2,01	5	1,216	7	1,219
10	1,934	10	1,948	—	—	8	1,109
50	1,815	30	1,818	5	1,068	6	1,070
10	1,751	20	1,758	—	—	—	—

Примечание. В таблице приведен расчет дифрактограмм двух из пяти исследованных образцов. Все дифрактограммы хорошо соответствуют эталонным данным (Веггу, Thompson, 1962).

Величина отношения S/As в исследованных образцах арсенопирита, согласно данным Л. Кларка (1966), соответствует пониженному значению температуры кристаллизации и лежит в области ниже 400° (см. рис. 2). Однако следует указать, что полученные значения рентгеновских и частично химических характеристик не укладываются в указанную выше диаграмму и зависимость величин S/As и  $d$  (131) от температуры кристаллизации в природных гидротермальных арсенопиритах является иной.

Для выяснения температурного режима кристаллизации кварц-пирит-арсенопиритовой ассоциации Дарасунского месторождения нами исследовались температуры образования кварца, содержащего кристаллы арсенопирита и близкого к нему по времени образования. Температуру кристаллизации кварца изучали путем гомогенизации газовой-жидких включений и методом декрепитации в лаборатории термометрии МГУ.

Получены следующие результаты:

Температура кристаллизации арсенопирита по значению отношения S/As . . . . .	Ниже 400° (6)
Температура кристаллизации кварца:	
по данным гомогенизации газовой-жидких включений (с поправкой +20°) . . . . .	360—390° (3)
по методу декрепитации . . . . .	340—420° (7)

Примечание. В скобках указано число исследований образцов.

Полученные данные показывают, что кристаллизация кварца, сопутствовавшего арсенопириту, видимо, отвечала интервалу температур 300—420°. Таким образом, значения температур кристаллизации арсенопирита, полученные по данным исследования серно-мышьякового отношения и температуры образования кварца, близки между собой. Значения температур хорошо согласуются с существующими представлениями об области устойчивости пирит-арсенопиритовой ассоциации. Изучение фазовых отношений в системе Fe—As—S (Кларк, 1966) показывает, что эти минералы могут сосуществовать в равновесии лишь при кристаллизации ниже  $491 \pm 12^\circ \text{C}$  (см. рис. 2).

### ЗОЛОТОНОСНОСТЬ И ЭЛЕМЕНТЫ-ПРИМЕСИ

Среди других особенностей химического состава арсенопирита из Дарасунского месторождения следует в первую очередь отметить повышенную концентрацию золота. Вариационная кривая концентрации золота, построенная по данным спектрохимического изучения 72 мономинеральных образцов (рис. 4), показывает наличие одного четкого максимума, отвечающего интервалу содержаний 32—64 г/т, и свидетельствует о распределении золота в арсенопирите согласно с логарифмически нормальным законом.

Золото в арсенопирите присутствует в виде микроскопически различных выделений, а также в виде субмикроскопических частиц. Изучение зависимости концентрации золота от состава руд показывает, что содержание этого металла возрастает в участках наложения более поздней золотоносной ассоциации. Вне участков подобного наложения концентрация золота в арсенопирите низкая и не превышает первых г/т. Отложение золота на арсенопирите благоприятствует высокому значению электродного потенциала последнего минерала, способствующее выделению золота из растворов при электрохимическом взаимодействии сульфида с золотоносным раствором (Сахарова, Лобачева, 1967).

Концентрация кобальта и никеля в арсенопирите не превышает 0,1%. Отмечается некоторое увеличение содержаний этих элементов в арсенопирите из жил, вмещающихся породами габброидного состава, что, возможно, связано с извлечением указанных компонентов из вмещающих пород.



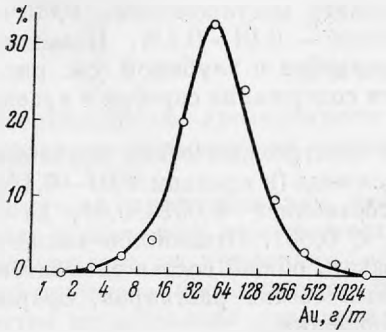


Рис. 4. Вариационная кривая концентрации золота в арсенопирите (по результатам 72 спектрохимических определений)

Горизонт, м	Bi		Ag	
	< 0,001	0,01-0,1	< 0,001	0,01-0,1
70				
160				
210				
260				
310				
360				
410				

Рис. 5. Концентрация Bi и Ag в арсенопирите западного участка Дарасунского месторождения (по данным 82 определений)

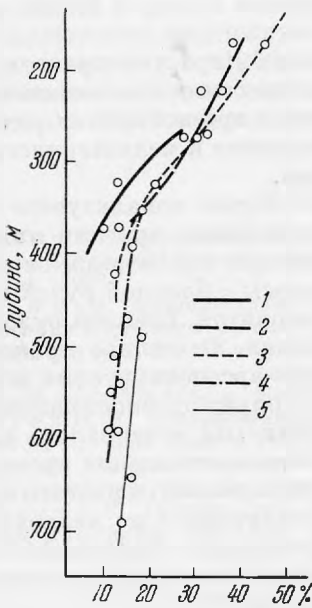


Рис. 6. Изменение с глубиной концентрации арсенопирита в рудных телах Дарасунского месторождения

1 — жила V Электрическая; 2 — жила IV Электрическая; 3 — жила II Электрическая; 4 — жила № 4; 5 — жила Медведевская

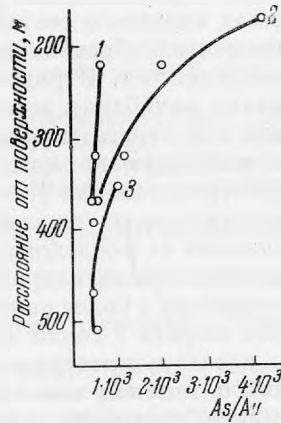


Рис. 7. Изменение с глубиной отношения As/Au в рудных телах Дарасунского месторождения

1 — жила IV Электрическая; 2 — жила II Электрическая; 3 — жила № 4

Характерна повышенная концентрация в минерале висмута и серебра. Среднее содержание висмута в целом по месторождению составляет 0,01—0,1%. При этом концентрация висмута в арсенопирите с глубиной возрастает, что отчетливо проявляется на примере западного участка месторождения (рис. 5). Концентрация серебра в исследованном минерале несколько варьирует, составляя на западном фланге месторождения 0,001—0,01%, а в его центральной и восточной частях — 0,01—0,1%. Намечается тенденция к увеличению концентрации серебра с глубиной (см. рис. 5), однако для первых 200 м от поверхности содержание серебра в арсенопирите также несколько повышено.

Помимо рассмотренных элементов спектрохимическим изучением в арсенопирите постоянно устанавливается медь (в среднем 0,01—0,1%). Среднее содержание (в %) марганца составляет 0,001—0,01, In < 0,001, Zn — 0,01—0,1, Pb — 0,01—0,1, Sb < 0,001. Отмечается также присутствие галлия и германия. Таким образом, общий состав элементов-примесей в арсенопирите отражает сложный состав растворов, сформировавшихся полиминеральные руды месторождения.

### ПАРАГЕНЕТИЧЕСКАЯ АССОЦИАЦИЯ

На Дарасунском месторождении арсенопирит развит в составе кварц-пирит-арсенопиритовой ассоциации. Подобная ассоциация характерна для ряда известных золоторудных месторождений, например для Кочкарского на Южном Урале, для месторождения Колар в Индии и ряда других.

Минеральный парагенезис арсенопирита на Дарасуне проявлен весьма отчетливо. Он присутствует в жилах как простого, так и сложного составов. В первом случае в тесном парагенезисе с арсенопиритом развит серый полупрозрачный кварц шестоватого строения и мелкозернистый пирит II, тесно сростающийся с арсенопиритом.

В жилах сложного состава арсенопирит обычно локализуется в виде полос, несколько обособленных от полос, сложенных другими минеральными ассоциациями. В ряде случаев кварц-пирит-арсенопиритовые агрегаты слагают зальбанды жил, обрамляя полосы с блеклой рудой и халькопиритом или агрегаты со сфалеритом, бурнонитом, блеклой рудой и анкеритом, выполняющие центральные части жил. Отчетливо проявляется также пространственная разобщенность пирит-арсенопиритовых и пирротин-халькопиритовых агрегатов. Прожилки пирит-арсенопиритового состава отделены от последних перетертым глинистым материалом, а местами — зонками серицитизированных пород. Взаимоотношения арсенопиритовой ассоциации с более ранними (кварц-турмалиновой) и раннего крупнозернистого пирита I также отчетливо устанавливаются по наличию пересечений, а также пространственной разобщенности. Описанные взаимоотношения позволяют однозначно отделить парагенетическую ассоциацию арсенопирита от других, развитых на Дарасуне.

Арсенопирит на месторождении является основным носителем мышьяка. Доля мышьяка, связанного с другими минералами (блеклые руды и др.), невелика. Изучение распространенности арсенопирита в рудных жилах и пересчет данных опробования на мышьяк показывают, что в рудных жилах Дарасунского месторождения с глубиной понижается концентрация этого минерала (рис. 6). Подобное уменьшение содержания арсенопирита на нижних горизонтах происходит на фоне снижения общего количества сульфидов. При этом уменьшается распространенность галенита, блеклых руд, бурнонита, практически исчезают сульфоантимониты свинца. Вместе с тем относительная доля пирита в сульфидных агрегатах возрастает.

Другой отличительной особенностью минерального состава исследованных руд является изменение с глубиной отношения As/Au (рис. 7).

Пример изучения этого отношения в ряде жил месторождения показывает, что характер полученных кривых близок между собой и отношение As/Au в пределах исследованных глубин постепенно уменьшается при переходе от верхних горизонтов к нижним. Рассмотренная закономерность связана с изменением физико-химического режима рудоотложения в вертикальном разрезе рудных тел.

## ВЫВОДЫ

1. Исследованные арсенопириты гидротермального происхождения характеризуются повышенным значением отношения S/As, изменяющимся от 1,02 до 1,38.

2. Получена прямолинейная зависимость между отношением S/As в минерале и значением межплоскостного расстояния  $d_{131}$  и, таким образом, подтверждена на природном объекте закономерность, выявленная для синтетического арсенопирита Л. Кларком.

3. Путем исследования отношения S/As в арсенопирите и температур образования кварца, содержащего включения арсенопирита, установлено, что кристаллизация последнего на Дарасунском месторождении протекала в интервале температур 420—340°.

4. Арсенопирит Дарасунского месторождения характеризуется повышенной концентрацией золота и является одним из основных его носителей в рудах. Распределение золота в арсенопирите отвечает логнормальному закону.

5. Содержание арсенопирита в рудных жилах месторождения закономерно уменьшается с глубиной.

6. Отношение концентраций мышьяка и золота (As/Au) в исследованных рудах с глубиной понижается.

## ЛИТЕРАТУРА

- Арп о л ь д Р. Равновесные отношения между пирротинном и пиритом при температурах от 325 до 743° С.— Сб. «Проблемы эндогенных месторождений», вып. 3. Изд-во «Мир», 1966.
- Г е н к и л А. Д. Метакристаллы и избирательное замещение в рудах.— Докл. конференции «Проблемы постмагматического рудообразования», т. 1, Прага, 1965.
- Г о д о в и к о в А. А., П т и ц ы н А. Б. О вхождении железа в сфалерит в гидротермальных условиях.— Тезисы докл. II Всес. совещания по геотермобарометрии 20—25 сентября 1965 г. Новосибирск, 1965.
- Е л и с е е в Э. Н. Исследование химического состава природных пирротиннов.— Вестник ЛГУ, серия геол. и геогр., 1958, № 6, вып. 1.
- К л а р к Л. Фазовые отношения в системе Fe—As—S.— Сб. «Проблемы эндогенных месторождений». Изд-во «Мир», 1963, вып. 3.
- К у л е р у д Г. Система ZnS—FeS как геологический термометр.— Новости зарубежной геологии, 1959, вып. 16.
- С а з о н о в В. Д. К вопросу об определении температур отложения цинковых обманок по содержанию в них железа.— Труды Ин-та геол. АН Тадж. ССР, 1964, т. 4.
- С а х а р о в а М. С. Основные вопросы изоморфизма и генезиса блеклых руд.— Геология рудных месторождений, 1966, № 1.
- С а х а р о в а М. С., Л о б а ч е в а И. К. Электрохимическое исследование процесса отложения золота на сульфидах.— Геология рудных месторождений, 1967, № 5.
- С а х а р о в а М. С., Н е к р а с о в Е. М. Минералого-геохимическая характеристика и условия локализации новых типов золото-сульфидных руд Дарасунского месторождения.— Геология рудных месторождений, 1964, № 3.
- Т и м о ф е е в с к и й Д. А. Особенности геологического строения и структуры Дарасунского рудного поля (Восточное Забайкалье). — Труды ЦНИГРИ, 1962, вып. 43.
- B e r g y L. a. T h o m p s o n R. X-ray powder data for ore minerals the Peacock atlas.— The Geological society of America. New York, 1962.

О. Л. СВЕШНИКОВА, А. Д. РАКЧЕЕВ

МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИЙ БЕРТЬЕРИТ ИЗ ТЫРНЫАУЗА  
(СЕВЕРНЫЙ КАВКАЗ)

Бертьерит ( $\text{FeSb}_2\text{S}_4$ ) является сравнительно редким минералом. Он встречается в кварц-антимонитовых жилах или отлагается в заключительные стадии процесса образования полиметаллических и редкометалльных жильных месторождений (Дэна и др., 1951; Яковлевская, 1956; Сахарова, 1959; Минералы, 1960). По-видимому, определенный интерес может представлять находка бертьерита в пределах рудного поля месторождения Тырнауз, относящегося к скарновому типу. Вместе с тем заслуживает внимания высокое содержание марганца в составе этого бертьерита.

Бертьерит был встречен в брекчиевых минерализованных зонах на северном участке Тырнаузского рудного поля. Здесь, в биотитовых роговиках, встречаются дайки ультраосновных пород и аплитов, а также пироксен-гранатовые скарны с магнетитом. Среди этих пород широко развиты многочисленные, но маломощные сульфидные жилы и прожилки, которые по минеральному составу и последовательности образования можно сгруппировать в следующие типы: 1) кварц-молибденитовый (иногда с пелитом); 2) кварц-арсенопиритовый; 3) анкерит-полиметаллический (с пиритом, галенитом, сфалеритом, стanniном, бурнонитом, джемсонитом, буланжеритом и цинкенином); 4) доломит-антимонитовый и бертьеритовый (с кварцем, пиритом и пирротинном). Возрастные отношения минералов отчетливо устанавливаются вследствие довольно частых пересечений жил различных типов, а также благодаря нередко наблюдаемым явлениям телескопирования.

Прожилки с бертьеритом, являющиеся наиболее поздними образованиями, приурочены к зоне дробления в пределах аплитовой дайки. Густая сеть их цементирует обломки аплитов. Мощность отдельных прожилков обычно не превышает 1,5 см. Строение прожилков носит крустификационный характер. Зальбанды их обычно сложены мелкими, хорошо образованными кристалликами кварца, нарастающими на обломки аплитов. Центральная часть жил выполнена плотным волокнисто-игольчатым агрегатом бертьерита и доломита, находящихся в тесном срастании друг с другом. Под микроскопом в прожилках, кроме того, установлены редкие зерна пирита и пирротина, замещаемые бертьеритом.

Гораздо реже бертьерит встречается в мелких полостях в виде волоковидных образований с темно-синей побежалостью.

Химическое исследование бертьерита показало, что он представлен высокомарганцевистой разновидностью. Однако следует отметить, что анализируемый материал представлял собой карбонат-бертьеритовый агрегат. Выделить мономинеральный материал для анализа не удалось вследствие тонкого срастания минералов друг с другом. Разделение минералов методом избирательного растворения в кислотах оказалось невозможным, так как

Результаты химического анализа карбонат-бертьеритового агрегата

Компоненты	Вес. %	Атомные количества	Атомные количества			
			I вариант		II вариант	
			карбоната	бертьерита	карбоната	бертьерита
Cu	0,08	—	—	—	—	—
Mg	3,55	0650	—	0650	0279	0371
Fe	7,75	1387	0279	1180	—	1387
Pb	0,04	—	—	—	—	—
S	22,64	7060	—	7060	—	7060
Sb	43,30	3556	—	3556	—	3556
MgO	3,43	0850	0850	—	0850	—
CaO	6,85	1223	1223	—	1223	—
CO <sub>2</sub>	10,34	2349	2349	—	2349	—
Н.о.	0,75	—	—	—	—	—
Сумма	98,73	—	—	—	—	—

Аналитик Л. В. Кочеровская

I вариант пересчета: формула карбоната —  $Ca_{1,04}(Mg_{0,72}Fe_{1,24})_{0,96}[CO_2]_{2,01}$ ; формула бертьерита  $(Fe_{0,63}Mn_{0,37})_{1,00}Sb_{2,01}S_{4,00}$ .

II вариант пересчета: формула карбоната —  $Ca_1(Mg_{0,72}Mn_{1,24})_{0,96}[CO_2]_{2,00}$ ; формула бертьерита  $(Fe_{0,72}Mn_{0,28})_{1,00}Sb_{2,01}S_{4,00}$ .

при этом происходит растворение обоих минералов. С помощью центрифужного разделения в тяжелых жидкостях удалось лишь обогатить пробу бертьеритом.

Результаты химического анализа и пересчет его на формулы минералов приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 2

Химический состав бертьерита, вес. %

Элемент	Варианты пересчета		Элемент	Варианты пересчета	
	I	II		I	II
Cu	0,11	0,12	Pb	0,05	0,05
Mn	4,68	2,69	S	29,86	29,84
Fe	8,17	10,21	Sb	57,12	57,07
Сумма			Сумма	99,99	99,80

При пересчете химического анализа на минералы мы встретились с определенной трудностью, которая состояла в том, что карбонат, оказавшийся на основании химического, оптического ( $N'_{0} = 1,689 \pm 0,004$ ) и рентгеновского изучения доломитом, мог содержать в своем составе  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{2+}$ , т. е. компоненты, являющиеся общими с бертьеритом. Поскольку точные содержания марганца и железа в карбонате неизвестны, определить соотношение этих элементов в составе бертьерита оказалось невозможным. Поэтому предложены два варианта пересчета химического анализа, позволяющие определить максимальное и минимальное количество марганца в бертьерите.

Таблица 3

Сопоставление межплоскостных расстояний бертьеритов  
из месторождений Тырныауз и Зопхито

Тырныауз Си-анод; $d = 57,3$ мм		Зопхито (Романова, 1957)		Тырныауз Си-анод; $d = 57,3$ мм		Зопхито (Рома- нова, 1957)	
$I$	$d_{\alpha}/n$	$I$	$d_{\alpha}/n$	$I$	$d_{\alpha}/n$	$I$	$d_{\alpha}/n$
3	7,05	—	—	—	—	3	1,548
2	5,67	—	—	—	—	2	1,535
1	5,31	—	—	1	1,505	2	1,496
4	4,36	3	4,27	—	—	1	1,473
3	4,06	—	—	1	1,457	1	1,443
8	3,67	4	3,60	3	1,431	3	1,415
0,5	3,54	3	3,47	—	—	1	1,394
1	3,35	4	3,31	4	1,374	4	1,366
9	3,19	4	3,15	4	1,344	4	1,334
1	3,07	—	—	1	1,321	3	1,318
1	3,00	4	2,96	—	—	2	1,285
9	2,88	4	2,85	—	—	2	1,285
10	2,62	4	2,58	—	—	2	1,243
5	2,53	4	2,50	1	1,228	—	—
1	2,41	2	2,38	1	1,198	2	1,193
3	2,28	1	2,31	1	1,173	2	1,178
3	2,23	{ 4	2,24	1	1,116	3	1,110
5	2,17	3	2,20	1	1,106	3	1,103
—	—	4	2,15	3	1,087	4	1,077
3	2,05	2	2,11	5	1,066	5	1,060
4	2,01	2	2,06	—	—	3	1,046
1	1,96	3	2,03	1	1,028	3	1,023
2	1,916	1	1,987	—	—	3	1,013
7	1,884	4	1,897	1	1,007	3	1,003
2	1,802	1	1,866	2	0,940	3	0,938
6	1,771	3	1,789	—	—	3	0,925
1	1,759	—	—	1	0,911	2	0,910
—	—	5	1,747	1	0,901	2	0,897
3	1,672	1	1,710	1	0,889	3	0,878
—	—	4	1,688	1	0,863	3	0,861
3	1,593	2	1,628	2	0,850	3	0,842
		4	1,581	1	0,837	2	0,836

Первый вариант основан на допущении, что в состав доломита входит только железо и соответственно весь марганец является составной частью бертьерита. Пересчет результатов анализа с учетом разных форм вхождения железа (в карбонат и бертьерит), а также пересчет данных на 100% бертьерита за вычетом доломита и нерастворимого остатка (23,37%) приводят к результатам, помещенным в табл. 2. Содержание марганца в бертьерите в этом случае составляет 4,68%.

Второй вариант пересчета анализа предполагает, что в состав доломита входит только марганец, и соответственно содержание этого элемента в бертьерите будет значительно меньше, чем при первом варианте пересчета, и составит 2,69% (см. табл. 2).

Сравнение результатов химического анализа бертьерита из Тырныаузского рудного поля с литературными данными (Hintze, 1904; Doelter, Leitmeier, 1923; Фона и др., 1951; Яковлевская, 1956; Сахарова, 1959;

Trdlicka, 1960) показало, что изучаемый бертьерит характеризуется относительно высоким содержанием марганца (даже если принять минимальное содержание, равное 2,69%). Из 26 имеющихся в опубликованной литературе анализов марганец отмечается лишь в 8 случаях. Самые высокие содержания марганца обнаружены в бертьерите из Бройнсдорфа (Саксония) — 3,73% и из месторождения Сан-Антонио (Калифорния) — 3,56% (Hintze, 1904; Doelter, Leitmeieri, 1926). В остальных анализах количество его не достигает 0,5%.

Рентгеновское изучение бертьерита из Тырнауза показало сходство его дифракционной картины с эталонными образцами (ASTM, 1960; Минералы, 1960). Однако сопоставление величин межплоскостных расстояний бертьеритов (табл. 3) с учетом их химического состава показывает незначительное, но заметное увеличение межплоскостных расстояний марганецсодержащего бертьерита по сравнению с обычным бертьеритом из Зопхито.

Оптическое исследование бертьерита было проведено по методу Друде (Drude, 1887, 1888) на установке специальной конструкции. В видимой области спектра изучалась дисперсия показателей преломления  $N$  и поглощения  $\kappa$ , а также отражательной способности  $R$ . Для сравнения было проведено изучение оптических свойств бертьерита из месторождения Зопхито, в котором содержание марганца не превышает 0,3% (Сахарова 1959)<sup>1</sup>.

Под микроскопом в отраженном свете оба бертьерита неотличимы друг от друга. Это белые минералы со слабым коричневатым оттенком, обладают отчетливым двуотражением и резким цветным эффектом анизотропий от синеватого до светло-коричневого.

Оптические константы бертьеритов измерялись на срезах, параллельных и перпендикулярных оси  $C$  бертьерита, обладающих максимальным двуотражением. При измерениях кристалл выбирали и ориентировали так, чтобы одно из его главных сечений совпадало с плоскостью падения светового луча. Такую ориентировку образцов контролировали специальной оптической проверкой по сохранению темноты погасания образца при разных углах падения светового луча. Измерения выполняли в монохроматическом свете, источником которого служил монохроматор ЗМР-2. Отражательную способность вычисляли по известной формуле Бера. Результаты сведены в табл. 4 и показаны на рис. 1, а, б, в.

Таблица 4

Дисперсия оптических констант бертьеритов

$\lambda$ , м.мк	Месторождение Тырнауза						Месторождение Зопхито					
	$N \parallel c$	$N \perp c$	$\kappa \parallel c$	$\kappa \perp c$	$R \perp c$ , %	$R \parallel c$ , %	$N \parallel c$	$N \perp c$	$\kappa \parallel c$	$\kappa \perp c$	$R \perp c$ , %	$R \parallel c$ , %
450	3,68	2,88	0,55	0,34	43,4	28,0	3,60	2,79	0,60	0,35	44,3	27,1
472	3,84	2,98	0,51	0,33	43,3	29,0	3,80	2,82	0,56	0,34	44,9	27,3
496	4,00	3,05	0,45	0,31	43,4	29,3	4,00	2,89	0,47	0,33	44,0	27,9
527	4,20	3,07	0,42	0,30	44,3	29,5	4,15	2,93	0,42	0,31	43,9	28,0
546	4,42	3,12	0,38	0,28	45,1	29,6	4,12	3,04	0,39	0,30	42,8	29,1
579	4,26	3,22	0,33	0,25	42,4	30,2	4,03	3,12	0,36	0,28	41,3	29,6
608	4,20	3,25	0,29	0,24	41,1	30,4	3,97	3,17	0,33	0,27	40,0	29,7
640	4,12	3,27	0,26	0,22	39,5	30,4	3,95	3,19	0,29	0,25	38,8	29,8
670	4,04	3,29	0,24	0,21	38,6	30,3	3,92	3,22	0,26	0,23	37,9	29,9
690	3,84	3,22	0,19	0,16	35,8	28,7	3,76	3,28	0,22	0,23	35,6	30,5

<sup>1</sup> Образец бертьерита из месторождения Зопхито был любезно предоставлен М. С. Сахаровой.



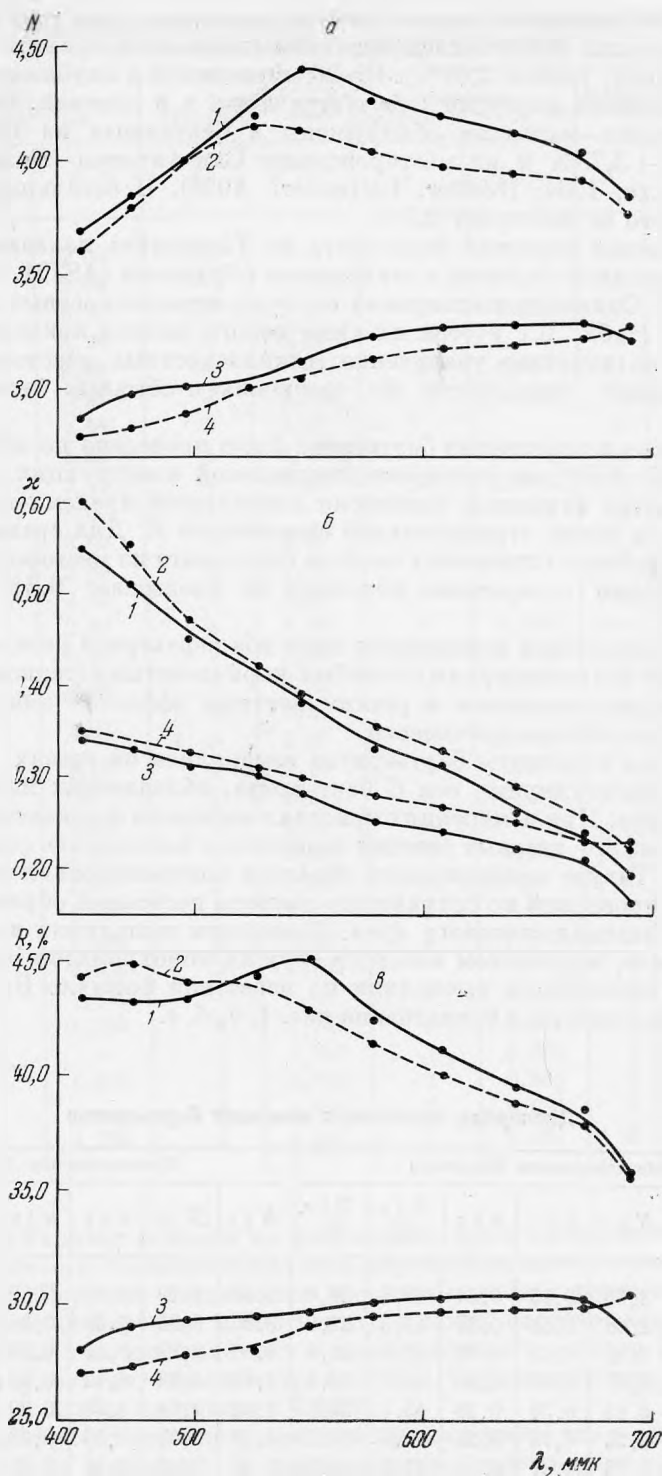


Рис. 1. Дисперсия показателей преломления (а), показателей поглощения (б) и отражательной способности (в) бертьеритов  
 1—3 — месторождение Тырнауз (1 —  $\parallel$  оси С, 3 —  $\perp$  оси С); 2—4 — месторождение Зопхито (2 —  $\parallel$  оси С, 4 —  $\perp$  оси С)

Из рассмотрения полученных данных видно, что марганецсодержащий бертьерит отличается от обычного бертьерита из месторождения Зопхито несколько более высокими светопреломлением и отражательной способностью, но более низкими светопоглощением и анизотропией.

Принимая во внимание сравнительно высокие значения показателя поглощения  $\kappa$ , наблюдаемые у обоих бертьеритов в коротковолновой части видимой области спектра, можно думать, что мы имеем дело с длинноволновым краем основной полосы поглощения, максимум которой находится в ближней ультрафиолетовой области спектра. С этим связаны нормальный характер дисперсии поглощения и наличие максимумов на кривых дисперсии светопреломления и отражательной способности. В направлении, перпендикулярном оси  $C$  кристаллов, указанные максимумы смещены в более длинноволновую область спектра, чем вызвана аномальная дисперсия  $N$  и  $R$  в направлении, перпендикулярном оси  $C$ . Марганецсодержащая разновидность бертьерита отличается от обычного некоторым смещением в длинноволновую область спектра максимума на кривых дисперсии  $N$  и  $R$  в направлении, параллельном оси  $C$ .

Микротвердость бертьерита измерена на микротвердометре ПМТ-3. Интервал колебаний микротвердости находится в пределах от 75 до 265  $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$ . 90% всех полученных значений заключено в интервале 92—221  $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$ . Среднее статистическое значение твердости, полученное при статистической обработке 56 замеров методом построения вариационных кривых, равно 175  $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$ . Разброс значений микротвердости бертьерита, учитывая кристаллическую структуру минерала, безусловно, связан с наличием у него анизотропии II рода (согласно терминологии С. И. Лебедевой, 1963), хотя статистически она оказалась невыявленной. Это, по-видимому, связано с отсутствием нужных сечений минерала в исследуемых шлифах, число последних было ограничено (три аншлифа).

В нескольких случаях удалось зафиксировать у бертьерита анизотропию I рода. В направлении удлинения кристалла твердость составляла 164  $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$ , перпендикулярно этому направлению — 78  $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$ . Коэффициент анизотропии  $K_{\text{вн}} = 164/78 = 2,10$ .

Описываемая в статье новая находка бертьерита отличается от ранее обнаруженных в СССР наиболее высоким содержанием марганца (отношение марганца к железу при разных вариантах пересчета составляет 1 : 4 или 1 : 2). Изучение свойств этого марганецсодержащего бертьерита и сравнение его с обычным бертьеритом показали некоторые различия в свойствах этих минералов, которые, очевидно, связаны с вхождением марганца в состав бертьерита.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Дэна Дж. Д. и др. Система минералогии, т. 1, полутом 1. ИЛ, 1951.  
Лебедева С. И. Определение микротвердости минералов. Изд-во АН СССР, 1963. Минералы. Справочник, т. 1. Изд-во АН СССР, 1960.  
Романова Е. М. О структуре бертьерита с месторождения Зопхито. — Зап. Всес. минерал. об-ва. 1957, ч. 86, вып. 4.  
Сахарова М. С. Минеральный состав и особенности рудообразования ферберит-антимонитовых месторождений Горной Рачи. — Геология рудных месторождений, 1959, № 2.  
Яковлевская Т. А. О бертьерите из Белухинского месторождения в Восточном Забайкалье. — Труды МГРИ, 1956, т. XXIX.  
Vernard J. H., Zelene M. Berthierit z Grunty u Kutne Hory a Porpose. — Sbor. ÚUG, SV XV, odd. geol., 1953.  
Doelter C. u Leitmeier H. Handbuch der Mineralchemie, 1926, Bd. IV, Abt. 1.  
Drude P. Wied. Ann., 1887, N 32.  
Drude P. Wied. Ann., 1888, N 34.  
Hintze. Handbuch der Mineralogie, 1904, Bd. 1, Abt. 1.  
Koch. Acta Min. Petr. Szeged., 1957, N 10.  
Trdlícká Z., Hoffman V., Kupka F. Rudni Zily s berthieritem v. jz. Části Kutnohorského revíru. — Rozpr. ČSAV, roc. 71, ses. 7, 1961.

Н. Е. СЕРГЕЕВА

**МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И ХАРАКТЕР  
НЕОДНОРОДНОСТИ ФЕРРИШПИНЕЛИДОВ  
ПО ДАННЫМ  
ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКОГО ИЗУЧЕНИЯ**

В связи с проводимым комплексным изучением особенностей состава, структуры и физических свойств минералов ряда ферришпинелидов (Барсанов и др., 1965) было предпринято и их электронномикроскопическое исследование с целью выявить детали внутреннего строения, характер неоднородности и минералогическую форму структур распада твердых растворов, стоящих за пределами световой оптики, которые плохо обнаруживаются другими методами минералогического исследования.

Методом одноступенчатых угольных реплик (с оттенением палладием) со свежих сколов минералов (а в отдельных случаях с протравленных сколов и полированных шлифов) было изучено свыше 50 образцов магнетита, магномагнетита и титаномагнетита из 20 различных месторождений. Изучение реплик проводилось на отечественном микроскопе ЭМ-7 при увеличениях 7000—15 000 раз.

**МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ  
ОТДЕЛЬНЫХ ИНДИВИДОВ**

При раскалывании образцов кристаллических минералов скалывание может происходить как по границе между индивидами (т. е. по естественным поверхностям зерен), так и по поверхностям излома, образованным в результате разлома зерен. В случае наличия спайности у минерала скалывание, естественно, будет происходить по спайным плоскостям.

У большинства образцов изученных ферришпинелидов макроскопически спайность не обнаруживается. При электронномикроскопических исследованиях у этих минералов наблюдаются различные виды скола монозерен.

Чаще всего у ферришпинелидов обнаруживается неровноступенчатый скол, который в ряде участков переходит в полураковистый и раковистый изломы с радиальными линиями розы разлома и синусоидальными краями, покрытыми пилообразными зазубринами.

В некоторых образцах ферришпинелидов обнаружен характерный довольно ровный тонкоступенчатый скол с ясно выраженными, почти параллельными ступенями, высота которых варьирует от сотых долей микрона до 0,5 мк. Края ступеней несут иногда параллельную штриховку, соответствующую системе мелких поверхностей другого направления (табл. I, I). Подобный ступенчатый скол наблюдается в образцах магнетита (обр. 5, 6, 11, 30)<sup>1</sup> из месторождений Тельбес, Абакан, Дашкесан,

<sup>1</sup> Здесь принята та же нумерация образцов, что и в статье, посвященной магнитным свойствам ферришпинелидов (Барсанов и др., 1965).

магнетита (обр. 10, 33) из месторождения Камышевский Байкитик и титаномагнетита (обр. 37, 40, 42) из месторождений Африканда, Кусиновское, Уральская Магнитка. При этом иногда отчетливо выявляется несколько систем параллельных ступеней или тонкой штриховки, напоминающих следы спайности минерала. Как известно, магнетит часто обладает прекрасной псевдоспайностью по октаэдру. Нами специально был подобран и исследован электронномикроскопический ряд образцов магнетита (обр. 38 и 74 из Ильменского заповедника), магнетита (обр. 73 из месторождения Эльконка) и титаномагнетита (обр. 24 и 43 из месторождений Первоуральское и Кручининское) с макроскопически хорошо проявленной псевдоспайностью.

Как правило, все эти образцы и на электронных микрофотографиях проявляют хорошо выраженную микроспайность в виде выступов или системы параллельных ступеней, аналогичных октаэдрической макроспайности (табл. I, 2). Подобная характерная для магнетита микроскульптура наблюдалась и раньше для образцов краснополосчатого джеспилита (Русько, 1963).

Очень часто причиной возникновения псевдоспайности у этих минералов является преимущественное распространение по определенным плоскостям субмикроскопических включений других минералов. В том же случае, когда раскалывание образцов происходит по границе зерен, обнажаются естественные поверхности зерен, часто обладающие сложными субмикроскопическими скульптурными деталями.

Поверхность кристаллических зерен, как правило, определяется взаимным соприкосновением индивидов (Шафрановский, Григорьев, 1948; Григорьев, 1961). При этом поверхности совместного роста индивидов покрываются системой индукционных граней, принадлежащих данному или соседним кристаллам.

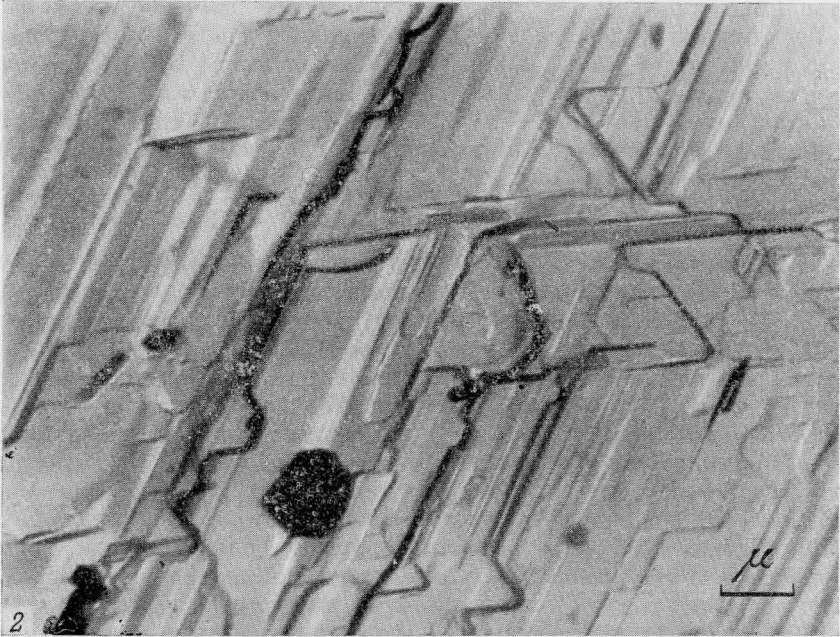
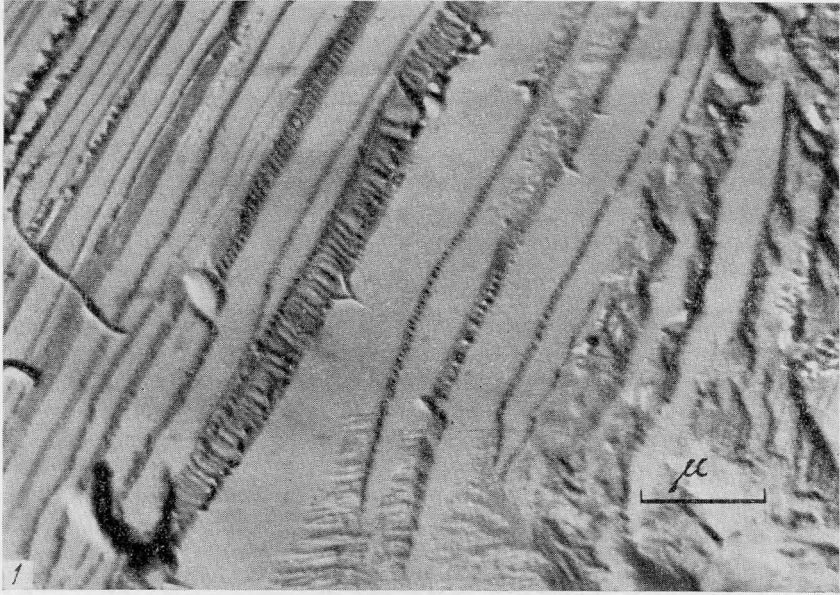
Микрофотографии исследованных минералов часто демонстрируют сложную скульптуру таких поверхностей совместного роста с большим количеством индукционных граней (табл. II, 1). Кроме того, поверхность кристаллических зерен может иногда еще более усложняться присутствием плоских ступенчатых слоев роста, придающих ей сложное узорное строение.

#### ХАРАКТЕРНЫЕ ЧЕРТЫ МОРФОЛОГИИ АГРЕГАТОВ

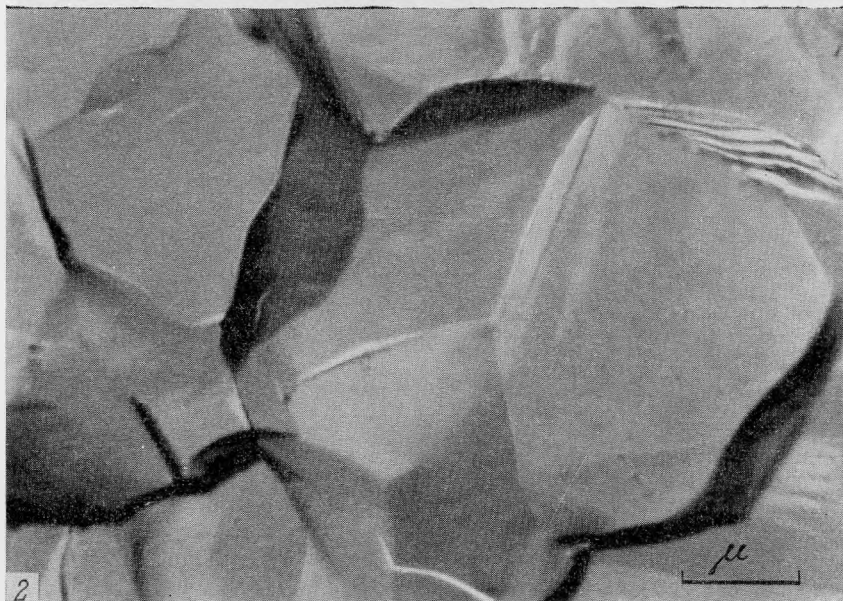
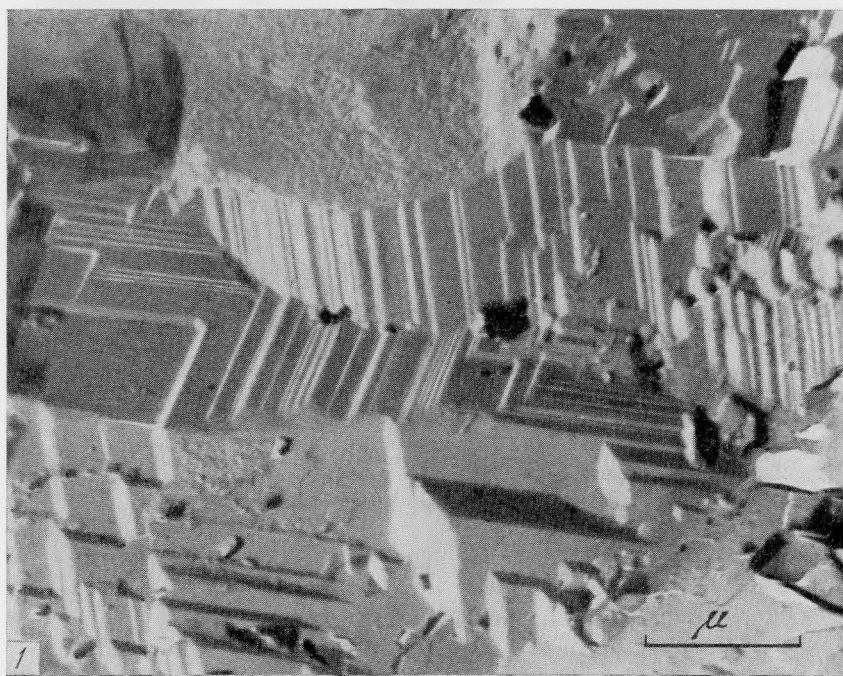
Электронномикроскопическое исследование минералов позволяет выяснить морфологию очень тонкозернистых макроскопических почти сливных агрегатов с микрокристаллической и даже крипстокристаллической структурой (с размером кристаллов меньше 0,01 мм).

Изучение подобных образцов магнетита (обр. 3, 5, 30) из Мончегорска, Тельбеса, Абакана показало, что руды подобного тонкозернистого сложения представляют собой кристаллически-зернистый агрегат с размером отдельных индивидов от десятых долей микрона до 15—20 мк. Вследствие стесненных условий роста, высокой плотности упаковки отдельные зерна здесь неравномерно огранены и обладают в агрегате сильно искаженными кристаллографическими формами (табл. II, 2). Только в ряде случаев зерна магнетита в таких агрегатах довольно хорошо огранены (табл. III, 1) и иногда несут тонкую параллельную штриховку на гранях {110}. Наряду с магнетитовыми зернами в агрегате присутствуют (в обр. 5) вытянутые пластинчатые формы, принадлежащие другому минералу (возможно, эпидоту).

В целом для всех изученных минералов характерна в основном округло-изометричная форма в различной степени ограненных зерен в агрегате. Исключением явились некоторые образцы гидротермального магнетита из месторождения Камышевский Байкитик, обладающие специфическими почковидно-колломорфной и скорлуповато-зернистой структурами агрегата (табл. III, 2). Зерна этого магнетита размером

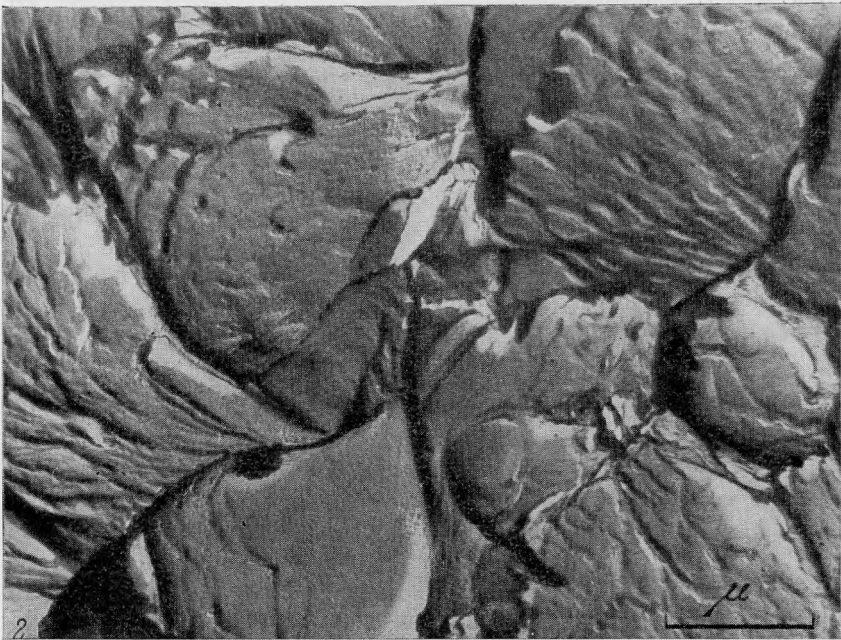
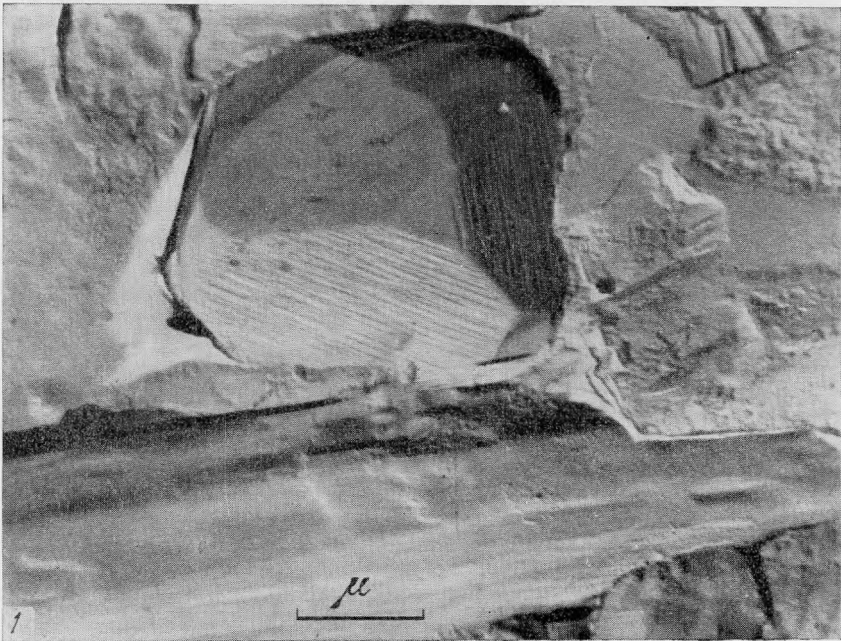


1 — тонкоступенчатый скел магнетита. Месторождение Тельбес, обр. 5;  
2 — октаэдрическая микроспайность в магномагнетите. Месторождение  
Эльконка, обр. 73. Черное — извлеченная частица минерала



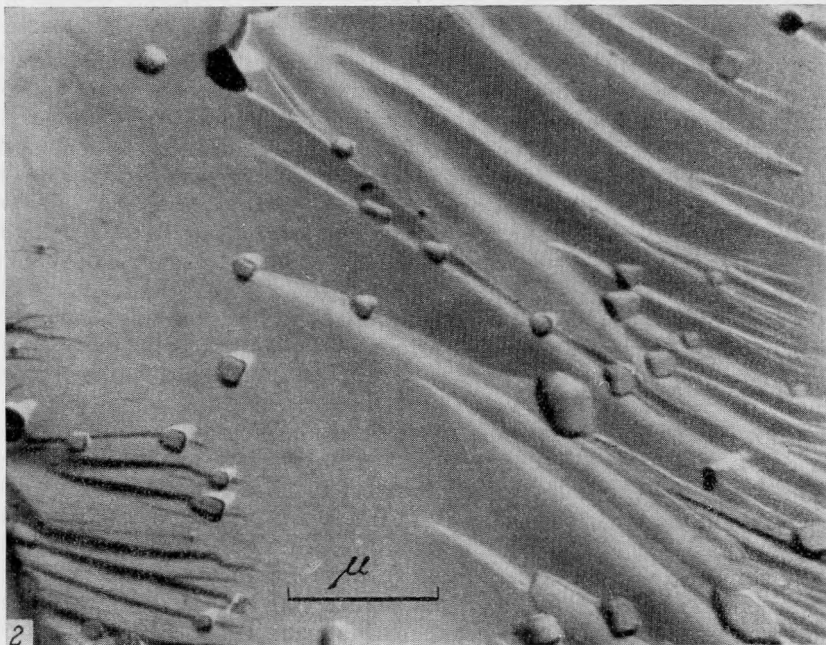
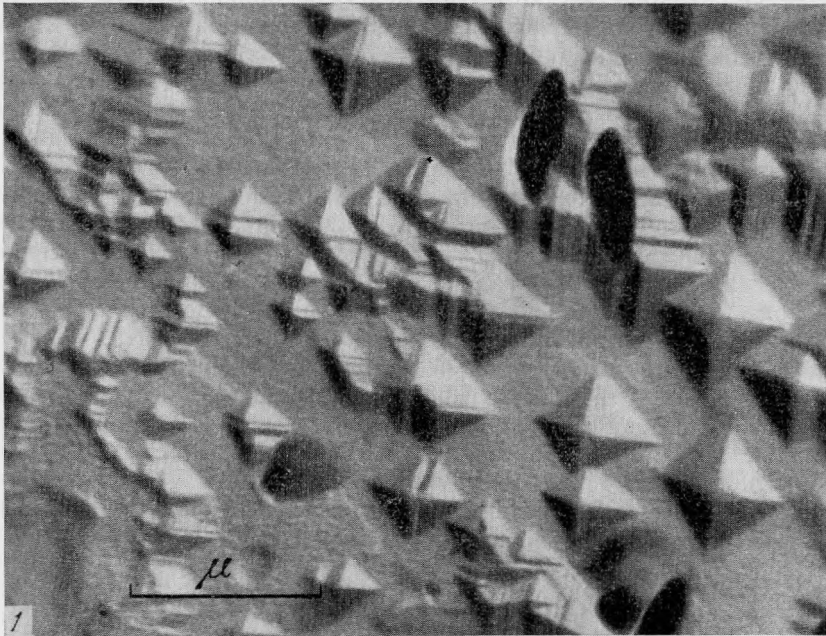
1 — развитие индукционных граней на поверхности зерна магнетита. Магнитогорск, обр. 71; 2 — тонкозернистый характер агрегата в «слив-ной» магнетитовой руде. Мончегорск, обр. 3





1 — огранный кристалл магнетита и длиннопластинчатое выделение нерудного минерала в обр. 5. Месторождение Тельбес; 2 — почковидно-коллоидная структура магномагнетита. Месторождение Камышевский Байкитик, обр. 2





1 — сростки октаэдрических кристаллов магнетита среди гематитовой массы в мушкетовите. Магнитогорск, обр. 71. Черное — извлеченные частицы минералов, 2 — скопление включений шпинели в магномagnetите. Месторождение Камышевский Байкитик, обр. 10

до 3—4 мк в виде округло-почковидных венчиковых образований почти не имеют ярко выраженных граней.

Видимо, эти специфические формы, несмотря на макроскопически обычный мелкозернистый характер агрегата, показательны для низкотемпературных условий образования магнетита. При этом следует отметить, что необычные оолитовые образования магнетито-гематитового состава отмечались Н. В. Павловым (1961) для руд Красноярского и Рудногорского месторождений и предполагалось, что они образуются на поздней стадии формирования рудных жил из коллоидных растворов сложного состава.

Интересными с точки зрения микроморфологических особенностей оказались также образцы мушкетовита из Магнитогорска, макроскопически представленные агрегатом игольчатых кристалликов (размером до 0,7 см в длину) со сложным шестовато-столбчатым сложением. В световом микроскопе среди основной массы магнетита в значительном количестве видны неправильные, ветвистые по форме реликты гематита.

Электронномикроскопическое исследование этого мушкетовита выявляет, как в деталях происходит процесс замещения гематита магнетитом. На сравнительно ровной поверхности гематита идет зарождение новой фазы в виде мелких октаэдрических кристалликов (размером 0,1—0,4 мк) и их сростков (табл. IV, 1). В других участках образца количество этих мелких октаэдрических срастаний магнетита настолько увеличивается, что остаются лишь небольшие реликты гематита.

#### ХАРАКТЕРНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ И СТРУКТУРЫ РАСПАДА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В МАГНОМАГНЕТИТЕ И ТИТАНОМАГНЕТИТЕ

При электронномикроскопическом изучении ферришпинелидов часто обнаруживается неоднородность их состава, когда кроме основной фазы выявляется присутствие различного рода включений.

Изученные образцы магнетита, по данным спектрального, химического, рентгенометрического и термомагнитного анализов (Барсанов и др., 1965), как правило, характеризуются крайне незначительным содержанием микропримесей и почти не содержат включений других минералов.

Наоборот, природные магнетиты и титаномagnetиты обычно представляют собой очень сложные гетерогенные системы иногда с тонким проращением нескольких компонентов. В большинстве случаев изучение их обычными минералогическими методами бывает затруднено, и в этом отношении метод электронной микроскопии позволяет выявить целый ряд тонких особенностей их состава.

Как показало электронномикроскопическое изучение образцов магнетита, в них в значительном количестве присутствуют включения кубической фазы, относимой, по данным химического и термомагнитного анализов (Барсанов и др., 1965), к магнезиальной шпинели (скорее всего — к плеонасту). В одних случаях (как в обр. 25 из месторождения Ковдор) эти включения хорошо видны и при увеличении светового микроскопа, когда они образуют тончайшие, характерные для шпинели выделения в виде изометричных, октаэдрических, иглообразных и дисковидных форм (Римская-Корсакова, 1950); в других случаях (как в обр. 10 из месторождения Камышевский Байкитик) в световом микроскопе магнетит кажется однородным.

На электронных микрофотографиях этих образцов магнетита выявляются изометричные рельефные включения размером от десятых долей микрона до нескольких микрон, иногда имеющие ясно выраженную октаэдрическую форму. Более крупные кристаллы шпинели располагаются в магнетите одиночно, более мелкие часто дают значительные скопления (табл. IV, 2) на определенных плоскостях, по которым происходит разлом

минерала, или группируются в цепочки. В некоторых случаях эти включения легко извлекаются из минерала.

Для титаномагнетита, как показано целым рядом исследователей (Рамдор, 1962; Фоминых, Юников, 1961, и др.), наиболее характерными минералами в твердых включениях являются ильменит, шпинель и гематит. Эти включения, по данным электронномикроскопического изучения, образуют не только крупные выделения, обычно различимые в световом микроскопе, но и дают субмикроскопические тончайшие образования размером не больше нескольких микрон.

Из табл. V, 1 видно, насколько неоднороден состав титаномагнетита и разнообразны по форме присутствующие в нем включения. Среди них удается выделить включения, принадлежащие шпинели (скорее всего — герциниту), имеющие октаэдрическую форму, и пластинчатые удлиненные выделения ильменита. На табл. V, 2 приведена микрофотография угольной реплики, снятой с поверхности полированного шлифа титаномагнетита, протравленного концентрированной соляной кислотой. Основная масса магнетита оказалась сильно протравленной, а пластины ильменита сохранили довольно ровную непротравившуюся поверхность.

Кроме того, в большинстве изученных образцов ферришпинелидов в том или ином количестве присутствует гематит. При электронномикроскопическом изучении в отдельных участках образцов обнаруживается скопление своеобразных короткопластинчатых или дисковидных включений, иногда частично извлекаемых из минерала, размер которых изменяется от десятых долей микрона до 2—3 мк (табл. VI, 1). В некоторых сечениях проявляется их плоскотаблитчатая форма псевдогексагонального облика. По нашему предположению, эта обнаруженная фаза может быть также отнесена к гематиту.

Рассматривая разнообразные включения, обнаруживаемые при электронномикроскопическом изучении ферришпинелидов, следует иметь в виду, что некоторая часть из них может относиться к вскрываемым при раскалывании образцов газово-жидким включениям, обнаруживающим форму негативных кристаллов.

Среди изученных ферришпинелидов структуры распада твердых растворов наиболее распространены в титаномагнетитах ряда месторождений.

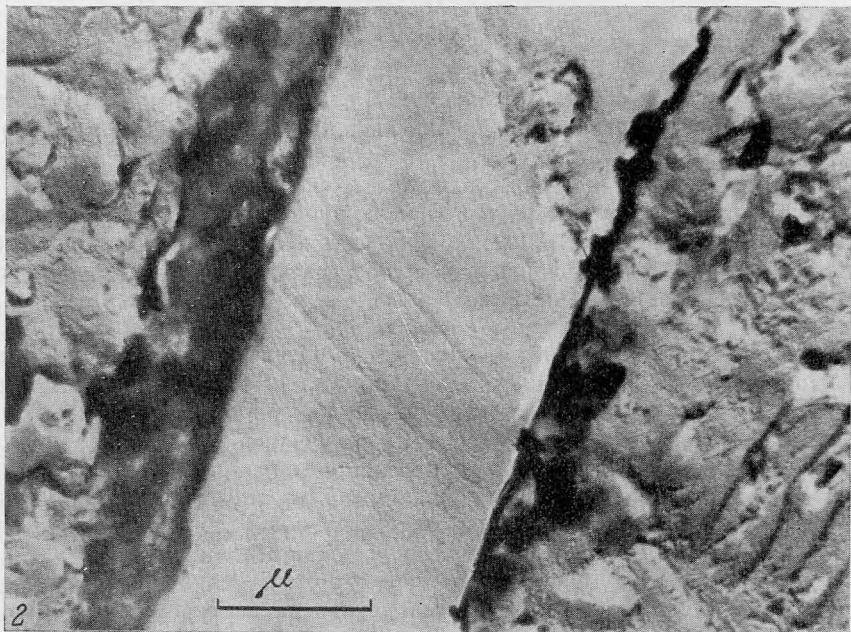
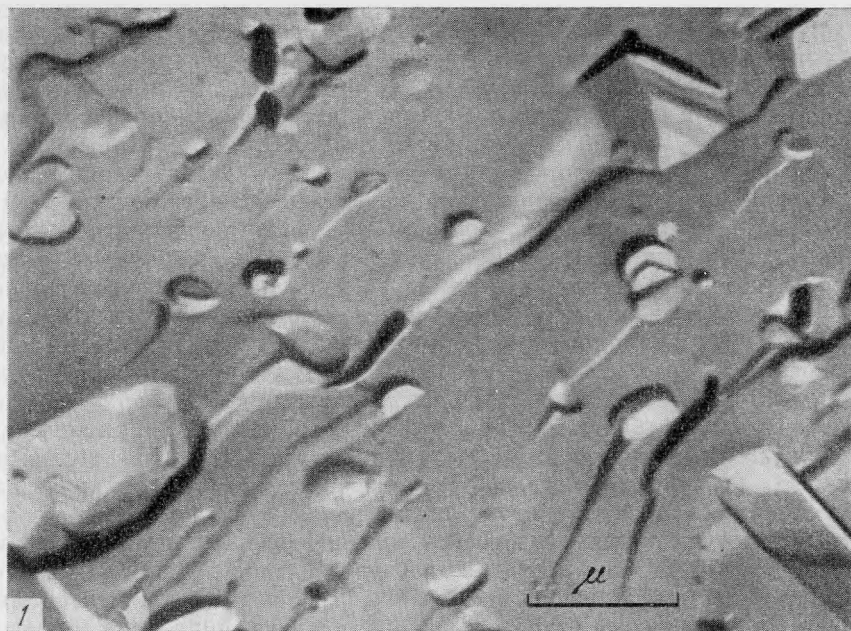
Как известно (Рамдор, 1962), в образцах титаномагнетита часто обнаруживаются структуры распада твердых растворов магнетит — ульвешпинель, магнетит — ильменит, гематит — ильменит, магнетит — шпинель и др.

Более ранними электронномикроскопическими исследованиями (Мясников, Боярская, 1965; Грицаенко, Боярская, 1965; Боярская, Горшков, 1966) в образцах титаномагнетита из месторождений Кольского полуострова были обнаружены очень тонкие структуры распада твердого раствора, имеющие в зависимости от ориентировки образца вид прямоугольной или косоугольной сетки, составленной из пластинчатых выделений среди основной фазы магнетита, которые на основании комплекса проведенных исследований были отнесены к ульвешпинели.

Нами аналогичные решетчатые структуры распада в большом количестве выявлены в образцах титаномагнетита из месторождения Африканда и в единичных случаях при незначительном распространении обнаружены в титаномагнетитах Кусинского месторождения.

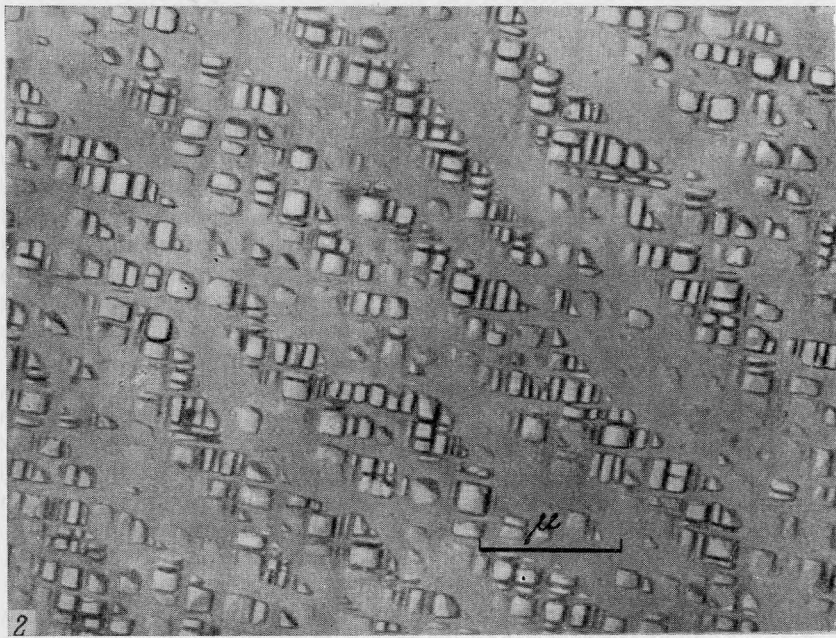
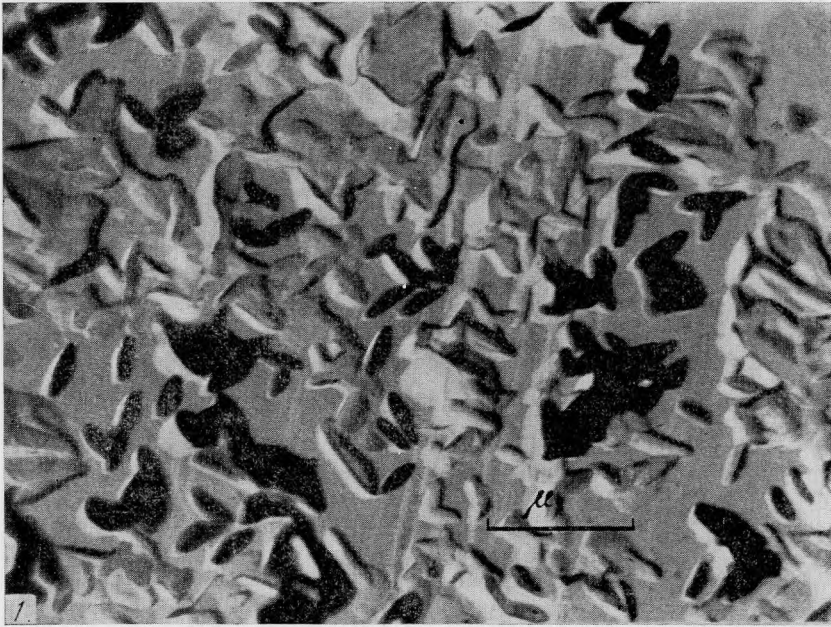
На табл. VI, 2 демонстрируются такие прямоугольные решетчатые структуры, полученные в результате слабого протравливания поверхности скола образца титаномагнетита из месторождения Африканда.

Интересно было проследить, как на подобные структуры распада влияет нагревание образцов. С этой целью некоторые образцы титаномагнетита, обнаруживающие в ненагретом состоянии указанные структуры, были подвергнуты нагреванию при температуре 900° С в течение 6 час при свободном доступе воздуха.

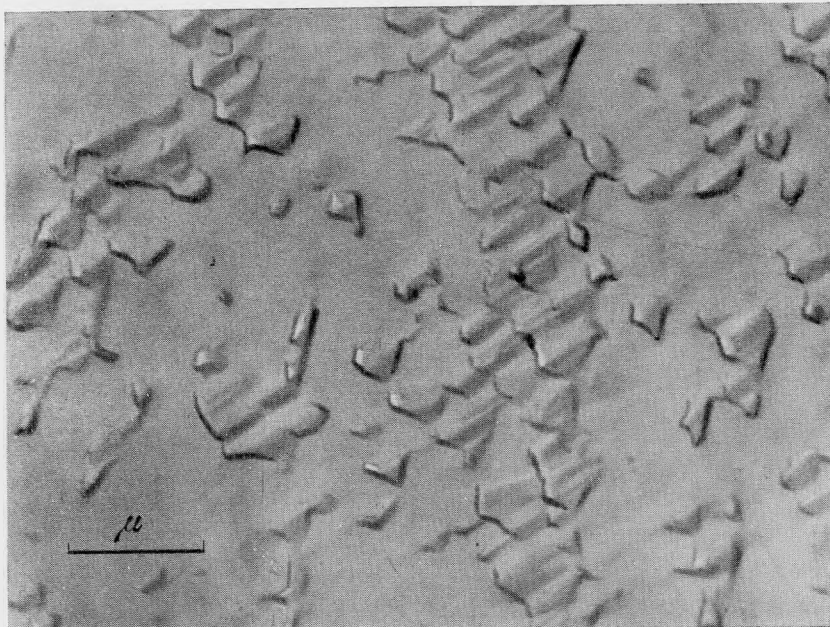


1 — присутствие разнообразных микровключений в титаномагнетите. Месторождение Кручининское, обр. 43; 2 — пластина ильменита в магнетите. Угольная реплика с протравленного полированного шлифа. Месторождение Африканда, обр. 37





1 — мелкопластинчатые частично извлеченные выделения гематита в магнетите. Магнитогорск, обр. 71; 2 — мелкорешетчатая структура распада твердого раствора в титаномагнетите. Месторождение Африканда, обр. 59  
Угольная реплика с протравленного скола образца



1 — реликты решетчатой структуры после нагревания титаномагнетита.  
Месторождение Африканда, обр. 59

Электронномикроскопическое исследование прокаленных образцов обнаружило, что после нагревания на большей части поверхности их скола решетчатые структуры или совсем отсутствуют, или в некоторых местах наблюдаются их реликты в виде нарушенной и сохранившейся небольшими участками структуры с неясно оформленными ячейками, потерявшими свою правильную форму (табл. VII, 1). Это обстоятельство, видимо, указывает на явление гомогенизации первоначально содержавшего решетчатые структуры титаномагнетита в процессе термической обработки и подтверждает, что наблюдающиеся в ряде образцов подобные тонкие структуры являются структурами распада твердого раствора.

Что касается состава минеральных фаз, образующих эти интересные структуры распада, то, поскольку изученные образцы титаномагнетита затронуты процессами окисления (по магнетиту развивается маггемит и мартит), присутствие в них в виде пластинчатой фазы неустойчивой к окислению ульвёшпинели маловероятно. Особенно это касается образцов из Кусинского месторождения, где в процессе метаморфизма в результате собирательной перекристаллизации титаномагнетитовые руды полностью переходят в ильменит-магнетитовые (Вертушков и др., 1966). Кроме того, как показали терромагнитные измерения (Барсанов и др., 1965), исследованные титаномагнетиты из Африканды и Кусинского месторождения относятся к изоморфному ряду магнетит — ильменит. Более вероятно, по нашему предположению, присутствие в этих структурах кубического ильменита, имеющего близкое к магнетиту значение ребра элементарной ячейки, равное  $8,51 \text{ \AA}$ , который, как показали экспериментальные исследования (Юников, Латыш, 1962), может явиться продуктом окисления ульвёшпинели. Однако этот вопрос требует дальнейшего уточнения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате электронномикроскопического изучения образцов магнетита, магномагнетита и титаномагнетита из различных месторождений были получены следующие основные данные по особенностям их микроморфологии и состава.

1. Характерным для монозерен ферришпинелидов является ступенчатый скол, связанный с проявлением псевдоспайности в этих минералах, переходящий иногда в раковистый и неровный излом.

2. На поверхностях кристаллических индивидов выявлена сложная микроскульптура, обусловленная развитием на этих поверхностях совместного роста зерен индукционных граней, слоев роста и других скульптурных деталей.

3. Обнаружена кристаллически-зернистая структура и определены размер индивидов в макроскопически почти сливных, очень тонкозернистых рудах и специфические почковидно-колломорфные структуры агрегата в некоторых образцах магномагнетита.

4. Изучены формы выделения наиболее характерных и часто встречающихся в исследованных минералах включений шпинели, ильменита и гематита.

5. Показана возможность гомогенизации при нагревании обнаруженных ранее структур распада твердого раствора в титаномагнетите ряда месторождений.

В заключение следует отметить, что выяснение с помощью электронной микроскопии микродеталей внутреннего строения минералов, обнаружение в них тонких выделений других фаз очень полезны для увязки их с данными других методов минералогических исследований.

## ЛИТЕРАТУРА

- Барсанов Г. П., Колесников Л. В., Сергеева Н. Е. Зависимость точки Кюри природных ферритов-шпинелидов от их химического состава.— Сб. «Труды геохимии». Изд-во «Наука», 1965.
- Боярская Р. В., Горшков А. И. Электронномикроскопическое и микродифракционное изучение оптически однородного титаномагнетита с помощью ультратонких срезов.— Докл. АН СССР, 168, № 1, 1966.
- Вертушков Г. Н., Соколов Ю. А., Яшкин В. И. Метаморфизм железотитановых месторождений Уфалейской группы.— Зап. Всес. минерал. об-ва, 1966, ч. 95, вып. 1.
- Григорьев Д. П. Онтогенез минералов. Изд. Львовск. гос. ун-та, 1961.
- Грицаенко Г. С., Боярская Р. В. Применение реплик с извлечением к изучению микро неоднородности рудных минералов.— Геология рудных месторождений, 1965, № 6.
- Мясников В. С., Боярская Р. В. Некоторые особенности титаномагнетитов и электронномикроскопическое их исследование.— Геология рудных месторождений, 1965, № 5.
- Павлов Н. В. Магномагнетитовые месторождения района Тунгусской синеклизы Сибирской платформы.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1961, вып. 52.
- Рамдор П. Рудные минералы и их срастания. ИЛ, 1962.
- Римская-Корсакова О. М. К вопросу о закономерных срастаниях шпинели с магнетитом.— Зап. Всес. минерал. об-ва, 1950, ч. 79, № 3.
- Русько Ю. А. Электронномикроскопические этюды краснополосчатого джеспилита.— Сб. «Теоретические и генетические вопросы минералогии и геохимии». Изд-во АН УССР, 1953.
- Фоминых В. Г., Юников Б. А. Шпинель в титаномагнетитовых месторождениях Урала.— Зап. Всес. минерал. об-ва, 1961, ч. 90, вып. 6.
- Шафрановский И. И., Григорьев Д. П. О поверхностях сопряжения кристаллических индивидов.— Зап. Всес. минерал. об-ва, 1948, ч. 77, № 3.
- Юников Б. А., Латыш И. К. О продуктах окисления ульвешпинели.— Геология рудных месторождений, 1962, № 4.



М. Б. ЧИСТЯКОВА, М. Е. КАЗАКОВА

## ФЛЮОЦЕРИТ ИЗ КАЗАХСТАНА

Флюоцерит — редкий минерал, обнаруженный лишь в нескольких точках земного шара. Образуется он в месторождениях различного генетического типа. Известны находки флюоцерита в гранитах (Ляхович, Нонешникова, 1961), в гранитных пегматитах (Weibull, 1886; Allen, 1953; Heinrich, 1960; Семенов, 1963), в гидротермальных месторождениях (Зуев, Костерин, 1959; Steyn, 1961).

Нами флюоцерит был обнаружен в гидротермальных образованиях Кентского гранитного массива в Центральном Казахстане. Встречается он в зональных телах кварц-полевошпатового состава. Краевая зона мощностью в несколько сантиметров сложена неориентированными выделениями кварца и альбитизированного микроклина. Размер выделений до 5 см. Центральная часть сложена молочно-белым или серым непрозрачным кварцем, в котором в качестве акцессориев встречаются кристаллы рибекита, ильменита, гематита и в редких случаях — циркона, торита, монацита, флюорита и флюоцерита.

Взаимоотношения акцессорных минералов изучены слабо, так как последние встречаются в большинстве случаев порознь. Наиболее ранним является рибекит, по которому развиваются кварц, гематит и иногда флюорит. Монацит и флюоцерит вырастают в периферическую часть кристаллов ильменита и имеют с ним индукционный характер раздела, свидетельствующий об одновременной кристаллизации. В конечное время образования флюоцерита появляется флюорит, выделения которого наблюдаются в краевых частях кристаллов флюоцерита. Поверхность соприкосновения этих двух минералов также имеет индукционный характер. Основная масса флюорита образуется позже флюоцерита и заполняет пустоты между кристаллами последнего.

Флюоцерит образуется в виде пластинчатых, реже табличатых гексагональных кристаллов (см. рисунок). Встречается также клиновидная форма выделений флюоцерита, обусловленная неравномерным развитием граней призмы и дипирамиды. Наблюдались сростки, в которых пластинчатые кристаллы флюоцерита располагаются перпендикулярно друг другу. Закономерно ли такое срастание — определить не удалось, так как гониометрическое изучение кристаллов невозможно из-за плохой сохранности и кривогранности их. Размер кристаллов флюоцерита колеблется от 0,1—0,2 до 6—7 см в поперечнике при толщине пластинок от долей миллиметра до 2—3 мм.

Чистый флюоцерит окрашен в слабый зеленовато-желтый цвет, блеск стеклянный, прозрачен. Наблюдается несовершенная спайность по дипирамиде. Излом раковистый. Микротвердость 390 кг/мм<sup>2</sup>. Удельный вес 5,93. Однако неизмененный флюоцерит на изучаемом месторождении чрезвычайно редок. Обычно минерал разбит густой сетью трещин, по которым развивается тонкозернистый флюорит. Такой флюоцерит теряет



Сросток пластинчатых кристаллов флюоцерита в кварце. Увел. 8,5

прозрачность и блеск и окрашивается в кремовый, зеленовато-серый или серо-коричневый цвет.

Под микроскопом минерал прозрачен, бесцветен. Одноосный, отрицательный. Показатели преломления  $N_o = 1,609$ ;  $N_e = 1,603$ . Двойники, отмеченные для флюоцерита из других месторождений, не наблюдались. В измененных образцах наблюдается флюорит, развивающийся в виде скоплений неправильной формы и тонких прожилков по всей массе флюоцерита. Флюорит пропитан гидроокислами железа, окрашивающими его в бурый цвет.

Химический анализ неизмененного флюоцерита и расчет анализа на формулу приведены в табл. 1. В результате расчета получена формула  $(La_{0,50}Ce_{0,39}Pr_{0,04}Nd_{0,04}Ca_{0,02}Th_{0,01})_{1,00}F_{2,55}O_{0,22}^1$ .

Сравнение изучаемого флюоцерита с известными ранее затруднено, так как анализы последних указывают на значительное количество примесей или не дается расшифровка редкоземельных элементов. По соотношению церия к сумме остальных лантаноидов казахстанский флюоцерит ближе всего к флюоцериту из гидротермалитов Южной Африки.

Е. И. Семенов (1963) отмечает, что гидротермальный флюоцерит наиболее обогащен лантаном. Описываемый минерал характеризуется самым высоким для флюоцерита содержанием лантана, что подтверждает указанную точку зрения.

Спектральным анализом обнаружены примеси 0,2% Si, 0,05% Al, P, 0,005% Mn (лаборатория ИГЕМ АН СССР).

При замещении флюоцерита флюоритом, естественно, происходит вынос редких земель. В наиболее измененном из имеющихся в нашем распоряжении образцов сумма TR составляет 71,34% (в неизмененном 84,34%). Замещение сопровождается также существенным изменением относительных количеств отдельных редкоземельных элементов (табл. 2). В два раза уменьшается относительное содержание лантана, в три раза — празеодима. Происходит резкое возрастание роли церия (количество его увеличивается в 1,5 раза). Содержание остальных элементов также возрастает, однако абсолютное количество их остается ничтожным.

<sup>1</sup> Кислород введен в формулу для компенсации валентности, как это предлагает делать Steyn (1961), считающий флюоцерит оксифтеридом.

Таблица 1  
Химический состав неизменного флюоцерита

Окислы	Вес. %	Молекулярные количества	Атомные количества	Отношения атомных количеств
MgO	Сл.	—	—	—
CaO	0,54	0,00942	0,00962	0,02
ThO <sub>2</sub>	1,56	0,00591	0,00591	0,01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,14	0,00087	0,00174	0,00
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42,34	0,12994	0,25988	0,50
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33,13	0,10092	0,20184	0,39
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,68	0,01115	0,02230	0,04
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,12	0,00927	0,01854	0,04
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,17	0,00048	0,00096	0,00
(Tb, Dy, Y) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,08	0,00024	0,00048	0,00
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,08	0,00022	0,00044	0,00
F	25,27	1,32000	1,33000	2,55
Сумма	— 110,11	—	—	—
F = 0	10,64	—	Общий делитель = 52 171	—
Сумма	99,47	—	—	—

Таблица 2

Относительные содержания редкоземельных элементов в свежем и измененном флюоцеритах

Окислы	Флюоцерит	
	свежий	измененный
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50,2	23,8
CeO <sub>2</sub>	41,2	68,5
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	4,5	1,3
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,7	5,0
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2	0,6
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1	—
(TbDyY) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1	0,3
Сумма	100,0	99,5

Таблица 3

Межплоскостные расстояния флюоцерита из Казахстана

I	d	I	d
10	3,19	2	1,355
1	2,89	4	1,330
6	2,07	3—4	1,183
6	2,01	3—4	1,132
6—5	1,796	7	1,048
4	1,736		

Рентгенометрическое изучение флюоцерита проведено О. Л. Свешниковой. Параметры описываемого минерала:  $a = 4,135$ ;  $c = 7,295$ ;  $a : c = 1 : 1,764$ . Межплоскостные расстояния приведены в табл. 3.

ЛИТЕРАТУРА

- Зуев В. Н., Костерин А. В. Флюоцерит из месторождений Средней Азии.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1959, вып. 3.  
 Ляхович В. В., Нонешникова В. И. Акцессорные минералы гранитных интрузий Западной Тувы и связанных с ними жильных пород.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1961, вып. 7.  
 Семенов Е. И. Минералогия редких земель. Изд-во АН СССР, 1963.  
 Allen O. D. Gornstock W. J. — Am. Min. Sci., 1880, 19.  
 Heinrich E. W., Gross E. B. Fluocerite and associated minerals from the Black Cloud pegmatite, Teller County, Colorado.— Am. Min., 1960, 45, N 3-4.  
 Steyn J. G. D. Tysonite from Mutue Tides.— Geol. Surv. Repts. S. Africa, Bull., 1961, 35.

В. Т. ШАЦКАЯ, Р. Г. ЖДАНОВ

## НОВЫЕ ДАННЫЕ О ЛЕЙКОФАНЕ

До настоящего времени находки лейкофана были известны в щелочных пегматитах Южной Норвегии, Африки, Гренландии, Кольского полуострова (Семенов, 1954) в зонах альбитизации и в альбитизированных пегматитах Северного Прибайкалья (Портнов, 1964). Повсеместно лейкофан является редким минералом и генетически связан со щелочными породами.

В 1963 г. геологами Ю. И. Шеломовым, Р. Г. Ждановым, Б. С. Жуковским было открыто лейкофан-флюоритовое месторождение в Сибири. Лейкофан-флюоритовая минерализация в виде сплошных метасоматических тел или прожилково-вкрапленного оруденения приурочена к контакту щелочных рибекитовых гранитов мезозоя ( $Mz(?)$ ) с известняками нижнего кембрия ( $Сm_1$ ), а также к контакту известняков с кремнистыми сланцами, алевродитами и амфиболитами нижнего кембрия ( $Сm_1$ ).

На месторождении четко выделяются две стадии минерализации: первая стадия — альбитизация и рибекитизация гранитов и вмещающих пород, с которой связано редкоземельно-ториево-циркониевое оруденение; вторая стадия — флюорит-бериллиевая минерализация, проявившаяся в образовании линзовидных и жилкообразных тел, вкрапленного и прожилкообразного оруденения.

В тех случаях, когда метасоматическому замещению подвергаются известняки, образуются лейкофан-флюоритовые руды, содержащие до 20% лейкофана и до 60% флюорита (рис. 1). Кроме того, в этих рудах в заметных количествах присутствуют микроклин, рибекит, в виде единичных зерен — апатит, циркон, бритоцит, волластонит. Кроме лейкофана в этих рудах в небольшом количестве отмечается фенацит. В случае наложения лейкофан-флюоритовой минерализации на скарнированные известняки, граниты, амфиболовые и пироксеновые скарны возникают руды более сложного состава. Наряду с лейкофаном в рудах в подчиненном количестве встречаются гадолинит и даналит. Среди скарнированных флюоритизированных пород отмечаются тонкие прожилки миларита.

Лейкофан в рудных телах образует петельчатые, пятнистые или плосчатые скопления в ассоциации с микроклином, альбитом или литий-содержащим мусковитом, флюоритом. Размер пластинчатых кристаллов и зерен лейкофана — от 0,02 до 0,5 мм, окраска белая или светло-желтоватая. Минерал содержит включения микроклина и флюорита. В отдельных случаях видно двойниковое строение зерен. Минерал оптически двуосный, отрицательный,  $2V = 50^\circ$ ,  $N_g = 1,594$ ,  $N_p = 1,573$ . Удельный вес  $2,97 \text{ г/см}^3$  (определен по методу Н. И. Руденко, М. М. Василевского). Межплоскостные расстояния лейкофана Сибири, измеренные Н. Черновой, близки к межплоскостным расстояниям лейкофана из Северного Прибайкалья (Портнов, 1964).

Инфракрасные спектры поглощения лейкофана (рис. 2), полученные Л. Солицовой на спектрофотометре ИК-10, показали, что полосы поглощения  $1615 \text{ см}^{-1}$  и широкая в области  $3200\text{—}3600 \text{ см}^{-1}$  соответствуют

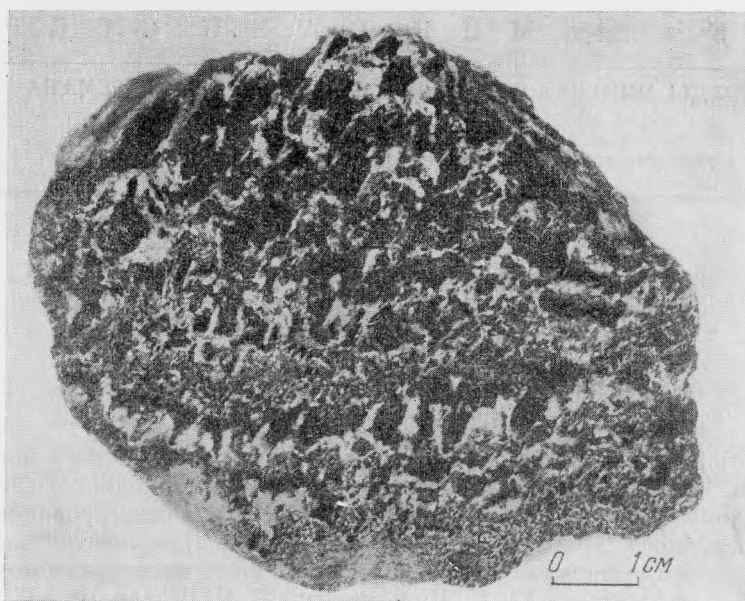


Рис. 1. Флюорит-лейкофановая руда

деформационным и валентным колебаниям  $H_2O$ . Слабые полосы поглощения  $3570, 3680, 3720\text{ см}^{-2}$ , по-видимому, принадлежат валентным колебаниям  $OH$  группы.

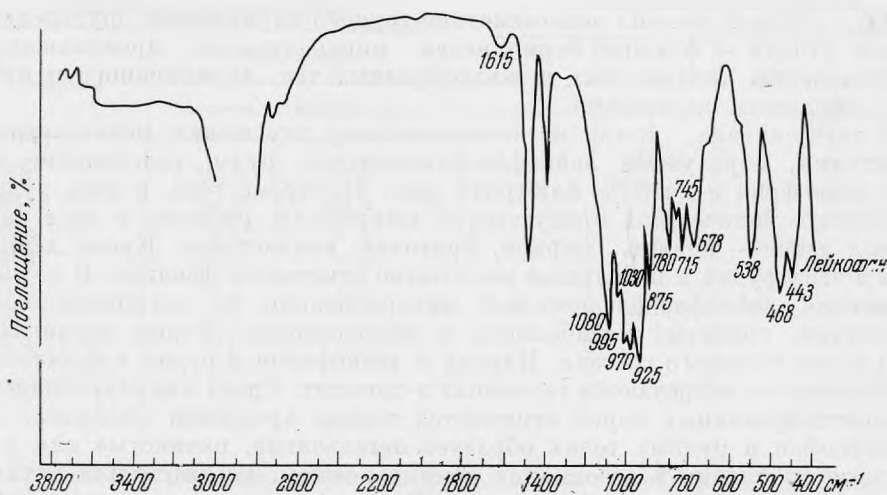


Рис. 2. Инфракрасные спектры поглощения лейкофана

Химический состав лейкофана и пересчет приведены в таблице. Учитывая данные инфракрасной спектроскопии, мы в формулу вводим  $OH$  и  $H_2O$ .

Расчет количества  $OH$  и  $H_2O$  произведен исходя из следующих систем уравнений:

$$\begin{aligned} 6,235 &= x O + y OH + z H_2O \\ 0,328 &= y OH + 2 z H_2O \\ 6,088 &= x O + y OH \end{aligned}$$

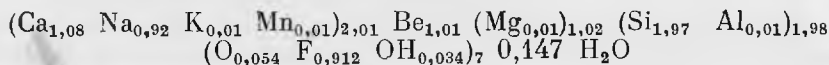
Т а б л и ц а

## Химический состав лейкофана

Окислы	Весовые %	Молекулярные количества	Атомные количества катионов	Число атомов в элементарной ячейке
SiO <sub>2</sub>	47,42	789,5	789,5	1,972
TiO <sub>2</sub>	0,03	0,4	0,4	1,001
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,23	2,3	4,6	0,011
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,49	Примесь лимонита	—	—
MnO	0,14	2,0	2,0	0,005
CaO	24,26	432,6	432,6	1,080
MgO	0,10	2,5	2,5	0,006
BeO	10,11	404,2	404,2	1,0100
Na <sub>2</sub> O	11,43	184,4	368,8	0,921
K <sub>2</sub> O	0,11	1,2	2,4	0,006
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	Следы	—	—	—
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	1,18	65,6	131,2	0,328
F	6,94	365,3	—	0,912
TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03	—	—	—
С у м м а	102,47	—	—	6,235
—O = F <sub>2</sub>	—2,91	—	Общий множитель — — Si + Al + Be = 3	—
С у м м а	99,56	—	3 : 1201,2 = 0,0024975	—

Аналитики Т. А. Ухина, А. И. Коломникова

## Кристаллохимическая формула лейкофана:



Спектральным анализом установлены примеси Cu, Pb (0,01—0,03%); Y 0,006%; Ti, Sn, Y в 0,003%.

Раздельное определение редких земель, проведенное К. Бурсук в спектральной лаборатории ВИМСа по методу В. М. Алексеевой, А. К. Русанова, В. Д. Хитрова, показало в лейкофане присутствие Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0,026%, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 0,0016%, Th < 0,016%.

В заключение можно отметить следующее:

1. Лейкофан, считавшийся ранее редким минералом, образует в экзо-контактовой части массива рибекитовых гранитов Сибири крупные концентрации и является основным промышленно ценным минералом отмеченного месторождения.

2. Лейкофан находится в тесной парагенетической ассоциации с флюоритом и микроклином, выделяясь несколько позже этих минералов. Об этом свидетельствует наличие мелкой вкрапленности флюорита и микроклина в лейкофане. Литийсодержащий мусковит является наиболее поздним минералом в отмеченной ассоциации. Он слагает промежутки между отмеченными минералами и содержит их мелкую вкрапленность.

3. На основании изучения спектров поглощения лейкофана устанавливается наличие в его составе OH и H<sub>2</sub>O.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

- Семенов Е. И. Лейкофан в щелочных пегматитах Кольского полуострова. — Труды ИМГРЭ АН СССР, 1954, вып. 1.  
Портнов А. М. Лейкофан из Северного Прибайкалья. — Сб. «Минералы СССР», вып. 15. Изд-во АН СССР, 1964.

Л. Д. ЮРЬЕВ

МИРМЕКИТОВЫЕ СТРУКТУРЫ МАГНЕТИТА  
В МОНЦОНИТАХ ПРИАЗОВЬЯ

Мондонит-шонкинитовые порфиры встречены в верховьях реки Конки, где они образуют несколько штокообразных тел (Юрьев, 1964).

Одним из второстепенных минералов мондонитов является магнетит, количество которого редко превышает 1—2%. Максимальные содержания магнетита приурочены к апикальным частям магматических тел.

Описываемый здесь минерал располагается по периферии фенокристаллов оливина (рис. 1), а также рассеян в основной массе породы. В центральных частях штоков магнетит, количество которого не превышает 0,5—1,0%, приурочен к зернам гиперстена, как правило, ассоциирующим с оливином.

И в оливине, и в гиперстене магнетит образует закономерные вrostки мирмекитового облика. Форма зерен магнетита в мирмекитовых срastаниях червеобразная, вытянутая (рис. 2). Большинство мирмекитовых вrostков имеет округлые пальцеобразные окончания (Рамдор, 1962). Этот факт, а также округлая эллипсоидальная форма мирмекитов в некоторых сечениях говорят о трубчатоподобной форме мирмекитовых вrostков. Поверхность мирмекитов неровная и, по-видимому, волнообразно изгибается. Именно поэтому на продолжении мирмекитового вrostка можно видеть то появление, то исчезновение рудного мирмекита. Иногда выделенная мирмекитная вrostки расщепляются по простиранию на несколько ветвей. Трубчатоподобные вrostки, скорее всего, одинаково ориентированы. Однако из-за тонкости срastания магнетита с оливином или пироксеном не удалось установить кристаллографические закономерности ориентировки.

На контакте минерала-хозяина с соседними зернами мирмекитовые образования резко обрываются. В случае контакта двух зерен гиперстена в каждом из них развиты срastания иного размера и направления.

Рентгенограмма мирмекитового участка, полученная методом обратной съемки (аналитик Д. В. Бугаенко), показала принадлежность минерала мирмекитов к магнетиту, имеющему параметр элементарной ячейки  $a_0 = 8,375 \text{ \AA}$ . Удельный вес магнетита 5,12. Микротвердость, измеренная на ПМТ-3, колеблется в пределах 575—585  $\text{кг/мм}^2$ , или 5,0 по шкале Мооса. В парах соляной кислоты магнетит травится с образованием типичных для этого минерала фигур травления.

Изучение взаимоотношений всех минеральных составляющих породы позволило установить последовательность образования минералов.

Оливин выделялся из расплава как первая твердая фаза. В определенный момент вследствие изменения физико-динамических условий положение его становится нестабильным и минерал начинает реагировать



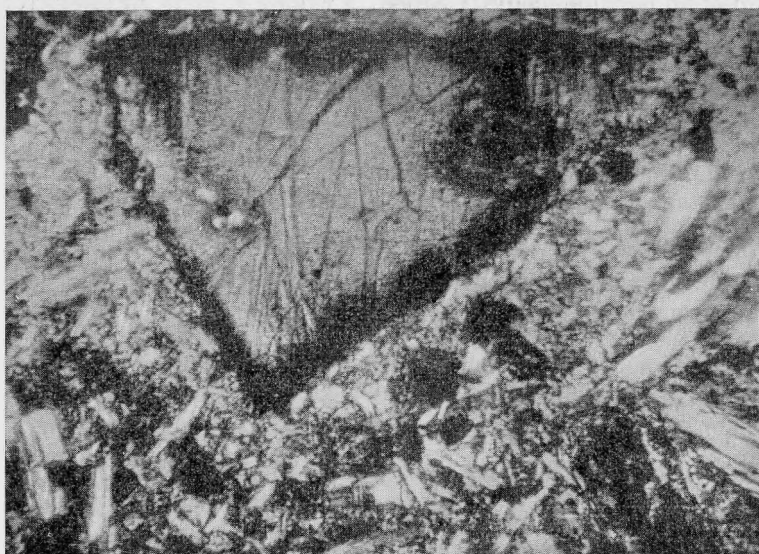


Рис. 1. Фенокристаллы оливина с магнетитом. Проходящий свет, с анализатором. Увел. 530

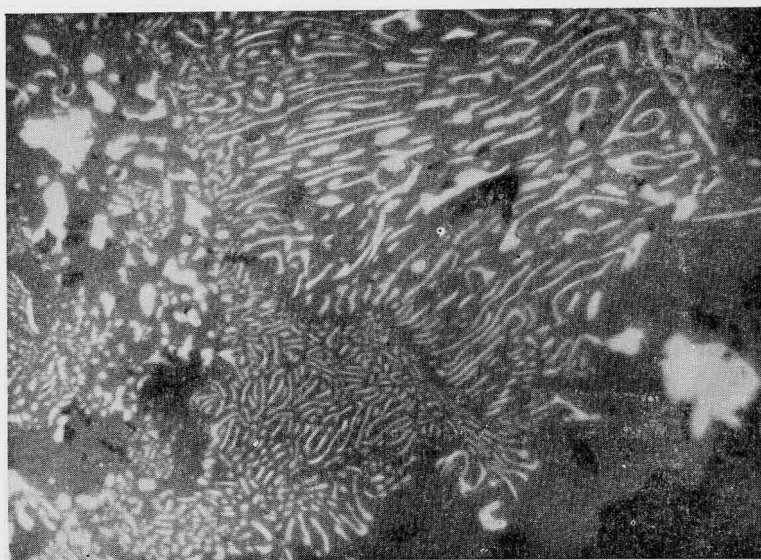


Рис. 2. Морфология мirmekитовых востков магнетита. Отраженный свет. Увел. 450

с расплавом с образованием кристаллов магнетита. Последние располагаются главным образом по периферии кристаллов оливина в виде округлых незакономерно расположенных зерен, а также в виде мирмекитовых вростков. К центру вкрапленников количество рудного вещества уменьшается и оливин становится прозрачным. Иногда заметно, как магнетит корродирует зерна оливина. Образование магнетита за счет оливина и одновременно с ним характерно для апикальных частей магматических тел. Схематическая реакция замещения оливина магнетитом имеет вид:



Удельные объемы анионных каркасов реагирующих минералов довольно близки: для оливина  $v_0' = \frac{a \cdot b \cdot c}{Z} = \frac{4,752 \cdot 10,22 \cdot 5,98}{8} = 71,88 \text{ \AA}^3$ , а для магнетита  $v_0'' = a^3/Z = 8,391^3/8 = 73,85 \text{ \AA}^3$ .

Как показывает расчет, возникновение мирмекитов магнетита при замещении им оливина сопровождается некоторым увеличением объема кристаллической упаковки ( $K = V_0''/v_0 = 1,02$ ). Близость коэффициента изменения плотности анионной упаковки к единице обуславливает наличие в оливине наряду с мирмекитовыми вростками незакономерных округлых каплевидных включений магнетита. Более того, последние обычно присутствуют в преобладающем количестве. Указанные явления довольно хорошо согласуются с исследованиями Б. В. Бродина (1963), который установил, что мирмекитовые структуры возникают при процессах минералообразования, сопровождающихся увеличением объема анионного каркаса и редко — с сохранением этого объема.

Кристаллизация магматического расплава привела, по-видимому, к некоторому обогащению кремнеземом магмы, заполняющей центральные части вертикальных магматических каналов. Застывание магмы происходило здесь сравнительно позже, и процессы кристаллизации прошли дальше. Следствием этих причин явилось образование гиперстена за счет оливина. Следы этого процесса можно наблюдать только в «ядрах» магматических тел. Экспериментальные исследования (Дир, Хауи, Зусман, 1965) в системе  $\text{MgO} - \text{SiO}_2$  свидетельствуют, что существенно магнезиальный оливин реагирует с жидкостью с образованием метасиликата магнезия:  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{SiO}_2 \rightleftharpoons 2\text{MgSiO}_3$ .

Прерывность реакционных отношений существенно магнезиального оливина монзонит-шонкинитов и магмы, из которой он кристаллизуется, находит свое выражение в резорбции кристаллов оливина и появлении вокруг них гиперстена. Кристаллы последнего постепенно замещаются оливин. При этом избыточное железо, которое высвобождается при замещении оливина гиперстеном, не усваивается последним и располагается в виде мирмекитов в новообразованном минерале (рис. 3).

Схематическую реакцию замещения оливина ромбическим пироксеном можно представить в виде:



Если в этой реакции кремнезем считать инертным компонентом, то для уравнивания реакции необходимо брать две молекулы оливина. Одна молекула гиперстена занимает  $106,52 \text{ \AA}^3$ . Если замещение оливина ( $v_0 = 71,88 \text{ \AA}^3$ ) гиперстеном идет по указанной реакции, то замещаться будет во время этого процесса около 74% объема. Таким образом, наблюдается дефицит гиперстена в  $37,24 \text{ \AA}^3$  (около 26%). Этот недостаток в соответствии с правилом объемов при реакциях должен быть компенсирован. По мнению автора, он компенсируется половиной молекулы магнетита ( $36,92 \text{ \AA}^3$ ). Петрографический подсчет состава срастания показал удивительно сходные с расчетными данными результаты, а именно: 72% объема срастания принадлежит гиперстену и 28% — магнетиту.

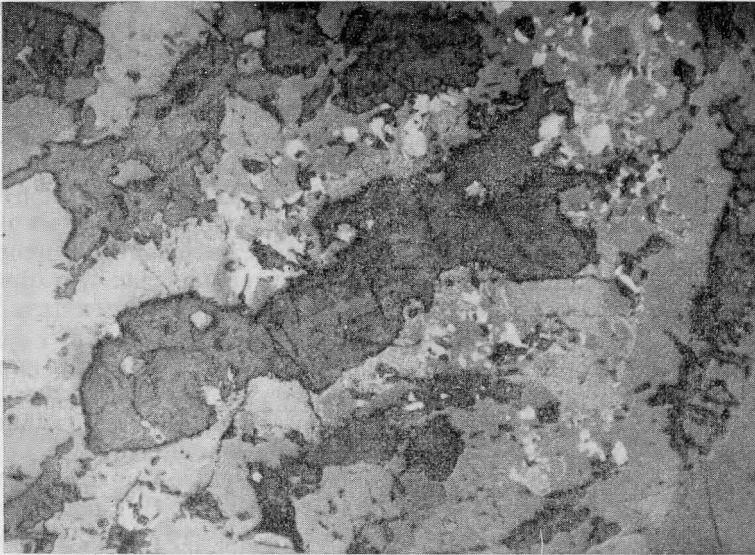


Рис. 3. Расположение гиперстена (светло-серое) с магнетитом (белое) вокруг оливина, замещенного иддингситом (темно-серое). Отраженный свет. Увел. 160

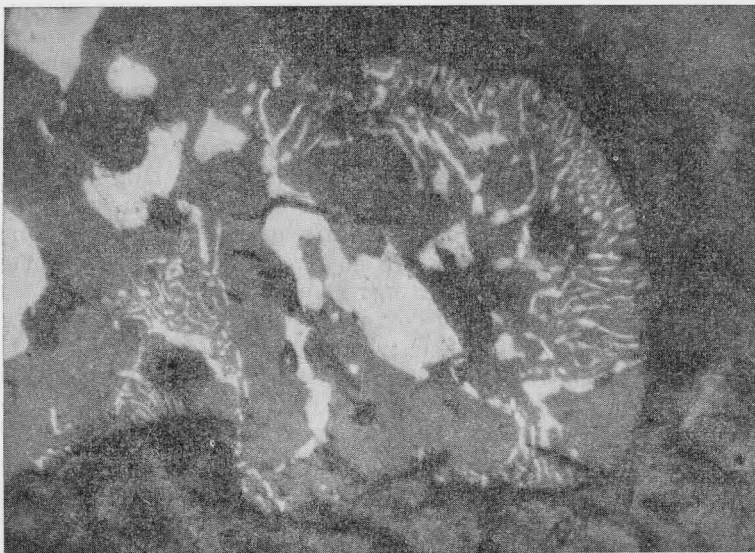
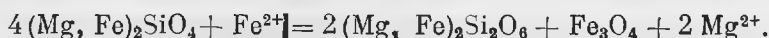


Рис. 4. Собирательная перекристаллизация магнетита. Отраженный свет. Увел. 450

Для того чтобы ликвидировать дробность в реакции, необходимо все коэффициенты удвоить. В конечном итоге реакция может быть написана так:



Как видно из этого уравнения, реакция шла, вероятно, с частичным привнесом из раствора (расплава) катионов железа и выносом магния. Последний входил в состав диопсида, который образовывался здесь же. Кроме того, часть магния фиксируется во флогопите, который нередко окружает мирмекитизированные зерна гиперстена. По-видимому, в небольших масштабах имеет место замещение гиперстена диопсидом, о чем свидетельствует наличие в некоторых зернах диопсида рудных мирмекитов. Параллельно шел процесс собирательной кристаллизации рудного вещества. Рудные мирмекиты стягиваются в единые зерна (рис. 4), которые постепенно увеличивают свои размеры. Рост кристаллов магнетита идет до тех пор, пока все ростки не поглотятся крупным зерном. Статистический подсчет показал, что площадь новообразованного магнетита приблизительно соответствует площади, занятой мирмекитом, а это свидетельствует о том, что рудное вещество мирмекитов в результате собирательной перекристаллизации вошло в состав крупных зерен магнетита.

Если для выяснения причин образования мирмекитовых структур магнетита в гиперстене применить предложенный Б. В. Бродиным (1963) метод кристаллохимического анализа подобных структур, оказывается, что удельный объем анионного каркаса магнетита меньше, чем у гиперстена:  $v_0'' = 73,85 \text{ \AA}^3$  и  $v_0' = \frac{18,324 \cdot 8,916 \cdot 5,216}{8} = 106,52 \text{ \AA}^3$  соответственно.

Коэффициент изменения плотности анионной упаковки у данной пары минералов значительно меньше единицы ( $K = v_0''/v_0' = 0,70$ ). Однако трещин усадки вокруг мирмекитовых участков не наблюдается, хотя таковые как будто и должны быть в связи с процессом, сопровождающимся уменьшением объема анионного каркаса. По-видимому, образование мирмекитовых ростков магнетита в гиперстене аналогично процессу образования мирмекитов кварца в ортоклазе, сопровождающемуся также образованием участков с меньшим удельным объемом (Бродин, 1966).

При парагенетическом анализе описываемых ассоциаций за виртуальные вполне подвижные компоненты взяты  $\text{CaO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . При этом инертными компонентами являются  $\text{MgO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{SiO}_2$ . Таким образом, в системе, которая анализируется, есть три виртуальных инертных и два виртуальных вполне подвижных компонента, что обуславливает возможность существования устойчивого парагенезиса пяти минералов.

При расчете нами взят такой состав минералов:

оливин (*Ол*)  $\text{MgO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ ; диопсид (*Ди*)  $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ; гиперстен (*Гип*)  $\text{MgO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ; магнетит (*Маг*)  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ; флогопит (*Фл*)  $0,5 \text{ K}_2\text{O} \cdot 3 \text{ MgO} \cdot 0,5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ SiO}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ .

Расположение проекции составов на треугольнике  $\text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{FeO}$  показано на рис. 5. При этом состав точки пересечения конод *Ол* — *Ди* и *Фл* — *Гип* в зависимости от потенциалов  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CaO}$  может быть представлен или ассоциацией *Фл* + *Гип*, или *Ол* + *Ди*, т. е. в системе возможна прямая и обратная реакции:  $\text{Ол} + \text{Ди} = \text{Фл} + \text{Гип}$ .

Систематический расчет соответствующих матриц дает также возможные реакции между пятью минералами: (*Ол*)  $\text{Ди} + \text{Маг} = \text{Гип} + \text{CaO}$ ; (*Ди*)  $3\text{Ол} + 2\text{H}_2\text{O} = 3\text{Маг} + \text{Фл}$ ; (*Гип*)  $3\text{Ол} + 2\text{H}_2\text{O} = 3\text{Маг} + \text{Фл}$ ; (*Маг*)  $3\text{Ол} + 3\text{Ди} + 2\text{H}_2\text{O} = 3\text{Гип} + \text{Фл} + 3\text{CaO}$ ; (*Фл*)  $\text{Гип} + \text{CaO} = \text{Ди} + \text{Маг}$ .

Зависимость парагенетических ассоциаций минералов от химических потенциалов  $\text{CaO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  приведена на рис. 6. Как видно из диаграммы, ассоциация оливин — магнетит возникает при высоком потенциале  $\text{CaO}$  и низком потенциале  $\text{H}_2\text{O}$  (поле I). При высоком же потенциале  $\text{H}_2\text{O}$

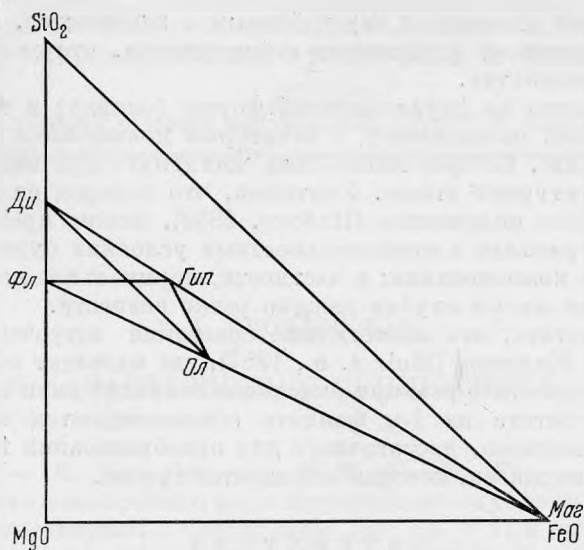


Рис. 5. Расположение составов оливина (*Ол*), магнетита (*Маг*), гиршена (*Гул*), диопсида (*Ду*) и флогопита (*Фл*) на треугольнике составов

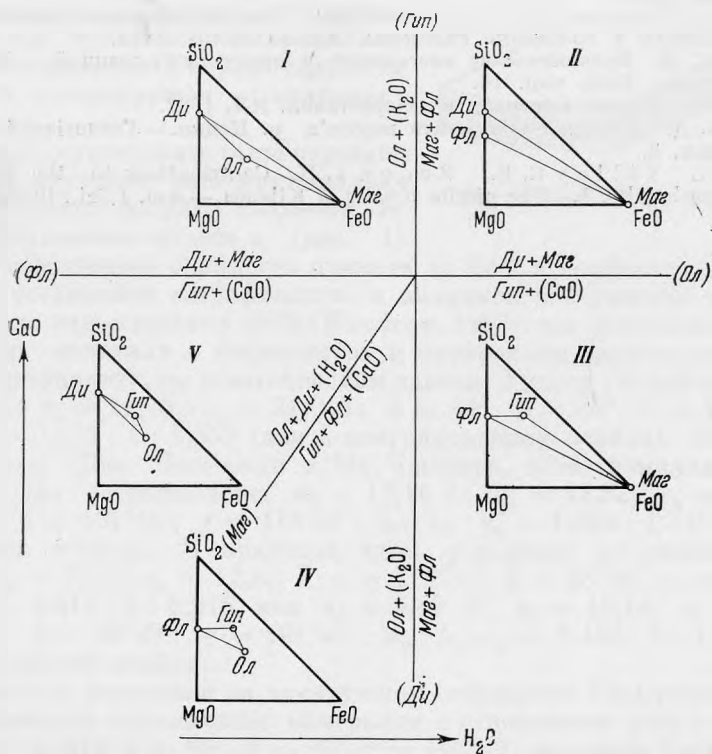


Рис. 6. Зависимость парагенетических ассоциаций от химических потенциалов  $\text{CaO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  (обозначения см. рис. 5)

и низком СаО возникает ассоциация гиперстен — магнетит (поле III). При этом оливин становится неустойчивым и замещается, исходя из диаграммы, гиперстеном, магнетитом и флогопитом, что мы и наблюдаем в монцонит-шонкинитах.

Переход железа из двухвалентной формы (оливин) в трехвалентную (магнетит) связан, по-видимому, с некоторым повышением давления кислорода в расплаве, которое могло быть достигнуто при внедрении магмы в верхние структурные этажи. Учитывая, что водород из всех летучих является наиболее подвижным (Набоко, 1959), можно предполагать, что магматический расплав в приповерхностных условиях будет обогащаться менее летучими компонентами; в частности, парциальное давление кислорода в условиях малых глубин должно резко возрасти.

Следует отметить, что аналогичные сростания встречаются в пикритовых базальтах Килауэя (Muir a. o., 1957), где магнетит вокруг оливина образуется в результате реакции окисления в присутствии водяного пара. Выделения магнетита из 1-м фаялита сопровождаются освобождением количества кремнезема, достаточного для преобразования 1-м форстерита в ромбический пироксен, который образуется тут же.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Б р о д и н Б. В. Роль диффузии при замещении минералов и распаде твердых растворов.—Сб. «Минералы СССР», вып. 14, Труды Минерал. музея АН СССР, 1963.
- Б р о д и н Б. В. Вопросы генезиса мirmekитовых, дендритовых и сферолитовых структур агрегатов.— Сб. «Генезис минеральных индивидов и агрегатов». Изд-во «Наука», 1966.
- Д и р У. А., Х а у и Р. А., З у с м а н Дж. Породообразующие минералы, т. I. Ортосиликаты и кольцевые силикаты. Изд-во «Мир», 1965.
- Н а б о к о С. И. Вулканические эксгальции и продукты их реакций.— Труды Лаб. вулканолог., 1959, вып. 16.
- Р а м д о р П. Рудные минералы и их сростания. ИЛ, 1962.
- Ю р ь е в Л. Д. Монцоніт-шонкініти верхів'я р. Конки.— Геологічний журнал, 1964, вып. 3.
- M u i r I. D., T i l l e y C. E., S c o o n J. H. Contributions to the petrology of Hawaiian basalts. I.—The picrite basalts of Kilauea.— Am. J. Sci., 1957, 255, № 4.

Т. А. ЯКОВЛЕВСКАЯ

К ХАРАКТЕРИСТИКЕ КУПЛЕТСКИТА

Куплетскит —  $(K, Na)_3 (Mn, Fe)_7 Ti_2Si_8 (O, OH, F)_{31}$  — является членом непрерывного изоморфного ряда астрофиллит—куплетскит; к куплетскиту относятся минералы с отношением  $Mn : Fe > 1$ , к астрофиллиту — минералы с отношением  $Mn : Fe < 1$  (Семенов, 1956). Хорошо образованных кристаллов куплетскита до сих пор найдено не было. Е. И. Семенову удалось обнаружить кристаллы размером 0,5 — 1 см в пустотах друз натролита, в пегматите пойкилитовых нефелиновых сиенитов горы Непха (Ловозерский массив), в его центральной натролитовой зоне. Краевые зоны пегматита сложены нефелином, микроклином, эгирином, эвдиалитом и лампрофиллитом. Куплетскит ассоциируется с апатитом и лейкофаном.

Кристаллы куплетскита были переданы автору для изучения; они представляют собой уплощенные по (001) таблички, несколько удлиненные по оси *a* (рис. 1).

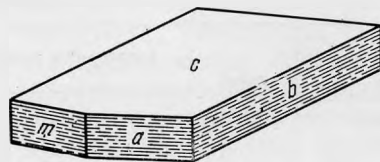


Рис. 1. Кристалл куплетскита

Наиболее совершенная спайность принята за (001) в соответствии с рентгеновской установкой астрофиллита и наличием в структуре слюдоподобных слоев, параллельных (001) (Woodrow, 1963); эта установка подчеркивает связь минерала с бафергистом и минералами группы слюд.

Для астрофиллита, по рентгеновским данным Уудроу (Woodrow, 1963):  $a_0 = 5,35 \text{ \AA}$ ;  $b_0 = 11,75$ ;  $c_0 = 21,0 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 89^\circ$ ;  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 102^\circ$ ;  $30'$ ;  $a_0 : b_0 : c_0 = 0,455 : 1 : 1,852$  (для А-центрированной ячейки). Китайские исследователи (Пэн Чжи-чжун и Ма Чже-шен, 1964) приняли другую установку для астрофиллита:  $a_0 = 13,14 \text{ \AA}$ ;  $b_0 = 12,82$ ;  $c_0 = 5,42 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 93^\circ 34'$ ;  $\beta = 101^\circ 40'$ ;  $\gamma = 113^\circ 38'$ ;  $a_0 : b_0 : c_0 = 1,025 : 1 : 0,423$  (для примитивной ячейки). В принятой здесь установке их данные:  $a_0 = 5,42 \text{ \AA}$ ;  $b_0 = 13,14$ ;  $c_0 = 12,82 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 113^\circ 38'$ ;  $\beta = 93^\circ 34'$ ;  $\gamma = 101^\circ 40'$ ;  $a_0 : b_0 : c_0 = 0,412 : 1 : 0,975$  или  $a_0 = 5,42 \text{ \AA}$ ;  $b_0 = 13,14$ ;  $c_0 = 23,66$ ;  $\alpha = 96^\circ 56'$ ;  $\beta = 80^\circ 29'$ ;  $\gamma = 101^\circ 40'$ ;  $a_0 : b_0 : c_0 = 0,412 : 1 : 1,800$  (для А-центрированной ячейки).

В результате измерений на двукружном гониометре Гольдшмидта куплетскит оказался триклинным минералом с отношением осей  $a : b : c = 0,452 : 1 : 1,804$ ;  $\alpha \approx 89^\circ$ ;  $\beta = 90^\circ$ ;  $\gamma = 102^\circ 30'$ , что очень близко к отношению осей и межосевым углам астрофиллита Уудроу (Woodrow, 1963).

Результаты измерений кристаллов приведены в таблице.

Оптическая ориентировка куплетскита не была известна. Было лишь предположение Никеля и др. (Nickel а. о., 1964), что куплетскит должен иметь ту же ориентировку, что и астрофиллит, так как у него положительное удлинение. Находка кристаллов позволила связать



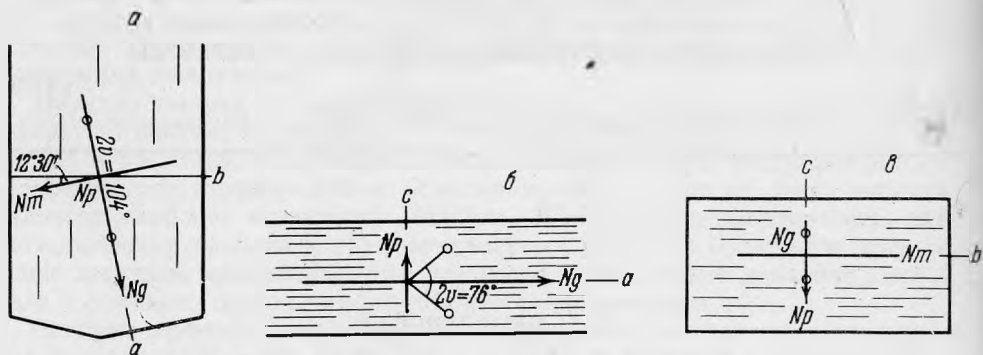


Рис. 2. Оптическая ориентировка куплетскита

а, б, в — разрезы соответственно  $\parallel (001)$ ,  $\perp$  оси  $b(010)$  и  $\perp$  оси  $a$

оптическую ориентировку минерала с кристаллографическими осями. Ориентированные шлифы, сделанные по спайности вдоль удлинения и параллельно оси  $c$ , изучались при помощи федоровского столика. Оказалось, действительно, что куплетскит имеет ту же оптическую ориентировку,

Т а б л и ц а

Символы и координаты наблюдавшихся граней

Символы	Число измерений	Колебания измерений		Средние данные измерения		Вычисленные	
		$\varphi$	$\rho$	$\varphi$	$\rho$	$\varphi$	$\rho$
$c\ 001$	10	—	—	—	$0^{\circ}00'$	—	$0^{\circ}00'$
$b\ 010$	8	$0^{\circ}20' - 0^{\circ}40'$	$89^{\circ}30' - 90^{\circ}47'$	$0^{\circ}00'$	$90\ 00$	$0^{\circ}00'$	$90\ 00$
$a\ 100$	4	$77\ 00 - 78\ 20$	$89\ 10 - 90\ 50$	$78\ 00$	$90\ 00$	$77\ 30$	$90\ 00$
$m\ 110$	4	$103\ 26 - 104\ 06$	$89\ 05 - 90\ 38$	$104\ 00$	$90\ 00$	$103\ 34$	$90\ 00$

что и астрофиллит (рис. 2). Плоскость оптических осей  $\perp (001)$ .  $Ng = a$ ;  $Nt$ :  $b = 12^{\circ}30'$  в тупом углу;  $Np \perp c(001)$ .  $Ng$  — желто-бурый,  $Nt$  — золотисто-бурый до оранжево-желтого,  $Np$  — зеленовато-желтый.  $Ng = 1,751$ ;  $Nt = 1,708$ ;  $Np = 1,681$ ;  $Ng - Np = 0,070 - 0,075$ ;  $2v = 76^{\circ}$ . Удлинение (+). Дисперсия сильная  $r > v$ .

Дополнительно под микроскопом установлена слабая спайность по (010).

Близость кристаллографических и оптических данных куплетскита и астрофиллита еще раз подтверждает наличие изоморфного ряда между ними.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- Пэн Ч жи-ч жу н, Ма Ч же-шен. Кристаллическая структура триклинного марганцево-астрофиллита. — Scientia Sinica, 1964, 13, № 7.
- Семенов Е. И. Куплетскит — новый минерал группы астрофиллита. — Докл. АН СССР, 1956, 108, № 5.
- Nickel E. H., Rowland J. E., Charette D. J. Niobophyllite — the niobium analogue of astrophyllite; a new mineral from Seal Lake, Labrador. — Canad. mineral., 1964, 8, pt.1.
- Woodrow P. J. The crystal structure of astrophyllite. Abstr. of the communications Intern. Union Crist. Sixth intern. congress and symposia. Rome, Italy, 1963, 2—19; Acta cryst., 1965, 16 A, 17.

Н. А. СОЛОДОВ

ОБ УСЛОВИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ  
ФАРШИРОВАННОГО БЕРИЛЛА

Трубчатые формы минералов в гранитных пегматитах можно наблюдать довольно часто. Особенно характерны они для берилла, но встречаются также у апатита, турмалина, реже у гранита, уранита, колумбита и некоторых других минералов (Никитин, 1955).

Генезис трубчатых форм кристаллов неоднократно обсуждался в литературе (Никитин, 1955; Никитин и др., 1959; Беус, Залашкова, 1956; Дядькин, 1962; Руденко, 1966 и др.). Все эти исследователи рассматривали образование трубчатых форм как своеобразно проявленный результат скелетного роста кристаллов. По их мнению, подобные кристаллы образовались метасоматическим путем. Для доказательства такого способа их образования в основном использовались структурные критерии, и никто не уделил достаточного внимания тому факту, что каждый минерал трубчатой формы образует весьма устойчивую генерацию, обладающую определенными физическими свойствами, устойчивым химическим составом, а также строго определенными парагенезисом и условиями образования.

Особенно показателен в этом отношении берилл. Он является наиболее распространенным минералом, образующим в пегматитах трубчатые формы. Одна из его разновидностей благодаря этой своей особенности получила в литературе название «фаршированный» берилл. Фаршированный берилл на некоторых месторождениях является ведущей, практически важной генерацией, запасы которой исчисляются в отдельных жилах сотнями и тысячами тонн. Фаршированность этого минерала значительно понижает качество руды, поскольку уменьшает содержание в ней бериллия, а главное, при ручной выработке берилла не позволяет получать концентраты высокого качества, увеличивает потери минерала при извлечении, а также затраты времени и рабочей силы на этот процесс.

Таким образом, изучение генезиса фаршированного берилла представляет существенный научный интерес, поскольку проливает свет на способ возникновения полых форм минералов вообще и имеет большое практическое значение для выяснения тех причин, которые способствуют возникновению одной из важнейших промышленных генераций берилла.

Из многих десятков изученных автором пегматитовых месторождений СССР, КНР (Синьцзяна) и Афганистана, заключающих в себе тысячи бериллоносных тел, широкое развитие фаршированного берилла было установлено только в восьми жилах. Из них четыре находятся в Синьцзяне, а другие четыре — в Восточном Афганистане.

Несмотря на ряд специфических особенностей, все восемь пегматитовых жил, содержащих фаршированный берилл, равно как и сам этот минерал, обладают большой близостью своих основных свойств, а именно:

1. Все восемь жил, согласно парагенетической классификации (Солодов, 1962), принадлежат к микроклин-альбитовому типу, из них семь относятся к первому подтипу (без сподумена) этого типа, а одна — ко второму подтипу (со сподуменом).

2. Все пегматитовые тела характеризуются отчетливой и сильной, хотя и неодинаковой зональностью (см. рис. 18—20 в нашей монографии; Солодов, 1962).

3. Фаршированный берилл во всех случаях, как правило, приурочен только к внешней альбитовой зоне, которая располагается непосредственно на контакте с вмещающимися породами либо после зон гранит-пегматита или графического пегматита, но всегда перед зоной блокового микроклина I (рис. 1).

4. Рудная зона с фаршированным бериллом всегда сложена зернистым альбитом с примесью кварца. В синьдзянских пегматитах она в основном характеризуется мелкозернистой (размер выделений до 0,5 см), реже среднезернистой (до 2 см), а в афганских пегматитах — крупнозернистой структурами (до 5 см).

5. Во всех жилах берилл в данной зоне ассоциирует с большим или меньшим количеством крупнокристаллического граната, апатита и черного турмалина; из редкометалльных же минералов присутствует только колумбит.

6. Наряду с этой внешней зоной, содержащей фаршированный берилл, во всех жилах встречается еще одна или несколько рудных зон с «массивным» бериллом, расположенным внутри пегматитовых тел.

7. Содержание фаршированного берилла в рудной зоне наивысшее из всех бериллоносных зон и обычно составляет 1,0—1,5%.

8. По падению жил фаршированный берилл прослеживается на глубину многих сотен метров и его содержание практически остается постоянным, тогда как содержание других разновидностей берилла в промежуточных и центральных зонах всегда заметно уменьшается по падению.

9. Фаршированный берилл обычно призматической, реже слегка конической формы. Размер его кристаллов в подавляющем большинстве случаев не выходит за пределы 5—15 см в длину при толщине 2—5 см. Цвет фаршированного берилла в синьдзянских пегматитах желтовато-зеленоватый, в афганских — зеленовато-голубой.

10. Химический состав фаршированного берилла всегда характеризуется высоким содержанием окиси бериллия (до 13% и более) и низким содержанием щелочных металлов, среди которых резко превалирует натрий; сумма окисей щелочных элементов не превышает 1—1,5%, тогда как бериллы во всех других альбитовых зонах содержат всего лишь 10—12,5% BeO, но зато 2—8% суммы окисей щелочных металлов.

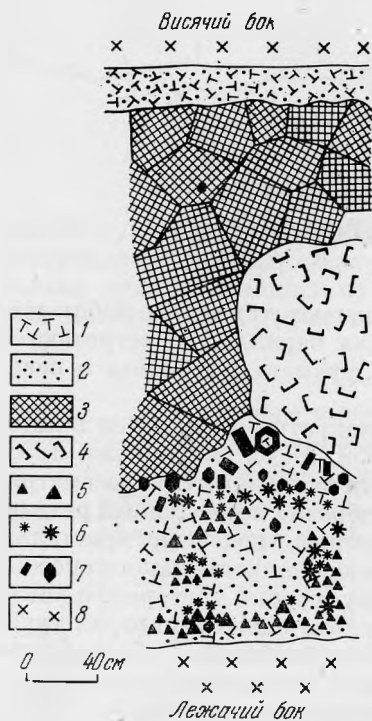


Рис. 1. Зарисовка расщетки по микроклин-альбитовому пегматиту месторождения Дарай-Пич, Восточный Афганистан

1 — среднезернистый и крупнозернистый альбит; 2 — вкрапленность кварца; 3 — блоковый микроклин; 4 — кварц-альбит-микроклиновый комплекс; 5 — шерл; 6 — апатит; 7 — берилл; 8 — биотит-амфиболовый диорит

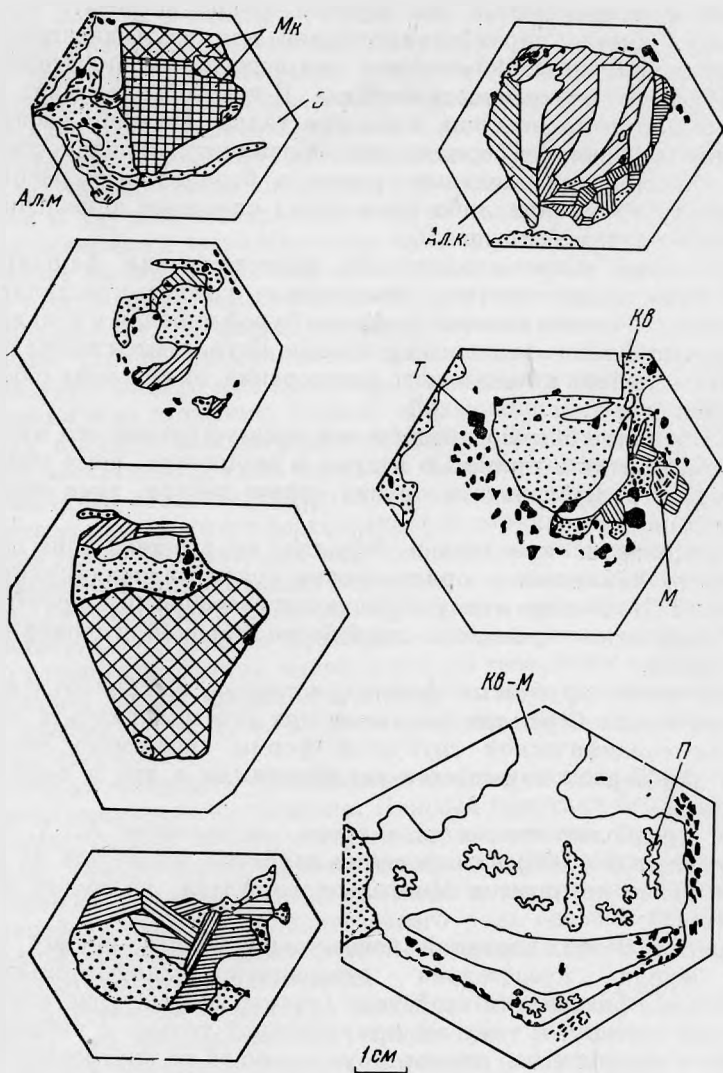


Рис. 2. Поперечное сечение кристаллов фаршированного берилла  
*Мк* — микроклин; *В* — берилл; *Алк.* — крупнозернистый альбит; *Алм* — мелкозернистый альбит; *Кв* — кварц; *Т* — турмалин; *М* — мусковит чешуйчатый; *Кв-М* — мелкозернистый кварц-мусковитовый полевошпатовый агрегат; *П* — пустоты выщелачивания

Из этой краткой характеристики вполне очевидно, что фаршированный берилл обладает весьма определенными свойствами и строго закономерным пространственным положением в пегматитовых телах, благодаря чему отчетливо отличается от других генераций берилла микроклин-альбитовых пегматитов.

Степень «фаршированности» берилла самая разнообразная — от единичных и разрозненных мелких включений посторонних минералов, занимающих всего лишь несколько процентов площади поперечного сечения, до почти сплошного заполнения, когда от кристаллов берилла сохраняется лишь тонкая периферическая корочка либо даже только одна-две грани (рис. 2). Многие кристаллы вообще свободны от посторонних включений. По гексагональной оси кристаллы фаршируются редко на всю длину, а обычно только на какую-то часть. Внешние контуры «фарша» бывают

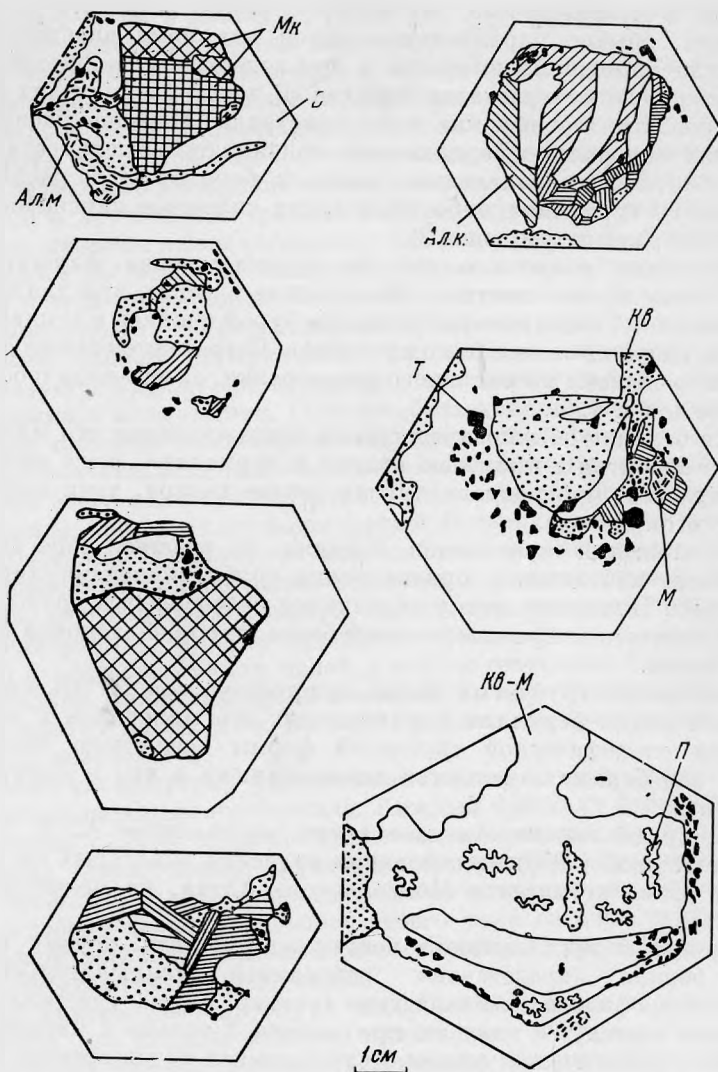


Рис. 2. Поперечное сечение кристаллов фаршированного берилла  
*Мк* — микроклин; *В* — берилл; *Алк* — крупнозернистый альбит; *Алм* — мелкозернистый альбит; *Кв* — кварц; *Т* — турмалин; *М* — мусковит чешуйчатый; *Кв-М* — мелкозернистый кварц-мусковитовый полевошпатовый агрегат; *П* — пустоты выпечлачивания

Из этой краткой характеристики вполне очевидно, что фаршированный берилл обладает весьма определенными свойствами и строго закономерным пространственным положением в пегматитовых телах, благодаря чему отчетливо отличается от других генераций берилла микроклин-альбитовых пегматитов.

Степень «фаршированности» берилла самая разнообразная — от единичных и разрозненных мелких включений побочных минералов, занимающих всего лишь несколько процентов площади поперечного сечения, до почти сплошного заполнения, когда от кристаллов берилла сохраняется лишь тонкая периферическая корочка либо даже только одна-две грани (рис. 2). Многие кристаллы вообще свободны от посторонних включений. По гексагональной оси кристаллы фаршируются редко на всю длину, а обычно только на какую-то часть. Внешние контуры «фарша» бывают

извилистые и искривленные, но нередко можно встретить правильные ограничения, обычно параллельные одной или двум внешним граням. «Фарш» чаще сплошной, но иногда в нем содержатся включения отторгнутых частиц того же кристалла берилла. В некоторых случаях от фарша отходят прожилки во внешние зоны кристалла. Нередко распределение посторонних минералов в берилле явно подчиняется отдельности по призме: по плоскостям, параллельным граням, в берилле часто располагается вкрапленность турмалина либо происходит сплошное замещение этим и другими минералами (см. рис. 2).

Для решения вопроса о способе происхождения фаршированного берилла важно также отметить обнаружение в таких кристаллах пустот выщелачивания, стенки которых покрыты бурой пленкой и тонкими щеточками микрочешуйчатого зеленого мусковита. Встречаются также отдельные кристаллы со следами интенсивного растворения, своего рода «обсосанные» формы берилла и т. п.

Фарш в берилле обычно представлен заключающими его минералами, чаще всего альбитом с примесью кварца и турмалина, реже микроклина, граната, апатита, мусковита и других, иначе говоря, теми минералами, которые его окружают.

В расположении кристаллов берилла во внешней зоне зернистого альбита часто наблюдается ориентировка грубо перпендикулярно заледанам жилы. Благодаря этому образуются своеобразные друзы берилла. При этом конические кристаллы своей более широкой стороной обращены к центру жилы.

Возникновение трубчатых форм кристаллов можно объяснить либо замещением самим бериллом заключающих его минералов в результате проявления специфической трубчатой формы скелетного роста, либо, наоборот, сам берилл замещается заключенными в нем и окружающими его минералами.

Первое предположение, в свое время высказанное А. А. Беусом и Н. Е. Залашковой (1956) на основании изучения некоторых из разведанных нами ранее пегматитов Монгольского Алтая, не может объяснить ряда фактов.

Во-первых, с этих позиций невозможно понять, почему фаршированный берилл представлен генерацией, исключительно устойчивой по своим физическим свойствам (размер, форма кристаллов, цвет), химическому составу, к тому же приуроченной только к внешней альбитовой зоне и практически совсем отсутствующей во внутренних и вообще любых других бериллсодержащих зонах. Этот факт можно объяснить только тем, что лишь в момент формирования внешней альбитовой зоны имелись условия для образования такого берилла, т. е. в этом случае, если настаивать на метасоматическом способе происхождения берилла, приходится допускать, что он возник в результате автометасоматоза. Но такое допущение невозможно согласовать с фактом ориентировки слабоконических кристаллов расширенным концом к центру жилы. При реакционном автометасоматозе кристаллы берилла должны были бы расти в направлении к контакту жилы и, следовательно, к контакту жилы должны быть обращены расширенные концы кристаллов берилла.

Во-вторых, часты случаи явного приспособления турмалина и других минералов «фарша» к трещинам отдельности по призме кристаллов берилла со всей очевидностью противоречат предположению о метасоматическом происхождении берилла и подтверждают образование «фарша» путем замещения им самим минерала-хозяина. Метасоматический генезис «фарша» хорошо подтверждается также наличием в нем реликтов берилла (см. рис. 2, верхний справа).

В-третьих, при трубчатой форме метасоматического роста трудно представить механизм образования кристаллов. Каким образом возникает первое кольцо, от которого начинается рост кристалла? Почему не получается спи-

ральных форм? Почему образуются трубчатые кристаллы размером главным образом 2—5 см в диаметре, тогда как, скажем, миллиметровые или дециметровые кристаллы совсем отсутствуют?

Таким образом, предположение о метасоматическом способе образования фаршированного берилла вызывает слишком много вопросов, на которые нельзя найти удовлетворительного ответа с этих позиций.

Наоборот, предположение об образовании фаршированного берилла путем последующего замещения самих его кристаллов альбитом, кварцем, турмалином и другими минералами вполне подтверждается их структурными соотношениями и легко объясняет как постоянство физических свойств и химического состава этой генерации берилла, так и постоянное нахождение его всегда перед зоной блокового микроклина. Последнее обстоятельство показывает, что фаршированный берилл, коль скоро он является характерным членом минерального парагенезиса внешней альбитовой зоны, образуется близко одновременно с альбитом и другими минералами, участвующими в ее сложении. Однако образование берилла успешно идет только при высокой концентрации бериллия. К концу же образования зоны, когда значительная часть бериллия оказывается связанной в берилле, содержание этого элемента значительно понижается, что делает минерал неустойчивым, приводя к его растворению. В первую очередь растворяются мелкие кристаллы берилла, так как согласно законам физической химии при определенной концентрации вещества в растворе устойчивы только кристаллы определенного размера. Кристаллы меньше данного размера будут растворяться, а более крупные — расти. Этим и объясняется тот факт, что размер кристаллов одной и той же генерации колеблется всегда в сравнительно узких пределах и обычно по мере продвижения от залывандов к центру жилы (т. е. по мере падения концентрации вещества) постепенно возрастает.

Согласно упомянутому физико-химическому закону происходит образование и фаршированного берилла. Каждый кристалл берилла благодаря хотя и очень слабой отдельности по призме можно рассматривать как своего рода серию полых трубчатых кристаллов, вставленных один в другой. Иногда в изломе даже макроскопически хорошо видно, что внутреннее строение берилла обладает своего рода сотовой структурой, так как большой кристалл оказывается состоящим из громадного количества мелких гексагональных кристаллов.

Такая внутренняя структура выделений берилла и предопределяет образование его фаршированных кристаллов. В кристалле берилла в первую очередь должна растворяться именно центральная часть, которую можно рассматривать как самостоятельные более мелкие кристаллы. Наоборот, периферические части большого кристалла не только не будут растворяться, но даже могут дорастать за счет переотложения материала, полученного растворением центральных частей. В этом случае может создаться положение, при котором трубчатые кристаллы берилла образуются как бы путем замещения заключающего их пегматита (именно к такому выводу пришли А. А. Беус и Н. Е. Залашкова, 1956), тогда как на самом деле основная масса фаршированных кристаллов образована путем замещения самого берилла альбитом и другими минералами (или даже простого заполнения внутренних растворенных частей берилла альбитом и др.).

Таков, на наш взгляд, генезис трубчатых форм берилла. Они вряд ли имеют какое-либо отношение к скелетным формам метасоматического роста и потому заслуженно получили в литературе название «фаршированные», что образно и очень точно описывает способ их образования.



## ЛИТЕРАТУРА

- Б е у с А. А., З а л а ш к о в а Н. Е. О метасоматическом генезисе натриевой модификации берилла в гранитных пегматитах. — Минерал. сб. Львов. геол. об-ва, 1956, № 10.
- Д я д ь к и н И. Я. Особенности формирования берилла в пегматитовых жилах. — Зап. Всес. минерал. об-ва, 1962, ч. 91, вып. 2.
- Н и к и т и н В. Д. Особенности процесса формирования минералов при метасоматических явлениях. — Труды Федоровск. научн. сесс. 1953 г. — Сб. «Кристаллография», 1955, вып. 4.
- Н и к и т и н В. Д., С а д о в с к и й Ю. А., Ф и л и п о в В. А. Природа ниоботанталовой минерализации в редкометальных пегматитах. — Зап. ЛГИ, 1959, 35, вып. 2.
- Р у д е н к о С. А. Скелетный рост кристаллов в породах и рудах. — Зап. Всес. минерал. об-ва, 1966, ч. 95, вып. 3.
- С о л о д о в Н. А. Внутреннее строение и геохимия редкометальных гранитных пегматитов. Изд-во АН СССР, 1962.

## СО Д Е Р Ж А Н И Е

Борущий Б. Е., Семенов Е. И. Полевые шпаты щелочного массива Илимаусак. . . . .	3
Ершова К. С., Каширцева М. Ф., Сидоренко Г. А., Солнцева Л. С. Новые данные о некоторых свойствах нагроотенитов . . .	12
Зленко Б. Ф., Коновалов Н. А., Стрельцов Н. Г., Архангельская В. Н. Гидротермальный палыгорскит из Золотушинского колчеданно-полиметаллического месторождения и расчет его формулы (Рудный Алтай) . . . . .	21
Зубков Л. Б., Ложникова О. Н., Яковлева С. В. О минералогии и бериллиенности магнетитовых скарнов. . . . .	32
Назаров А. С. Особенности метасоматоза во флюорит-фенакит-бертрандитовом месторождении. . . . .	46
Попов А. А. Калий и натрий в природных муковитах и парагонитах . . .	61
Сердюченко Д. П. О некоторых слюдах необычного состава. . . . .	70
Смольянинова Н. Н., Сендерова В. М., Рудницкая Е. С. Гипергенный шеелит из месторождения Акчатау. . . . .	78
Фельдман Л. Г., Коноплева И. Б. О некоторых титано-ниобо-танталатах из альбитизированных амазонитовых пегматитов Восточной Сибири	86

### *Минералогические заметки*

Балашов Ю. А. Вариации состава и содержания редкоземельных элементов в эвдиалитах. . . . .	113
Бочаров В. М., Халтурина И. И., Аврова Н. П., Шиповалов Ю. В. Новый минерал сатимолит — водный хлорсодержащий борат алюминия и щелочей. . . . .	121
Бочко А. В., Буйлов Л. Л., Дерягин Б. В. О дисковых скульптурах на грани алмаза (III) при искусственном травлении в свинце . . .	126
Букин Г. В. Синтез эпидимита в гидротермальных условиях . . . . .	131
Гаврилов И. А. Окраска диаспора. . . . .	134
Ганзеев А. А., Ефимов А. Ф., Любомилова Г. В. Плюмбобетафит — новая минеральная разновидность из группы пирохлора . . .	135
Горжевская С. А., Сидоренко Г. А. К вопросу об обручевите. . . . .	138
Давыдченко А. Г., Буданов В. И., Буданова К. Т. Железо-магнезиальные слюды, гранаты и амфиболы кристаллических пород Юго-Западного Памира. . . . .	146
Дистлер В. В., Овчарова Э. Ф. Парагенетическая ассоциация фенакита в тальк-хлоритовых метасоматитах. . . . .	153
Дорфман М. Д., Пилюян Г. О., Онохин Ф. М. О десятиводном карбонате натрия — соде в Хибинском щелочном массиве . . . . .	159
Ефимов А. Ф., Еськова Е. М., Катаева З. Т. О находке бербанкита в щелочных метасоматитах Урала. . . . .	165
Карпова О. В., Минибаев Р. А. О маггемите из титаномагнетитовых руд Маткальского массива. . . . .	170
Лебедева С. И. Применение метода микротвердости для количественной характеристики типоморфных особенностей рудных минералов . . . . .	174
Луговской Г. П., Столярова Т. И. Стрюверит из метасоматических измененных гранитов. . . . .	179

Маршук ова Н. К. Об изменении состава бериллов на оловорудных месторождениях. . . . .	184
Маршук ова Н. К., Павловский А. Б. Особенности даналитов из комплексных редкометалльно-оловянных месторождений. . . . .	189
Назарова А. С., Хитров В. Г. О содержании бора в фенаките и бертраддите . . . . .	192
Островская И. В. О кристаллических структурах саханта и харкерита . . . . .	197
Островская И. В. О формуле нового бората сатимолита. . . . .	202
Островская И. В., Никитина И. Б. О формуле преображенскита	
Сахарова М. С., Кривицкая Н. Н. Об арсенипирите как индикаторе условий рудообразования. . . . .	210
Свешникова О. Л., Ракчеев А. Д. Марганецсодержащий бертьерит из Тырныауза (Северный Кавказ). . . . .	218
Сергеева Н. Е. Морфологические особенности и характер неоднородности ферришпинелидов по данным электронномикроскопического изучения. . . . .	224
Чистякова М. Б., Казакова М. Е. Флюоцерит из Казахстана	236
Шацкая В. Т., Жданов Р. Г. Новые данные о лейкофане. . . . .	239
Юрьев Л. Д. Мирмекитовые структуры магнетита в монцопитах Приазовья. . . . .	242
Яковлевская Т. А. К характеристике куплетскита . . . . .	249
Солодов Н. А. Об условиях образования фаршированного берилла . . . . .	251

## Новые данные о минералах СССР

вып. 19

*Утверждено к печати Минералогическим музеем им. А. Е. Ферсмана*

Редактор *Я. А. Галушко*. Технический редактор *В. Г. Лаут*

Сдано в набор 21/II 1969 г. Подписано к печати 28/VII 1969 г. Формат 70×108<sup>1/16</sup>. Бумага № 1. Печ. л. 16,5 = усл. печ. л. 23,1. Уч.-изд. л. 21,1. Тираж 1200 экз. Т-10523. Тип. зак. 1960.

Цена 2 р. 11 к.

Издательство «Наука». Москва К-62, Подсосенский пер., 21  
2-я типография издательства «Наука». Москва Г-99, Шубинский пер., 10

УДК 549.651. (988)

**Полевые шпаты щелочного массива Илимаусак.** Борудкий Б. Е., Семенов Е. И. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 19. Изд-во «Наука», 1969.

Для щелочных полевых шпатов из различных комплексов пород массива определены вариации в содержании щелочей, степень рентгеновской триклинности (на дифрактометре УРС-50И), угол оптических осей и ориентировка оптической индикатрисы (в ориентированных шлифах методом коноскопирования на федоровском столике). Наблюдались два типа щелочных полевых шпатов: микропертиты с содержанием альбитовой фазы 35—70 мол. % и чисто калиевые. Максимальное содержание рубидия (0,24—0,40%) характерно для полевых шпатов самых поздних разностей пород (науяйитов), минимальное (0,01—0,04%) — для ранних разностей (щелочных сленитов и пуласкитов). Все разности полевых шпатов имеют высокую степень упорядоченности ( $2V_{76} = 83,5^\circ$ ) и триклинности ( $\Delta\rho = 0,93-1,00$ ,  $<Ng : (010) = 13-22,5^\circ$ ). Широким развитием пользуется специфический «пахтный» тип двойникования.

Илл. 6. Табл. 3. Библ.— 17 назв.

УДК 549.755.353

**Новые данные о некоторых свойствах натроотенитов.** Ершова К. С., Каширцева М. Ф., Сидоренко Г. А., Солнцева Л. С. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 19. Изд-во «Наука», 1969.

Изучены генетически различные натроотениты из двух разновозрастных осадочных толщ. Наряду с описанием свойств минерала приведено поведение натроотенита в процессе нагревания по ИК-спектрам поглощения, диэлектрической проницаемости, рентгенограммам; определен возраст минералов и дано сравнение натриевых отенитов с кальцевыми. Натроотенит плавится с кальциевым метаотенитом, но в процессе нагревания в Са-отените с удалением воды наступает аморфизация, а в Na-отените полная дегидратация сопровождается лишь деформацией структуры. Сделан вывод о различном характере воды в этих минералах: в Са-отените — типа кристаллизационно-конституционной, в Na-отените — аналогична адсорбционной.

Илл. 6. Табл. 6. Библ.— 8 назв.

УДК 549.6

**Гидротермальный палыгорскит из Золотушинского колчеданно-полиметаллического месторождения и расчет его формулы (Рудный Алтай).** Зленко Б. Ф., Коновалов Н. А., Стрельцов Н. Г., Архангельская В. Н. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 19. Изд-во «Наука», 1969.

Описан кристаллический гипогенный палыгорскит, присутствующий в колчеданно-полиметаллических рудах и во вмещающих породах. Расчет формулы палыгорскита предлагается выполнять на основе кремния, равного 8, а суммы катионов, равной 5, при определении термобесовым анализом различных типов воды.

Илл. 4. Табл. 5. Библ.— 14 назв.

УДК 553.684

**О минералогии и бериллиенности магнетитовых скарнов.** Зубков Л. Б., Ложникова О. Н., Яковлева С. В. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 19. Изд-во «Наука», 1969.

В бериллиеносных магнетитовых скарнах с высоким содержанием  $FeO$ , достигающим иногда нескольких десятых долей процента, не всегда отвечают соответствующие количества бериллиевых минералов. Изучение вещественного состава гранат-везувиан-флюорит-магнетитовых скарнов одного из месторождений показало, что основное количество бериллия в них связано с магнетитом (до 86% отн.), а также с везувианом, гранатом и другими породообразующими минералами. Из бериллиевых минералов только в единичных пробах устанавливаются хризоберилл и берилл в незначительных количествах, далеко не отвечающих общему содержанию  $BeO$  в пробах. Магнетиты содержат 0,25%  $BeO$  в форме соединений, растворяющихся в соляной кислоте одновременно с ним самим и полностью переходящих в фильтрат. Это количество бериллия в магнетитах связано, по всей вероятности, с тонкодисперсным гельвином и бромеллитом. Не исключены и другие растворимые в  $HCl$  формы нахождения бериллия в магнетитах. В случае более высоких (> 0,25%) содержания  $BeO$  в магнетитах в них обнаруживаются микровключения хризоберилла и берилла, остающихся после растворения магнетита в  $HCl$  в нерастворимом остатке.

Илл. 4. Табл. 4. Библ.— 8 назв.

УДК 553.22.004.12 : 553.684

**Особенности метасоматоза во флюорит-фенакит-берtrandитовом месторождении.** Назарова А. С. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 19. Изд-во «Наука», 1969.

Формирование рудных тел было длительным и пульсационным и происходило в три последовательных этапа. Первый этап характерен образованием микроклин-флюоритовой породы с фенакитом — простая метасоматическая колонка, состоящая из двух зон: тыловой — существенно микроклинного состава и внешней — микроклин-флюоритового состава. Второй этап рудообразования, обусловленный воздействием существенно натриевых растворов с фенакитосодержащей микроклин-флюоритовой породой, вызвал альбитизацию микроклина, растворение флюорита и фенакита, а также замещение последнего берtrandитом и одновременно образование берtrandита по алюмосиликатным вмещающим породам. Третий этап выразился в образовании кварцевых прожилков с молибденитом и другими сульфидами. Факторами, обусловившими развитие процесса образования флюорит-фенакит-берtrandитовой минерализации, являлись: специализация состава рудообразующих растворов, отличающаяся высокими содержаниями главным образом фтора и бериллия; карбонатная вмещающая среда, в которой кальцит служил осадителем фтора; повышенная щелочность растворов, способствовавшая нахождению алюминия в растворе и фиксации бериллия в форме силикатов (фенакита и берtrandита). Выявлены некоторые частные поисковые критерии.

Илл. 6. Табл. 5. Библ.— 6 назв.

**Калий и натрий в природных мусковитах и парагонитах.** Попов А. А. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 19. Изд-во «Наука», 1969.

Распределение калия и натрия в природных диоктаэдрических слюдах изучено по более чем 110 опубликованным анализам мусковитов, литийсодержащих мусковитов, серицитов и парагонитов. Изоморфизм калия и натрия как в мусковитах, так и в парагонитах ограничен; возможно замещение не более 25% межслоевых катионов. Изоморфное вхождение кальция ограничено 2—3% от суммы всех межслоевых катионов. Устанавливается максимум числа анализов мусковитов с изоморфным замещением 6—10% ионов калия на натрий; обсуждаются возможные причины этого явления.

Илл. 3. Табл. 1. Библ.— 22 назв.

УДК 549; 549.623.5; 546.6

**О некоторых слюдах необычного состава.** Сердюченко Д. П. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 19. Изд-во «Наука», 1969.

Из отечественных и зарубежных месторождений описаны новые и систематизированы ранее опубликованные находки флогопитов, биотитов и мусковитов с необычно высоким содержанием СаО, ВаО или Na<sub>2</sub>O, присутствие которых отнюдь не связано с примесями. При этом показано, что кальций, барий и натрий входят не только в состав «кальцевых» (соединительных) структурных слоев, но в случае их большой избыточности частично занимают также октаэдрические позиции, проявляя своеобразную амфотерность; по-видимому, для их размещения в структуре слюд используются и крупные гексагональные (дигригональные) пустоты. Обращается внимание на естественную связь между специфичной составов слюды и химическим характером среды минералообразования. При расчете структурных формул для кислородной упаковки слюды необходимо исходить из числа ионов кислорода в «сухом» веществе (чтобы избежать искажений от трудно удаляемой механической влаги), а не из заранее заданного (а в действительности только искомого!) количества катионов, что ограничивает и искажает получаемую информацию.

Табл. 1. Библ.— 25 назв.

УДК 549.761.53

**Гипергенный шеелит из месторождения Акчатау.** Смольянинова Н. Н., Сендерова В. М., Рудницкая Е. С. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 19. Изд-во «Наука», 1969.

Описан натечный гипергенный шеелит. Цвет светло-серый, желтоватый, бурый. Твердость 3½ — 4. Удельный вес 5,00—5,24. В коротких ультрафиолетовых лучах минерал имеет слабое желтое свечение, в катодных лучах — голубовато-белое;  $a_0 = 5,267 \pm 0,002$ ,  $c_0 = 11,327 \pm 0,004$  Å;  $a_0 : c_0 = 1 : 2,1505$ . Одноосный, положительный, показательный  $n_e = 1,833—1,876$ ,  $n_o = 1,824—1,865$  (колебание величин показателей преломления связано с различием в составе). Имеется четыре химических анализа. Минерал содержит до 7,8% Мг, до 3,28% H<sub>2</sub>O и до 2,07% F. ИК-спектры поглощения отличаются от обычного шеелита полосой деформационных колебаний H<sub>2</sub>O у 1650 см<sup>-1</sup> и валентных колебаний H<sub>2</sub>O у 3420 см<sup>-1</sup>, которые при последовательном прогревании минерала при 300, 400 и 500° уменьшаются по интенсивности и совсем исчезают. Кроме того, отмечается полоса у 416 см<sup>-1</sup>. Возможно, вода и фтор входят в состав анионной части. Высказывается также и другое предположение — о тонком эпитаксическом срастании шеелита и флюорита.

Илл. 4. Табл. 3. Библ.— 12 назв.

УДК 549.66; 549.514.6; 549.752. 14/22/32; 553.064.1

**О некоторых титано-ниобо-танталатах из альбитизированных амазонитовых пегматитов Восточной Сибири.** Федькин Л. Г., Коноплева И. Б. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 19. Изд-во «Наука», 1969.

Приведено детальное описание танталового самарскита (иттротанталита) и танталового пририта и менее детально — ильменорутила, фергусонита и колумбита из альбитизированных амазонитовых пегматитов одного из районов Восточной Сибири. Дана характеристика химического состава, физических свойств, структуры титано-ниобо-танталатов и условий их нахождения в пегматитах. Подчеркивается тесная связь образования титано-ниобо-танталатов с ранней стадией альбитизации пегматитов.

Илл. 10. Табл. 9. Библ.— 52 назв.

УДК 546.65

**Вариации состава и содержания редкоземельных элементов в эвдиалитах.** Балашов Ю. А. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 19. Изд-во «Наука», 1969.

Сопоставление распространенности р. з. э. в эвдиалитах из пород и пегматитов щелочных массивов показало наибольшее сходство по составу и содержанию р. з. э. эвдиалитов Илимаусакского и Ловозерского агпаитовых массивов. В лувяритах Илимаусакского массива впервые обнаружен эвдиалит с высокой концентрацией р. з. э. (8,7% TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Илл. 5. Библ.— 20 назв.

УДК 549.732

**Новый минерал сатимолит — водный хлорсодержащий борат алюминия и щелочей.** Бочаров В. М., Халтурин И. И., Авророва Н. П., Шиповалов Ю. В. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 19. Изд-во «Наука», 1969.

Сатимолит образует белые плотные на вид скопления округлой формы до 6—8 мм в перечнике, состоящие из мельчайших (0,001—0,003 мм) зерен неправильной или ромбовидной формы. Двусный отрицательный, угол 2 V очень мал.  $N_g = 1,552$ ,  $N_m = 1,552$ ,  $N_p = 1,535$  (точность измерения  $\pm 0,002$ ). Основные линии порошковой диаграммы: 9,5; 6,3; 4,01; 3,20; 2,44; 1,996;  $a_0 = 12,62$ ;  $b = 18,64$ ;  $c_0 = 9,67$ ;  $V = 1639,6$  Å<sup>3</sup> (на основе порошковой диаграммы). Приурочен к глинисто-полигалит-галитовым, глинисто-боратит-полигалитовым, реже глинисто-кварцит-полигалитовым породам серого и розовато-бурого цвета; реже — в глинистой галит-калиборит-полигалитовой породе. Иногда развивается по стенкам трещин, выполненных галитом. Ясно выраженная приуроченность сатимолита к породам, содержащим глинистый материал, указывает на то, что алюминий, необходимый для образования этого минерала, поступал в результате разложения глин боросными растворами.

Илл. 4. Табл. 1.

УДК 549.211

**О дисковых скульптурах на грани алмаза (III) при искусственном травлении в свинце.** Бочко А. В., Булов Л. Л., Дерягин Б. В. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 19. Изд-во «Наука», 1969.

Исследовано поведение грани алмаза (III) при искусственном травлении в свинце, предельно насыщенном углеродом. Получены дисковые скульптуры, аналогичные описанным Пандей и Толанским для додекаэдрической грани природного алмаза. На основании уменьшения веса исследованных образцов делается вывод о связи полученных дисковых скульптур с процессом растворения.

Илл. 5. Библ. — 5 назв.

УДК 549.653.1 : 07

**Синтез эпидимита в гидротермальных условиях.** Букнин Г. В. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 19. Изд-во «Наука», 1969.

В гидротермальных условиях в интервале  $P_{II} = 8,5-10,6$  синтезирован щелочной бериллосиликат эпидимит. Описаны сопутствующие минералы и схематический ход реакции.

Табл. 2. Библ. — 3 назв.

УДК 549.521.41 : 535.6

**Окраска диаспора.** Гаврилов И. А. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 19. Изд-во «Наука», 1958.

Розовая и бледно-фиолетовая окраска диаспора не связана с содержанием  $Fe^{2+}$  или  $Cr^{3+}$ . Зеленовато-серая окраска усиливается с увеличением  $Cr^{3+}$ . Желтовато-бурая связана с механической примесью окислов железа.

УДК 549.752.2 (571.54)

**Плюмбобетафит — новая минеральная разновидность из группы пирохлора.** Ганзеев А. А., Ефимов А. Ф., Любимова Г. В. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 19. Изд-во «Наука», 1969.

Описана находка в Северном Прибайкалье новой разновидности бетафита с 20,7% PbO. Для плюмбобетафита характерен тот же парагенезис цветных и аксессуарных минералов, что и для описанных ранее находок плюмбопирохлора из апогранитов Казахстана. Предлагается выделение в группе пирохлора наряду с плюмбопирохлором и плюмбомикролитом также и плюмбобетафита.

Илл. 1. Табл. 1. Библ. — 5 назв.

УДК 549.75

**К вопросу об обручевите.** Горжевская С. А., Сидоренко Г. А. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 19. Изд-во «Наука», 1969.

Обручевит из пегматитов Алакуртти (Северо-Западная Карелия), описанный А. П. Калитой (1957) как гидратированная урано-иттриевая разновидность пирохлора, следует отнести к структурному типу самирезита, который характеризуется своеобразной кристаллической структурой, аналогичной синтетическому соединению состава  $UTa_2O_6$ . Набор дифракционных отражений, которыми А. П. Калита охарактеризовал обручевит как минерал группы пирохлора, не индуцируется полностью в кубической сингонии; ряд отражений следует отнести ко второй фазе, которая идентифицируется как самирезит. Обручевит является продуктом замещения более ранних тантало-ниобатов, представленных в данном случае колумбитом.

Илл. 3. Табл. 3. Библ. — 4 назв.

УДК 549.625.5.621.9.643:552.4.235.211

**Железо-магнесиальные слюды, гранаты и амфиболы кристаллических пород Юго-Западного Памира.** Давыдченко А. Г., Буданов В. И., Буданова К. Т. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 19. Изд-во «Наука», 1969.

Исследованы составы слюд, гранатов и амфиболов из кристаллических пород Юго-Западного Памира. Установлено, что по светопреломлению флогопиды четко разделяются на входящие в состав метаморфических и метасоматических пород. Амфиболы высокотемпературных зон метаморфизма и ультраметаморфизма имеют гастингситовый и феррогастингситовый составы; степень замены  $Si^{4+}$  на  $Al^{3+}$  увеличивается в мигматитах и пегматитах. Железистость слюд, гранатов и амфиболов увеличивается при мигматизации.

Илл. 8. Библ. — 29 назв.

УДК 549.621.21. + 549 : 646.1

**Парагенетическая ассоциация фенакита в тальк-хлоритовых метасоматитах.** Дистлер В. В., Овчарова З. Ф. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 19. Изд-во «Наука», 1969.

Описаны фенацит и берилл из тальк-хлоритовых метасоматитов, развивающихся по доломитам. Приведены химические составы минералов. Рассматриваются зональность метасоматитов и особенности генезиса минералов.

Илл. 5. Табл. 2. Библ. — 3 назв.

УДК 549.746.1

**О десятиводном карбонате натрия — соде в Хибинском щелочном массиве.** Дорфман М. Д., Пилюян Г. О., Онохин Ф. М. В сб. «Новые данные о минералах СССР» вып. 19. Изд-во «Наука», 1969.

Исследована природная десятиводная сода —  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ , найденная в глубоких горизонтах нефелиновых сиенитов Хибинского массива. Рентгенографически и термографически изучено поведение соды на воздухе и при нагревании.

Илл. 4. Табл. 1. Библ. — 7 назв.

**О находке бербанкита в щелочных метасоматитах Урала.** Ефимов А. Е., Еськова Е. М., Катаева З. Т. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 19. Изд-во «Наука», 1969.

Приведена полная минералогическая характеристика бербанкита из щелочных метасоматитов Урала. Находка этого редкого минерала в щелочных метасоматитах расширяет представления о генетических условиях его формирования. Приведено сопоставление химического состава бербанкита из различных месторождений и сделан вывод о невозможности интерпретации изменения физических свойств минерала (оптики, удельного веса, параметров ячейки) от изменения содержания только одного из компонентов (Sr, Ba, TR), так как в этом сложном химическом соединении ряд компонентов влияет на изменение физических свойств в одном направлении.

Табл. 2. Библ.— 9 назв.

**О маггемите из титаномагнетитовых руд Матвильского массива.** Карпова О. В., Минибаяев Р. А. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 19. Изд-во «Наука», 1969.

Маггемит впервые установлен в титаномагнетитовых рудах Кусинско-Копанской полосы основных пород Западного склона Южного Урала. Приведена характеристика выделенный маггемита в полированных шлифах при увеличении 1425 с указанием их размера, количественного содержания, особенностей распределения, ассоциации с другими минералами. Для диагностики маггемита применен физический метод исследования, основанный на изучении магнитных свойств минералов (термоманитный анализ), позволяющий получать надежные критерии определения минералов, содержащихся в незначительном количестве в гетерогенных смесях.

Илл. 4. Библ.— 11 назв.

**Применение метода микротвердости для количественной характеристики типоморфных особенностей рудных минералов.** Лебедева С. И. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 19. Изд-во «Наука», 1969.

Показано, что твердость рудных минералов, измеренная методом микровдавливания (микротвердости), может рассматриваться как один из надежных типоморфных признаков. Особое достоинство этого метода для рудной минералогии заключается в том, что он позволяет получить количественное значение твердости в полированных шлифах на зернах весьма малых размеров — до 0,01 мм в поперечнике. Приведены конкретные данные по изучению микротвердости сфалеритов и галенитов одной и той же парагенетической ассоциации из некоторых забайкальских месторождений, залегающих в различных породах; двух генераций галенита из месторождения Туранглы в Средней Азии и различных разновидностей пирротитов из Вавилонского месторождения Рудного Алтая. Делается вывод, что метод микротвердости при микроскопических исследованиях руд может быть успешно использован для исследования типоморфных особенностей минералов из различных типов месторождений, а также для выявления или подтверждения генераций и разновидностей минералов в одном месторождении, особенно если они находятся в тесных взаимных сростаниях или микровыведениях.

Илл. 3. Табл. 2. Библ.— 11 назв.

**Стрюверит из метасоматически измененных гранитов.** Луговской Г. П., Столярова Т. И. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 19. Изд-во «Наука», 1969.

Приведено описание стрюверита из метасоматически измененных гранитов. Изученный стрюверит представлен ранее неизвестной богатой танталом разновидностью, содержащей исключительно трехвалентное железо. Пересчет анализа минерала приводит к кристаллохимической формуле  $(\text{Ti}_{1,68}\text{Ta}_{0,11}\text{Nb}_{1,05}\text{Fe}_{0,09}^{3+}\text{Sn}_{1,11}\text{Mn}_{0,11}\text{Si}_{0,02}\text{Al}_{0,2})\text{O}_{2,01}$ . Установлено неоднородное строение исследованного стрюверита, обусловленное наличием эмульсионных включений колумбита. Предполагается, что появление второй фазы связано с явлением распада твердого раствора. Стрюверит в метасоматически измененных гранитах образуется при специфических обстоятельствах, в процессе автометасоматической грейзенизации гранитов, в условиях низкой концентрации титана. В связи с отсутствием минералов, в которых мог бы рассеиваться титан, последний образует стрюверит.

Илл. 1. Табл. 1. Библ.— 13 назв.

**Об изменении состава бериллов на оловорудных месторождениях.** Маршукова Н. К. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 19. Изд-во «Наука», 1969.

Описаны бериллы различных стадий минерализации, их свойства и состав. Подробно охарактеризован кальциевый берилл, содержащий 10% CaO. Особенности состава и свойств бериллов различных стадий минерализации объясняются составом растворов и средам, в которых происходило минералообразование.

Табл. 2. Библ.— 5 назв.

**Особенности даналитов из комплексных редкометалльно-оловянных месторождений.** Маршукова Н. К., Павловский А. Б. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 19. Изд-во «Наука», 1969.

Описаны даналиты из руд, образованных в турмалин-флюоритовую стадию по скарноидам среди белых мраморов и диопсид-магнетитовых скарнах. Приведены данные химических анализов даналитов и их физических свойств, характеризующихся существенными различиями. Различия в характере даналита объясняются влиянием вмещающих пород, изменившихся соотношении концентраций в минерализующих растворах бериллия, цинка, марганца и железа, идущих на построение даналита.

Табл. 1. Библ.— 3 назв.



**О содержании бора в фенаките и берtrandите.** Назарова А. С., Хитров В. Г. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 19. Изд-во «Наука», 1969.

Установлено присутствие бора в фенаките и берtrandите из одного месторождения Сибири. Вмещающие и интрузивные породы, а также руды не содержат собственных минералов бора, однако повышенные количества последнего (до 0,0063%) отмечаются во флюорит-фенакит-берtrandитовых рудах, в которых бор накапливается исключительно в фенаките (0,015%) и берtrandите (0,051%). Вхождение бора в фенакит можно объяснить изоструктурным замещением  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  на  $[\text{BO}_3\text{OH}]^{4-}$  в условиях повышенной щелочности минералообразующей среды. Возможность такого замещения обусловлена в значительной степени близостью энергии электронных оболочек бора и кремния. Установлено, что в берtrandите бор входит в кристаллическую решетку минерала.

Илл. 1. Табл. 2. Библ.— 8 назв.

**О кристаллических структурах саханта и харкерита.** Островская И. В. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 19. Изд-во «Наука», 1969.

В структуре саханта  $\text{Ca}_{16}\text{Mg}_{17}(\text{CO}_3)_{16}(\text{BO}_3)_{26}\text{Cl}(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  хлор располагается в узлах гранцентрированной решетки, бор в виде изолированных треугольников  $\text{BO}_3$  связан с октаэдрами  $\text{MgO}_6$  в единый бормагнийевый каркас. Группы  $(\text{CO}_3)$  непосредственно связаны с кальцием, образуя блоки кальцитовой структуры. Координационное число кальция равно 10. Треугольные группы  $\text{BO}_3$  и  $\text{CO}_3$  располагаются перпендикулярно осям третьего порядка. Характерной особенностью является наличие пустот диаметром около 6,5 Å, ограниченных атомами кальция, расположенными по октаэдру, и плоскостями треугольников  $\text{BO}_3$  и  $\text{CO}_3$ . Переход к структуре харкерита  $\text{Ca}_{16}\text{Mg}_{16}\text{Al}_1(\text{CO}_3)_{16}(\text{BO}_3)_{15}(\text{SiO}_4)_{12}\text{Cl}_2(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  осуществляется, по-видимому, путем замещения четырех групп  $\text{BO}_3$  на четыре группы  $\text{SiO}_4$ . Al располагается в центре пустоты в тетраэдре из «четвертых» атомов кислорода групп  $\text{SiO}_4$ . Группы  $(\text{OH})$  и молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , вероятно, частично замещают  $\text{BO}_3$ -треугольники. Группы  $\text{CO}_3$  также частично могут занимать места групп  $\text{BO}_3$ .

Табл. 2. Библ.— 13 назв.

**О формуле нового бората сатимолита.** Островская И. В. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 19. Изд-во «Наука», 1969.

Исследован агрегат, сложенный мельчайшими (0,001 мм) зернами сатимолита с примесью борачита. Анализ (после вычитания примеси борачита и пересчета на 100%): 24,76%  $\text{B}_2\text{O}_3$ ; 24,10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 7,21%  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 6,06 К.О.; 28,03%  $\text{H}_2\text{O}$ ; 12,70% Cl; — (O = Cl<sub>2</sub>) = 2,85. Вхождение NaCl и KCl в состав сатимолита подтверждено частным анализом микроплавки хорошо раскристаллизованного образца. Измеренный удельный вес (после вычитания борачита) равен 1,70, что совпадает с вычисленным. Формула  $\text{KNa}_2\text{Al}_4(\text{B}_2\text{O}_5)_3\text{C}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . На дифференциальной термической кривой два четко выраженных эндотермических эффекта (320° и 420°) и один экзотермический при 760°. Потеря воды происходит постепенно в интервале 100—430°. Общая потеря веса при 1100° почти достигает содержания воды и хлора, входящего в состав сатимолита. В ИК-спектре поглощения обнаружены полосы (в см<sup>-1</sup>): 445 (шпр.), 480 (пл.), 570 (сп.), 615 (сл.), 690 (сп.), 785 (сл.), 830 (сл.), 960 (с.), 1140 (сп.), 1290 (с.), 1375 (сп.), 1450 (пл.), 1640 (сл.), 3200 (оч. шпр.).

Илл. 2. Табл. 2. Библ.— 3 назв.

**О формуле преображенскита.** Островская И. В., Никитина И. Б. В сб. «Новые данные о минералах СССР», в вып. 19. Изд-во «Наука», 1969.

Химический анализ лимонно-желтого преображенскита дал следующие результаты: 20,65%  $\text{MgO}$ ; CaO не обн.; 0,17%  $\text{R}_2\text{O}_3$ ; 65,90%  $\text{B}_2\text{O}_3$ ; 0,30%  $\text{SiO}_2$ ; F не обн.; 13,39%  $\text{H}_2\text{O}^+$ ; 0,16%  $\text{H}_2\text{O}$ ; н. о. не обн.; сумма 100,57. Удельный вес. 2,445 ± 0,004 (измеренный), 2,452 (вычисленный). Расчет анализа дал формулу  $3\text{MgO} \cdot 5,5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$  при  $Z = 4$ . Потеря воды происходит одноэтапно при 520—600°. В ИК-спектре поглощения широкие интенсивные полосы наблюдаются как в области 1400 см<sup>-1</sup>, так и в области 1000 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует о присутствии в структуре бора в тройной и четверной координации одновременно.  $\text{H}_2\text{O}$  в виде молекул воды отсутствует, так как полосы деформационных колебаний групп Н—О—Н в спектре не наблюдались. Структурная формула  $\text{Mg}_3\text{V}_1\text{O}_{15}(\text{OH})_6$ .

Илл. 2. Табл. 2. Библ.— 16 назв.

**Об арсенопирите как индикаторе условий рудообразования.** Сахарова М. С., Кри-  
в и ц к а я Н. Н. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 19. Изд-во «Наука», 1969.

Арсенопирит в золотоносных кварц-сульфидных жилах и серцитизированных зонах дробления представлен двумя генерациями: широко распространенной ранней, отвечающей пирит-арсенопиритовой стадии, и второй — халькопиритовой. Описаны морфологические особенности арсенопирита из трещинных жил и метакристаллы. Приведены химические анализы и рентгенодифрактограмма шести ранних арсенопиритов, характеризующихся повышенным отношением серы к мышьяку, закономерно возрастающим с глубиной рудных тел. Получены прямолинейная зависимость S/As и значения  $d_{321}$ . Сопоставлением S/As, температуры гомогенизации газово-жидких включений и температуры декрепитации кристаллов кварца, содержащих арсенопирит, установлено, что кристаллизация раннего арсенопирита протекала при 420—340°. Вариационная кривая концентрации золота в арсенопирите имеет один максимум в интервале содержания 32—64 г/т, что связано с наложением золотоносной стадии минерализации. Для рудных жил месторождения с глубокой установлены уменьшение содержания арсенопирита и понижение отношения As/Au, что связано с изменением физико-химического режима рудообразования.

Илл. 8. Табл. 2. Библ.— 12 назв.

УДК 549.351

**Марганецсодержащий бертьерит из Тырныауза (Северный Кавказ).** С в е ш н и к о в а О. Л., Р а к ч е в А. Д. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 19. Изд-во «Наука», 1969. С. 00—00.

Бертьерит обнаружен в брекчиевых минерализованных зонах на Северном участке Тырныаузского рудного поля. Прожилки с бертьеритом мощностью, не превышающей 1,5 см, приурочены к зоне дробления аплитовой дайки. Химическим анализом установлено, что бертьерит представляет высокомарганцевистую разновидность. Проведено рентгеновское и детальное оптическое исследование минерала с применением новых методов. Впервые приводятся данные по светопроделению и светопоглощению бертьерита. Измерена микротвердость минерала. Сравнение марганецсодержащего бертьерита из Тырныауза с обычным бертьеритом показало наличие небольших, но заметных различий в свойствах этих минералов, которые, очевидно, связаны с входением марганца в состав бертьерита.  
Илл. 3. Табл. 4. Библ.— 13 назв.

УДК 549.731.1 : 549.12

**Морфологические особенности и характер неоднородности ферришпинелидов по данным электронномикроскопического изучения.** С е р г е е в Н. Е. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 19. Изд-во «Наука», 1969.

Методом одноступенчатых угольных реплик со сколов минералов проведено электронномикроскопическое изучение свыше 50 образцов магнетита, магномагнетита и титаномагнетита из 20 различных месторождений, в результате которого получены данные по особенностям их микроморфологии и состава. Выявлены детали поверхности скола монозерен, сложная микроскульптура на поверхности кристаллических индивидов, тонкокристаллически-зернистые и почковидно-коллоидные структуры агрегата, стоящие за пределами световой оптики. В исследованных минералах изучены формы выделения наиболее характерных и часто встречающихся включений шпинели, ильменита и гематита, а также структуры распада твердых растворов в титаномагнетите. Полученные данные о возможности гомогенизации при нагревании этих твердых растворов могут быть использованы для некоторых соображений об особенностях формирования природных месторождений ферришпинелидов.  
Илл. 113. Библ.— 13 назв.

УДК 549.455 (574)

**Флюоцит из Казахстана.** Ч и с т я к о в а М. Б., К а з а к о в а М. Е. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 19. Изд-во «Наука», 1969.

Флюоцит из кварц-полевошпатовых гидротермальных образований ассоциирует с рибекитом, ильменитом, гематитом, цирконом, торитом, монацитом, флюоритом. Образует пластинчатые и таблитчатые кристаллы. Чистый флюоцит окрашен в зеленовато-желтый цвет. Спайность по дипирамиде. Удельный вес 5,93;  $a_0 = 4,119$ ;  $c_0 = 7,288$ ; одноосный (—),  $N_o = 1,609$ ;  $N_e = 1,603$ . Замещается флюоритом. Химический состав характеризуется самым высоким из известных содержанием лантана. При замещении флюоритом происходит изменение количества и состава редкоземельных элементов. Приведены межплоскостные расстояния.  
Илл. 1. Табл. 3. Библ.— 7 назв.

УДК 549.633.2

**Новые данные о лейкофане.** Ш а ц к а я В. Т., Ж д а н о в Р. Г. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 19. Изд-во «Наука», 1969.

Приведено детальное описание лейкофана из лейкофан-флюоритового месторождения Сибирь. Даны характеристика химического состава, физических свойств, структуры лейкофана и парагенетические ассоциации. Подчеркивается, что лейкофан, ранее считавшийся редким минералом, является основным промышленно ценным минералом отмеченного месторождения.  
Илл. 2. Табл. 1. Библ.— 2 назв.

УДК 549.731.13.905

**Мирмекитовые структуры магнетита в монцонитах Приазовья.** Ю р ь е в Л. Д. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 19. Изд-во «Наука», 1969.

Рассмотрена природа мирмекитовых вростков магнетита в оливине и гиперстене. Образование мирмекитов магнетита при замещении им оливина сопровождается некоторым увеличением объема кристаллической упаковки. При замещении оливина гиперстеном высвобождается железо, которое образует в гиперстене мирмекитовые вростки. Приведен парагенетический анализ минеральных ассоциаций в монцонитах, зависящий от химических потенциалов СаО и Н<sub>2</sub>О.  
Илл. 6 Библ.— 7 назв.

УДК 549.1 : 548 + 549.12 + 549.634

**К характеристике куплетскита.** Я к о в л е в с к а я Т. А. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 19. Изд-во «Наука», 1969.

Впервые осуществлено измерение кристаллов куплетскита, на которых обнаружены грани с (001), b (010), a (100) и m (110) при отношении осей  $a : b : c = 0,452 : 1 : 1,804$ ,  $\alpha \approx 89^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 102^\circ 30'$ . Кристаллы — таблички, уплощенные по (001), несколько удлиненные по оси a, с совершенной спайностью по с (001). Оптическая ориентировка та же, что и у астрофиллита.  
Илл. 2. Табл. 1. Библ.— 4 назв.

УДК 549.646.1

**Об условиях образования фаршированного берилла.** С о л о д о в Н. А. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 19. Изд-во «Наука», 1969.

Возникновение полых, получивших в литературе название «фаршированных» выделений берилла объясняется аутогематоматическим замещением центральных частей его кристаллов. Преимущественное растворение центральных частей кристалла вызвано тем, что при отдельности по призмам они представляют собой как бы самостоятельные индивиды, которые, будучи более мелкими по сравнению с внешними его частями, оказываются неустойчивыми при данной концентрации бериллия в расплаве. Поэтому внутренние части одного и того же кристалла будут растворяться, а внешние одновременно могут даже дорастать.  
Илл. 2. Библ.— 6 назв.