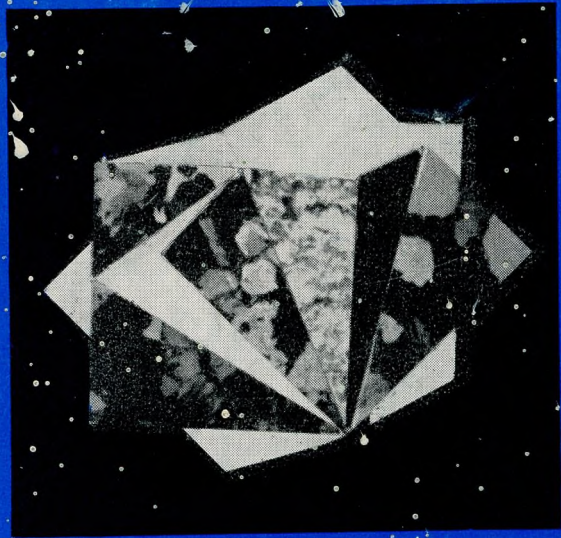
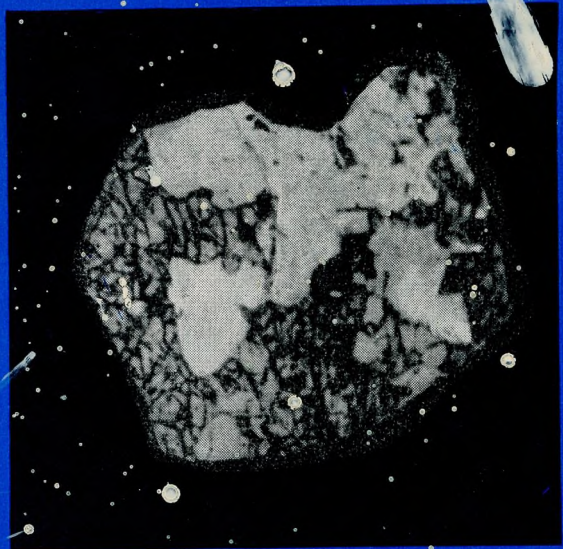


академия наук СССР



Новые данные о минералах СССР



Издательство «Наука»

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ МУЗЕЙ ИМ. А. Е. ФЕРСМАНА

Труды, вып. 20

НОВЫЕ ДАННЫЕ
О МИНЕРАЛАХ
СССР

ЛАБОРАТОРИЯ
МИНЕРАЛОГИИ
Л. ПАУТОВА И К^о



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

МОСКВА 1971

«Новые данные о минералах СССР», вып. 20. Изд-во «Наука», 1971 г.

В сборнике содержится 33 статьи, посвященные различным вопросам минералогии, кристаллохимии, петрографии, геохимии. Детально описываются цирконий-содержащие минералы карбонатитов, касситерит и ильменорутит пегматитов, данбуритовая минерализация скарнов, арсенаты меди и цинка зоны окисления, красные серебряные руды. Приведены новые данные о браннерите, гетероморфите, форстерите, гидрогроссуляре и многих других минералах.

Редакционная коллегия:

проф. БАРСАНОВ Г. П.

(ответственный редактор),

канд. геол.-мин. наук ГИНЗБУРГ И. В.,

доктор геол.-мин. наук ДОРФМАН М. Д.,

канд. геол.-мин. наук КОРНЕТОВА В. А.,

канд. геол.-мин. наук ОРЛОВ Ю. Л.,

канд. геол.-мин. наук ЯКОВЛЕВА М. Е.

Г. П. БАРСАНОВ, В. В. ЯКУБОВА

ИЛЬМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ЗАПОВЕДНИК
ИМ. В. И. ЛЕНИНА

Ильменские горы — небольшой горный хребет, расположенный на Южном Урале недалеко от города Миасса, в настоящее время широко известен во всем мире и знаком каждому минералогу и геологу нашей страны. Первые сведения об этом интереснейшем природном «минералогическом музее» стали известны после знаменитых сибирских экспедиций Академии наук в 60—70-х годах XVIII в., когда в Трудах академика Палласа (Pallas, 1771), посетившего Ильменские горы в 1768 г., впервые было указано на геологические богатства этого хребта, где к тому времени уже были найдены и добывались под руководством инженера Златоустовских заводов А. В. Раздеришина белая слюда, полевой шпат и красивый голубой амазонит. Привлекшие внимание местных жителей и горных инженеров близлежащих заводов старого Урала Ильменские горы с 80-х годов XVIII в. стали приобретать все большую известность по находкам в них прекрасным образцам интереснейших и новых тогда для России минералов. Уже в 1780 г. здесь были найдены первые топазы, затем рубины и гранаты, описанные в 1798 г. академиком В. М. Севергиным. Открытые новые копи штейгерами А. Кочевым и И. Трубеевым принесли новые находки кристаллов ограночного топаза (1805—1815 гг.); здесь же в Ильменах находят первые аквамарины и ряд новых редких неизвестных тогда минералов. Эти находки сразу привлекли большое внимание к этому небольшому горному сооружению Урала. Музеи и ученые всего мира стали стремиться в Ильменские горы, чтобы собрать, затем изучить красивые редкие минералы и не менее интересные и своеобразные горные породы, открывающие новую страницу в изучении геологических и геохимических процессов земной коры. Известный любекский геолог и торговец минералами Менге, посетивший Ильмены в 1820-х годах XIX в., собрал там, кроме известных уже минералов, нефелин, малакон, монацит, эпинит и ильменит (еще неизученные тогда минералы), апатит, сфен, содалит и др. (Менге, 1826). Известные ученые и геологи Густав Розе (Rose, 1842), Гумбольдт, горные инженеры и геологи Барбот де Марни, Щуровский, Блюм и многие другие в первой половине XIX в. собрали и описали совместно с химиками Р. Германом, Фрихом Розе новые минералы и горные породы, показавшие удивительное разнообразие и богатство этого небольшого хребта Южного Урала. Н. Менге в 1826 г. писал, что минералы всего света, кажется, собраны в одном удивительном этом хребте и много еще подлежит в нем открытиям, которые тем более важны для науки, что представляют почти вещества других стран в гигантском размере. Многие интересные

и важные для науки минералы служили предметом добычи старателей хошников, стремившихся добыть и вывезти как можно больше ценных образцов для продажи во все музеи мира.

С 60—70-х годов XIX в. Ильменские горы привлекли к себе внимание серьезных исследователей и крупных ученых-геологов, давших первые геологические описания Ильменских гор и их горных пород. Это прежде всего академик А. П. Карпинский (Karpinsky, 1897), профессор И. В. Мускетов (1878) и горный инженер М. И. Мельников (1882). Ими впервые дается общее геологическое описание Ильменских гор, первоначально петрографическая характеристика слагающих их горных пород, оказавшихся частью новыми для петрографии и, наконец, топографическая схема Ильмен с описанием и нанесением на карту известных к тому времени копей с различными минералами, которых к 1882 г. оказалось 11. Эти работы вызвали настолько большой интерес среди геологов, что Ильменские горы были включены в число объектов для осмотра учеными собравшихся на VII Международный геологический конгресс в Петербурге в 1897 г. Для этого А. П. Карпинский и А. Е. Арцруни составили специальный геологический путеводитель (1897 г.). Подробно ознакомившийся с Ильменскими горами, А. П. Карпинский писал в специальной статье (1898 г.), что Ильменские горы представляют в минералогическом и петрографическом отношении одну из самых замечательных местностей. В них первый раз был определен тот тип породы, который получил от Розе название миаскита. Горы, как известно, славятся своими месторождениями минералов, из которых разрабатывалось свыше 15 родов.

Первая попытка оградить Ильменские горы от хаотической и хищнической добычи ценных для науки минералов и превратить их научный объект для планомерного геологического и минералогического изучения была сделана в 1912 г. академиком В. И. Вернадским. Однако эта попытка в условиях царской России не имела серьезных результатов. В 1911 г. под руководством В. И. Вернадского Академией наук на минералогических объектах Ильменских гор было поставлено первое в России планомерное изучение радиоактивных минералов и генетическая типизация месторождений. Специально организованная комплексная «Радиевая экспедиция» Академии наук включала в своем составе таких известных ученых, как академики Д. С. Белянкин, А. Е. Ферсман, А. Н. Заварицкий, В. Г. Хлопин, профессора О. О. Баклунд, В. И. Крыжановский; многие другие, которые на Ильменских горах начали свой творческий путь. Результаты работы этих ученых, опубликованные в ряде выпусков «Трудов Радиевой экспедиции», вышедших в 1911—1917 гг., давали уже серьезные специальные научные материалы по Ильменам. Они показали, что в этом районе сочетаются геохимические процессы образования щелочных и кислых магм, процессы метаморфизма осадочно-вулканогенных толщ, сложные процессы пегматитообразования щелочных доломитов, кислых остаточных расплавов и, наконец, широкие процессы гибриды между разными типами пород. Ильменские горы — природная лаборатория, на которой могут быть изучены многие вопросы минералогии, петрографии и геохимии, важные для понимания процессов образования щелочных пород, геохимической и минералогической специфики пегматитов, связанных с различным типом магм. Полученные научные выводы могут быть распространены и на другие аналогичные в геолого-геохимическом отношении регионы. Появились первые петрографические карты Ильмен, составленные академиком Д. С. Белянкиным (1915), новые описания и находки новых минералов; составлены списки и описаны минералы для известных к этому времени копей.

На этом закончился первый этап открытия и начала научного изучения Ильменских гор, носившего, как это видно из сжатого изложения, весьма неравномерный, разрозненный и часто случайный характер.

Развертывание настоящих планомерных научных геолого-геохимических работ, давших исключительно важные и ценные для науки материалы по геологии и происхождению щелочных и сиенитовых пород, их геохимии и связанных с ними процессов минералообразования, оказалось возможным только после Великой Октябрьской социалистической революции. Уже в самом начале строительства Советского государства, в трудный и сложный период становления Советской власти и социалистической экономики, наряду с решением политических и экономических задач огромного масштаба и важности В. И. Ленин нашел время и уделил внимание организационному решению научной проблемы, связанной с Ильменскими горами. По представлению коллегии Научно-технического отдела ВСНХ, обсуждавшей вопрос на заседании 11 июля 1919 г. об объявлении Ильменских гор национальной собственностью, в Совете Народных Комиссаров был поставлен поддержанный В. И. Лениным вопрос о запрещении в Ильменских горах всех горнодобычных работ и превращении их в территорию, предназначенную исключительно для развертывания научных исследований. 14 мая 1920 г. — важнейшая дата начала плановых научных исследований этого района. В этот день за подписью В. И. Ленина был издан декрет Совета Народных Комиссаров об объявлении Ильменских гор первым в мире минералогическим заповедником¹:

«Ввиду исключительного научного значения Ильменских гор на Южном Урале реки Миасса и в целях охранения их природных минеральных богатств, Совет Народных Комиссаров постановляет:

Предоставить право Народному Комиссариату по просвещению по соглашению с горным советом ВСНХ объявлять отдельные участки Ильменских гор на Южном Урале у Миасса Государственным Минералогическим Заповедником, т. е. национальным достоянием, предназначенным исключительно для выполнения научных и научно-технических задач страны.

Использование заповедника в каких-либо практических целях допускается лишь по разрешению Совета Народных Комиссаров.

Эти заповедники переходят в ведение Народного Комиссариата по просвещению. Территория, в которой предоставляется Народному Комиссариату просвещения право организации минералогического заповедника, находится в следующих границах: от Миасса к северу по хребту Ильменских гор на 15 верст; отсюда к востоку по реке Кивлой до озера Миассово, отсюда к юго-востоку от Малого и Большого Кисегача, затем на юг на линии отчуждения ж. д., отсюда на запад до развезда Кисегач с Карведом через линию ж. д. на юг на 1½ версты и далее — на запад около озера Арюкш до юго-восточного конца озера Ильменского, на северо-запад до кардона, по линии отчуждения до ст. Миасс.

На участках, объявленных Государственным минералогическим заповедником, не допускается никаких горных промыслов.

Председатель Совета Народных Комиссаров
В. Ульянов (Ленин)

Управляющий делами
Бонч-Бруевич

Секретарь
Л. Фотиева

Москва, Кремль. 14 мая 1920 г.»

Забота В. И. Ленина о развитии советской геологической и минералогической науки ко многому обязывала крупнейших ученых нашей страны. Уже в 20-х годах в Ильменском заповеднике начинают работать экспедиции, возглавлявшиеся крупнейшими геологами и минералогами нашей страны — академиками А. Н. Заварицким, А. Е. Ферсманом,

¹ Сборник «Ильменский государственный заповедник им. В. И. Ленина», 1940, с. 12.

Д. С. Белянкиным, профессорами Н. Н. Смирновым, В. И. Крыжановским, А. Г. Титовым, В. С. Кошчевым-Дворниковым и др. Одновременно ведется расчистка старых копей; сотрудниками различных геологических организаций и Института прикладной минералогии ВСНХ закладываются новые. Накапливаются новые интересные научные факты (в частности, изучаются минералы титана, циркония, полевые шпаты, апатиты, корунды и др.). Продолжаются детальная геолого-петрографическая съемка территории Ильменских гор, изучение горных пород и их геологических взаимоотношений. Начинается планомерное изучение минералогии щелочных пегматитов, связанных с миаскитовым комплексом пород. В самом Заповеднике создается научная ячейка, состоящая к началу 30-х годов из шести научных сотрудников различных специальностей. В 30-е годы в заповеднике организуется музей и библиотека, где концентрируются научные коллекции, геологическая литература и фондовые материалы по геологии и минералогии Ильменских гор. Создаются лаборатории, в первую очередь химическая. В заповеднике растут кадры и следователей — А. И. Симонов, П. А. Макарович, Г. И. Устинов и др. В работу включается новый круг исследователей старшего и молодого поколения — профессора Е. А. Кузнецов и Г. П. Барсанов, а также А. А. Казакова, Б. А. Березин, С. Д. Попов и многие другие.

Территория геолого-минералогических исследований расширяется на север и доходит до озера Аргази, т. е. смыкается со вторым интересным в геолого-геохимическом отношении районом развития щелочных сиенитов — районом Вишневых гор. Выпускаются крупные монографические работы по петрографии Ильменских гор и их минеральных копям (Заварицкий, 1958), число которых приближается к 40-х годов к 300. Начинают издавать труды Ильменского заповедника, где печатают многочисленные работы, посвященные результатам исследований отдельных минералов, горных пород и т. п. Академик А. Е. Ферсмэн обобщает работы по пегматитам нефелиновых сиенитов и дает интересный геохимический очерк характерных минеральных образований, связанных с миаскитами. В сделанной О. М. Шубниковой и Б. А. Березина (1940) сводке выпущенной к этому времени литературы по Ильменским горам уже 600 названий. Число минералов, найденных в заповеднике, достигает к 40-м годам 109, из которых 12 для науки новые, впервые найденные в месторождениях Ильменских гор.

Научные материалы, опубликованные на основании работ, проведенных в Ильмене, входят во все справочные издания и широко используются при составлении обобщающих работ по пегматитам, карбонатам, петрографии и петрологии щелочных пород. В конце 40-х годов под редакцией В. И. Крыжановского составляется первая сводка известных к тому времени минералов Ильменских гор. Сводка показала, что необходима еще большая и углубленная точная научная работа, чтобы завершить монографическое описание минералов Ильменских гор на современном уровне. Эта почетная задача для наших минералогов, петрографов и геохимиков и надо пожелать ее завершения в ближайшие годы.

В 100-летнюю годовщину со дня рождения В. И. Ленина, отмечаемую нашей страной и всем передовым человечеством, в Минералогическом музее Академии наук СССР была создана специальная выставка «Первый в мире минералогический заповедник — Ильменские горы Урала». В ней было показано, как благодаря вниманию Советского Государства академик В. И. Ленин развивалась геолого-минералогическая наука в небольшом, но единственном в своем роде природном объекте — Ильменских горах.

Экспозиция начинается с истории изучения Ильменских гор. Показываются первые известные минералы этого месторождения — слюда,

мусковит, топазы, аквамарины, амазонит. Сведения о них впервые появились в работе академика П. Палласа (Pallas, 1771) и привлекли внимание любекского минералога Менге (1826), который посетил месторождение. На выставке демонстрируются минералы, описанные Менге в работе «Геогностические наблюдения в окрестностях Миасского завода». Известный путешественник Густав Розе (1842) писал, что он бесконечно счастлив от того, что ему удалось побывать в этих замечательных местах, радующих сердце всякого геолога и минералога. Его известный труд «Mineralogisch-geognostische Reise nach dem Ural, Altai und Kaspischen Meere» экспонируется на выставке (а также и минералы, дополнительно им обнаруженные и описанные). Выставляются «миасцит» — нефелиновый сиенит, названный так Густавом Розе. К середине XIX в. уже известно свыше 150 различных минералов, описанных во всемирно известном труде Н. И. Кокшарова «Материалы для минералогии России» (1856). Демонстрируется работа Н. И. Кокшарова и Ильменорутит, впервые открытый Н. И. Кокшаровым в Ильменах. Показывается работа М. П. Мельникова «Ильменские минеральные копи», вышедшая в 1882 г., список минералов, известных к тому времени; минералы, до этого не показанные на выставке.

Следующий раздел посвящен петрографическим исследованиям. Показываются образцы пород, впервые микроскопически исследованные С. О. Конткевич (1877), и геологическая карта, составленная И. В. Мухометовым (1878).

В 1897 г. в России состоялся Международный геологический конгресс. Одна из самых интересных экскурсий была в Ильменские горы. Объяснение к экскурсии написано А. П. Карпинским и А. Е. Арцруни — об этом свидетельствует выставленный путеводитель.

Открытие радиоактивности вызвало особый интерес к Ильменским горам. Академик В. И. Вернадский возглавлял радиевую экспедицию Академии наук, которая работала в Ильменах. На выставке демонстрируются радиоактивные минералы. Список участников экспедиции, дневник одного из ее активных участников профессора В. И. Крыжановского. Интересен прогноз В. И. Вернадского о месторождениях этих минералов в Ильменах. «Практически большого значения они, по-видимому, не имеют» (1954, стр. 613).

В 1912 г. Горное управление по инициативе В. И. Вернадского издает указ о запрещении частным лицам производить горные работы в южной части Ильменских гор. Первая часть выставки завершается геологической картой Д. С. Белянкина (1915), выставкой минералов, известных к 1920 г., и списком ученых, работавших в Ильменах.

Вторая часть выставки начинается с декрета о создании заповедника, подписанного В. И. Лениным. На витрине на специальном стенде помещен портрет В. И. Ленина, текст декрета и указ о присвоении заповеднику имени В. И. Ленина. Выставка начинается с текста «Вторая жизнь Ильменских гор началась лишь в годы Советской власти, когда В. И. Ленин подписал исторический декрет об организации Ильменского государственного заповедника». Помещается список государственных организаций, занимавшихся изучением Ильменских гор — это в первую очередь Академия наук и ее Уральский филиал, Министерство геологии и охраны недр (ВИМС и др.), Комитет по заповедникам, высшие учебные заведения страны. Список ученых, работавших в Ильменах, возглавляют академики А. П. Заварицкий, А. Е. Ферсман, Д. С. Белянкин, профессора В. И. Крыжановский, Г. П. Барсанов, Н. Н. Смирнов и др. Демонстрируется карта А. Н. Заварицкого (1958) — блестящее завершение всех предыдущих исследований. Выставлены минералы, открытые впервые в Ильменском заповеднике. Далее выставлены типы пегматитов — гранитные, миасцитовые и приуроченные к зоне сиенитов. Завершают вы-

ставку сведения о количестве научных трудов, посвященных Ильменским горам: за 150 лет, с начала их изучения и до подписания декрета об организации заповедника В. И. Лениным в 1920 г., издано 359 работ, а с 1920 г. до настоящего времени — 307.

Выставка показывает на конкретном минералогическом материале, насколько необыкновенным является это уникальное месторождение минералов. Становится особенно понятным необходимость образования заповедника и роль В. И. Ленина — мудрого руководителя Советского государства, способствующего сохранению этого исключительного уголка нашей страны.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- Белякин Д. С.* Петрографическая карта Ильменских гор. — Труды Радиевой экспедиции Академии наук, № 3. Изд-во Академии Наук. Пг., 1915.
- Березин Б. А.* Геолого-минералогическая литература по Ильменскому горному массиву (Южный Урал). — Главное управление по заповедникам при СНК РСФСР. М., 1940.
- Вернадский В. И.* О необходимости исследования радиоактивных минералов. — Избранные сочинения, т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1954.
- Заварицкий А. Н.* Геологический и петрографический очерк Ильменского минералогического заповедника и его копей. — Избранные труды, т. 2. М., Изд-во АН СССР, 1958.
- Ильменский государственный заповедник им. В. И. Ленина. Челябин. обл. изд-во, 1940.
- Кокшаров Н. И.* Материалы для минералогии России, ч. 2. СПб., 1856.
- Конткевич С. О.* Микроскопическое исследование гранитных пород Златоустовского горного округа. — Горн. ж., 1877, 4, кн. 2.
- Мельников М. П.* Ильменские минеральные копи. — Горн. ж., 1882, 1, № 1.
- Менге И. Н.* Геогностические наблюдения над Уралом и преимущественно над Ильменскими горами, находящимися в окрестностях Миасского завода. — Горн. ж., 1826, 4, № 11.
- Мушкетов И. В.* Материалы для геогностического строения и рудных богатств Златоустовского горного округа в Южном Урале. — Записки Мин. об-ва, серия 2, 1878, 13.
- Севергин В. М.* Первые основания минералогии, ч. 1. СПб., 1798.
- Arzruni A.* Die Mineralgruben bei Kussa und Miass. — Guide des excursions. du VII Congr. Geol. Intern., IV. St. Ptb., 1897.
- Karpinsky A.* Versant oriental de l'Oural d'Ourjoum à Ekatherinbourg. — Guide des excursions. du VII Congr. Geol. Intern., V, St. Ptb., 1897.
- Pallas P.* Reise durch verschiedene Provinzen des Russischen Reiches, I. St. Ptb., 1771.
- Rose G.* Mineralogisch-geognostische Reise nach dem Ural, Altai und Kaspischen Meere. II. Berlin, 1842.

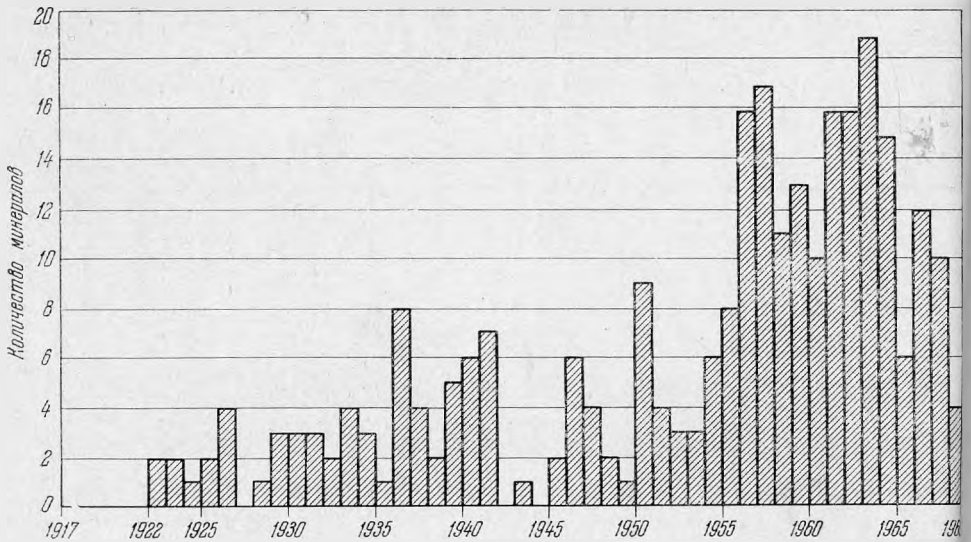
М. Д. ДОРФМАН

ИТОГИ ОТКРЫТИЯ И ИЗУЧЕНИЯ
НОВЫХ МИНЕРАЛОВ В СССР

За время существования Советской власти минералогия, как и другие разделы отечественной геологической науки, проделала большой и сложный путь. Широко известно, что с первых же лет Советской власти особое внимание было уделено развитию естественно-производительных сил и науки. Именно тогда, в 1920 г., специальным декретом за подписью В. И. Ленина, на Урале в Ильменских горах был организован Государственный минералогический заповедник (ныне имени В. И. Ленина), на территории которого встречаются разнообразные и редкие минералы. Многочисленные экспедиции в различные части нашей страны, все нарастающий темп научно-исследовательских работ привели с первых же лет к открытию целого ряда месторождений, а вместе с тем и новых минералов. История открытия отдельных минералов стала, таким образом, в значительной мере отражать достижения геологической науки в целом, а количество открываемых минералов стало как бы индикатором ее развития.

Если в царской России открытие новых минералов было редким явлением, не более одного или двух в несколько лет, то первой же экспедицией Академии наук на Кольский полуостров под руководством академика А. Е. Ферсмана было открыто в Хибинском и Ловозерском щелочных массивах за период с 1922 по 1928 г. 14 новых минералов и разновидностей, некоторые из которых позднее стали объектами промышленного использования. Работы этого начального периода по праву следует считать блестящей страницей в нашей отечественной минералогии. Чем же объяснить, что в дореволюционной России, имевшей и крупных минералогов, и тонких наблюдательных исследователей, обнаруживалось так мало новых минералов?

Если проанализировать таблицу, на которой показано количество открываемых минералов в нашей стране по годам (см. рис. 1), то станет ясно, что нарастающее их число является следствием ряда причин: развития геологических и геолого-разведочных работ в отдаленных районах страны, потребности промышленности в новых видах сырья, развития методик и т. д. Однако все эти главные факторы были бы недостаточны, если бы не было тесной кооперации в работах минералогов со специалистами-практиками. Именно эта особенность нашего социалистического государства и предопределила тот факт, что около 25% всех открываемых в мире в год минералов обнаруживалось на территории СССР. Открытию новых минералов способствует и огромный объем горных выработок, возникающих в процессе эксплуатации месторождений, что свою очередь позволяет изучать месторождения на разных горизон-



Динамика роста открываемых в СССР минералов

тах, и колоссальный керновый материал, получаемый при буровых работах, и экспедиции в трудно доступные или малоосвоенные районы. Открытие новых минералов является, таким образом, следствием коллективного труда большого числа людей.

Важную роль в открытии новых минералов сыграли, как говорилось выше, новые методики, широко входящие в практику минералогических исследований (новые методы химического анализа, спектральный прецизионный термический методы, рентгеноспектральный, рентгеноструктурный анализы, электронномикроскопический, электронографический и другие физические методы исследования). Все это привело к возможности не только давать углубленную характеристику отдельным минералам, но и критически ревизовать ранее открытые. Некоторые из них, как показали исследования, оказались тонкой механической смесью, другие — недостаточно охарактеризованными для выделения самостоятельного минерального вида. Применение новых методов исследования позволило выявить и новые структурные разновидности (кубический халькопирит-талнахит, тетраферрифлогопит, тетраферрибиотит) степень упорядоченности в ряде минералов (полевые шпаты, глинистые минералы), установить в тонкодисперсных слоистых силикатах смешанные слоистые структуры.

С помощью комплексных методов — комбинации рентгенометрического и микроспектроскопического — возникла возможность анализировать рудные минералы в аншлифах. Этими методами А. Д. Генкин открыл ряд новых минералов: котульскит, мончеит и др. Комплексное исследование минералов методом электронной микроскопии, электронографии и дифракции позволяет устанавливать даже в частичках менее 0,5 мк их структурные особенности. Прекрасные результаты дает применение микронзонда. Методом радиальных распределений расшифровываются структуры рентгено-аморфных минералов. Комбинация всех этих методов и ряда новых физических (парамагнитный резонанс, ИК-спектроскопия и другие) расширяет возможности познания природных соединений, и тем самым открываются новые возможности в изучении и открытии минералов.

Находки новых минералов в свою очередь послужили основанием для существенно новых открытий в сопредельных отраслях знаний. Так, открытие власовита, барилита, виноградовита, канасита привело кристаллохимиков к установлению нового типа структур в цирконо-, берилло- и титаносиликатах: власовитовой цепочки, бариллитовой, виноградовитовой и канаситовой. На примере структуры бафертисита, астрофиллита и других минералов было установлено структурное значение титана в сложных титаносиликатах. В геохимии это привело к более углубленной трактовке и пониманию эволюции отдельных элементов в процессе дифференциации интрузивных пород и формирования отдельных месторождений, к объяснению химизма процессов выветривания в условиях гипергенеза. В общих вопросах минералогии это позволило дать более полную и хорошо обоснованную систематику.

Бурное развитие техники в послевоенные годы потребовало находок нового вида сырья, содержащего в промышленных количествах редкие и радиоактивные элементы. Широкий фронт геологических, поисковых, геохимических и других видов работ привел к обнаружению месторождений нового вида сырья, нового типа месторождений, а вместе с тем и к открытию новых минералов.

Потребность промышленности в ряде редких элементов привела исследователей не только к открытию ряда неизвестных ранее минералов, но и к пересмотру уже установленных и казалось бы хорошо изученных минералов для того, чтобы обнаружить в них элементы, входящие в их состав в качестве изоморфной примеси. Это дало минералагам новые материалы по углубленному познанию отдельных групп минералов и тем самым позволило сделать шаг вперед в отношении их классификации, уточнении их структуры, химизма и генезиса. Так, за последние 20 лет было открыто и описано около 100 новых минералов и их разновидностей, представляющих собою соединения циркония, бора, бериллия, ниобия и тантала, редких земель, урана, тория и других редких элементов.

Конечно, не все вновь открываемые минералы и разновидности оказались промышленно ценными, но значение этих научных открытий огромно. Они углубляют наши представления о конституции отдельных минералов, вносят много нового в познание внутренней структуры минералов, расширяют наши представления о химических процессах, происходящих в определенных геологических условиях: в конкретном интрузивном теле, характеризующемся определенной геохимической спецификой (мы имеем в виду весь комплекс жильных тел — пегматиты, гидротермальные образования, околожильные образования и иные процессы, связанные с деятельностью данного массива), в осадочных горных породах, в метаморфическом комплексе пород, в коре выветривания и других геологических образованиях.

В настоящем сообщении мы не претендуем на исчерпывающую характеристику открытий всех новых минералов за период 1917—1969 гг. (см. статью «Новые минералы, открытые в СССР с 1917 по 1966 г.», написанную в соавторстве с С. В. Васильевой и О. А. Арбузовой и опубликованную в юбилейном сборнике Минералогического музея АН СССР в 1968 г.).

Открытие каждого нового минерала — это важное событие в минералогии. Именно поэтому еще в 1937 г. в Москве на минералогическом совещании было решено создать при Академии Наук комиссию, в обязанности которой входили бы утверждение и регистрация новых минералов для упорядочения минералогической номенклатуры. Цель созданной комиссии — «способствовать повышению качества описаний вновь открываемых минералов и препятствовать появлению неправильных, плохо обоснованных и лишних названий». Уже первые годы работы в Хибинах и в Ловозере привели к открытию серии новых минералов.

В 1929 г. началось выполнение первого пятилетнего плана. Вся страна была мобилизована на развитие тяжелой индустрии. Необходимо было создать прочную сырьевую базу для ряда отраслей промышленности. Начались интенсивные геологические исследования на Урале, Украине, Кавказе и в других местах, и это сразу сказалось на количестве открываемых минералов.

В тридцатых годах СОПС организовал знаменитую Таджикско-Памирскую экспедицию, куда были привлечены лучшие геологические силы того времени. Трудями этого коллектива открыта серия новых месторождений вольфрама, молибдена, олова, интересные пегматитовые поля с танталовой, бериллиевой и другой минерализацией, месторождения флюорита, серы, каменной соли, барита и ряд новых минералов. Продолжались работы и на Кольском полуострове. С 1937 по 1941 г. почти ежегодно открывали по семь — девять минералов. К 1941 г. уже было открыто 49 минералов. К работам тридцатых годов относятся открытия таких минералов, как мурманит, хлопинит, юкспорит, ауросмирид, осмирид, дашкесонит, лабит, азовскит, индерит, чинглусуит, чкаловит, кировит, ловозерит, арсенсульванит, индерборит, нордит и многие другие.

Начало второй мировой войны резко задержало развитие нашей страны — все силы были брошены на борьбу с фашизмом. Однако уже в 1943 г. работы геологических учреждений приводят к открытию нового бората — кургантаита, а с 1945 г. открытие новых минералов становится обычным.

Интерес к редким элементам с конца сороковых годов привел, на первых порах, к необходимости изучения пегматитов натролитиевого типа, что дало возможность открыть ряд новых минералов, в частности серию минералов группы фосфатов. В то время подобного рода работы велись во многих странах мира. Возникло даже нечто вроде научного соревнования между А. И. Гинзбургом и Марией Луизой Линберг, Брианом Мейсеном в США, которые почти одновременно находили и описывали ряд новых фосфатов. Позднее изучение редких элементов привело в нашей стране к созданию самостоятельного института редких элементов — ИМГРЭ (его создателем был крупный минералог К. А. Власов); в ВИМСе изучением этих элементов стала заниматься группа минералогов под руководством А. И. Гинзбурга.

Аналогичные исследования проводились и в Кольском филиале АН СССР, и в других учреждениях союзных республик. В орбиту исследований были включены новые районы страны. В Кейвах на Кольском полуострове были открыты интересные пегматитовые тела с серией новых минералов (например, литиофосфата), а в Сибири — своеобразные и очень интересные массивы нефелиновых сиенитов: Бурпала, Инагли и другие, в которых, с одной стороны, повторилась уже известная в Хибинах или Ловозере минерализация, с другой — были обнаружены новые и своеобразные минералы: силикаты бария (батисит, иннелит, ландауит), стронциевые силикаты и фосфаты, кальциевый катаплеит, кальциевый ловенит и др. В никелевых месторождениях Мончи и Норильска обнаружены мончеит Pt , Pd (Te , Bi)₂, индит $FeJn_2S_4$, джалиндит $In(OH)_2$, высоцкит (Pd , Ni , Pt)S, звягинцевит (Pd , Pt)₃(Pb , Sn). В кимберлитовых трубках Якутии найден амакинит. В зоне окисления Каратау в Казахстане было открыто более десяти минералов группы фосфора и ванадия: гудевичит, сатпаевит, русаковит, бокит, ванацит и др. В пустыне Бетпақдала среди вольфрамитовых месторождений — чухровит $Ca_3Al_2TR(SO_4)F_{13} \cdot nH_2O$, бетпақдалит $CaFe^{3+}(As_2Mo_5O_{24}) \cdot 14H_2O$, цинксмит $Zn_3[Si_4O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$. Там же в Казахстане найден минерал, названный в честь нашего первого космонавта Юрия Гагарина — гагаринит $NaTRCaF_6$. В Узбекистане среди осадочных гипсоносных пород обна-

ружены шорсуит $(\text{Fe}, \text{Mg}) \text{Al}_2(\text{SO}_4)_{14} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ и уклонсквит $\text{NaMg} [\text{SO}_4] (\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а в Сибири — торбастнезит и церфосфорхаттонит. Большое число новых находок было сделано в послевоенные годы в Хибинах и на Ловозере, которые, казалось, были уже хорошо изучены — всего здесь открыто 27 минералов. Нет сомнения, что эти уникальные массивы нефелиновых сиенитов порадуют нас еще открытиями многих новых минералов.

Обращает на себя внимание темп роста находок. Так, на рисунке видно, что за 10 последних лет ежегодно открывается от 10 до 20 минералов, что достаточно ясно характеризует научный уровень советских исследований. В этом сообщении мы не останавливаемся на минералах, ранее известных за рубежом, но впервые обнаруженных на территории нашей страны, хотя подобного рода регистрация была бы, несомненно, интересной.

Несколько слов хочется сказать о людях, работающих в области минералогии, об авторах, приложивших массу сил, старания, умения, терпения и любви для того, чтобы довести до конца исследования. Принято считать, что если минералог открыл в своей жизни два минерала, то его жизнь как минералога уже оправдана. Среди наших советских ученых многие уже во много раз перекрыли этот условный рубеж и успешно продолжают научный труд. Мне хочется с благодарностью вспомнить имена пионеров-минералогов, начавших победный путь исследователя на заре нашего государства: академика А. Е. Ферсмана, замечательного ученого и организатора, его ближайших учеников и сотрудников — Э. М. Куплетскую, Е. Е. Костылеву, А. Н. Лабунцова, Н. Н. Гуткову, П. Ч. Чирвинского, А. К. Болдырева и его учеников, С. М. Курбатова и др. В списке исследователей, принимавших участие в открытии новых минералов за время советской власти, значится более 150 имен. Всех их называть здесь нет возможности.

С благодарностью хочется отметить и роль химиков в открытии новых минералов. Это К. А. Пенадкевич, И. Д. Борнеман-Старынкевич, Н. И. Влодавец, Т. А. Бурова, В. А. Молева, М. Е. Казакова, Ю. Н. Книпович, В. С. Быкова, В. М. Сендерова, Ю. С. Нестерова и многие другие. Их имена можно увидеть на этикетках под каждым минералом, экспонирующимся на исторической выставке Минералогического музея АН СССР. Это наши соавторы, без которых ни одно открытие не могло бы быть доведено до конца. В полной мере это относится к группе кристаллохимиков, возглавляемой академиком Н. В. Беловым.

Можно не сомневаться, что советские минералоги будут и впредь также успешно развивать науку и создавать теории, которые приведут к открытию новых месторождений, необходимых для развития производительных сил и социалистической экономики нашей Родины.

1
-
-
-
е
12
т
1-
т
а-

Г. П. БАРСАНОВ, К. М. КУЗНЕЦОВ
ОСОБЕННОСТИ КАССИТЕРИТА
ИЗ ГРАНИТНЫХ ПЕГМАТИТОВ
ЦЕНТРАЛЬНОГО КАВКАЗА

Исследованиями, проведенными главным образом в довоенный период, установлено широкое распространение касситерита в пегматитовых образованиях зоны Главного Кавказского хребта. Сведения о некоторых особенностях этого минерала приводятся в работах С. И. Талдыкина и П. Ф. Бочкова (1939), Е. В. Кузнецовой (1939), Я. Д. Готмана (1938, 1941). В последние годы авторами настоящей статьи получены новые данные об особенностях касситерита из гранитных пегматитов Кавказа, о содержаниях и формах проявления тантала и ниобия и влиянии этих элементов-примесей на некоторые физические свойства минерала.

В пределах отдельных пегматитовых полей Кавказа наблюдается отчетливая приуроченность касситерита к пегматитам, измененным в той или иной степени процессами альбитизации и грейзенизации. Распределение касситерита внутри пегматитовых тел связано с их зональным строением, обусловленным чередованием полос микроклин-альбитового, кварц-альбитового и кварц-мусковитового замещающих комплексов.

Выделения касситерита нередко наблюдаются в кварц-альбитовом замещающем комплексе, широко развитом в центральных частях пегматитовых тел. Минерал встречается в виде мелких, редких, но сравнительно равномерно распределенных кристаллов. Размеры зерен в большинстве случаев составляют доли миллиметра; причем наблюдается некоторая зависимость размеров кристаллов от величины зерен альбита — основного порообразующего минерала комплекса. В сахаровидном альбите размеры выделений касситерита обычно не превышают 0,5—1,9 мм, в клеветандите встречаются зерна до 3—5 мм.

Однако основная масса касситерита приурочена к отдельным линзам и полосам грейзенового замещающего комплекса. Касситерит этой генерации образует крупные гнездовые скопления, вытянутые обычно в виде цепочек согласно простиранию зон. Часто появляется тенденция минерала отлагаться преимущественно у всякого контакта пологопадающих пегматитовых тел. Касситерит наблюдается в виде изометричных зерен, лишенных, как правило, собственных кристаллографических очертаний. Иногда в протолочках отмечаются мелкие кристаллы дипирамидальной формы. Грани кристаллов в этом случае хорошо образованы, имеют яркий алмазный блеск. По заключению некоторых исследователей (Болдырева, 1941; Григорьев, Доломанова, 1951; Корнетова, 1961), данный облик кристаллов является типичным для касситерита из пегматитовых образований.

В полированных образцах касситерит имеет матовый бледно-серый цвет. Эффекты анизотропии в скрещенных николях весьма четкие. Внут-

ренные рефлексы желтые, желтовато-коричневые. Часто наблюдаются двойники по (101). Для минерала характерна структурная неоднородность, особенно отчетливо наблюдаемая после обработки поверхности полировкой разбавленной HCl в присутствии цинка. Неоднородность проявляется в последовательном чередовании различно травящихся участков. Количественные соотношения между этими участками разные. Преобладают слабо травящиеся участки, располагающиеся обычно в центральных частях зерен. Поверхность таких участков отличается от первоначальной лишь более матовым темно-серым цветом. Участки, травящиеся сильно, характеризуются ямчатой поверхностью и в виде четко ограниченных зон прослеживаются, как правило, по периферии зерен. Изучение минерала в проходящем свете позволило выяснить, что сильно травящиеся участки соответствуют слабо окрашенным зонам, приуроченным к краям зерен.

Наличие различно окрашенных разновидностей установлено также при изучении касситерита под бинокулярной лупой. В общей массе преобладают смоляно-черные осколки, слабо просвечивающиеся в тонких сколах, среди которых встречаются светлые коричневато-бурые, хорошо просвечивающиеся. Обе разновидности резко различны по магнитным свойствам. При электромагнитной сепарации основная масса светлых зерен попадает в немагнитную фракцию. Большинство темных зерен притягивается к полюсам электромагнита даже при небольших напряжениях поля. Указанные особенности позволили выделить монофракции обеих разновидностей касситерита, определить их удельный вес, твердость, отражательную способность, проанализировать спектральным и химическими методами и провести рентгенометрические исследования.

Микротвердость касситерита, измеренная на поверхности полированных зерен с помощью прибора ПМТ-3, соответствует значению 1186 кг/мм^2 для светлой и 980 кг/мм^2 для черной разновидности минерала. Отражательная особенность, определенная при помощи фотоэлемента в белом свете, оказалась близкой к 12,6% для обеих разновидностей минерала.

Рентгеноструктурное изучение выделенных монофракций касситерита проводили по методу Дебая на нефилтрованном железном излучении (40 кВ, 16 мА) в лаборатории кафедры кристаллографии МГУ. Значения межплоскостных расстояний приведены в табл. 1.

Пересчетом (Азаров, Бургер, 1961) установлено, что параметры элементарных ячеек кристаллов касситерита соответствуют следующим значениям:

Для светлой разновидности:

$$a_0 = 4,731 \pm 0,005; c_0 = 3,184 \pm 0,005 \text{ \AA}.$$

Для темной разновидности:

$$a_0 = 4,735 \pm 0,005; c_0 = 3,187 \pm 0,005 \text{ \AA}.$$

При сравнении полученных данных легко видеть, что значения межплоскостных расстояний и параметров элементарных ячеек касситерита из различно окрашенных зон очень близки и не выходят за пределы ошибок определений.

Результаты химических и спектральных анализов свидетельствуют наличии в исследованных образцах касситерита химических элементов примесей (Ta, Nb, Fe, Mn, Zr, Ti, Sc), которые, по заключению целого ряда исследователей (Боровик, Готман, 1939; Фиолетова, 1940; Болдырева, 1941; Григорьев, Доломанова, 1951; Дудыкина, 1959; Корнетова, 1961 и др.), характерны для касситерита из гранитных пегматитов и в некоторых случаях могут иметь существенное значение для диагностики минералов.

Приведенные в табл. 2 результаты химических анализов свидетельствуют о довольно высоких содержаниях в касситерите тантала, ниобия,

Межплоскостные расстояния касситерита, обр. 5

hkl	Светлый		Черный		hkl	Светлый		Черный	
	$\frac{d_\alpha}{n}$	I	$\frac{d_\alpha}{n}$	I		$\frac{d_\alpha}{n}$	I	$\frac{d_\alpha}{n}$	I
110	3,3386	10	3,3421 [2,9725]	10 4	301	1,4151	5	1,4162	5
101	2,6397	10	2,6410	10	202	1,3194	3	1,3202	2
200	2,3678	4	2,3711	4	321	1,2137	6	1,2141 [1,2049]	6 2
200	2,3678	3	1,7631 [1,7259]	10 2	400	1,1836	2	1,1843	2
220	1,6739	6	1,6752	5	222	1,1509	5	1,1546	4
002	1,5882	4	1,5893	4	330	1,1158	5	1,1161	3
310	1,4955	3	1,4971 [1,4670]	4 3	312	1,0893	6	1,0962	6
					411	1,0808	7	1,0810	5
					420	0,0592	6	1,0602	5
112	1,4367	4	1,4382	4	103	1,0371	3	1,0373	3

Примечание. Значения межплоскостных расстояний, взятые в квадратные скобки, соответствуют отражениям колумбит-танталита, присутствующего в касситерите в виде самостоятельной фазы.

Таблица 2

Химический анализ касситерита (в вес. %)

Компоненты	Светлый			Компоненты	Темный		
	Светлый	Темный	Без разделения (Готман, 1941)		Светлый	Темный	Без разделения (Готман, 1941)
SiO ₂	0,98	0,86	0,51	CaO	0,25	0,12	0,25
TiO ₂	0,36	0,20	0,08	Nb ₂ O ₅	0,28	1,60	2,26
Al ₂ O ₃	0,28	0,18	0,38	Ta ₂ O ₅	0,90	1,95	—
Fe ₂ O ₃	0,05	0,09	0,71	WO ₃	Не опр.*	Не опр.*	—
FeO	0,20	0,69	—	ZrO ₂	0,18	0,16	—
MnO	0,02	0,06	0,045	SnO ₂	95,94	93,95	95,88
MgO	—	—	—	П.п.п.	0,47	0,44	0,51
				Сумма	100,01	100,30	100,62
				Аналитик	С. А. Абрамова	М. А. Полюбинская	М. А. Полюбинская

* Спектральными полуколичественными анализами присутствие вольфрама в касситерите не установлено.

циркония и титана. Кроме указанных элементов, спектральными количественными анализами в минерале обнаружены бериллий — 0,01% (в обеих разновидностях) — и скандий — до 0,01% в темной и 0,003% в светлой разновидности.

Анализируя данные спектральных и химических анализов, следует отметить, что наличие кремния и алюминия объясняется присутствием в исследованных пробах кварца и полевого шпата, с которыми касситерит тесно сростается. Наличие ZrO₂ объясняется присутствием циркона. Присутствие титана можно объяснить изоморфизмом с оловом вследствие близости ионных радиусов и кристаллических структур. Не исключена возможность наличия в касситерите мелких включений рутила, на что указывают некоторые исследователи (Григорьев, Доломанова, 1951). Форма нахождения

ния бериллия до настоящего времени не выяснена, хотя элемент широко распространен в касситеритах из пегматитов. О форме вхождения скандия в касситерит существует две точки зрения. В. М. Гольдшмидтом высказано предположение о том, что скандий входит в оловянный камень в качестве ScNbO_4 и ScTaO_4 (Гольдшмидт, Петерс, 1938). Л. Ф. Борисенко (1959), пересчитав химические и спектральные анализы, показал, что более вероятно изоморфное замещение в касситерите иона олова (Sn^{4+}) ионом скандия (Sc^{3+}).

Особый теоретический и, возможно, практический интерес в касситерите представляют тантал и ниобий. Следует отметить, что вопрос о форме вхождения этих элементов в касситерит имеет довольно продолжительную историю. Весьма примечательно то обстоятельство, что первоначально господствовало мнение об изоморфизме между оловом, танталом и ниобием (Schaller, 1912; Фиолетова, 1940; Quensel, 1951). Однако более поздние исследования позволили установить в природных образцах наличие двух самостоятельных фаз: касситерита и колумбита (Amark, 1944; Кузнецов, 1947; Рамдор, 1962) или касситерита и тапиолита (Newhaus, Noll, 1949; Григорьев, Доломанова, 1951; Корнетова, 1961). В результате обработки большого количества химических анализов оловосодержащих колумбитов и танталосодержащих касситеритов А. И. Гинзбургом была построена диаграмма системы $(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_5 - (\text{Fe}, \text{Mn})\text{O} - \text{SnO}_2$, из которой видно, что между касситеритовой и колумбитовой фазами нет никаких переходов (Гинзбург, 1946). Качественно выполненный химический анализ касситерита позволил В. А. Корнетовой осуществить пересчет и установить, что железо и марганец, обычно сопутствующие в касситеритах танталу, ниобию и вольфраму, входят в состав минералов-примесей: тапиолита и вольфрамита (Корнетова, 1961).

Эти обстоятельства заставили многих исследователей отнестись к явлениям изоморфных замещений с большой осторожностью и направить усилия на совершенствование методов лабораторных исследований. Особый интерес в этом отношении представляет электронномикроскопическое изучение касситерита, проведенное работниками ИГЕМ АН СССР Г. С. Грицаенко и Р. В. Боярской, в результате которого в минерале установлено большое количество включений, различных по форме, величине и взаимной ориентировке. Исследования позволили авторам не только наблюдать гетерогенность, стоящую по размерности за пределами световой оптики, но с помощью реплик с извлечением производить исследования выявленных фаз (Грицаенко, Боярская, 1965).

Таким образом, результаты лабораторных изучений не подтверждают выдвинутое ранее предположение об изоморфном вхождении тантала и ниобия в кристаллическую решетку касситерита. Однако некоторые исследователи, в частности С. Д. Попов (1966), продолжают развивать прежние представления, предлагая новые схемы изоморфных замещений. Правда, признавая фактические данные некоторых исследователей, С. Д. Попов пытается найти компромиссное решение, объясняя, что присутствие ниобия в кристаллической решетке касситерита, с одной стороны, — следствие изоморфного изовалентного замещения олова преимущественно четырехвалентным и реже пятивалентным ниобием, а с другой — результат захвата тонкодисперсного колумбита в кристаллическую решетку касситерита в процессе его кристаллизации.

Исследования, проведенные авторами настоящей статьи, позволили установить в касситерите из пегматитов Центрального Кавказа присутствие двух тантало-ниобиевых минералов: колумбит-танталита и его тетрагональной разновидности — тапиолита. Пересчеты химических анализов, представленных в табл. 2, позволили выяснить, что тантал и ниобий как в темной, так и в светлой разновидности касситерита почти без участия связываются с железом и марганцем в химическую формулу

Удельный вес касситерита

Характеристика касситерита	Ta ₂ O ₅ + Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅ /Nb ₂ O ₅	Уд. вес	Исследователь
Без разделения (месторождение Биллягдон)	2,26	Не опр.	6,90	Готман, 1941
Без разделения (месторождение Чегем)	2,78	» »	6,94	» »
Светлый (обр. 5)	1,18	3:1	6,92	Кузнецов, 1967
Темный	Не опр.	Не опр.	6,97	Михейкин, 1961
» (обр. 5)	3,55	1:1,85	7,06	Кузнецов, 1967

(Fe, Mn)·(Ta, Nb)₂O₆, одинаково характерную для обоих тантало-ниобатов

Количественно-минералогические подсчеты показывают, что около 60% тантала и ниобия в касситерите приходится на колумбит-танталит образующий сравнительно крупные выделения. Остальное количество этих элементов связывается с тапиолитом, включения которого в большинстве случаев измеряются микронами и их долями. При этом наличие очень мелких включений тапиолита, как это отмечалось некоторыми исследователями (Григорьев, Доломанова, 1951; Грицаенко, Боярская 1965), существенно влияет на окраску касситерита. В светлом касситерите содержание тапиолита значительно уменьшается и, судя по Ta₂O₅/Nb₂O₅, минерал представлен существенно танталовой разностью (табл. 3)¹. Учитывая количественные соотношения тантало-ниобиевых минералов и результаты химического анализа темной разновидности касситерита, можно высказать предположение о том, что колумбит-танталит по составу соответствует промежуточному члену изоморфного ряда с некоторым преобладанием ниобия над танталом. Содержание железа при этом значительно превалирует над марганцем в обоих тантало-ниобиевых минералах.

Присутствие в касситерите тантало-ниобатов заметно сказывается на его удельном весе. С увеличением Ta₂O₅+Nb₂O₅ удельный вес касситерита увеличивается (табл. 3). Существенную роль при этом играет соотношение тантала и ниобия. Только танталовые разности минеральных групп колумбит-танталита и мооссит-тапиолита могут иметь удельный вес выше 6,7— удельного веса химически чистого касситерита, искусственно полученного Добре (Бетехтин, 1951).

Увеличение удельного веса касситерита из пегматитов Центрального Кавказа объясняется, по-видимому, присутствием тапиолита, удельный вес которого должен находиться в пределах 6,9—7,9; причем в существенно танталовых разностях ближе к последней величине (Бетехтин, 1951).

Включения тантало-ниобиевых минералов отчетливо наблюдаются в полированных зернах касситерита при обычных увеличениях (рис. 1).

Выделения тапиолита характеризуются неправильной формой иногда близкой к округлой. Размеры включений варьируют в пределах от долей миллиметра до долей микрона. По твердости минерал несколько отличается от касситерита и колумбит-танталита, что заметно проявляется в рельефе. Для сравнения приводятся величины твердости (в кг/мм²) измеренные для всех трех минералов в одном зерне касситерита прибором ПМТ-3:

Касситерит	1170
Тапиолит	836
Колумбит-танталит	705

¹ Влияние колумбит-танталита должно быть незначительным, так как для химического анализа под бинокулярной лупой отбирали прозрачные зерна касситерита лишенные видимых включений.

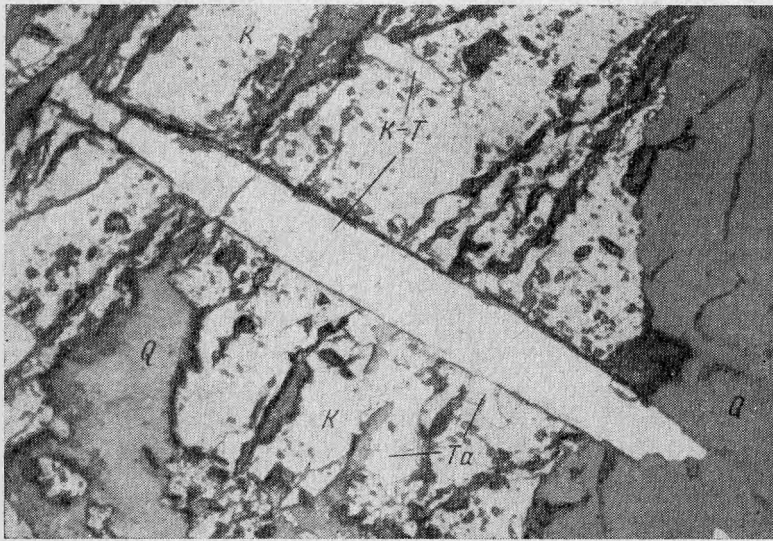


Рис. 1. Срастания касситерита (*K*) с тапиолитом (*Ta*) и колумбит-танталитом (*K-T*). Полированный шлиф, увел. 60

В отраженном свете тапиолит заметно анизотропный, внутренние рефлексы, отчетливо наблюдаемые в иммерсии, бурые, иногда малиновые. Для минерала характерны двойники, по которым он отличается от колумбит-танталита.

Более уверенно принадлежность исследованного минерала к тапиолиту была установлена после рентгенометрического анализа. Материал из вrostков минерала отбирали при помощи острия алмазной пирамиды прибора ПМТ-3 и затем вносили в шарики из резинового клея по методу, предложенному Hiemstra (1956). Съемку рентгенограммы производили

Таблица 4

Межплоскостные расстояния тапиолита

<i>hkl</i>	Крупные выделения (обр. 37)		Вrostки в касситерите (обр. 5)		<i>hkl</i>	Крупные выделения (обр. 37)		Вrostки в касситерите (обр. 5)	
	$\frac{d_x}{n}$	<i>I</i>	$\frac{d_x}{n}$	<i>I</i>		$\frac{d_x}{n}$	<i>I</i>	$\frac{d_x}{n}$	<i>I</i>
101	4,21	2	4,23	1	323	1,213	6	1,215	4
110	3,36	9	3,37	10	400	1,190	2	—	—
103	2,57	10	2,58	10	226	1,135	4	1,138	3
200	2,37	5	2,37	6	330	1,122	4	1,124	2
113	2,26	1	2,27	1	316	1,077	6	1,075	4
211	2,07	1	—	—	420	1,064	3	1,064	2
212	1,93	4	1,94	3	510	0,934	5	0,933	2
213	1,753	10	1,756	9	336	0,909	8	0,910	5
220	1,682	4	1,684	2	426	0,876	5	0,875	3
006	1,530	3	1,538	3	2.0.10	0,862	4	0,861	2
310	1,504	5	1,503	3	523	0,850	7	0,852	4
303	1,410	8	1,410	6	440	0,840	1	—	—
116	1,398	2	1,402	2	443	0,808	4	—	—
206	1,291	3	1,291	1	525	0,799	4	—	—

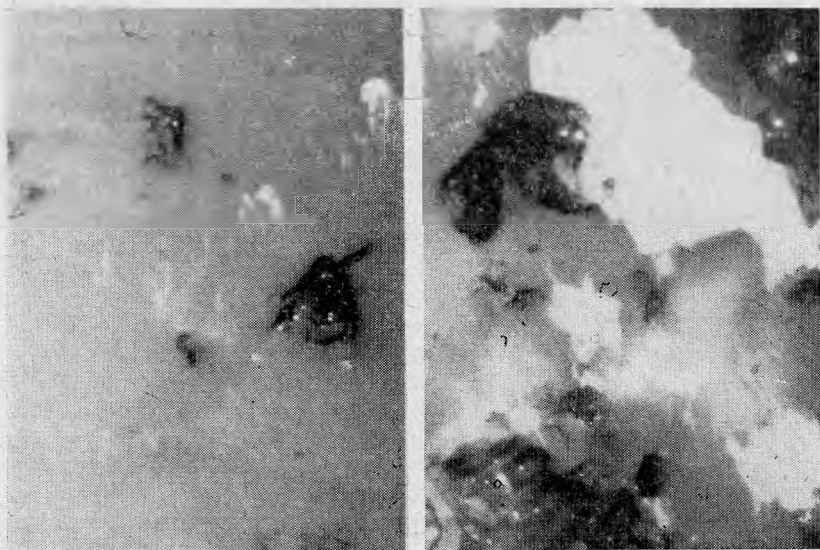


Рис. 2. Выделения тапиолита (светлое) и в касситерите (серое). Полир. шлиф, в иммерсии, увел. 722

в камере РКД-57,3 на нефилтрованном железном излучении (40 кэ, 16 мк). Для сравнения в табл. 4 приведены значения межплоскостных расстояний исследованного образца и тапиолита, образующего крупные скопления в пегматитах этого месторождения (Барсанов, Кузнецов, 1968).

Приведенные в таблице значения межплоскостных расстояний тапиолита из микровростков близко совпадают с данными других исследователей (Чень Дэ-цянь, Сидоренко, 1962; Рудовская, 1962).

В зернах касситерита выделения тапиолита распространены неравномерно. Наиболее крупные выделения минерала, измеряемые десятками и сотыми долями миллиметра, отмечаются чаще всего по периферии зерен касситерита. Включения характеризуются неправильной иногда округлой и каплеобразной формой и неровными контурами с частыми ответвлениями. Иногда в непосредственной близости от крупных включений тапиолита отмечаются очень тонкие, нитевидные выделения этого минерала (рис. 2). Часто крупные выделения тапиолита в отличие от колумбит-танталита окружены осветленными ореолами отчетливо наблюдаемыми в прозрачных шлифах.

Электронномикроскопические исследования, проведенные Н. И. Сергеевой на кафедре минералогии геологического факультета МГУ позволили установить в касситерите наличие мелких выделений рудного минерала, размеры которых измеряются долями микронов. Для включений характерны удлиненная форма и крайне неравномерное распределение. Часто выделения образуют зоны. По аналогии с исследованиями Г. С. Грицаенко и Р. В. Боярской (1966) эти субмикроскопические включения следует отнести к тапиолиту. Количество мелких включений заметно увеличивается в темноокрашенном касситерите, где выделения минерала образуют густую сетку. Этим обстоятельством по-видимому, и объясняется слабое протравливание в касситерите темноокрашенных зон по сравнению со светлоокрашенными. Наличие значительного количества очень мелких включений, прочно сросшихся с касситеритом, тормозит реакцию восстановления олова.

Закономерное распределение тапиолита по зонам роста касситерита свидетельствует об одновременной или почти одновременной кристаллизации мелких включений тапиолита и касситерита (Григорьев, Д.

ломанова, 1951). Появление крупных, редко встречающихся выделений тапиолита связано, по-видимому, с процессами последующей перекристаллизации и укрупнения индивидов. Об этом свидетельствует неправильная, иногда округлая и каплеобразная форма выделений, характерная при перекристаллизации, как отмечал П. Рамдор (1962), даже для минералов с обычно резко выраженной склонностью к образованию пластинчатых или игольчатых форм.

Выделения колумбит-танталита в отличие от выделений тапиолита характеризуются более крупными размерами. Включения минерала в большинстве случаев измеряются долями миллиметра; иногда их размеры достигают в длину 1,0—1,5 мм.

В связи с темной окраской касситерита выделения колумбит-танталита неразличимы под биноклем. Черные пластинчатые включения минерала рельефно выделяются на светлой пленке металлического олова после обработки зерен касситерита соляной кислотой в присутствии цинка (рис. 3,4).

В полированных шлифах колумбит-танталит наблюдается в виде выделений таблитчатой и пластинчатой формы с резкими прямолинейными контурами. Поверхность зерен чистая. Минерал резко анизотропный. Цвет светло-серый со слабым кремоватым оттенком. Внутренние рефлексы отчетливые темно-красные. Отражательная способность выше, чем у окружающего касситерита. В некоторых включениях колумбит-танталита наблюдается система тонких трещин, ориентированных по удлинению зерен.

Сопоставление измеренной микротвердости (табл. 4) с данными С. И. Лебедевой (1963) позволило установить, что исследованный образец соответствует по химическому составу среднему члену колумбит-танталитового ряда с приблизительно одинаковым содержанием тантала и ниобия.

Рентгенометрические исследования колумбит-танталита проводились методом, описанным выше. Значения межплоскостных расстояний изученного минерала и танталита из пегматитов Ильменских гор (Михеев, 1957) приводятся в табл. 5. Следует отметить, что зерна колумбит-танталита для исследований были извлечены из фракции раздробленного касситерита 0,25 + 0,1 мм методом электромагнитной сепарации.

Некоторые особенности дифракционной картины изученного минерала, в частности смещение отражения 260 в сторону сильного отражения 162, дают основание отнести ее к I типу дифракционных картин, выделенных Н. М. Кумсковой (1962) для колумбитов. Особенно



Рис. 3. Закономерно ориентированные включения колумбит-танталита (черное) в зерне касситерита (серое). Увел. 40

Рис. 4. Срастание колумбит-танталита (черное) с касситеритом (серое). Увел. 100. Фото В. И. Михайкина

Межплоскостные расстояния колумбит-танталита

hkl	Танталит (Михеев, 1957)		Колумбит-танталит из касситерита (обр. 5)		hkl	Танталит (Михеев, 1957)		Колумбит-танталит из касситерита (обр. 5)		
	$\frac{d_{\alpha}}{n}$	I	$\frac{d_{\alpha}}{n}$	I		$\frac{d_{\alpha}}{n}$	I	$\frac{d_{\alpha}}{n}$	I	
031; 111	3,64	7	3,6618	8	320	1,308	2	1,3112	1	
131	2,97	10	2,9702	10		362; 2.10,0	1,246	2	1,2329	2
002	2,85	2	—	—			1,221	2	1,2225	2
	2,74	2	—	—	1,209		2	1,2034	5	
051; 200	2,55	5	2,5507	2	0.12.0	1,193	5	—	—	
150	2,49	5	2,5027	2		432; 005	1,187	2	—	—
060	2,36	5	2,3705	5			1,136	5	1,1315	2
221; 132	2,21	5	2,2120	4	460	1,126	5	1,1253	1	
231	2,09	5	2,0838	4		1,113	2	—	—	
250; 202	1,90	6	1,9111	4	293	1,101	2	1,1022	1	
062	1,83	2	1,8330	3		1,099	7	1,0979	2	
232	1,77	7	1,7832	6		1,088	5	1,0881	5	
260	1,74	7	1,7549	7		1,077	5	—	—	
162; 123	1,72	9	1,7210	8		1,071	5	—	—	
331	1,540	6	1,5458	6	1,047	2	—	—		
262; 341	1,487	2	1,4914	1	1,036	6	1,0396	3		
302; 350	1,458	9	1,4647	9	1,021	5	1,0250	2		
104; 1.10.0	1,378	5	1,382	2	1,007	5	1,0061	1		

наглядно эта особенность выявляется при сопоставлении диаграмм построенных по данным рентгенометрических исследований (рис. 5, II, III). В процессе расшифровки рентгенограммы черной разновидности касситерита установлены слабые отражения, не характерные для этого минерала. Анализ дополнительных линий показал, что они соответствуют наиболее интенсивным отражениям колумбит-танталита 131; 162; 302 (рис. 5, I, II).

Исследования позволили установить, что подавляющее количество вростков колумбит-танталита приурочено к периферии зерен касситерита. Включения распределяются в общем неравномерно. Часто в на-

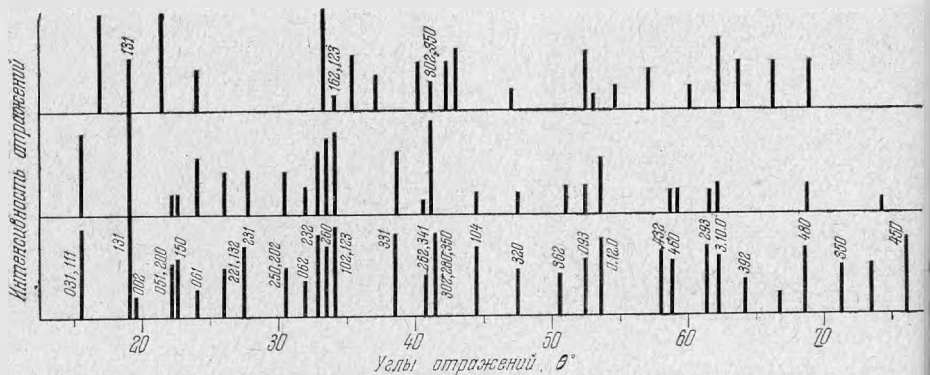


Рис. 5. Схемы рентгенограмм образцов

I — черный касситерит (обр. 5); II — колумбит-танталит (обр. 5); III — колумбит-танталит (Жумскова, 1962)

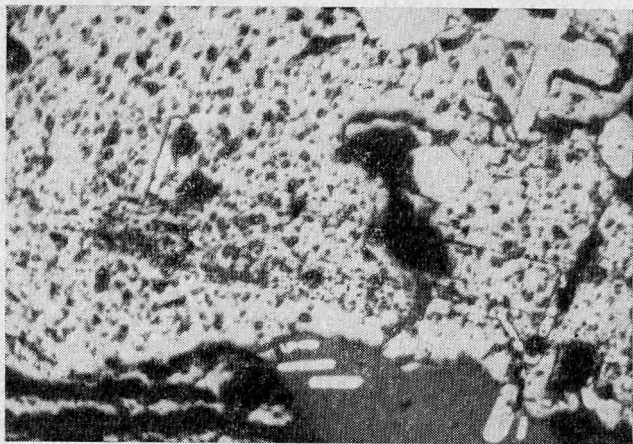


Рис. 6. Включения колумбит-танталита (светлое) в касситерите (серое) и кварце (темно-серое). Полир. шлиф, увел. 60

посредственной близости друг от друга встречаются несколько индивидов, ориентированных параллельно. Иногда пластинчатые выделения минерала пересекаются под углом, близким к прямому. В некоторых случаях включения колумбит-танталита пересекают выделения тапиолита и, не меняя своей ориентировки, выходят за пределы зерен касситерита в кварц (см. рис. 1).

Значительное количество зерен колумбит-танталита, аналогичных по форме, размерам и ориентировке, присутствует в кварце на некотором удалении от касситерита (рис. 6). Все эти факты свидетельствуют о более позднем наложении колумбит-танталитовой минерализации по трещинам, системы которых были общими для касситерита и окружающих его породообразующих минералов.

Выводы

1. Касситерит из гранитных пегматитов Центрального Кавказа в качестве типоморфных элементов содержит тантал и ниобий. Сумма пятиокисей этих элементов достигает 3,55% в темной разновидности касситерита и уменьшается до 1,18% в светлой. Отношение $Ta_2O_5:Nb_2O_5$ при этом изменяется соответственно от 1:0,85 до 3:1.

2. Различие в содержаниях тантала и ниобия не сказывается на характере дифракционной картины касситерита, что свидетельствует об отсутствии изоморфных замещений между этими элементами и оловом в кристаллической структуре касситерита. Тантал и ниобий вместе с железом и марганцем полностью входят в тапиолит и колумбит-танталит, присутствующие в виде включений с размерами от долей микрона до 1,0—1,5 мкм.

3. Включения тапиолита, измеряемые микронами, близки по времени образования к касситериту. Крупные выделения этого минерала возникли в результате перекристаллизации и укрупнения мелких, о чем свидетельствуют форма включений и осветление касситерита вблизи этих выделений. Появление включений колумбит-танталита связано с процессами более поздних замещений.

4. Наличие тантало-ниобиевых минералов существенно сказывается на некоторых физических свойствах касситерита. Разновидности, содержащие значительные количества этих минералов, темноокрашены, слабо протравлены, имеют несколько пониженную твердость, повышенный удельный вес и обладают значительной магнитной восприимчивостью.

5. Включения колумбит-танталита извлекаются из раздробленного касситерита методом электромагнитной сепарации, что может иметь, как отмечала В. А. Корнетова (1961), практическое значение. Сравнительно высокое содержание тантала придает этому минералу особую ценность.

Авторы выражают благодарность С. С. Борипанской, А. Г. Теремцкой и Е. И. Доломановой за ценные советы и практическую помощь при исследованиях.

ЛИТЕРАТУРА

- Азаров А., Бургер М. Метод порошка в рентгенографии, 1961.
- Барсанов Г. П., Кузнецов К. М. О тапиолите из гранитных пегматитов Кавказа.— Вестн. МГУ, серия геол., 1968, № 2.
- Бетештин А. Г. Минералогия. Госгеолтехиздат. М., 1951.
- Болдырева А. М. Зависимость морфологических, физических и химических свойств касситерита от его генезиса.— Труды ИГН АН СССР, 1941, вып. 54.
- Борисенко Л. Ф. Скандий в редкоземельных минералах.— Труды ИМГРЭ, 1959, вып. 2.
- Боровик С. А., Готман Я. Д. О содержании редких и других элементов в касситеритах различного генезиса из месторождений СССР по данным спектрального анализа.— Докл. АН СССР, новая серия, 1939, 23, № 4.
- Гинзбург А. И. О химическом составе минералов группы колумбита — танталита.— В кн.: Вопросы минералогии, геохимии и петрографии. Изд-во АН СССР, 1946.
- Гольдшмидт В. М., Петерс К. К геохимии скандия.— Сб. статей по геохимии редких элементов. ГОНТИ, 1938.
- Готман Я. Д. К вопросу о свойствах касситерита в связи с условиями его образования и литература, приведенная в этой работе. Бюлл. Моск. об-ва испыт. природы отд. геол., 1938, 16, № 2.
- Готман Я. Д. Типоморфные особенности касситерита оловорудных месторождений СССР.— Труды ИГН АН СССР, 1941, № 6.
- Григорьев И. Ф., Доломанова Е. И. Новые данные по кристаллохимии и типоморфным особенностям касситерита разного генезиса.— Труды Мин. музея АН СССР, 1951, вып. 3.
- Гриценко Г. С., Боярская Р. В. Применение реплик с извлечением к изучению микрон неоднородности рудных минералов.— Геол. рудн. месторожд., 1965, № 6.
- Дудыкина А. С. Парагенетические ассоциации элементов-примесей в касситеритах различных генетических типов оловорудных месторождений.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1959, вып. 28.
- Ефремов Г. М. К вопросу о составе и геологии оловоносных пегматитов Северного Кавказа.— Труды Азовско-Черномор. геол. управления, 1940, сб. IX.
- Корнетова В. А. Об особенностях касситерита из пегматитовой жилы Восточного Эбейкаля.— Труды Мин. музея АН СССР, 1961, вып. 12.
- Кузнецов В. И. К вопросу об изоморфизме Та, Nb, Sn и Ti.— Мин. сб. Львовского геол. об-ва, 1947, вып. 1.
- Кузнецова Е. В. Минералого-геохимический очерк древнего кристаллического комплекса Центральной Балкарии.— Сов. геол., 1939, № 1.
- Кумскова Н. М. Рентгенографическое изучение минералов группы колумбит-танталита.— В сб. «Рентгенография минерального сырья», 1962, вып. 1.
- Лебедева С. И. Определение микротвердости минералов, 1963. Изд-во АН СССР.
- Михеев В. И. Рентгенометрический определитель. 1957. Геолтехиздат.
- Попов С. Д. Роль геонергетических показателей Та, Nb, Zr, W и Ti при изоморфных вхождениях в кристаллических решетках сфена и касситерита.— В сб. «Геохимия эндогенных процессов» 1966 Изд-во АН СССР.
- Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. ИЛ, 1962.
- Рудовская Л. Н. О находке тапиолита в гранитных пегматитах.— Записки Всес. му об-ва, 1962, ч. 91, вып. 3.
- Талдыкин С. И., Бочков П. Ф. Белягидонское месторождение олова.— Сборник трудов по геологии и полезным ископаемым Северного Кавказа. Ростов, 1939, вып. 1.
- Фиолетова А. Ф. Тантало-ниобаты северного склона Туркестанского хребта.— Труды ИГН АН СССР, мин.-геохим. серия, 1940, вып. 17, № 4.
- Чен Дэ-цзянь, Сидоренко Г. А. Первая находка тапиолита в СССР.— Труды ВНИИ, 1962, вып. 4.
- Amark K. An X-ray study of stanniferous columbite from Varutrask and of the related Finnish minerals ainalite and ixiolite.— Geol. Foren. Forh. Stockholm, 1941, N 3.
- Hiemstra S. A. An easy method to obtain X-ray diffraction patterns of small amount of mineral.— Amer. Min., 1956, 41, N 5—6.
- Newhaus A., Noll W. Zur Kristallchemie des Zinnsteins.— Naturwiss., 1949, H. 1.
- Quensel P. Cassiterite and stanniferous columbite.— Geol. Foren. Forh. Stockholm, 1941, 63, N 3.
- Schaller W. T. A study of the rutile group.— Bull. Geol. Surv. USA, 1912, 509.

И. Г. БЕРЗИНА, И. Б. БЕРМАН

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ТРАВЛЕНИЯ ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ СЛЮД

В данной статье описываются возможности проведения диагностики некоторых слюд при помощи избирательного химического травления дефектов структуры кристаллов. В качестве дефектов структуры слюды изучали следы от осколков деления тяжелых элементов. Вообще форма фигур травления в плоскости базиса минералов не зависит от типа растравливаемого дефекта, а характеризует взаимодействия исследуемого кристалла с химическим реагентом. Выбор следов от осколков деления в качестве объектов исследования обусловлен надежностью их обнаружения в слюде (Берзина и др., 1966).

Сущность описываемого метода заключается в следующем. Известно, что во всех естественных минералах содержится определенное количество урана. Через любую поверхность кристалла всегда будут проходить следы от осколков самопроизвольного деления урана, плотность которых, например, при возрасте минерала $\sim 250 \cdot 10^6$ лет и концентрации урана $\sim 10^{-4} \%$, будет $\sim 10^4 \text{ см}^{-2}$. Если поместить исследуемый материал в соответствующий травитель, то места выхода следов от осколков деления на поверхность минерала будут подвергаться более быстрому растворению, чем неповрежденные области, что приводит к возникновению на поверхности минерала ямок травления определенной геометрической формы.

В излагаемой работе были изучены следующие слюды: биотиты — из коллекций Е. И. Доломановой, Е. Д. Белянкиной, М. М. Повилайтис, Н. К. Коваленко, В. Н. Бастамова, Е. М. Эпштейна; вермикулиты — из коллекций Иркутского минералогического музея, И. В. Борисевич; дамуриты — из коллекции Минералогического музея АН СССР; жильбертит — оттуда же; лепидомеланы — из коллекции Е. И. Доломановой; лепидолиты — из коллекций Иркутского минералогического музея; мусковиты — из коллекций Е. Д. Белянкиной (Белянкина и др., 1958), Минералогического музея АН СССР; рубеллан — из коллекции В. И. Павлишина; серциты — из коллекции Ильменского геологического музея; сидерофиллиты — из коллекций Е. И. Доломановой; флогопиты — из коллекций Е. Д. Белянкиной, Е. М. Эпштейна, Иркутского минералогического музея, Минералогического музея АН СССР; фукситы — из коллекции В. И. Павлишина; ишнвальдиты — из коллекций Е. И. Доломановой, Н. Г. Демидовой, Минералогического музея АН СССР.

Кроме того, образцы слюд отбирали непосредственно на месторождениях Урала, Западной и Восточной Сибири, Украины и Казахстана. Всего изучено около 300 различных слюд из отечественных и зарубежных месторождений.

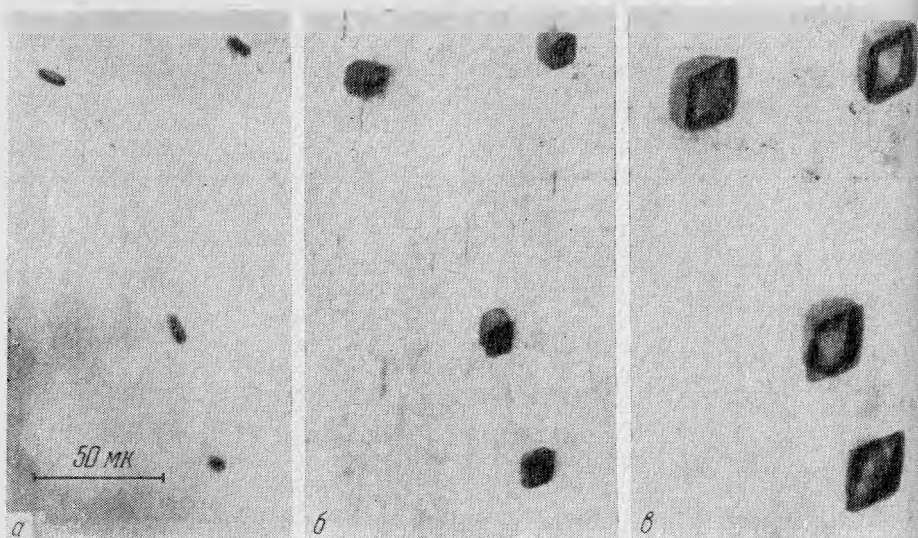


Рис. 1. Последовательное растравливание треков на поверхности мусковита в 54% HF при 20°C
 Время травления: а — 0,5 часа; б — 1,5 часа, в — 4 часа

Диагностику слюд проводили в большинстве случаев по оптическим характеристикам и в отдельных, наиболее интересных случаях рентгенометрическими, химическими и электронографическими методами. Травление всех слюд проводили в плавиковой кислоте. При небольшом времени травления следы от осколков деления выявляются в виде протяженных дефектов, хаотично расположенных по отношению к исследуемой поверхности и представляющих собой призмы с различными сечениями. С увеличением времени травления в зависимости от типа слюды и температуры реагента изменяется размер растравливаемого дефекта, и в соответствии с кристаллической структурой данного материала фигуры травления приобретают определенную геометрическую форму (Берзина, 1966). На рис. 1, а — в, приведены изменения в объеме фигур травления на следах от осколков деления (треках) в мусковите в зависимости от времени травления плавиковой кислотой. Из рисунка видно, что, начиная с некоторого времени, на плоскости скола кристалла отчетливо видна фигура травления в виде ромба, которая затем только увеличивается по площади, оставаясь по форме себе подобной. Аналогичные заключения были сделаны для всех исследованных нами слюд. (В дальнейшем описываются только формы фигур травления на базисной плоскости слюды.)

Поскольку формы фигур травления не зависят от времени травления, время взаимодействия травителя с кристаллом можно менять в широких интервалах, применяя плавиковую кислоту при разных температурах (повышение температур реагента приводит только к увеличению скорости травления дефектов). В табл. 1 приведено ориентировочное время травления для некоторых из исследовавшихся слюд.

Совокупность проведенных исследований позволила установить связь между наблюдаемыми формами фигур травления и подгруппами слюд: а в двух подгруппах — биотита и лепидолита — провести диагностику и внутри подгрупп.

В основу проводимой работы положено предположение, что форма фигур травления должна отражать структуру кристалла. В общем виде в структуру слюд входят двумерные слои кремнекислородных тетраэдров, соединен-

Время травления некоторых слюд в 54 % HF при 20° С

Слюда	Время травления, мин.	Слюда	Время травления, мин.
Мусковит	120—180	Серицит	40
Биогит	5—10	Сидерофиллит	10—20
Флогопит	10—15	Лепидомелан	10—20
Циннвальдит	10—20	Дамурит	120—180
Вермикулит	10—15	Жильбертит	60
Лепидолит	20—30	Фуксит	60—120
		Рубеллан	2—5

ные тремя общими вершинами, в результате чего образуется гексагональная сетка, в которой все основания параллельны и все вершины направлены в одну сторону. Тетраэдрические слои связаны друг с другом с одной стороны ионами, находящимися в октаэдрической координации, а с другой — ионами калия, располагающимися в геометрическом центре гексагональной кислородной сетки тетраэдров. Однако, как правило, в слюдах наблюдаются искажения «идеальной» структуры, проявляющиеся в смещении ионов калия, в разворотах тетраэдров, в изоморфных замещениях различными ионами металлов в октаэдрических слоях, в нерегулярном заполнении октаэдрических узлов и т. д. (Дир и др., 1966).

По-видимому, отклонение в составе слюд от «идеального» вследствие изоморфных замещений в октаэдрическом и тетраэдрическом слоях определенным образом сказывается на избирательной растворимости ионов кристаллической решетки: например, диоктаэдрические слюды подгруппы мусковита, содержащие до 3,9% Li_2O , имеют фигуры травления в виде ромбов с небольшими вариациями в соотношении диагоналей. Только начиная с 3,9% Li_2O и далее, когда структура значительно видоизменяется и Li уже не занимает вакантные октаэдрические положения (Дир и др., 1966), а замещает Al, фигуры травления меняют форму, переходя от ромбов (мусковит, фуксит) к фигурам, характерным для лепидолита.

Слюды подгруппы лепидолита отличаются одна от другой составом положительно заряженных ионов, заполняющих пустоты октаэдрического слоя. Лепидолиты содержат от 3,9 до 7,3% Li_2O , но в отличие от «нормального» и «литиевого» мусковитов (диоктаэдрических), являются триоктаэдрическими слюдами (Фостер, 1965). Эта единственная слюда, в которой все тетраэдрические положения полностью занимаются атомами Si (Радослович, 1965) и тетраэдрический слой структуры лепидолита вследствие этого должен легко приходить в соответствие с октаэдрическим слоем. Последнее, по-видимому, сказывается на формах фигур травления на треках.

Изучение различных лепидолитов показало, что форма фигур травления на них несколько зависит от состава и в общем виде приближается к шестиугольникам (рис. 2). Анизотропия растворения в травителе для этого типа слюд проявляется весьма слабо, что сказывается в округлениях шестиугольников. С повышением содержания фтора в исследованных нами слюдах фигуры травления вытягиваются по одной из осей, приобретая в некоторых случаях более четкую форму. Такая «изотропность» травления не наблюдается ни на каких других исследованных нами слюдах.

Другой минерал из подгруппы лепидолита — циннвальдит — характеризуется большим разнообразием изоморфных замещений в октаэдрическом слое. В циннвальдите почти в равных количествах присутствуют Li^+ , Fe^{2+} и Al^{3+} , что, по-видимому, и сказывается на форме фигур травления.

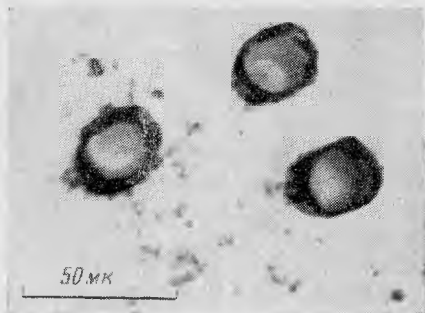


Рис. 2. Фигуры травления на поверхности лепидолита

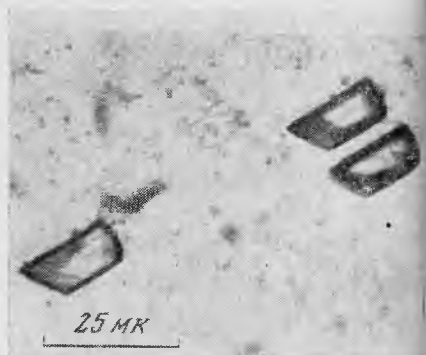


Рис. 3. Фигуры травления на поверхности цинвальдита

На рис. 3. приведена микрофотография протравленных в соответствующем травителе треков на цинвальдитах. В случае цинвальдитов треки выявляются в форме искаженных трапеций с различным соотношением сторон. Это вполне согласуется с тем, что в зависимости от различий в расположении последовательных слоев цинвальдит может иметь трапецоэдрическую симметрию (А. Винчелл, Г. Винчелл, 1953).

Особый интерес представляет возможность разделения по фигурам травления слюд, входящих в подгруппу биотита, поскольку разновидности биотита по порошковым рентгенограммам неразличимы в отличие от разновидностей мусквитов (Дир и др., 1966; Соколова, 1966). Слюды подгруппы биотита триоктаэдрические, и октаэдрические положения в них преимущественно заполнены ионами Mg^{2+} , Fe^{2+} или Fe^{3+} . В эту подгруппу входят очень богатые железом сидерофиллит и лепидомелан, биотит, в которых содержание железа и магния изменяется в широких пределах, и флогопит — мале железистый или чисто магниевый представитель этого ряда. Элементарная ячейка в зависимости от заполнения может иметь моноклинную ромбоэдрическую или триклинную симметрию (Гримм, 1956). Если слюды подгруппы биотита расположить в ряд по возрастающему общему коэффициенту железистости (Шабынин, 1958), то можно проследить соответствие фигур травления на треках определенным интервалам изменения этого коэффициента. Для более точной диагностики этой подгруппы были проведены сопоставления с полными и частичными химическими анализами. Полные химические анализы и коэффициенты железистости приведены в табл. 2.

Коэффициенты железистости, вычисленные по частичным химическим анализам, следующие (в %): $f = 3,85; 5,85; 6,72; 6,99; 12,60; 32,38; 35,70; 41,46; 58,71; 68,56; 72,32; 74,79; 83,33; 92,20; 95,83; 98,93$.

Оказалось, что во всех исследованных нами слюдах при общем коэффициенте железистости 3,24 — 12,60% фигуры травления на треках имели вид шестиугольников с вписанными треугольниками; при $f = (21,34—32,38)\%$ — шестиугольников и треугольников, расположенных раздельно; при $f = (35,70—68,56)\%$ — искаженных треугольников; при $f = (72,32—77,19)\%$ и при $f = (83,33—98,39)\%$ — фигур, характерных для лепидомелана и сидерофиллита соответственно. Фигуры травления в рубеллане соответствовали примерно третьему интервалу. Наиболее характерные картины фигур травления по интервалам изменения f представлены на рис. 4, а — д.

Таким образом, по фигурам травления на треках можно различать три октаэдрические слюды подгруппы биотита.

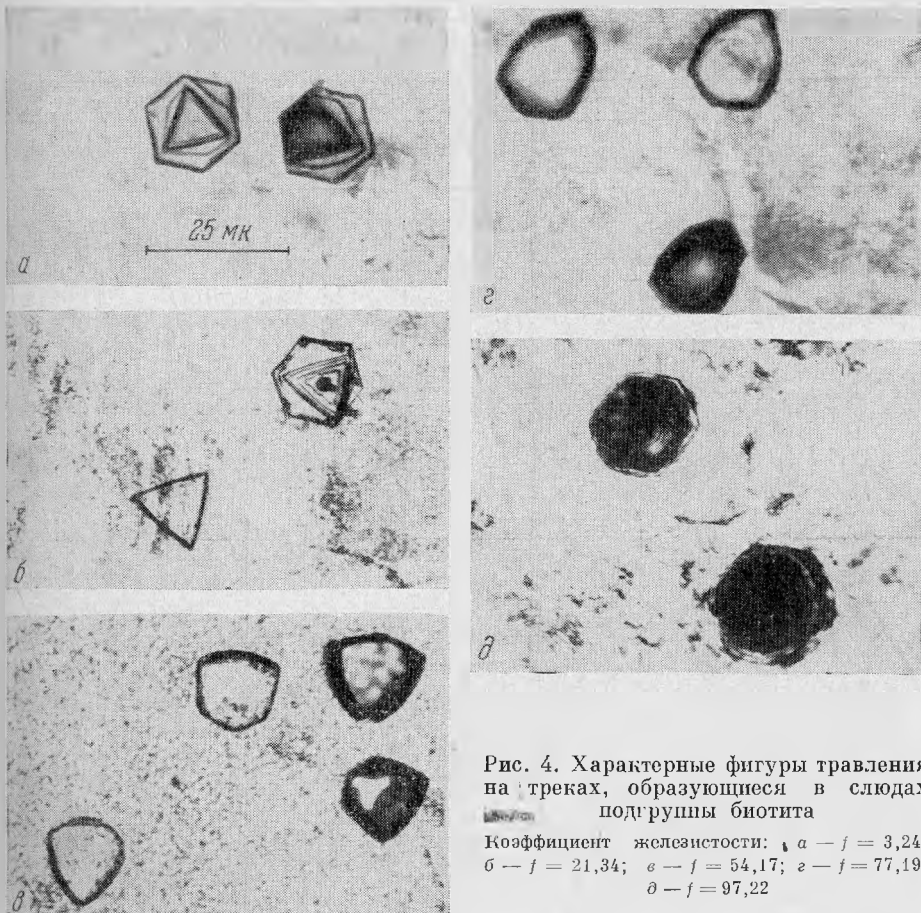


Рис. 4. Характерные фигуры травления на треках, образующиеся в слюдах подгруппы биотита

Коэффициент железистости: $a - f = 3,24$;
 $b - f = 21,34$; $c - f = 54,17$; $d - f = 77,19$;
 $e - f = 97,22$

Гидратированные слюды в зависимости от своей родословной характеризуются теми или иными формами треков. Нами были исследованы следующие гидрослюды: вермикулит, жильбертит, дамурит, серицит. Фигуры травления на вермикулите всегда имеют вид фигур травления, соответствующих по составу слюдам подгруппы биотита (рис. 5), а на гидромусковитах — вид ромбов (рис. 6). В процессе травления на всех гидрослюдах происходит значительное расслоение поверхности, заметное по характерной интерференционной окраске при просмотре поверхности, что явно указывает на наличие процесса гидратации. Таким образом, гидратированные слюды также хорошо выявляются травлением и при этом имеется полная возможность установить, какому исходному минералу принадлежала данная гидратированная слюда.

Описанные выше фигуры наблюдались при травлении различных типов слюд только в плавиковой кислоте. При обработке другими травителями фигуры травления имеют иную форму, что объясняется неодинаковым взаимодействием травителя с химически разнородными структурными элементами слюды. Так, при травлении мусковита щелочью фигуры травления имеют вид равнобедренных «дитригонов» (Дмитриев, 1962), а в работе Делава (Delavault, 1943) меняются на различных слюдах при изменении травителя.

Очень часто граница двух монокристаллов слюд явно не обнаруживается. Тот факт, что все фигуры травления в плоскости спайности монокристалла имеют одну и ту же ориентацию, позволяет выявить по их ориен-

Химические анализы слюд подгруппы биотита (в вес. %)

Компоненты	Флогопиты		Железистые флогопиты		Биотит	Лепидомелан		Сидерит
	181 *	244 *	111/79 ***	n — 3/63 *	106 *	1169/III **	154/М **	828/М
SiO ₂	39,10	38,00	37,24	39,00	35,66	37,44	34,09	36,33
TiO ₂	0,42	0,45	1,31	2,30	1,54	1,68	Сл.	0,73
Al ₂ O ₃	17,30	16,43	14,92	14,03	21,48	18,91	20,12	19,18
Fe ₂ O ₃	0,46	2,37	2,35	4,16	3,02	1,25	4,81	1,58
FeO	1,16	2,30	7,76	12,25	16,26	22,01	24,26	26,62
MgO	26,27	23,99	20,42	13,81	9,01	3,84	3,21	0,45
MnO	Сл.	0,05	0,30	0,99	0,23	0,42	0,69	1,68
CaO	0,35	—	0,12	0,14	0,42	Нет	0,48	0,11
Na ₂ O	Нет	0,33	0,68	0,31	0,66	0,37	Нет	0,17
K ₂ O	8,84	8,89	9,20	8,84	8,41	9,28	8,39	8,10
BaO	0,70	0,97	0,64	—	—	—	—	—
H ₂ O ⁺	0,80	5,12	4,41	1,55	2,74	1,25	2,27	2,76
H ₂ O ⁻	0,00	0,16	0,06	0,10	0,48	0,06	0,24	Нет
F	1,30	2,23	0,53	—	—	3,87	Нет	опр.
Li ₂ O	—	—	—	0,33	—	0,56	1,15	0,62
Rb ₂ O	—	—	—	0,134	—	0,31	Нет	опр.
Cs ₂ O	—	—	—	0,008	—	0,03	»	0,06
SnO ₂	—	—	—	—	—	—	—	0,08
ZrO ₂	—	—	—	—	—	—	—	0,02
П. п. п.	3,83	—	—	—	—	—	—	—
Сумма . .	100,53	101,29	99,94	97,95	99,93	101,28	101,41	100,73
Общий коэффициент железистости, %	3,24	9,40	21,34	39,37	54,17	77,19	83,33	97,23
Месторождение	Алдан		Якутия	Сырытау, Казахстан	Иркутская область, Мамский район	Слюды оловородных месторождений Забайкалья		

* Образцы Е. Д. Белянкиной (Белянкина и др., 1958). ** Образцы Е. И. Долмановой.
 *** Образец Е. М. Эпштейна.

тации отдельные монокристаллы и блоки, внутри которых фигуры травления расположены строго параллельно одна другой. В качестве примера представлена фотография циннвальдита, на которой видна различная ориентация растравленных треков, выявляемых на поверхности при переходе через границу сросшихся кристаллов (рис. 7).

В слюдах, подвергавшихся псевдоморфным замещениям, присутствуют фигуры травления, характерные как для замещаемой, так и для замещающей слюды. При этом не видно каких-либо изменений в слюде, она кажется однородной. Так, в подгруппе лепидолита довольно просто можно отличить циннвальдит, образовавшийся по мусковиту, от циннвальдита, образовавшегося по биотиту; в первом характерным для циннвальдита фигурам травления сопутствуют фигуры травления, соответствующие мусковитам, во втором — биотитам.

Фиксированная ориентация фигур травления в плоскости базиса слюды связана с кристаллографическими направлениями в кристаллах (Безина, 1966). Эта связь обнаруживается, если на плоскости протравленного скола слюды произвести резкое локальное нагружение, в результа-

Рис. 5. Фигуры травления на поверхности вермикулита

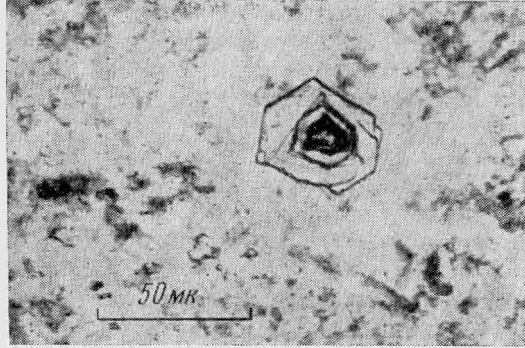


Рис. 6. Микрофотография протравленной чешуйки жильбертита

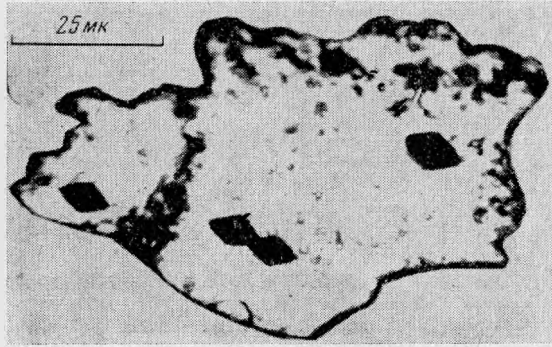
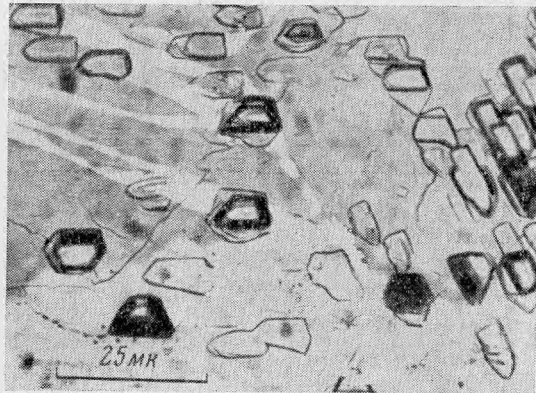


Рис. 7. Ориентация фигур травления на поверхности сросшихся кристаллов циннвальдита



которого образуется так называемая фигура удара. Направления лучей этой фигуры могут быть однозначно сопоставлены с элементами фигуры травления в тех случаях, когда у последних отсутствуют оси симметрии третьего или шестого порядка.

Следует подчеркнуть еще раз, что все определения могут быть проведены на чрезвычайно мелких (100—200 мк) образцах (см. рис. 6), а обработка кристалла может продолжаться от нескольких секунд до нескольких минут.

Таким образом, без каких-либо дополнительных исследований, применяя только избирательное травление, можно: 1) диагностировать слюды различных подгрупп; 2) различать триоктаэдрические слюды в подгруппе биотита; 3) выявлять гидратированные слюды; 4) выявлять слюды метасоматического происхождения; 5) по фигурам травления определять кристаллографические направления в кристаллах. Указанный метод высокоэкспрессивный, экономичный и может быть осуществлен при наличии обыкновенного микроскопа с небольшим увеличением и плавиковой кислоты, что легко доступно даже в полевых условиях.

Авторы выражают благодарность А. С. Домаревой и Т. Е. Дякиной за помощь в проведении экспериментов, Е. И. Долмановой и Е. Д. Белянкиной за полезные советы при обсуждении работы и всем перечисленным выше товарищам за предоставление образцов для исследований.

ЛИТЕРАТУРА

- Белянкина Е. Д., Гурьева Э. Я., Игнатова М. Д., Петров В. П., Толстихина К. В. Генезис и типизация промышленного мусковита.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1958, вып. 12.
- Берзина И. Г. Некоторые данные о слюдах по следам от осколков деления урана.— Докл. АН СССР, 1966, 170, № 3.
- Берзина И. Г., Берман И. Б., Злотова И. М. Определение возраста слюд по следам от осколков деления урана.— Изв. АН СССР, серия геол., 1966, № 9.
- Винчелл А., Винчелл Г. Оптическая минералогия. ИЛ, 1953.
- Гримм Р. Е. Минералогия глин. ИЛ, 1956.
- Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Д. Ж. Породообразующие минералы, т. 3. Изд. «Мир», 1966.
- Дмитриев С. Д. Травление слюд.— Информ. сб. ВСЕГЕИ, 1962, 55, № 102.
- Радословиц Е. В. Структура мусковита $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$.— В сб. «Вопросы геологии и минералогии слюд». Изд-во «Мир», 1965.
- Соколова Е. П. О рентгенометрическом измерении минералов группы слюд.— В сб. «Рентгенография минерального сырья». Изд-во «Недра», 1966.
- Фостер М. Д. Отношение зарядов в диоктаэдрических и триоктаэдрических слюдах.— В сб. «Вопросы геологии и минералогии слюд». Изд-во «Мир», 1965.
- Шабунин Л. И. Еще раз о значении железистости фемических минералов.— Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 1958, 12, вып. 71.
- Delavault R. Formation et symetrie des figures de corrosion des micas.— Bull. Soc. française Min., 1943, 66.

А. И. БОЛДЫРЕВ, Л. Н. ЕГОРОВА,
А. С. ПОВАРЕННЫХ

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИК-СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ГИДРООКИСЛОВ И ОКСИГИДРАТОВ

Инфракрасные спектры поглощения гидроокислов и оксигидратов существенно отличаются от ИК-спектров соответствующих окислов и представляют собой весьма наглядный пример большого значения этого нового метода для идентификации и диагностики минералов.

Наличие гидроксильно-водородной связи в минералах этого класса — главная причина усложнения их ИК-спектра, что выражается в появлении интенсивных полос поглощения в различных его областях. К настоящему времени уже установлены некоторые общие закономерности в ИК-спектрах соединений с гидроксильно-водородной связью (Колесова, Рыскин, 1959; Накамото, 1966; Dacheille, Roy, 1959; Rundle, Parasol, 1952). Однако ИК-спектрам соответствующих минералов состава $R(\text{OH})_n$ и $\text{RO}_m \cdot (\text{OH})_n$ пока еще было уделено недостаточно внимания, особенно с точки зрения анализа взаимосвязи полос поглощения со структурными данными.

В задачу настоящей работы входило изучение ИК-спектров гидроокислов и оксигидратов, частью совсем не исследованных, с попыткой выяснения связи основных полос поглощения ИК-спектров с кристаллохимией этих минералов. Всего было изучено десять минеральных видов. Все подвергшиеся исследованию минералы были детально проверены рентгенографически; принадлежность их к соответствующим минеральным видам строго установлена.

Исследование проводили на двухлучевом автоматическом инфракрасном спектрофотометре UR-10 (Карл Цейс, ГДР). Образцы готовили прессованием порошков минералов с KBr в таблетки под давлением около $10-12 \text{ т/см}^2$. ИК-спектр поглощения регистрировали в интервале длин волн $2,5-25 \text{ мк}$ ($4000-400 \text{ см}^{-1}$) со скоростью $150 \text{ см}^{-2} \text{ мин}$.

Начнем рассмотрение со слоистых гидроокислов — портландита, брусита и гибсита, в структуре которых расстояния $\text{Me} - \text{OH}$ и $\text{O} - \text{H} - \text{O}$ постепенно уменьшаются, а прочность связи возрастает (Поваренных, 1966).

ИК-спектр синтетического портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$, изоструктурного с бруситом, характеризуется большой и усложненной полосой поглощения в области $3700-3100 \text{ см}^{-1}$, а также полосами поглощения различной интенсивности в интервалах $1600-1400$, $1200-700$ и $540-400 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1, а; табл. 1)¹. При высоком разрешении записи ИК-спектра портландита,

¹ Довольно интенсивная полоса поглощения в области $1600-1400 \text{ см}^{-1}$ ИК-спектра портландита обусловлена, скорее всего, гидратированностью препарата. Для других минералов она заметно слабее и вызывается собственным поглощением KBr (Huang, Kerr, 1960).

Положение полос поглощения в ИК-спектрах гидроокислов и оксигидратов

Минерал, его формула и местонахождение	Положение полос поглощения, см ⁻¹								
	3600	3200	2100	1600	1100	900	700	600	450
Портландит Ca(OH) ₂ (искусственный)	3710	3360	—	1640	1160	960	750	540	450
	3660	3310		1490	1090	885	730		430
	3540	3110		1420					
Брусит Mg(OH) ₂ (Техас, США)	3820	3460	—	1630	1150	900	—	560	460
	3710	3300		1530					415
				1400					
Гибсит Al(OH) ₃ (Ильменские горы, Урал)	3750	3570	2050	1650	1020	925	770	660	465
	3670	3495		1530	980			535	435
	3630	3435		1415					415
			1395						
Диаспор AlOОН (Косой брод, Урал)	3700	3305	2380	1640	1090	—	760	585	410
		3100	2130	1480	975		680	525	
		3010	1995	1430					
		2940							
Гетит FeOОН (Ахтинское, Урал)	—	3300	—	1640	1080	895	797	625	455
		3130		1400	980			540	420
Бемит AlO(OH) (Красная шапочка, Урал)	3710	3295	2100	1650	1160	—	750	640	410
		3105	1975	1520	1085			570	
				1400				510	
Лепидокрокит FeO(OH) (Гарц, ГДР)	—	3150	1980	1660	1165	910	755	575	405
		2910		1420	1026			535	
Манганит MnOОН (Гарц, ГДР)	—	3420	2650	1650	1290	975	—	600	455
			2060	1400	1160	880		515	
					1125				
				1090					
Литиофорит (Li; Al) MnO ₂ (OH) ₂ (Шнееберг, Саксония)	—	3460	2120	1660	1095	930	740	555	490
				1450	1010	890	720		420
Халькофанит ZnMn ₃ O ₇ (H ₂ O) ₃ (Стерлинг-хилл, США)	—	3410	2370	1630	1190	980	780	625	480
		3330		1530		885	660	540	445
				1425				505	

как было получено Бьюзингом и Морганом (Busing, Morgan, 1958), выявляется тонкая структура основной полосы поглощения (4100—3000 см⁻¹) в которой намечается свыше десяти максимумов (рис. 2). Еще недавно считалось (Уэллс, 1948), что в портландите и брусите не существует гидроксильной связи. Иону ОН приписывалась цилиндрическая симметрия, а слоистые структуры минералов отождествлялись со структурами соответствующих хлоридов и их аналогов. Как показали нейтронграфические исследования (Busing, Levy, 1957), в портландите гидроксил расщеплен на О и Н, причем расстояние О—Н 0,936 Å.

В ИК-спектре брусита Mg(OH)₂ имеется очень узкая, но интенсивная полоса поглощения с пиком 3710 см⁻¹ и несколько слабых спутанных полос: небольшая полоса с пиком 1150 см⁻¹ и широкая полоса поглощения в длинноволновой части спектра (700—400 см⁻¹; см. рис. 1 б; табл. 1). Наши результаты очень близки к данным, полученным Бенеси (Benesi, 1959). Спутанные пики в области главных полос поглощения свидетельствуют, вероятно, о небольшой деформации Mg(OH)₆-октаэдра в слоистой структуре брусита.

ИК-спектр гибсита Al(OH)₃ при общем сходстве со спектрами предыдущих минералов имеет более сложный характер. Три главные полосы поглощения у него несколько шире, чем у портландита и брусита, и составлены из почти равноправных по интенсивности дублетных и триплетных

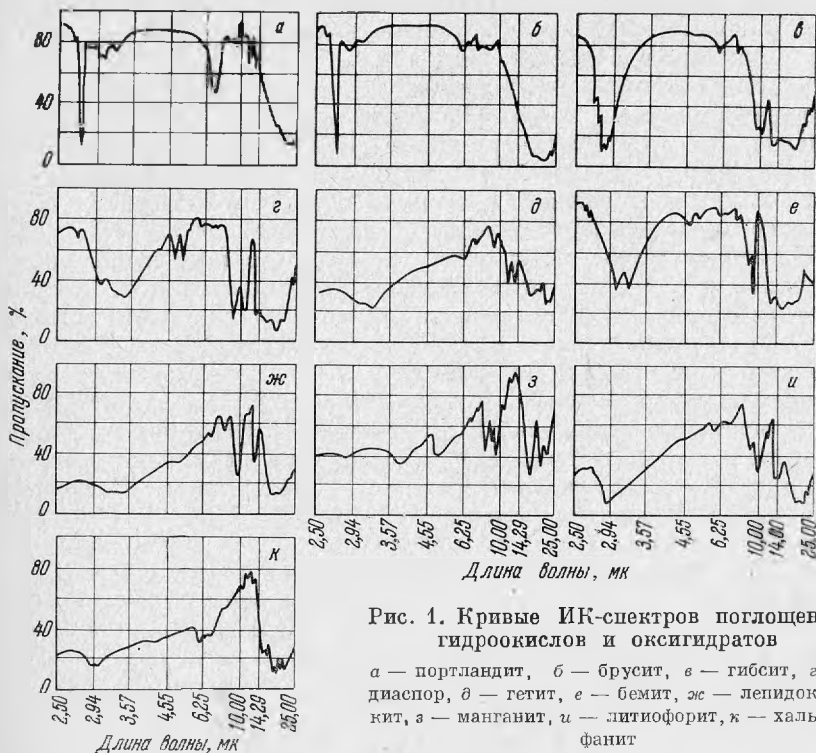


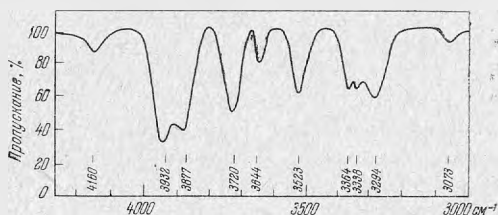
Рис. 1. Кривые ИК-спектров поглощения гидроокислов и оксигидратов

а — портландит, б — брусит, в — гибсит, г — диаспор, д — гетит, е — бемит, ж — леинохро-
кит, з — манганит, и — литиофорит, к — хальке-
фанит

ных полос (рис. 1, в; табл. 1), что подтверждается и другими исследова-
телями (Колесова, Рыскин, 1959; Hartert, Clemser, 1956). В слоистой
структуре гибсита, во многом отличной от структуры типа брусита, меж-
атомные расстояния в октаэдрах $Al(OH)_6$, так же как и расстояния
 $O - H - O$, неодинаковы и колеблются в некоторых пределах (Уэллс,
1948; Megaw, 1934). Это и является главной причиной усложнения кон-
фигурации соответствующих полос поглощения.

Кривые ИК-спектров поглощения изоструктурных диаспора $AlO(OH)$
и гетита $FeO(OH)$ заметно отличаются от спектральных кривых гидроокис-
лов, но, пожалуй, еще больше различны между собой (рис. 1, г и д;
табл. 1). Это обусловлено прежде всего тем, что оба минерала относятся
к оксигидратам, т. е. к соединениям, промежуточным между окислами
и гидроокислами. С другой стороны, их цепная структура приводит, как
показало рентгенометрическое и нейтронографическое изучение минерал-
лов (Busing, Levy, 1958; Норре, 1940), к заметным искажениям правильных
межатомных расстояний в октаэдрах MeO_6 , чему в значительной мере
способствуют асимметрично расположенные атомы водорода (Busing, Levy,
1958). Кривая ИК-спектра диаспора более богата полосами поглощения,
которые к тому же значительно интенсивнее, чем у гетита. Полоса погло-
щения с дублетным пиком (2130 и 1995 см^{-1}), характерная для диаспора,
совсем отсутствует у гетита, что пока не поддается удовлетворительному

Рис. 2. Тонкая структу-
ра валентных колебаний
в ИК-спектре портланд-
дита (по Бьюзингу и Мор-
гану)



объяснению (White, Roy, 1964). Различие в местоположении аналогичных полос у обоих минералов обусловлено кристаллохимическими причинами, о которых будет сказано ниже.

Сходная картина в отношении кривых ИК-спектра наблюдается в известноструктурных слоистых оксигидратах — бемите $\text{AlO}(\text{OH})$ и лепидокроките $\text{FeO}(\text{OH})$, что подтверждается также детальными исследованиями Уайта и Роя (White, Roy, 1964). Кривая ИК-спектра бемита обладает тремя главными полосами поглощения, имеющими в основном дублетный и триплетный характер, которые расположены в диапазонах 3400—3000, 1200—1000 и 750—550 см^{-1} (рис. 1, *е*; табл. 1). На соответствующей кривой лепидокрокита (рис. 1, *ж*) почти совсем отсутствует полоса поглощения коротковолновой области спектра и значительно слабее интенсивность (и соответственно дублетность) двух остальных полос, расположенных в области 1200—1000 и 750—550 см^{-1} . Дублетное и триплетное строение главных полос поглощения этих минералов обусловлено, очевидно, заметным искажением октаэдров $\text{Al}(\text{O}, \text{OH})_6$ и $\text{Fe}(\text{O}, \text{OH})_6$, как это было детально установлено еще давно при расшифровке структуры лепидокрокита (Ewing, 1935) и позже подтверждено Р. Уайкоффом (Wusckoff, 1951).

Кривая ИК-спектра манганита MnOON близка по конфигурации и местоположению полос поглощения к кривой лепидокрокита, но она значительно более резко выражена максимумами, особенно в длинноволновой части (рис. 1, *з*; табл. 1). Всестороннее исследование структуры манганита, произведенное недавно Дахсом (Dachs, 1963), показало, что октаэдры $\text{Mn}(\text{O}, \text{OH})_6$ довольно существенно искажены, в связи с чем расстояния $\text{Mn} - (\text{O}, \text{OH})$ находятся в пределах 1,87—2,33 Å, а расстояние $\text{O} - \text{H} - \text{O}$ составляет 2,58 Å.

Кривая ИК-спектра литиофорита $(\text{Li}; \text{Al})\text{MnO}_2(\text{OH})_2$ также включает три главные полосы поглощения, свойственные этим минералам (рис. 1, *и*; табл. 1). В его слоистой структуре чередуются пакеты, состоящие из MnO_6 - и $(\text{Li}, \text{Al})(\text{OH})_6$ -октаэдров с расстояниями между ними ($\text{O} - \text{H} - \text{O}$), равными 2,76 Å (Wadsley, 1952). Межatomные расстояния в октаэдрах почти совершенно одинаковы ($\text{Al} - \text{OH} = 1,95$ и $1,93$, а $\text{Mn} - \text{O} = 1,93$ и $1,97$ Å), что сказывается на узоре полос поглощения.

Минерал со слоистой структурой — халькофанит $\text{ZnMn}_3\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})_3$ имеет характерные особенности. Он включает молекулы координационной воды (Wadsley, 1955) вместо гидроксильных групп OH , что сказывается в местоположении полосы валентных и деформационных колебаний на кривой ИК-спектра (Накамото, 1966; Lucchesi, Glasson, 1956). По конфигурации кривая ИК-спектра халькофанита (рис. 1, *к*) напоминает кривую лепидокрокита и манганита с той лишь разницей, что у халькофанита более четко выражен максимум области 3500—3000 см^{-1} , а также полоса в области 1630 см^{-1} , свойственный всем водным соединениям (Load, Merrifield, 1953; Lucchesi, Glasson, 1956).

Для того чтобы разобраться в особенностях кривых ИК-спектров рассмотренных гидроокислов и оксигидратов и найти в них какую-нибудь закономерность, нужно не только их сравнить одну с другой, но, в первую очередь, с величинами тех кристаллохимических факторов, которые оказывают непосредственное влияние на расположение главных полос поглощения. Наибольший интерес у этих минералов представляют полосы поглощения, связанные с гидроксильно-водородными связями (табл. 1).

Как недавно установлено, одним из важнейших факторов, влияющих на интенсивность и частоту колебаний гидроксильно-водородной связи в ИК-спектре вещества, является длина этих связей, т. е. расстояние $\text{O} - \text{H} - \text{O}$ (Finch, Lippincott, 1956; Harter, Clemser, 1956; Nakamoto, др., 1955). Рандл и Парасол (Rundle, Parasol, 1952), кажется, были первыми, кто указал на обратную зависимость между длиной гидроксильных связей и длиной волны полосы валентных колебаний этих связей. Бол

Таблица 2

Положение максимумов валентных и деформационных колебаний в гидрокислах и оксигидратах

Минерал, формула	Валентные колебания O—H, см ⁻¹	Деформационные колебания O—H, см ⁻¹	Валентные колебания Me—O, OH, см ⁻¹	Межатомные расстояния O—H—O, Å	Межатомные расстояния Me—O, OH, Å	Электроотрицательность	Атомный вес катиона
Портландит Ca(OH) ₂	3660	1090	540	3,33	2,37	135	40,08
	3310	960	450				
	3110	885	430				
Брусит Mg(OH) ₂	3710	1150	560	3,22	2,09	175	24,31
	3460		460				
	3300		415				
Гибсит Al(OH) ₃	3630	1020	770	3,10	1,73	220	26,98
	3570	980	660				
	3495	925	535				
	3435						
Дипсор AlOОН	2940	1090	760	2,65	1,85 *	220	26,98
		975	585				
Гетит FeOОН	3130	895	625	(2,76) ****	1,98 *	235	55,85
		797	455				
Бемит AlO(OH)	3295	1160	750	2,47	1,80	220	26,98
	3105	1085	640				
			570				
Ленидокрокит FeO(OH)	3150	1165	755	2,71	1,93	235	55,85
	2900	1026	575				
			535				
Манганит MnOОН	3420	1160	600	2,58	1,87 *	260	54,94
		1125	515				
		1090	455				
Литиофорит (Li; Al)MnO ₂ (OH) ₂	3460	1095	720	2,76	1,93	241 **	71,90 ***
		1010	555				
		930	490				
Халькофанит ZnMn ₃ O ₇ (H ₂ O) ₃	3410	1630	625	(2,70) ****	1,90	280 **	230,19 ***
	3330	1530	540				
		1425	505				

* Средние межатомные расстояния.

** Среднее значение электроотрицательности катионов.

*** Суммарный атомный вес катионов.

**** В скобках — расчетные величины межатомных расстояний.

детально и на многих соединениях это положение было доказано Накамото с сотрудниками (Nakamoto a. o., 1955), а также Пиментелем и Седерхольмом (Pimentel, Sederholm, 1956). Таким образом, с постепенным переходом от гидрокислых к водородным связям (т. е. с уменьшением расстояний O—H—O) полоса валентных колебаний O—H смещается в область более длинных волн (или, иначе, меньших частот).

Однако приведенное положение справедливо только при прочих равных условиях. В конкретных случаях, где, как правило, равных условий нет, мы сталкиваемся с кажущимся несоответствием этому правилу. В самом деле, это легко проследить на примере указанных выше гидрокислов — портландита, брусита и гибсита, у которых расстояния O—H—O составляют следующий уменьшающийся ряд: 3,33—3,22—2,90 Å, а максимумы полос валентных колебаний ему не отвечают и соответственно равны 3660—3710—3570 см⁻¹. Следовательно, брусит составляет в этом ряду как бы исключение, да и для гибсита частота колебаний представляется (по сравнению со средней величиной 2,90 Å) слишком высокой (Nakamoto a. o., 1955). Но теперь хорошо известно, что увеличение массы катиона смещает полосы поглощения в область более длинных волн (Колесова, Рыскин, 1959; Накамото, 1966; White, Roy, 1964). По-

этому меньшая масса магния по сравнению с кальцием обуславливает расположение полосы валентных колебаний $O-H$ брусита немного левее, чем у порландита. С другой стороны, повышение валентности и электроотрицательности катиона увеличивает прочность связи $Me-O$. Это затрудняет растягивающие (валентные) колебания $O-H$ и приводит к смещению полосы поглощения в коротковолновую область ИК-спектра, что характерно для гибсита.

Полосы валентных колебаний $O-H$ в диаспоре и гетите расположены в соответствии с расстояниями $O-H-O$, хотя и сближены немного, тогда как в бемите и лепидокроките это соответствие нарушено и уже ранее отмечалось (White, Roy, 1964), но не было объяснено. Думается, что в последних двух минералах значительную роль играет слоистый тип структуры, в котором водородно-гидроксильные связи пространственно четко отделены от связей $Me-O, OH$. Поэтому величины валентных колебаний в бемите 3295 и 3105 cm^{-1} вполне соответствуют расстоянию 2,47 Å (Reichertz, Yost, 1946) и находятся в закономерном нисходящем ряду: порландит — брусит — гибсит — бемит. В диаспоре и гетите гидроксильно-водородные связи $O-H-O$ чередуются в структуре со связями $Me-O$ и относительно ослаблены, что приводит к небольшому смещению полос валентных колебаний в область более длинных волн.

Полосы валентных колебаний $O-H$ у манганита и литиофорита выражены (как и у гетита и лепидокрокита) довольно слабо, но уже в соответствии с межатомными расстояниями $O-H-O$, правда сильно сближенными из-за разницы в массе атомов. Мы полагаем, что в оксигидроокислах, состоящих из атомов с большой массой (Mn и Fe), валентные колебания $O-H$ в значительной мере подавляются, в связи с чем их интенсивность резко уменьшается. Высокие же электроотрицательность и валентность (3 и 4) этих атомов, повышающие прочность связей (в том числе и OH связей) в структуре, способствуют смещению полосы валентных колебаний $O-H$ в коротковолновую область ИК-спектра. В халькофаните это влияние сказывается особенно отчетливо; дублетные пики валентных колебаний $O-H$ молекул воды у него значительно смещены против нормы влево. Их значения 3410 и 3330 cm^{-1} заметно выше, чем у свободной воды (Lucchesi, Glasson, 1956) или льда (Nakamoto a. o., 1955).

Деформационные колебания $O-H$ у рассматриваемых минералов характеризуются диапазоном в пределах 1200—900 cm^{-1} (Nakamoto, 1966; Hartert, Glemser, 1956; White, Roy, 1964); обратная зависимость частоты колебания от межатомных расстояний $O-H-O$ здесь также сказывается, хотя и менее отчетливо. Влияние массы атомов для колебаний этого рода немного более заметно, хотя оно и перекрывается изменением прочности связей $O-H-O$ за счет электроотрицательности и валентности катионов. Так, в ряду порландит — брусит — гибсит брусит вновь имеет пик полосы деформационных колебаний в наиболее коротковолновой части ИК-спектра. В парах диаспор — гетит и бемит — лепидокрокит масса атомов также оказывает существенное влияние на колебания и полосы поглощения оксигидроокислов алюминия находятся в более коротковолновой части, чем у их железистых аналогов, несмотря на заметное большие расстояния $O-H-O$ у последних.

У деформационных колебаний $O-H$ более четко проявляется связь с различием в межатомных расстояниях $O-H-O$, обусловленная искажением координационных полиэдров. Из табл. 2, в которой сведены важнейшие характеристики по частотам различных колебаний ИК-спектра изучаемых минералов и их кристаллохимические данные, видно, что каждому межатомному расстоянию в структуре минерала отвечает определенная частота деформационных колебаний.

В заключение необходимо остановиться на валентных колебаниях $Me-O$ и $Me-OH$, проявляющихся у гидроокислов и оксигидратов

диапазоне от 750 до 400 см^{-1} (White, Roy, 1964). Здесь мы, естественно, имеем уже прямую зависимость между расстояниями $\text{Me}-\text{O}(\text{OH})$ и длиной волны полосы валентных колебаний, причем влияние массы катионов, как и других упомянутых кристаллохимических факторов, продолжает сказываться и в этом случае. Просмотр и сопоставление величин, помещенных в колонках 4 и 6 (табл. 2), легко доказывает эту монотонную зависимость. Для валентных колебаний $\text{Me}-\text{O}-\text{H}$, как следует из этой таблицы, еще более резко выражена связь длины волны с различием в межатомных расстояниях, обусловленных искажением полиэдров $\text{Me}-\text{O}(\text{OH})$. Эта особенность ИК-спектров — существенное подспорье при изучении минералов с еще не изученной структурой.

За предоставление образцов редких минералов для исследования авторы выражают глубокую признательность профессору Г. П. Барсанову и М. А. Смирновой.

ЛИТЕРАТУРА

- Колесова В. А., Рыскин Д. И. Инфракрасный спектр поглощения гидраргиллита $\text{Al}(\text{OH})_3$. — Оптика и спектроскопия, 1959, 7, вып. 2.
- Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. Изд-во «Мир», 1966.
- Поваренных А. С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев, изд-во «Наукова думка», 1966.
- Уэллс А. Ф. Строение неорганических веществ. ИЛ, 1948.
- Venesi H. A. Infrared spectrum of $\text{Mg}(\text{OH})_2$. — J. Chem. Phys., 1959, 30, N 3.
- Busing W. R., Levy H. A. Neutron diffraction study of calcium hydroxyde. — J. Chem. Phys., 1957, 26, N 3.
- Busing W. R., Levy H. A. A single crystal neutron diffraction study of diaspor, $\text{AlO}(\text{OH})$. — Acta Cryst., 1958, 11, pt. 11.
- Busing W. R., Morgan H. W. Infrared spectrum of $\text{Ca}(\text{OH})_2$. — J. Chem. Phys., 1958, 28, N 5.
- Dachille F., Roy R. The use of infra-red absorption and molar refractivities to check coordination. — Z. Krist., 1959, 111, H. 6.
- Dachs H. Neutronen- und Röntgenuntersuchungen am Manganit. MnOOH . — Z. Krist., 1963, 118, N 3—4.
- Ewing F. J. The crystal structure of lepidocrocite, FeOOH . — J. Chem. Phys., 1935, 3, N 2.
- Finch J. N., Lippincott E. R. Hydrogen bond systems: temperature dependence of OH-frequency shifts and OH-band intensities. — J. Chem. Phys., 1956, 24, N 4.
- Hartert E., Glemser O. Ultrarotspektroskopische Bestimmung der Merallsauerstoff-Abstände in Hydroxyden, basischen Salzen und Salzhydraten. — Z. Elektrochem., 1956, 60, N 7.
- Hoppe W. Kristallstruktur von AlOOH (Diaspor) und FeOOH (Nadeleisenerz). — Z. Krist., 1940, 103, H. 2.
- Huang C. K., Kerr P. F. Infrared study of the carbonate minerals. — Amer. Min., 1960, 45, N 3—4.
- Load R. C., Merrifield R. E. Strong Hydrogen Bonds in Crystals. — J. Chem. Phys., 1953, 21, N 1.
- Lucchesi P. J., Glasson V. A. Infrared investigation of bond-water in hydrates. — J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, N 5.
- Megaw H. D. The crystal structure of hydrargillite, $\text{Al}(\text{OH})_3$. — Z. Krist., 1934, 87, N 1—2.
- Nakamoto K., Margoshes M., Rundle R. E. Stretching Frequences as a Function of Distances in Hydrogen Bonds. — J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, N 24.
- Pimentel G. C., Sederholm C. H. Correlation of infrared stretching frequences and hydrogen bond distances in crystals. — J. Chem. Phys., 1956, 24, N 4.
- Reichertz R. P., Yost W. Y. The crystal structure of synthetic boehmite. — J. Chem. Phys., 1946, 14, N 2.
- Rundle R. E., Parasol M. O—H stretching frequencies in very short and possibly symmetrical hydrogen bonds. — J. Chem. Phys., 1952, 20, N 9.
- Wadsley A. D. The structure of lithiophorite $(\text{Al}, \text{Li})\text{MnO}_2(\text{OH})_2$. — Acta Cryst., 1952, 5, pt. 5.
- Wadsley A. D. The crystal structure of chalcophanite, $\text{ZnMn}_3\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. — Acta Cryst., 1955, 8, pt. 3.
- White W. B., Roy R. Infrared spectra-crystal structure correlations. — II. Comparison of simple polymorphic minerals. — Amer. Min., 1964, 49, N 11—12.
- Wyckoff R. W. C. Crystal Structures, v. I—II. N. Y., 1951—1955.

Е. В. ВЛАСОВА, Г. А. ТОПУНОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ БЕРИЛЛОВ РАЗЛИЧНЫХ ГЕНЕТИЧЕСКИХ ТИПОВ

Цель настоящей работы — детальное исследование инфракрасных спектров бериллов из Восточной Сибири, генетически связанных с меловыми гранитными интрузиями (Кузнецова, 1961, 1965), абсолютный возраст которых, определенный Л. В. Фирсовым по валиевому полевому шпату пегматитов, колеблется от 124 до 90 млн. лет. Представляло интерес проследить изменения в инфракрасных спектрах бериллов как различных генетических типов (пегматитового, грейзелового и др.), так и различных структурных зон одного пегматитового тела.

Сведения о химическом составе, физических свойствах и местоположении образцов (коллекция Г. А. Топуновой) приведены в таблице. Исследования инфракрасных спектров проведены Е. В. Власовой в лаборатории инфракрасной спектроскопии ИГЕМ АН СССР.

Инфракрасные спектры исследуемых бериллов были получены на спектрометре UR-10 с призмами KBr, NaCl и LiF (рабочая область 400–1800 и 3000–3800 $см^{-1}$). Технические данные съемки следующие: скорость сканирования 150 $см^{-1}/мин$, щелевая программа —4, скорость записи 12 и 4 $мм/100см^{-1}$. Образцы приготавливали осаждением частиц минерала менее 5 $мк$ на подложку NaCl из суспензии в бутиловом спирте при съемке в области LiF для уменьшения рассеяния добавляли вазелиновое масло.

Полученные спектры отличаются большой стабильностью поглощения, связанных с колебаниями основных структурных связей кристаллической решетки, что позволяет дать общее описание инфракрасного спектра берилла (см. рис. 1, 2).

Область валентных и деформационных колебаний основных структурных элементов (1300–400 $см^{-1}$)

Серия полос поглощения в области 1210–960 $см^{-1}$ отвечает валентным асимметричным колебаниям связей Si—O в тетраэдрах кремнекислородного кольца. Расщепление полосы валентных колебаний свидетельствует о различии в энергетических характеристиках связей Si—O в составляющих кольцо тетраэдрах. Наиболее высокочастотная полоса 1210 $см^{-1}$ появляющаяся (Лазарев, 1968) за счет увеличения углов Si—O—Si в цикле и влияния сильно поляризирующего иона Be, закономерно сдвигается в низкочастотную область для бериллов с большим содержанием щелочей, особенно Li, который изоморфно замещает Be (до 1190 $см^{-1}$). Это заставляет полагать, что полоса 1210 $см^{-1}$ отражает колебания связей Si—O—(M). Слабая полоса, или плечо 1150–1140 $см^{-1}$, присутствует

Результаты химических анализов * и физические свойства бериллов
из месторождений различных генетических типов

	Кварц-мусковитовый грейзен с топазом в двуслюдяных гранитах		Слабо замещенные микроклин-альбитовые пегматиты в двуслюдяных гранитах (жилыные)			Замещенные микроклин-мусковитовые пегматиты в аляскитах (шлировые)			
	108 млн. лет		108 млн. лет			124 млн. лет			
	Участок грейзена, обогащенный топазом	Из кварц-мусковитовой зоны с топазом	Микроклин-кварцевая зона	Кварцевое ядро	Кварц-альбитовая зона	Микроклин-мусковитовая зона с альбитом	Кварцевое ядро (друзовая зона)	Кварц-берилловые шлиры в аляскиите	Кварцевое ядро (друзовая зона)
	90 **	91	43/21	1123	721	V	V-1	V-2	Б
SiO ₂	64,17	65,35	66,03	—	62,59	66,49	65,12	—	62,72
TiO ₂	Сл.	Сл.	Сл.	—	Сл.	0,00	Сл.	—	Не обн.
Al ₂ O ₃	19,13	18,73	19,11	—	20,83	18,08	20,53	—	18,16
Ca ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃	1,53	2,13	0,24	—	1,35	0,40	1,47	—	1,14
MnO	Не обн.	Сл.	0,01	—	0,02	0,02	Сл.	—	Сл.
CaO	0,12	0,36	0,19	—	0,36	0,08	0,51	—	2,90
MgO	0,09	Сл.	0,16	—	0,10	0,00	1,16	—	0,17
BeO	13,10	11,66	12,70	—	12,15	13,04	11,52	—	12,94
K ₂ O	0,86	0,60	0,06	0,24	0,46	0,07	0,20	0,42	0,16
Na ₂ O	0,32	0,22	0,17	0,08	0,73	0,22	0,31	0,26	0,19
L ₂ O	0,07	0,01	Не обн.	0,01	0,04	Не обн.	0,02	0,05	Сл.
Rb ₂ O	Не обн.	0,05	» »	Не обн.	Не обн.	» »	Не обн.	Не обн.	Не обн.
Cs ₂ O	0,01	0,02	0,006	0,17	0,15	0,025	0,025	0,05	0,041
H ₂ O ⁻	Не обн.	Не обн.	1,10	—	Не обн.	0,31	Не обн.	—	Не обн.
H ₂ O ⁺	1,09	0,95	—	—	1,69	0,73	0,50	—	0,38
Сумма	100,41	100,01	99,77	—	100,47	99,94	100,35	—	99,86
Структурный тип	nt	nt	tNa	—	tNa	tNa	tNa	—	nt
Цвет	Голубой	Голубовато-зеленый	Светло-зеленый	Зелено-го-белый	Голубой	Голубой	Голубовато-зеленый	Голубовато-зеленый	Голубой
Габитус	Мелкопризматический	Призматический	Призматический	Короткопризматический	Игольчатый	Длиннопризматический	Длиннопризматический	Призматический	
Отношение длины к ширине	От 4—3 : 1 до 2—1 1/2 : 1	От 4—3 : 1 до 2—1 1/2 : 1	От 5 : 1 до 2 1/2 : 1	От 4 : 1 до 2 : 1	От 3 : 1 до 2 : 1	От 20 : 1 до 10 : 1	От 12 : 1 до 6 : 1	От 6—8 : 1 до 3 : 1	От 4 : 1 до 2 : 1
Уд. вес	2,66	—	2,65	2,67	2,66	2,65	2,65	2,65	2,63
No	1,569	1,567	1,567	1,569	1,569	1,566	1,569	1,567	1,569
Ne	1,565	1,564	1,564	1,565	1,564	1,564	1,566	1,564	1,563
No—Ne	0,004	0,003	0,003	0,004	0,005	0,002	0,003	0,003	1,006

* Аналитики М. Белопольский, Т. Капитонова, В. Недобой.

** Номер образца.

Замещенные микроклин-мусковит альбитовые перматиты со сподуменом в кровле графита							
114 млн. лет							
Аплитовая зона	Апографическая микроклин-кварцевая зона	Кварц-мусковитовая зона	Кварц-мусковитовая зона (в контакте с альбитовой)	Клевсладитовая зона	Сподумен-микроклин-кварцевая зона	Кварцевое ядро	
370	415	383	404	26	296	118	
SiO ₂	—	—	67,61	64,33	64,62	66,24	65,70
TiO ₂	—	—	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02
Al ₂ O ₃	—	—	17,57	18,45	18,28	17,44	18,11
Ga ₂ O ₃	—	—	—	—	0,0025	0,0020	0,0020
Fe ₂ O ₃	—	—	0,11	0,01	0,10	0,16	0,24
MnO	—	—	сл.	сл.	0,00	0,00	0,00
CaO	—	—	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00
MgO	—	—	сл.	сл.	0,03	0,04	0,00
BeO	12,50	12,00	12,71	11,86	12,36	13,17	13,31
K ₂ O	0,05	0,05	0,13	0,14	0,11	0,11	0,11
Na ₂ O	0,27	0,21	0,18	1,22	1,73	1,16	0,81
Li ₂ O	0,04	0,06	0,06	0,68	0,92	0,54	0,39
Rb ₂ O	не обн.	0,005	не обн.	0,02	не обн.	0,005	не обн.
Cs ₂ O	0,06	0,10	0,24	0,33	0,08	0,120	0,08
H ₂ O ⁻	—	—	0,00	0,00	0,00	0,06	0,08
H ₂ O ⁺	—	—	1,65	2,22	2,18	1,76	1,64
Сумма	—	—	100,31	99,81	100,44	100,83	100,49
Структурный тип			<i>to</i>	<i>tCs</i>	<i>tNa — Cs</i>	<i>ot</i>	<i>n</i>
Цвет	Бледно-желтый	Белый	Белый	Желтый	Молочно-белый	Светло-желтый	Зелено-то-желтый
Габитус	Длиннопризматический	Длиннопризматический	Зернистый неограниченный	Призматический	Короткопризматический	Призматический (сплюснутый)	Короткопризматический
Отношение длины к ширине	От 10:1 до 7:1	От 8:1 до 3:1	—	От 6:1 до 2:1	От 3:1 до 2:1	От 1:2 до 0,5:1,2	От 4:1 до 3:1
Уд. вес	2,67	2,68	2,68	2,71	2,67	2,69	2,71
<i>No</i>	1,581	1,579	1,581	1,582	1,584	1,581	1,581
<i>Ne</i>	1,575	1,575	1,575	1,578	1,579	1,578	1,575
<i>No—Ne</i>	0,006	0,004	0,006	0,004	0,005	0,003	0,006

в спектрах бериллов из замещенных жильных пегматитов и связана, по-видимому, также с появлением в решетке Li. Весьма интенсивная и стабильная полоса поглощения 960 см^{-1} отвечает колебаниями связи Si—O—Si в плоскости кремнекислородного кольца.

Более ионный характер связи Be—O по сравнению с характером связи Si—O приводит к смещению полосы поглощения ее валентных асимметричных колебаний в более низкочастотную область ($806\text{—}815\text{ см}^{-1}$). В бериллах, обогащенных щелочами, эта полоса сдвинута в сторону больших частот.

Полоса поглощения 745 см^{-1} , постоянно присутствующая в спектрах кольцевых силикатов (Плюснина, 1963), соответствует валентным симметричным колебаниям связи Si—O—Si. Эта полоса несколько меньше по интенсивности, чем полоса 806 см^{-1} , и не сдвигается по частоте.

Более низкочастотная область содержит полосы поглощения, отвечающие валентным колебаниям связей Al—O в октаэдрическом окружении — 535 см^{-1} (Плюснина, 1964) и деформационным колебаниям Si—O и Be—O ($675, 595, 490\text{ см}^{-1}$).

Область валентных и деформационных колебаний воды ($1500\text{—}3800\text{ см}^{-1}$)

Вопрос о форме и положении воды в бериллах до сих пор является предметом дискуссий. Большинство авторов (Гинзбург, 1955; Бакакин, Белов, 1962) склонны относить воду в бериллах к «цеолитному» типу, так как удаление ее не сопровождается разрушением структуры. Однако высокие температуры обезвоживания и невозможность регидратации в атмосферных условиях указывают на значительную прочность связи воды со структурой. Данные ЯМР (Páge, Ducros, 1964) и исследование ориентированных срезов берилла в поляризованном инфракрасном излучении (Wickersham, Buchanan, 1959) позволяют прийти к выводу, что направление H—H группировок воды H—O—H параллельно оси «с» кристалла. Отсюда следует, что вода может быть помещена вдоль стенок больших пустот в каналах, при этом протоны будут ориентированы к ближайшим кислородам колец. Такое положение воды приближает ее к газообразному мономолекулярному состоянию, для которого известны активные в инфракрасном спектре колебания: деформационное (полоса поглощения 1595 см^{-1}) и два валентных — симметричное (3650 см^{-1}) и антисимметричное (3750 см^{-1}).

В спектрах всех исследованных бериллов присутствуют эти полосы поглощения с некоторым сдвигом, связанным, видимо, с нахождением воды в кристаллической решетке. В области деформационных колебаний полоса $1630\text{—}1640\text{ см}^{-1}$, а в области валентных — дублет 3600 и 3705 см^{-1} свидетельствуют о присутствии мономолекулярной воды (H—O—H) в четковидных каналах структуры. Однако конфигурация и относительная интенсивность этих полос меняются в зависимости от условий образования и химического состава бериллов. Произведенные пересчеты химических анализов на формульные единицы позволили выделить среди изученных образцов различные структурные типы бериллов. По номенклатуре В. В. Бакакина, Г. М. Рылова и Н. В. Белова (1967) выделяются *n*-бериллы (нормального состава) и бериллы с замещением в тетраэдрических (*t*) и октаэдрических (*o*) позициях с переходными разностями (*ot*, *nt* и т. д.). Оказалось возможным произвести корреляцию этих типов с изменениями в форме и положении воды в каналах структуры бериллов.

1. Спектр бериллов из топазовых грейзенов (рис. 1, обр. 90, 91) характеризуется двумя полосами поглощения в области деформационных колебаний воды (1550 и 1640 см^{-1}), а в области валентных колебаний —

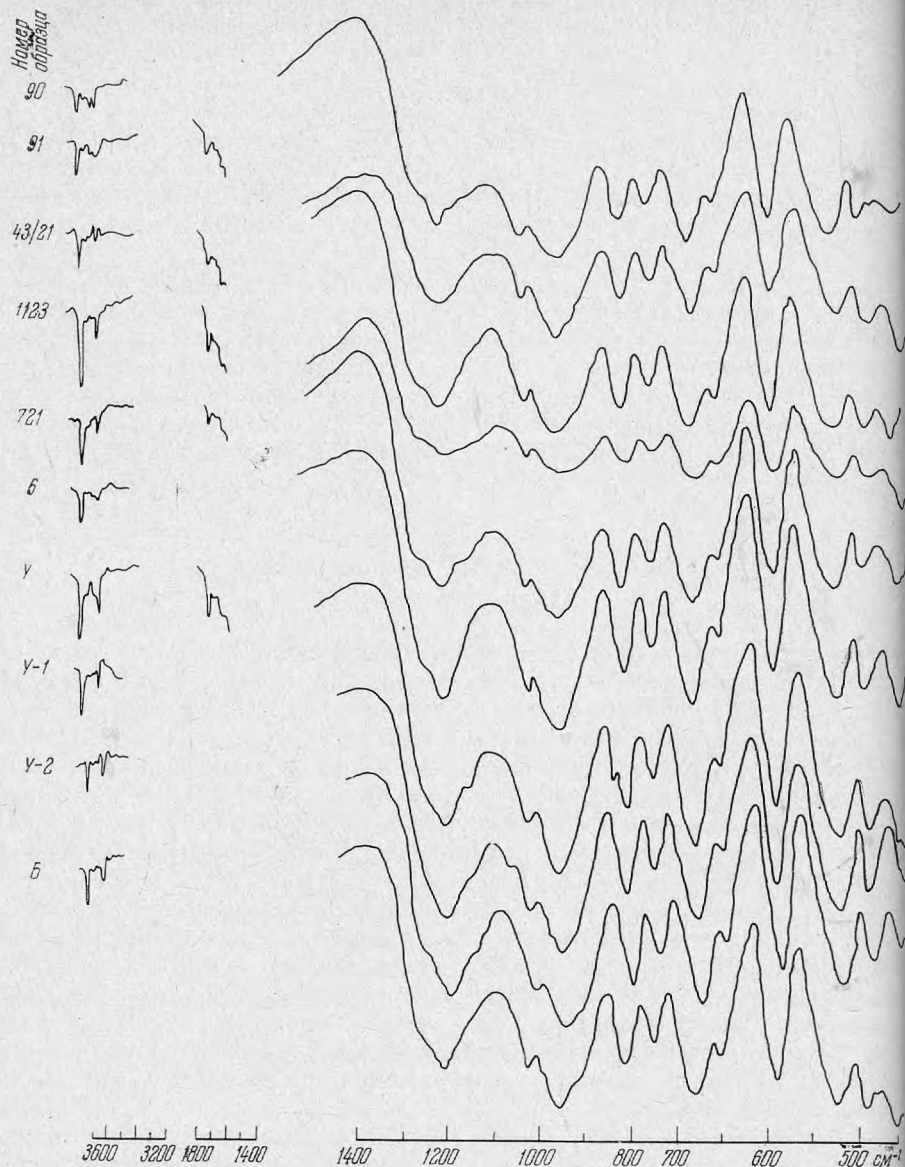


Рис. 1. Инфракрасные спектры поглощения бериллов из грейзенов и слабозамещенных жильных и шпировых пегматитов

примерно равными по интенсивности полосами поглощения 3705 и 3600 см^{-1} с некоторым усилением полосы 3700, что характерно для бериллов с частичным замещением в тетраэдрических позициях (*nt*-бериллы).

2. В спектрах бериллов из слабо замещенных пегматитов (обр. 43/21, 1123, 721, 6) в области деформационных колебаний воды присутствуют две небольшие по интенсивности полосы поглощения — 1550 и 1640 см^{-1} . В области валентных колебаний спектр этих образцов характеризуется резким преобладанием полосы антисимметричных валентных колебаний — 3700 см^{-1} . Данные образцы принадлежат к группе бериллов с компенсационным вхождением в каналы натрия. Видимо, появление сильно пополяризующих ионов натрия и ведет к усилению антисимметричных колебаний воды.

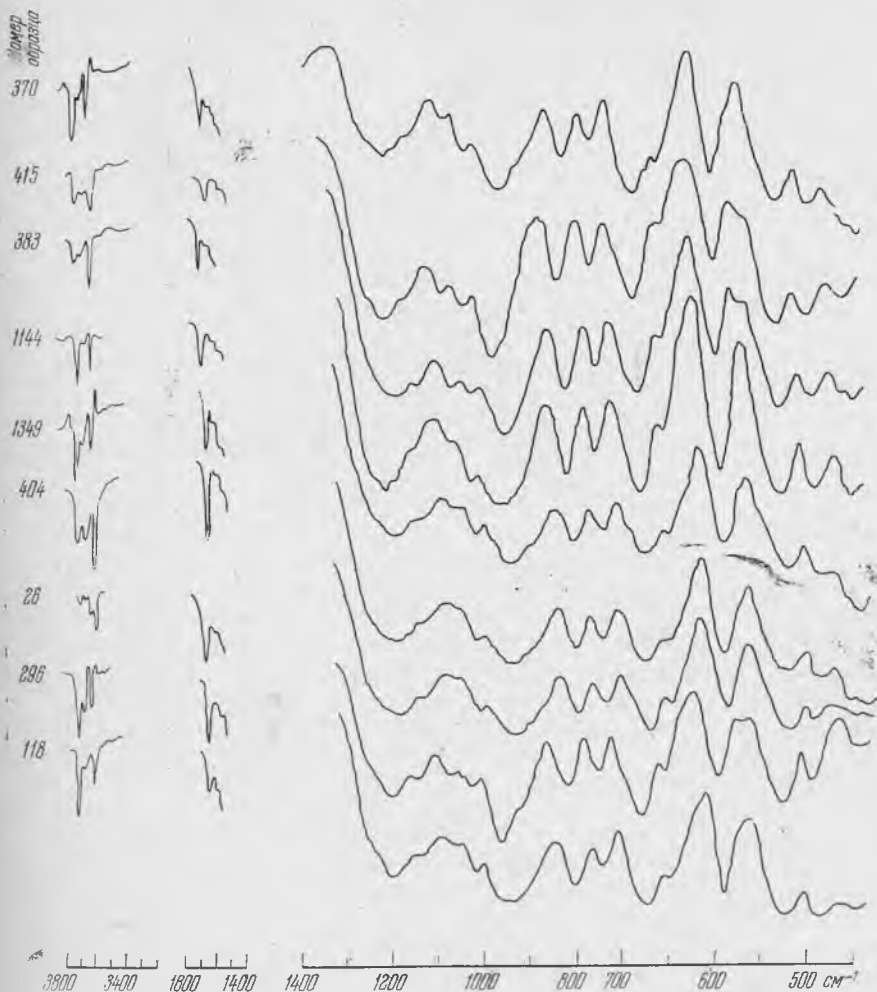


Рис. 2. Инфракрасные спектры поглощения бериллов из различных зон замещенных пегматитов (обр. 1144 и 1349 из зоны грейзенизации между III и IV основными зонами)

3. Бериллы из замещенных шпировых пегматитов (обр. У, У-1, У-2,Б) близки к предыдущей группе, но, кроме натрия, содержат небольшие количества кальция и цезия. В области деформационных колебаний воды в спектрах преобладает полоса поглощения 1640 см^{-1} , а в области валентных колебаний воды усиливается полоса поглощения 3600 см^{-1} (оставаясь меньше по интенсивности, чем полоса 3705). Это свидетельствует об усилении симметричных валентных колебаний воды в каналах, что сопряжено, видимо, с более плотным заполнением последних.

4. Бериллы из различных зон замещенных пегматитов (рис. 2, обр. 370, 415, 383, 404, 26, 296, 118) отличаются значительным разнообразием типов воды, находящихся в прямой зависимости от химического состава берилла и степени его щелочности (которые являются в свою очередь отражением различных условий формирования минерала). Почти все бериллы пегматитов, как следует из произведенных пересчетов (см. таблицу), относятся к *t*-бериллам, т. е. изоморфные замещения затрагивают главным образом тетраэдрические позиции структуры. Компенсационное вхождение щелочей в каналы (одновременно с замещением бериллия на

литий) возрастает от внешних зон к внутренним, достигая максимума в зонах мусковитизации и альбитизации и затем ослабевает к кварцевому ядру, приближаясь к *n*-бериллу.

В области валентных колебаний воды постоянно присутствуют полосы поглощения 3705, 3670 и 3600 см^{-1} ; однако их относительные интенсивности меняются. Так, отношение интенсивностей полос поглощения 3705/3600 (антисимметричных и симметричных валентных колебаний) составляет по зонам от аплитовой к кварцевому ядру 1; 0,59; 0,47; 0,53; 0,65; 1,06; 1,15; причем минимальные значения, т. е. усиление полос поглощения 3600 см^{-1} , относятся к зонам мусковитизации и альбитизации. Таким образом, увеличение содержания воды и щелочей (кроме лития в каналах, а также появление более крупных ионов щелочей типа рубидия и цезия ведут к тому, что молекулы воды, «закупоренные» щелочами начинают колебаться более симметрично.

Бериллы из внешней, аплитовой зоны и кварцевого ядра близки друг другу и характеризуются таким же спектром валентных колебаний воды как в *n*-бериллах.

В спектрах ряда бериллов существуют, кроме того, дополнительные полосы поглощения, присутствие которых не может быть объяснено только наличием молекулярной воды в каналах структуры. Такими полосами являются: полоса 3620 см^{-1} в бериллах из топазовых грейзенов и полоса 3670 см^{-1} в бериллах из замещенных пегматитов. Интенсивность последней возрастает с увеличением содержания в бериллах натрия. Учитывая это обстоятельство, а также преобладание в бериллах из топазовых грейзенов калия над натрием и данные по инфракрасным спектрам гидроксидов окисей щелочей (Buchanan, 1959), можно предположить существование в каналах берилла, кроме воды, ассоциаций типа КОН (КОН, NaOH

Выводы

1. Бериллы всех генетических типов содержат молекулярную воду в каналах структуры.
2. Положение воды в каналах и характер ее колебаний, проявляющийся в инфракрасном спектре, зависят от особенностей структуры берилла и изоморфных замещений, отражающих условия формирования минерала.
3. Кроме молекулярной воды, в некоторых типах берилла можно предположить существование в каналах ассоциаций КОН.

ЛИТЕРАТУРА

- Бакакин В. В., Белов Н. В. Кристаллохимия берилла. — Геохимия, 1962, № 5.
Бакакин В. В., Рылов Г. М., Белов Н. В. О корреляции химического состава и параметров элементарной ячейки бериллов. — Докл. АН СССР, 1967, 173, № 6.
Гинзбург А. И. К вопросу о химическом составе берилла. — Труды Мин. музея СССР, 1955, вып. 7.
Кузнецова (Топунова) Г. А. Морфон-содержащие пегматиты одного из районов Сибири. — Труды н.-и. ин-та Пьезооптического сырья, 1961, 5.
Кузнецова (Топунова) Г. А. Редкометалльные пегматиты Востока Сибири. — В кн. «Новые данные по геологии, геохимии и генезису пегматитов». Изд-во «Наука», 1967.
Лазарев А. Н. Колебательные спектры и строение силикатов. Л., изд-во «Наука», 1967.
Плюснина И. И. Инфракрасные спектры поглощения бериллиевых минералов. — Геохимия, 1963, № 7.
Плюснина И. И. Инфракрасные спектры поглощения бериллов. — Геохимия, 1963, № 1.
Buchanan R. A. Near infrared spectra of crystalline alkali hydroxides. — J. Chem. Phys., 1959, 31, N 4.
Páre X., Ducros P. Etude par resonance magnetique nucleaire du l'eau dans le beryl. — Bull. Soc. franc. miner. crist., 1964, 87, N 3.
Senior W. A., Thompson W. K. Assignment of the infrared and Raman bands of liquid water. — Nature, 1965, 205, N 4967.
Wickershaim K. A., Buchanan R. A. The near infrared spectrum of beryl. — Amer. Min., 1959, 44, N 44.

В. А. ГАЛЮК

КРИСТАЛЛЫ ФОРСТЕРИТА
ИЗ ФЛОГОПИТОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ АЛДАНА
(ЮЖНАЯ ЯКУТИЯ)

Магнезиальные разности оливиновой группы минералов, форстериты, хорошо известны в пределах флогопитовых месторождений. Нахождение форстерита обычно связано с существенно карбонатными породами, получившими название кальцифиров. Главными минералами последних являются кальцит и доломит (70—90%), в подчиненном количестве присутствуют, кроме форстерита, шпинель, диопсид, флогопит (10—30%) в качестве примеси отмечены пергасит, апатит, скаполит.

Форстерит, как преобладающий среди силикатов, обычно представлен мелкими (до 0,5 см) округлыми зернами, окрашенными в зеленоватые и зеленовато-желтые тона, более или менее равномерно распределенными среди основной массы карбонатов. Выделения форстерита, как правило, лишены правильных кристаллографических очертаний и нередко в значительной степени серпентизированы.

Форстеритовые кальцифиры распространены на ряде месторождений Алданской флогопитовой провинции: Верхне-Эмельджакском, Леглиерском и Федоровском, особенно широкое распространение они получили на Куранахских месторождениях. Кальцифиры слагают пластовые линзовидные тела или участки, не имеющие определенной правильной формы и приуроченные к архейским метаморфическим породам — диопсидовым и кварцево-диопсидовым сланцам. Как было установлено при геологической съемке, наиболее крупные участки форстеритовых кальцифиров обнаруживаются в ядрах антиклинальных и синклинальных складок.

По мнению Д. С. Коржинского (1952, 1955) и других исследователей архейских метаморфических пород Алдана, форстеритовые кальцифиры могут образовываться при региональном метаморфизме первично осадочных карбонатных отложений, содержащих примеси кремнезема и глинозема, а также в процессе метасоматического преобразования доломитов в более поздние магматическую и послемагматическую стадии.

Несмотря на относительно широкую распространенность форстерита на флогопитовых месторождениях Алдана, степень изученности этого минерала остается пока еще недостаточной: отсутствуют данные о морфологии его кристаллов, химическом составе, физических свойствах и последующих изменениях. В лучшем случае приводятся показатели преломления (n_g и n_p), по которым устанавливается соотношение форстеритовой и фаялитовой составляющих.

При изучении минералогии флогопитовых месторождений Южной Якутии нами были обнаружены крупные кристаллы в различной степени

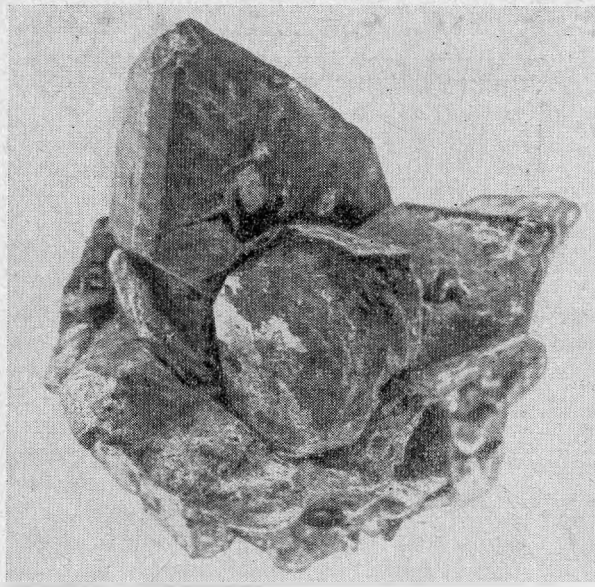


Рис. 1. Друза кристаллов форстерита. Natur. вел.

серпентинизированного форстерита. Наиболее интересные находки были сделаны на Каталахском, Леглиерском и Верхне-Эмельджакском месторождениях.

Кристаллы форстерита, в большей части уплощенные до таблитчатых реже призматические, обычно разобщены мелко- и среднезернистым кальцитом и лишь иногда собраны в друзы (рис. 1). Размеры кристаллов достигают 20 см в длину и 12 см в ширину, однако преобладают индивидуальные средней величины (3—8 см по длинной оси). Четко выраженные грани имеют матовую, неравномерно окрашенную поверхность, на которой заметны углубления, оставшиеся после растворения кальцита. Кристаллы с хорошо образованной головкой встречаются несравнимо чаще, чем двуконечно-развитые.

Кроме кристаллов, форстерит образует сплошные зернистые массивы, которые слагают участки размером до 0,5 м в поперечнике. Среди сплошных выделений форстерита нередко можно встретить идиоморфные кристаллы диопсида. Оба минерала обычно разделены тонкой (от 0,5 до 1 мм) каемкой доломитизированного кальцита¹, иногда эта каемка отсутствует и диопсид с форстеритом непосредственно касаются друг друга. Кристаллы диопсида, с форстеритом ассоциирует флогопит.

Наиболее распространенными кристаллографическими и габитусными формами форстерита являются грани b (010), m (110), e (111); грани c (001), d (101), h (011) получили меньшее развитие, а остальные — s (111), r (130), k (021) и g (114) — встречаются редко и занимают хорошо выраженное подчиненное положение. Грань g (114) встречена впервые, ранее ее существование не отмечалось. Для измерения граничных углов было отобрано 22 кристалла средних размеров. Мелкие кристаллы (менее 0,5 см) имеют закругленные грани и кривые ребра (как бы «оплавленные» для определения углов они менее пригодны. Средние значения граничных

¹ По данным спектрального анализа кальцит содержит значительное количество магния. §

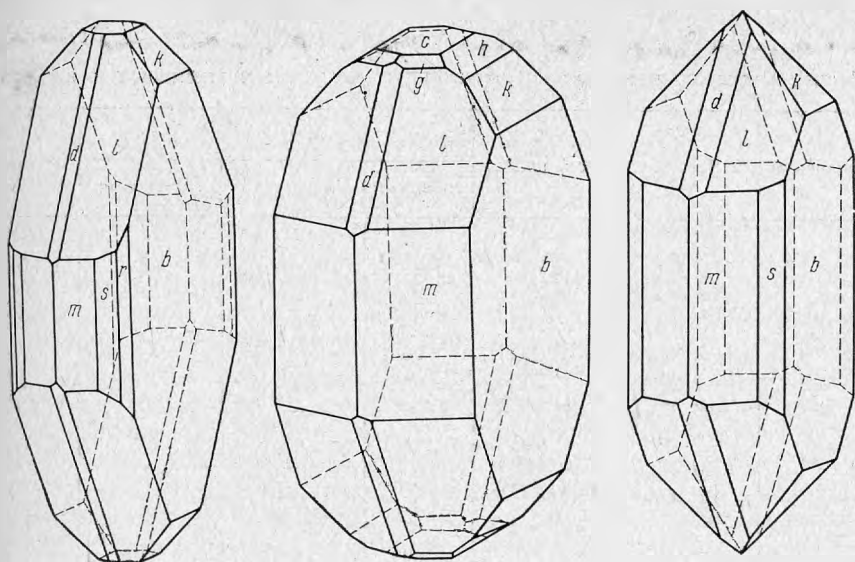


Рис. 2. Аксонометрические проекции кристаллов форстерита

углов, замеренных прикладным гониометром, приводятся ниже:

$mm''' = 49^{\circ}48'$	$kk' = 98^{\circ}03'$	$eb = 69^{\circ}36'$
$ss' = 94\ 05$	$ll' = 94\ 16$	$cg = 17\ 12$
$rr' = 71\ 00$	$ll'' = 108\ 51$	
$dd' = 103\ 02$	$ll''' = 39\ 58$	
$hh' = 60\ 45$	$cl = 54\ 04$	

По данным углов были определены геометрические константы ($a : c = 0,4678 : 1 : 0,5816$), вычислены символы граней простых форм и вычерчены наиболее характерные кристаллы форстерита. Их аксонометрические проекции изображены на рис. 2.

Форстерит в неизменном виде — минерал желтого или зеленовато-желтого цвета со стекляннм или жирным блеском. Однако чаще он имеет окраску более темных тонов (зеленовато-бурую до темно-зеленой, почти черной) вследствие серпентинизации, которая развивается избирательно и обусловливает неравномерное окрашивание. Ясная спайность по (001) и (010) и твердость 6 характерны только для неизмененного минерала, у серпентинизированных разновидностей твердость понижается до 3—4, направления плоскостей спайности определяются с трудом, кристаллы становятся очень хрупкими. В разбавленной холодной HCl форстерит не растворяется, даже при воздействии кислоты в течение нескольких суток.

Форстерит обладает высоким светопреломлением и сильным дупреломлением. Это подтверждается следующими данными: $n_g = 1,691—1,695$; $n_m = 1,671—1,675$; $n_p = 1,652—1,655$; $n_g - n_p = 0,037—0,040$ ¹. Величина угла оптических осей колеблется около 90° , приобретает обычно положительное значение. Оптически отрицательные форстериты встречаются реже, в данном случае значения $2V$ также близки к 90° . В соответствии с таблицами, устанавливающими зависимость оптических свойств и химического состава (Винчеллы, 1953; Трегер, 1958), содержание фаялитового минала в алданских форстеритах находится в пределах от 9 до 11% (мол.).

¹ Определения оптических констант проведены старшим научным сотрудником Минералогического музея МГРИ Е. С. Доброхотовой.

Таблица

Расчет формулы и минералов форстерита по данным химического анализа*

Компоненты	Вес. %	Мол. колич.	Вычитание			Остаток форстерита мол. колич.
			лимонита	магнетита	серпентина	
SiO ₂	34,60	5 757	—	—	487	5 270
TiO ₂	Не обн.	—	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	1,94	190	—	—	39	151
Fe ₂ O ₃	5,24	328	66	262	—	—
FeO	9,29	1 292	—	262	—	1 030
MgO	46,67	11 573	—	—	789	10 784
CaO	1,50	267	—	—	—	267
MnO	0,42	58	—	—	—	58
K ₂ O	Не обн.	—	—	—	—	—
Na ₂ O	» »	—	—	—	—	—
H ₂ O ⁺	0,95	526	—	—	526	—
H ₂ O ⁻	0,12	66	66	—	—	—
П. п. п.	Не обн.	—	—	—	—	—
Сумма . .	100,73	20 057	132 0,7%	524 2,6%	1841 9,2%	17 560 87,5%

* Аналитик И. М. Бендер, геохимическая лаборатория МГРИ.

Таблица 1 (окончание)

Компоненты	Расчет минералов			Расчет формулы форстерита			
	фаялита 2FeO·SiO ₂	форстерита 2MgO·SiO ₂	остаток	Атомн. колич. анионов	Атомн. колич. катионов	Кoeffи- циенты	Сумма вален- ностей катионов
SiO ₂	539	4731	—	10 540	5270	0,99	3,96
TiO ₂	—	—	—	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	15	136	—	453	302	0,06	0,18
Fe ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—
FeO	1030	—	—	1 030	1030	0,19	0,38
MgO	—	9034	1750	9 034	9034	1,75	3,50
CaO	27	240	—	267	267	0,05	0,1
MnO	6	52	—	58	58	0,01	0,02
K ₂ O	—	—	—	—	—	—	—
Na ₂ O	—	—	—	—	—	—	—
H ₂ O ⁺	—	—	—	—	—	—	—
H ₂ O ⁻	—	—	—	—	—	—	—
П. п. п.	—	—	—	—	—	—	—
Сумма	1617 9,2%	14 193 80,8%	1750 10,0%	21 834 —	— —	— —	8,14 —

Данные о химическом составе, вычисленном по оптическим константам, подтверждаются химическим анализом, результаты которого вместе с расчетами формулы и миналов форстерита приводятся в табл. 1.

Для анализа был отобран форстерит, наименее подверженный серпентинизации (образец взят из выработок шахты № 6 Леглиерского месторождения). Предварительное изучение анализированного материала в шлифах под микроскопом показало, что, кроме форстерита и тончайших прожилков серпентина, здесь присутствуют магнетит и гидроокислы железа. Поэтому при расчетах были исключены из химического анализа: H_2O^- + эквивалентное количество Fe_2O_3 на лимонит — 0,7% (мол.); оставшаяся Fe_2O_3 и соответственная ей часть FeO на магнетит — 2,6% (мол.), а также H_2O^+ , SiO_2 , MgO и частично Al_2O_3 ¹ на серпентин — в общей сложности 9,2% (мол.). Таким образом, в рассматриваемом анализе на долю форстерита приходится 87,5% (мол.).

Полученный после вычитания примесей лимонита, магнетита и серпентина анализ минерала был рассчитан на миналы и формулу форстерита. При расчете предполагалось, что Al, Ca и Mn являются изоморфными примесями, замещающими в октаэдрах ионы Mg и Fe^{2+} .

Э. Н. Елисеев (1957), рассматривая химические анализы оливина из различных литературных источников, обратил внимание на присутствие в минерале «примесей (возможно изоморфных)» Al (до 0,5%), Ca (до 0,33%), Mn (до 0,5%), Ti (до 0,15%) и др. Предположение Э. Н. Елисеева в дальнейшем подтверждается А. С. Поваренных (1966), который устанавливает содержания этих элементов как изоморфных примесей в следующих пределах: Al — до 1,7%, Ca — до 2,2%, Mn — до 5,7%. По мнению У. Дир и др. (1965), в ромбических силикатах атомы кремния не замещаются алюминием, а октаэдрические позиции заняты почти исключительно двухвалентными атомами, однако в публикуемых ими анализах оливина Al входит в группу последних. Поэтому при расчете миналов Al, Ca и Mn нами были отнесены к изоморфным примесям Mg и Fe и разделены пропорционально отношению фаялитовой и форстеритовой составляющих. Из данных пересчета следует, что рассматриваемый минерал включает 9,2% (мол.) фаялитового минала и значительное количество избыточного магнезия, который, видимо, в качестве изоморфной примеси присутствует в магнетите (до 12% MgO, по данным Д. П. Сердюченко, 1952, для магнетитов Алданского района).

Если принять анализ форстерита, исключая примеси лимонита, магнетита, серпентина и избыточного MgO, за мономинеральное образование, то после расчета обычным кислородным методом получим следующую формулу:



Как видно из формулы, сумма валентностей катионов равна 8,14, что компенсирует сумму отрицательных валентностей кислорода, правда, с некоторым избытком.

Геологам, ведущим исследования флогопитовых месторождений Алдана, хорошо известно о проявлении здесь в широких масштабах явления собирательной перекристаллизации. Именно благодаря этому процессу, как в настоящее время считается установленным (Коржинский, 1952, 1955), возникли крупные кристаллы флогопита, диопсида, шпинели.

Нам представляется, что образование значительных по размерам кристаллов форстерита в пределах флогопитовых месторождений Южной Якутии обусловлено также процессом перекристаллизации мелкозернистых его

¹ Количество глинозема, входящее в состав «серпентиновой части» анализированного материала, определено из химического анализа серпентина, образовавшегося по форстериту (см. табл. 2).

Расчет формулы серпентина по данным химического анализа *

Компоненты	Вес. %	Мол. колич.	Вычитание		Остаток серпентина, мол. колич.	Расчет формулы серпентина			
			кальцита	лимонита		Атомн. колич. анионов	Атомн. колич. катионов	Коэффициенты	Сумма катионов
SiO ₂	37,74	6279	—	—	6279	12 558	6 279	1,98	7,92
TiO ₂	Не обн.	—	—	—	—	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	0,39	38	—	—	38	114	76	0,02	0,06
Fe ₂ O ₃	4,11	257	—	257	—	—	—	—	—
FeO	Не обн.	—	—	—	—	—	—	—	—
MgO	38,56	9562	—	—	9562	9 562	9 562	3,0	6,0
CaO	1,35	239	222	—	17	17	17	0,01	0,02
MnO	0,04	—	—	—	—	—	—	—	—
K ₂ O	Не обн.	—	—	—	—	—	—	—	—
Na ₂ O	» »	—	—	—	—	—	—	—	—
H ₂ O ⁺	14,90	8269	—	1990	6279	6 279	12 558	3,96	3,96
H ₂ O ⁻	1,64	910	—	910	—	—	—	—	—
П.п.п.(CO ₂)	0,98	222	222	—	—	—	—	—	—
Сумма . . .	99,71	25 776	444	3157	22 175	28 530	—	—	17,96

Аналитик Л. В. Букасова, геохимическая лаборатория МГРИ.

разностей, являющихся составной частью кальцифиров регионально-метаморфического или метасоматического происхождения.

Образованные в результате перекристаллизации крупные кристаллы а также сплошные зернистые массы вторичного форстерита в различной степени серпентинизированы вплоть до их полного замещения (псевдоморфизмы серпентина по форстериту широко распространены на участке Таборны Верхне-Эмельджажского месторождения). Выделение серпентина в виде пластинчатого агрегата начинается с краев зерен и распространяется внутрь их по трещинкам спайности, образуя характерную петельчатую структуру, петли которой содержат реликтовые участки неизмененного форстерита. При углублении процесса изменения участки внутри петель покрываются многочисленными неправильными трещинами, выполненными также тонкочешуйчатыми серпентином, иногда с выделениями рудного минерала — магнетита или гематита. Необходимо отметить, что серпентинизация форстерита максимально проявляется вблизи контактов с кальцитом, отложение которого, видимо, происходило сингенетически с образованием серпентина.

В табл. 2 приводятся химический анализ и расчет на формулу серпентина, псевдоморфно образованного по форстериту. При расчете учитывались посторонние примеси кальцита (1,7 мол. %) и лимонита (12,3 мол. %) ¹, образовавшегося, по-видимому, за счет магнетита. Анализированный серпентин имеет следующую формулу:



¹ К лимониту отнесена вся избыточная сверх формулы серпентина (3MgO · 2SiO₂ · 2H₂O) вода.

Серпентин при воздействии низкотемпературных растворов может перетлагаться по трещинам, в условиях гипергенеза он разрушается и дает начало водным магнезиальным силикатам (девейлит, керолит), а также опалу и халцедону. Эта ассоциация включает, кроме того, выделения прозрачного кальцита.

Выводы

1. На флогопитовых месторождениях Южной Якутии были встречены крупные кристаллы форстерита, содержащие от 9 до 11 мол. % фаялитового минала.

2. Образование крупных кристаллов форстерита — результат длительной перекристаллизации мелких зерен форстерита из кальцифиров, имеющих осадочно-метаморфическое или метасоматическое происхождение.

3. При воздействии углекислых гидротермальных растворов форстерит замещается серпентином вплоть до образования полных псевдоморфоз. Серпентинизация форстерита сопровождается выделением гематита или магнетита и доломитизацией кальцита.

ЛИТЕРАТУРА

- Винчелл А., Винчелл Г. Оптическая минералогия. ИЛ, 1953.
- Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Д. Ж. Породообразующие минералы, т. 1, 3. Изд-во «Мир», 1965.
- Киселев Э. Н. Рентгенометрическое изучение минералов изоморфного ряда форстерит-фаялит. — Записки Всес. мин. об-ва, 1957, ч. 86, вып. 6.
- Коржинский Д. С. Геологические предпосылки минерально-сырьевой базы Алданского горнопромышленного района. — Труды Якутской компл. экспед. СОПС АН СССР, 1952, вып. 1.
- Коржинский Д. С. Очерк метасоматических процессов. — В сб. «Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. Изд-во АН СССР, 1955.
- Поваренных А. С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев, изд-во «Наукова думка», 1966.
- Сердюченко Д. П. Железные руды Алданского горнопромышленного района. — Труды Якутской компл. экспед. СОПС АН СССР, 1952, вып. 1.
- Трегер В. Е. Таблицы для оптического определения породообразующих минералов. Госгеолтехиздат, 1958.

И. В. ГИНЗБУРГ, Р. Л. ТЕЛЕШОВА,
Г. А. ОСОЛОДКИНА, О. Г. УНАНОВА

ВАРИАЦИИ СОСТАВА ОДНИХ И ТЕХ ЖЕ ПИРОКСЕНОВ (по данным химических анализов)

Пироксены относятся к силикатам сложного и переменного химического состава, чутко реагирующим на любые изменения химизма и физического состояния среды, в которой они образуются. Эта особенность пироксенов — главных или характерных минералов многих горных пород — используется при обсуждении генезиса этих пород.

Среди многочисленных публикаций, посвященных пироксенам, не нашлось подходящих примеров, в которых специально бы обсуждались изменения состава того же самого пироксена из той же самой горной породы по данным химических анализов. Мнение о практическом тождестве таких пироксенов считалось не требующим доказательства.

Между тем развитие и внедрение в минералогию точных физических методов исследований, проводимых на малых количествах вещества (мг и доли миллиграмма), и применение электронных микроанализаторов (микросондов) вызвали необходимость рассмотреть, насколько отражаются на результатах современных химических анализов возможные вариации состава как будто совершенно одинаковых или едва различимых пироксенов той же горной породы.

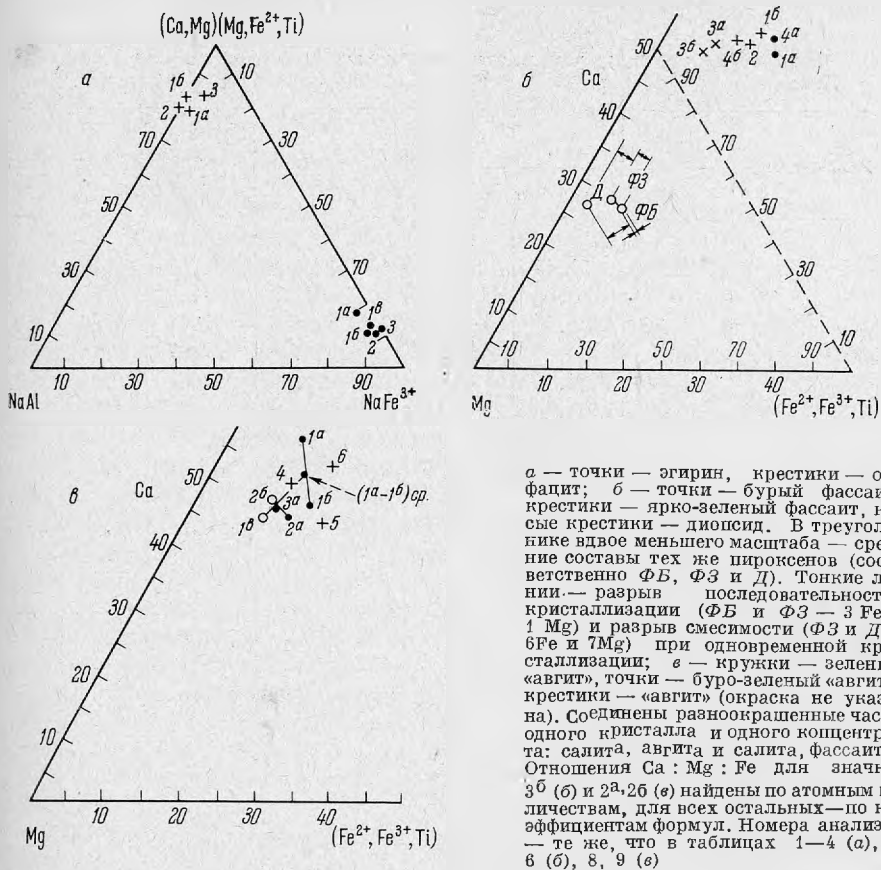
В связи с этим авторами была проделана работа по изучению изменений химического состава следующих пироксенов четырех месторождений СССР:

Однородные: 1) эгирин интрузивных щелочных гранитов Кольского п-ова (множество мелких кристалликов); 2) омфацит эклогитов из кимберлитовых трубок Якутии (обломки нескольких крупных кристаллов); 3) диопсид и фassaит аподолеритовых метасоматитов Якутии (множество кристаллов).

Зональные: 4) фassaит аподолеритовых метасоматитов Якутии (множество кристаллов); 5) авгит эффузивных порфиритов Грузии (десятки кристаллов, отдельные кристаллы).

Особое внимание уделялось чистоте навесок пироксенов для химического анализа. Пироксены отбирались под бинокулярной лупой И. В. Гинзбург при участии И. А. Волковой. Некоторые из пироксенов предварительно обогащались в тяжелых жидкостях и на электромагните Н. Н. Батыревой. Химические анализы выполнялись:

1) классическим методом Г. А. Осолодкиной из 220—500 мг, О. Г. Унановой из 600—980 мг и О. П. Острогорской из 500 мг; 2) микрометодом из навесок в 200 мг Р. Л. Телешовой (совместно с Л. С. Абрамовой) и Ю. Н. Новиковой. Щелочи находили по фотометрии пламени С. А. Волкова и И. П. Шеина во всех анализах, кроме анализа, выполненного О. П. Острогорской. Один и тот же пироксен — из одной навески, и



а — точки — эгирин, крестики — ом-
 фацит; б — точки — бурый фаясит,
 крестики — ярко-зеленый фаясит, ко-
 сые крестики — диопсид. В треуголь-
 нике вдвое меньшего масштаба — сред-
 ние составы тех же пироксенов (соот-
 ветственно ФБ, ФЗ и Д). Тонкие ли-
 нии — разрыв последовательностей
 кристаллизации (ФБ и ФЗ — 3 Fe и
 1 Mg) и разрыв смесимости (ФЗ и Д —
 6Fe и 7Mg) при одновременной кри-
 сталлизации; е — кружки — зеленый
 «авгит», точки — буро-зеленый «авгит»,
 крестики — «авгит» (окраска не указа-
 на). Соединены равноокрашенные части
 одного кристалла и одного concentra-
 та: салита, авгита и салита, фаясита.
 Отношения Ca : Mg : Fe для значков
 3^б (б) и 2^а, 2^б (е) найдены по атомным ко-
 личествам, для всех остальных — по ко-
 эффициентам формул. Номера анализов
 — те же, что в таблицах 1—4 (а), 5,
 6 (б), 8, 9 (е)

Рис. 1. Положение точек состава изученных пироксенов на треугольных диаграммах

общего концентрата, из того же самого или из нескольких кристаллов — анализировался дважды или трижды. Всего сделано 16 новых химических анализов и привлечено 9 литературных анализов пироксенов из тех же самых или из аналогичных горных пород.

Различия в результатах химических анализов принимались за колебания состава самих пироксенов, внешне и оптически одинаковых. Оценка вариаций состава пироксенов производилась путем сравнения весовых процентов окислов (табл. 1, 3, 5, 8), коэффициентов их формул (табл. 2, 4, 6, 9) и по треугольным диаграммам (рис. 1). Учитывались допустимые погрешности анализов и степень усреднения состава (в навесках из множества и из немногих кристаллов).

Принятый подход к изучению пироксенов позволил выявить специфику изменения их состава и на такой основе уточнить некоторые особенности условий их образования в четырех месторождениях СССР.

Эгирин приконтактовых щелочных гранитов Кейв

Массивы интрузивных эгирин-арфведсонитовых гранитов района Кейв на Кольском полуострове имеют местами характерную эндоконтактовую фацию среднезернистых эгириновых гранитов (Гинзбург, 1958). В этих щелочных гранитах, содержащих лишь примесь арфведсонита, эгирин не находится с последним в сростаниях, что обеспечивает чистоту отбор-

Химические анализы эгирина из щелочных гранитов района Кейв на Кольском полуострове (1,2) и Центрального Забайкалья (3) (в вес. %)

Компоненты	1а	1б	1в	$\Delta 1а-1б$	$\Delta 1б-1в$	2	$\Delta 1б-2$	3
	Один концентрат							
SiO ₂	49,86	51,44	51,85	1,58	0,41	52,52	1,08	49,96
TiO ₂	—	0,35	0,57	0,35	0,22	1,08	0,73	2,09
Al ₂ O ₃	5,35	1,50	1,00	3,85	0,50	1,74	0,24	0,11
Fe ₂ O ₃	27,82	29,97	29,94	2,15	0,03	29,97	0,02	28,72
FeO	3,58	2,85	2,55	0,73	0,30	1,37	1,48	2,95
MnO	0,08	0,00	0,29	0,08	0,29	0,26	0,12	1,46
MgO	0,72	0,00	0,00	0,72	0,00	0,12	0,26	0,87
CaO	1,93	1,89	1,98	0,04	0,09	1,01	0,88	1,29
Na ₂ O	10,95	11,50	11,81	0,55	0,31	11,58	0,08	11,45
K ₂ O	0,05	0,19	0,09	0,14	0,10	0,11	0,08	0,25
H ₂ O ⁺	—	—	0,00	—	—	0,08	0,08	0,23
H ₂ O ⁻	—	—	0,00	—	—	—	—	0,52
Сумма . . .	100,34	99,69	100,08	—	—	99,84	—	99,90
Навеска, мг	480	250	200	—	—	>1000	—	?
Уд. вес	—	3,38	—	—	—	3,57	—	—
2V	—	-60°	—	—	—	—	—	-62°
cNp	—	5°	—	—	—	3°	—	8°
n _g	—	1,810	—	—	—	1,79	—	—
n _p	—	1,761	—	—	—	1,76	—	—

Примечание. Аналитики: 1а — Г. А. Осолодкина, 2б — Р. Л. Телешева, 1в — Н. Новикова (материал И. В. Гинзбург), 2 — В. Г. Загипайченко, 1953 (материал Б. А. Юдина), 3 — И. Бендер (Фельдман, 1968).

Для 1а, 1б, 1в — удельный вес определен микрометодом В. А. Амелиной, оптические константы И. В. Гинзбург и Н. Н. Колесниковой; спектральный анализ дал еше Li, Be, V, Zr, Sn, Pb (Н. В. Лизунов, А. С. Дудкина).

ки эгирина. По удельному весу и по магнитной восприимчивости эгирина и арфведсонит едва разделяются, а под бинокулярной лупой распознаются лишь при некотором навыке — черный в зернах эгирина от черного же арфведсонита отличается густо-зелеными отсветами, идущими как бы из глубины зерен слабо просвечивающего эгирина. Данный световой

Коэффициенты при формулах эгирина

Номер анализа	X = M ₂				
	Na	K	Ca	Mg	Fe ²⁺
1а	0,82	—	0,08	0,04	0,06
1б	0,88	0,01	0,08	—	0,03
1в	0,89	—	0,03	—	0,03
$\Delta 1а-1б$	0,06	0,01	—	0,04	0,03
$\Delta 1б-1в$	0,01	0,01	—	—	—
2	0,89	—	0,05	0,02	0,04
$\Delta 1б-2$	0,01	0,01	0,03	0,02	0,01
3	0,87	0,01	0,06	0,06	—

* Анализы вычислены на основе четырех катионов ($X + Y + Z = 4$); в анализе 2 за счет загран

эффект позволяет отобрать совершенно чистый эгирин. Он представлен мелкими удлиненными кристалликами (0,15—0,05 мм) очень неправильной формы с глубокими углублениями на гранях, лишенных штриховки.

Эгирин на анализы (табл. 1, анализы 1а, 1б, 1в,) выделен из среднезернистых гранитов восточного эндоконтакта Западно-Кейвского интрузива, обнажающихся юго-восточнее Кальмозерских гор. Исходным был небольшой кусок этих пород размером в 10 см³. Кристаллики эгирина извлекали из общего концентрата, но из двух близких по степени намагничивания фракций: обогащенный арфведсонитом (анализ 1а) и с незначительной примесью его (анализы 1б и 1в). Эгирин 1а оказался иным, чем эгирины 1б и 1в, весьма сходные между собой (Δ1б — 1в).

По сравнению с 1б и 1в в эгирине 1а меньше Na₂O, Fe₂O₃ и SiO₂, но в эквивалентных количествах больше FeO, Al₂O₃ и есть MgO (см. Δ1а — 1б). Эти различия не могут быть отнесены ни за счет загрязнения навески 1б, что исключается, ни за счет способа анализа: классического для 1а и микрометода для 1б и 1в, допустимые погрешности которых одинаковы. Остается принять, что особый состав эгирина 1а свойствен самому минералу.

В коэффициентах кристаллохимических формул (табл. 2) сходство (1б и 1в) и различия (1а и 1б; 1а и 1в) более определены, поскольку сравнение ведется между химическими элементами, приходящимися на формульную единицу. Так, колебания содержания катионов у эгиринов одной фракции (Δ1б — 1в) совсем незначительны; только по Al они равны 0,02, по остальным катионам колебания равны 0,01 или отсутствуют совсем. В этом выражено относительное постоянство состава того же самого эгирина. Колебания содержания катионов у эгиринов двух разных фракций 1а и 1б или 1в более существенное (Δ1а — 1б); оно наибольшее для Na и Fe³⁺ в X и в Y (0,06 и 0,07 соответственно) и для Al в Y и в Z (по 0,09).

Разный состав внешне и оптически такого же эгирина, выделенного из двух слабо различающихся по намагничиванию фракций, позволяет допускать неоднородный состав его отдельных кристалликов в эндоконтактовом граните. Учитывая последовательность кристаллизации щелочных гранитов Кейв — светлоокрашенные минералы, эгирин, арфведсонит, — а также наложение конца выделения эгирина и начала выделения арфведсонита (Гинзбург, 1958), мы принимаем, что анализы 1б и 1в отвечают эгирину самостоятельного периода кристаллизации, а анализ 1а — эгирину, выпадающему совместно с арфведсонитом. На построение послед-

Таблица 2

Y = M ₁					Z			Избыток валентности в Y
Fe ³⁺	Al	Fe ²⁺	Mn	Ti ³⁺	Si	Al	Ti ⁴⁺	
0,80	0,15	0,05	—	—	1,91	0,09	—	0,04
0,87	0,07	0,04	—	0,01	2,00	—	—	0,05
0,87	0,05	0,05	0,01	0,02	2,00	—	—	0,05
0,07	0,08	0,01	—	0,01	0,09	0,09	—	—
—	0,02	0,01	0,01	0,01	—	—	—	—
0,88	0,03	0,01	—	0,03	2,00	—	—	0,10
0,01	0,01	0,01	—	0,02	—	—	—	—
0,85	—	0,05	0,05	0,05	1,98	—	0,02	0,02

ния кварцем отнесены 15 атомных количеств (0,92 вес. %) SiO₂.

него пошли Na, Fe³⁺ и Ti, недостаток которых в эгирине 1а восполнился Al и отчасти Mg и Fe²⁺. Повышенное содержание в эгирине Al отображает пониженную активность Na и связано с началом выпадения гидроксилсодержащего минерала — арфведсонита.

На анализ 2 эгириин получен из лишенных арфведсонита среднезернистых гранитов, слагающих прикровлевающую часть Пурначского интрузива (район южных отрогов Восточных Кейв), который удален от восточного контакта Западно-Кейвского интрузива более чем на 100 км. Состав этого эгирина (см. табл. 1), анализировавшегося по классической методике, в целом подобен составу обычного эгирина (1б, 1в) Западных Кейв (не считая повышенного избытка R³⁺ в Y). Тем самым подтверждается близость условий кристаллизации обычного эгирина в столь удаленных друг от друга частях единого щелочно-гранитного плутона; эта близость раньше лишь допускалась по его оптическим свойствам.

Эгириин 3 из автометасоматических щелочных гранитов Тайдутского массива в Забайкалье (Фельдман, 1969) и по результатам химического анализа и количеству катионов в формуле (табл. 1 и 2) соответствует обычному эгирину 1б, 1в интрузивных щелочных гранитов Кейв. Следовательно, образование пироксенов тождественного состава может происходить при кристаллизации из расплава и в ходе метасоматических реакций при кристаллобластезе, если термодинамические условия были похожими. Судя по кристаллохимическим формулам, все рассмотренные здесь пироксены (табл. 2) являются типичными эгиринами.

На треугольной диаграмме (рис. 1, а) фигуративные точки обычных эгиринов Кейв, Пурнача и Тайдута группируются вместе, а необычного эгирина 1а — несколько удалены.

Омфацит из эклогитов, включенных в кимберлиты трубки «Обнаженная»

Среди многих теперь довольно хорошо изученных кимберлитовых трубок Якутии трубка «Обнаженная» выделяется большим количеством родственных включений эклогитов и близких им по парагенезису пород. Мы располагаем химическими анализами пироксена, выделенного из разных включений, представленных по существу эклогитами, т. е. породами, состоящими из омфацита, пироба (+ энстатит), но обладающими некоторыми различиями в структурах.

Нами исследован омфацит из небольшого округлого желвака эклогита, содержащего также пироб (в количестве 10—15%). Структура эклогита крупнокристаллическая благодаря крупным (до 3 см) удлиненным кристаллам зеленого (прозрачного в осколках) омфацита, между которыми располагаются прерывистые цепочки и изолированные агрегаты мелких (до 0,5 мм) кристалликов малиново-розового пироба, тоже прозрачного. Такие крупнокристаллические породы принято относить к так называемым метаморфическим эклогитам (Милашев, 1960; Бобриевич и др., 1964).

Подготовка на химический анализ омфацита из данной породы фактически свелась к отделению его ювелирно-прозрачных зерен, лишенных каких-либо включений, от пироба. Под микроскопом минерал совершенно однороден, свеж. Однако все зерна в количестве 800 мг были просмотрены под бинокулярной лупой.

Химические анализы этого омфацита помещены в табл. 3 за номерами 1а и 1б. Они сделаны из общей навески по одинаковой методике (исключая определение щелочей и FeO — во втором случае).

Результаты двух анализов (1а и 1б) не одинаковы, главным образом за счет CaO, которой больше в 1б, и A₂O₃, Fe₂O₃, которых больше в 1а. Колебания содержания этих окислов могут быть в равной мере отнесены

Таблица 3

Химические анализы омфацита из эглогитов (в вес. %), включенных в кимберлиты трубки «обнаженная» (Якутия)

Компонента	1а	1б	$\Delta_{1а-1б}$	2	3	Δ_{\max} 1а-2
	одна навеска					
SiO ₂	54,34	53,95	0,39	53,50	53,39	0,84
TiO ₂	0,02	0,00	0,02	0,38	0,30	0,36
Al ₂ O ₃	7,23	6,65	0,58	5,03	5,78	2,20
Cr ₂ O ₃	0,17	—	—	1,06	0,08	0,89
Fe ₂ O ₃	1,53	0,61	0,92	1,62	3,76	0,09
FeO	1,27	1,55	0,28	2,03	1,19	0,76
MnO	0,09	—	—	0,07	0,02	0,02
MgO	14,09	14,02	0,07	15,30	14,26	1,21
CaO	18,06	19,92	1,86	17,37	18,74	0,69
Na ₂ O	2,90	3,10	0,20	2,50	1,82	0,40
K ₂ O	0,14	0,05	0,09	0,11	0,41	0,03
H ₂ O ⁺	0,51	} 0,42	} 0,14	1,06	0,48	0,55
H ₂ O ⁻	0,05			—	0,10	0,05
V ₂ O ₅	0,03	—	—	—	—	—
Сумма....	100,43	100,27	—	100,03	100,33	—
Навеска, мг	500	220	—	—	—	—
Уд. вес	3,310	—	—	3,33	3,19	—
2V	+76°	—	—	+66°	—	—
cNg	42°	—	—	40°	—	—
n _g	1,693	—	—	1,704	1,706	—
n _p	1,671	—	—	1,676	1,684	—

Примечание. 1а — О. П. Острогорская, 1963 г.; 1б — Г. А. Осолодкина (дар Минералогическому музею); 2 — Т. М. Саблина (Милашов, 1960); 3 — А. П. Бобриевич и др., 1964.

Для 1а и 1б удельный вес определен микрометодом В. А. Амелиной; оптические константы — И. В. Гинзбург и Н. Г. Удовкиной; спектральный анализ не обнаружил никаких других элементов, кроме найденных химическим анализом (С. И. Неволина, 1963).

как к погрешностям обоих анализов, так и к различиям в составе двух частей одной навески омфацита. Если верно последнее, то возможно допущение о неоднородности состава ювелирно-прозрачных зерен омфацита, обедненных Al₂O₃ и Fe₂O₃ и обогащенных CaO во внешних частях, прилегающих к пирофу.

В коэффициентах кристаллохимических формул, показывающих истинное соотношение компонентов в минерале, расхождения в составе омфацита (табл. 4; 1а, 1б) меньше, чем в весовых процентах. При достаточной близости обеих формул омфацита они разнятся недостатком R³⁺ в 1б, равным избытку R³⁺ в 1а. Взяв среднее арифметическое из 1а и 1б, получаем идеально скомпенсированную формулу омфацита. Тем самым признается приемлемой точность обоих анализов, выполненных по современной классической прописи, а также представительность небольших навесок (500 и 220 мг). Таким образом, судя по анализам одного и того же омфацита, даже у этого совершенно прозрачного минерала нет абсолютного постоянства состава.

Другой омфацит (табл. 3, анализ 2) в зеленых короткопризматических зернах (до 7—15 мм), плеохроирующий в зеленоватых тонах под микроскопом, был извлечен из пород, состоящих на 50% из омфацита, на 35% из пирофа и на 15% из энстатита. Эти породы, по составу являющиеся эгло-

Коэффициенты при формулах омфацигов *

Номер анализа	X = M ₂				Y = M ₁					Z			Избыток (+) или недостаток (-) эквивалентности в 1
	Ca	Na	K	Mg	Mg	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Al	Cr	Si	Ti ⁴⁺	Al	
1а	0,70	0,19	0,01	0,10	0,66	0,04	0,04	0,26	—	1,95	—	0,05	(+) 0,05 Fe ³⁺ Al
1б	0,76	0,21	0,00	0,03	0,72	0,05	0,02	0,21	—	1,93	—	0,07	(-) 0,05 Fe ³⁺ Al
1а, б _{ср}	0,73	0,20	0,005	0,065	0,69	0,045	0,03	0,235	—	1,94	—	0,06	0,00
2	0,75	0,18	0,01	0,06	0,64	0,06	0,05	0,22	0,03	1,97	0,01	0,02	(+) 0,09 Fe ³⁺ Al, Cr ³⁺
3	0,78	0,14	0,02	0,06	0,67	0,04	0,10	0,19	—	1,93	0,01	0,06	(+) 0,07 Fe ³⁺
Δ1 _{ср} -2	0,02	0,02	0,005	0,075	0,05	0,015	0,02	0,015	0,03	0,01	0,01	0,04	—

* Расчет на основе четырех катионов ($X+Y+Z=4$).

гитами, были названы изучавшим их автором «гранатовыми вебстеритами» (Милашев, 1960).

Наконец, третий омфациг (табл. 3, анализ 3) происходит из метаморфических эклогитов, более подробных сведений о которых не имеется (Бобриевич, Илупин и др., 1964). О самом же омфациге как о прозрачном в зернах и легко сепарируемом от пироба до совершенно чистого концентрата — нам известно из любезного сообщения Н. П. Илупина.

Колебания содержания каждого окисла по данным всех анализов омфацигов на первый взгляд не поддаются увязке. Из максимальных расхождений в их количествах следует некоторая взаимозависимость (табл. 3). Наибольшие расхождения в содержании полуторных окислов обнаруживают связь с изменениями в содержании щелочей и кремнезема — с одной стороны, и с изменениями содержания окислов кальция, магния и железа — с другой.

Кристаллохимические формулы омфацигов, вычисленные из соответствующих химических анализов, нагляднее и точнее отображают взаимосвязь в колебании содержания катионов (см. табл. 4). Здесь прежде всего четко вырисовывается принадлежность данных пироксенов к омфацигу. Тяготеющему по составу и к диопсиду или авгиту, так как характеризующие его эквивалентные количества Al в M₁ и Na (+K) в M₂ невелики — каждый порядка 0,20 единиц формулы.

Для двух омфацигов — 1_{ср.} и 2 (табл. 4) — намечается взаимосвязь с ассоциирующими минералами и их количеством. Так, в омфациге 2, находящемся совместно с энстатитом, меньше магния, который отчасти соединен в энстатите, и соответственно больше кальция, чем в омфациге 1_{ср.} В последнем, сопровождаемом почти вдвое меньшим количеством пироба, больше алюминия, который не связан в пиробе.

Итак, некоторые вариации химического состава рассмотренных омфацигов отображают возможные различия в составе отдельных частей их крупных кристаллов (1а и 1б), а также явные различия в количественном соотношении минералов в горных породах (1 и 2).

На треугольной диаграмме (рис. 1, а) точки составов изученного омфацига — 1а и 1б удалены одна от другой примерно так же, как и от омфацига 3, но они ближе к омфацигу 2.

**Фассаит и диопсид
из метасоматически измененных траптов
района р. Вилюй**

Прекрасно оформленные кристаллы фассаита псевдодипирамидального облика были найдены (Надеждина и др., 1962) на берегу р. Вилюй, примерно в том месте, где сейчас располагается створ Вилюйской ГЭС. Этот фассаит изучен полнее и подробнее, чем фассаиты из других мест СССР. Новое исследование вилюйской пироксеновой породы уже дало интересные результаты (Гинзбург, 1969).

Фассаитовая минерализация р. Вилюй находится в пределах Ахтарандинской зоны разломов, давно знаменитой великолепными кристаллами вилюита и загадочного ахтарандита. Вновь изучалась фассаитсодержащая порода из обнажения, вскрытого при прокладке дороги по берегу р. Вилюй и расположенного на участке, обследованном ранее В. В. Юдиной.

Образцы фассаитовой породы оказались сложенными двумя пироксенами. В мелкозернистом агрегате светло-зеленого диопсида находятся участки, гнезда, цепочки, вкрапления темно-зеленого пироксена—фассаита, представленного средними по величине (до 2 мм) и крупными (до 10 мм) кристаллами (указана окраска зерен в породе). В агрегате фассаита также наблюдаются участки зоны и отдельные выделения диопсида.

Для получения мономинеральных фракций пироксенов была взята россышь кусочков от ряда крупных образцов. Кусочки пироксеновой породы дезинтегрировались на отдельные кристаллы и их сростки, затем просеивались. Пироксены промывали и очищали от налетов в воде. Обработывали соляной кислотой для удаления кальцита, серпентинового минерала, хлоритов, цеолитов и вновь промывали водою.

Фракция меньше 0,5 мм составила пробу II (см. табл. 5). Мелкие кристаллики ярко-зеленого (под лупой) фассаита отделялись от мелких кристалликов и друз бледно-зеленого (под лупой) диопсида по большему удельному весу и по большей степени намагничивания. Затем наиболее чистые мелкие кристаллики ярко-зеленого фассаита без бурых ядер отбирали под лупой для анализа. Мелкие кристаллики и друзы бледно-зеленого диопсида, просмотренные под лупой, составили навеску для их химического анализа.

Фракция больше 0,5 мм — до 5 мм (проба I) представлена отдельными крупными кристаллами фассаита. Их дробили до 0,35—0,15 мм. Была сделана попытка разделить бурые ядра от ярко-зеленых краев кристаллов тяжелыми жидкостями и с помощью электромагнита. Но они не разделились, хотя их наиболее чистые осколки отделились от сростков. Из одной фракции одновременно отбирали навеску бурых и навеску ярко-зеленых зерен. Эти бурые и ярко-зеленые части кристаллов сохраняют одинаковую окраску в продольных и поперечных сечениях под бинокулярной лупой в неполяризованном свете и под микроскопом при одном никеле.

Результаты трех новых химических анализов фассаитов вместе с двумя литературными (проба III) и двумя впервые выполненными анализами диопсида помещены в табл. 5. Новые анализы для краев и ядер крупных кристаллов несколько отличаются от прежних (см. соответственно 1а, 1б, 2, 4а, 4б)

Сравним анализ 2 мелких ярко-зеленых кристалликов (без бурых ядер) и анализ ярко-зеленых краев зон крупных кристаллов 1б. Различия в определении каждого из окислов в обоих анализах крайне незначительные: от 0,48—0,25 до 0,09—0,01 вес. %. Отсюда следует не только высокая точность силикатных анализов, но и полная идентичность состава представляющихся одинаковыми ярко-зелеными фассаитами: краев крупных кристаллов (с бурыми ядрами) и мелких кристаллов (без бурых ядер), взятых из одного места и тщательно отобранных на анализ. Ярко-зеленый фассаит краев

Химические анализы фассаитов и диопсида (в вес.%) из метасоматически измененных траппов района Вилюйской ГЭС (Якутия)

Компоненты	I *		II *				III *	
	1а	1б	2	Δ1б-2	3а	3б	4а	4б
	Фассаит		Диопсид				Фассаит	
	бурый	ярко-зеленый	бледно-зеленый		бурый	ярко-зеленый		
SiO ₂	41,57	46,00	45,73	0,27	50,30	—	40,26	46,33
TiO ₂	2,82	0,25	0,50	0,25	0,41	0,48	2,96	0,26
Al ₂ O ₃	11,95	9,50	9,13	0,37	4,90	4,47	12,90	7,68
Fe ₂ O ₃	6,40	5,69	6,04	0,35	2,09	3,57 общ.	6,19	5,11
FeO	0,90	1,51	1,50	0,01	1,89		1,23	1,22
MnO	0,07	0,08	0,09	0,01	0,08	—	0,00	0,04
MgO	11,94	12,37	12,80	0,43	14,93	—	11,65	13,59
CaO	23,41	24,75	24,66	0,09	25,20	23,23	24,73	25,26
Na ₂ O	0,06	0,05	0,04	0,01	0,14	0,20	0,17	0,22
K ₂ O	0,08	0,00	0,01	0,01	0,00	0,08	0,02	0,02
H ₂ O ⁺	0,55	—	—	—	—	—	0,02	0,02
H ₂ O ⁻	0,00	—	—	—	—	—	0,00	0,10
Сумма	99,73	100,20	100,50	—	99,94	—	100,13	99,98
Навеска, мг	210	800	600	—	980	70	>1000?	>1000?
Уд. вес	≥3,26 ≤		3,18	—	3,05		3,37	3,33
2V	—	—	—	—	+60±2°		+49°	+68°
cNg	—	42—46°		—	36—40°		51°	42°
n _g	—	1,726		—	1,708		1,751	1,722
n _p	—	1,695		—	1,684		—	—

* Номер пробы.

Примечание. Аналитики: 1а — Р. Л. Телешова; 1б, 2, 3а — О. Г. Упанов; 3б — Р. Л. Телешова, Л. С. Абрамова (материал из привоза Бюро минералов, 1966 г.); 4а и 4б — П. Н. Ниссембаум (Надеждина и др., 1962). Для 1а и 1б удельный вес дан по удельному весу жидкости, в которой обогащался пироксен; для 2, 3а и 3б удельный вес определен микрометодом В. А. Амелиной; оптические константы — И. В. Гинзбург при участии Н. А. Спротининой. В сумму 4а и 4б входит SrO (по 0,02).

его кристаллов из другого места того же участка — 4б — по сравнению с двумя упомянутыми — 1б и 2 — обеднен Al₂O₃, Fe₂O₃, но обогащен CaO и MgO (не загрязнен ли диопсидом анализ 4б?). Данные двух анализов бурых ядер фассаита из разных мест тоже неодинаковы: 4а обогащен Al₂O₃, Na₂O, CaO, но обеднен SiO₂, Fe₂O₃ и MgO по сравнению с 1а.

Если пренебречь возможным загрязнением пироксенов (4а, 4б) погрешностями их анализов (как технического порядка, так и связанными с индивидуальностью химиков), то можно принять различия между однократно окрашенными фассаитами, за истинные. Тогда правомочен вывод о некоторых вариациях состава внешне и оптически одинаковых пироксенов бурых или ярко-зеленых фассаитов из близких мест одного участка метасоматитов.

Два анализа диопсида (полного — 3а — и частичного 3б), сделанные из частей одной навески, имеют незначительные отличия, обусловленные по-видимому, разными размерами навески и поэтому разной степенью усреднения.

Коэффициенты при формулах фассаитов и диопсида

Минералы	Номер анализа	X = M ₂			Y = M ₁						Z			Избыток валентности в Y	
		Ca	Na	Mg	Mg	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Al	Mn	Ti ³⁺	Si	Fe ⁴⁺	Al		
Фассаит	Бурый	1а	0,94	—	0,06	0,61	0,18	0,03	0,18	—	—	1,56	0,08	0,36	0,00
		4а	0,94	—	0,06	0,61	0,18	0,03	0,10	—	0,08	1,56	—	0,41	0,08 Fe ³⁺ , Al, Ti ³⁺
			0,99	0,01	—	0,65	0,17	0,04	0,14	—	—	1,50	0,08	0,42	0,12 Fe ³⁺ , Al
			0,99	0,01	—	0,65	0,17	0,04	0,06	—	0,08	1,50	—	0,50	0,20 Fe ²⁺ , Al, Ti ³⁺
	Ярко-зеленый	2	0,98	—	0,02	0,68	0,17	0,05	0,10	—	—	1,69	0,01	0,30	0,03 Fe ³⁺ , Al
		16	0,98	—	0,02	0,66	0,17	0,05	0,11	0,01	—	1,69	—	0,31	0,03 Fe ³⁺ , Al
		46	0,99	0,01	—	0,74	0,14	0,04	0,08	—	—	1,73	0,01	0,26	0,05 Fe ³⁺ , Al
Диопсид	3а	0,99	0,01	—	0,81	0,06	0,05	0,07	Ca = 0,01		1,85	0,01	0,14	0,01 Fe ³⁺ , Al	
	3б	0,96	0,02	0,02	0,83	0,05	0,05	0,07	—	—	1,87	0,01	0,13	0,01 Fe ³⁺ , Al	

Примечание. Титан отнесен к трехвалентному и помещен в Y условие, если бурая окраска фассаита связана с Ti³⁺ в Y. При этом получается большой дефицит R³⁺ в Y. Расчет 3б условен, так как химический анализ частичный. Принято, что MnO — как в 3а, а SiO₂ и MgO — больше, поскольку Al₂O₃ и CaO в 3б при сумме 100 больше, чем в 3а. Расчет на основе (X+Y+Z)=4

Кристаллохимические формулы бурого фассаита даны в двух вариантах с Ti^{3+} и с Ti^{4+} в Z (табл. 6). Поскольку нет безусловных признаков связи бурой окраски фассаитовых ядер с Ti^{3+} в позиции Y , принимаем, что в них Ti^{4+} находится в Z , как принято для других рассмотренных нами пироксенов (см. табл. 4, 6, 9).

Судя по расчету гетеровалентного изоморфизма, формула вновь анализированного бурого фассаита при Ti^{4+} в Z дала полное покрытие R^{3+} в Z с R^{3+} в Y (1а). Формулы четырех других фассаитов и двух диопсидов имеют некоторый недостаток R^{3+} в Y для компенсации R^{3+} в Z ; причем в формулах ранее анализированных фассаитов (4а, 4б) этот недостаток больше.

Недостаток R^{3+} в Y служит признаком пониженного (отрицательного потенциала) кислорода при формировании данных пироксеновых апоферитовых метасоматитов.

Колебания коэффициентов при катионах кристаллохимических формул (см. табл. 6) у фассаитов одного цвета и у диопсида — порядка тысячных долей: в парах вновь выполненных анализов (1б, 2 и 3а, 3б) — 0,01 — 0,04, а в парах, в которых один анализ литературный (1а, 4а и 1б, 4б) достигает 0,06 — 0,08.

Различия в химизме между разноокрашенными фассаитами — бурый (1а) и ярко-зеленым (1б, 2), — а также между последним и диопсидом (3а) гораздо существеннее (табл. 7).

Таблица 7

Различия химизма разноокрашенных пироксенов

Пары пироксенов	$\Delta Al, Fe^{3+}$ в Y	ΔAl в Z	ΔTi в Z
Бурый и ярко-зеленый фассаиты	0,09	0,06	0,08
Ярко-зеленый фассаит и бледно-зеленый диопсид	0,15	0,16	—

Несмотря на указанные различия химизма тот и другой фассаит укладываются в формулу, принятую для этого минерала и определяемую радикалом $[Si_{1,75-1,50} Al_{0,25-0,50}]$. Бурый фассаит ядра принадлежит к глиноземистым представителям фассаитов, к тому же обогащен титаном, а ярко-зеленый фассаит краевой зоны и самостоятельных кристаллов относится к менее глиноземистым фассаитам, бедным титаном (см. позицию Z фассаитов в табл. 6).

Сравнение условий нахождения и результатов химических анализов и формул бурого, ярко-зеленого и бледно-зеленого пироксенов, слагающих описываемые пироксеновые метасоматиты типа скарнов, приводит к следующим выводам:

1. Пироксеновая порода сформировалась в два этапа. Первый — последовательная кристаллизация сперва бурого, а затем ярко-зеленого фассаита. Второй — одновременная кристаллизация ярко-зеленого фассаита и бледно-зеленого диопсида.

2. Различия в составе бурого и ярко-зеленого фассаитов определяют количественные изменения состояния системы; уменьшение в последние слабых оснований — алюминия и титана, по-видимому, связано с повышением активности щелочей.

3. Различия в составе ярко-зеленого фассаита и бледно-зеленого диопсида за счет алюминия знаменуют собой качественный скачок физико-химического состояния системы, приведший к несмесимости, т. е. к совместной кристаллизации двух пироксенов разного состава.

Этот первый доказанный случай несмесимости природных диопсида и фассаита подробнее рассмотрен ранее (Гинзбург, 1969). Взаимное расположение точек состава фассаитов и диопсида представлено на рис. 1,б.

Авгит из порфиринов Грузии

Авгит из порфиринов Грузии, являющийся украшением многих музеев и учебных коллекций, образует крупные (до 1—1,5 см) хорошо морфологически оформленные вкрапленники в так называемых авгитовых порфиритах верхнеэоценовой вулканогенной толщи, расположенной на территории Аджарской АССР (Грузия). Рассматриваемые здесь авгиты — из скалы над морем у селения Цихисдзири и из значительно удаленного от него обнажения около села Дагва — происходят из единого потока основной лавы. Судя по общему облику под микроскопом и по оптическим константам, пироксен вкрапленников в пределах этого потока одинаков (Гвахария и др., 1965). Имеющиеся химические анализы вкрапленников пироксена из двух названных точек и для сравнения из среднеэоценовых андезито-базальтов Кохта (Грузия) приведены в табл. 8.

Изученные кристаллы пироксена Цихисдзири из коллекции Минералогического музея окрашены в черный цвет, непрозрачны. В раздробленном виде при равной размерности зерен они показали разную окраску в неполяризованном свете под лупой. Одни зерна светло-зеленые, прозрачные, не изменяющие тон и интенсивность при поворотах. Они именуются далее зелеными. Другие зерна обладают разной окраской в разных кристаллографических направлениях: при взгляде по оси *c* (т. е. в торец) они светло-бурые с красноватым надцветом, а при взгляде по оси *b* или *a* (т. е. поперек) — серовато-зеленые. Эти зерна в дальнейшем называются буро-зелеными.

Чередование светло-зеленоватых и светло-буроватых зон разной ширины без проявления плеохроизма наблюдалось и под микроскопом в поляризованном свете в нормальных и толстых шлифах, обычно в поперечных к оси *c* разрезах кристаллов.

Кристаллы дробили, разделяли тяжелыми жидкостями и на электромагните в безуспешной надежде получить концентраты разноокрашенных зерен. Затем из фракций 0,25 — 0,15 мм под бинокулярной лупой отдельно выделяли зеленые и буро-зеленые зерна, свободные от включений и тонкопорошковатых налетов на трещинках бывших кристаллов.

Как зеленые, так и буро-зеленые осколки — зерна многих кристаллов или одного кристалла внешне не отличимы между собою. Вместе с тем химические составы зерен одной окраски отличаются в разной степени. Так, полученные микрометодом составы зеленых зерен 1в (из многих кристаллов) и 2б (из одного кристалла) практически одинаковы. Различия составляют — всего десятые (редко сотые) доли весового процента.

Составы буро-зеленых зерен 1а, 1б (из многих кристаллов) и 2а, 3а (каждый из одного кристалла) различны. Самыми различающимися оказались два анализа — 1а и 1б, хотя их отдельно отобранные навески получены из общего концентрата многих кристаллов и анализы сделаны одним химиком. Колебания в содержаниях главных окислов достигают 4,37 — 3,02 — 1,13 вес.%, а второстепенных — десятых и сотых долей их. Средний из этих двух анализов оказался наиболее близким к анализу 3а, который характеризует состав одного кристалла и который выполнен тем же методом и тем же химиком. Различия в содержании главных окислов у них 2,95—1,93; 0,78—0,40 вес. %.

Различия в составе между буро-зелеными и зелеными зернами (частями кристаллов) находятся в близких пределах как для многих исходных кристаллов — 1а, 1б_{ср.}, 1в, так и для одного исходного кристалла — 2а, 2б и 3а.

Химические анализы вкрапленников авгита (в вес. %) из авгитовых порфиритов Цихисдзври (1, 2, 3, 4), Дагва (5) и из андезитов-базальтов Кохта (6)

Компоненты	Много кристаллов, одна проба				Один кристалл, 1,1 г		Один кристалл, 1,6 г	Много кристаллов		
	1а	1б	1а, б _{ср}	1в	2а	2б	3а	4	5	6
	буро-зеленый			зеленый	буро-зеленый	зеленый	буро-зеленый	?	?	?
SiO ₂	48,41	47,28	47,85	49,97	—	—	47,44	50,37	49,98	47,10
TiO ₂	0,84	0,63	0,73	0,50	0,81	0,52	1,51	0,37	0,55	—
Al ₂ O ₃	11,17	6,70	8,94	3,84	5,16	3,53	7,04	4,55	5,14	13,00
Fe ₂ O ₃	0,57	3,59	2,08	2,08	8,48	6,19	4,15	3,59	3,78	—
FeO	3,65	5,11	4,38	4,35						
MnO	0,34	0,24	0,29	0,21	—	—	0,83	0,07	0,11	—
MgO	10,37	14,67	12,52	16,68	14,80	16,02	15,14	12,70	13,90	10,00
CaO	23,32	21,04	22,18	21,90	20,95	21,65	21,61	22,62	20,68	20,00
Na ₂ O	0,52	0,45	0,48	0,44	—	—	0,38	0,81	Сл.	—
K ₂ O	0,25	0,10	0,17	0,26	—	—	0,25	Сл.	»	—
H ₂ O ⁺	0,70	—	0,35	0,00	—	—	0,17	0,25	0,20	—
H ₂ O ⁻				0,00	—	—	0,04	0,27	0,16	—
Сумма . .	100,14	99,81	99,97	100,16	—	—	99,99	99,96	100,15	100,00
Навеска, мг	500	240		450	60	70	500	>1000	>1000	?
Уд. вес		3,24—3,26		~3,16	≤3,28	≤3,28	>3,28	—	—	—
2V		+58°		58°	—	—	56±1°	54—56°	—	—
cNg		45°		45°	—	—	40±1°	40—44°	—	—
n _g		1,724		1,714	—	—	—	1,700±0,02	—	—
n _p		1,692		1,692	—	—	—	1,673±0,02	—	—

Примечание. Аналитики: 1а, 1б — Г. А. Осолодкина; 1в — Р. Л. Телешова; Л. С. Абрамова; 2а и 2б — Л. С. Абрамова; 3а — Г. А. Осолодкина (привоз Бюро минералов, 1959 г.); 4 и 5 — В. И. Кобшвили; 6 — Н. Н. Смирнов (Гвахария и др., 1965).

Для 1а, 1б, 1в удельный вес найден микрометодом В. А. Амелиной; для 2а, 2б — по отношению к удельному весу жидкости, в которой обогащались пироксены. Оптические константы определены для 1а, 1б, 1в И. В. Гинзбург и Н. А. Спротинной; для 3а — И. В. Гинзбург.

Спектральный анализ на одну пластинку равновеликих навесок показал в буро-зеленых зернах 1а, 1б больше Ca, Ni, Na, Cu, Ti, V, Sb, чем в зеленых (1в), и присутствие в первых Sc при близких количествах Ga, Li и Sr в обоих из них (аналитик С. И. Неволнина, 1963 г.). В пробах 4 и 5 спектральным анализом обнаружены Ba, Sr, Cu, Co, W, Sn, Be, Li, Zr, Ga, а весовым химическим анализом — следы P₂O₅ и NiO (Гвахария и др., 1965). В сумму 4 и 5 входят (соответственно) Cr₂O₃ — 0,15; 0,07; V₂O₅ — 0,03; 0,04; SO₃ — 0,30; 0,34.

Сопоставляя один с другим анализы зеленых (1в, 2б) и буро-зеленых (1а, 1б_{ср}, 3а, 2б) частей, находим, что буро-зеленые характеризуются более высоким содержанием глинозема, окиси титана при сходном содержании суммы закисного и окисного железа и суммы щелочей, а также при варьирующем содержании других окислов. Повышенным содержанием TiO₂ объясняется, по-видимому, и большое значение величины n_g у буро-зеленых зерен. Литературные анализы пироксенов (4, 5 и 6) в целом заметно различаются между собой и отличаются от новых анализов (табл. 8).

Коэффициенты при формулах авгитов

Цвет	Анализ	X = M ₂				Y = M ₁				Z		Избыток (+) или недостаток (-) валентности в Y		
		Ca	Mg	Na	K	Mg	Fe ⁺	Mn	Fe ⁺	Al	Si		Fe ⁺	Al
Буро-зеленый	1a	0,93	0,02	0,04	0,01	0,56	0,11	0,01	0,02	0,30	1,75	0,02	0,19	(+) 0,08 Al, Fe ³⁺
	1б	0,83	0,13	0,04	—	0,68	0,16	—	0,10	0,06	1,75	0,02	0,23	(-) 0,11 Fe ³⁺ , Al
	1a, 1б _{ср}	0,88	0,08	0,04	—	0,62	0,14	—	0,06	0,18	1,77	0,02	0,21	(-) 0,01 Fe ³⁺ , Al
Зеленый	1в	0,86	0,10	0,03	0,01	0,81	0,14	—	0,05	—	1,82	0,02	0,16	(-) 0,15 Fe ³⁺ , Al
	1a, б _{ср}	0,02	0,02	0,01	0,01	0,19	—	—	0,01	0,18	0,05	—	0,05	
Буро-зеленый	3a	0,85	0,11	0,03	0,01	0,72	0,04	0,02	0,12	0,10	1,75	0,04	0,21	(-) 0,03 Fe ³⁺ , Al
	4	0,90	0,04	0,06	—	0,67	0,12	—	0,11	0,10	1,89	0,01	0,10	(-) 0,05 Fe ³⁺ , Al
	5	0,83	0,17	—	—	0,60	0,16	—	0,11	0,13	1,88	0,02	0,10	(+) 0,14 Fe ³⁺ , Al
	6	0,83	0,17	—	—	0,39	0,26	—	—	0,35	1,77	—	0,23	(+) 0,12 Al

Примечание. Анализы 4—6 пересчитаны вновь.

анализы 1—3), хотя имеются случайные близкие значения отдельных окислов.

Правильнее и интереснее сравнивать составы пироксенов на уровне кристаллохимических формул (табл.9). Различие их обусловлено гетеро-валентным изоморфизмом типа Si → Al и Mg → Al, Fe³⁺; изоморфизм Ca → Na, Mg → Al, Fe³⁺ незначителен. Буро-зеленые части многих кристаллов (1a, б_{ср}) и одного кристалла (3a) по Al в Z, Fe³⁺ + Fe²⁺ в Y и по Ca в X можно считать совсем похожими. Пироксены 4 и 5 из тех же пород особые: в них меньше всего Al в Z; а пироксен 6 из другой породы другого возраста по Al в Y и в Z подобен буро-зеленому (1a).

Зеленые и буро-зеленые части кристаллов различаются по содержанию Fe³⁺ и Mg в Y, но главным образом по Al: в зеленых содержится меньше Al в Y (на 0,06—0,16) и в Z (на 0,07—0,09). Отсюда был сделан вывод о том, что уменьшение количества Al — показатель повышения активности щелочей при сохранении их прежнего количества. Из существовавших зон и целых кристаллов с разным содержанием Al допускается перемещение активности щелочей в процессе кристаллизации вкрапленников пироксенов. Недостаток или избыток Fe³⁺ в Y указывает на неустойчивость потенциала кислорода при их кристаллизации (Гинзбург, 1971).

Из кристаллохимических формул следует близость составов всех этих пироксенов к пограничной зоне авгитов, салитов и фассаитов. По содержанию кальция пироксены 1в, 5 относятся к богатым кальцием авгитам, а пироксены 1a, 4, 6 — к салитам; по Al в Z пироксены 1б и 3a принадлежат к фассаитам. Название «диоксид-авгит» неприемлемо. Общее название «авгит» сохранено за ними по традиции.

Расположение точек на треугольной диаграмме (рис. 1, в), отвечающее отношению Ca : Mg : Fe, дает несколько иную картину сходства и различия пироксенов, чем та, которая получается при сопоставлении коэффициентов их формул. Например, сходные по формулам 3a и 1a, б_{ср} расположились дальше один от другого, чем от 4 с иной формулой. Из 3a и 1a, б_{ср} первый оказался ближе к 1в, хотя получен из другого концентрата. В удаленности точек 1a и 1б сказывается не только большее содержание в 1a Ca в X, но и большее содержание Al в Y, понижающее количество Mg и Fe в Y и тем самым еще более повышающее значение Ca в отношении Ca : Mg : Fe⁺. Точки же 4 и 5 с таким же, как у 1a и 1б, содержанием Ca в X менее удалены одна от другой, так как у них одинаковое количество Al в Y.

Итак, химическим исследованием полизональных авгитов Цихисдзир выявлена пульсационная изменчивость процесса их кристаллизации, а при сравнении новых анализов с литературными обнаружены различия условий кристаллизации авгитов в разных частях потока.

Заключение

Основные итоги исследования вариаций состава пироксенов по данным химических анализов их средних проб формулируются следующим образом.

1. Судя по коэффициентам кристаллохимических формул (табл. 2, 6) различие в составе тех же самых пироксенов даже из разных навесок весьма незначительно и составляют у эгирина (1а, 1б) для Al — 0,02, для K, Fe²⁺, Fe³⁺, Ti — по 0,01, для остальных равны; у ярко-зеленого фассаита (1б, 2) для Al и Mg — по 0,02, для остальных равны.

Другие из тех же самых пироксенов оказались не совсем такими же, обнаружив различия в составе у эгирина 1а и эгиринов 1б, 1в (табл. 2) омфацитов 1а, и 1б (табл. 4) и особенно существенные у буро-зеленых авгитов (1а, 1б, 3в): Mg — 0,25; Al — 0,20; Fe²⁺ — 0,12; Ca и Fe³⁺ — по 0,10; Si — 0,04; Ti и Mn — 0,02, Na и K — по 0,01 (табл. 9).

Все внешне различающиеся пироксены показали различный состав три пироксена метасоматических (табл. 6) и два — эффузивных горных пород (табл. 9). Постоянство состава и свойств пироксенов — следствие относительного постоянства условий их образования. Переменность — признак изменений условий образования. Чем значительнее эти изменения, тем существеннее они отражаются на составе и свойствах пироксенов (два эгирина, два омфацита, два фассаита и диопсид, два авгита из которых один весьма непостоянен).

2. Отражение вариаций химизма тех же самых пироксенов на треугольных диаграммах, за наглядностью которых скрываются искажения состава, иллюстрирует рис. 1. Все пироксены дали почти одинаковый разброс фигуративных точек вновь и ранее анализированные, похожие на целых кристаллах (эгирина, омфацит, диопсид) или в отдельных зонах (фассаит, авгит). Примерно такой же разброс точек получен у внешне незональных пироксенов (эгирина, омфацит), у последовательно (фассаит и пульсационно (авгит) зональных и у сосуществующей пары (фассаит, диопсид). Итак, разброс точек не служит точным критерием изменения состава пироксенов и, конечно, не позволяет судить о причинах изменения их состава.

3. Наметилась связь колебания состава с размерностью кристаллов пироксенов и со степенью их усреднения в навеске. Отдельные анализы, выполненные из множества мелких кристаллов или их частей (эгирина, диопсид, ярко-зеленый фассаит), показали большую сходимость, чем отдельные анализы, сделанные из небольшого количества крупных кристаллов (омфацит, авгит).

4. На примере зональных кристаллов особенно четко проявилась связь вариации химизма с условиями кристаллизации. Постоянство буро- и ярко-зеленой зон фассаитов указывает на равновесность физико-химической обстановки при образовании каждой из этих зон. Изменчивый состав буро-зеленых частей и почти одинаковый — зеленых полизональных авгитов свидетельствует о пульсирующей неравновесности физико-химической среды при их возникновении.

5. На материале статьи дополнительно выявлено, что а) эгирина из магматических и аутометасоматических гранитов может иметь одинаковый состав; б) эклогиты из кимберлитов могут содержать омфацит не только типичный, но и переходный к диопсиду или к авгиту; в) метасоматический фассаит и диопсид могут иметь разрыв смесимости; г) эффузивный пироксен может иметь состав фассаита и салита, т. е. пироксенов долго считавшихся характерным и только для метасоматических и метаморфических пород.

6. Результаты исследования вариаций состава одного и того же пироксена из тех же самых горных пород могут быть приняты во внимание при изучении химизма других силикатов сложного, переменного состава — таких, как амфиболы, слюды и др.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- Бобринский А. П., Илупин Н. П., Козлов И. Т., Лебедева Л. И., Панкратов А. А., Смирнов Г. И., Харьков А. Д.* Петрография и минералогия кимберлитовых пород Якутии. Изд-во «Недра», 1964.
- Гвагария Г. В., Везиришвили Е. К., Багратишвили Т. Д., Манвелидзе Р. М., Ахведиани Р. А.* Пироксены.— Материалы по минералогии Грузии. Изд-во «Мецниереба», 1965.
- Гинзбург И. В.* К вопросу о петрохимии щелочных гранитов.— В кн. «Щелочные граниты Кольского полуострова». М.— Л., Изд-во АН СССР, 1958.
- Гинзбург И. В.* Пример несмесимости природных пироксенов — диопсида и фассаита — и критерии несмесимости.— Докл. АН СССР, 1969, 186, № 2.
- Гинзбург И. В.* К уточнению состава, наименования и условий образования эффузивных пироксенов (на примере двух месторождений Кавказа и Карпат).— Вулканизм и глубины Земли. Изд-во «Недра», 1971.
- Милашев В. А.*— Родственные включения в кимберлитовой трубке «Обнаженная».— Записки Всес. мин. об-ва, 1960, ч. 89, вып. 3.
- Надеждина Е. Д., Юдина В. Д., Яковлевская Т. А.* Зональный фассаит из метасоматически измененного траппа среднего течения Вилюя.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1962, вып. 77.
- Фельдман В. И.* Последовательность и условия кристаллизации породнообразующих минералов щелочных гранитов Тайдутского массива.— Изв. ВУЗов, серия геол. и разв., 1969, № 12.

Б. С. ГОРОБЕЦ, А. М. ПОРТНОВ

РАСШИФРОВКА СПЕКТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ АПАТИТОВ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Г. П. Барсанов и В. А. Шевелева (1954) показали на большом количестве образцов, что около 90% апатитов из различных месторождений люминесцируют в ультрафиолетовых лучах. Было установлено, что у апатитов встречается розовое, желтое, фиолетовое и сиреневое свечение. Позже в работе Е. И. Никитиной, В. И. Сотникова и М. Я. Щербаковой (1966) было описано (визуально) свечение апатитов из гранитоидов и грейзенов.

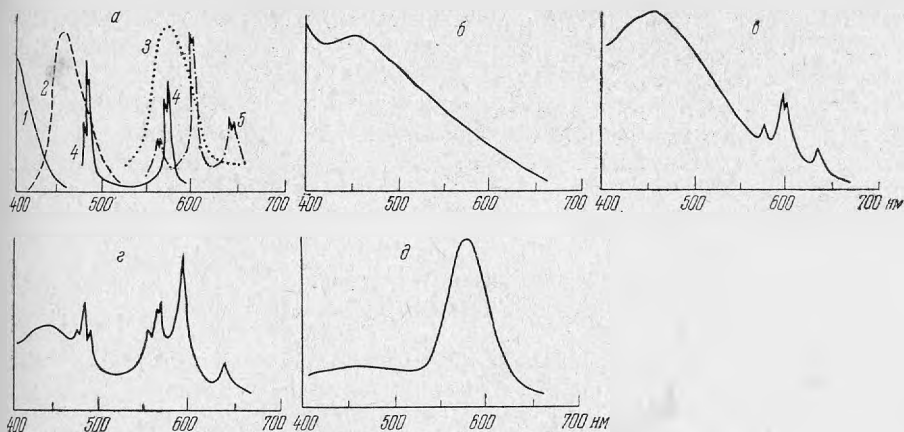
Мы исследовали спектральный состав люминесценции природных и синтетических апатитов. Спектры регистрировали в видимой области при возбуждении ультрафиолетом (ртутная лампа СВД-120 с фильтром УФС-2, выделяющим диапазон длин волн от 240 до 400 нм). Использовали спектрометр ИСП-51 с фотоэлектронной приставкой ФЭП-1, фотоумножителями ФЭУ-17А в диапазоне 400—600 нм и ФЭУ-38 (в красной области спектра). Образцами служили навески 180—200 мг чисто отобранного апатита фракции 0,3—0,2 мм, которые помещали в кварцевые пробирки.

Изучены спектры люминесценции апатитов из карбонатитов, щелочных пород и щелочных пегматитов, гранитов и гранитных пегматитов, скарнов и грейзенов, генетически связанных с гранитоидами, а также апатитов из метасоматических флогозитовых месторождений. Установлено, что для определенных типов месторождений люминесценция апатита имеет много общего. В некоторых случаях свечение минерала может служить диагностическим или типоморфным признаком, позволяющим выделять различные генерации апатита или же (при анализе шлихов) делать выводы о принадлежности апатита к определенным типам интрузивных пород.

Для выяснения причин люминесценции природных апатитов были синтезированы и изучены эталоны фторапатита с примесями ряда редкоземельных элементов, а также марганца.

Люминесценция синтетических апатитов

По известной методике (см. Делицын и Мелентьев, 1966) проводился синтез порошкообразного фторапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$. За исходные компоненты брали $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и CaF_2 (в молярном соотношении 3:1), предварительно прокаленные для удаления паров воды. К порошкам добавляли активатор (TRF_3 или TRCl_3) в концентрации от 0,1 до 2 вес. %, а затем их спекали при 1000°C. Реакция в твердой фазе приводила к образованию $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, что подтверждалось рентгеноструктурным, а также электронографическими анализами.



Спектры люминесценции апатита при 77°К

а — синтетический апатит с примесью Ce^{3+} (1), Eu^{2+} (2), Mn^{2+} (3), Dy^{3+} (4), Sm^{3+} (5); б — апатит из карбонатов; в — апатит из щелочных пород; г — апатит с высоким содержанием редкоземельных элементов из гранитоидов; д — апатит с высоким содержанием MnO из гранитоидов и генетически связанных с ними образований

Синтез проводился в различных окислительно-восстановительных условиях. Восстановительная среда обеспечивалась прокаливанием образцов в вакууме в присутствии графита, окислительная среда — прокаливанием на воздухе.

Спектры излучения некоторых TR^{3+} в апатите, синтезированном соответственно на воздухе и в вакууме (Горобец, 1967), состоят из групп узких линий, обусловленных электронными переходами во внутренней $4f$ -оболочке, что характерно для трехвалентных ионов редких земель. Наличие двух типов спектров объясняется различным способом зарядовой компенсации при замещении ионов Ca^{2+} ионами TR^{3+} . При восстановительных условиях синтеза компенсация может осуществляться дополнительными ионами F^- (или Cl^-). Структура апатита допускает размещение таких ионов фтора в пустотах, образующих каналы, параллельные оси c , между колонками кальциевых полиэдров. При окислительных условиях синтеза в структуру апатита внедряются ионы кислорода, которые могут замещать ионы F^- . Возможности таких замещений доказаны методом ЭПР (Piper a. o., 1965; Segall a. o., 1962). Кислородные ионы, входящие в состав центров свечения, изменяют их спектры.

Особо отметим характер спектра Ce^{3+} , который потребуется нам далее. Фторапатит, активированный церием, имеет фиолетовое свечение. В спектре образцов, синтезированных в восстановительной среде, имеется широкая полоса ультрафиолетовой люминесценции с максимумом при 395 нм. После прокалывания на воздухе эта полоса ослабевает. Таким образом, Ce^{3+} , имеющий всего один $4f$ -электрон, дает типичную для него и в других фосфатах широкую полосу свечения в ультрафиолете, соответствующую неразрешенному дублетному электронному переходу $5d^2 D_{3/2, 5/2} \rightarrow 4f^2 F_{5/2}$ (Марковский и др., 1966) — см. рисунок (кривая 1).

Особый случай имел место при активации апатита европием. Ионы европия удавалось переводить из двухвалентного состояния в трехвалентное и обратно. Фторапатит, синтезированный в восстановительных условиях с примесью EuF_3 , обнаруживал широкую голубую полосу свечения с максимумом при 460 нм (рис. 1, а, кривая 2). Эта полоса принадлежит двухвалентным ионам Eu^{2+} и обусловлена электронными переходами $4f^6 5d \rightarrow 4f^7$. Для сравнения заметим, что свечение Eu^{2+} во флюорите дает фиолетовую полосу с максимумом при 425 нм (Феофилов, 1956),

а свечение Eu^{2+} в $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ — полосу с максимумом при 415 нм (Назарова, 1959). Таким образом, полоса при 460 нм не может принадлежать ионам Eu^{2+} в структурах непрореагировавших CaF_2 или $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

После прокаливания на воздухе апатита с Eu^{2+} (синтезированного в вакууме) появлялся спектр свечения трехвалентного европия, который совпадал со спектром, полученным от образцов, активизированных европием непосредственно на воздухе (Горобец, 1967).

Расшифровка спектров люминесценции природных апатитов

Исследовали более чем 100 образцов апатита из различных типов месторождений СССР. В большинстве случаев свечение было слабым с четко выраженными полосами в спектрах. При температуре жидкого азота (77° К) свечение усиливалось (рис. 1, б—г), однако никаких принципиальных изменений не наблюдалось (в отличие, например, от флюорита, где при 77° К возбуждается яркая зеленая люминесценция Yb^{2+}) (Феофилов, 1956).

Почти во всех апатитах наблюдалась различная по интенсивности голубая полоса свечения с максимумом при 460 нм, совпадающая с полосой Eu^{2+} (рис. 1, а, кривая 2) в синтетическом фторапатите. Дополнительное доказательство ее принадлежности к примесным ионам Eu^{2+} заключалось в том, что после прокаливания в восстановительных условиях голубой пик резко усиливался (от 2 до 15 раз) за счет восстановления тех ионов европия, которые входили в апатиты в трехвалентной форме. Наоборот, при прокаливании тех же природных образцов на воздухе, а также в токе сухого кислорода голубое свечение исчезало за счет окисления европия, находившегося в двухвалентной форме. В последнем случае четко выделялось ультрафиолетовое свечение ионов Ce^{3+} (край полосы которого захватывал видимую фиолетовую область и совпадал с кривой 1, рис. 1, а).

Во многих образцах апатитов наблюдалось желто-оранжевая полоса с максимумом при 576 нм и полушириной, сужающейся при охлаждении до 77° К от 70 до 60 нм. Эта полоса совпадает с полосой свечения Mn^{2+} в синтетическом апатите (рис. 1, а, кривая 3). Отметим, что как было установлено Джонсоном (Johnson, 1962), Mn^{2+} изоморфно замещает ионы Ca^{2+} , расположенные как в семерной, так и в девятиерной координации.

Помимо описанных полос люминесценции, природные апатиты иногда дают слабые максимумы при 480 нм. По сообщению А. Н. Таращана и А. С. Марфунина (1969), они обусловлены электронными переходами в примесных ионах Dy^{3+} ; при низкой температуре отчетливо виден линейчатый характер спектра, совпадающего с линиями Dy^{3+} (рис. 1, а, кривая 4), наблюдавшимися нами в синтетическом апатите. Эти же авторы впервые установили в апатите свечение Sm^{2+} в области 720 нм. Самарий является люминогеном и в трехвалентной форме: спектр его излучения в структуре апатита приведен на рис. 1, а (кривая 5) и имеет группы линий при 565, 600 и 648 нм.

Три основных типа свечения природного апатита

В работах Г. П. Барсанова и В. А. Шевелевой (1954) по люминесценции апатита свечение оценивали визуально. В работе Е. И. Никитиной (1966) были высказаны некоторые предположения о конкретной природе центров свечения в апатите: голубое свечение связывали с присутствием молибдена, желтое — с присутствием Mn^{2+} и розовое — с присутствием Mn^{2+} и некоторых редких земель (Pr^{3+} , Sm^{3+}).

Изучение спектров люминесценции, основанное на активированных синтетических образцах, позволило нам достоверно установить наиболее активные примеси-люминогены в природном апатите и выделить его основные типы свечения.

Тип I. Визуально характеризуется голубым свечением. Наблюдаются широкие интенсивные полосы люминесценции Ce^{3+} (395 нм) и Eu^{2+} (455 нм). Последняя существенно шире, чем в синтетическом апатите из-за присутствия значительных «третьих» примесей. (Например, добавка 10% мол. Sr^{2+} увеличивает полуширину на 20%.) Свечение Mn^{2+} здесь отсутствует. Типичный спектр представлен на рис. 1, б¹.

Тип II. В спектрах присутствуют полосы свечения Ce^{3+} , Eu^{2+} , а также сравнительно слабые линии Sm^{3+} и иногда Mn^{2+} . Отношение интенсивностей в максимумах красной и голубой частей спектра < 1 и колеблется от 0,4 до 0,9. Типичный спектр свечения представлен на рис. 1, в. Сочетание указанных полос люминесценции дает сиреневый цвет.

Тип III. Яркость свечения Sm^{3+} или же Mn^{2+} существенно преобладает (рис. 1, г, д). Отношение интенсивностей в максимумах красной и голубой частей спектра > 1 (1,3–3,5). В образцах, богатых редкими землями, свечение Mn^{2+} не проявлено (рис. 1, г). К этому типу мы отнесли апатиты, дающие, как правило, оранжевое свечение с различными оттенками — от желтого до розового в зависимости от соотношения вкладов Mn^{2+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} .

Такое формальное разделение по цвету свечения отвечает связи апатита с различными типами горных пород, в которых происходил процесс образования.

Типоморфный характер свечения апатита

Апатит из различных месторождений карбонатитового типа (Ковдор, Вуори-Ярви, Гулинское, а также месторождений некоторых карбонатитовых массивов Восточной Сибири и Якутии) характеризуется свечением типа I, обусловленными примесями Ce^{3+} и Eu^{2+} . Количественные определения редкоземельных элементов в этих апатитах подтверждают резкое преобладание цериевой группы (церий — от 0,1 до 1%, самарий — от 0,01 до 0,1%, европий — от 0,001 до 0,01%). Линии Sm^{3+} здесь практически не проявлены ввиду гораздо меньшей вероятности их возбуждения (примерно на три порядка) по сравнению с Eu^{2+} и Ce^{3+} , что следует из «запрещенности» переходов внутри электронной f -оболочки для TR^{3+} . Это особенно существенно для апатита рассматриваемой группы, где среди люминесцирующих примесей превалирует Ce^{3+} и где большая часть европия содержится в двухвалентном состоянии. Для данных апатитов характерно также практически полное отсутствие марганца (0,01% MnO), который не улавливается ни в люминесценции, ни методом ЭПР².

Люминесценция типа II (сиреневая), обусловленная Ce^{3+} и Eu^{2+} , а также слабыми, но уверенно фиксируемыми линиями Sm^{3+} (0,1%), характерна для апатитов из щелочных пород и щелочных пегматитов Хибинского, Ловозерского, Ильменогорского, Инаглийского и Бурпалинского массивов.

В отдельных случаях, например в апатите из кальцитовых прожилков пироксен-полевошпатовых обособлений Вишневогорского щелочного массива, наблюдается также полоса свечения Mn^{2+} . Определенное сходство фиолетово-голубой части спектров свечения апатитов из карбонатитов

¹ В кривые внесены поправки на спектральную чувствительность фотоэлектронного умножителя и оптической системы.

² Наличие в структуре изучавшихся образцов Mn^{2+} проверялось по нашей просьбе Л. Г. Гилинской методом ЭПР. Во всех описанных ниже случаях интенсивность свечения Mn^{2+} коррелировала с его сигналом ЭПР.

и из щелочных массивов указывает на достаточно близкие условия минералообразования, характеризующиеся сравнительно высоким восстановительным потенциалом среды (преобладание Eu^{2+}).

Спектры люминесценции III типа (оранжево-розовое свечение) характерны для аксессуарных апатитов из гранитов и для апатитов из гранитных пегматитов с пьезооптическим сырьем Казахстана, редкометалльных и слюдяных пегматитов Карелии, пегматитов линии скрещения Урала, пегматитов Восточного Забайкалья (р. Менза), а также для апатитов из грейзенов и скарнов (Казахстан), генетически связанных с гранитоидами. Для этого типа наиболее активными люминогенами являются Mn^{2+} и иногда Sm^{3+} , Dy^{3+} . Содержание марганца колеблется от 0,1 до 1%.

Условия минералообразования в гранитоидах и генетически связанных с ними постмагматических образованиях, по-видимому, более окислительные по сравнению с таковыми в карбонатитах и щелочных породах. Этот вывод сделан на основании более резкого увеличения (в среднем в шесть раз) яркости свечения Eu^{2+} в апатитах из гранитоидов после прокалывания образцов в восстановительных условиях (описанных выше).

Таким образом, уменьшение роли Ce^{3+} и Eu^{2+} как люминогенов объясняется, во-первых, преобладанием в гранитоидах редких земель иттриевой группы и, во-вторых, тем, что большая часть европия находится в форме Eu^{3+} . Свечение же Ce^{3+} , кроме того, реабсорбируется здесь ионами Mn^{2+} — последний имеет в фосфатах полосу возбуждения в близком ультрафиолете (Горбачева, Кабакова, 1967), совпадающую по положению с максимумом полосы свечения церия.

Исключением из этого типа является высокотемпературный апатит I-й генерации из пегматитов Казахстана (его спектр ближе к типу II), где очевидно в результате повышенного радиоактивного фона наблюдаются преобладание люминесценции Eu^{2+} и Sm^{2+} и необычно высокая термолюминесценция. Интенсивное свечение Sm^{2+} отмечено нами еще только в одном случае, в апатите с р. Мензы. Очевидно, ионы Sm^{2+} образуются из Sm^{3+} исключительно под действием естественной радиации, и их присутствие не указывает на восстановительный потенциал среды минералообразования (в отличие от европия, который восстанавливается до двухвалентного гораздо легче, чем самарий).

Отметим, что данные Барсанова и Шевелевой также показывают наличие фиолетово-голубой люминесценции в апатитах из щелочных пород и желто-розовой — в апатитах из гранитоидов.

В заключение укажем, что в образцах апатита из метасоматических кальцит-флогопитовых жил Слюдянки и Алдана люминесценция практически отсутствует. Однако после прокалывания в восстановительных условиях появляется сильное голубое свечение европия, что указывает на резко окислительные условия минералообразования в этом типе пород. Свечение не наблюдается также в образцах штаффелита из карбонатитов Ковдора и Вуори-Ярви и из гранитных пегматитов Кестера (Якутия).

ЛИТЕРАТУРА

- Барсанов Г. П., Шевелева В. А. Материалы по изучению люминесценции минералов. — Труды Мин. музея АН СССР, 1954, вып. 6.
Горбачева Н. А., Кабакова А. Н. Люминесценция фосфатных стекол, активированных марганцем. — Прикл. спектроскопия, 1967, № 4.
Горобец Б. С. О люминесценции фторапатита, активированного редкими землями. — Тезисы докладов на II симпозиуме по спектроскопии активированных кристаллов. Харьков, 1967.
Делицын Л. М., Мелентьев Б. Н. Синтез апатита (литературный обзор). В сб. Щелочные породы Кольского полуострова. М. — Л., 1966.

- Марковский Л. Я., Пекерман Ф. М., Петюшина Л. Н. Люминофоры. М.— Л., изд-во «Химия», 1966.
- Назарова В. П. Катоодолюминесценция фосфатов кальция, активированных редкими землями.— Материалы VII совещания по люминесценции. Тарту, 1959.
- Никитина Е. И., Сотников В. И., Щербакова М. Я. Люминесцирующие апатиты из гранитоидов и грейзеновых образований Горного Алтая.— Записки Всес. ин. об-ва, 1966, ч. 95, вып. 5.
- Таращан А. Н., Марфуни А. С. О природе люминесценции апатитов.— Изв. АН СССР, серия геол., 1969, № 3.
- Феофилов П. П. Поглощение и люминесценция двухвалентных редких земель в кристаллах искусственного и природного флюорита.— Оптика и спектроскопия, 1956, 1, вып. 8.
- Johnson P. D. Identification of activator sites in halophosphate phosphors.— Luminescence of org. and inorg. materials, Int. Conf. N. Y., 1962.
- Piper W., Kravitz L., Swank R. Color centers in calcium fluorophosphate.— Phys. Rev., 1965, 138.
- Segall B., Ludwig G., Woodbury J., Johnson P. ESR of a center in calcium fluorophosphate.— Phys. Rev., 1962, 128.

Я. Д. ГОТМАН, В. М. ПОЛЯКОВА, А. К. МИГУТА

НОВОЕ О БРАННЕРИТЕ
И ПРОДУКТАХ ЕГО ОКИСЛЕНИЯ

За последние 10—15 лет в литературе появилось много работ, посвященных титанатам урана и тория. Большинство таких статей содержат данные о браннерите, который в некоторых промышленных месторождениях урана оказался основным рудным компонентом (Nuffield, 1954; Rabst, 1954; Hewett a.o., 1957; Позилайтис, 1963; и др.). Уайтл в Австралии обнаружил титанат урана с высоким содержанием тория, названный им абсигом (Whittle, 1954). Я. Д. Готман (1958) описал титанат урана и тория-лодочникит и в том же году Я. Д. Готман и И. А. Хапаев (1958) опубликовали данные о титанате тория — торутите.

Титанаты урана и тория наиболее широко распространены в россыпях и конгломератах; причем генезис их в месторождениях конгломератового типа остается спорным. Титанаты эндогенного происхождения известны в виде аксессуарных минералов в гранитах, образуют значительные концентрации в пегматитах и наблюдаются в гидротермальных жильных телах, чаще всего с кварцевым заполнением. Минеральные парагенезисы титанатов урана и тория таковы, что их формирование всегда связывалось с высокотемпературным процессом минералообразования.

В последние годы в одном из районов страны обнаружен титанат урана, который по геологическим данным следует считать продуктом гидротермального процесса средних и низких температур. Этот минерал имеет много общего с минералами группы браннерита, объединенными М. М. Позилайтис (1963) в изоморфный ряд; однако, как будет видно из приведенных ниже данных, он встречается в своеобразной парагенетической ассоциации и характеризуется рядом специфических особенностей.

Условия нахождения. Минерал наблюдался в виде цемента брекчий метаморфических или гранитоидных пород; реже он образует нитевидные непротяженные прожилки. На ранних стадиях гидротермального минералообразования вмещающие породы претерпели метасоматические изменения, приведшие к формированию зон пирит-анкерит-адулярового состава. Последующие тектонические подвижки обусловили образование разнообломочных, чаще микробломочных брекчий, где обломки в различной степени измененных пород цементируются титанатом урана, тесно ассоциирующим с пиритом и марказитом.

Обычно выделения минерала образуют сплошные массы, содержащие многочисленные мелкие включения вмещающих пород (рис. 1). Реже отмечаются призматически удлиненные кристаллы, размером до 0,08 мм (рис. 2). Местами наблюдаются переходы кристаллически зернистых выделений минерала в более крупные сплошные массы, кристаллическое

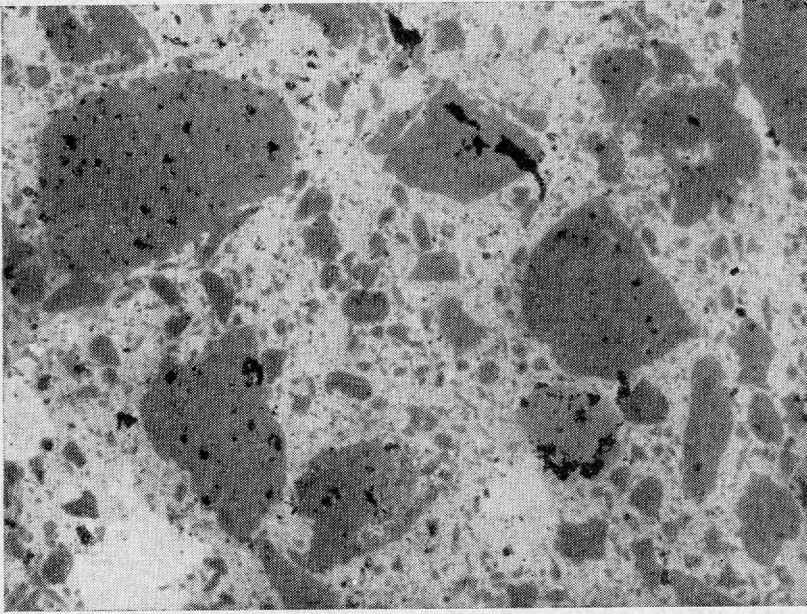


Рис. 1. Браннерит, цементирующий микробрекцию (белое — пирит). Полир. шлиф, увел. 170

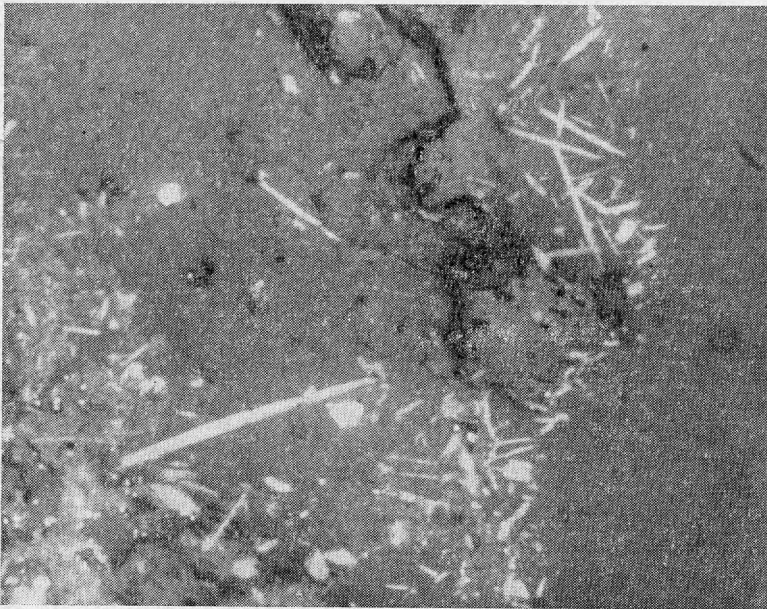


Рис. 2. Кристаллы браннерита. Полир. шлиф, увел. 450

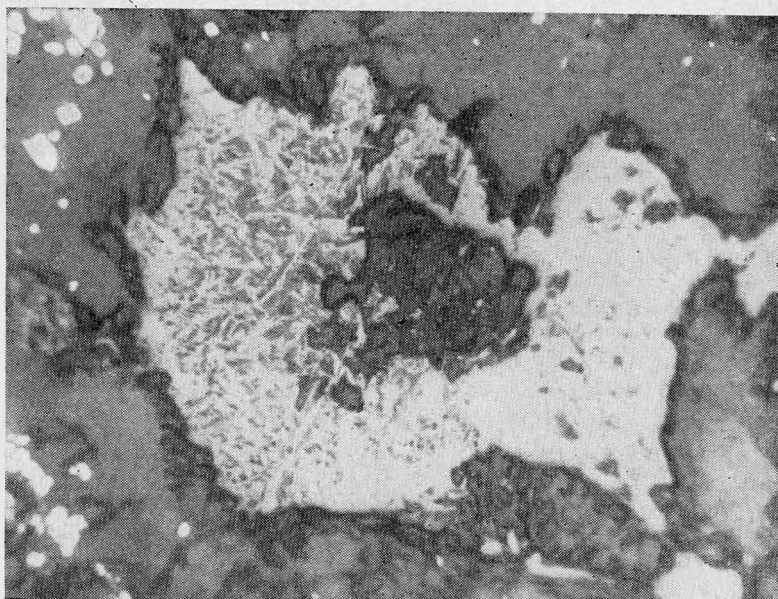


Рис. 3. Кристаллически зернистые выделения браннерита, переходящие в сплошные массы. Полир. шлиф, увел. 200

строение которых не всегда различимо (рис. 3). Встречаются также выделения титаната урана в виде щеток кристаллов, нарастающих на стенки трещин, центральные части которых выполнены более поздней минерализацией — кварцем, флюоритом, кальцитом, пиритом.

Физические и химические свойства. Титанат урана имеет черный цвет, в порошке — темно-коричневый. При изменении минерала его окраска становится неоднородной: от коричневой разных оттенков до медово-желтой. Минерал хрупкий с сильным смолистым блеском и раковистым изломом. В некоторых случаях наблюдается пластинчатая, а иногда призматическая трещиноватость, по которой минерал легко крошится. Удельный вес минерала, определенный методом Василевского, 4,32. Он электромагнитен, неплавкий; при прокаливании теряет блеск и черную окраску, становится коричневым, а при температуре около 900°C — желто-зеленым. При дальнейшем нагревании снова приобретает черный цвет, но блеска не восстанавливает.

Титанат урана сильно радиоактивен; ни в длинных, ни в коротких ультрафиолетовых лучах не люминесцирует. Изотропен; в прозрачных шлифах черный, но в тонких сколах просвечивает густо-красным цветом. Показатель преломления $2,06 < n < 2,11$. В отраженном свете имеет серую окраску; его отражательная способность колеблется от 13 до 15%. Микротвердость, определенная прибором МПТОС, 387 кг/мм^2 , что по шкале Мооса отвечает 5,4.

Парами плавиковой и концентрированной серной кислоты минерал не травится. В кислотах практически нерастворим. Переход его в раствор осуществляется путем предварительного сплавления минерала с $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ или NaF . Взаимодействие раствора с H_2O_2 дает яркую реакцию на титан. Перлово-люминесцентным анализом в составе минерала обнаруживается значительное количество урана.

*Химический состав*¹. Для изучения химического состава использовались прожилковые выделения минерала черной окраски. Материал тяжелой

¹ Химические анализы выполнены Н. Н. Кузнецовой, Е. Е. Левиной, Т. И. Столяровой.

фракции образца был очищен от примеси пирита и других минералов при помощи электромагнита и ручной отборки под лупой. Тем не менее, как видно из результатов силикатного анализа (табл. 1), исследуемый материал содержал механические примеси, которые по микроскопическим исследованиям и по данным инфракрасной спектроскопии представлены полевыми шпатами, кварцем, пиритом и апатитом.

Изучение минерала рентгеновским микрозондированием, выполненным А. С. Авдониным, показало, что в составе минерала, кроме урана и титана, присутствуют Са, W, Zr, Nb, Fe (см. табл. 1). Данные микрозондирования позволили уточнить формулу минерала, приводившуюся нами ранее

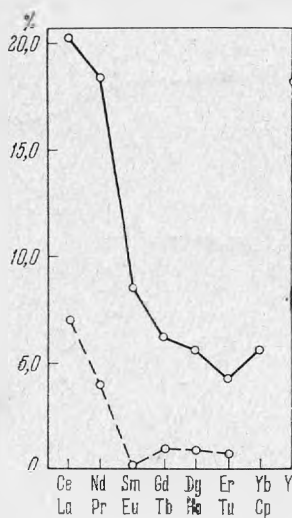
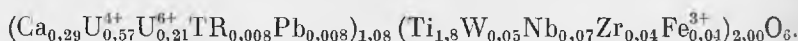
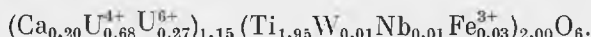


Рис. 4. Соотношение окислов лантанидов и иттрия в осадке редких земель в браннерите

(Готман и др., 1968). В соответствии с этими данными пересчет силикатного анализа на формулу AB_2O_6 дает следующее:



Вместе с тем, по данным микрозондирования, формула минерала — имеет такой вид:



Редкоземельные элементы в минерале присутствуют в незначительном количестве. Результаты их отдельного определения методом количественного рентгеноструктурного анализа, которому был подвергнут осадок окислов, выделенный из минерала химическим путем, приведены в табл. 2 и, кроме того, представлены в виде графика, построенного по методу Р. Л. Баринского (1958). Обзор кривых графика (рис. 4) показывает, что состав редкоземельных элементов в минерале имеет комплексный характер. Максимальны содержания церия и неодима, т. е. элементов цериевой группы, в то время как редкоземельные элементы иттриевой группы составляют незначительную долю суммы редких земель. Второй максимум на кривой графика отвечает высокому содержанию собственно иттрия.

Результаты химического анализа указывают на сходство исследованного минерала с браннеритом. Его главными компонентами являются титан и уран; причем последний присутствует в минерале как в виде двуокиси, так и трехокиси. Так же, как для браннерита, отношение суммы окислов урана к окиси титана в минерале больше единицы. В состав минерала входят элементы-примеси, типичные для титанатов урана: ниобий,

Таблица 2

Анализ: суммы окислов лантанидов и иттрия в исследованном минерале

Элементы	%	Элементы	%
La	7,0	Dy	5,6
Ce	20,0	Ho	0,8
Pr	3,9	Er	4,2
Nd	18,4	Tu	0,6
Sm	8,5	Lu	+
Eu	+	Yb	5,6
Gd	6,2	Y	18,2
Tb	0,82	Сумма . . .	100,2

цирконий, кремний, железо, магний, алюминий. В то же время минерал отличается от упомянутых титанатов в первую очередь практическим отсутствием тория, очень незначительным содержанием редкоземельных элементов и наличием такого элемента-спутника, как вольфрам. Весьма характерно присутствие в составе минерала значительного количества воды, что, впрочем, может являться следствием метамиктного состояния минерала.

Рентгенометрические исследования. В естественном состоянии минерал рентгеноаморфен, в связи с чем изучались его продукты прокаливания при температурах 600—1200° С. Исследования проводила Г. К. Кривоконева.

Порошкограммы снимали в камере РКУ-114,6 мм на Fe-излучении при напряжении 35 кв, силе тока 12 ма, с экспозицией 10 час. Изучали образцы из скрытокристаллических образований минерала и его микрозернистые разности. Дебаграммы продуктов прокаливания обеих разновидностей минерала совершенно идентичны.

Результаты рентгеновского исследования минерала показаны в табл. 3. В естественном состоянии, как уже упоминалось, минерал рентгеноаморфен. После прокаливания его в течение 30 мин. на воздухе при температуре 600° С на порошкограммах становится различимой слабая дифракционная картина браннерита (фаза α).

Таблица 3

Результаты рентгенометрического изучения минерала *

Условия прокаливания	600°	700°	800°	900°	1000°	1100°	1200°
На воздухе	Слабо раскристаллизованный браннерит (α -фаза)	Слабо раскристаллизованный (α -фаза + β -фаза)	β -фаза	γ -фаза + α -фаза	γ -фаза + α -фаза	β -фаза + α -фаза	α -фаза (браннерит)
В вакууме	Слабо раскристаллизованный браннерит (α -фаза)	Браннерит	—	Браннерит	—	—	—

* В естественном состоянии рентгеноаморфен.

При температуре 700° С линии, отвечающие браннериту, становятся более диффузными и наряду с ними появляются дополнительные отражения, отвечающие новой фазе, условно названной β-фазой¹. Прокаливание минерала при температуре 800° С полностью разрушает структуру браннерита и усиливает дифракционную картину фазы β. Последующее прокаливание минерала при температуре 900° С сопровождается образованием другой фазы-γ. Анализ дебаеграммы показывает, что она является производной структурного типа U₃O₈; каждая из этих фаз характеризуется своими параметрами элементарных ячеек.

В дебаеграммах продуктов прокаливания при 1000°, а затем 1100° наряду с отражениями, отвечающими фазам β и γ, снова появляются линии браннерита, а при температуре 1200° С наблюдается четкая структура чистого браннерита.

Для выяснения причин подобных фазовых превращений были выполнены неполные химические анализы минерала в естественном состоянии и продуктов его прокаливания. Результаты анализов приведены в табл. 4.

Т а б л и ц а 4

Соотношение UO₂ и UO₃ в минерале и продуктах его прокаливания

Минерал	Тип структуры	UO ₂ , %	UO ₃ , %	Окраска минерала
В естественном состоянии	Рентгеноаморфный	28,49	11,64	Смоляно-черная
Прокаленный до 700°	Фаза α + β	5,06	38,0	Коричневая
» 800	« β	4,23	38,7	Коричнево-желтая
» 900	» γ	0,86	36,53	Желто-зеленая
» 1200	Браннерит	29,76	11,11	Черная

Сопоставление полученных данных показывает, что если в составе минерала, находящегося в естественном состоянии, преобладает окисел четырехвалентного урана, то в составе продуктов нагревания, отвечающих фазам β и γ, которые возникают в интервале температур 700—900° С, напротив, почти весь уран представлен шестивалентной формой. Очевидно, нагревание минерала со свободным доступом кислорода сопровождается окислением входящего в его состав урана и вместе с этим приводит к образованию промежуточных продуктов, имеющих свой тип структуры. Фазовые превращения в области более высоких температур (1000—1200° С) вызываются обратным процессом — восстановлением урана и, как следствие, образованием браннерита. Любопытно, что в этом случае в составе браннерита соотношение окислов урана отвечает соотношению в минерале, находящемся в естественном состоянии. По-видимому, для диагностики метамиктных минералов, содержащих элементы с переменной валентностью, методика прокаливания со свободным доступом кислорода не вполне приемлема. Поэтому дополнительно к проведенным исследованиям были изучены продукты прокаливания минерала в условиях вакуума. Результаты рентгеноструктурных исследований этих продуктов, приведенные в табл. 3, показывают, что при нагревании минерал восстанавливает структуру браннерита.

Раскристаллизация минерала начинается с 600° С (дифракционная картина с нечеткой интенсивностью линий) и усиливается при последующем нагревании. На дебаеграммах минерала, прокаленного в вакууме при температурах 700 и 900° С, наблюдается четкая дифракционная картина браннерита (табл. 5).

¹ β-фаза однозначно не идентифицирована.

Межплоскостные расстояния продуктов прокаливания исследованного минерала

Прокаленный при 600° С на воздухе		Прокаленный при 900° С в вакууме		Прокаленный при 600° С на воздухе		Прокаленный при 900° С в вакууме	
d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I
—	—	6,08	5	1,88	Ср.	1,878	6
4,6	С.	4,75	9	1,85	»	—	—
—	—	4,31	3	1,78	Очень слаб.	1,794	1
3,4	С.	3,43	10	1,73	Слаб.	1,705	3
3,2	Ср.	3,34	8	1,61	С.	1,629	5ш
2,99	»	3,02	3	1,56	»	1,566	5
2,88	С.	2,91	7	—	—	1,435	1
2,72	»	2,71	5	1,36	Слаб.	1,377	4ш
—	—	2,52	6	—	—	1,312	2
2,47	С.	2,46	6	—	—	1,261	3ш
2,25	Ср.	2,38	6	1,23	Очень слаб.	1,238	1
—	—	2,03	4	—	—	1,152	2
2,00	Слаб.	2,01	4	—	—	1,142	2
—	—	1,91	8	1,08	Ср.	1,092	3ш

Термическое изучение минерала проводила Л. И. Рыбакова на пирографе конструкции профессора Ф. В. Сыромятникова. Навеска минерала величиною 50 мг нагревалась от 20 до 1000° С со скоростью 66° в минуту. В качестве эталона применялась окись магния.

На кривой нагревания минерала (рис. 5) фиксируются один эндотермический и два экзотермических эффекта. Эндотермический эффект, связанный с выделением воды, проявлен плавным прогибом кривой с максимумом реакции на 200° С. Основной экзотермический эффект выражен на кривой нагревания резким, сравнительно узким симметричным пиком в интервале температур 640—700° С с максимумом на 670°, что достаточно типично для браннерита. С этим эффектом, по-видимому, связан переход минерала из метамиктного состояния в кристаллическое, что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа (см. табл. 3).

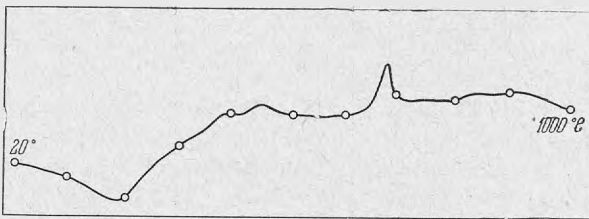


Рис. 5. Дифференциальная кривая нагревания браннерита

Второй, дополнительный, экзотермический эффект имеет меньшую величину и проявляется на кривой нагревания широким размазанным пиком с максимумом на 450° С. В соответствии с результатами химического анализа продуктов прокаливания минерала (табл. 5) можно полагать, что выделение тепла, фиксируемое этим экзотермическим пиком, обусловлено окислением урана и переходом его из четырехвалентного в шестивалентное состояние, как отмечалось для уранинитов (Сидоренко, 1960).

Неполные химические анализы минерала и продуктов его изменения

Разности минерала	TiO ₂ , %	UO ₂ , %	UO ₃ , %	Кислородный коэффициент окислов урана	$\frac{UO_2 + UO_3}{TiO_2}$
Черная	26,1	28,49	11,53	2,2	1,53
Темно-коричневая	21,37	23,97	7,9	2,2	1,49
Коричневая	17,13	3,66	18,79	2,8	1,31
Желтая	21,36	Не обн.	36,24	3,0	1,69
Аналоговый урансодержащий продукт	19,6	—	0,29	3,0	0,01
То же	23,15	—	1,44	3,0	0,06
» »	17,26	—	4,90	3,0	0,28

Продукты разрушения. В гипергенных условиях описываемый минерал неустойчив и претерпевает сложные превращения. Внешне это выражается, прежде всего, в изменении окраски минерала от черной через коричневую различных оттенков к желтой.

В табл. 6 приведены данные неполных химических анализов нескольких образцов минерала различной окраски. Сопоставление этих данных показывает, что осветление окраски согласуется с закономерным возрастанием в составе минерала шестивалентного урана. Если в черноокрашенных разновидностях величина кислородного коэффициента окислов урана, т. е. величина атомного отношения кислорода к урану 2,2, то в коричневых она возрастает до 2,8, а в желтых достигает максимального значения (3,0). Таким образом, желтая окраска титаната урана свидетельствует о глубоком окислении минерала (в первую очередь входящего в его состав урана).

Таблица 7

Изменение свойств минерала при окислении

Свойства минерала	Черный	Темно-коричневый	Коричневый	Желтый
Микротвердость:				
$\kappa Г/мм^2$	387	418	443	342
по Моссу	5,1	5,2	5,3	4,9
Отражательная способность, %	13—15	12,2	12,0	10,2
Показатель преломления	$2,06 < n < 2,11$	$2,06 < n < 2,11$	$1,96 < n < 2,06$	$1,834 < n < 1,841$
Уд. вес	4,32	—	3,8	3,29

При окислении минерала последовательно уменьшается величина его отражательной способности от 15 до 10% (табл. 7), хотя микротвердость не изменяется.

По той же причине заметно падает показатель преломления минерала, а также его удельный вес. Окисленные разности минерала довольно легко растворяются в концентрированных кислотах.

В окисленном состоянии минерал неустойчив и подвергается разложению. Детальное микроскопическое изучение позволяет видеть, как среди



Рис. 6. Анатазовые продукты разрушения окисленного браннерита.
Иммерсия, увел. 1350

однородного изотропного титаната урана выделяются участки, характеризующиеся более высокой отражательной способностью и светлыми внутренними рефlekсами, свойственными окислам титана. Эти участки имеют форму точек, полос, пятен. Их исследование при большом увеличении с применением иммерсии показало, что они состоят из скоплений субмикроскопических кристаллов анатаза (рис. 6). Можно проследить процесс разложения минерала от такой начальной формы до более широкого распространения, когда продукты разрушения составляют цемент брекчии, а титанат урана встречается лишь в виде реликтов. В последнем случае эти продукты представлены желто-зелеными или желтыми, плотными либо рыхлыми охристыми массами, трудно поддающимися диагностике и довольно сложными в минералогическом отношении.

Прежде всего обращают на себя внимание стекловатые желтоокрашенные выделения, хотя и плохо, но поддающиеся полировке. В отраженном свете они темно-серые. Их отражательная способность заметно ниже, чем у первичного минерала (7—8%). Они изотропны, но местами испытывают слабую раскристаллизацию и тогда проявляют агрегатную поляризацию. Эти образования в естественном состоянии обычно рентгеноаморфны, но после прокаливании при температуре 900° С превращаются в рутил. Можно полагать, что описываемые продукты представляют собой гидроокись титана. Это подтверждают также данные неполных химических анализов (табл. 8), показывающие, что в продуктах разрушения присутствуют растворимая форма титана и некоторое количество воды.

Выделения гидроокиси титана наблюдаются обычно вокруг сохранившихся реликтов титаната урана. Они распространены нешироко, поскольку из-за своей неустойчивости теряют воду и превращаются в анатаз, который образует рыхлые, охроподобные, реже плотные массы тонкодисперсного сложения. Под микроскопом анатаз, как правило, трудно различим; его присутствие устанавливается обычно при помощи рентгеноструктурного анализа.

Продукты разрушения минерала обладают низкой радиоактивностью. По данным химического анализа (см. табл. 6), содержание урана в них составляет доли процента или первые единицы процентов.

Таким образом, разложение минерала сопровождается выносом значительной доли урана, который в зоне гипергенеза фиксируется в виде урановых слюдок. Вместе с тем следует отметить, что подобного рода изменения браннерита наблюдаются также в связи с внутрижильным карбонатным метасоматозом; но мигрирующий при этом уран фиксируется в форме коффинита в местах, где во вмещающих породах сохранились дисульфиды железа.

Таблица 8

Содержание растворимой окиси титана и воды в продуктах разрушения минерала

Общее содержание, TiO ₂ %	TiO ₂ , растворимое в 5% H ₂ SO ₄	H ₂ O, %
25,13	2,36	3,54
17,26	4,90	2,98

Приведенные сведения о химическом составе изученного минерала, его рентгеновских и термических свойствах, заставляют считать этот минерал идентичным браннериту, хотя он и отличается от известных в литературе браннеритов некоторыми физическими свойствами (меньший удельный вес, низкий показатель преломления), составом элементов-примесей (весьма низкое содержание тория и редких земель, наличие вольфрама) и значительным количеством воды. Эти специфические черты описанной разности браннерита так же, как и необычные для известных браннеритов парагенетическая ассоциация и условия нахождения, связаны с особенностями генезиса браннерита.

Можно уверенно утверждать, что браннерит имеет значительно более широкий диапазон выделения, чем предполагалось ранее, поскольку, как следует из приведенных данных, он может формироваться не только при высоких температурах гидротермального процесса, но также на средне- и низкотемпературных стадиях минералообразования, продукты которых развиты в земной коре весьма широко.

Интересно отметить, что Б. З. Бурьянова и Е. И. Баранова (1963) описали окисленный водный безториевый минерал титана, урана и кальция, весьма близкий по облику и химическому составу к описанному титанату урана. Минерал наблюдается в виде вкрапленности в цементе песчаников и является в этом цементе поздним эпигенетическим образованием. По мнению авторов, он осаждался из вод, содержащих титан и уран, в участках замены окислительной обстановки на восстановительную. Упомянутая находка еще более расширяет диапазон условий формирования титанатов урана, следовательно, и возможности их пространственного распространения.

Анализируя материалы, имеющиеся по титанатам урана и тория, М. М. Павилайтис (1963) пришла к выводу, что эти минералы, объединяемые в группу браннерита, образуют изоморфный ряд, крайние члены которого представлены браннеритом и торутитом. Из описанных в литературе браннеритов исследованный минерал по химическому составу наиболее близок к теоретическому браннериту, рассчитанному М. М. Павилайтис. Не исключено, что в результате дальнейших работ важная группа титанатов урана и тория, изученная сейчас недостаточно, значительно пополнится.

ЛИТЕРАТУРА

- Баринский Р. Л.* О соотношении четных и нечетных редкоземельных элементов в различных минералах. — Докл. АН СССР, 1958, 120, № 3.
- Бурьянова Е. З., Баранова Е. И.* Аутигенный водный минерал титана, урана и кальция, близкий к браннериту. — Труды ВСЕГЕИ, 1963, 96, № 3.
- Готман Я. Д.* Лодочникит — новый минерал из группы титанатов тория. — Записки Всес. мин. об-ва, 1958, ч. 87, вып. 2.
- Готман Я. Д., Хапаев И. А.* Торутит — новый минерал из группы титанатов тория. — Записки Всес. мин. об-ва, 1958, ч. 87, вып. 2.
- Готман Я. Д., Полякова В. М., Мизута А. К.* О новой разновидности браннерита. — Докл. АН СССР, 1968, 179, № 2.
- Мелков В. Г., Пухальский Л. Г.* Поиск месторождений урана. Гостехиздат, 1957.
- Повилайтис М. М.* По поводу новых минералов — лодочникита, абсита и торутита. — Записки Всес. мин. об-ва, 1963, ч. 92, вып. 1.
- Сидоренко Г. А.* Рентгенографический определитель урановых и урансодержащих минералов. Госгеолтехиздат, 1960.

- Hewitt D. F., Stone J. A., Levine H.* Brannerite from San Bernardino County, California. — Amer. Min., 1957, 42, N 1—2.
- Nuffield A. W. G.* Brannerite from Ontario, Canada. — Amer. Min., 1954, 39, N 5—6.
- Pabst A.* Brannerite from California. — Amer. Min., 1954, 39, N 1—2.
- Whittle E. W.* Petrology of Crocker's Well uranium deposit, South Australia. — Bull. Gr. Brit. Geol. Survey, 1954, N 30.
- Wells R. G., Hess F. S.* Brannerite, a new uranium mineral. — Franklin Inst. J., 1920, 189.

М. Д. ДОРФМАН, А. И. СОКЛАКОВ, В. Н. ГУСЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ХАРАКТЕРА ВОДЫ
В НЕКОТОРЫХ ОПАЛАХ

Электронномикроскопические исследования опалов последних лет (Sanders, 1964; Darragh и др., 1966; Mitchell, 1966) показали, что степень благородства опала зависит от его микроскопической структуры. При этом игра красок благородного опала определяется дифракционными эффектами от трехмерной решетки, образованной плотноупакованными сферами аморфного кремнезема (Baier, 1966). Сферы, входящие в решетку, близки по размерам друг к другу и в различных благородных опалах имеют диаметр 1700—3500 Å. Однако большинство опалов не обладает такой идеальной микроструктурой, и данных по их строению очень мало. Этот факт определяет интерес к изучению структуры глобул и других субмикроскопических образований в опале.

Рентгенографические исследования (Забелин, 1961; Sanders, 1964) показали, что все опалы можно разделить на две большие группы: аморфные и кристаллические. Различные исследователи сообщают о присутствии многих кристаллических форм SiO_2 в опалах, из которых основными являются различные формы кристобаллита, тридимита и кварца. В. А. Забелин (1961) приходит к выводу о том, что все эти кристаллические формы в действительности — проявление одной кристаллической фазы — люссатита. Было отмечено, что обычные опалы обнаруживают присутствие кристаллических фаз, в то время как благородные опалы являются аморфными (Jones a. o., 1964); однако степень дисперсности кристаллической фазы определена не была. В то же время степень кристалличности может оказывать влияние на образование сферических или других агрегатов частиц.

Термодинамические кривые нагревания опалов (Segnit и др., 1960) показывают, что аморфные и кристаллические образцы различаются по степени связи содержащейся в них воды. Если кристаллические опалы теряют практически всю воду при нагревании до 200°, то в аморфных образцах воды сохраняется вплоть до 500°С. В связи с изложенным было интересно исследовать различными методами микроструктуру опалов, занимающих промежуточное положение между простыми и благородными. Были исследованы опалы из коры выветривания гранитов в Казахстане (месторождение Кара-Агач) и опалы из нефелиновых сиенитов Ловозерского щелочного массива. Они интересны тем, что являются молодыми природными образованиями, в то время как предыдущие работы о природе опалообразования (Darragh др., 1966) относятся к синтетическим образцам.

В настоящей статье излагаются результаты рентгенографического исследования радиального распределения электронной плотности и малоуглового рассеяния различных опалов. Характер связи воды в исследованных образцах изучен с помощью ИК-спектроскопии и термографии.

Описание фактического материала

Для исследования были взяты два образца опалов из месторождения Кара-Агач — молочно-белый опалесцирующий и огненный — и два образца из нефелиновых сиенитов Ловозерского щелочного массива.

Опал из коры выветривания гранитов образует целую серию прожилков или линз мощностью от долей миллиметра до 3—5 см. Цвет опала огненно-красный. Интенсивность окраски меняется от густо-красного, иногда непрозрачного, до бесцветного. Сравнительно редко встречаются участки молочно-белого цвета или прозрачные бесцветные. Переход от красного к бесцветному чаще всего совершается на коротком интервале 1—2 мм. При этом бесцветные участки опалесцируют. При высыхании в опале появляется довольно густая сеть трещин дегидратации и минерал легко распадается на отдельные кусочки неправильной формы. Во влажной среде опал сохраняет оптическую однородность.

Опал из Ловозерского щелочного массива образуется как на поверхности штабелей пород — фойяитов, содержащих виллиомит, так и в горных выработках на стенках тех же фойяитов. Опал на поверхности штабелей образует белые натеки тонкоскорлуповатого сложения (Герасимовский, 1946). Согласно данным автора, опал содержит до 5% Na_2O ; однако роль натрия оставалась не ясной — входит он в структуру опала в виде силиката неизвестной природы, или это тонкомеханическая примесь виллиомита или троны. Небольшое количество виллиомита, установленное В. И. Герасимовским при помощи рентгеновского анализа, было явно недостаточным, чтобы прояснить высокое содержание в нем щелочей. Для проверки природы вхождения натрия в опал образец был повторно проанализирован после предварительной и многократной обработки дистиллированной водой при комнатной температуре. Итоги анализа приведены в табл. 1.

Таблица 1

Содержание Na_2O и K_2O в опалах (в вес. %)

Опал	Na_2O	K_2O	Примечание
Содержащий щелочи (натропал), Ловозеро	Нет	Нет	Коллекция Минералогического музея. Сбор 1946 г.
Сталактитов, Ловозеро	»	»	То же, сбор. 1966 г.
Огненный, Кара-Агач	0,05	0,03	» » »
Прозрачный бесцветный, Кара-Агач	Сл.	0,001	» » »

Опал сталактитов (Дорфман и др., 1967) состоит из чередующихся тонких колец опала и троны. Опал является главным минералом сталактита. Цвет его белый или светло-розовый, непрозрачный. При высыхании розовый оттенок исчезает, появляются мелкие трещинки дегидратации, по которым образец легко разламывается. Трона на воздухе переходит в снежно-белый рыхлый термонатрит, который легко растворяется в воде. Таким образом, опал, содержащий щелочи, судя по результатам химического анализа, аналогичен опалу сталактитов¹, высокое содержание в нем натрия связано с примесью троны.

¹ В дальнейшем опал сталактитов и так называемый опал, содержащий щелочи (натропал), несмотря на их идентичность, упоминаются раздельно.

Рентгенографическое исследование

Кривые интенсивности рассеяния рентгеновских лучей под большими углами были получены на дифрактометре УРС-50 ИМ. Для регистрации рассеянного излучения применен сцинтиляционный детектор со счетной стойкой ССД. Съемку производили на медном излучении $\text{Cu}_K\alpha$. Монохроматизацию излучения осуществляли при помощи никелевого фильтра поглощения с последующей амплитудной дискриминацией. Кривые малоуглового рассеяния были получены на пятищелевой камере в интервале от $5'$ до 2° .

Рассеяние на большие углы было получено при отражении от плоски порошкообразных образцов по обычной схеме рентгеновского гониометра.

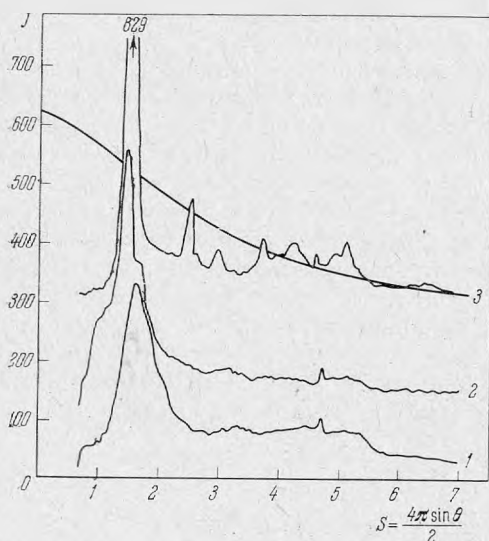


Рис. 1. Кривые интенсивности рассеяния рентгеновских лучей различными опалами
1 — опал сталактитов; 2 — натропал; 3 — огненный опал

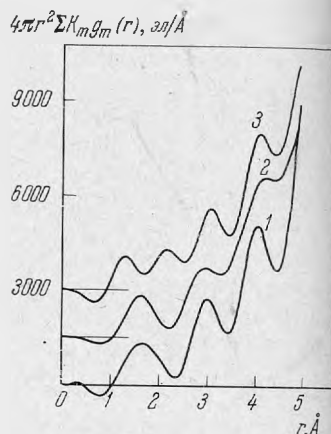


Рис. 2. Радиальные распределения электронной плотности в различных опалах

1 — опал сталактитов, 2 — натропал, 3 — огненный опал

Рассеяние на малые углы получено при прохождении через плоские пластинки толщиной $\sim 0,4$ мм. Пластинки вырезали из целого куска, как в случае огненного опала, или прессовали из порошка с поливиниловым спиртом, как в случае опала сталактитов. Полученные кривые интенсивности рассеяния на большие углы приведены на рис. 1.

Огненные опалы различных оттенков дают очень близкие дифрактограммы. Поэтому на рис. 1 приведена дифрактограмма лишь одного образца. Остальные две кривые относятся к натропалу и к опалу сталактитов. В представленные кривые внесены поправки на рассеяние воздухом, некогерентное рассеяние, поляризационный множитель и кривые приведены к абсолютным единицам обычным образом (Кру, 1962).

Наиболее четко присутствие кристаллической фазы люссатита¹ видно на дифрактограмме огненного опала. Дифрактограммы натропала и опала сталактитов более характерны для рентгеноаморфных веществ. На всех дифрактограммах присутствует лишь один интенсивный максимум. Его положение может несколько меняться в различных образцах опалов.

¹ Дифракционная картина люссатита идентична дифракционной картине высокотемпературной модификации кремнезема β-кристобалита (Минералы, 1965).

В образцах огненного опала его положение совпадает с положением основного дифракционного максимума люссатита, а в образце опала сталактита он ближе к основному максимуму α -тридимита. В натропале основной максимум имеет площадку, которая, возможно, указывает на то, что образец частично состоит из люссатитовой и частично из тридимитовой структуры.

На основании кривых интенсивности рассеяния были вычислены радиальные распределения электронной плотности. Полученные распределения представлены на рис. 2. Распределения огненного опала и натропала близки распределению в стеклообразном SiO_2 (Соклаков, Нечаева, 1967). Первый максимум распределения находится на расстоянии $1,65 \text{ \AA}$ и соответствует связи $\text{Si}-\text{O}$. По площади этот максимум соответствует тетраэдрической координации атомов кремния, при которой каждый атом кремния окружен четырьмя атомами кислорода, а каждый атом кислорода связан с двумя атомами кремния. Второй максимум на расстоянии $2,90 \text{ \AA}$ относится к двум межатомным расстояниям: между атомами $\text{O}-\text{O}$, находящимися в одном кислородном тетраэдре, и атомами $\text{Si}-\text{Si}$, находящимися в соседних тетраэдрах. Третий максимум находится на расстоянии $\sim 4 \text{ \AA}$ и состоит из трех основных частей, относящихся к межатомным расстояниям: $\text{Si}-2\text{-й атом Si}$, $\text{O}-2\text{-й атом O}$ и $\text{Si}-2\text{-й атом O}$. Следующие максимумы включают в себя слишком много различных межатомных расстояний, чтобы их можно было однозначно интерпретировать. В общем распределение соответствует принятой модели Уорена — Захариана для структуры стеклообразного SiO_2 .

Распределение для натропала по положению максимумов полностью соответствует распределению для огненного опала. Однако за исключением первого максимума, распределение для него более размыто. Размытие наиболее отчетливо проявляется для второго и третьего максимумов. Таким образом, изменения по сравнению со структурой огненного опала относятся только к различию в относительном расположении кислородных тетраэдров. Внутри тетраэдра связи остаются прежними. Эти данные характеризуют площадку на кривой интенсивности как результат существования двух структур — кристобалитовой и люссатитовой, которые отличаются одна от другой только взаимным пространственным расположением тетраэдров.

Распределение электронной плотности, полученное для опала сталактитов, отличается разделением первого максимума на два отдельных, соответствующих значениям межатомных расстояний $1,5 \text{ \AA}$ и $2,2 \text{ \AA}$. Остальные максимумы распределения остались на прежних местах. Суммарная площадь двух образовавшихся максимумов равна площади первого максимума на других распределениях. Оба образовавшихся расстояния не обычны для чистого SiO_2 . Однако, если учесть, что образец получен в результате выщелачивания троны из образцов сталактитов опала, то вполне вероятно, что его первоначальный силикатный каркас мог быть полностью отличным от того, который образует кислородные тетраэдры в стеклообразном SiO_2 .

Результаты исследования малоуглового рассеяния позволили найти радиусы инерции концентрационных неоднородностей в различных опалах, которые связаны с интенсивностью малоуглового рассеяния I формулой Гинье:

$$R = \lambda \sqrt{\frac{3}{4\pi^2 \lg e}} \cdot \sqrt{-\alpha},$$

где α — угол наклона кривой рассеяния, определенной в координатах $g I e^2 e = 2\theta$ — угол рассеяния рентгеновских лучей; λ — длина волны рентгеновского излучения; $e = 2,718$.

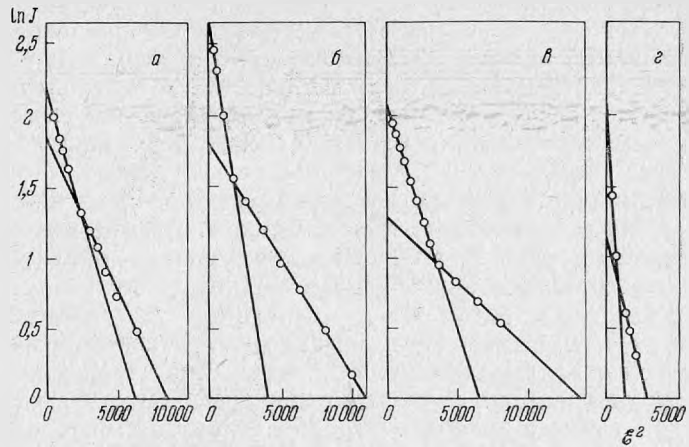


Рис. 3. Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей бесцветным опалом из коры выветривания гранитов (а), огненным опалом (б), опалесцирующим опалом (в), натропалом (г)

Заметная интенсивность малоуглового рассеяния рентгеновских лучей наблюдалась для исследованных образцов от 15 до 100 угловых мин. Типичные кривые рассеяния в координатах — $\lg I, \epsilon^2$ приведены на рис. 3, а — г. Все кривые имеют характерный излом. Участки до и после излома хорошо аппроксимируются прямыми линиями с различным наклоном.

Таблица 2

Радиусы инерции концентрационных неоднородностей в опалах

Характеристика опала	$R_1 (\text{Å})$	$R_2 (\text{Å})$
Бесцветный	44	32
Огненный	55	28
Молочно-белый, опалесцирующий	40	22
Опал сталактитов	100	45

Этот факт в соответствии с общепринятой интерпретацией можно рассматривать как указание на два характерных размера концентрационных неоднородностей. Радиусы инерции концентрационных неоднородностей для исследованных опалов приведены в табл. 2. Мелкие поры имеют радиус инерции от 22 до 45 Å, а крупные — от 44 до 100 Å. Поры размером 100–1000 Å в заметном количестве не обнаружены.

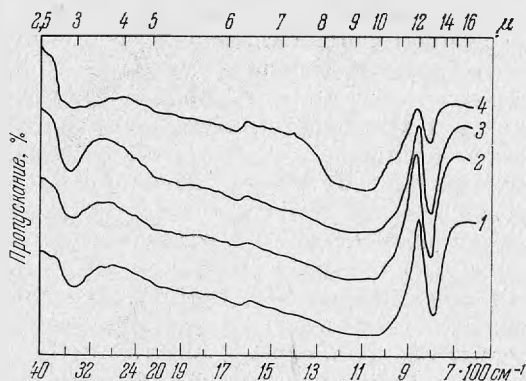
Исследование ИК-спектров опалов

Спектры поглощения инфракрасного излучения снимались на двухлучевом спектрографе S-SB с призмой из NaCl в диапазоне 600–4000 см^{-1} . Образцы были приготовлены прессованием порошка опала с порошком KBr. Спектры ИК-поглощения образцов (см. табл. 2) представлены на рис. 4. Для всех исследованных опалов характерны полоса поглощения с максимумом 3460 см^{-1} , полоса в области 1600–1700 см^{-1} и набор уровней в области 700–900 см^{-1} .

Полоса в области 3460 см^{-1} может быть отнесена к полосе валентных колебаний иона гидроксила воды. Смещение полосы в коротковолновую сторону по сравнению с полосой воды можно объяснить, следуя Келлеру

Рис. 4. Спектры ИК-поглощения в опалах коры выветривания гранитов

1 — бесцветный опал, 2 — огненный, 3 — молочно-белый опалесцирующий, 4 — опал сталактитов



и Шикетту (Keller, Pickett, 1949), образованием молекулами ОН димерных и полимерных групп, которые поглощают соответственно на 3500 и 3400 $см^{-1}$. Их образование, согласно представлениям В. А. Забелина (1961) о капиллярной конденсации в опалах, — результат деформации скелета геля под влиянием сил поверхностного натяжения. Часть молекул воды при этой деформации оказывается, по В. А. Забелину, «защемленной» между частицами геля, что приводит к появлению гидростатического давления, а последнее, по Липпинкотту (Lippincott a. o., 1960), также может привести к смещению полосы в область коротких длин волн. Наряду с полосой поглощения при 3450 $см^{-1}$ имеется полоса поглощения и в области 1650 $см^{-1}$, которая связана с частотами колебания молекул свободной воды. В области 1000 — 1200 $см^{-1}$ наблюдается поглощение, а 820 — 910 $см^{-1}$ — вновь высокое пропускание.

По спектрограмме (рис. 4) можно качественно оценить содержание воды в образцах. При этом обнаруживается, что в опале сталактитов наибольшая интенсивность пиков воды совпадает с наибольшим размером радиусов инерции концентрационных неоднородностей по сравнению с остальными опалами. Наличие в опалах свободной и связанной воды, а также некоторая корреляция между количеством воды и величиной радиусов инерции концентрационных неоднородностей свидетельствуют о том, что концентрационные неоднородности представляют собой поры, заполненные водой. Капиллярная конденсация также подтверждает наличие микропор (Lippincott a. o., 1960), а относительно высокая сорбционная активность опалов указывает на то, что поры относительно доступны для воды.

При микроскопическом исследовании изученных образцов обнаружено, что после травления шлифов в травителе СР-4 выявляется микроструктура образцов; причем бесцветный и огненный опалы имеют мелкодисперсную структуру с элементами глобулярной формы, а в молочно-белом опале даже на фоне крупных глобул обнаруживаются линейные границы примерно с одинаковым шагом. Границы элементов микроструктуры образованы, вероятнее всего, сообщающимися порами, так как после 5 мин. травления образцов различной окраски в травителе СР-4, содержащем азотную и уксусную кислоты наряду с плавиковой, все образцы утратили свою первоначальную окраску. После промывки в воде и пребывания около суток на воздухе они стали бесцветными. Это связано, видимо, с тем, что произошло растворение примесей, локализованных в порах, и затем их вымывание при растравливании пор плавиковой кислотой.

Это указывает также и на то, что окраска огненного опала определяется присутствием гидроокиси железа, которая химически не связана с сили-

катным каркасом опала. Результаты спектрального анализа подтверждают зависимость интенсивности окраски от количества примесей железа. В огненном опале содержание железа колеблется от 0,1 до 0,3%, а в мелко-белом — снижается до 0,01 — 0,03%. По-видимому, роль железа хромофора при окраске опала могут играть и другие катионы (например никель в хризопразе). Вхождение железа в форме гидроокиси представляется возможным, если учесть размеры пор в опалах от 22 до 100 Å. Размеры молекулярных группировок железа с атомами кислорода октаэдрической координации значительно меньше: ~5 Å. Капиллярное проникновение железа в объем опала может явиться причиной неравномерности окраски.

Представления о частично адсорбированной и частично химически связанной воде в опалах подтверждается недавними исследованиями различных опалов (Segnit и др., 1965). Для уточнения характера связи воды в опалах было проведено термическое исследование (дерииватограф системы Паулик Эрди). Были получены термограммы огненного опала (рис. 5) и опала сталактитов (рис. 6), отмытого от соды. Разница между опалами оказалась существенной лишь в содержании воды. Огненный опал содержит 4,07% соды. Главная потеря происходит в интервале от комнатной температуры до 240° С. Остаток воды (1,23%) выделяется в широком температурном интервале (от 240 до 1000° С) медленно и равномерно. Опал сталактитов содержит 13,7% воды. Главная потеря происходит в интервале температур комнатная — 280° С. Остаток воды (4,3%) выделяется также медленно и равномерно. Эти данные хорошо согласуются с данными по пористости и ИК-спектроскопии. Наибольшее содержание воды соответствует максимальному размеру пор в опалах. При этом самый молодой опал (6—12 месяцев) имел наибольший размер пор и содержал максимальное количество воды. По мере старения опала размеры пор и содержание воды в нем уменьшаются. Минимальный размер пор и количество воды, остающиеся в опале в результате его старения, не ясны. По-видимому, существует какой-то определенный предел, ниже которого существование

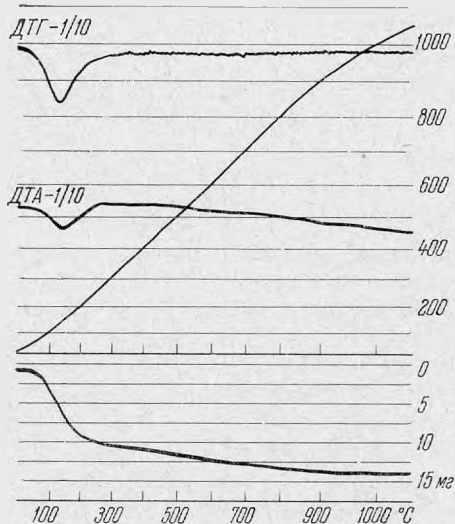


Рис. 5. Термограмма огненного опала

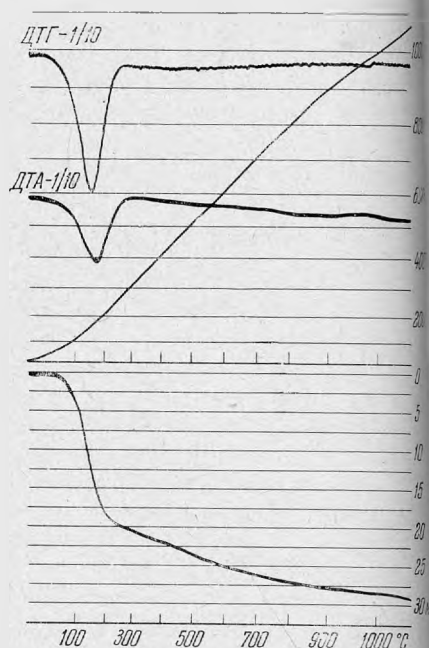


Рис. 6. Термограмма опала сталактитового

опала как такового становится невозможным и он переходит в одну из известных низкотемпературных форм SiO_2 .

Присутствие воды, удаляемой в интервале $280-1000^\circ\text{C}$, — результат вхождения гидроксильных групп в структуру опала. Содержание такой сильно связанной воды достигает 30% от ее общего количества, что соответствует относительно высокому содержанию сильно связанной воды в благородных опалах (20—70%).

Заключение

Исследование опалов из коры выветривания гранитов в Казахстане и из горных выработок нефелиновых сиенитов Ловозерского массива показало, что опалы — это пористые образования с размером пор $20-100 \text{ \AA}$. Сам каркас представляет собой структуру, образованную в разной степени упорядоченными кислородными тетраэдрами. Их пространственное расположение может быть различным. Наиболее разупорядоченной и рыхлой структурой обладает самый молодой из исследованных опалов — опал сталактитов. С увеличением возраста опала его структура становится более упорядоченной. Опал, имеющий уже 30-летний возраст (натропал), обнаруживает признаки структуры, переходной между α -тридимитом и люссатитом. Наиболее древний из исследованных, огненный опал, имеет стабильную структуру люссатита. Количество воды как-то связано со структурой каркаса и возрастом опала. Большая часть воды ($\sim 70\%$) является слабо связанной и легко удаляется и поглощается в пределах температур до $200-280^\circ\text{C}$. Более сильно связанная вода ($\sim 30\%$) имеет гидроксильный характер, и ее удаление связано с нагреванием опала до 1000°C . Окраска опалов может вызываться вхождением в поры некоторых окислов в виде механической, относительно легко удаляемой примеси, которой лишены благородные опалы.

ЛИТЕРАТУРА

- Герасимовский В. И. Опал, содержащий щелочи.— В сб.: «Вопросы минералогии, геохимии и петрографии». Изд-во АН СССР, 1946.
- Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика. М., Физматгиз, 1961.
- Дорфман М. Д., Горощенко Я. Г., Сикорская Э. К., Дорфман А. М. О взаимодействии нефелина с водными растворами фтористого натрия и углекислого газа.— Геохимия, 1967, № 7.
- Забелин В. А. О кристаллической структуре кремнезема опалов и люссатита.— Докл. АН СССР, 1961, 139, № 1.
- Минералы. 1965, т. II, вып. 2.
- Соклаков А. И., Нечаева В. В. Обратимые структурные превращения в стеклообразном SiO_2 при повышенных температурах.— Физика твердого тела, 1967, вып. 9.
- Baier E. Diffraction lattices in precious opal.— Experimentia, 1966, 22, № 129.
- Darragh P. J., Gaskin A. J., Terrell B. C., Sanders J. V. Origin of opal.— Nature, 1966, 809, № 13.
- Keller W. D., Pickett E. E. Absorption of infrared radiation by powdered silica minerals.— Amer. Min., 1949, 34, № 11—12.
- Kruh R. F. Diffraction studies of the structure of liquids.— Chem. rev., 1962, 62.
- Lippincott E. R., Weir C. E., van Valkenburg A. Infrared studies of dense forms of ice.— J. Chem. Phys., 1960, 32.
- Mitchell R. K. Colour in opal.— J. Gemmology, 1966, 10, № 2.
- Jones J. B., Sanders I. V., Segnit E. R. Structure of opal.— Nature, 1964, 204.
- Sanders I. V. Colour of precious opal.— Nature, 1964, 204.
- Segnit E. R., Stevens T. J., Jones J. B. The role of water in opal.— J. Geol. Soc. Australia, 1965, 12.

Т. Б. ЗДОРИК

О ЦИРКОНИЕВОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ КАРБОНАТИТОВ
ОДНОГО ИЗ МАССИВОВ ВОСТОЧНОЙ СИБИРИ

Цирконий подобно ниобию и танталу — типоморфный «аксессуарный» элемент карбонатитов. Однако в отличие от остальных редких элементов его концентрация в виде собственных минералов (или «автокристаллизация», по А. А. Кухаренко) происходит на протяжении всего карбонатитового процесса — от стадии к стадии сменяются лишь минералы-концентраторы циркония. Это позволяет рассмотреть некоторые черты эволюции минеральных форм концентрации циркония, иногда характерные и для остальных элементов-комплексобразователей (Ti, Ta, Nb).

Весьма благоприятным объектом для решения поставленной задачи является один из карбонатитовых массивов Восточной Сибири, в котором карбонатитовый процесс развит исключительно полно. На современном эрозионном срезе карбонатиты слагают 87% эллипсоидного выхода массива. Силикатные породы, представленные гигантозернистыми пироксенитами, мельтейгитами и нефелиновыми сиенитами, слагают лишь реликтовые тела неправильной формы размером от 1 до 200 м².

Процесс образования карбонатитов четко подразделяется на четыре стадии, каждая из которых характеризуется определенным минеральным парагенезисом породообразующих и аксессуарных, в том числе редкоземельных, минералов.

Кальциртит

Как видно из табл. 1, на первой стадии карбонатитового процесса цирконий концентрируется в составе кальциртита (Здорик, 1961). В исследуемом массиве в ассоциации с ним, помимо породообразующих минералов — кальцита, форстерита, апатита и магнетита, — встречен дизаналит. В форстерит-кальцитовых карбонатитах отмечается отчетливая приуроченность дизаналита к магнетиту, а кальциртита — к форстериту. Во флогопит-кальцитовых и часто кальцитовых карбонатитах, т. е. в центральных зонах метасоматической колонки, развивающейся в породах этой стадии (Пожарицкая, Эшштейн, 1964), происходит резорбция кальциртита — вплоть до полного растворения.

Кальциртит кристаллизуется в тетрагональной сингонии. Его монокристаллы имеют дипирамидально-призматический облик с соотношением осей c и a (b) приблизительно 2,5 : 1. Гониометрическое изучение (проведено Ж. А. Федотовым) показало, что внешняя симметрия монокристаллов кальциртита соответствует дитетрагонально-дипирамидальному классу симметрии. Габитусными гранями являются грани призмы и дитетрагональной пирамиды, т. е. по морфологическому типу они близки «клас-

Таблица 1
Классификация карбонатитовых пород и их минеральные парагенезисы

Последовательность формирования постмагматических анигипербазитовых пород и их минеральные парагенезисы (по данным Е. М. Эплитейна, И. Г. Волкодава, Т. Б. Здорик, Е. А. Нечаевой и И. И. Паньшина)

Таблица 1

Этап формирования	Тип карбонатов	Стадия формирования	Разновидности карбонатитов	Минеральные ассоциации		Структура и текстура пород	Форма тел	Способ образования	Площадь развития		
				Породообразующие минералы					Редкометалльные минералы	км ²	% от площади карбонатитов
				главные	второстепенные						
Карбонатитовый	Кальцитовый	I	Авгит-диопсид-кальцитовые, форстерит-кальцитовые, биотит-кальцитовые, кальцитовые	Кальцит, авгит-диопсид, форстерит, биотит, магнетит, апатит	Сфен (гранат)	Дизаналит, кальцит	Крупнозернистые, массивные, атакситовые, реже полосчатые	Кольцевые, штокообразные или неправильной формы штокервовые тела, жилы	Метасоматическое замещение силикатных пород, в меньшей мере — выполнение полостей	0,66	14,4
		II	Диопсид-кальцитовые, форстерит-кальцитовые, флогопит-кальцитовые, кальцитовые	Кальцит, диопсид, хризолит, флогопит, магнетит, апатит	Пирротин	Бадделейт, циркелит, Та-пироклор, дизаналит	Средне- и крупнозернистые, обычно полосчатые, реже массивные, атакситовые	Кольцевые тела, штокервовые, реже штокообразные тела	Метасоматическое замещение ранее сформировавшихся карбонатитов и силикатных пород, в меньшей мере — выполнение полостей	2,28	49,6
		Те же	Кальцит, диопсид, хризолит, тетрафлогопит, магнетит, апатит	Пирротин	Циркелит, TR-пироклор	Среднезернистые до гигантозернистых, часто пегматоидные, массивные, редко полосчатые	Кольцевые серповидные жилы, линзообразные тела	0,14	3,0		
Кальцит-доломитовый	Доломит-анкеритовый	III	Амфибол-кальцитовые, амфибол-доломитовые, флогопит-доломитовые, доломитовые	Кальцит, доломит, серпентин, тремолит, анкерманит, магнезильный арфведсонит, тетрафлогопит, пирит	Рихтерит, эгирин, хондродит, брусит, тальк, апатит, магнетит, ильменит, сфен	Пироклор (линдокит), луешит, ферсмит, пирокон	Мелко- и среднезернистые, массивные, атакситовые, пятнистые, реже полосчатые	Штокервовые тела, жилы, штокообразные тела	—	0,99	21,5
		IV	Эгирин-доломитовые, амфибол-анкеритовые, альбит-анкеритовые, анкеритовые	Доломит, анкерит, эгирин, арфведсонит, альбит, апатит	Хлорит, пирит, сфен	Пироклор, колумбит, пирокон, бербанкит, карбоцеранит	Те же	Та же	Выполнение полостей; в меньшей мере метасоматическое замещение карбонатитов и силикатных пород	0,53	11,5
		Анкеритовые	Анкерит	Сидерит, флюорит, пирит, ильменит, сфалерит, галенит, молибденит, барит, стронцианит, рутин, апатаз	Бастнезит, монацит	Гигантозернистые	—	—	—	—	—
		Барит-анкеритовые	Анкерит-барит	Пирит, кварц	—	Тонкозернистые, массивные	Жилы	Итого — карбонатиты	4,60	100,0	
Послекарбонатитовый	Кальцитовые, альбит-кальцитовые, флюорит-кварц-кальцитовые	Кальцит, барит-кальцит, альбит, гематит, кварц, цеолиты	Флюорит, биотит, крокидолит, рутил, цеолиты, эпидот	Анкерит, ортит	Крупно- и среднезернистые	Прожилки, жезолы	Выполнение полостей	—	—		

Примечание. В скобках — названия мало распространенных минералов.

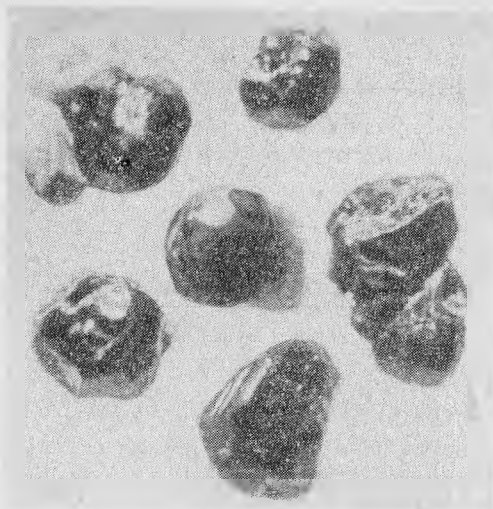


Рис. 1. Сrostки кальцитита псевдокубического габитуса (в срastании с форстеритом)

сическим» кристаллам циркона или рутила. Монокристаллы кальцитита встречаются очень редко. Значительно характернее для него различного типа сrostки и блок-кристаллы.

В изучаемом массиве распространены сrostки 1-го типа (Булах, Шевалеевский, 1962) — толстотаблитчатые двойники с квадратным сечением, представляющие собой закономерные срastания взаимоперпендикулярных индивидов, ориентированных по осям b и c . Без дополнительного оптического изучения подобные сrostки могут быть приняты за монокристаллы. Однако чаще встречаются сложные многогранники, представляющие комплексные двойниковые сrostки с изометричным развитием и четко проявленной ложнокубической внешней симметрией. Характерно развитие небольших пирамидок на гранях призм. При интенсивном развитии подобных пирамидок могут возникать комплексные кристаллы, имеющие форму многогранных сфероидов. В прозрачных шлифах для сrostков кальцитита типично секториальное погасание.

Таким образом, наиболее характерная черта морфологии кальцитита — четко выраженное стремление минерала к повышению внешней симметрии до кубической в результате двойникового, что служит примером известного кристаллографического принципа, согласно которому при двойниковании получаются устойчивые формы миметических многогранников, обладающих более высокой симметрией, нежели их неделимые (Вернадский, 1907).

Цвет минерала обычно темно-коричневый. Блеск на гранях алмазный, в изломе — жирный. Спайность отсутствует. Излом раковистый или неровный. Твердость 956 ± 150 кг/мм² по микровдавливанию, что соответствует твердости 6—7 по шкале Мооса. Удельный вес 5,01. Диэлектрическая постоянная 5,03. В катодных лучах обнаруживает рубиново-красное свечение, переходящее после прокалывания в огненно-красное; в ультрафиолетовых лучах не люминесцирует. Перед паяльной трубкой не плавится. В окислительном пламени сильно светлеет. Растворяется в кислотах (H₂SO₄, H₃PO₄, HCl) очень слабо (лишь в концентрированных и при нагревании).

В прозрачных шлифах минерал окрашен в бурые, золотисто-бурые, реже в красно-бурые тона. Не плеохроирует. Оптически одноосный, положительный. Показатели преломления измерены в серо-селеновых средах: $n_o = 2,23 \pm 0,04$; $n_e = 2,33 \pm 0,03$; $n_e - n_o = 0,08 - 0,18$. Отражательная способность: $Re = 16,4$; $Ro = 15,0$ (на приборе ПМТКО). Дву-

отражение $\Delta R = 9\%$ (рассчитанное), наблюдается только в иммерсии. Эффект анизотропии резкий. Внутренние рефлексии сильные, красно-бурые.

Монокристалльные рентгеноструктурные исследования нашего минерала Ю. А. Пятенко и З. В. Пудовкиной (1961) установили его тетрагональную сингонию с параметрами $a_0 = 15,30 \pm 0,06$ и $c_0 = 10,20 \pm 0,04$ Å; кратными размерами ячейки кубической модификации ZrO_2 ($a_0 = 5,10$ Å), $z = 8$. Названными авторами предложена модель структуры кальцитрита, согласно которой в его решетке существуют три сорта полиэдров: октаэдры, заполненные Ti (Nb, Fe³⁺); семивершинники, в которых находится 32 из 41,27 атомов Zr, приходящихся на элементарную ячейку; и кубы, восемь из которых заполнены кальцием, а 16 — статистически кальцием и цирконием. Размещены полиэдры следующим образом: восемь атомов Ca заполняют кубы, которые вдоль осей $\bar{4}$, параллельных Z, чередуются с пустыми полиэдрами того же сорта. В слое, параллельном (100), к такой Ca-колонке примыкают две колонки из чередующихся пустых и заполненных семивершинников. В направлении [100] к рассмотренному слою структуры примыкает стенка круглого типа. Она образована указанными колонками из семивершинников и колонками из заполненных октаэдров Ti и кубов Ca или Zr (Пятенко, Пудовкина, 1961).

Из краткого описания структуры кальцитрита следует, что более 75% атомов циркония — все атомы, находящиеся в самостоятельной структурной позиции (с координационным числом 7), — выполняют анионные функции, т. е. входят в состав комплексного анионного радикала (наряду с титаном), и лишь менее 25% атомов (находящихся вместе с кальцием в шестерной координации) играют в решетке роль катионов. Таким образом, кальцитрит следует рассматривать как титано-цирконат кальция и циркония. Исследование структуры кальцитрита позволило авторам вывести формулу минерала, учитывая кристаллографически неэквивалентные позиции атомов: $Ca(Ca, Zr)Zr_4(Ti, Fe)_2O_{16}$.

Рассмотрение химического состава кальцитрита (табл. 2) показывает, что CaO и TiO₂ присутствуют в минерале в практически равных молекулярных количествах, а молекулярное количество ZrO₂ почти втрое превосходит эту величину. Однако исследование позднейших находок этого минерала выявило некоторые колебания в его составе; в частности, содержание Nb₂O₅ достигает 2,5—3%, а Ta₂O₅ — 1%.

Помимо примесей Na, K, Mn, TR, установленных химическим анализом в количестве десятых долей процента, полуколичественным спектральным анализом семи проб кальцитритов из различных участков месторождения выявлены незначительные примеси стронция (0,1%), скандия (0,01%), олова (0,001—0,01%), свинца (0,03%) и алюминия (0,03—0,1%). Соотношение циркония и гафния 30 : 1.

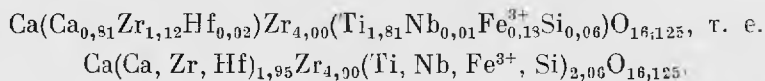
Пересчет химического анализа кальцитрита проводили (табл. 3) с учетом параметров элементарной ячейки и удельного веса минерала. Коэффициент пропорциональности (фактор K) при расчете числа атомов из атомных количеств вычисляли по формуле:

$$K = \frac{0,006023 \cdot a_0^2 c d}{8} = \frac{15,30^2 \cdot 10,20 \cdot 5,01 \cdot 0,006023}{8} = 9,0062;$$

$$V = a_0^2 c = 2387,718 \text{ Å}^3.$$

В качестве «эталонной» формулы принята структурная формула, предложенная Ю. А. Пятенко и З. В. Пудовкиной (1961).

После приведения весовых процентов к стехиометрическим отношениям формула кальцитрита приобретает следующий вид:



Химический состав кальцитита, бадделеита, циркелита (в вес. %)

Компоненты	Кальцитит		Бадделеит	Циркелит		
CaO	11,26	12,62	—	11,28	9,42	15,57
MgO	—	—	—	0,43	0,40	—
FeO	—	—	—	4,53	3,71	4,27
Fe ₂ O ₃	1,64	1,39	0,50	3,39	4,0	7,26
Al ₂ O ₃	—	—	—	Не обн.	1,76	0,43
TR ₂ O ₃	Не обн.	0,44	—	4,62	5,19	1,83
ThO ₂	—	—	—	2,50	3,26	0,34
UO ₃	—	—	—	0,86	0,56	Не обн.
ZrO ₂	70,56	61,63	97,47	32,32	32,20	26,98
TiO ₂	16,02	15,80	1,21	22,04	23,45	20,02
SiO ₂	0,41	2,93	—	0,76	1,33	1,04
Nb ₂ O ₅	0,10	2,40	1,27	13,65	11,91	19,09
Ta ₂ O ₅	Не обн.	1,01	0,31	1,75	0,82	0,43
MnO	—	0,08	—	0,32	0,38	0,27
Na ₂ O	—	0,35	—	0,19	0,26	Не обн.
K ₂ O	—	0,20	—	0,1	0,06	» »
H ₂ O ⁻	Не обн.	1,06	—	0,12	Не обн.	» »
H ₂ O ⁺	» »	—	—	1,26	0,85	1,87
Сумма . .	100,12	99,91	100,76	100,12	99,56	99,40
Аналитики	Быкова А. В.	Ухина Т. А.	Папкова В. Н.	Дорофеева К. А.	Ухина Т. А.	Столярова Т. И.
Уд. вес	5,01	5,03	5,82	4,87	4,85	4,96

Таблица 3

Расчет химической формулы кальцитита *

Окислы	Содержание, вес. %	Мол. колич. катионов	Атомн. колич. катионов	Формульн. колич. катионов
CaO	11,26	0,201	0,201	1,810
ZrO ₂	70,12	0,569	0,569	5,125
HfO ₂	0,44	0,002	0,002	0,018
TiO ₂	16,04	0,201	0,201	1,810
Nb ₂ O ₅	0,10	0,004	0,0008	0,007
Fe ₂ O ₃	1,64	0,01027	0,0205	0,185
SiO ₂	1,41	0,0074	0,007	0,063
П.п.п.	0,17	—	—	—
Сумма	100,18	—	—	—

* Аналитик А. В. Быкова.

Как видно из результатов пересчета химического анализа (см. табл. 2, 3), формула минерала хорошо согласуется с теоретической структурной формулой кальцитрита.

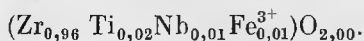
Вторая стадия карбонатитового процесса знаменуется широким развитием ниобиевых минералов (см. табл. 1). Цирконий на второй стадии частично кристаллизуется в форме бадделента, однако основная его масса концентрируется в форме циркониевого ниоботитаната — циркелита.

Бадделент

Бадделент приурочен к форстерит-кальцитовым карбонатам II стадии. В ассоциации с ним, помимо форстерита и кальцита, отмечаются зеленый флогопит, магнетит, апатит, бурый пироклор и циркелит.

Наиболее характерной формой выделения бадделента являются короткие уплощенные кристаллы с закругленными плоскими головками и сильно развитой гранью пинакоида. Эта грань иссечена резкой штриховкой, параллельной длинному ребру, и часто имеет ступенчатую скульптуру. Нередки двойники прорастания по (110), реже коленчатые двойники. Окраска светло-коричневая с серым оттенком, обычно неравномерная. Блеск алмазный, в изломе жирный. Удельный вес 5,8; $cNp = 12^\circ$; $-2V = 30^\circ$. Дисперсия $r > v$.

Состав минерала изучала В. Е. Панкова в микрохимической лаборатории ВИМС; анализ выполнен из навески 8 мг (см. табл. 2). Состав может быть интерпретирован в виде формулы:



С пироклором бадделент образует эпитаксические сростания, аналогичные описанным Н. З. Евзиковой (1960), О. М. Римской-Корсаковой и И. Б. Динабург (1964). Очевидно, оба минерала выделяются примерно в одно время. Иной характер носят взаимоотношения бадделента с циркелитом — обычно наблюдаются псевдоморфозы облекания циркелита по бадделенту, реже неупорядоченное нарастание мелких кристаллов циркелита на пинакоидальную грань бадделента.

Циркелит

Широко распространен в форстерит-кальцитовых и диопсид-кальцитовых карбонатах II стадии. В диопсид-кальцитовых карбонатах явно тяготеет к шлирам диопсида, часто нарастает на его грани, концентрируется в пустотках между отдельными кристаллами диопсида. В форстерит-кальцитовых карбонатах, отличающихся обычно четкполосчатой текстурой, распределение циркелита в породе подчинено общей полосчатости; в отдельных прослоях его содержится 10—15%.

В чисто кальцитовых зонах наблюдается перекристаллизация циркелита, который здесь образует толстотаблитчатые блок-кристаллы, достигающие 0,5—0,8 см. К участку диопсид-кальцитовых карбонатов II стадии приурочен кристаллический циркелит, тесно ассоциирующий с красным флогопитом, диопсидом и пироклором. Отдельные анизотропные участки встречаются и в метамиктных циркелитах.

Кристаллы циркелита имеют форму плоских треугольных или шестиугольных табличек, основная габитусная грань которых — (10 $\bar{1}$ 1) по Блейку — всегда хорошо выражена и имеет гладкую блестящую поверхность, в то время как остальные грани обычно присутствуют лишь в виде притуплений и имеют гребенчатую или грубо исштрихованную параллельно ребрам поверхность. Чередование телесных выступающих и входящих углов на боковых гранях за счет поставленных на ребро пластинок

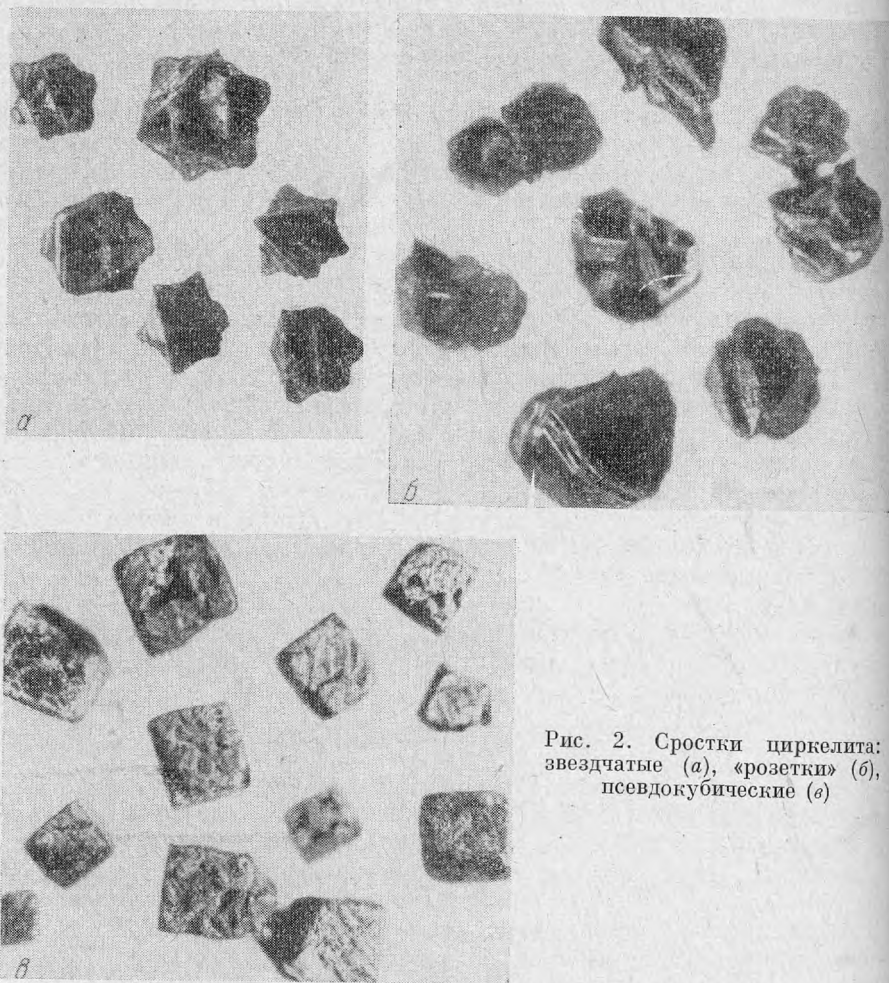


Рис. 2. Сrostки циркелита: звездчатые (а), «розетки» (б), псевдокубические (в)

чатых индивидов позволяет трактовать подобные кристаллы как полисинтетические двойники, плоскостью двойникования которых служит базисная грань. Среди мелких кристаллов (0,1—0,2 мм) встречаются монокристаллы, представленные сочетанием ромбоэдра и двух пинакоидов, или простые двойники, боковые грани которых образуют один входящий угол.

Часто наблюдаются звездчатые блок-кристаллы циркелита, в которых одна система полисинтетических двойников повернута относительно другой на 120° (рис. 2, а). Не менее часты срастания полисинтетических пластинок, псевдооси L_3 которых образуют между собой угол $70^\circ 32'$. Срастание 3—4 подобных пластинок образует розетковидные агрегаты (рис. 2, б). Наконец, полисинтетическое двойникование в двух взаимноперпендикулярных направлениях может приводить к возникновению блок-кристаллов псевдокубического габитуса с диагональной штриховкой на гранях (рис. 2, в). Известно, что подобные сложные кристаллографические формы могут образовываться двойным путем: как за счет полисинтетического двойникования индивидов низших сингоний, так и за счет скелетного роста многогранников более высокой сингонии (Шафрановский, 1963). Установленная позже истинная «моноклиническая псевдоромбоэдрическая сингония» кристаллов синтетического соединения $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ (Шятенко, Пудовкина, 1964) позволяет видеть в этих формах двойниковые

блок-кристаллы, которые, подобно описанным сросткам кальцитита, представляют хороший пример повышения внешней симметрии сростка за счет двойникования.

Цвет минерала на гранях стально-серый, в изломе — черный, смоляно-черный, реже темно-бурый. Измененные разности окрашены в светло-коричневые тона. Блеск на гранях тусклый (у метамиктной разности) и сильный полуметаллический (у кристаллической), в изломе жирный. Излом раковистый. Твердость 705 кг/мм^2 (по микровдавливанию). Удельный вес $4,87-4,96$. Под микроскопом кристаллы циркелита, как правило, изотропны; окраска красновато-бурая. Анизотропные разновидности представлены мелкими пластинчатыми кристаллами с прямым угасанием (относительно следа базисной грани) и положительным удлинением. Интерференционная окраска минерала, достигающая красной I порядка, сильно маскируется его интенсивной красно-бурой собственной окраской.

Как упоминалось выше, циркелит — большей частью метамиктный минерал. Лишь в последнее время в карбонатитах описываемого массива была найдена его кристаллическая разновидность. До сих пор структуру циркелита исследовали, изучая поликристаллические фазы, образующиеся при прокаливании минерала (Булах и др., 1960; Бородин и др., 1960). Нами для метамиктного минерала были получены аналогичные данные, т. е. при $t = 800^\circ \text{C}$ на порошкограмме фиксируется появление кубической фазы, приблизительно соответствующей структурному типу флюорита — церианита, с параметром элементарной ячейки ($a_0 = 5,07$), близким параметру кубической модификации ZrO_2 ($a_0 = 5,10 \text{ \AA}$). Следует отметить, что в некоторых случаях линии, соответствующие кубической решетке, удавалось выявить и на непрокаленном материале; это давало основание некоторое время предположительно относить циркелит к кубической сингонии (Булах, Шевалеевский, 1962).

Однако кубическая фаза метастабильная, и, как показали дальнейшие исследования, прокалывание циркелита при температуре $1200-1300^\circ \text{C}$ приводит к появлению нового комплекса отражений, который в основном соответствует гексагональной элементарной ячейке с параметрами $a_0 = 7,25$; $c_0 = 8,36 \text{ \AA}$. Совпадение порошкограммы циркелита, прокаленного при 1300°C , с порошкограммой, полученной без прокалывания для недавно найденного автором анизотропного циркелита, позволило считать, что при температуре 1300°C не формируется новая фаза, а восстанавливается истинная структура минерала. Лауэграмма, полученная для тонких пластинчатых кристаллов (Cu, $K_{\alpha\beta}$; 40 кв , 14 ма) при съемке вдоль перпендикуляра к базисной грани, обнаружила бедную отражениями дифракционную картину, близкую симметрии L_3 . Однако на ней присутствуют лишь два отражения с углом 120° , что, скорее, может соответствовать псевдосимметрии. Наличие на порошкограмме ряда линий, которые не могли быть индцированы в гексагональной сингонии, также заставляло с осторожностью подходить к определению истинной симметрии минерала и рассматривать ее как псевдогексагональную, в основе которой лежит деформированный мотив флюоритовой структуры с параметром $a_0 = 5,07 \text{ \AA}$. Впоследствии этот вывод подтвердило установление (Пятенко, Пудовкина, 1964; Пудовкина, Пятенко, 1964) моноклинной, весьма близкой к ромбоэдрической, метрики кристаллов $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ — соединения, предположительно рассматриваемого как синтетический аналог циркелита, а также результаты гониометрических измерений природных кристаллов (Пудовкина, Пятенко, 1966).

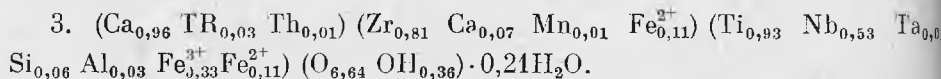
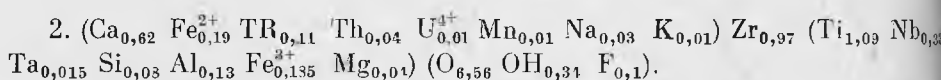
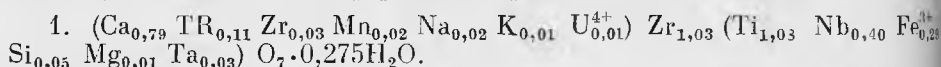
Термические исследования метамиктного циркелита показали, что на дифференциальной кривой нагревания надежно фиксируются резкий экзотермический эффект при $t = 730-850^\circ$, соответствующий рекристаллизации минерала с появлением метастабильной фазы кубической структуры, и более плавный пик в интервале $1150-1200^\circ \text{C}$, который можно

интерпретировать как окончательное восстановление минералом структуры с псевдогексагональной метрикой.

По химическому составу среди изученных циркелитов отмечаются (см. табл. 2) разности с содержанием 12—13% Nb_2O_5 , 32% ZrO_2 и 22—23% TiO_2 , а также разность, обогащенная ниобием (Nb_2O_5 — 19—20%), которая содержит повышенное количество кальция и пониженное титана, редкоземельных элементов и циркония. Именно эта последняя разновидность, существенно обедненная также и радиоактивными элементами, обнаруживает кристаллическое строение.

Анализы циркелита рассчитывали на кристаллохимические формулы, исходя из типовой формулы вероятного синтетического аналога $CaZrTi_2O_7$. Содержание окислов редкоземельных элементов достигает 5,19% в метамиктной разности циркелита и снижается до 1,83% в кристаллической. Их состав по данным рентгеноспектрального анализа характеризуется перий-неодимовым максимумом: La_2O_3 9,2%, Ce_2O_3 32,8%, Pr_2O_3 6,0%, Nd_2O_3 34,5%, Sm_2O_3 7,0%, Gd_2O_3 5,53%, Dy_2O_3 0,85%, Y_2O_3 2,52% (аналитик С. Е. Ромашов, ВИМС).

Получены следующие формулы циркелитов:



Устанавливаются четкие взаимоотношения циркелита с более ранними циркониевыми минералами, кальциртитом и бадделеитом; циркелит нарастает на грани этих минералов, иногда в виде щеточек пластинчатых кристаллов.

При постоянной ассоциации циркелита с пироклорами разных генераций характер взаимоотношений этих минералов чрезвычайно разнообразен. Морфологически можно выделить три типа циркелит-пироклоровых сростков:

1) обрастание раннего пироклора циркелитом: пластинки циркелита часто прилегают к граням пироклора «плашмя», так что октаэдрическая грань пироклора и базальная грань циркелита совпадают;

2) тесные сростания розетковидных кристаллов циркелита с пироклором: пироклор, зарастая во входящие углы, как бы «достраивает» скелетный псевдооктаэдр циркелита (в подобных образованиях время кристаллизации обоих минералов, очевидно, чрезвычайно близко);

3) нарастание мелких кристаллов более позднего пироклора на грани циркелита: в первую очередь залечиваются двойниковые швы и входящие углы простых двойников циркелита; далее октаэдрические кристаллики пироклора постепенно закрывают всю поверхность пластинки, создавая тонкоагрегатные псевдоморфозы.

Сложность подобных взаимоотношений объясняется более длительным образованием различных минералов группы пироклора, ранние генерации которого образуются несколько раньше или совместно с циркелитом, а поздние — отчетливо позже.

Циркон

На третьей стадии карбонатитового процесса цирконийсодержащим минералом является циркон. На этой стадии характерно широкое образование псевдоморфоз циркона по всем более ранним циркониевым минералам.



Рис. 3. Зональная псевдоморфоза циркона по кальцититу

При этом бадделейт и кальцитрит замещаются тонкозернистым агрегатом кристаллов сиренево-розового циркона. Иногда в псевдоморфозах удается различить внутреннюю зону, сложенную толстотаблитчатым цирконом, и внешнюю, состоящую из мелкозернистого циркона. Внешняя форма псевдоморфоз циркона по кальцитриту почти шарообразная. Но чаще циркелит, содержащий, помимо циркония, значительные количества ниобия, тантала и кальция, замещается тонким агрегатом циркона, пирохлора и сфена или циркона, пирохлора и рутила.

В более поздних минеральных ассоциациях — как правило, в эгирин-доломитовых и амфибол-доломитовых карбонатитах IV стадии — циркон образует бипирамидальные кристаллы сероватого или буровато-розового цвета размером до 3—4 мм. Физические свойства и химический состав циркона специально не изучали.

Закключение

Таким образом, в изучаемом месторождении карбонатитов наблюдается такая последовательность образований цирконийсодержащих минералов:



Подобная эволюция циркониевой минерализации определяется общим изменением режима кислотности — щелочности минералообразующих растворов в ходе карбонатитового процесса.

Расчеты кислотно-основных характеристик по методу В. А. Жарикова (1967) показали, что величина этих характеристик возрастает от

I стадии к III и IV. Соответственно кислотно-основная характеристика y^1 равна для кальцитита 178, бадделейта — 180, циркелита — 183—184, циркона — 203.

На примере циркония, наиболее основного из типоморфных для карбонатитов редких элементов-комплексообразователей (Zr, Ti, Nb, Ta) ясно прослеживается постепенное изменение роли элемента-амфотера в решетках последовательно образующихся минералов с анионной в катионную в зависимости от режима кислотности минералообразующей среды. Действительно, из наиболее щелочных (основных) растворов кристаллизуется кальцитит — минерал, где анионная роль циркония проявлена наиболее четко; относительное «покисление» растворов приводит к постепенной смене кальцитита через «нейтральный» бадделейт к циркелиту и далее к циркону — минералу с наиболее четкой катионной функцией циркония. Вероятно, та или иная функция элементов-амфотеров (в первую очередь циркония и титана) в решетке минералов может являться одним из критериев изменения кислотности — щелочности (основности) минералообразующих растворов.

ЛИТЕРАТУРА

- Бородин Л. С., Быкова А. В., Капитонова Т. А., Пятенко Ю. А. Новые данные о цирконолите и его пиколевой разности. — Докл. АН СССР, 1960, 134, № 5.
- Булах А. Г., Ильинский Г. А., Кухаренко А. А. Циркелит из месторождений Кольского полуострова. — Записки Всес. мин. об-ва, 1960, ч. 89, вып. 3.
- Булах А. Г., Шевалеевский И. Д. К минералогии и кристаллографии кальцитита в щелочных породах и карбонатитах. — Записки Всес. мин. об-ва, 1962, ч. 91, вып. 1.
- Вернадский В. И. К физической теории кристаллических двойников. — Изв. АН СССР, 1907, серия 2,6 (перепзд. 1951).
- Евзикова Н. З. Об ориентированном нарастании и изменении облика кристаллов пирохлора. — Записки Всес. мин. об-ва, 1960, ч. 89, вып. 6.
- Жариков В. А. Кислотно-основные характеристики минералов. — Геол. рудн. месторожд., 1967, № 5.
- Здорик Т. Б., Сидоренко Г. А., Быкова А. В. Новый титано-цирконат кальция — кальцитит. — Докл. АН СССР, 1961, 137, № 3.
- Здорик Т. Б. Эволюция редкометалльной минерализации в карбонатитах. — Материалы конф. молодых специалистов ВИМС, 1967.
- Пожарицкая Л. К., Эпштейн Е. М. Петрохимические особенности процесса образования карбонатитов. — В сб. «Происхождение щелочных пород». Изд-во «Наука», 1964.
- Пудовкина З. В., Пятенко Ю. А. Рентгенографическое исследование цирконолита и его синтетического аналога. — Рентгенография мин. сырья, 1964, № 4.
- Пудовкина З. В., Пятенко Ю. А. О цирконолите и его кристаллографических характеристиках. — В сб. «Новые данные о минералах СССР», 1966, вып. 17.
- Пятенко Ю. А., Пудовкина З. В. О кристаллической структуре кальцитита — новой производной структурного типа $\text{CaF}_2 - \text{CeO}_2$. — Кристаллография, 1961, 6, вып. 2.
- Пятенко Ю. А., Пудовкина З. В. О метрике решетки кристаллов $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$. — Кристаллография, 1964, 9, вып. 1.
- Римская-Корсакова О. М., Динабург И. Б. Баделейт в массивах ультраосновных и щелочных пород Кольского полуострова. — Минералогия и геохимия. Изд-во ЛГУ, 1964, вып. 1.
- Шафрановский И. И. Дополнительные замечания к кристалломорфологии двойников. — Записки Всес. мин. об-ва, 1963, ч. 92, вып. 6.

¹ Расчет проведен по формуле:
$$y = \frac{\sum_k (n_k I_k + n_{an} E_{an})}{\sum_k (n_k + n_{an})} \text{ ккал},$$
 где:

I_k — потенциал ионизации катиона (в ккал); E_{an} — сродство к электрону анионного радикала (в ккал); n_k и n_{an} — числа отдельных катионов и анионов в химической формуле минерала.

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

**ИЛЬМЕНОРУТИЛ ИЗ ПЕГМАТИТОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ
БЛАГОРОДНОЙ ШПИНЕЛИ КУХИ-ЛАЛ
НА ЮГО-ЗАПАДНОМ ПАМИРЕ**

И НЕКОТОРЫЕ ПОПРАВКИ К ФОРМУЛЕ МАГНОКОЛУМБИТА

Летом 1964 г. Л. Н. Россовский передал в коллекции Минералогического музея АН СССР образцы ильменорутила из месторождения Кухи-Лал (Куги-Ляль), минералогия которого была до этого опубликована в ряде работ (Россовский, 1963; Матаис и др., 1963). При рассматривании образцов в бинокулярную лупу выяснилось, что ильменорутил очень неоднороден и сростается с другим черным минералом, оказавшимся при дальнейшем изучении магноколумбитом.

В литературе неоднократно описывались случаи сростания ильменорутила с колумбитом. В работе П. Черны, Ф. Чеха и П. Повондры (Černý и др., 1964) утверждается, что в случае преобладания ниобия над танталом в ильменорутиле (для которого предлагается утвердить название «ниобиевый рутил») всегда наблюдается мелкая вкрапленность колумбита. По мнению этих авторов, такой колумбит возник вследствие ограниченной смесимости ниобиевого компонента с TiO_2 и выпал в виде ромбической фазы — минерала колумбита. В отличие от ниобиевого рутила при обилии танталового компонента распада на фазы не происходит и вкрапленности танталита не возникает. В этой же работе приводятся два анализа ильменорутила из Японии (месторождения Тэсироги и Узумайн) содержащие MgO в количестве 0,21 и 2,34% соответственно. В обоих случаях MgO рассматривалась как чужеродная примесь, возникшая из включений других минералов.

Нам показалось интересным исследовать ильменорутил, столь тесно сростающийся с магнезиевым колумбитом, и выяснить взаимоотношения этих двух минералов, а заодно и проследить роль в них магния.

Пегматитовые жилы, в которых встречаются акцессорные ильменорутил и магноколумбит, по описаниям Л. Н. Россовского (1963) залегают в магнезитовых мраморах. На контакте с последними пегматиты развивают мощные реакционные оторочки тремолитового, шпинель-флогопит-эпстатитового и талькового состава. Жилы слагаются олигоклазом, микроклином и кварцем в графических и неяснографических сростаниях. Среди них встречаются дравит, циртолит, кордиерит, андалузит, магноколумбит и ильменорутил. Ильменорутил встречается в тесной ассоциации с кварцем и дравитом, но чаще всего с магноколумбитом. Ильменорутил образует вместе с последним сростки хорошо образованных, покрытых гранями кристаллов до 1—1,5 см. Большей частью в таких сростках преобладает магноколумбит. Граница взаимопрорастания сложная. Л. Н. Россовский (1963) описывает графические вростки магноколумбита в ильменорутиле, а В. В. Матиас и другие геологи (1963) отмечают их одинаковую оптическую ориентировку. В образцах, имевшихся в нашем

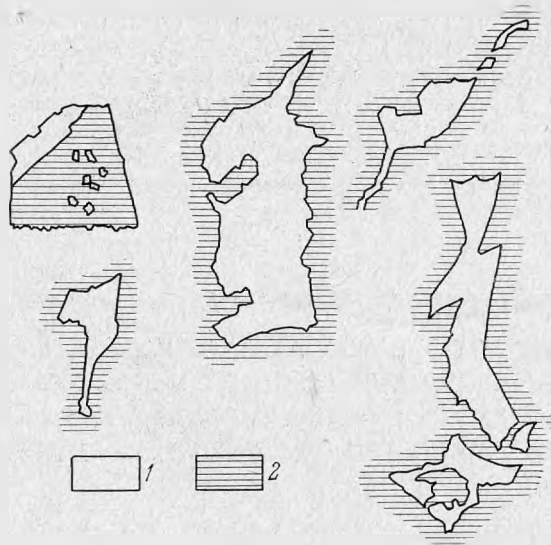


Рис. 1. Форма включений кристаллов магнетита (1) в ильменорутиле (2). Зарисовка шлифа, увел. 80

распоряжении, подобных вrostков мы не обнаружили, хотя вrostки, напоминающие графические, наблюдались (см. рис. 1). В общих чертах кристаллы ильменорутила уже были описаны Л. Н. Россовским. Он отмечает их короткопризматический облик и приводит индексы некоторых форм.

Нам удалось измерить кристаллы ильменорутила на гониометре. Ниже приводятся результаты этого гониометрического изучения (табл. 1). Кристаллы ильменорутила имеют настолько короткую призму a , что выглядят изометричными (рис. 2). Они слагаются в основном формами a , m и s . Интересно, что грани призмы a (010) через одну несут тонкую горизонтальную штриховку. Грани призм m (110) развиты несколько слабее. Грани l (130) и h (120) образуют совсем узенькие полосочки. Головка образована формой s (111), редко осложненной формой e (011).

Кроме почти изометричных (гораздо реже), встречаются вытянутые длиннопризматические кристаллы, напоминающие шестигранные столбики. В работе П. Черны (1964) есть сообщение о парагенезисе ильменорутила из японского месторождения перматитов Тэсироги, где этот мине-

Таблица 1

Результат гониометрического изучения ильменорутила из месторождения Кухи-Лал

Буквенные обозначения и индексы	Рутил, Гольдшмидт		Средние результаты измерения		Число и качество сигналов
	φ	ρ	φ	ρ	
a 010	0°00'	90°00'	0°00'	90°00'	6, хорошие четкие
m 110	45°00'	90°00'	45°00'	90°00'	4, слабые, по четкие
h 120	26°34'	90°00'	26°27'	90°00'	1, едва заметный, очень слабый
l 130	18°26'	90°00'	18°39'	90°00'	2, отсчеты взяты по световому пятну
s 111	42°19'	45°00'	42°34'	45°00'	4, слабые, по четкие

Результат гониометрического изучения магноколумбита из месторождения
Кухи-Лал

Буквенные обозначения и индексы	Колумбит, Гольдшмидт		Средние результаты измерения		Число и качество сигналов
	φ	ρ	φ	ρ	
<i>a</i> 100	90°00'	90°00'	90°00'	90°00'	2, отчетливые
<i>b</i> 010	0°00'	90°00'	0°00'	90°00'	2, серия
<i>m</i> 130	39°38'	90°00'	39°35'	90°00'	4, серия четких
<i>z</i> 150	26°26'	90°00'	26°43'	90°00'	2, слабые, но четкие
<i>d</i> 170	19°33'	90°00'	19°49'	90°00'	1, едва заметный
<i>l</i> 012	0°00'	10°09'	—	—	У нас отсутствует
<i>k</i> 011	0°00'	19°42'	0°00'	20°15'	2, серия тонких четких
<i>f</i> 032	0°00'	28°14'	0°00'	28°06'	2, серия тонких четких
<i>π</i> 231	58°53'	64°18'	58°24'	64°17'	4, слабые расплывчатые
<i>n</i> 211	78°37'	61°09'	78°37'	61°24'	4, расплывчатые
			—78°17'		

Затем следуют грани переднего пинакоида и грани ромбической пирамиды π (231) и ромбических призм *f* (032) и *k* (011), которые и являются габитуальными. Почти всегда присутствует хотя бы одна из граней ромбической призмы *n* (211).

Макроскопически ильменорутит хорошо отличим от магноколумбита по характеру излома, блеску и цвету черты. Излом ильменорутита раковистый, гладкий, блеск сильный металлический, черта темно-серая с зеленоватым оттенком. У магноколумбита излом неровный, шероховатый (как бы зернистый), обладает едва заметным вишнево-красным надсветом (как у гематита); блеск значительно слабее; цвет черты коричнево-бурый. Магноколумбит значительно более хрупок и заметно мягче ильменорутита.

У ильменорутита твердость по микровдавливанию (измерения сделаны в лаборатории ИМГРЭ С. И. Лебедевой на приборе ПМТ-3) при нагрузке 150 Г в различных неориентированных разрезах равна 858—1022 кг/мм². Разброс данных объясняется С. И. Лебедевой анизотропией второго рода; коэффициент анизотропии $K_{aII} = 1,20$. Анизотропия первого рода выражена слабо. По шкале Мооса твердость ильменорутита 6,8—7. У магноколумбита твердость по микровдавливанию при нагрузке 100 Г равна 390—716 кг/мм², $K_{aII} = 1,63$, анизотропия первого рода также почти не выражена. По шкале Мооса твердость магноколумбита в пределах 4—6.

Удельный вес, измеренный в лаборатории физических методов исследования минералов ИМГРЭ методом микронавески, оказался равным 4,64. В иммерсионном препарате в тонких осколках ильменорутит плеохроирует от желто-коричневого (*Ne*) до зеленовато-синего (*No*). Магноколумбит плеохроирует в красно-коричневых тонах. В прозрачных шлифах ильменорутит просвечивает только в сильном пучке света и в отличие от магноколумбита, буквально переполненного включениями, прозрачен и включений содержит мало.

В отраженном свете цвет ильменорутита серый с розоватым (кремовым) оттенком. Минерал отчетливо анизотропен. Оптические константы измерены в лаборатории геологического факультета МГУ А. Д. Ракчевым для $\lambda = 579$ мкм: $n_{e(1)} = 2,57$; $n_{o(2)} = 2,37$; $n_e - n_o = 0,20$; показатель поглощения $x_1 = 0,05$ и $x_2 = 0,06$ соответственно, а отражательная способность $R_1 = 20,2$ и $R_2 = 17,6\%$. Показатели преломления оказываются

Химический состав ильменорутила из месторождения Кухи-Лал

Компоненты	Вес. %	Мол. колич.	Атомн. колич. катионов	Коэффициенты	W_k	Сьерра-Леоне, вес. %
MgO	1,40	347	347	0,066	0,132	—
CaO	Сл.	—	—	—	—	—
MnO	0,14	19	19	0,003	0,006	—
(FeO)	(6,08)	846	846	0,161	0,322	11,0
Fe ₂ O ₃	6,76	—	—	—	—	—
TiO ₂	56,32	7048	7048	1,245	5,880	55,7
Nb ₂ O ₅	22,60	850	1700	0,324	1,620	22,6
Ta ₂ O ₅	12,33	279	558	0,103	0,520	19,4
H ₂ O ⁺	0,13	—	—	—	—	—
Сумма . . .	99,68	—	—	1,985	7,990	98,7

несколько заниженными против известных, в то время как отражательная способность, наоборот, выше.

Для химического анализа материал отбирался лаборантом П. Н. Ефимовым с особой тщательностью из очень мелкой фракции при большом увеличении ($\times 80$). Для анализа пошли кусочки, обладающие совершенно гладким раковистым изломом. Анализ был выполнен М. Е. Казаковой (табл. 3). В ходе анализа все железо определялось как Fe₂O₃.

После пересчета химического анализа формула минерала приобретает следующий вид:



Отношение (Fe, Mg, Mn) : (Nb, Ta) = 0,536. Иными словами, обычный избыток Fe в ниобиевом компоненте, отмечаемый во многих анализах (Сегнү и др., 1964), в нашем случае весьма незначительный: 0,036 %, или 73 (в атомных количествах).

По содержанию почти всех главных компонентов наш анализ весьма близок к химическому составу ильменорутила из Сьерра-Леоне (Deans, 1944), помещенному для сравнения в табл. 3. Основное различие заключается в количестве FeO. Ильменорутил из Сьерра-Леоне относится к неоднородным минералам, изобилующим колумбитовой фазой по П. Черны (Сегнү а. о., 1964). Помимо элементов, установленных химическим анализом, в ильменорутиле из Кухи-Лала спектральным анализом обнаружены еще Al — линии средней интенсивности, и Sc, Sn, Ga, Cu, Co, Si — слабые линии.

Параметры элементарной ячейки ильменорутила были определены в лаборатории ИМГРЭ В. Б. Александровым: $a_0 = 4,60$; $c_0 = 2,97 \pm 0,01$ Å; $c_0 : a_0 = 0,6456$. Они очень невелики, несмотря на значительное содержание пятиокисей тантала и ниобия, и приближаются к рутиловым. Для рутила, по Штрунцу (Strunz, 1966), $a_0 = 4,59$; $c_0 = 2,96$ Å; $c_0 : a_0 = 0,645$. Как известно, с ростом содержания тантала и ниобия параметры решеток ильменорутилов растут, чего в нашем случае не наблюдается. Последнее, вероятно, в какой-то мере связано с содержанием магния, который действует на параметры в сторону уменьшения. Размеры элементарной ячейки магноколумбита также меньше, чем у обычного колумбита (Матиас и др., 1963).

Химический состав магноколумбита (в вес.%) из месторождения Кухи-Лал

Компоненты	Магноколумбит по В. В. Матиас (Матиас и др., 1963)	Примесь ильменорутила	Химический состав магноколумбита за вычетом 7,9% примеси ильменорутила	Расчет новой формулы магноколумбита			
				Мол. колич.	Атомн. колич. катионов	Атомн. колич. кислорода	Коэффициенты
MgO	9,00	—	9,79	242,8	242,8	242,8	0,78
MnO	0,17	—	0,18	2,5	2,5	2,5	0,01
FeO	2,21	0,49	1,87	26,3	26,3	26,3	0,10
Fe ₂ O ₃	0,30	—	0,32	2	4	6	0,01
Al ₂ O ₃	1,12	—	1,21	11	22	33	0,07
SiO ₂	0,46	—	0,50	8,3	8,3	16,6	0,03
TiO ₂	4,61	4,61	—	—	—	—	—
Nb ₂ O ₅	70,59	1,80	74,84	281,5	563,0	1407,5	1,81
Ta ₂ O ₅	10,45	1,00	10,28	23,2	46,4	116,0	0,15
WO ₃	0,86	—	0,93	4	4	12	0,01
Сумма . . .	99,77	7,90	99,92	—	—	1862,7	—

Общий множитель: $6 : 1862,7 = 0,003221$.

Предполагать, что присутствие Mg вызвано включениями магноколумбита, не приходится, так как его количество в три раза меньше требуемого, о чем можно судить по сумме пятиокисей тантала и ниобия, находящихся в ильменорутиле. Их соотношение между собой иное ($Nb/Ta = 1,83$), чем в магноколумбите ($Nb/Ta = 7$). Наконец, исследование шлифов также подтверждает отсутствие равномерной или мелкой вкрапленности магноколумбита. Напротив, большое количество включений ильменорутила в магноколумбите (целая сеть, в узлах которой сидят зерна ильменорутила) заставляет думать, что содержание TiO_2 в составе этого минерала (см. табл. 4) вызвано механической примесью ильменорутила, от которой практически невозможно избавиться. Об этом же говорит и заниженное значение удельного веса магноколумбита (5,17) против вычисленного — 5,23 (Матиас и др., 1963).

Если вычесть из состава магноколумбита TiO_2 и эквивалентное ей количество ниобия, тантала и железа, которое имеется в механической примеси ильменорутила, то формула магноколумбита после пересчета будет иметь следующий вид: $(Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn, Al)_{0,97} (Nb, Ta, W, Si)_2O_6$. В. В. Матиас (Матиас и др., 1963) приводит такую формулу магноколумбита: $(Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn, Al)_{0,90} (Nb, Ta, Ti, W, Si)_{2,06} O_6$. Таким образом, примесь ильменорутила в магноколумбите, отобранном к анализу В. В. Матиасом и другими исследователями, составляла 7,9%.

Мы благодарны всем, кто принимал участие в изучении отдельных свойств ильменорутила: А. Д. Ракчеву, С. И. Лебедевой, Г. Г. Прохоровой, а также Л. М. Россовскому, на материале которого удалось провести описанные наблюдения.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- Матнас В. В., Россковский Л. Н., Шостацкий А. Н., Кумскова Н. М.* О новом минерале — магноколумбите.— Докл. АН СССР, 1963, 148, № 2.
- Россковский Л. Н.* Пегматиты в магнезитовых мраморах из района месторождения благородной шпинели Куги-Ляль на Юго-Западном Памире.— В сб. «Минералы СССР», труды Мин. музея, 1963, вып. 14.
- Черны П.* Парагенезисы ниобиевого и танталового рутила в гранитных пегматитах.— Мин. сб. Львов. гос. ун-та, 1964, вып. 1, № 18.
- Černý P., Čech F.* Ilmenorutil z Věžné na s západní Moravě a produkty jeho rozpadu.— Casop. Morav. musea. Brno, 1962, 47.
- Černý P., Čech F., Povondra P.* Review of ilmenorutile-strüverite minerals.— N. J. Min. Abh., 1964, 101, № 2.
- Deans T.* Ilmenorutil from Sierra Leone.— Bull. Imp. Inst. London, 1944, 42.
- Strunz H.* Mineralogische tabellen. Leipzig, 1966.

Н. Н. МОЗГОВА, Ю. С. БОРОДАЕВ, В. М. СЕНДЕРОВА,
Г. Н. РОНАМИ, Т. А. ЯКОВЛЕВСКАЯ

О НАХОДКЕ ГЕТЕРОМОРФИТА В КОЛЛЕКЦИИ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО МУЗЕЯ АН СССР

При изучении сульфоантимонитов свинца из коллекций Минералогического музея АН СССР обр. № 14530, числившийся плагинитом из месторождения Вольфсберг, оказался гетероморфитом. Гетероморфит — очень редкий сульфоантимонит свинца; поэтому каждая находка его до сих пор требует подробного и детального исследования. Этот минерал имеет сложную историю (Spenser, 1899). Он дважды выделялся в качестве самостоятельного минерального вида. Впервые гетероморфит был описан как раз в месторождении Вольфсберг в 1849 г. Цинкеном и Рамельсбергом. Это название (от греческих слов «гэтерос» — «иной», «морфэ» — «форма») было дано плотному минералу, одинаковому по составу, но отличающемуся по форме от описанной там же в 1829 г. Розе «перистой руды». Последнюю рассматривали тогда как минерал с формулой $2\text{PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$, отличный от джемсонита ($3\text{PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$).

Позднее, в 1860 г. гетероморфит, «перистая руда» и джемсонит были объединены Рамельсбергом в один минеральный вид с сохранением за ними общего названия «джемсонит» и формулой $2\text{PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$. Таким образом, гетероморфит прекратил свое существование. Однако уже через 16 лет, в 1876 г., Пизани вновь возрождает это название — дает его химически проанализированному минералу из Арнсберга (Вестфалия). Спенсер (Spenser, 1899) своими исследованиями подтверждает существование гетероморфита и, кроме того, на основании большого кристаллографического сходства и близости состава выделяет его совместно с плагинитом и семсейитом в одну группу, которая в 1929 г. была дополнена фюлеппитом (Finály, Koch, 1929).

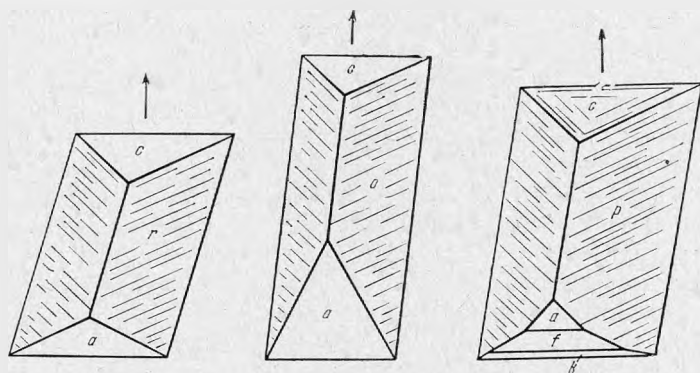
На этом изучение гетероморфита на долгие годы прекращается. В современных справочниках гетероморфит хотя и описывается как самостоятельный минерал, но с оговоркой, что соотношение между гетероморфитом из Вольфсберга и гетероморфитом из Арнсберга остается неясным (Дэна и др., 1950; Минералы, 1960).

Хиллер (Hiller, 1939) опубликовал дебаеграмму гетероморфита из Вольфсберга, но выполненную не на химически определенном образце и заметно отличавшуюся от аналогичных данных для семсейита и плагинита. Поскольку дебаеграмма не сопровождалась химическим анализом, она справедливо ставилась под сомнение во многих справочниках (Дэна и др., 1950; Минералы, 1960; Рамдор, 1962). Тем не менее В. И. Михеев (1957) в своем определителе минералов по порошкограммам на основании отличия этой дебаеграммы гетероморфита от дебаеграмм семсейита и плагинита счел возможным исключить гетероморфит из данной группы.

Новая находка гетероморфита была сделана лишь в 1967 г. на месторождении Кара-Камар в Гиссарском хребте (Мозгова и др., 1967). Крупные мономинеральные выделения и большое количество материала позволили провести комплекс исследований, получить и химический анализ и дебаеграмму для одного и того же образца. Результаты показали, что химический анализ минерала очень сходен с опубликованными анализами гетероморфита, особенно из Арнсберга, а межплоскостные расстояния чрезвычайно близки к таковым для семсейита и плагионита и занимают промежуточное положение между ними. Последнее весьма затрудняет диагностику минералов этой группы на основании рентгеновских данных. Таким образом, вслед за кристаллографическим и химическим сходством дебаеграммы полностью подтверждают вывод Спенсера о принадлежности гетероморфита к группе семсейита-плагионита. Вероятно, определения Хиллера были сделаны для какого-то другого минерала или смеси.

Как видно из изложенного, описываемый гетероморфит из коллекции Минералогического музея является второй находкой этого минерала из месторождения Вольфсберг¹. В музейном образце гетероморфит представлен массивными гнездами и скоплениями мелких кристалликов размером до 1–2 мм. Выделения гетероморфита находятся среди полупрозрачных призматических кристаллов кварца (длиною до 0,5 см), которые участками обнаруживают закономерное взаимно параллельное расположение, поперечное к гетероморфиту. В пустотках в кварце наряду с гетероморфитом отмечаются спутанноволокнистые агрегаты буланжерита (определен по дебаеграмме). Под микроскопом в отраженном свете в некоторых зернах гетероморфита обнаружены удлиненные включения цинкениита (в среднем 0,005 мм) и единичная вкрапленность сростков халькопирита и сфалерита (размером не более 0,002 мм). Цинкениит определен рентгеноспектральным анализом на микрозонде и показал состав (в %): Pb 31 ± 0,5, Sb 49 ± ± 0,5, S 18,5 ± 1%, сумма 98,5 (условия анализа приведены ниже). Кроме того, все включения цинкениита при травлении концентрированным KOH в течение 40 мин. выявляют характерную для этого минерала структуру «пальмовых палочек» (Мозгова и др., 1968).

Кристаллы гетероморфита полностью сходны по габитусу с описанными в свое время Спенсером (Spenser, 1899) кристаллами этого минерала из Арнсберга. Несколько кристалликов из Вольфсберга было измерено Т. А. Яковлевской на двукружном гониометре. Все они имели характерный конвертообразный облик (см. рисунок) с малосовершенными, исштрихованными гранями, что обусловило недостаточную точность замеров и не позволило вычислить соотношение осей. По этой же причине соотно-



Типы кристаллов гетероморфита из Вольфсберга

¹ Недавно появилось краткое описание еще одной находки гетероморфита из Вольфсберга в коллекции национального музея Канады (Jambor, 1969).

шение осей не было вычислено и Спенсером. При сопоставлении полученных результатов с данными Спенсера нами были установлены следующие простые формы: *c*(001), *a*(100), *e*(101), *f*(101), *k*(103), *o*(111), *p*(112), *r*(114). Грани *e*, *f* и *k* ранее не были установлены для гетероморфита. На гранях (111), (112) и (114) имеется довольно грубая штриховка, параллельная ребру (*hkl*):(001). Иногда штриховка наблюдается и на базовом накоиде в трех направлениях, параллельных его ребрам.

Химический анализ гетероморфита выполнен В. М. Сендеровой из навески 400 г чисто отобранного материала (чистота контролировалась оптическим изучением в отраженном свете полированной запрессовки средней пробы зерен, взятых из материала анализа). Полученные резуль-

Таблица 1

Химический состав и удельные веса гетероморфита из различных месторождений

Элементы	Вольфсберг						Кара-Камар		
	1			2			3		
	Вес. %	Атомн. колич.	Коэфф. атомов	Вес. %	Атомн. колич.	Коэфф. атомов	Вес. %	Атомн. колич.	Коэфф. атомов
Pb	49,75	2401	15,29	48,48	2340	13,84	48,33	2332	14,87
Ag	—	—	—	—	—	—	0,09	0003	
Cu	—	—	—	—	—	—	0,06	0009	
Zn	—	—	—	—	—	—	—	—	
Sb	30,56	2510	16	32,98	2709	16	30,96	2534	16
S	19,84	6187	39,41	20,32	6337	37,46	19,29	6016	38,04
Сумма....	100,15	—	—	101,78	—	—	99,20	—	—
Pb/Sb	0,956 (0,96)			0,865 (0,86)			0,927 (0,93)		
Уд. вес	5,85**			5,68			5,79***		
Аналитик	В. М. Сендерова, 1967г.			Позельгер (1849)			В. М. Сендерова (1967)		

Элементы	Арисберг						Теоретический состав, вес. %		
	4			5			Pb ₂₅ Sb ₁₆ S ₃₂	Pb ₁₄ Sb ₁₆ S ₃₃	
	Вес. %	Атомн. колич.	Коэфф. атомов	Вес. %	Атомн. колич.	Коэфф. атомов			
Pb	48,89	2359	15,07	47,86	2310	15,00	49,26	47,80	
Ag	—	—		—	—		—	—	—
Cu	0,10	0016		—	—		—	—	—
Zn	0,18	0028	—	0,60	0094	—	—		
Sb	31,08	2552	16	31,20	2562	16	30,91	32,14	
S	19,36	6038	37,86	19,90	6203	38,76	19,83	20,06	
Сумма....	99,61	—	—	99,56	—	—	100,00	100,00	
Pb/Sb	0,942 (0,94)			0,938 (0,94)			0,936 (0,94)	0,874 (0,87)	
Уд. вес	5,73			5,6—5,7			—	—	
Аналитик	Прайор (1899)			Пизани (1876)			—	—	

* Нерастворимый осадок 0,47 вес %. ** Микрометод. *** Гидростатическое взвешивание.

Примечание. 1—5 — номера анализов.

таты показаны в табл. 1 в сопоставлении со всеми имеющимися в литературе данными химических анализов гетероморфита. В ней же приведены данные по удельным весам этого минерала.

Анализы первоначально пересчитывались из расчета восьми атомов сурьмы в формульной единице, принятой для минералов этой группы в справочниках (Дэна и др., 1950; Минералы, 1960); но затем коэффициенты были удвоены, чтобы приблизить их к целым числам.

Судя по таблице, новый анализ гетероморфита (№ 1) согласуется с анализами, имевшимися в литературе ранее. Все гетероморфиты характеризуются довольно близкими химическими составами. Содержание основных компонентов — сурьмы и свинца — колеблется в ограниченных пределах (в %): Pb 47,86 — 49,75%, Sb 30,56 — 32,98, а Pb/Sb — близко к 1 (0,86 — 0,96). По этим величинам гетероморфит довольно определенно обособляется от близких минералов этой группы — плагионита и семсейита. В плагионите содержание Pb и Sb соответственно равно 40,75 и 37,78%, Pb/Sb = 0,63, а в семсейите Pb 53,10, Sb 27,73 и Pb/Sb — 1,12%. В целом по химическому составу еще раз подтверждается, что гетероморфит представляет собой самостоятельный минеральный вид, промежуточный между семсейитом и плагионитом в группе фюлеппита — семсейита.

В то же время отмечаются и некоторые различия в приведенных химических анализах. Причем наибольшие различия имеются как раз в двух анализах гетероморфита из Вольфсберга, тогда как остальные три анализа гетероморфита (из Арнсберга и Кара-Камара) почти идентичны между собой. Гетероморфит из Вольфсберга, анализированный в 1847 г. Позельгером, характеризуется наибольшим содержанием сурьмы, Pb/Sb в нем 0,86; он единственный из гетероморфитов, состав которого удовлетворительно пересчитывается на формулу $Pb_{14}Sb_{16}S_{38}$ или $Pb_7Sb_8S_{19}$, принятую для этого минерального вида в справочниках. Описываемый же гетероморфит имеет максимальное количество свинца, Pb/Sb в нем наиболее близко к единице, а состав, так же, как у гетероморфитов других месторождений, гораздо лучше соответствует формуле $Pb_{15}Sb_{16}S_{39}$.

Таким образом, по нюансам химического состава различаются две разновидности гетероморфита: сурьмянистая (гетероморфит, анализированный Позельгером) и свинцовистая, более близкая к семсейиту (все остальные анализы). В полном соответствии с этим находятся и удельные веса этих разновидностей: у свинцовистой удельный вес более высок, чем у сурьмянистой. Некоторое исключение составляет анализ 5, для которого данная характеристика указана довольно неопределенно.

Помимо классического химического анализа описываемого гетероморфита, был выполнен также рентгеноспектральный анализ при помощи микрозонда в микрообъеме минерала непосредственно на полированном шлифе. Подобное дублирование нам казалось необходимым для достоверного выяснения состава, поскольку выше указывалось, что в образце минерал находится совместно с буланжеритом и имеет включения цинкениита. Анализ проведен в рентгеноспектральной лаборатории кафедры физики твердого тела физического факультета Московского университета на микроанализаторе высокого класса MS = 46 фирмы «Камека» (Франция). Условия съемки следующие: диаметр зонда ~ 1 мк; напряжение $U_{Pb} = 30$ кВ, $U_{Sb} = 20$ кВ, $U_S = 10$ кВ. В качестве эталона на свинец и серу применяли химически проанализированный галенит, на сурьму — металлическую сурьму. Сканирование по площади показало равномерное распределение всех трех элементов и отсутствие каких-либо включений в точках определения. Полученные результаты (табл. 2, обр. 14530) с учетом пределов ошибок метода удовлетворительно соответствуют данным классического химического анализа (см. табл. 1, анализ 1).

Микрозондом в тех же условиях было проведено сравнительное определение содержания свинца и сурьмы в ранее химически анализированном

Таблица 2

Определение химического состава гетероморфита, плагионита и семсейита из разных месторождений на микрозонде (в вес. %)

Элементы	Гетероморфит (Вольфсберг), обр. 14530	Гетероморфит (Кара-Камар)	Плагионит (Вольфсберг), обр. 19853	Семсейит (Кисбанья), обр. 4778
Pb	49±0,5	48±0,5	40±0,5	53±0,5
Sb	32±0,5	29±0,5	39±0,5	27±0,5
S	16,5±1	23 (вычисл.)	21 (вычисл.)	20 (вычисл.)
Сумма . . .	97,5	100	100	100
Pb/Sb	0,90	0,97	0,60	1,15

Таблица 3

Межлооскостные расстояния гетероморфита (Fe-антикагед; $D = 57,3$; $d = 0,75$ м)

Вольфсберг		Кара-Камар		Вольфсберг		Кара-Камар	
I	d/n, Å	I	d/n, Å	I	d/n, Å	I	d/n, Å
1	4,32	—	—	3	1,688	2ш	1,699
2	4,19	2	4,19	5	1,631	4	1,629
3	3,87	6	3,82	2	1,605	2	1,594
3	3,78	—	—	6	1,576	1	1,585
3	3,72	—	—	6	1,483	5	1,469
3	3,54	—	—	4	1,431	2	—
8	3,34	6	3,34	4	1,417	2	—
10	3,23	9	3,24	—	—	2	—
1	2,99	—	—	5	1,358	4ш	1,359
10	2,95	10	2,95	6	1,343	—	—
7	2,84	6	2,85	6	1,324	7ш	1,325
9	2,69	7	2,69	5	1,315	—	—
4	2,44	6	2,45	5	1,283	8	1,284
3	2,37	1	2,36	5	1,265	—	—
3	2,22	7	2,22	3	1,251	—	—
7	2,14	8	2,14	6	1,242	7	1,239
2	2,10	4	2,10	7	1,213	6	1,211
5	2,05	—	—	5	1,194	—	—
4	2,00	3	2,00	8	1,183	3	1,183
1	1,967	1	1,967	7	1,163	4	1,164
7	1,914	6	1,914	3	1,141	—	—
3	1,886	3	1,886	—	—	3	1,124
5	1,853	4	1,851	8	1,113	3	1,115
1ДВ	1,830	—	—	3	1,065	1	—
3	1,792	4	1,785	8	1,054	7	1,054
—	—	2	1,778	4ш	—	7	1,035
3	1,766	3	1,766	8	1,023	3	1,022
1	1,745	—	—	5	1,012	—	—
4	1,727	—	—	5	1,006	—	—
3	1,709	—	—	—	—	—	—

гетероморфите из Кара-Камара (табл. 1, анализ 3), в семсейите из месторождения Кисбанья (Румыния) и в плагионите из Вольфсберга (оба последних образца из коллекции Минералогического музея АН СССР). Полученные данные также подтверждают, что описываемый образец гетероморфита из Вольфсберга имеет несколько большее содержание свинца, чем среднеазиатский гетероморфит, и отличается от плагионита и семсейита как по количеству свинца, так и по Pb/Sb, занимая между ними промежуточное положение.

В рентгеновской лаборатории ИГЕМ АН СССР снята дебаеграмма исследованного образца (аналитик М. Т. Дмитриева). Межплоскостные расстояния и интенсивности показаны в табл. 3 совместно с аналогичными данными для описанного ранее гетероморфита из Кара-Камара (Мозгова и др., 1967). Хорошее совпадение, почти полная идентичность дебаеграмм еще раз показывают, с одной стороны, правильность сделанной диагностики, с другой — ошибочность рентгеновских данных, приводимых для гетероморфита Хиллером, о чем уже говорилось выше. Обе дебаеграммы очень сходны также с межплоскостными расстояниями и интенсивностями семсейита, но при внимательном непосредственном сравнении расчетов отличаются в некоторых тонкостях. К сожалению, оба имевшихся в нашем распоряжении образца гетероморфита отвечают свинцовистым разностям. Но можно предполагать, что незначительное различие в составах, которое отличает сурьмянистую разность, мало скажется на рентгеновских данных.

Исследование гетероморфита из Вольфсберга в отраженном и проходящем инфракрасном свете и определение его микротвердости показали полное сходство со свойствами, описанными для среднеазиатского гетероморфита (Мозгова и др., 1967); и поэтому не имеет смысла приводить здесь их повторную характеристику. Следует только отметить, что в шлифах у описываемого минерала проявлены очень тонкие зигзагообразные трещинки, отдельные составляющие которых в основном располагаются под углами $96-107^\circ$ одна к другой и, видимо, соответствуют двум направлениям спайности. Нередко очертания включений цинкениита и халькопирита определяются данными направлениями, что, вероятно, свидетельствует о более позднем образовании этих минералов по сравнению с гетероморфитом.

Авторы благодарны В. С. Амелиной за помощь в определении удельного веса, М. Т. Дмитриевой — за расчет дебаеграмм и В. С. Малову — за съемку на микрозонде.

ЛИТЕРАТУРА

- Дэна Дж. Д., Дэна Э. С., Фрондель К. Система минералогии, т. I, п/т 1. ИЛ, 1950. Минералы, т. 1. Изд-во АН СССР, 1960.
- Мухеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. Госгеолтехиздат, 1957.
- Мозгова Н. Н., Бородаев Ю. С., Сендерова В. М. О новой находке гетероморфита. — Докл. АН СССР, 1967, 173, № 6.
- Мозгова Н. Н., Бородаев Ю. С., Ракчеев А. Д., Боршанская С. С. К диагностике сульфоантимонидов свинца. — Геол. рудн. месторожд., 1968, № 1.
- Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. ИЛ, 1962.
- Finály V., Koch S. Füllöppite, a new Hungarian mineral of the plagiönite — semseyite group. — Min. Mag., 1929, 22.
- Hiller J. E. Röntgenographische Bestimmungsmethoden und Untersuchung der Bleispiessglanze. — Z. Krist., 1939, 100.
- Jambor J. L. Silphosalts of the plagiönite group. — Min. Mag., 1969, 37, № 288.
- Spenser L. J. Plagiönite, heteromorphite and semseyite as members of a natural group of minerals. — Min. Mag., 1899, 12.

Н. Н. ПЕРЦЕВ, А. В. ДОРОФЕЕВ

ДАНБУРИТОВАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ В КАЛЬЦИТОВЫХ ЖИЛАХ МАГНЕЗИАЛЬНО-СКАРНОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Данбуритовая минерализация в кальцитовых жильных породах обнаружена при изучении одного из магнезиально-скарновых месторождений Восточной Сибири. Месторождение расположено в контактовом ореоле мезозойского гранитоидного массива, сложенного главным образом гранодиоритом и залегающего в доломитовых мраморах верхнего девона. Поверхность контакта гранитоида крайне извилиста. Скарноворудные тела следуют ей, давая линзообразные раздувы в вогнутых участках гранитоида. Магнезиальные скарны построены довольно просто. К гранитоиду примыкает зона шпинель-диопсидового состава, затем идет шпинель-форстеритовая зона, далее — шпинель-форстеритовый кальцифир и зона апопериклазовых бруситовых мраморов. Зоны собственно скарнов имеют сравнительно небольшую мощность — от нескольких дециметров до нескольких метров. Приконтактная часть гранита и шпинель — диопсидового скарна обычно замещена известковоскарновыми образованиями, сложенными преимущественно гранатами гроссуляра — андрадитового ряда и кливопироксеном.

Оруденение представлено ссайбелиитовыми (апусанитовыми и аполюдовитовыми) рудами, развитыми с замещением собственно магнезиально-скарновых зон. В рудах, кроме ссайбелиита, присутствуют кальцит, небольшие количества флогопита, пироксена, минералов гумитовой группы, амфибола актинолитового ряда (развит по пироксену) и сульфидов, главным образом арсенопирита.

Местами на скарны и руды наложена кальцитовая жильная порода с гигантокристаллическим кальцитом. Схематически положение этой жильной породы в скарноворудном контакте показано на разрезе, наблюдаемом в борту одной из канав (рис. 1). Кроме кальцита, в жильной породе отмечаются хлориты, арсенопирит и пирит, актинолит, кварц, турмалин, сфен, магнетит и иногда обильный данбурит. Последний образует две морфологические разновидности. Он присутствует либо в виде отдельных призматических кристаллов и их групп либо в виде радиальнолучистых агрегатов. Отдельные призматические кристаллы достигают 3 см в длину и 0,5 см в поперечнике. Они имеют белый, слегка розоватый цвет и из-за этого очень трудно различимы среди гигантокристаллического кальцита.

Радиальнолучистые агрегаты данбурита (рис. 2) дают гнездовые скопления и прожилки в несколько дециметров по мощности. Длина отдельных «лучей» в агрегатах достигает 2 см. Данбурит здесь, как правило, прозрачный, со стекляннным блеском, бесцветный или светло-желтый. При ударе довольно легко рассыпается на отдельные игловидные призмы.

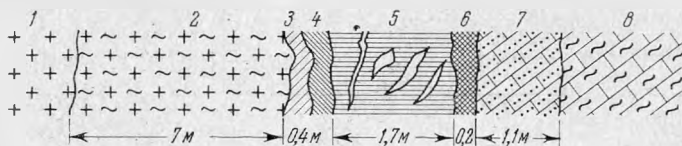


Рис. 1. Схематический разрез через скарноворудную зону

1 — среднезернистые биотит-амфиболовые гранодиориты; 2 — измененные гранодиориты с прожилками и гнездами аксинита и турмалина, с эпидотом, волластонитом и сульфидами (арсенопирит, пирротин) в части, примыкающей к зоне 3; 3 — пироксен-гранатовый скарн; 4 — пироксеновый скарн; 5 — порода, сложенная крупнокристаллическим кальцитом с магнетитом, ильваем см, турмалином, актинолитом, тальком, реликтами пироксена с прожилками и гнездами данбурита, имеющими мощность до 30 см; 6 — ссаибеллит-магнетитовая руда с реликтами людовигита и псевдоморфозами ссаибеллита по суаниту; 7 — кальцифир с форстеритом, людовигитом и апосуанитовым ссаибеллитом; 8 — бруситовый (апопериклазовый) мрамор

Состав и свойства этого данбурита приведены в таблице. Пересчет анализа дает формулу: $\text{Ca}_{1,027} \text{V}_{1,000} \text{Si}_{1,980} \text{O}_{7,987}$.

Микроскопическое изучение показало, что данбурит тесно ассоциирует с кальцитом, турмалином, магнетитом, сфеном, ильванитом, тремолитом, хлоритом и тальком. В редких случаях наблюдается гистерогенное замещение данбурита датолитом.

Турмалин развит в породе также в виде радиальнолучистых агрегатов, обычно очень мелких (до 1—2 мм в диаметре). Эти агрегаты присутствуют и среди кристаллов кальцита, и в данбурите, и в тальковом или хлоритовом агрегате. В тех случаях, когда вместе с турмалином присутствует магнетит, турмалин окрашен в густые синевато-зеленые цвета по N_o и светло-желтые по N_e . В образцах без магнетита турмалин очень светло окрашен и слабо плеохроирует в буроватых тонах n_o и n_e турмалина из ассоциации с магнетитом соответственно 1,671 и 1,651, тогда как n_o и n_e наиболее светлого турмалина 1,639 и 1,618 (все $\pm 0,002$).

Установлено, что турмалины скарновых месторождений имеют ряд особенностей. В частности, они содержат много CaO , мало Na_2O и существенное количество Fe_2O_3 . Ввиду этого для определения общей желе-

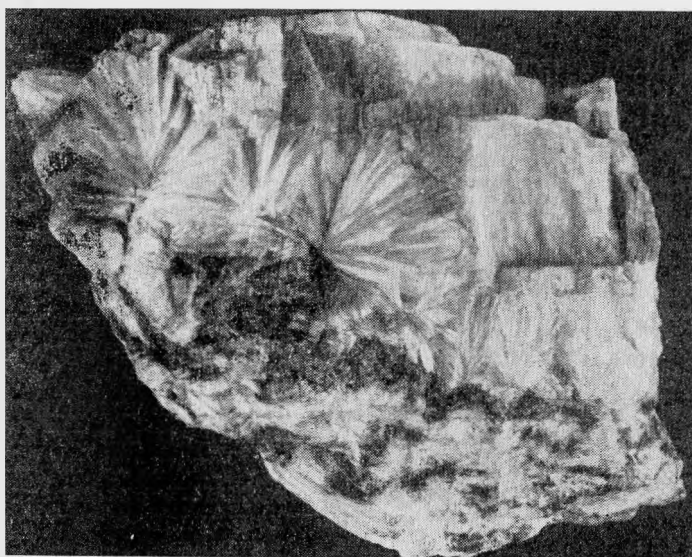


Рис. 2. Радиальнолучистые агрегаты данбурита в крупнокристаллическом кальците; темное — хлорит. 4/3 натур. вел.

Состав и свойства радиальнолучистого данбурита

Компоненты	Вес. %	Мол. колич.	Соотношения	Теоретический состав
SiO ₂	48,01	7994	1,980	48,93
TiO ₂	Нет	—	—	—
Al ₂ O ₃	»	—	—	—
Fe ₂ O ₃	»	—	—	—
FeO	»	—	—	—
MnO	»	—	—	—
MgO	»	—	—	—
CaO	23,27	4149	1,027	22,75
H ₂ O ⁻	0,40	—	—	—
H ₂ O ⁺	0,25	133	0,032	—
CO ₂	Нет	—	—	—
B ₂ O ₃	28,10	4035	1,000	28,32
Сумма	100,03	—	—	100,00
Уд. вес	2,991			
<i>n_g</i>	1,635			
<i>n_m</i>	1,633 ± 0,002			
<i>n_p</i>	1,630			
2 <i>V</i>	-87° ± 2°;			
	<i>r</i> < <i>v</i>			

Примечание. Химический анализ выполнен И. Б. Никитиной. Спектральный полуколичественный анализ, выполненный А. С. Дудыкиной, показал также присутствие около 0,1% Al, Sr, Na; в сотых долях процента — Mg, Fe, Ba; в тысячных — Mn, Zr, Ti и десятитысячных — Be.

зистости¹ турмалинов скарновых месторождений по их оптических свойствам нужно пользоваться специальными диаграммами (Шабьини и др., 1964). Общая железистость, определенная по ним для ассоциирующего с магнетитом турмалина, равна 43%, а для светлого турмалина — 2—4%.

Обычно наблюдается под микроскопом зональное распределение окраски; причем более густая окраска присуща внешним частям зерен. В тех случаях, когда турмалин ассоциирует с магнетитом, он находится с ним в независимых отношениях, хотя местами удается наблюдать, что турмалиновые агрегаты корродируют кристаллы магнетита, заходят внутрь, рассекают их (рис. 3). Турмалин наблюдался в кальцитовой жильной породе и вне данбуритовой ассоциации. В этих случаях характерен его парагенезис с кварцем.

Магнетит, как отмечено выше, присутствует далеко не во всех образцах. Он образует кристаллики в основном с довольно правильными октаэдрическими очертаниями как в кальците, так и в данбурите, турмалине, тальке и хлорите.

Ильваит встречается сравнительно редко. Он присутствует в виде игольчатых кристаллов, одиночных или собранных в пучки. Обычно располагается в кальците, но иногда и в данбурите. Почти непрозрачен. Только в очень тонких иглах удается наблюдать плеохроизм от бурого поперек удлинения до непрозрачного вдоль удлинения.

¹ Молекулярное отношение $\frac{FeO + Fe_2O_3}{FeO + Fe_2O_3 + MgO}$.

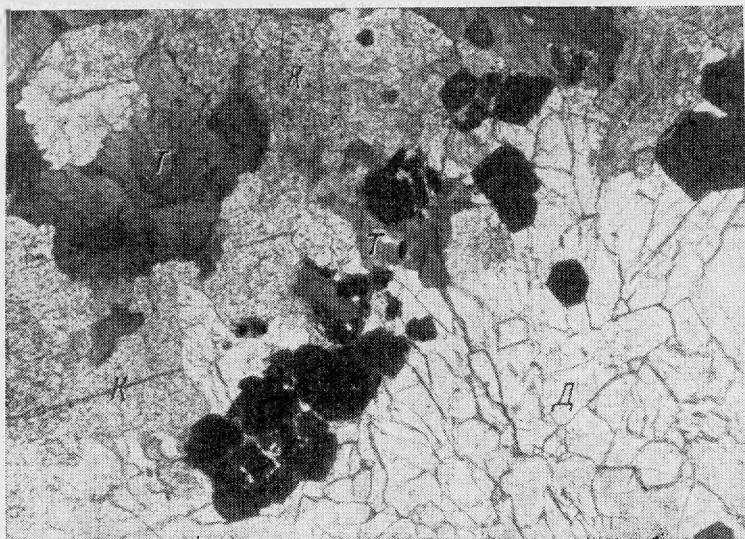


Рис. 3. Кристаллы магнетита (черное), заключенные в турмалиновых каймах, (Т); К — кальцит, Д — данбурит. Без анализатора, увел. 30

Сфен в виде клиновидных кристаллов изредка наблюдается в породе. В некоторых случаях видно, что кристаллы сфена пересекаются иглами данбурита.

Тремолит встречен не во всех образцах. Развита в виде призматических, сильно удлинённых кристаллов, часто расщепляющихся на концах на тонкие иглы. Иногда внутри крупных кристаллов тремолита и их групп встречаются реликты клинопироксена. Оптические свойства тремолита ($n_g = 1,632 \pm 0,002$; $2V = -84^\circ \pm 3^\circ$; $cNg = 18 \pm 3^\circ$) говорят о невысокой, порядка нескольких процентов, железистости минерала.

Тальк развит в виде мелких пластинчатых агрегатов, иногда радиальных, изредка в сравнительно крупных лейстах. Он нередко выполняет интерстиции между кристаллами данбурита (рис. 4). Кроме изучения оптических свойств ($n_m = 1,587$; $n_p = 1,544 \pm 0,002$; почти одноосный, отрицательный), выполнена порошковая диаграмма, которая подтвердила принадлежность минерала к тальку.

Хлорит встречается во многих образцах обычно в небольшом количестве. Присутствует в виде отдельных табличек или смятых агрегатов. Бесцветный, оптически отрицательный, $n_m = 1,593 \pm 0,002$; $n_g - n_p = 0,009$. Наблюдался в стыках со всеми описанными минералами.

Датолит найден лишь в нескольких образцах, где гистерогенно развит по данбуриту в виде густой сети микропрожилков. Образование датолита проявлено узко локально и не сопровождается какой-нибудь отличной от описанной минерализацией. Интересно, что в большинстве образцов, где данбурит находится в тесной ассоциации с такими низкотемпературными минералами, как тальк, хлорит, в нем не наблюдается даже следов развития датолита.

Данбурит, насколько нам известно, описывается в магнезиально-скарновом месторождении впервые и, по-видимому, представляет в этих условиях значительную редкость, тогда как сходный с ним по составу и условиям образования датолит не является чем-нибудь необычным в гипабиссальных магнезиально-скарновых месторождениях. В рассматриваемом рудном районе датолит встречается довольно часто в эндоконтактных

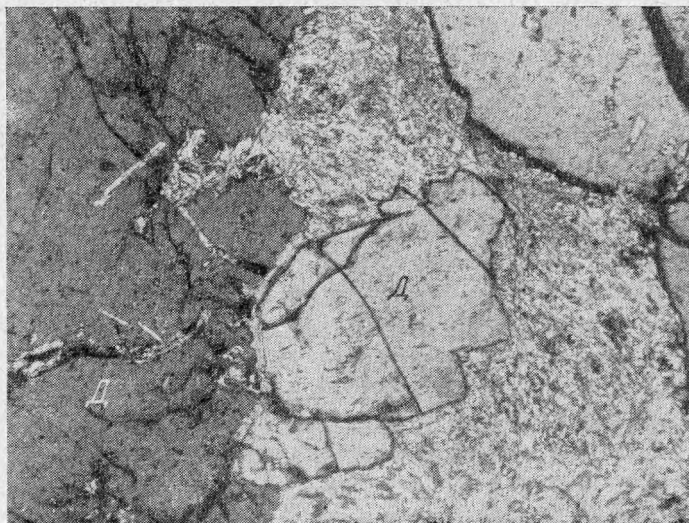


Рис. 4. Тальковый агрегат с частичным замещением данбурита (Д). Данбурит не подвержен гистерогенному замещению датолитом. Николи +, увел. 70

известково-скарновых наложениях, где развивается с замещением аксинита, пироксена, граната, кальцита, вторичного кварца и пренита. Реже встречается в экзоскарнах. В одном случае установлено его развитие с замещением вонсенита.

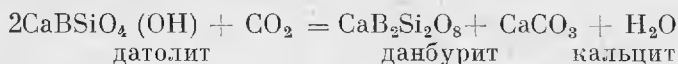
На основе парагенетического анализа и экспериментальных данных попробуем проследить различие условий, необходимых для возникновения данбурита и датолита.

Некоторые физико-химические условия образования минеральных ассоциаций с данбуритом

В последние годы появились две экспериментальные работы по гидротермальному синтезу данбурита и датолита (Барсуков, Дерюгина, 1961; Eugster, Wise, 1963). В первой изучались продукты реакции между известняком и водным раствором буры и хлористого кальция с добавлением кварца или метасиликата натрия при температуре 360—400° С и различных начальных рН (от 6,3 до 9,1), создаваемых добавлением различных количеств HCl. Отмечена тенденция к преимущественному развитию данбурита при меньшей щелочности, а датолита — при большей. При высокой начальной щелочности (рН = 9,1) ни датолит, ни данбурит не образовывались. Во второй работе проведено систематическое изучение составов датолита, данбурита и точки пересечения реакции датолит + кварц = данбурит + волластонит при различных температурах и давлениях 1000 и 2000 бар с водой, присутствующей в избытке.

Полученные результаты говорят о том, что верхний предел температурной устойчивости датолита в присутствии воды ~ 500° С. Данбурит может образовываться при более высоких температурах, а также при низких, вплоть до нормальных (осадочный данбурит). Равновесная температура для реакции датолит + кварц = данбурит + волластонит ~ 495° С при 2000 бар водного давления. Отстроена схематическая изобарная изотермическая диаграмма в координатах P_{H_2O} и P_{CO_2} . Из этой схематической диа-

граммы следует, что для реакции



повышение P_{CO_2} будет благоприятно для сдвига равновесия вправо. Отсюда Эйгстером и Вайзом (Eugster, Wise, 1963) делается вывод, что выявленная в работе В. Л. Барсукова и Н. Н. Дерюгиной (1964) тенденция к преимущественному развитию данбурита при меньших рН связана не с рН, а с давлением CO_2 , поскольку при меньшей рН больше CO_2 переходило в раствор. К сожалению, приводимую Эйгстером и Вайзом изобарно-изотермную диаграмму трудно использовать при изучении природных объектов, так как в последних, как известно, обнаруживается очень сильная зависимость $p_{\text{H}_2\text{O}}$ от температуры и p_{CO_2} — от общего давления (Коржинский, 1960).

Рассмотрим, как различные факторы должны влиять на устойчивость датолитовых и данбуритовых природных минеральных ассоциаций.

Температура. Обычно считается, что датолит — более низкотемпературное соединение, чем данбурит. Это обосновывается, во-первых, экспериментальными данными по температурной устойчивости датолита; во-вторых, обычным гистерогенным развитием датолита по данбуриту (Утехин, 1961); в-третьих, реакцией перехода данбурита в датолит (например, кальцит + данбурит + H_2O → датолит + CO_2 , где при прочих равных условиях присоединение воды, т. е. более низкая температура способствует образованию датолита).

Очевидно, однако, что температура не всегда играет решающую роль в наборе условий, необходимых для образования датолита и данбурита. Действительно, известен низкотемпературный данбурит (в осадочных месторождениях). Следует помнить также, что при переходе от экспериментальных данных к природным ассоциациям по температурной устойчивости минералов и ассоциаций, в состав которых входит вода, температуру следует снижать в силу уменьшения химического потенциала H_2O за счет растворения в воде различных компонентов, прямо не участвующих в реакции. Для равновесной реакции данбурит-датолитового перехода это изменение $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ может, вероятно, очень сильно сказываться на предельной температуре (поскольку осадочный данбурит встречается только в солевых отложениях, где растворы насыщены легкорастворимыми солями). В нашем случае данбурит чаще всего без каких-либо признаков замещения датолитом тесно ассоциирует с такими низкотемпературными минералами, как тальк и серпентин, т. е. он возник, вероятно, при температурах ~ 300° С или несколько ниже. Данбурит также тесно ассоциирует с кальцитом, другими словами, находится в предельной ассоциации данбурит + кальцит + H_2O = датолит + CO_2 . Предельная температура реакции перехода должна зависеть от P_{CO_2} и, как увидим ниже, от щелочности растворов. Очевидно, для наших условий щелочности и давления CO_2 (периклазовая фация глубинности Д. С. Коржинского) эта предельная температура не выше 300° С.

Давление нагрузки и давление CO_2 . Согласно теории фаций глубинности Д. С. Коржинского (1960), парциальное давление CO_2 связано прямой зависимостью с общим давлением нагрузки или с глубиной. Как показано выше, в реакции при переходе от ассоциации данбурит + кальцит к датолиту участвует не только H_2O , но и CO_2 . Теоретически повышение давления CO_2 должно способствовать образованию данбурита. Однако, если обратимся к природным объектам, то можно заметить, что датолит присутствует практически везде, где известен данбурит, и оба эти минерала не появляются в месторождениях больших глубин. Таким образом, природные соотношения показывают, что давление не играет сколь угодно заметной роли в данбурит-датолитовом равновесии. Поэтому

Редкость такого рода данбуритовых образований в магнезиально-скарновых месторождениях объясняется, на наш взгляд, во-первых, редкостью суанит-диопсидовых руд вообще и в том числе в гипабиссальных месторождениях (данбури́т — абиссофобный минерал) и, во-вторых, сравнительной редкостью столь обширного проявления карбонатизации в магнезиальных скарнах во время этапа кислотного выщелачивания.

Условия для образования датолита возникают гораздо чаще, поскольку для него не нужна такая высокая активность бора в растворе, как для образования данбури́та. Главная особенность появления данбури́та в скарновых месторождениях — высокие концентрации бора, сравнимые с концентрациями, необходимыми для суанитовых руд, возникающие или сохраняющиеся при переходе от раннещелочного этапа к этапу кислотного выщелачивания.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- Барсуков В. Л., Дерюгина Н. Н.* Некоторые экспериментальные данные по условиям образования данбури́та и датолита. — *Геохимия*, 1961, № 3.
- Коржинский Д. С.* Минеральные парагенезисы системы $MgO-SiO_2-H_2O-CO_2$ и режим воды и углекислоты при метаморфизме. — *Мин. сб. Львовск. геол. об-ва*, 1960, вып. 14.
- Утехин Г. М.* О гистерогенных превращениях некоторых минералов. — *Труды ВСЕГЕИ*, новая серия, 1961, 60.
- Шабьнин Л. И., Перцев Н. Н., Малинко С. В.* Условия нахождения и диагностические признаки минералов бора в скарновых месторождениях. Изд-во «Недра», 1964.
- Eugster H. P., Wise W. S.* Synthesis and stability of datolite and danburite. — *Schweiz mineral und petrogr. Mitt.*, 1963, 43, N 1.

М. А. ПЛЕСКОВА

РЕДКИЕ ЗЕМЛИ ВО ФЛЮОРИТЕ
ИЗ ПЕГМАТИТОВЫХ ТЕЛ
ЦЕНТРАЛЬНОГО КАЗАХСТАНА

Для пегматитовых тел Центрального Казахстана, связанных с герцинскими гранитоидными интрузивами, характерен флюорит. Он встречается в большом количестве, разнообразен по окраске и характеру кристаллов и образует несколько четко различимых генераций. В настоящей работе рассматривается флюорит из пегматитов трех массивов Казахстана: Кент, Бектау-Ата и Каиб, являющихся характерными представителями субщелочных аляскитовых гранитов. Пегматитовые тела располагаются преимущественно в апикальных частях интрузивов, имеют небольшие размеры и относятся к группе камерных хрусталоносных пегматитов.

Гранитоиды и связанные с ними пространственно и генетически пегматиты достаточно детально описаны многими исследователями (Перекалина, 1966; Зарянов, 1965; Ермаков, 1964; Захарченко, 1964; Мельников, 1965 и др.), и мы этого вопроса касаться не будем.

Флюорит в пегматитовых телах часто образует крупные, хорошо огранные и четкосонозные кристаллы, располагающиеся в полостях различного происхождения. Чаще всего такой полостью является погреб растворения под кварцевым ядром или погреб остаточного характера, где флюорит находится вместе с крупными кристаллами кварца. Основная масса флюорита во всех пегматитовых телах (а крупные кристаллы исключительно) связана именно с этими погребами. Более мелкие выделения плохо образованных кристаллов находятся в небольших полостях растворения среди блокового микроклина. К редким случаям относятся образования флюорита в полостях секущих трещин внутри пегматита, в сводовых трещинах и т. п.

Флюорит в рассматриваемых пегматитах образуется в гидротермальную стадию процесса вслед за образованием дымчатого кварца. Самый поздний бесцветный или белый кварц кристаллизуется в основном уже после окончания роста кристаллов флюорита.

Флюорит в погребах пегматитовых тел представлен несколькими генерациями, различающимися между собой многими свойствами (цветом, мозаичностью, люминесценцией и т. п.). Отдельные генерации встречаются в виде самостоятельных кристаллов либо представляют собой последовательные четко различающиеся зоны роста крупных кристаллов. Их образование происходило при постепенно снижающейся температуре и постепенном уменьшении концентрации минералообразующих растворов. Температура была определена по снижению температур гомогенизации газозо-жидких включений (от 380 до 150°С), концентрация — по относительному количеству NaCl и KCl в виде твердых фаз во включениях.

В ранних генерациях всех пегматитовых полей постоянной примесью являются Sr и Mn, отсутствующие в позднем флюорите. Стронций определяли методом фотометрии пламени (ВИМС), наибольшие количества его (0,2%) обнаружены в раннем флюорите Кента. Наличие марганца установлено методом парамагнитного резонанса (М. С. Самойлович, ВНИИСИМС) и подтверждается характерным цветом термолюминесценции. Характерной примесью во всех генерациях является иттрий и элементы группы редких земель. Как известно, эта группа элементов — хороший индикатор условий образования минералов. В настоящей работе сделана попытка установить закономерности изменения количества и соотношения редкоземельных элементов в составе флюоритов последовательного ряда генераций из погребов пегматитовых тел.

Количество редкоземельных элементов определено спектральным методом в лаборатории ВИМС К. В. Бурсук. Пробы, кроме одной, вследствие низкого содержания редких земель подвергались предварительному, химическому обогащению. Одну пробу (№ 680) с высоким содержанием редких земель исследовали без химической обработки. Результаты анализов, пересчитанные на сумму лантаноидов, равную 100%, приведены в таблице. Анализы проведены на материале, отобранном из чистых крупных кристаллов, и охватывают все основные генерации флюорита изученных месторождений. Они показали, что флюорит разных генераций содержит неодинаковое количество примесей иттрия и лантаноидов.

Как видно из таблицы, во всех пегматитовых полях сохраняется единая закономерность. В ранней генерации содержание примесей максимальное, затем их количество сокращается и в самой поздней содержится обычно наименьшее количество редкоземельных элементов и иттрия.

Наибольшие значения для всех элементов устанавливаются во флюорите Кентского массива. В двух других массивах наивысшие значения на один-два порядка ниже, чем в Кенте. Во флюорите Бектау-Ата наблюдаются более высокие содержания тяжелых лантаноидов и более низкие — элементов цериевой группы, чем в каибском флюорите.

Изменение соотношения редкоземельных элементов во флюоритах от начального этапа кристаллизации в погребках до конечной стадии этого процесса иллюстрируют графики (см. рис. 1—3). На них изображены соотношения между содержанием четных лантаноидов в отдельных пробах флюорита. Содержания нечетных элементов этой группы ничтожно малы, за исключением лантана, который включен в число рассматриваемых элементов совместно с четными лантаноидами.

Для построения графиков по Кенту (рис. 1) использованы анализы одного крупного кристалла флюорита из пегматитового тела существенно кварцевого состава. В этом кристалле имелось пять хорошо различимых генераций, представленных последовательно сменяющимися зонами роста. Как видно из графика, в самом раннем флюорите (I) имеется один максимум на Dy. Во второй зоне роста (флюорит II) максимум в иттриевой группе перемещается на Sm. Кроме того, появляется равнозначный максимум на Ce. В следующих зонах роста Sm-максимум уменьшается (флюорит III), а затем совсем исчезает (флюорит IV—V), и остается один ярко выраженный максимум на Ce. Таким образом, на примере этого многозонального кристалла мы видим постепенное смещение составов редкоземельных элементов, входящих в виде изоморфной примеси, в сторону более основных лантаноидов от начальных стадий кристаллизации флюорита к поздним. Несколько отличается от флюорита этого ряда самый поздний флюорит (VI). В нем опять появляется небольшой максимум на Sm и несколько увеличивается содержание Yb.

Сходные результаты получены и для пегматитов другого массива — Бектау-Ата (рис. 2), где проанализированы различные генерации флюорита из полизонального пегматитового тела. В нем также обнаруживается сме-

Содержание редкоземельных элементов во флюоритах

Обра- зец	Пегмати- товое поле	Генерация, цвет флюорита	При $\Sigma Ln = 100\%$										ΣLn , %	Y, %	ΣTR , %		
			La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Ho	Er	Tu				Yb	
680	Кент	I, ярко-зеленый	2,5	8,5	6,7	2,9	0,1	8,4	50,9	2,8	10,8	1,4	5,0	1,773	1,5	3,27	
11		II (?), голубовато-зеленый	23,5	47,1	12,5	11,0	—	2,6	—	—	0,4	0,4	2,4	0,026	0,07	0,096	
8		II (?), светло-зеленый	15,2	29,9	8,7	24,1	—	4,4	—	—	3,1	0,9	17,7	0,012	0,06	0,072	
1005		II—III, зеленый	17,0	34,2	—	6,9	—	34,2	—	—	5,2	0,4	2,1	0,023	0,004	0,027	
1004		II, голубовато-зеленый	19,8	36,9	—	29,3	—	—	—	—	7,6	0,6	5,8	0,017	0,011	0,028	
1003		III, голубой	30,9	57,7	—	9,6	—	—	—	—	—	0,9	0,9	0,011	0,004	0,014	
9		III (?), бесцветный	23,3	44,9	12,1	17,3	—	—	—	—	0,8	0,8	0,8	0,012	0,006	0,018	
1002		IV—V, фиолетовый и бесцветный	44,8	53,7	—	—	—	—	—	—	—	0,9	1,9	0,011	0,0014	0,013	
1001		VI, зеленый	27,3	48,1	—	15,5	—	—	—	—	—	—	9,1	0,041	0,001	0,012	
1010		VI, светло-зеленый	22,4	46,2	12,9	11,4	—	4,1	—	—	0,6	0,6	1,7	0,018	0,019	0,037	
1009		То же	19,5	41,5	—	22,4	—	9,8	—	—	4,4	0,5	1,9	0,021	0,008	0,029	
1020	Бектау- Ата	I, зеленый	4,4	9,3	—	4,4	—	16,1	44,3	—	4,4	0,9	16,2	0,022	0,1	0,122	
1021		II, зеленый	10,7	25,1	—	19,3	—	—	32,8	—	8,3	0,4	3,4	0,052	0,027	0,079	
1022		III, фиолетовый и бесцветный	24,5	48,1	—	12,2	—	—	—	—	12,3	—	2,9	0,017	0,008	0,020	
1023		III, фиолетовый	23,3	40,3	13,5	20,3	—	—	—	—	—	1,3	1,3	0,007	0,0018	0,009	
4	То же	19,2	38,4	19,2	19,2	—	—	—	—	1,9	1,9	0,2	0,005	0,0004	0,005		
5004	Канб	I, зеленый	25,2	56,5	11,1	—	—	1,4	—	—	—	0,2	5,6	0,035	0,30	0,34	
418		I, голубовато-зеленый	32,1	46,3	14,2	—	—	—	—	—	—	0,3	7,1	0,028	0,10	0,13	
5506		I, зеленый	32,8	39,6	6,5	—	—	—	—	—	6,5	1,3	13,3	0,015	0,04	0,06	
377		II, серовато-зеленый	18,1	63,1	8,9	—	—	—	—	—	—	0,9	9,0	0,011	0,04	0,05	
372		II, светло-зеленый	13,6	19,2	—	22,4	—	—	—	—	—	22,4	11,2	0,009	0,046	0,056	
324		II, зеленый	17,5	57,9	14,5	—	—	—	—	—	—	—	1,4	8,7	0,007	0,032	0,04
375		II, серовато-зеленый	19,0	48,1	21,9	—	—	—	—	—	—	—	2,2	9,5	0,004	0,02	0,024
323		III, фиолетовый и бесцветный	39,3	59,1	—	—	—	—	—	—	—	—	1,0	0,6	0,010	0,0004	0,01
455		III, фиолетовый	41,8	55,8	—	—	—	—	—	—	—	—	1,4	1,0	0,007	0,001	0,009
376		III, фиолетовый и бесцветный	37,1	49,6	6,2	6,2	—	—	—	—	—	—	0,6	0,3	0,016	0,0001	0,02
419		III, фиолетовый	43,9	54,8	—	—	—	—	—	—	—	—	1,1	0,2	0,009	0,0001	0,01
5373		III, бесцветный	40,0	56,1	—	—	—	—	—	—	—	—	0,8	3,1	0,012	0,003	0,016
5374		III, фиолетовый	43,0	54,6	—	—	—	—	—	—	—	—	1,1	0,5	0,009	0,0002	0,01
454		То же	27,9	55,4	—	3,3	—	—	—	—	—	—	6,7	6,7	0,015	0,001	0,015
321		»	42,1	56,5	—	—	—	—	—	—	—	—	0,7	0,7	0,014	0,0003	0,015
329		III, фиолетовый и бесцветный	14,7	53,6	—	—	—	—	—	—	—	—	0,9	0,8	0,011	0,0001	0,01
5379		III, бесцветный	31,1	51,8	15,6	—	—	—	—	—	—	—	0,8	1,5	0,019	0,0003	0,02

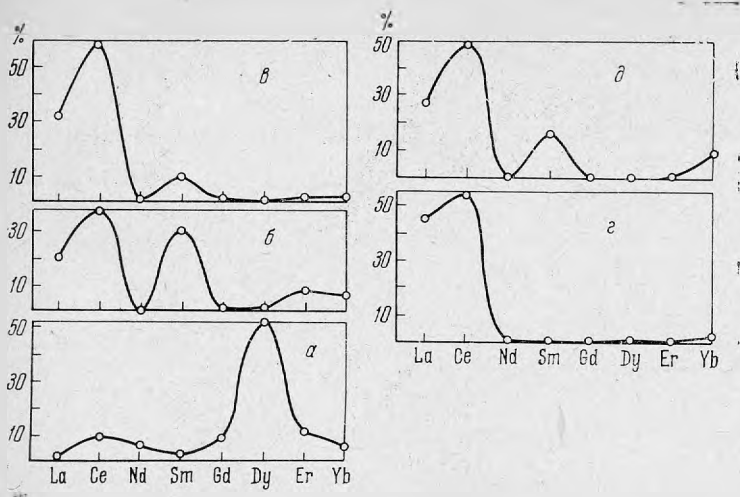


Рис. 1. Соотношения между La и четными лантаноидами во флюорите Кента

а — I генерация, зеленый флюорит, обр. 680; б — II генерация, зелено-голубой флюорит, обр. 1004; в — III генерация, голубой флюорит, обр. 1003; г — IV — V — генерации, бесцветный и фиолетовый флюорит, обр. 1002; з — VI генерация, зеленый флюорит, обр. 1001

щение составов редкоземельных элементов при переходе к поздним стадиям кристаллизации в сторону легких лантаноидов. Особенно обращает на себя внимание сходство в распределении лантаноидов самого раннего флюорита Бектау-Ата и Кента.

Распределение лантаноидов во флюоритах Каибского массива отличается от приведенных выше графиков для Кента и Бектау-Ата. Результаты по нескольким пегматитовым телам (рис. 3) показывают, что здесь ни в одной генерации нет четкого максимума на каком-либо элементе иттриевой подгруппы. Цериевый максимум в составе лантаноидов характерен и для поздних и для ранних флюоритов. Можно лишь отметить, что в ранних генерациях наблюдается несколько повышенное содержание Nd и Yb (интересно, что Nd здесь ведет себя подобно элементу иттриевой подгруппы).

Из приведенного материала выявляются следующие закономерности поведения редкоземельных элементов и иттрия во флюорите из пегматитовых тел.

1. Как видно из данных количественного спектрального анализа, приведенных в таблице, максимальное содержание иттрия наблюдается в ранних генерациях флюорита всех пегматитовых полей и резко сокращается к поздним. Из той же таблицы видно, что содержание лантаноидов во флюорите также обнаруживает тенденцию к уменьшению при переходе от ранних генераций к поздним; однако колебания не так велики, как для иттрия.

2. В пегматитовых телах массивов Кент и Бектау-Ата при переходе от ранних генераций к поздним одновременно с уменьшением количества элементов группы редких земель в составе флюорита максимум в составе лантаноидов сдвигается в сторону основных редких земель (с диспрозия на самарий, а затем в поздних генерациях на церий). Таким образом, в ранних флюоритах преобладает иттриевая группа редких земель, а в поздних — цериевая.

3. Во флюоритах из пегматитов Каиба максимум лантаноидов всегда приходится на церий, хотя уменьшение количества элементов иттриевой группы от ранних генераций к поздним наблюдается и здесь.

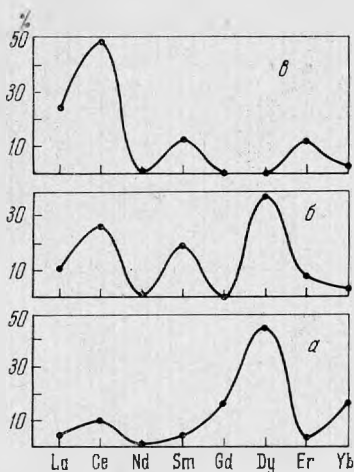


Рис. 2. Соотношение между La и четными лантаноидами во флюорите Бектау-Ата

а — I генерация, зеленый флюорит, обр. 1020; б — II генерация, светло-зеленый флюорит, обр. 1021, в — III генерация, фиолетовый флюорит, обр. 1022

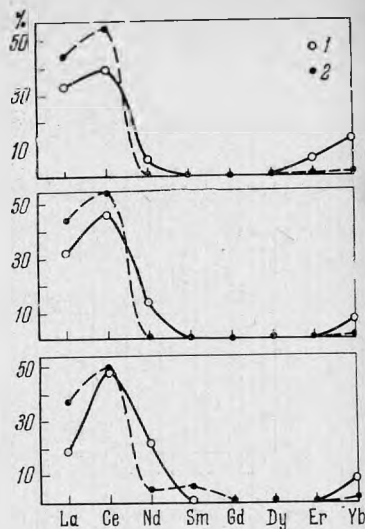


Рис. 3. Соотношение La и четных лантаноидов во флюорите Каибекского массива. Приведены графики для трех пегматитовых тел

1 — ранние генерации флюорита, 2 — поздние генерации флюорита

Работами многих исследователей (В. В. Щербина, Д. А. Минеев и другие) установлено, что в минералах с изоморфной примесью лантаноидов смещение максимума в сторону основных членов ряда редких земель связано с увеличением щелочности среды. Таким образом, из приведенных выше закономерностей поведения редкоземельных элементов в последовательных генерациях флюорита можно сделать вывод о постепенном повышении щелочности минералообразующих растворов в период кристаллизации этого минерала. Вероятно, этот процесс в полостях хрусталеносных пегматитов рассмотренных массивов является частью поздней щелочной стадии пегматитового процесса.

ЛИТЕРАТУРА

- Ермаков Н. П. Состояние и деятельность флюидов в пегматитах камерного типа. — В сб.: «Минералогия и генезис пегматитов». Изд-во «Недра», 1964.
- Зарянов К. Б. О петрохимических особенностях некоторых гранитных интрузий Казахстана. — Геохимия, 1965, № 5.
- Захарченко А. И. О физико-химических условиях и процессах формирования гранитных пегматитов. — Геохимия, 1964, № 11.
- Мельников Ф. П. О строении и генезисе пегматитовых жил Центрального Казахстана. — Вестн. МГУ, серия геол., 1965, № 3.
- Перекалина Т. В. Геология герцинских гранитоидных интрузий Центрального Казахстана. Изд-во ЛГУ, 1966.

О. Л. СВЕШНИКОВА, А. Д. РАКЧЕЕВ

К ВОПРОСУ О СОСТАВЕ И СВОЙСТВАХ
ПРУСТИТА И ПИРАРГИРИТА

Красные серебряные руды, прустит (Ag_3AsS_3) и пираргирит (Ag_3SbS_3), хотя и являются наиболее распространенными в природе минералами серебра, до настоящего времени изучены недостаточно. Несмотря на то, что те или иные сведения о прустите и пираргирите имеются почти в каждой работе, посвященной минералогии серебряных и полиметаллических месторождений, до сих пор наиболее детальными исследованиями этой группы минералов в целом являются работы Майерса, выполненные им на материале из коллекции Британского музея (Miers, 1887, 1888).

Наиболее интересным в изучении красных серебряных руд является, на наш взгляд, вопрос о составе этих минералов и возможности изоморфизма между Sb и As. Недавними исследованиями Тоулмина (Toulmin, 1963) доказано, что синтетические прустит и пираргирит образуют непрерывный ряд твердых растворов при температуре 300°C и выше. В природных красных серебряных рудах не было известно представителей промежуточного состава, что дает основание предполагать существование разрыва в смесимости прустита и пираргирита при низких температурах, хотя существование такого разрыва не было убедительно доказано.

Имеющиеся в литературе химические анализы прустита и пираргирита (Doelter, 1926; Минералы, 1960) свидетельствуют о том, что лишь половина проанализированных образцов пираргирита содержит примесь As в количестве, редко превышающем десятые доли процента. Прустит еще реже содержит примесь Sb. Максимальное количество As, которое обнаружено в пираргирите, составляет 3,80% (Doelter, 1926), а наибольшее содержание Sb, зафиксированное в прустите, равно 3,74% (Miers, 1888). Но даже и эти незначительные примеси не могут достаточно обоснованно считаться изоморфными. Это связано с тем, что прустит и пираргирит встречаются вместе и часто образуют тонкие сростания, что затрудняет исследование их химического состава, физических свойств и точную диагностику.

Учитывая это обстоятельство, мы исследовали состав красных серебряных руд с помощью микронзонда, позволяющего определять состав минерала в точке. Для выяснения зависимости физических свойств исследуемых минералов от состава было проведено также их рентгеновское и оптическое изучение, измерены микротвердость и удельный вес. Материалом для исследования послужили в основном образцы красных серебряных руд из коллекции Минералогического музея имени А. Е. Ферсмана АН СССР, а также образцы, собранные одним из авторов. В общей слож-

ности было изучено 20 образцов красных серебряных руд, из них 15 пираргиритов и 5 пруститов, всего из десяти месторождений. Изучение химического состава красных серебряных руд было выполнено при помощи рентгеноспектрального микроанализатора фирмы «Сатеса» в лаборатории физического факультета МГУ под руководством Г. Н. Ронами.

Проведенное исследование показало, что прустит и пираргирит редко содержат элементы-примеси (Sb или As) в количестве больше, чем 1%. Так, As усвоен в четырех из 15 проанализированных кристаллов пираргирита, а примесь Sb не обнаружена ни в одном из образцов прустита. Содержание As в пираргиритах из Фрейберга составляет 3% (обр. 6954-А) и 4% (обр. 47875-Б и 6954-Б), а в пираргирите из Андреасберга — 1% (обр. 27541) — см. табл. 1. Присутствие Sb и As в качестве примесей в красных серебряных рудах в количестве десятых долей процента наблюдается несколько чаще и зафиксировано полуколичественным спектральным анализом в пяти образцах пираргирита и двух образцах прустита¹. Исследование образцов на микрозонде с 750-кратным увеличением дало возможность наглядно убедиться в том, что даже весьма мелкие кристаллы красных серебряных руд, которые под обычным микроскопом кажутся мономинеральными, при больших увеличениях представляются весьма сложными взаимными прорастаниями прустита и пираргирита. Именно этим, по-видимому, следует объяснять те колебания в удельном весе, которые были отмечены для исследуемых образцов (табл. 1).

Таблица 1

Состав прустита и пираргирита

Минерал	Образец, месторождение	Содержание элементов, %				Сумма	Уд. вес*
		Ag	Sb	As	S		
Прустит	2417, Фрейберг	63	Не обн.	18	18	99	5,55
	47875-А, там же	66	»	14	19	99	—
	15402	66	»	15	19	100	5,63
	27541-А, Гарц, Андреасберг	66	»	14	20	100	—
	2419, Штеерберг	66	»	16	20	102	5,71
Пираргирит	2466, Гарц, Андреасберг	61	21	—	19	101	6,15
	47870, там же	63	22	—	18	103	—
	15402, Яхимов	64	20	—	18	101	—
	Т-105, Усть-Теремки, Восточное Забайкалье	—	Много	Не обн.	—	—	—
	Б-208, Боровушка, Восточное Забайкалье	—	»	» »	—	—	—
	КЖ, Канджол, Средняя Азия**	51,90	30,74	» »	17,36	99,10	5,84
	27541-Б, Гарц, Андреасберг	61	18	1	20	100	5,81
	6954-А, Фрейберг	65	14	3	18	100	5,92
	47875-Б, там же	60	17	4	18	99	—
	6954-Б, »	65	12	4	18	99	—

* Удельный вес определен микрометодом (Лебедева, Прохорова, 1963), точность определения $\pm 0,02-0,04$.

** Данные химического анализа, выполненного Г. А. Кулаковой в химической лаборатории МГУ.

¹ Полуколичественный спектральный анализ выполнен в спектральной лаборатории ИМГРЭ.

Таблица 2

Величины межплоскостных расстояний пираргиритов

Чистый пираргирит, обр. 2466			Пираргирит, содержащий 4% As, обр. 6954-Б			Чистый пираргирит, обр. 2466			Пираргирит, содержащий 4% As, обр. 6954-Б		
I	V (Cu)	d_{α}/n	I	V (Cu)	d_{α}/n	I	V (Cu)	d_{α}/n	I	V (Cu)	d_{α}/n
—	—	—	80	13,35	3,34	4	23,18	1,960	4	23,22	1,955
70	13,70	3,25	50	13,78	3,24	—	—	—	2	24,33	1,871
—	—	—	60	13,83	3,22	5	24,40	1,866	2	24,40	1,866
90*	13,90	3,21	100*	14,00	3,19	2*	24,75	1,841	2*	24,87	1,833
100	16,03	2,78	100	16,12	2,77	3	26,07	1,754	3	26,22	1,745
80	17,42	2,57	80	17,40	2,58	3	27,22	1,685	2	27,23	1,685
70	17,67	2,54	80	17,72	2,53	2	27,50	1,670	1	27,57	1,665
30	19,83	2,27	30	19,98	2,26	—	—	—	1	27,62	1,663
30	21,25	2,13	30	21,35	2,12	2	28,58	1,611	—	—	—
2*	21,58	2,12	2*	21,73	2,08	2*	28,82	1,599	2*	29,03	1,588
4	23,13	1,962	—	—	—	1*	30,17	1,534	1*	30,35	1,526

* Линии, использованные для расчета параметров.

Рентгеновское изучение красных серебряных руд проводилось из микроколичеств как методом Дебая-Шерера, так и на дифрактометре. Последний метод в данном случае оказался более наглядным. Для всех чистых пруститов и пираргиритов были получены совершенно одинаковые дифрактометрические кривые, расчет которых полностью соответствует эталонным значениям (ASTM, 1960). Дифракционная картина пираргирита из Фрейберга, содержащего 4% As (обр. 6954-Б), несколько отличается от таковой чистого пираргирита (обр. 2466) — см. табл. 2. Величины углов некоторых отражений на дифрактограммах этих пираргиритов отличаются друг от друга на 6—11'. Соответственно параметр, вычисленный для обоих пираргиритов на основании полученных дифрактометрических данных, также обнаруживает заметные различия, связанные с изоморфным вхождением As в пираргирит. Параметр a_0 вычисляли по квадратичной формуле. Для расчета использовали отражения (hko). Для чистого пираргирита получена величина: $a_0 = 11,09 \pm 0,01 \text{ \AA}$; для пираргирита, содержащего 4% As, $a_0 = 10,99 \pm 0,01 \text{ \AA}$.

Оптическое изучение красных серебряных руд проводили на полированных и специально ориентированных монокристаллах, запресованных в брикеты. Измеряли дисперсию отражательной способности (R), показателей преломления (n) и поглощения (χ), главного азимута (ψ) и главного угла падения (φ). Измеряли на установке специальной конструкции по способу, указанному в работе У. Вустера (1958). При измерениях каждый кристалл ориентировался так, чтобы одно из его главных сечений совпадало с плоскостью падения светового луча, т. е. чтобы оси a и c совпадали с направлением колебаний электрического вектора Rp -компоненты отраженного света. Такая методика оправдывается тем, что при углах падения светового луча, близких к главному, именно Rp -компонента в отличие от Rs -компонента резко меняется по фазе колебаний. В этом случае явления анизотропии кристалла не вносят ощутимых ошибок (Ракчеев, 1967). Отражательная способность рассчитывалась по известной формуле Бера.

Из рассмотрения полученных данных видно (табл. 3, рис. 1, 2, 3), что все константы измеренных образцов имеют четко выраженную нор-

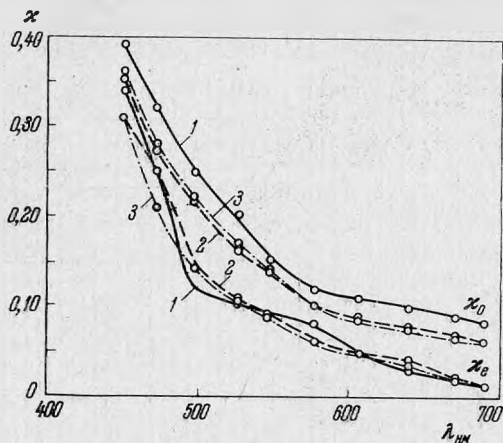


Рис. 1. Дисперсия показателя поглощения

1 — прустит (обр. 2417); 2 — пираргирит (обр. 2466); 3 — пираргирит с примесью 4% As (обр. 6954-Б)

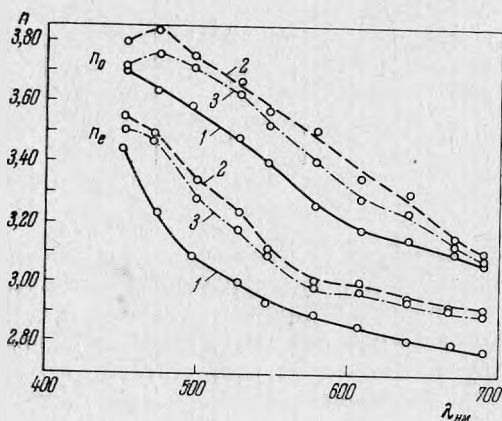


Рис. 2. Дисперсия показателя преломления

1 — обр. 2417, 2 — обр. 2466, 3 — обр. 6954-Б

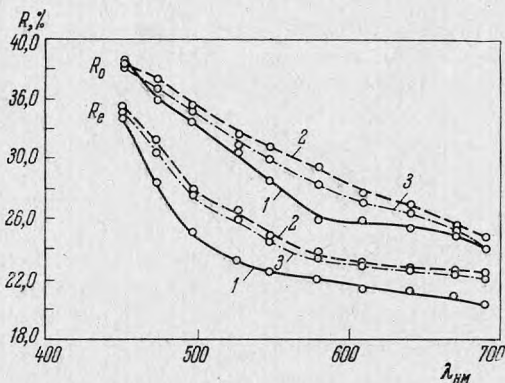


Рис. 3. Дисперсия отражательной способности

1 — обр. 2417, 2 — обр. 2466, 3 — обр. 6954-Б

мальную дисперсию, которая обусловлена положением максимума основной полосы поглощения, связанного с межзонными переходами электронов в ультрафиолетовой области спектра. Резкий спад кривых поглощения в сторону красной части спектра свидетельствует о том, что как у пруститов, так и у пираргиритов в этой области находится длинноволновый край основного поглощения. Именно это и обуславливает сходный в общих чертах характер дисперсии всех констант у названных минералов. Однако наблюдаются и некоторые различия: прежде всего в несколько более высоком значении оптических констант у пираргирита по сравнению с пруститом. Вхождение мышьяка в пираргирит несколько занижает

Дисперсия оптических констант прустита и пираргирита

$\lambda_{\text{нм}}$	φ_e	φ_o	$2\bar{\varphi}_e$	$2\bar{\varphi}_o$	n_e	n_o	κ_e	κ_o	Re	Ro
П р у с т и т (обр. 2417)										
450	74°45'	75°52'	20°00'	22°25'	3,45	3,70	0,34	0,39	34,9	38,7
472	73 15	75 25	15 32	19 00	3,23	3,64	0,25	0,32	30,3	36,0
496	72 10	74 53	8 00	15 00	3,09	3,59	0,13	0,25	27,0	34,5
527	71 40	74 20	7 00	12 00	3,01	3,48	0,11	0,20	25,3	32,4
546	71 17	73 45	5 30	9 03	2,94	3,40	0,09	0,15	24,6	30,6
579	71 00	72 50	4 50	7 00	2,90	3,27	0,08	0,12	24,1	28,0
608	70 47	72 40	3 00	6 35	2,86	3,19	0,05	0,11	23,5	27,9
640	70 40	72 30	2 42	6 00	2,82	3,15	0,03	0,10	23,1	27,6
670	70 30	72 15	2 00	5 20	2,80	3,11	0,02	0,09	22,8	27,0
691	70 20	72 00	1 30	4 00	2,78	3,07	0,01	0,06	22,2	26,0
П и р а р г и р и т ч и с т ы й (обр. 2466)										
450	75°10'	76°10'	19°00'	20°30'	3,55	3,80	0,32	0,35	35,5	38,6
472	74 30	76 00	12 00	16 00	3,49	3,85	0,25	0,27	33,2	37,4
496	73 30	75 32	9 00	13 36	3,34	3,75	0,14	0,23	29,6	35,6
527	73 00	75 00	7 00	10 07	3,24	3,67	0,11	0,16	28,5	33,8
546	72 25	74 31	5 15	8 30	3,11	3,58	0,09	0,14	26,9	32,8
579	71 45	74 10	4 00	5 42	3,02	3,51	0,06	0,10	25,7	31,5
608	71 40	73 30	3 30	5 20	3,01	3,36	0,05	0,09	25,1	29,8
640	71 30	73 10	3 00	4 43	2,96	3,30	0,04	0,08	24,8	29,6
670	71 20	72 27	2 10	4 18	2,94	3,16	0,02	0,07	24,6	27,3
691	71 16	72 15	1 40	3 51	2,93	3,11	0,01	0,03	24,5	26,7
П и р а р г и р и т с п р и м е с ь ю 4% А s (обр. 6954-Б)										
450	74°54'	75°50'	19°15'	21°00'	3,51	3,72	0,32	0,36	35,0	38,1
472	74 16	75 42	12 37	16 22	3,48	3,76	0,21	0,28	32,5	36,7
496	73 15	75 21	8 50	13 49	3,28	3,72	0,14	0,23	29,2	35,3
527	72 40	74 50	6 50	10 30	3,18	3,64	0,11	0,17	28,0	33,0
546	72 10	74 20	5 04	8 52	3,10	3,53	0,09	0,14	26,7	32,0
579	71 31	73 43	3 51	6 00	2,99	3,41	0,06	0,10	25,7	30,5
608	71 25	73 10	3 15	5 31	2,98	3,29	0,05	0,09	25,2	29,1
640	71 14	72 52	2 54	4 57	2,95	3,24	0,04	0,08	24,7	28,4
670	71 05	72 22	2 08	4 27	2,91	3,14	0,02	0,07	24,3	27,5
691	71 00	72 00	1 38	3 56	2,90	3,07	0,01	0,05	24,0	26,0

значения оптических констант, что видно по результатам оптического исследования (обр. 6954-Б).

Микротвердость красных серебряных руд определяли микротвердомером ПМТ-3. Для изучения были использованы как хорошо ограненные естественные кристаллы прустита и пираргирита, так и приполированные зерна и кристаллы этих минералов. Микротвердость измеряли на гранях призмы и головки кристаллов, а также на отполированных срезах вдоль оси третьего порядка и перпендикулярно ей. Измерения проводили при постоянной нагрузке 20 Г, результаты обрабатывали статистически при помощи построения вариационных кривых. Данные замеров и результаты

Микротвердость прустита и пираргирита (в кг/мм²)

Минерал, образец	Месторожде- ние	Характеристика образца	Число замер- ов	Пределы значений	Интервал, включаю- щий 90% значений	Средние статистические значения			Коэффициен- ты анизотропии		Примечание
						на гранях призмы и сече- ниях, параллельных L_3		на гранях головки кристалла и сечений, перпендику- лярных L_3	I рода K_{H_1}	II рода K_{H_2}	
						параллельно удлинению	перпендику- лярно удлинению				
Пираргирит, 47870	Андреас- берг, ГДР	Кристалл грани призмы	68	82—165	95—149	115 (под $\perp 45^\circ$ к спайности $H_{cp} = 132$)	145	—	1,37	—	Отпечаток в виде ромба
Пираргирит, 30 262	То же	Головка кристал- ла	5	89—101	—	91 Среднеариф- метическое		—	—	—	Отпечаток квад- ратный
Пираргирит, 2466	» »	Отполированные срезы, параллель- ные и перпенди- кулярные L_3 ; разноориентиро- ванные сечения	73	68—142	80—138	118	130	88	—	1,40	—
						$H_{cp} = 124$					
Пираргирит, 6954	Яхимов, ЧССР	То же	61	71—165	87—155	107 $H_{cp} = 122$	137	87	—	—	—
Прустит, 27916	Яхимов, ЧССР	Кристалл, грани призмы	46	80—187	97—167	127 (под $\perp 45^\circ$ к спайности $H_{cp} = 143$)	172	—	1,65	—	Отпечаток в виде ромба
Прустит, 6979	Чаньярсил- ло, Чили	Головка кристал- ла; разноориенти- рованные сечения	39	87—153	101—147	—	133	105 среднеариф- метическое 103	—	—	На гранях голов- ки кристалла отпечаток квад- ратный

приведены в табл. 4. Из таблицы видно, что твердость прустита отчетливо выше твердости пираргирита; это отмечали и другие исследователи (Лебедева, 1963), но полученные нами значения микротвердости выше ранее опубликованных. Вхождение 4% As в состав пираргирита практически не изменяет твердости последнего. Как для прустита, так и для пираргирита характерно наличие анизотропии твердости I и II рода (Лебедева, 1963). Анизотропия I рода отчетливо выявляется на гранях и сечениях, параллельных L_3 . Твердость минералов по удлинению ниже, чем в перпендикулярном направлении. Анизотропия твердости I рода сильнее проявлена у прустита, чем у пираргирита, что выражается в большей величине коэффициента анизотропии K_{H_1} у прустита.

Среднее для граней призмы значение твердости, получаемое при замерах, производимых под $<45^\circ$ к удлинению, значительно выше значения твердости минералов на гранях головки кристаллов и сечениях, перпендикулярных L_3 (анизотропия II рода). Анизотропия твердости у прустита и пираргирита хорошо согласуется с цепочечной структурой этих минералов.

Результаты проведенного исследования химического состава и некоторых свойств красных серебряных руд подтверждают мысль о существовании в ряду прустит — пираргирит ограниченного изоморфизма. Его более жесткие пределы существуют, по-видимому, для пруститовой части этого ряда. Кажущееся расхождение результатов, полученных для природных образцов, с данными эксперимента по взаимной неограниченной растворимости Ag_3SbS_3 и Ag_3AsS_3 (1,4) связано, по-видимому, с тем, что красные серебряные руды образуются в природе при сравнительно низких температурах, что, вероятно, и накладывает ограничение на изоморфную смесимость прустита и пираргирита.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- Вустер У. Практическое руководство по кристаллофизике. ИЛ, 1958.
 Лебедева С. И. Определение микротвердости минералов. Изд-во АН СССР, 1963.
 Лебедева С. И., Прохорова Г. Г. Опыт применения одного из методов определения удельного веса минералов из микроаналитически. — Труды ИМГРЭ, 1963, вып. 18. Минералы. т. I, Изд-во АН СССР, 1960.
 Ракчеев А. Д. Определение показателей преломления и поглощения у анизотропных кристаллов по главному углу падения и главному азимуту. — Бюлл. МОИП, отд. геол., 1967, 73, вып. 2.
 ASTM, X-ray diffraction data cards. Philadelphia, 1952.
 Doelter C., Leitmeier H. 6 Handbuch der Mineralchemie, H. 1, 1926.
 Jager F. M., van Klooster. Studien über natürliche künstliche Sulfoantimonite und Sulfoarsenite. — Z. Anorg. Chemie, 1912, 78.
 Miers H. S., Contribution to the Study of Pyrargyrite and Proustite. — Min. Mag., 1888, 8.
 Miers H. S., Prior B. A. One Specimen of proustite, containing Antimony. — Min. Mag., 1887, 7.
 Toulmin P. Proustite-Pyrargyrite solid solutions. — Amer. Min., 1963, 48, N 7—8.

Г. А. СИДОРЕНКО, Л. С. СОЛНЦЕВА, С. А. ГОРЖЕВСКАЯ
**КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МИНЕРАЛОВ
 СЕРИИ КОЛУМБИТ—ТАНТАЛИТ**

К изучению колумбитов и танталитов, в меньшей степени природных, в большей — синтетических, неоднократно обращалось внимание исследователей (Brandt, 1943; Горжевская и др., 1964; Хвостова, Максимова, 1963). Однако привлечение в сферу исследований большого числа химически охарактеризованного минерального материала и использование комплекса методов (химия, инфракрасная спектроскопия со спектром широкого диапазона и рентгенография) позволили выявить некоторые ранее не отмеченные особенности строения этой интересной и практически значимой группы минералов, которые и освещены в данной работе.

В процессе исследования было изучено 65 образцов природных колумбит-танталитов, большая часть которых охарактеризована кристаллохимической формулой, рассчитанной по данным химического анализа. Ниже излагаются результаты детального изучения их методами инфракрасной спектроскопии, рентгенографии, химического анализа. На основе экспериментального материала сделаны обобщающие выводы по кристаллохимии природных колумбитов-танталитов.

Рентгенографическое исследование выполнено методом порошка при диагностической съемке в камере РКД и для определения совершенства строения и параметров элементарной ячейки — в камере РКУ-114.

Лишь незначительный процент изученных образцов дает четкую дифракционную картину на всех углах отражения. Преобладают образцы с диффузными, не разрешенными на α -дублет рефлексами, что уже само по себе свидетельствует о несовершенстве их структуры.

Индексирование дебаеграмм выявляет следующие особенности их кристаллического строения:

1. Дифракционные картины отдельных образцов содержат лишь отражения с $K\text{-Zn}$, т. е. могут быть проиндексированы в параметрах иксиолитовой ячейки (Nickel а.о. 1963_{1,2}), которую отличает от колумбитовой в три раза меньший параметр. Это свидетельствует о разупорядочении в расселении катионов A и B по октаэдрическим полъэдрам. Связь неупорядоченности с составом обсуждается ниже.

2. Ряд образцов содержит отражения, запрещенные пространственной группой $P\text{ can}$, приписываемой обычно колумбит-танталитам: 100, 011, 101, что демонстрирует более низкую истинную симметрию их элементарной ячейки в рамках ромбической сингонии; возможная пространственная группа $D_{2h}^4 = P\text{ ban}$.

3. Некоторые образцы близки по набору межплоскостных расстояний к вуджениту, т. е. имеют симметрию, уже настолько сниженную, что выходят за пределы ромбической сингонии.

4. Параметры элементарных ячеек не остаются постоянными и изменяются с изменением состава минералов. Рассмотрим каждый пункт более детально.

Известно, что кристаллическая структура колумбита — танталита построена слоями *A*- и *B*-октаэдров, чередующихся в направлении, перпендикулярном оси b_0 ($\sim 14 \text{ \AA}$) в последовательности *BABBAVBA*... В слое одноименные октаэдры [Fe, Mn-A] или [Nb, Ta, Ti-B] связаны общим поделенным ребром; между слоями связь осуществляется через общие вершины. *A*-октаэдры характеризуются большей симметричностью: расстояния Fe — O колеблются в пределах 2,10—2,14 kX (по два равных); *B*-октаэдры менее симметричны, все расстояния *B* — O различны (1,86; 2,04; 2,05; 2,09; 2,11; 2,12) при различии усилий связи. Элементарная ячейка синтетического FeNb_2O_6 имеет следующие размеры: $a_0 = 5,73$; $b_0 = 14,24$; $c_0 = 5,08 \text{ \AA}$.

Никкель (Nickel а. о., 1963₁) описывает иксиолит как минерал, структура которого производная по колумбитовой и может рассматриваться как «разупорядоченная форма колумбита». Пространственная группа сохраняется, но исчезает последовательность *ABBAVB* слоев одноименных октаэдров, все слои становятся равноценными по статистическому заселению ионами *A* и *B*. Период повторимости равен двум (*A*, *B*)-слоям вместо двух пакетов по три слоя (*BAB*) в колумбите, вследствие чего период идентичности в три раза меньше. Неотъемлемой частью иксиолита является Sn. Однако Никкель замечает, что удалось синтезировать FeNb_2O_6 в иксиолитовой структуре и без Sn. Это позволяет действительно считать структуру типа иксиолита разупорядоченной формой структуры колумбит-танталита. Данная форма, как было отмечено выше, реализуется в целом ряде природных образований: колумбиты обр. 22, 120, 152, 509, танталиты обр. 200, 787 имеют четко выраженный неупорядоченный характер; их дифракционные картины индицируются в параметрах иксиолитовой структуры, что прежде всего ведет к исчезновению обычно довольно интенсивного отражения 020 ($d \approx 7,0 \text{ \AA}$). Последнее является почти диагностическим признаком разупорядоченности. «Почти» мы говорим потому, что отражение может быть значительно ослаблено. Причиной ослабления может быть как частичная разупорядоченность в структуре, так и состав минералов. О роли последнего свидетельствует тот факт, что интенсивность отражения 020 является функцией содержания тантала и значительно выше у танталитов. Разупорядоченность, полная или частичная, — вероятная причина несовершенства кристаллической структуры природных колумбитов-танталитов, следствием чего и является их нечеткая дифракционная картина.

Прокаливание при 1200°C упорядоченных колумбит-танталитов (обр. 585, 818, 687) не изменяет их дифракционной картины: значений d , параметров ячеек, интенсивности отражений. В тех же условиях, в разупорядоченных образцах происходят радикальные изменения: изменяются дифракционная картина в целом (d , I) и размеры элементарной ячейки, структура упорядочивается, появляется или усиливается отражение, соответствующее $d_{020} \approx 7,0 \text{ \AA}$ (см. обр. 22, 152, 338, 787). Изменение параметров элементарных ячеек прокаливанием иллюстрирует табл. 1.

Для колумбитов и танталитов принята пространственная группа *R_{3c}*. Однако их дифракционные картины содержат ряд отражений, не допускаемых законом погасания этой группы, что с еще большей достоверностью, чем отмечено, свидетельствует о снижении симметрии в расположении ионов в структуре минералов. Образцы 81г, 585г, 818г, 829к дают отражение с $d \approx 5,3$, которому может быть приписан индекс 110 ($d_{\text{расч}}$ для $\text{FeNb}_2\text{O}_6 = 5,32$); обр. 82к — отражение с $d = 5,33$ (1) и 4,94 (3), последнее может рассматриваться как 011 ($d_{\text{расч}} = 4,80$); обр. 261к и 464г — отражения с $d = 4,89$ и 3,90, последнему можно приписать $hkl = 101$ ($d_{\text{расч}} =$

Изменение параметров элементарной ячейки танталит-колумбитов при прокаливании (1200° С, воздух, закалка)

Образец	a_0	b_0	c_0	V
22 (исх.)	5,096	14,24	5,719	415,011
22 (1200°)	5,060 ^{-0,036}	14,30 ^{+0,06}	5,720	413,888
152 (исх.)	5,094	14,23	5,724	414,921
152 (1200°)	5,064 ^{-0,030}	14,32 ^{+0,09}	5,735 ^{+0,011}	415,882
338 (исх.)	5,112	14,29	5,745	427,885
338 (1200°)	5,084 ^{-0,028}	14,48 ^{+0,19}	5,766 ^{+0,021}	424,472
585 (исх.)	5,088	14,42	5,758	422,459
585 (1200°)	5,080 ^{-0,008}	14,40 ^{-0,02}	5,755	420,990
687 (исх.)	5,086	14,17	5,703	411,368
687 (1200°)	5,090 ^{+0,004}	14,29 ^{+0,12}	5,710	415,323
818 (исх.)	5,075	14,41	5,752	420,650
818 (1200°)	5,101 ^{+0,026}	14,47 ^{+0,06}	5,776 ^{0,024}	426,335

=3,80); обр. 85т и 593т — отражения с $d=5,30$ и $3,90$, уже упомянутые и т. д. Проявленные отражения допускают как возможную пространственную группу *P 6m*, которую уже предлагал Никкель (Nickel а. о., 1963). Но и в этом случае одно из трех указанных отражений будет недопустимым.

Выше отмечено снижение сингонии отдельных объектов до моноклининой в естественном состоянии (обр. 83, 175 «танталит») или после прокаливания при 1200° С. Анализ кристаллохимических формул этих образцов позволяет отметить, что снижение сингонии связано с высоким содержанием трехвалентного железа в группе А при преобладании тантала в группе В.

Параметры элементарных ячеек природных колумбит-танталитов значительно изменяются от образца к образцу, что видно из табл. 2. Обращают на себя внимание следующие моменты: 1) пределы колебаний значений наиболее велики у параметра b_0 (0,4), в то время как a_0 значения параметров и c_0 изменяются не более чем на 0,12 и 0,10 соответственно, что вполне понятно в данной структуре, где связь в направлении b_0 менее прочна (через поделенные ионы кислорода вершин октаэдрических полиэдров); 2) значения средних ионов радиусов В изменяются чрезвычайно слабо ($\pm 0,01\text{Å}$), в то время как значения ионных радиусов А колеблются в пределах 0,15Å; 3) отношение ионных радиусов $r_i A/r_i B$ и для колумбитов и для танталитов близко к 1, но больше у танталитов: среднее значение $r_i A/r_i B$ для первых 1,09, для вторых — 1,13, что связано с преобладанием в танталитах разностей, богатых марганцем с невысоким содержанием $Fe(r_i Mn^{2+}=0,80; r_i Fe^{2+}=0,74)$; 4) величина ионного радиуса В от образца к образцу изменяется очень мало (в пределах 0,02 Å); поэтому влияние замещений $Nb \rightarrow Ta \rightarrow Ti$ на параметры элементарной ячейки будет мало.

Величина ионного радиуса А изменяется более существенно (в пределах 0,15 Å) и естественно ожидать корреляцию $r_i A$ с параметрами элемен-

Кристаллохимические формулы и параметры природных колумбитов и танталитов
 («у» — упорядоченных и «н/у» — неупорядоченных в естественном состоянии)

Образец	Кристаллохимическая формула минералов	Параметры элементарной ячейки, Å			V	$\rho_{расч}$	$r_i^A_{ср}$	$r_i^B_{ср}$	r_A/r_B	r_B/r_A	Степень упорядоченности	$\Sigma Fe/Mn$	Атомн. колич. Nb/Ta	
		a_0	b_0	c_0										
Колумбиты	К-К	$(Fe_{0,23}^{2+}Fe_{0,65}^{3+}Mn_{0,21}^{2+})_{1,09}(Nb_{0,80}Ta_{0,53}Ti_{0,55})_{1,88}O_{5,84}$	5,095	14,12	5,697	409,850	5,680	0,692	0,684	1,012	0,988	у	4,19	1,51
	22	$(Fe_{0,44}^{2+}Fe_{0,13}^{3+}Mn_{0,43}^{2+})_{1,00}(Nb_{1,60}Ta_{0,31}Ti_{0,09})_{2,00}O_{6,02}$	5,096	14,24	5,719	415,011	5,772	753	688	1,094	0,914	н/у	1,33	5,16
	120	$(Fe_{0,49}^{2+}Fe_{0,06}^{3+}Mn_{0,45}^{2+})_{1,00}(Nb_{1,79}Ta_{0,16}Ti_{0,05})_{2,00}O_{6,00}$	5,100	14,25	5,726	416,137	5,569	761	704	1,081	0,925	н/у	1,22	11,19
	82	$(Fe_{0,37}^{2+}Fe_{0,05}^{3+}Mn_{0,56}^{2+})_{0,98}(Nb_{1,74}Ta_{0,23}Ti_{0,03})_{2,00}O_{5,99}$	5,079	14,36	5,733	418,131	5,633	769	689	1,116	896	у	0,75	7,57
	152	$(Fe_{0,54}^{2+}Fe_{0,09}^{3+}Mn_{0,39}^{2+})_{1,02}(Nb_{1,35}Ta_{0,57}Ti_{0,06})_{1,98}O_{5,99}$	5,094	14,23	5,724	414,921	6,142	755	687	1,099	910	н/у	1,62	2,37
	261	$(Fe_{0,50}^{2+}Fe_{0,08}^{3+}Mn_{0,32}^{2+})_{0,99}(Nb_{1,84}Ta_{0,16}Ti_{0,02})_{2,02}O_{6,06}$	5,066	14,31	5,723	414,886	5,645	752	690	1,090	918	у	1,81	11,50
	463	$(Fe_{0,62}^{2+}Fe_{0,09}^{3+}Mn_{0,27}^{2+})_{0,98}(Nb_{1,75}Ta_{0,19}Ti_{0,06})_{2,00}O_{6,00}$	5,081	14,26	5,719	414,296	5,614	742	689	1,086	921	у	2,63	9,21
	509	$(Fe_{0,50}^{2+}Fe_{0,05}^{3+}Mn_{0,46}^{2+})_{1,01}(Nb_{1,69}Ta_{0,25}Ti_{0,05})_{1,99}O_{5,99}$	5,103	14,26	5,726	416,674	5,680	762	688	1,08	903	н/у	1,20	6,76
	675	$(Fe_{0,34}^{2+}Fe_{0,09}^{3+}Mn_{0,54}^{2+})_{0,97}(Nb_{1,87}Ta_{0,11}Ti_{0,02})_{2,00}O_{6,00}$	5,054	14,37	5,726	415,856	5,496	765	689	1,110	901	у	0,80	1,70
	784	$(Fe_{0,08}^{2+}Fe_{0,08}^{3+}Mn_{0,84}^{2+})_{1,00}(Nb_{1,57}Ta_{0,41}Ti_{0,02})_{2,00}O_{6,03}$	5,095	14,39	5,781	423,843	5,830	782	688	1,137	880	—	0,19	3,83
	829	$(Mg_{0,55}Fe_{0,31}^{3+}Mn_{0,11}^{2+})_{0,97}(Nb_{1,33}Ta_{0,46}Ti_{0,19})_{2,00}O_{6,03}$	5,090	14,08	5,683	400,803	5,843	669	687	0,974	1,027	у	7,82*	2,77
	369 (1200°)	$(Fe_{0,55}^{2+}Fe_{0,02}^{3+}Mn_{0,45}^{2+})_{1,02}(Nb_{1,47}Ta_{0,47}Ti_{0,06})_{2,00}O_{6,00}$	5,057	14,31	5,726	414,366	5,999	765	687	1,114	898	у	127	3,13
	2252	$(Fe_{0,51}^{2+}(Mn_{0,63}^{2+}))_{1,14}(Nb_{1,33}Ta_{0,55}Ti_{0,66})_{1,94}O_{5,96}$	5,094	14,39	5,750	421,492	6,055	773	687	1,125	889	у	0,81	2,42

Т а б л и ц а 2 (продолжение)

Образец	Кристаллохимическая формула минералов	Параметры элементарной ячейки, Å			V	ρ _{расч}	T ₁ °Ср	T ₂ °Ср	T _Δ /T _B	T _B '/Δ	Степень упорядоченности	Σ Fe/Mn	Атомн. колич. Nb/Ta
		a ₁	b ₀	c ₀									
808	(Fe _{0,30} ²⁺ Mn _{0,63} ²⁺) _{1,02} (Nb _{1,30} Ta _{0,66} Ti _{0,03}) _{1,90} O _{5,99}	5,087	14,39	5,753	421,131	6,206	777	686	1,133	883	У	0,62	1,97
370	(Fe _{0,57} ²⁺ Mn _{0,67} ²⁺) _{1,13} (Nb _{1,01} Ta _{0,84} Ti _{0,09}) _{1,94} O _{5,98}	5,107	14,35	5,718	419,040	6,569	812	685	1,185	844	У	0,85	1,20
2346	(Fe _{0,88} ²⁺ Mn _{0,30} ²⁺) _{1,18} (Nb _{1,40} Ta _{0,46} Ti _{0,06}) _{1,92} O _{5,95}	5,066	14,26	5,717	413,003	6,060	755	688	1,097	911	У	2,93	3,04
999	(Fe _{0,90} ²⁺ Mn _{0,30} ²⁺) _{1,20} (Nb _{1,79} Ta _{0,13} Ti _{0,92}) _{6,100}	5,09*	14,25*	5,73*	416,777	5,616	755	689	1,096	913	—	0,30	13,77
2161	(Fe _{0,50} ²⁺ Mn _{0,41} ²⁺) _{1,00} (Nb _{1,78} Ta _{0,17} Ti _{0,05}) _{2,00} O _{6,00}	5,092	14,24	57,62	417,803	5,562	765	689	1,110	901	У	1,44	10,47
1857	(Fe _{0,65} ²⁺ Mn _{0,51} ²⁺) _{1,19} (Nb _{1,60} Ta _{0,25} Ti _{0,91}) _{5,97}	5,10*	14,23*	5,74*	416,568	5,752	767	688	1,115	897	—	1,20	6,64
2182	(Fe _{0,13} ²⁺ Mn _{0,46} ²⁺) _{1,08} (Nb _{1,35} Ta _{0,60} Ti _{0,02}) _{1,97} O _{6,00}	5,103	14,42	5,731	423,189	6,125	793	687	1,154	866	У	0,14	2,25
354	(Fe _{0,00} ²⁺ Mn _{1,08} ²⁺) _{1,18} (Nb _{1,30} Ta _{0,92} Ti _{0,01}) _{5,98}	5,09*	14,25*	5,72*	416,050	6,280	796	687	1,159	863	—	0,08	2,10
2426	(Fe _{0,33} ²⁺ Mn _{0,86} ²⁺) _{1,20} (Nb _{1,09} Ta _{0,80} Ti _{0,08}) _{1,92} O _{5,96}	5,113	14,31	5,738	419,834	6,506	783	703	1,114	898	У	0,40	1,36
69	(Fe _{0,02} ²⁺ Mn _{0,98} ²⁺) _{0,95} (Nb _{1,21} Ta _{0,78} Ti _{0,01}) _{2,00} O _{5,97}	5,115	14,30	5,732	419,264	6,362	0,789	0,686	1,165	0,859	У	0,02	1,55
81	(Fe _{0,09} ²⁺ Fc _{0,07} ³⁺ Mn _{0,84} ²⁺) _{1,00} (Nb _{1,03} Ta _{0,95} Ti _{0,01}) _{1,99} O _{6,00}	5,084	14,41	5,731	419,853	6,628	784	685	1,145	874	У	0,19	1,08
83	(Fe _{0,25} ²⁺ Fc _{0,35} ³⁺ Mn _{0,40} ²⁺) _{1,00} (Nb _{0,32} Ta _{1,41} Ti _{0,01}) _{1,90} O _{6,02}	5,091	14,29	5,711	415,475	7,265	729	683	1,067	937	У/М	1,50	0,37
175	(Fe _{0,16} ²⁺ Fc _{0,11} ³⁺ Mn _{0,61} ²⁺) _{0,91} (Nb _{0,51} Ta _{1,31} Ti _{0,14}) _{2,02} O _{5,95}	5,08	14,05	5,709	407,474	7,246	769	683	1,126	888	У	0,42	0,40
200	(Fe _{0,23} ²⁺ Fc _{0,03} ³⁺ Mn _{0,72} ²⁺) _{1,00} (Nb _{0,28} Ta _{1,14} Ti _{0,06}) _{2,00} O _{5,98}	5,125	14,21	5,721	416,651	6,906	780	684	1,140	877	У/У	0,39	0,68

Т а н т а л и т ы

К о л у м б и т ы

Образец	Кристаллохимическая формула минералов	Параметры элементарной ячейки, Å			V	$\rho_{расч}$	$r_{iA}^{A_{ср}}$	$r_{iB}^{B_{ср}}$	r_A/r_B	r_B/r_A	Степень упорядоченности	$\Sigma Fe/Mn$	Атомн. колич. Nb/Ta
		a_0	b_0	c_0									
464	$(Fe_{0,51}^{2+} Fe_{0,09}^{3+} Mn_{0,38}^{2+})_{0,98} (Nb_{0,89} Ta_{1,05} Ti_{0,06})_{2,00} O_{6,00}$	5,097	14,17	5,712	412,546	6,854	754	685	1,401	908	у	1,58	0,85
593	$(Fe_{0,01}^{2+} Fe_{0,01}^{3+} Mn_{0,96}^{2+})_{0,98} (Nb_{0,41} Ta_{1,59})_{2,00} O_{5,99}$	5,069	14,39	5,707	416,285	7,583	797	682	1,169	856	у	0,02	0,26
787	$(Fe_{0,30}^{2+} Fe_{0,01}^{3+} Mn_{0,64}^{2+})_{0,95} (Nb_{0,79} Ta_{1,20} Ti_{0,06})_{2,05} O_{6,03}$	5,096	14,41	5,761	423,050	6,941	779	701	1,111	900	н/у	0,48	0,66
818	$(Fe_{0,01}^{2+} Mn_{0,95}^{2+} Mg_{0,01} Ca_{0,03})_{1,00} (Nb_{0,85} Ta_{1,07} \cdot Al_{0,01})_{2,00} O_{6,00}$	5,075	14,41	5,752	420,650	6,823	803	695	1,155	866	у	0,05 **	0,89
830	$(Fe_{0,09}^{3+} Mn_{0,82}^{2+})_{0,91} (Nb_{1,07} Ta_{0,94})_{2,01} O_{5,94}$	5,070	14,89	5,755	419,869	6,556	785	685	1,146	873	у	0,11	1,14
85	$(Fe_{0,01}^{3+} Mn_{1,02}^{2+})_{1,03} (Nb_{0,95} Ta_{1,04})_{1,99} O_{6,01}$	5,10	14,45	5,76	424,483	6,712	798	685	1,165	858	у	0,01	0,91
338	$(Fe_{0,04}^{2+} Mn_{1,02}^{2+})_{1,06} (Nb_{0,98} Ta_{0,92} [Fe^{3+}, Ti]_{0,01})_{1,99} O_{6,02}$	5,112	14,29	5,745	427,885	6,727	798	681	1,172	853	н/у	0,04	0,99
585	$Mn_{1,06}^{2+} (Nb_{0,03} Ta_{1,92} Fe_{0,04}^{3+})_{1,99} O_{6,00}$	5,088	14,42	5,758	422,459	7,961	800	680	1,176	850	у	—	0,02
832	$(Fe_{0,36}^{2+} Mo_{0,59}^{2+})_{0,95} (Nb_{0,96} Ta_{1,00} Ti_{0,02})_{1,98} O_{5,89}$	5,097	14,41	5,755	422,692	639/664	777	685	1,134	882	у	0,61	0,96
Танталит	$(Fe_{0,29}^{3+} Mn_{0,63}^{2+})_{0,92} (Nb_{0,79} Ta_{1,18})_{1,79} O_{5,99}$	5,081	14,36	5,762	418,657	6,875	750	684	1,096	912	М	0,46	0,67
1379	$(Fe_{0,49}^{2+} Mn_{0,54}^{2+})_{1,03} (Nb_{0,56} Ta_{1,44})_{2,00} O_{6,03}$	5,10	14,24	5,74 *	416,862	7,422	772	683	1,130	885	—	0,91	0,39
2254	$(Fe_{0,50}^{2+} Mn_{0,67}^{2+})_{1,17} (Nb_{0,89} Ta_{1,04})_{1,93} O_{6,00}$	5,10	14,24	5,73 *	416,135	6,885	774	684	1,132	884	—	0,75	0,86
Δ	—	0,416	0,40	0,098	27,082	—	0150	0,024	0,202	0183	—	$\frac{K 4,17^{***}}{T 1,49}$	$\frac{K 12,69}{T 1,12}$

* (Mg + Fe) / Mn. ** (Fe + Mg + Ca) / Mn. *** K — колуибит, T — танталит.

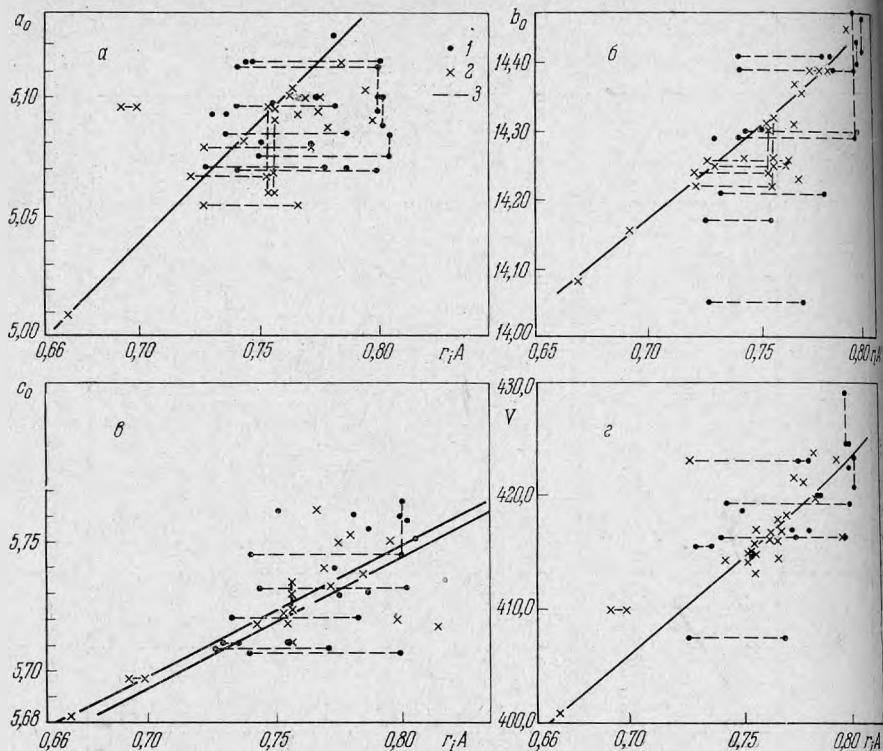


Рис. 1. Графики зависимости параметров элементарной ячейки колумбит-танталитов от среднего ионного радиуса катиона A

a — $a_0 = f(r_iA)$; b — $b_0 = f(r_iA)$; v — $c_0 = f(r_iA)$; z — $V = f(r_iA)$; 1 — танталиты; 2 — колумбиты; 3 — смещение при $r_i = \frac{A+B}{2}$ и после прокаливании

тарной ячейки колумбит-танталитов. Поэтому были рассчитаны, исходя из кристаллохимических формул и величин ионных радиусов по Аренсу, величины средних радиусов ионов, занимающих позицию A в каждом из исследованных образцов (см. табл. 2). Эти величины, отражающие состав минерала, сопоставлялись с параметрами a_0 , b_0 , c_0 , V , что для наглядности представлено графически (рис. 1). Обращает на себя внимание, что колумбиты выявляют более четкую зависимость параметров от состава, чем танталиты. Наибольшие изменения претерпевают параметры b_0 и V (последний более четко из 20 образцов колумбитов и танталитов). Изменение a_0 и c_0 (параметры, связанные с межатомными расстояниями в слое) с составом может быть прослежено главным образом для колумбитов. Наиболее четко выявляется зависимость $b_0 = f(r_iA)$. Интересно, что от прямой зависимости отклоняется ряд образцов (22, 152, 120, 509, 200); но все они разупорядоченные, что позволяет для них рассчитывать средний ионный радиус и по A и по B [$r_i(A+B)_2$]. При такой оценке r_i «точки» этих образцов практически ложатся на прямую зависимости, что лишний раз указывает на статистическое размещение всех катионов по октаэдрическим позициям.

Как указывалось выше, прокалывание «разупорядоченных» образцов приводит к определенным структурным изменениям, при которых структура упорядочивается, а параметры становятся иными. Эти параметры прокаленных образцов ложатся на прямые зависимости, что позволяет с определенной долей достоверности говорить об изменении параметров колумбит-танталитов при прокаливании не только за счет изменения валентности отдельных компонентов, но и за счет упорядочения в располо-

Характеристика состава и степени упорядоченности колумбит-танталитов

Образец	$\frac{\text{Ta}_2\text{O}_5}{\text{Nb}_2\text{O}_5}$	$\frac{\text{Nb}_2\text{O}_5}{\text{Ta}_2\text{O}_5}$	$\frac{\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{MnO}}$	Степень упорядоченности		Образец	$\frac{\text{Ta}_2\text{O}_5}{\text{Nb}_2\text{O}_5}$	$\frac{\text{Nb}_2\text{O}_5}{\text{Ta}_2\text{O}_5}$	$\frac{\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{MnO}}$	Степень упорядоченности	
				по полосе 580 см^{-1}	по полосе 650 см^{-1}					по полосе 580 см^{-1}	по полосе 650 см^{-1}
152	0,70	1,43	1,68	0	0	81	1,52	0,65	0,216	0,11	0,20
2252	0,69	1,45	0,82	0,06	0,03	338	1,67	0,60	0,05	0,04	0,04
808	0,85	1,16	0,62	0,08	0,04	85	1,81	0,55	0,01	0,17	0,24
370	1,4	0,71	0,94	0,11	0,07	818	1,88	0,53	0,006	0,30	0,30
2346	0,52	1,90	2,91	0,12	0,09	593	6,22	0,16	0,036	0,37	0,33
299	0,12	8,0	3,07	0,09	0,07	585	1,17	0,008	0,05	0,42	0,26
463	0,182	5,48	2,74	0,10	0,04	200	2,43	0,41	0,43	0	0
261	0,148	6,77	1,66	0,10	0,03	787	2,52	0,39	0,53	0	0
2161	0,16	6,00	1,41	0,15	0,09	Танталит	2,46	0,40	0,46	0,06	0,02
369	0,525	1,90	1,49	0,09	0,04	175	4,10	0,24	0,46	0,04	0
509	0,377	2,65	1,22	0	0	1379	4,21	0,23	0,91	0,19	0,03
1857	0,26	3,93	1,21	0,12	0,04	464	1,40	0,71	1,65	0	0
22	0,38	3,03	1,38	0	0	2426	1,27	0,80	0,41	0,08	0,03
120	0,15	0,55	1,34	0	0	2254	1,94	0,51	0,75	0	0
675	0,22	4,50	0,83	0,15	0,11	832	1,74	0,57	0,70	—	—
82	0,22	4,53	0,76	0,13	0,07	829	0,14	6,75	14,8	—	—
2182	0,69	1,45	0,14	0,22	0,20						
354	0,78	1,27	0,09	0,15	0,15						

жении катионов в кристаллической структуре минерала. Некоторым подтверждением этого вывода является тот факт, что прокаливание упорядоченных колумбит-танталитов не изменяет их параметров (обр. 585), в то время как параметр b_0 разупорядоченных проб увеличивается.

Причина отклонения от прямой зависимости «параметр — $f(r_iA)$ » для большей части танталитов не совсем ясна.

Инфракрасная спектроскопия колумбит-танталитов. Изучение минералов группы колумбит-танталита по их ИК-спектрам поглощения в литературе не освещено; указано лишь, что ИК-спектр поглощения колумбита недостаточно характеристичен, вероятно, из-за большого разнообразия ионов, входящих в его кристаллическую решетку (Nb, Ta, Mn, Fe). Широкие полосы поглощения имеют максимумы 14,3, 15,8 и 17,2 мк, или соответственно 699, 633,1 и 581 см^{-1} (Вагер, 1962). В данном исследовании ИК-спектры поглощения минералов группы колумбит-танталитов были получены в широкой области 4000—60 см^{-1} для 35 минералов этой группы. Характеристика их химического состава приведена в табл. 3.

ИК-спектры поглощения минералов в области 500—60 см^{-1} получены на спектрофотометре Fis = 1, Хитачи, Япония (усиление 2—7, ширина щели 0,60 мм/500 см^{-1} , скорость записи ~4 $\text{см}^{-1}/\text{мин}$, постоянная времени 30 сек.). Препарат — эмульсия порошка минерала (величина частиц 3 мк) в вазелиновом масле, нанесенная в количестве 1,5 мг/см² на пленку полиэтилена. ИК-спектры в области 4000—400 см^{-1} получены на спектрофотометре UR = 10, Цейсс, ГДР (усиление 5,5, щелевая программа 4, скорость записи 150 $\text{см}^{-1}/\text{мин}$, постоянная времени 1. Препарат —

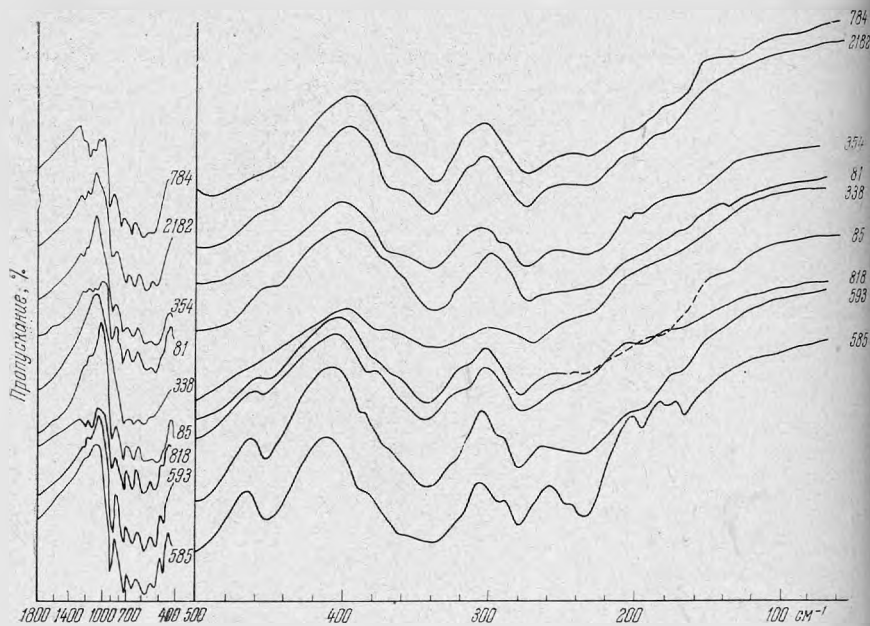


Рис. 2. ИК-спектры поглощения минералов ряда марганцевый танталит—марганцевый колумбит

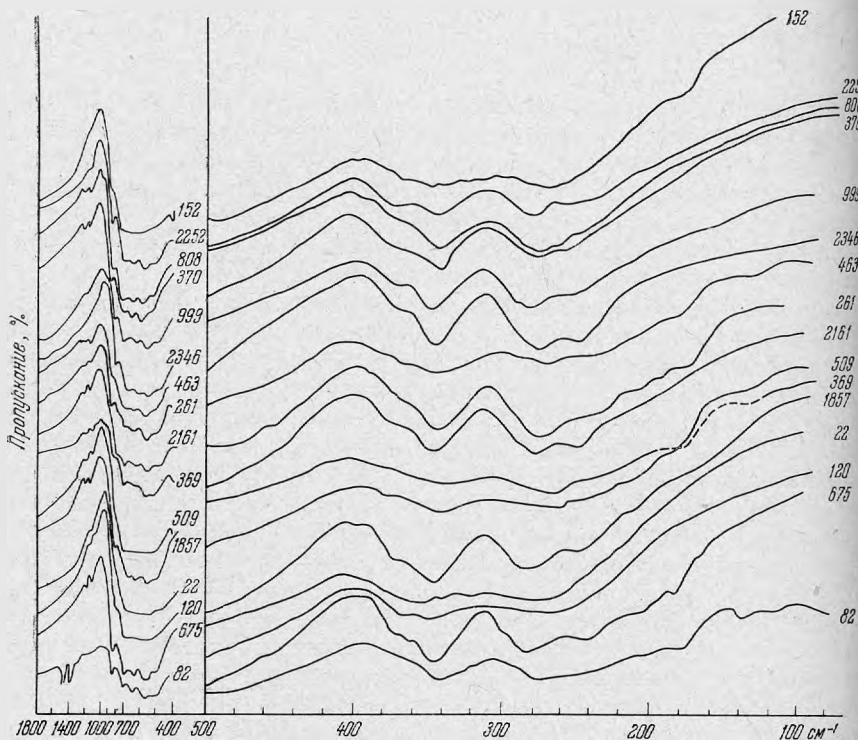


Рис. 3. ИК-спектры поглощения минералов ряда марганцево-железистый колумбит — железо-марганцевый колумбит

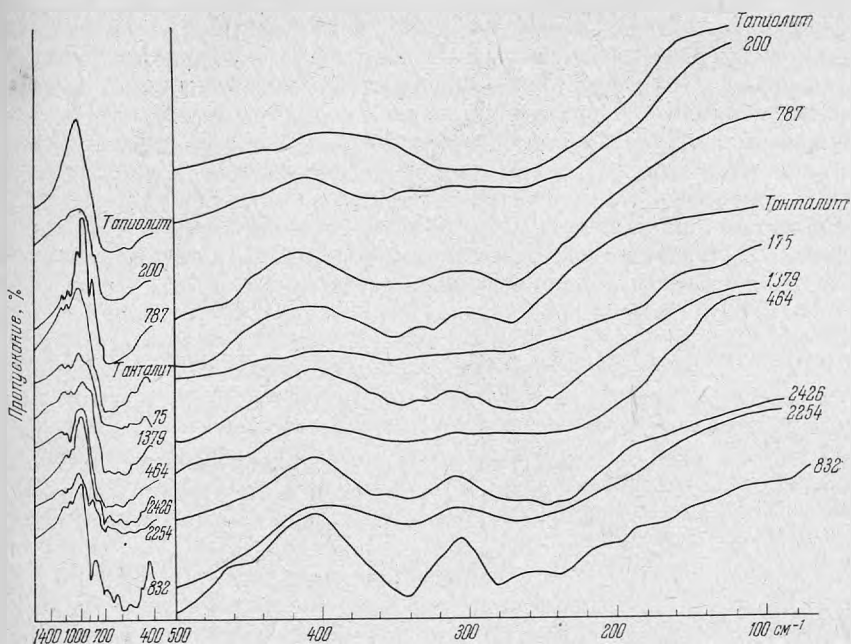


Рис. 4. ИК-спектры поглощения минералов ряда марганцево-железистый танталит — железисто-марганцевый танталит

эмульсия порошка минерала в вазелиновом масле, нанесенная в количестве $\sim 2 \text{ мг/см}^2$ на пластинку бромистого калия.

Обнаружено, что все исследованные образцы имеют основные интенсивные полосы поглощения в области $750\text{--}200 \text{ см}^{-1}$ (см. рис. 2—4 и табл. 3), а также узкую полосу поглощения $840\text{--}860 \text{ см}^{-1}$. По аналогии с ИК-спектрами различных вольфраматов и молибдатов (Clark, Doyle, 1966) полосы поглощения колумбит-танталитов можно отнести к колебаниям октаэдров (Ta, Nb)O₆, связанных в слои (шесть основных колебаний октаэдра).

Положение максимумов полос поглощения, их относительная интенсивность и количество полос изменяются от образца к образцу. Такое изменение спектров веществ связано с изменением химического состава и симметрии кристаллической решетки минералов и будет обсуждено ниже. Кроме того, обнаружены характерные изменения общего вида ИК-спектра различных исследованных минералов группы колумбит-танталита. Одни образцы имеют ИК-спектр с узкими, четко выявленными максимумами на фоне общего поглощения в области $750\text{--}200 \text{ см}^{-1}$, у других эти максимумы выявлены слабо — полоса поглощения «размыта», у третьих — узкие максимумы совсем не проявляются (см. рис. 2—4). Последнее обычно считают характерным для ИК-спектров веществ с «разупорядоченной» кристаллической структурой. К таким веществам можно отнести обр. 22, 200, 509, 152, 787, 120, 2254.

Под «разупорядоченностью» структуры в данном случае следует, по-видимому, понимать нарушение порядка в расположении октаэдров (Ta, Nb)O₆, что может быть вызвано частичной аморфизацией вещества (не-совершенством кристаллической решетки) или вхождением катионов A (Mn, Fe) в октаэдры (Ta, Nb)O₆. Первое может вызывать расширение линий дифракции рентгеновских лучей, второе — переход в структуру иксоплита. Имеют место, по-видимому, оба фактора, так как вхождение катиона A (иного размера и валентности) в октаэдр BO₆ должно нарушить совершенство кристаллической структуры. Но и среди образцов с «упорядоченной»

структурой, т. е. тех, у которых проявляются узкие полосы на фоне общего поглощения, четкость проявления этих полос, оцененная визуальным различием (рис. 2—4). Для более объективной оценки степени «размытости» полос поглощения и, вероятно, степени «разупорядоченности» структуры была введена следующая характеристика. Определяли четкость проявления в спектре узких полос на фоне общего поглощения в области $700-800 \text{ см}^{-1}$. Для этого был подсчитан коэффициент поглощения вещества, обуславливающий появление узкой полосы $570-585 \text{ см}^{-1}$, а затем полосы 650 см^{-1} ; по отношению к коэффициенту общего поглощения в этих областях, т. е. по методу базисной линии, определяли

$$\lg \frac{I_{b_{580}}}{I_{0_{580}}} : \lg \frac{I_{b_{650}}}{I_{0_{650}}}, \quad \lg \frac{I_{b_{580}}}{I_{0_{580}}} : \lg \frac{I_{b_{650}}}{I_{0_{650}}}$$

где I_a , I_b и I_0 — соответствующие пропускания излучения (в процентах) на длине волны 580 см^{-1} (и 650 см^{-1}), представленные графически на рис. 6.

Численные значения этих отношений — «степень упорядоченности» — указаны в табл. 3, также на рис. 5, где каждая точка характеризует химический состав конкретного образца, представленный отношениями $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5$ и $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MnO}$, а числа около точек — значение степени упорядоченности (по первому отношению) из табл. 3. Из рис. 5 видно, что изученные колумбиты представлены разностями с сильно изменяющимися содержаниями катионов марганца и железа. Танталиты содержат в основном марганец.

Для выявления зависимости особенностей ИК-спектров минералов от их химического состава исследованные минералы были разделены на три группы, представленные рядами, где в первом изменяется лишь соотношение катионов B при неизменности катиона A , а во втором и третьем — катионы A при относительной неизменности катионов B (т. е. выделены ряды: марганцевый колумбит — марганцевый танталит, марганцево-железистый колумбит — железисто-марганцевый



Рис. 5. Схема, характеризующая химический состав исследованных образцов, «степень их упорядоченности», подсчитанную по относительной интенсивности полосы 580 см^{-1} , и особенности кристаллической структуры

1 — область ромбической симметрии; 2 — область ромбической симметрии с более низкой симметрией; 3 — область моноклинной симметрии; 4 — область «неупорядоченной», икситовой структуры

колумбит, марганцево-железистые танталиты — железисто-марганцевые танталиты.) ИК-спектры образцов таких рядов представлены соответственно на рис. 2—4, а значение степени «упорядоченности» — на рис. 5.

Рис. 2 дает наглядное представление об изменении ИК-спектра поглощения в ряду манганотанталит — манганоколумбит при постепенном изменении содержания тантала и ниобия (табл. 3). Катионом *A* является марганец.

Обнаружено, что ИК-спектры образцов с содержанием $Ta_2O_5/Nb_2O_5 > 1,5$ отличаются от спектров других членов. Количество полос у них больше — имеются дополнительные полосы поглощения в области 450 и 160—200 $см^{-1}$; полоса в области 375 $см^{-1}$ смещается в сторону увеличения волнового числа, полосы 280 и 240 $см^{-1}$ более узкие и расщеплены на две. Следовательно, марганцевые танталовые члены изоморфного ряда отличаются по их спектрам от марганцевых ниобиевых членов. Изменение количества полос поглощения вызвано, по-видимому, изменением симметрии кристаллической решетки — у танталитов она ниже. Интенсивность полос поглощения 450 и 140—180 $см^{-1}$ уменьшается по мере увеличения количества ниобия в танталитах. Из рис. 5 видно, что наиболее «упорядочены» структуры марганцевых колумбитов, содержащих мало тантала, и марганцевых танталитов, содержащих мало ниобия. Образец 338, содержащий 28,24% Nb_2O_5 и 53,53% Ta_2O_5 , имеет ИК-спектр поглощения с наиболее «размытыми» полосами поглощения. Следовательно, изоморфное замещение ниобия танталом при неизменности катиона *A* без изменения симметрии и упорядочения в их расположении возможно лишь в определенных пределах — примерно до отношения $Ta_2O_5/Nb_2O_5 = 1,80$.

Влияние постепенного замещения марганца железом (изменение катиона *A*) при незначительном изменении катиона *B* можно проследить на рис. 3 и 4. Так, изменение содержания железа в колумбитах (см. рис. 3) не отражается на количестве полос поглощения в их ИК-спектре. Однако «размытость» полос и соответственно «степень упорядоченности» изменяются: «разупорядоченные» образцы соответствуют содержанию

$\frac{FeO + Fe_2O_3}{MnO}$ от 1,21 до 1,38 (см. рис. 5 и табл. 3). Танталиты со значи-

тельным содержанием железа $\frac{FeO + Fe_2O_3}{MnO} > 0,41$ имеют ИК-спектры с «размытыми» полосами поглощения, т. е. структура их «плохо упорядочена» (см. рис. 4). Полностью «разупорядоченные структуры» имеют образцы с содержанием

$\frac{FeO + Fe_2O_3}{MnO} = 0,43 - 0,53$ при содержании Nb_2O_5 21—

23%. Количество и положение полос поглощения железосодержащих танталитов изменяются от образца к образцу. Если ИК-спектры обр. 2426, 2254, 832 аналогичны спектрам железосодержащих колумбитов, то спектры других образцов существенно отличаются от них. В спектре образцов 1379, «танталит» и 175 имеются дополнительные полосы в области 320 и 480—490 $см^{-1}$. Характер спектра в области 400—800 $см^{-1}$ у «танталита» изменен — в нем наиболее интенсивное поглощение в области 700 $см^{-1}$. Сходны со спектром «танталита» также спектры обр. 787 и 200: и они по своему характеру ближе к спектру тапиолита (рис. 4), чем колумбит-танталитов. По-видимому, изоморфное замещение марганца железом в танталитах вызывает изменение симметрии кристаллической решетки; причем характер симметрии обусловлен не только содержанием железа, но и соотношением тантала и ниобия в образце.

На рис. 5 отмечены области химического состава, при котором возможно существование минерала определенной симметрии. Замещение марганца железом как в колумбитах, так и в танталитах вызывает «разупорядоченность» структуры: при этом колумбиты с малым и очень большим содержанием железа относительно упорядочены, а при $\frac{FeO + Fe_2O_3}{MnO} \approx$

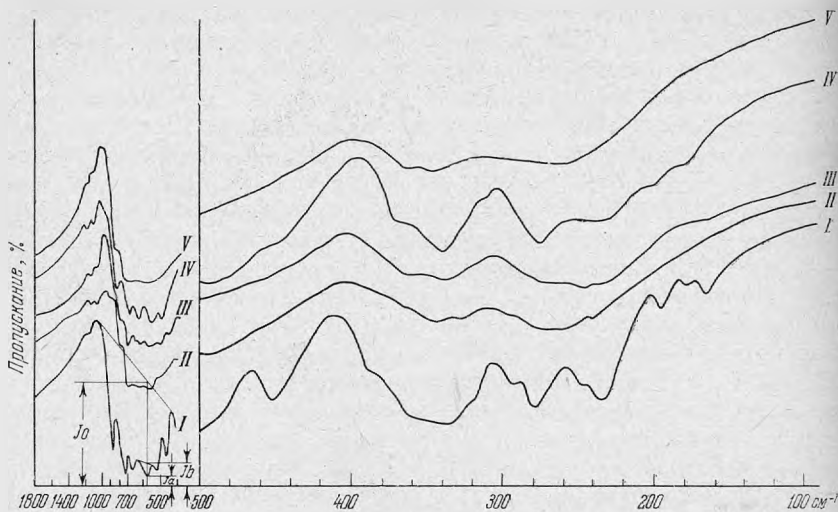


Рис. 6. ИК-спектры поглощения различных групп колумбит-танталитов

$\approx 1,21 - 1,38$ полностью разупорядочены. Среди танталитов разупорядочены структуры образцов с $\frac{\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{MnO}} \approx 0,43 - 0,53$.

Обнаружено, что валентность железа на характере ИК-спектров колумбит-танталитов отражается мало, что видно из сравнения спектров обр. 261 и 369 («упорядоченная структура») и обр. 509, 22 («неупорядоченная структура»). Незначительные ($\pm 5 \text{ см}^{-1}$) смещения положения максимумов полос поглощения в ИК-спектре обр. 261 по отношению к полосам обр. 369 могут быть вызваны как изменением валентности железа, так и другими различиями в химическом составе.

Полученные выше результаты позволяют разделять по характеру спектра (количеству, положению максимумов и «степени размытости» полос поглощения) исследованные минералы на пять групп (см. рис. 6):

I — марганцевые танталиты (обр. 585, 593, 818, 338, 85, 81) — сниженная симметрия;

II — железисто-марганцевые танталиты (обр. «танталит», 1379, 175) — измененная сингония;

III — железисто-марганцевые танталит-колумбиты (обр. 2426, 832);

IV — марганцевые (обр. 354 и 2182, 784) и «сильножелезистые» колумбиты (обр. 1857, 675, 2161, 261, 999, 2346, 463, 369 и 82);

V — минералы с «разупорядоченной» структурой (обр. 152, 509, 22, 120, 200, 787, 464, 2254).

Прокаливание до 1200°C с последующей закалкой образцов с «разупорядоченной» структурой приводит к их упорядочению; причем степень их «упорядочения» соответствует их химическому составу, т. е. «степени упорядоченности» образцов с близким составом.

Химический состав минералов структурного типа колумбит-танталита, характеризуемый формулой $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$, определяется соотношениями ниобия и тантала, а также железа и марганца и их валентными состояниями. В настоящее время установлены разности, содержащие существенные количества титана, магния и трехвалентного железа.

По соотношению ниобия и тантала рассматриваемые минералы делятся на два ряда: ряд колумбита и ряд танталита, за границу которых можно принять соотношения Nb_2O_5 и Ta_2O_5 , близкие к единице, что практически соответствует содержанию $\text{Ta}_2\text{O}_5 \sim 40$ вес. %.

Рассматриваемые минералы характеризуются широким диапазоном колебаний содержания как ниобия, так и тантала (от 67,4 до 0,71% Nb_2O_5 при изменении количества Ta_2O_5 от 8 до 83,39%). Суммарное содержание этих компонентов 68,0 — 84,2%.

Содержания железа и марганца в рассматриваемых минералах колеблются в одних и тех же пределах (0,25—17,5%), составляя в сумме 12,72 — 23,2%. При этом для колумбитов наиболее типичны содержания 17,5—23,0%, а для танталитов — 12,7 — 19,5. Таким образом, по мере увеличения в минералах пятиокси тантала отмечается закономерное снижение суммарного содержания окислов железа и марганца, что находится в полном соответствии с теоретическим составом $FeNb_2O_6$ — $FeTa_2O_6$. Однако определяющее значение в пределах каждого ряда имеют не абсолютные содержания указанных элементов, а их соотношения. Ранее (Горжевская и др., 1964) были рекомендованы как характеристические следующие параметры: отношение железа к марганцу, отношение MnO к $MnO + FeO$ и соотношение двух- и трехвалентного железа.

Анализ фактического материала показывает, что указанные параметры определяют многие физические свойства этих минералов, в том числе и структурные особенности, и имеют большое значение для их индивидуальной характеристики. Среди рассматриваемых минералов устанавливается закономерный ряд от разностей с резким преобладанием железа до существенно марганцевых членов. Как в колумбитах, так и в танталитах по мере увеличения коэффициента $MnO/FeO + MnO$ от 0 до 100 совершенно закономерно снижается отношение железа к марганцу: от 3,07 до 0,01.

Помимо существенно марганцевых и железистых разностей, целесообразно выделить также разности смешанного состава: $Mn-Fe$ и $Fe-Mn$. Таким образом, по FeO/MnO , названному нами коэффициентом железистости, минералы структурного типа колумбит-танталита подразделяются на три группы, каждая из которых характеризуется определенной степенью упорядоченности структуры.

Разности с $FeO/MnO < 0,5$ следует считать марганцевыми (марганец-колумбиты и марганец-танталиты), а с $FeO/MnO > 1,5$ — железистыми. Промежуточные разности смешанного состава ($FeO/MnO = 0,5-1,5$) следует соответственно называть либо железисто-марганцевыми либо марганцево-железистыми.

Выводы

Изучение минералов серии колумбит-танталит методами рентгенографии и ИК-спектроскопии позволило выявить следующие особенности их кристаллохимии:

1. Среди природных колумбит-танталитов имеются минералы с различными кристаллическими структурами: а) типичной колумбит-танталитовой, ромбической сингонии с параметрами порядка $a_0 = 5,0$, $b_0 = 14$, $c_0 = 5,7 \text{ \AA}$; б) — ромбической сингонии с пониженной по сравнению с предыдущей симметрией; в) моноклинной сингонии; г) «разупорядоченной» структурой иксиолитового типа.

2. Типичной колумбит-танталитовой структурой обладают марганцевые и железистые колумбиты с $Nb_2O_5/Ta_2O_5 > 1$ и $FeO/MnO < 1,2$.

3. Структуры, близкие к колумбит-танталитовой, но пониженной симметрии, имеют марганцевые танталиты с $FeO/MnO < 0,05$ и $Nb_2O_5/Ta_2O_5 < 0,60$.

4. Железисто-марганцевые танталиты с $Nb_2O_5/Ta_2O_5 = 0,20-0,40$ и $FeO/MnO = 0,50-0,90$ кристаллизуются в моноклинной сингонии.

5. Разновидности колумбит-танталитов «иксиолитового» типа имеют «несовершенную» кристаллическую структуру и являются по существу разупорядоченными в отношении чередования *A*- и *B*-октаэдров. Они характеризуются размером элементарной ячейки по оси b_0 в три раза

меньшим ($b_0 = 4,7 \text{ \AA}$), чем у собственно колумбит-танталитов, а их ИК-спектры поглощения соответствуют спектрам вещества с разупорядоченным расположением октаэдров. Добавка олова, что наблюдается в иксиолите, не обязательна для разупорядоченной структуры.

6. «Разупорядоченные» структуры имеют колумбит-танталиты смешанного состава, для которых $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Ta}_2\text{O}_5$ и FeO/MnO соответственно равны: для колумбитов 3 и 1,2 — 1,4, для танталитов 0,40 и 0,4—0,5.

7. Наиболее «упорядоченные» структуры имеют образцы минералов в составе которых преобладают два катиона: например, железа и ниобия или марганца и тантала. Наиболее «разупорядоченные» структуры встречаются среди минералов, содержащих в своем составе одновременно три или четыре катиона, т. е. при сравнимых количествах марганца и железа или ниобия и тантала.

8. Прокаливание «разупорядоченных» колумбит-танталитов приводит к «порядку» в структуре, что позволяет предположительно видеть причину их возникновения в физико-химических условиях минералообразования.

Отмеченные закономерности свидетельствуют о том, что в минералах серии колумбит-танталит замещение ниобия танталом и марганца железом без изменения симметрии и упорядочения в их расположении возможно лишь в определенных пределах.

ЛИТЕРАТУРА

- Горжевская С. А., Грекулова Л. А., Сидоренко Г. А. Физические свойства и состав колумбит-танталитов.— Мин. сб. Львовск. ун-та, 18, 1964, вып. 3.
- Хвостова В. А., Максимова Н. В. Новая находка иксиолита.— Докл. АН СССР, 1963, 148, № 2.
- Bayer G. Isomorphie- und Morphotropiebeziehungen bei Oxigen mit TiO_2 . Typ und verwandted Strukturen. Ber. Deutsch. Keram. Ges., 1962, 39, N 11.
- Brandt K. X-ray studies of ABO_4 — compounds of rutile type and AB_2O_6 compounds of columbite type.— Arkiv. Kemi, 1943, 17A, № 15.
- Clark G. M., Doyle W. P. Infra-red spectra of anhydrous molybdates and tungstates.— Spectr. Acta, 1966, 22, № 8.
- Nickel E. H., Rowland J. E., McAdam R. C. 1. Ixiolite a columbite substructure.— Amer. Min., 1963, 48, № 9—10.
- Nickel E. H., Rowland J. E., McAdam R. C. 2. Wodginite — a new tin-manganese tantalate from Wodgina, Australia and Bernic Lake, Manitoba.— Canad. mines., 1963, 7, № 3.

Г. А. СМЕЛЯНСКАЯ, Н. В. ДОБРОВОЛЬСКАЯ

О ЗАВИСИМОСТИ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ КАССИТЕРИТОВ ОТ ИХ СОСТАВА И УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ

Касситерит кристаллизуется в тетрагональной сингонии, но встречаются разности, кристаллизующиеся в близкой к ромбической сингонии (Бетехтин, 1950). В касситерите, по расчету химической формулы, содержится 78,8% Sn; кроме того, в нем постоянно присутствуют примеси Nb, Ta, Mn, реже Ti, и еще реже Cr. Окраска касситерита зависит от содержания в нем Ta, Nb, Fe и, возможно, Mn (Болдырева, 1939). Г. Л. Вазбудский (1944) указывает, что элементом-хромофором является и Ti. Неравномерную окраску касситерита объясняют также присутствием в его отдельных зонах дисперсных вclusions темноокрашенных минералов (Доломанова и др., 1966).

Магнитные свойства синтетического касситерита изучал П. Паскал (Винокуров, 1964), который установил, что минерал диамагнитен. По данным П. Селвуда (1958), диамагнитная восприимчивость грамм-ионов Sn^{4+} и O^{2-} равна соответственно $16,0 \cdot 10^{-6}$ и $12,0 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$; следовательно, удельная магнитная восприимчивость касситерита $\kappa = -0,265 \times 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$. Величина κ для идеально чистого касситерита должна быть нижним пределом для природных минералов. Однако природные касситериты вследствие содержания в них примесей Fe, Mn, Cr нередко становятся парамагнетиками. Встречаются также сильномагнитные касситериты.

Авторы данной работы изучали касситериты месторождений различных генетических типов: собственно оловянных, оловянно-вольфрамовых, оловянно-полиметаллических, оловянно-бериллиево-вольфрамовых. По классификации М. П. Материкова (1964), среди них были представители различных формаций: оловоносных пегматитов, касситерит-флюорит-силикатной (относительно среднетемпературные) и касситерит-сульфидной (относительно низкотемпературные).

Изучение магнитных и других физических свойств касситеритов, а также особенностей их состава проводили для различно окрашенных образцов. При этом темно- и светлоокрашенные разновидности выделялись нередко из одного кристалла. Магнитную восприимчивость (κ) определяли в порошке методом Фарадея на навесках от 20 до 200 мг. Чувствительность метода 10^{-9} CGSM.

Измерения проводили в полях 5500—15 000 эрстед. Для измерения силы, действующей на образец, применялись специальные микровесы чувствительностью $2 \cdot 10^{-7} \text{ г}$ на 1 мм светового указателя. Относительная точность измерения величины магнитной восприимчивости составляла 1%. Состав примесей определяли методом полуколичественного спектрального анализа.

Состав примесей и магнитные свойства касситеритов

Образец	Грудная формация	Месторождения	Вмещающие породы, минеральные ассоциации	Основные примеси в зонах								Магнитная восприимчивость зон касситерита ($\times 10^{-6}$ см ³ /г)				
				темноокрашенного				светлоокрашенного				светлоокрашенного		темноокрашенного		
				Fe	Mn	Nb	Ta	Fe	Mn	Nb	Ta	измеренная	истинная	измеренная	истинная*	
164	Оловоносные пегматиты	Оловянно-вольфрамовые	Касситеритовые пегматиты. Касситерит с шешлитом и сульфидами	0,1	0,3	0,6	0,6	—	—	—	—	0,30	—	—	—	
180			Скарны на контакте гранодиоритов с мраморизованными известняками. Касситерит с шешлитом и сульфидами	0,006	0,003	0,1	—	—	—	—	—	0,129—0,589	—0,15	—	—	
191	Россыпи		Источник — оловоносные пегматиты и скарны. Касситерит в россыпях с шешлитом	0,1	0,001	0,01	0,1	—	—	—	—	—0,117	—	—	—	
201				1,0	0,1	0,05	—	0,1	0,1	0,001	—	—	0,57	—	—	—
202				0,5	0,1	0,5	0,1	0,1	0,1	—	—	—	0,892—	0,80	—0,17	—
205				0,003	0,001	—	—	0,006	0,003	—	—	—	1,02	—	—	—
				Диамагнитен												
154	Касситерит-кварцевая	Оловянные	Жилы кварц-сульфидные и скарны в доломитах и мраморах	10,0	0,003	—	—	0,3	0,001	0,1	—	1,33—3,46	0,08	—0,07	—	
155			Жилы кварцевые и грейзены в сланцах и филлитах. Касситерит с бериллом, флюоритом, мусковитом, альбитом	0,003	0,003	—	—	—	—	—	—	—0,07	—	—	—	
172	Касситерит-кварцевая	Оловянно-вольфрамовые	Зоны брекчирования в гранитах. Касситерит с кварцем, полевым шпатом, вольфрамитом	0,6	0,003	0,01	—	0,001	—	0,001	—	1,79—5,02	—0,14	1,41—3,91	~—0,07	
193			Жилы кварц-полевошпатные в аномосиликатных породах. Касситерит с полевым шпатом, вольфрамитом, бериллом, слюдами	0,03	0,03	—	—	0,01	Per	—	—	0,75—2,2	—0,16	—	Диамагнитен	

170	Касситерит-флюорит-силикатная	Оловянно-бериллий-вольфрамовые	Зоны брекчирования в карбонатно-алюмосиликатной толще. Касситерит с кварцем, бериллом, даналитом, флюоритом, шеелитом, турмалином	0,03	0,01	0,1
174			Аналогичен 170. Кроме перечисленных минералов встречаются и сульфиды	0,003	0,001	—
168			1,0	0,06	—	
167			0,1	0,003	—	
194	Касситерит-силикатная	Собственно оловянные	Жилы кварц-сульфидные и штокверки в алюмосиликатных породах. Касситерит с турмалином и сульфидами	10,0	0,003	—
152			Жилы кварцевые и штокверки в сланцах	0,3	0,005	1,0
207			Рудные тела в песчано-сланцевой толще. Касситерит с турмалином, кварцем, сульфидами	0,003	0,001	—
195	Касситерит-сульфидная	Оловянно-поли-мегааллические	Минерализованные зоны брекчирования в алюмосиликатных породах. Касситерит с кварцем и сульфидами	0,01	0,001	0,003
196			Жилы кварцевые и грейзены в алюмосиликатных породах. Касситерит с сульфидами	5,0	5,0	—

—	—	—	—	—	Диаманитен		Диаманитен	
—	0,003	—	—	—	»		»	
—	—	—	—	—	2,5—6,57	0,4	—	—
—	—	—	—	—	63,8—	3,0	—	—
					170,0			

—	0,3	0,003	—	—	0,61—1,34	0,1	Диаманитен	
—	0,1	0,001	—	—	—0,137		—0,121	
	0,006	0,0003			—0,190		—0,226	

—	0,01	—	—	—	Диаманитен		Диаманитен	
—	3,0	0,5	—	—	9,6—16,5	5,2	6,16—15,0	1,0

Из изученных образцов лишь один (207) имел значение магнитной восприимчивости ($\chi = -0,225 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$), близкое к теоретическому; остальные характеризовались, как правило, более высокими значениями χ . Особенно выделялись обр. 196 и 167, в которых, как и в некоторых других, наблюдалась зависимость магнитной восприимчивости от напряженности магнитного поля, что указывает на присутствие в них сильномагнитных (ферромагнитных) микровключений (см. таблицу).

Ферромагнитная примесь в касситерите повышает его эффективную магнитную восприимчивость и не дает точного представления об ее истинном значении. Для получения истинного значения магнитной восприимчивости вводим поправку на ферромагнитные примеси, исходя из того, что в области насыщения у ферромагнитных тел с увеличением напряженности поля (H) χ уменьшается. Метод введения поправки на ферромагнитные примеси состоит в многократном измерении χ в сильных полях различной напряженности (5500—15 000 эрстед) с последующей графической экстраполяцией зависимости χ от $1/H$ до $1=0/H \sim$ (рис. 1).

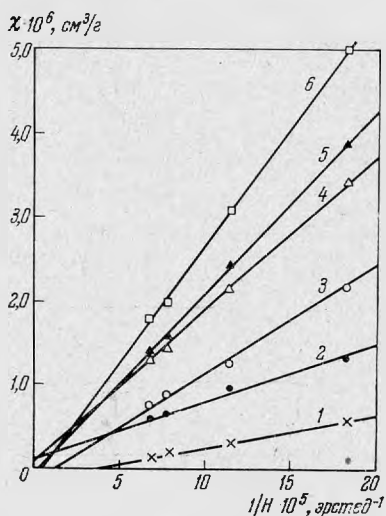


Рис. 1. Зависимость магнитной восприимчивости (χ) от обратной величины напряженности магнитного поля ($1/H$)

(минерал парамагнитен), для касситеритов обр. 180, 172, 193 — отрицательный (минерал диамагнитен).

Анализ значений магнитной восприимчивости, различно окрашенных касситеритов одного и того же образца показывает, что темноокрашенные участки с примесью железа и марганца обычно слабопарамагнитны. Если темная окраска минерала связана в основном лишь с примесью тантала и ниобия (обр. 152), минерал диамагнитен. Светлоокрашенные и бесцветные участки из тех же образцов, лишенные, как правило, примесей железа и марганца, диамагнитны.

Касааясь вопроса о форме присутствующих в касситерите железа и марганца, переводящих его нередко в категорию парамагнитных минералов, следует отметить, что упомянутые элементы входят, по-видимому, лишь частично в структуру минерала в виде изоморфной примеси, замещающая олово, как установлено рядом исследователей. Пределы такого изоморфизма ограничены и, следовательно, железо и марганец в касситеритах могут быть представлены и другими формами. Это подтверждается тем, что лишь для небольшого количества исследовавшихся парамагнитных касситеритов не наблюдается зависимости магнитной восприимчивости χ от напряженности магнитного поля H . Можно предположить, что в данном случае железо и марганец присутствуют в касситеритах в виде изоморфной примеси. Для большей части изучавшихся образцов такая зависимость имеет место, что может быть объяснено присутствием в касситерите самостоятельной сильномагнитной минеральной фазы.

Сопоставляя содержание железа и марганца со значениями магнитной восприимчивости изучавшихся образцов касситеритов, можно ориентировочно наметить пределы изоморфного вхождения в их состав железа. В данном случае эта величина близка к 0,3%. При таком содержании железа в касситерите обычно не наблюдается зависимости магнитной восприимчивости от напряженности магнитного поля. Если же его содержание более высоко ($> 0,3\%$), такая зависимость возможна.

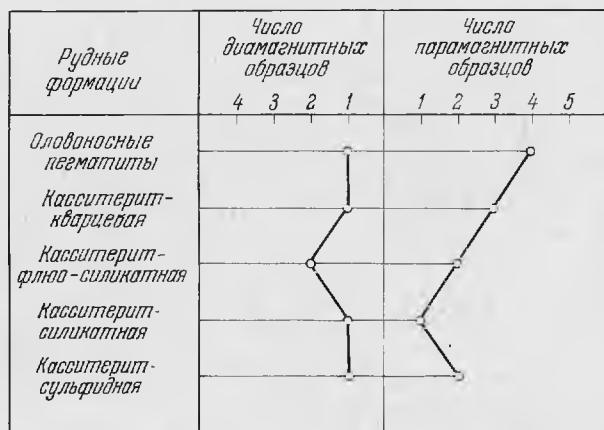


Рис. 2. Зависимость магнитных свойств касситерита от условий образования

Сопоставление состава касситерита с магнитными свойствами позволяет судить о преимущественном присутствии в нем железа в виде сильномагнитных минеральных микровключений (магнетита), которые вызывают заметное повышение магнитной восприимчивости минерала. В то же время в окрашенном касситерите могут присутствовать, как показано в работах Г. С. Грицаенко и Р. В. Боярской (1965), а также Е. И. Долмановой, В. В. Лидера и В. Н. Рожанского (1966), включения и других минералов (тапиолита, вольфрамит, рутила, арсенопирита, пирита, циркона, кварца, циннвальдита). Некоторые из них, являясь парамагнетиками, способны оказать определенное влияние на магнетизм касситерита. Однако влияние их на магнитные свойства касситерита, по сравнению с влиянием минералов-ферромагнетиков, незначительно.

Касаясь вопроса о связи магнитных свойств касситерита с условиями его образования, следует отметить, что при изучении относительно небольшого числа образцов из генетически различных типов месторождений наметилась некоторая зависимость, которая выразилась в том, что представители месторождений из наиболее высокотемпературных формаций — оловоносных пегматитов и касситерит-кварцевой — большей частью обнаруживают парамагнетизм (рис. 2). Число парамагнитных образцов касситерита из месторождений относительно более низкотемпературных формаций уменьшается. Исключение составляют касситериты из касситерит-сульфидной формации. Однако из относительно низкотемпературных формаций изучалось меньшее количество образцов, что заставляет с осторожностью относиться к выявленной зависимости.

Подводя итоги проведенному исследованию, можно коротко резюмировать:

1. Магнитные свойства касситеритов определяются примесью в них железа и в меньшей степени марганца.

2. Железо в касситеритах представлено преимущественно сильно магнитной самостоятельной фазой (магнетит).

3. В касситеритах намечается тенденция к зависимости магнитных свойств от условий их образования, выражающаяся в преимущественной парамагнитности касситеритов из более высокотемпературных формаций и, напротив, в диамагнитности касситеритов из относительно более низкотемпературных формаций.

ЛИТЕРАТУРА

- Бетехтин А. Г.* Минералогия. Гостеоллиздат, 1950.
- Болдырева А. М.* К вопросу о зависимости морфологических, физических и химических свойств касситерита от его генезиса.— Записки Всес. мин. об-ва, 1939, ч. 68, вып. 3.
- Вазбуцкий Г. Л.* Природное изменение окраски и некоторых других свойств касситерита.— Записки Всес. мин. об-ва, 1941, ч. 70, № 2.
- Винокуров В. М.* Магнитные свойства минералов. Изд-во Казан. ун-та, 1964.
- Грицаенко Г. С., Боярская Р. В.* Применение реплик с извлечением к изучению микронеоднородности рудных минералов.— Геол. рудн. месторожд., 1965, № 6.
- Доломанова Е. И., Лидер В. В., Рожанский В. Н.* Состав микроминералов, включенных в касситерите по данным точечного рентгеноспектрального анализа.— Записки Всес. мин. об-ва, 1966, ч. 95, вып. 2.
- Иригорьев И. Ф., Доломанова Е. И.* Новые данные по кристаллохимии и типоморфным особенностям касситерита разного генезиса.— Труды Мин. музея АН СССР, 1951, № 3.
- Материкиов М. П.* Генетические группы и формации оловорудных месторождений.— Сов. геология, 1964, № 11.
- Селвуд П.* Магнетохимия. ИЛ, 1958.

В. И. СТЕПАНОВ

**ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
В КАРСТОВЫХ ПЕЩЕРАХ**

Одной из важнейших проблем при изучении процессов минералообразования является установление причин периодичности явлений кристаллизации и тесно связанной с ними зависимости текстур минеральных агрегатов от условий их роста. Значимость этих проблем подтверждается непрекращающимися спорами о содержании терминов «этап», «стадия», «парагенезис» и о природе так называемых колломорфных структур в теории рудообразования. Однако в этой области решение проблемы сталкивается с неоднозначностью трактовки условий кристаллизации и рядом других вопросов, еще далеких от разрешения. Несравненно большие возможности в этом отношении раскрывает исследование гипергенных процессов, в особенности процессов кристаллизации в карстовых пещерах.

Карстовые пещеры в настоящее время стали привлекать внимание многих исследователей у нас и за рубежом. Однако в обширной спелеологической литературе не удалось обнаружить работ, рассматривающих общие закономерности в последовательности кристаллизации и причины возникновения различных типов минеральных агрегатов. Имеющаяся литература посвящена в основном рассмотрению их морфологии или изучению ритмического чередования зон роста сталактитов и сталагмитов для установления абсолютного возраста пещер (Prinz, 1908; Чураков, 1911; Allison, 1923; Trombe, 1943; Corbell, 1947; Snyder, 1951; Витасек, 1951). Достоверность таких оценок многие авторы подвергают сомнению. По-видимому, первая попытка подойти к решению этих двух тесно связанных между собой проблем была сделана автором этой статьи (Степанов, 1966). К настоящему времени получены новые данные, позволяющие углубить высказанные ранее концепции.

Основные термины, применяемые в работе

Существующая терминология минеральных агрегатов пещер не унифицирована, что затрудняет пользование результатами произведенных исследований. Термины обычно отображают только внешний облик тех или иных агрегатов и, как правило, лишены генетического содержания. Нередко один и тот же термин применяется для агрегатов разного генезиса. Это обстоятельство показало необходимость строгой конкретизации терминов, примененных в настоящей работе.

Сталактит-сталагмитовая кора. Это понятие включает все продукты кристаллизации из свободно стекающих (гравитационных) растворов — капель, плоских ламинарных потоков по стенам, кровле и поду пещерных полостей в субазаральных условиях, т. е. выше горизонтального уровня

постоянных пещерных водоемов (в период кристаллизации). Все минеральные агрегаты этого типа отличаются сильным влиянием гравитации на их форму. Термин «сталактит-сталагмитовая кора» объединяет сходные по генезису формы — сталактиты, сталагмиты, сталагматы (Kunsky, 1950), драпировки, натёки на стенах (сталактитовой коры) и на поде пещер (сталагмитовой коры).

Термин был впервые предложен А. Е. Ферсманом и Д. И. Щербатовым (1925). Он включает предложенные термины: «капельники» (Кригер, 1955), «капельная формация» («dripstone formation» — Dawkins, 1874), «stagmalit» (Kunsky, 1950) и «натечная формация» («flowstone formation» — Warwick, 1953).

По относительному времени кристаллизации, а также по характерной структуре, пористости и объемному весу агрегаты этого типа необходимо разделить на две самостоятельные группы — сталактит-сталагмитовую кору из обычного кальцита и сталактит-сталагмитовую кору, сложенную легким пористым известковым туфом. Для последних агрегатов Кунский (Kunsky, 1950) предлагает термин «травертин». Однако это нельзя принять, учитывая общепринятый геологический смысл термина «травертин», употребляющийся для продуктов кристаллизации в субтермальных горячих источниках вне зависимости от их структуры.

Туфовая кора характеризуется теми же текстурами агрегатов, что и обычная. Отличия выражаются в большей массивности туфовых сталактитов и туфовых сталагмитов. Гуры (кристаллизационные плотины пещерных водоемов) сложены преимущественно туфом, так же как и большинство пещерных пизолитов.

Кораллиты. Автор предлагает объединить в этом понятии все продукты кристаллизации из капиллярных (адсорбционных) водных пленок на поверхности подземных полостей. Такие пленки имеют конденсационное происхождение или возникают за счет медленного растекания воды под очень слабой каплей. Характерно нахождение кораллитов в участках, где имеются благоприятные условия для поддержания максимальной влажности, необходимой для длительного существования капиллярных водных пленок (ниши, тупики пещерных ходов, участки со слабой циркуляцией воздуха).

Форма агрегата кораллита не зависит от его положения во время роста на своде, стенах и поде пещер, драпировках, сталактитах и сталагмитах. Особенно характерно положение кораллитов на бугорках, краях обломков и других выступах неровной поверхности стен пещеры для ранних минеральных агрегатов. Такое расположение кораллитов в пещере и независимость их формы от направления действия силы тяжести отличает эти минеральные агрегаты от всех других. От сталактитов кораллиты отличаются формой и отсутствием внутренних капилляров. В зависимости от условий кристаллизации (влияние подстилающего субстрата, скорости роста и т. д.) кораллиты обладают разнообразной формой. Кораллиты, рост которых происходит из раствора, поступающего за счет медленной капли, могут давать очень своеобразные переходные формы к обычным сталактитам и сталагмитам (рис. 1). Наиболее распространены кораллиты, напоминающие лишайники или грибы. Варвик (Warwick, 1953) описывает их как фунгоидные формы (от слова «гриб») и «botrioidal stalactites». Такие агрегаты впервые были описаны Даукинсом (Dawkins, 1874; Warwick, 1953). По-видимому, для аналогичных форм Балч (Balch, 1948) впервые предложил название «коралловая формация» и объяснил их рост за счет разбрызгивания воды при падении капель. Варвик термин «коралловая формация» употреблял и для кораллоподобных агрегатов кристаллов из пещерных водоемов, т. е. для совершенно других по генезису форм.

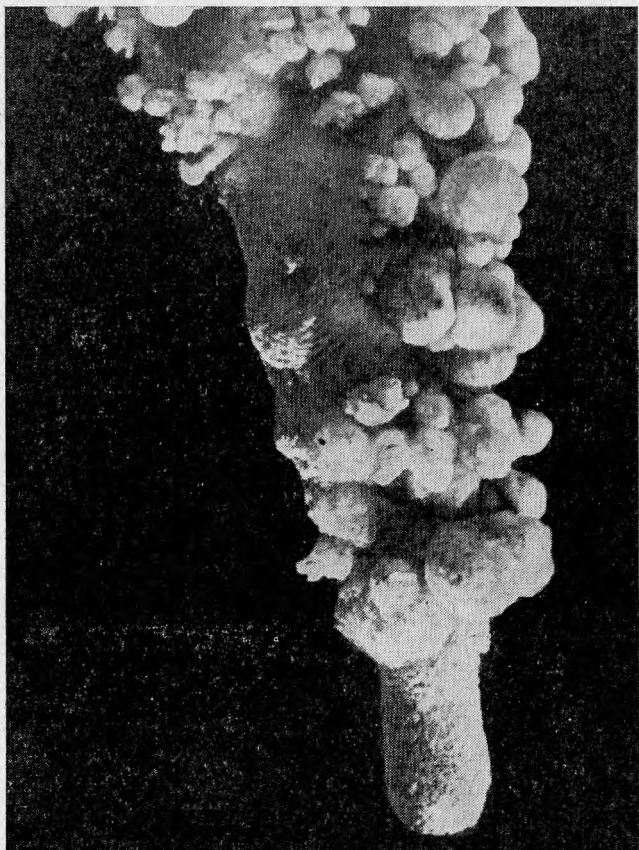


Рис. 1. Кораллитовые сталактиты. Пещера Уральская. Нат. вел.

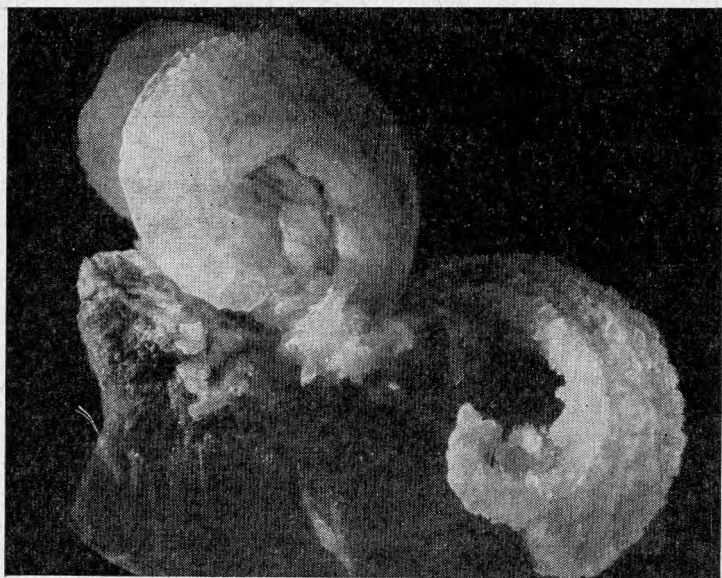


Рис. 2. Автолит гипса. Пещера Карлюкская. Туркмения. Увел. 2

Насколько удалось установить, впервые термин «кораллит» применили М. Шербан, М. Фриман и Д. Коман (1961) для «сталагмитовых образований древовидной формы, напоминающих коралловые кусты и развивающихся под действием капиллярности». Подобные кораллиты встречаются реже фунгоидных форм. Некоторые авторы для таких агрегатов употребляли термины «известковые цветы», «антодит». Кораллиты указанных типов большей частью имеют концентрическое сложение подобно сталактитам. Однако нередко наблюдаются постепенные переходы их в крупнокристаллические агрегаты, иногда прослеживаемые в одном образце от места нарастания агрегата к периферии. Встречаются, наконец, кораллиты, целиком сложенные крупнокристаллическим кальцитом. Кристаллы кальцита таких кораллитов обычно плохо окристаллизованы и имеют округлые кораллоподобные формы, хотя изредка наблюдаются ветвистые агрегаты хорошо образованных кристаллов. Для крупнокристаллических разновидностей кораллитов М. Шербан, М. Фриман и Д. Коман предложили удачный термин «кристаллитит» и верно указали на их рост в капиллярных водных пленках.

Антолиты. Этот термин предлагается автором для скручивающихся и расщепляющихся при росте параллельно-волокнистых агрегатов легко растворимых минералов (гипса, селитры, галита, эпсомита, халькантита и других), а также льда (рис. 2). Рост агрегата происходит только в месте его прикрепления за счет испарения (замерзания) поступающего по капиллярам пористого субстрата раствора. Вновь нарастающие слои основания отодвигают предыдущие вверх. Обычно из-за более интенсивного роста середины агрегата по сравнению с периферией возникающие механические силы разрывают его, а ветви агрегата изгибают наружу. Механизм роста таких кристаллов хорошо изучен физиками — это так называемые вискеры (нитевидные кристаллы). Однако вискеры существенно отличаются большим совершенством кристаллической структуры и меньшим размером. Антолиты гипса, например, достигают 30 см высоты. Рост антолитов в пещерах с обычной высокой влажностью воздуха невозможен. Только в редкие периоды сухости пещер и при наличии растворимых веществ в капиллярных водах возникают антолиты. Как следует из механизма роста, влияние гравитации на их форму не проявляется.

Основные признаки последовательности кристаллизации

В качестве основного метода изучения возрастных соотношений между минеральными агрегатами пещер принято макроскопическое наблюдение последовательности их нарастания на субстрат. Эффективные результаты дает изучение пришлифовок образцов в разрезах, перпендикулярных плоскости нарастания. Прежде всего обращает на себя внимание постоянство последовательности нарастания сталактитов и сталагмитов разного цвета, разной формы или разной степени выветрелости их поверхности. Последовательность нарастания агрегатов разного цвета выдерживается всюду, где причиной окраски сталактит-сталагмитовой коры является наличие механической примеси глины. Более ранние генерации, как правило, содержат большее количество примеси грубой фракции. Эта закономерность может нарушаться, когда органическое вещество существенно влияет на окраску кальцита (Анакопийская пропасть, Кавказ).

Очень надежно прослеживается часто наблюдаемое нарастание туфовых сталагмитов на туфовые каскады и нарастание обычных сталагмитов на туфовые. Все эти разновидности сильно различаются по форме и структуре поверхности. Постоянно наблюдается нарастание кораллитов на сталагмитовую кору или обрастание кораллитов сталагмитовой корой

второй генерации. Многочисленность таких наблюдений и их непротиворечивый характер, сохраняющийся для всех посещенных пещер, свидетельствует об обоснованности метода.

Последовательность кристаллизации минеральных агрегатов в отдельных пещерах

Автором исследовано около 13 карстовых шахт, горизонтальных и наклонных пещер в Крыму, на Кавказе и Туркмении, а также большое количество закарстованных оползневых брекчий в бассейнах рек Оки и Москвы на Русской равнине. Наиболее детально изучены пещера Узунджа и карстовая шахта Уральская, расположенные в северной части Центрального карстового плато Крыма (Иванов, 1963), и Анакопийская пещера в Абхазии.

Пещера Узунджа (Крубер, 1915) представляет собой протяженную горизонтальную систему очень узких вертикальных и круто наклоненных полостей, приуроченных к системе тектонических нарушений в известняках.

Для этой пещеры характерна разнообразная окраска обильных сталактитов. Выдержанность возрастных соотношений между сталактитами разного цвета свидетельствует о их принадлежности к разным генерациям. Сталактиты I генерации тонкоконцентрического сложения, отличаются большим количеством примеси глины. Снаружи часто покрыты черными пленками вада. Имеют коническую, цилиндрическую, трубчатую форму. Часто наблюдаются эксцентрические сталактиты неправильной формы. Сталактиты и сталактитовая кора II генерации кирпично-красного цвета от незначительной примеси terra rossa. Они повсюду нарастают на более ранние агрегаты I генерации и отличаются редкостью эксцентрических образований. Наиболее наглядно прослеживается нарастание белоснежных и кремневых сталактитов и сталактитовой коры III генерации на минеральные агрегаты I и II генерации (рис. 3). Аналогичные соотношения наблюдаются между более редкими сталагмитами I, II и III генераций, которые в отличие от сталактитов имеют одинаковую форму. Различия между сталактитами и сталагмитами различных генераций легко обнаруживаются и на их поперечных разрезах.

При затоплении сталактитов II генерации пещерными водами на них наблюдалась кристаллизация известкового туфа в формах, напоминающих цветную капусту (рис. 4).

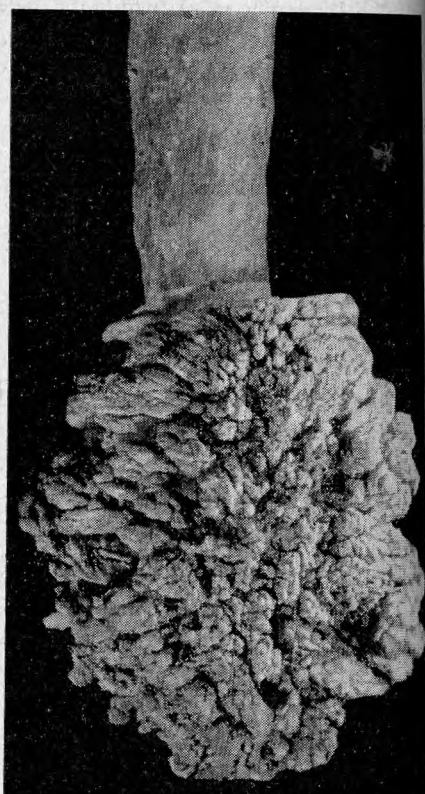
Кораллиты в пещере Узунджа встречаются далеко не во всех участках, что понятно из способа их образования. Характерно наличие кораллитов в полузамкнутых полостях или нишах. Они наблюдались в заметном количестве в боковых ответвлениях старой части пещеры недалеко от входа. Наиболее распространены фунгоидные кораллиты I генерации. Они всегда нарастают на сталактиты и сталагмиты I генерации (рис. 5). Кораллиты II генерации встречаются гораздо реже и обычно имеют почковидную форму. Они нарастают обычно на красные сталактиты II генерации.

Приведенные данные свидетельствуют о наличии трех циклов кристаллизации в пещере Узунджа; причем третий цикл продолжает развиваться. Развитие «натечных» агрегатов шло по схеме: 1-й цикл: сталактит-сталагмитовая кора I генерации → кораллиты I генерации; 2-й цикл: сталактит-сталагмитовая кора II генерации → кораллиты II генерации; 3-й цикл: сталагмит-сталактитовая кора III генерации. Для этой пещеры характерно широкое распространение минеральных агрегатов всех циклов кристаллизации. Чаще наблюдается значительное уменьшение массы отложенного вещества в более поздних циклах кристаллизации, как это хорошо видно в карстовых шахтах Уральская и Кристальная.

Рис. 3



Рис. 4



Карстовые шахты Уральская и Кристальная расположены в северной части Айпетринской яйлы (Центральное карстовое плато) Крыма. Минерализация первой шахты аналогична, за немногими отличиями, минерализации пещеры Узунджа. Черные сталактиты I генерации здесь мало распространены. Кораллиты II генерации обильны в нишах всех проходов. Кораллиты в отличие от таковых из Узунджи имеют не фунгоидную форму, а коралловую ветвистую, и часто нарастают на обломки упавших сталактитов.

На кораллитах II генерации наблюдаются небольшие конические сталактиты III генерации. Сталактиты II генерации нередко дают постепенные переходы в кораллитовые сталактиты белоснежного цвета (см. рис. 4). Особенностью шахты *Уральская* является незначительное количество туфовых сталактитов и туфовой сталактитовой коры — по-видимому, современного цикла кристаллизации.

Наиболее важным из изученных фактов для шахты *Кристальная* — установление соотношений между сталагмитами разных генераций и периодами обрушений. Самые мощные обрушения предшествовали образованию туфовой сталактит-сталагмитовой коры I генерации. Глыбы старых завалов покрыты сплошной туфовой сталагмитовой корой с туфовыми сталагмитами «пагодами» I генерации. Сталагмиты II генерации типа «fried eggs» (Folsom, 1956) нарастают на молодой мелкоглыбовый завал.

Анакопийская пещера расположена в окрестностях Нового Афона в Абхазии. Она представляет собой вертикальную шахту, переходящую в горизонтальную пещеру с большой протяженностью ходов. Исследования, произведенные автором зимой 1965 г., выявили ярко выраженную периодичность процессов кристаллизации.

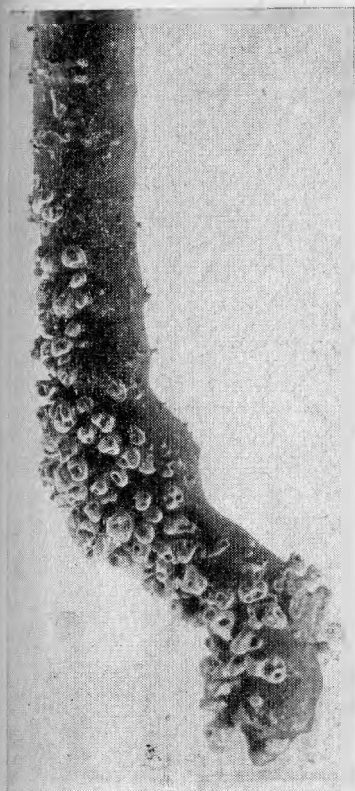


Рис. 3. Сталактит поздней генерации (белый), нарастающий на сталактит I генерации. Пещера Узунджа, $\frac{3}{4}$ натур. вел.

Рис. 4. Обрастание сталактита известковым туфом в период его затопления. Пещера Узунджа. $\frac{1}{2}$ натур. вел.

Рис. 5. Фунгоидные кораллиты I генерации на эксцентрическом сталактите I генерации. Пещера Узунджа. Натур. вел.

Наиболее мощное развитие получила туфовая сталагмитовая кора I цикла кристаллизации, покрывающая несколько тысяч квадратных метров глыбовых завалов и поверхности гротов и галерей. На крутопадающих участках глыбовых завалов наблюдаются громадные туфовые каскады с туфовыми драпировками до 15 м высоты. На пологих склонах видны каскады туфовых плотин (гуров). На туфовых каскадах наблюдаются громадные туфовые сталагмиты с плоской поверхностью. На туфовую кору I генерации и на гуров нарастают туфово-кальцитовые сталагмиты типа «шагод» до 3 м высоты. Еще чаще на ней наблюдаются обелисковидные сталагмиты и сплошные покровы плотной кальцитовой сталагмитовой коры. Под навесами глыбового завала сталагмитовая кора часто оторочена завесой сталактитов и драпировок.

В узких участках галерей, в нишах на глыбовых завалах и более ранних продуктах кристаллизации — туфе и сталагмит-сталактитовой коре — очень часто наблюдаются кораллиты разнообразных форм. Во многих местах видно, как кораллиты обрастают маломощной сталагмитовой корой II генерации. Особенно эффектно сталагмиты II генерации, нарастающие на сталагмиты I генерации, обросшие кораллитами (рис. 6). Реже наблюдаются новообразованные сталактиты на агрегатах кораллитов.

В участках распространения молодых глыбовых завалов и в особенности на песчано-глинистых покровах часто наблюдается туфовая кора II генерации. По облику, мощности отложений, обильным гурам небольшого размера эта туфовая кора сильно отличается от таковой I цикла кристаллизации. В мелких ванночках гуров наблюдаются тысячи туфовых лизолитов. Туфовые сталагмиты II генерации более миниатюрны, чем

Рис. 6

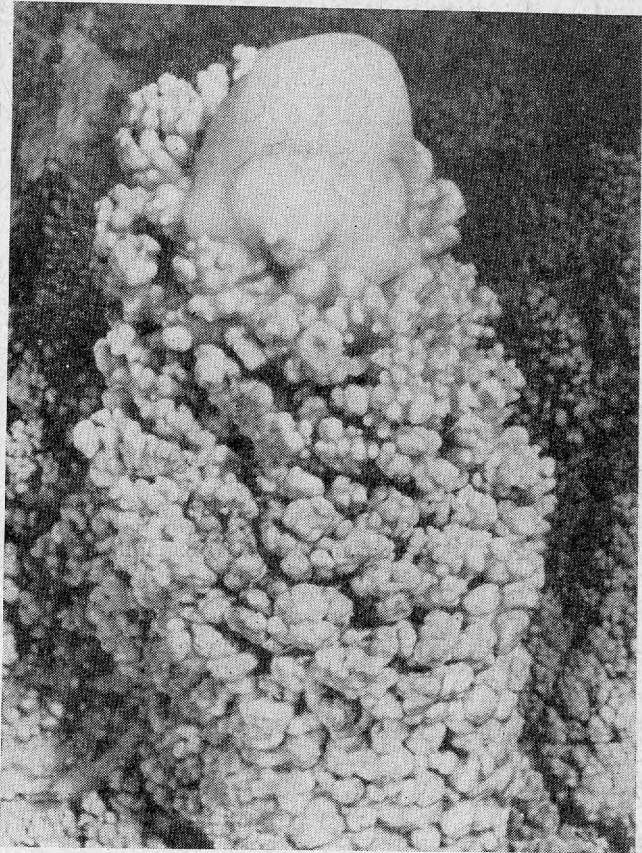
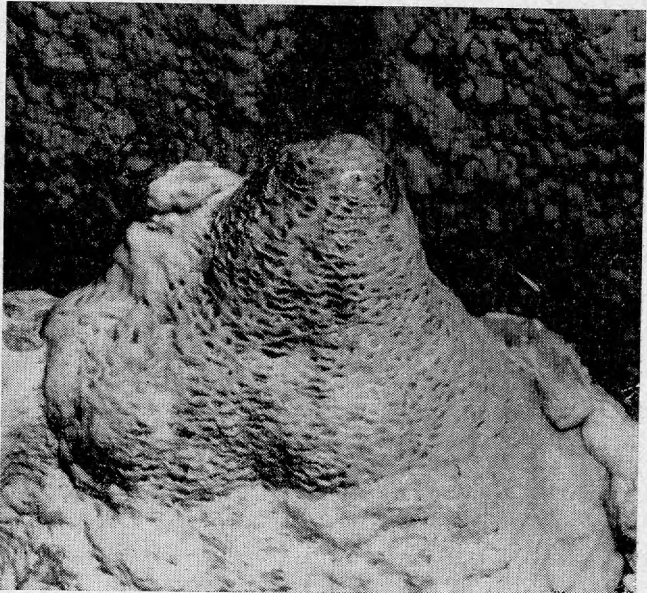


Рис. 7



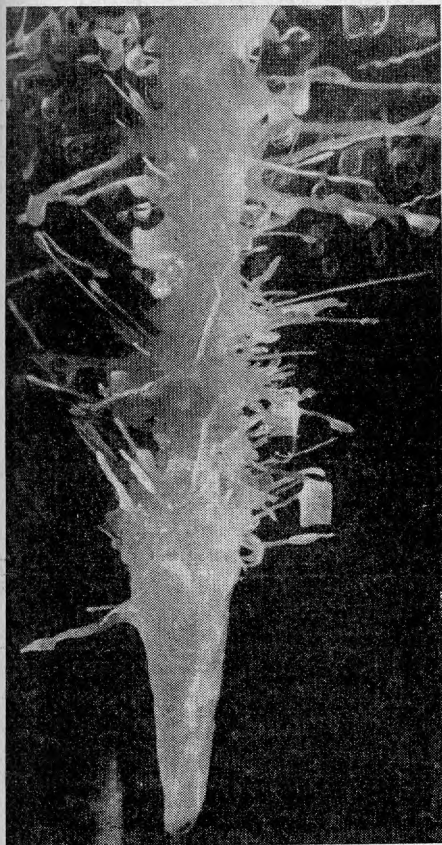


Рис. 8

Рис. 6. Сталагмит II генерации, нарастающий на агрегат кораллитов, покрывших более ранний сталагмит I генерации. Пещера Анакопийская, уменьшено $\frac{2}{5}$, фото В. Нежуры

Рис. 7. Сталагмит II генерации типа «fried eggs» на туфовых сталагмитах II. Пещера Анакопийская, уменьшено 4, фото В. Нежуры

Рис. 8. Сталактиты II на геликтитах, покрывших сталактит I генерации. Пещера Анакопийская, уменьшено, фото В. Нежуры

туфовые сталагмиты I цикла кристаллизации, и заметно отличаются по форме. На агрегатах туфовой коры II генерации и сталагмитах-«пагодах» наблюдаются обильные спиральные и коротко-столбчатые цилиндрические сталагмиты, часто характерного типа «fried eggs» (рис. 7). Кораллиты II генерации в пещере не обнаружены.

Аналогичные соотношения наблюдались между сталактитами различного относительного возраста. Однако сталактитовая кора в Анакопийской пещере имеет несравненно меньшую интенсивность развития, чем сталагмитовые коры. Синхронными с отложением туфовой коры I являются массивные туфовые драпировки (зал Тбилиси.) Над туфовыми сталагмитами I генерации наблюдались причудливо изогнутые туфовые сталактиты — анемолиты. Сталагмитам-«пагодам» и обелисковидным сталагмитам соответствуют массивные сталактиты I цикла кристаллизации. На сталактитах I, часто имеющих матовую корродированную поверхность, нередко нарастают блестящие сталактиты I, обычно отличающиеся по цвету.

В отдельных участках пещеры (Геликтитовый зал) на сталактитах I в большом количестве наблюдаются разнообразны *геликтиты* — причудливо изгибающиеся цилиндрические веточки с тончайшими капиллярами внутри. Через эти капилляры происходит питание геликтита при росте (Prinz, 1908). На направление роста геликтитов не влияет сила тяжести, что подтверждает данные о их росте из капиллярных растворов. На геликтитах иногда нарастают сталактиты II (рис. 8).

Характерной особенностью Анакопийской пещеры является исключительное обилие среди продуктов кристаллизации различных агрегатов

гипса — гипсовой коры, антолитов, сталактитов и сталагмитов. Во-первых, соотношения агрегатов гипса с кальцитовыми образованиями установлены значительно менее точно. Это объясняется тем, что гипс под каплей или в водных потоках, дающих начало кальцитовым сталактитовым агрегатам, очень легко растворяется. Однако этот факт помогает установить условия, при которых возможна кристаллизация гипса. Очевидно, рост гипса за счет испарения растворителя (другие механизмы кристаллизации неизвестны) возможен только в сухой период жизни пещеры. Этот период устанавливается по резкому уменьшению поступающих в пещеру вод от стадии роста кораллитов до стадии растворения известняков и формированию полости пещеры во второй цикл жизни пещеры. Дополнительным фактом, подтверждающим данный вывод, является значительная коррозия сталактитов I и сталагмитов I в участках, обогащенных гипсом. Наиболее вероятна кристаллизация гипса в конце I цикла.

Таким образом, общая периодичность развития Анакопийской пещеры сводится к следующему схематическому ряду: растворение известняков (образование полости) → глыбовые завалы I → аккумуляция обломочных отложений (гравий, песок, глина) I → кристаллизационная аккумуляция I → осушение пещеры → незначительные обрушения II цикла → обломочная аккумуляция II → кристаллизационная аккумуляция II. Отчетливо прослеживаются два максимума в явлениях обрушения и степени обводненности пещеры, так же как и резкий минимум в явлениях аккумуляции и поступлении вод между I и II циклами. Кристаллизационная аккумуляция I и II циклов носит сходный характер с той лишь разницей, что II цикл еще не дошел до конца (отсутствует кристаллизация кораллитов и гипса). Общий ход кристаллизации в каждом конкретном участке идет по схеме: туфовая сталактит-сталагмитовая кора → кальцитовая сталактит-сталагмитовая кора → кораллиты → гипс. Особенностью II цикла является образование геликтитов и пизолитов.

Основные результаты исследований

Приведенные в настоящей работе данные показывают, что предложенный ранее новый метод исследования общей истории развития сталактитовых пещер (Степанов, 1966) обоснован и может дать ценные результаты. Особенно интересными оказались данные о строгой периодичности явления растворения известняков, обрушения свода и отложения обломочных продуктов, разделяемых значительными периодами покоя, притом сильносейсмичных районах (Кавказ, Крым). Оценить длительность периода покоя в развитии пещер помогают археологические и геоморфологические данные (Гвоздецкий, 1954), показывающие, что возраст пещер оценивается многими тысячами и десятками тысяч лет. Наличие всего двух-трех циклов аккумуляции показывает, что каждый период в жизни пещеры по длительности соизмерим с указанными величинами.

Другой важный вывод относится к периодичности в количестве вод, поступающих в пещеру. Максимум обводненности совпадает с периодами обрушений перед началом каждого цикла, что отчетливо видно по степени сортировки и размеру гальки и щебня, поступающих в пещеру. В дальнейшем (что хорошо прослеживается по смене продуктов кристаллизации) интенсивность обводненности постепенно уменьшается: от струй гравитационных вод (сталагмит-сталактитовая кора, кристаллизация в водоемах) при высокой влажности атмосферы пещеры до капиллярных водных пленок (кораллиты) также при высокой влажности атмосферы пещеры и до сухого периода, при котором возможна кристаллизация даже слабо растворимого гипса за счет испарения при низкой влажности атмосферы пещеры.

Таким образом, в единой цепи причинных зависимостей оказались столь разнородные на первый взгляд явления, как процессы обломочной и кристаллизационной аккумуляции, процессы формирования полостей пещер, смена различных текстур «натечных» агрегатов во времени, периодичность в степени обводненности пещер и, по-видимому, даже степень сейсмичности крупных районов. Какие явления более крупного масштаба и какие причины вызвали тесную связь столь разнородных процессов? Частичный ответ на эти вопросы дает книга Б. Л. Личкова «Природные воды Земли и литосфера» (Личков, 1960). Там показано на материале планетарного масштаба, что существует тесная связь между периодичностью различных порядков в существенных изменениях физико-географической среды крупных районов и планеты в целом и региональными тектоническими процессами.

При исследованиях частных, на первый взгляд, явлений, мы как-то забываем о тесной причинной зависимости абсолютно всех явлений природы. В этом отношении особенно важно взглянуть со стороны на периодичность явлений кристаллизации как в поверхностных, так и в глубинных процессах. При всей ограниченности материала данной статьи несомненно то, что причина любых периодических процессов кристаллизации, в том числе и при формировании рудных месторождений, — периодичность более крупных по масштабу явлений в жизни нашей планеты.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- Витасек Ф. О структуре, ритмичном росте и возрасте сталагмитов Деменовских пещер в Словакии. — Изв. АН СССР, серия геол., 1951, № 1.
- Гвоздецкий Н. А. Карст. Вопросы общего и регионального карстоведения. Изд. 2-е. М., Географгиз, 1957.
- Ванов Б. Н. Карстовые явления в Горном Крыму и основные вопросы их исследования. — Труды комплексной карст. экспед. АН УССР, 1963, вып. 1.
- Бригер И. И. Пещерные капельники. — Природа, 1955, № 3.
- Брубер А. А. Карстовая область горного Крыма. М., 1915.
- Личков Б. Л. Природные воды Земли и литосфера. — Записки геогр. об-ва СССР, 1960, 19.
- Петанов В. И. Анализ последовательности кристаллизации «натечных» минеральных агрегатов как метод изучения истории формирования сталактитовых пещер. — Труды IV Междунар. спелеол. конгресса. Любляна, 1966.
- Верман А. Е., Щербаков Д. И. Тюя-Муяновское месторождение радиевых руд в Фергане. М., 1925.
- Щербак М., Фиман М., Коман Д. Пещеры Румынии. Бухарест, изд-во «Меридианы», 1961.
- Цураков А. Н. К вопросу о структуре и росте трубчатых сталактитов. — Труды СПб. об-ва естествоиспыт., 1911, 35, вып. 5.
- Hisson V. S. The growth of stalagmites and stalactites. — J. Geol., 1923, 31, N 2.
- Malch H. E. Mendip — its swallet caves and rock shelters, 1948.
- Corbell J. Observation sur la Karst couvert de Belgique. — Bull. Soc. belge d'études geogr., 1947, 17.
- Hawkins B. W. Cave hunting, 1874.
- Wisom F. Exploring American caves, 1956.
- Lansky J. Kras a jaskyne, 1950.
- Prinz W. Les cristallisation des grottes de Belgique. — Soc. belge geol., memoir., 1908, 22, ser. 4^e, fasc. 4.
- Ryder F. G. An unusual stalactites from Saltville, Virginia. — J. Sedim. Petrol., 1951, 21, N 1.
- Rombe F. Gouffres et cavernes du Haut Commines. — Trav. Sci., club Alpin francais, 1943, 11.
- Warwick G. T. Cave formation and its deposits. British caving, 1953.

М. Е. ЯКОВЛЕВА, Л. С. ПУТОЛОВА

О МИНЕРАЛЬНОМ СОСТАВЕ НЕКОТОРЫХ ЯШМ
И О ПРИЧИНЕ ИХ ОКРАСКИ

В минералогической справочной литературе приведено следующее определение яшмы: «общее название различно окрашенных плотных кремнистых пород, хорошо принимающих полировку. Излом плоскоравновостный, крупноравновостный. Под микроскопом представляет собой агрегат мелких кварцевых зерен, иногда с халцедоном и другими минералами — гематитом, хлоритом и др.» (Минералы, 1965, стр. 192). «... массивная тонкозернистая плотная кварцевая порода с относительно высоким содержанием примесей... Яшмы определяются, скорее, макроскопическим, а не микроскопическим признакам: по окраске, по полной непрозрачности, мутности и преимущественно ровному и гладкому, а не запозистому излому, присутствию большого количества примесей инородного материала... По мере уменьшения содержания пигментирующего вещества яшмы постепенно переходят в просвечивающийся тонкозернистый материал, „носящий различные названия — кремнистый роговик, новакулит и т. д.“» (Дэна и др., 1966, стр. 286—287).

Таким образом, яшмой является окрашенная в различные цвета тонкозернистая плотная порода, обладающая относительно высокой твердостью (6,5—7 по Моосу). Главные минералы в составе яшмы — кварц, халцедон или смесь кварца и халцедона. Окраска яшмы зависит от характера и количества минералов-примесей.

Последние, как отмечают некоторые авторы, могут быть представлены гематитом, окрашивающим породу в красный цвет, гетитом, окрашивающим ее в бурый и желтый цвета, смесью глинистого материала и пирита, придающей яшмам белый, желтоватый или серый цвет и фарфоровидный облик (Игумнов, 1960; Chatterjee, 1962; Дэна и др., 1966). Зеленый цвет яшму окрашивают эпидот, хлорит и частично актинозит (Малахов, Надеяев, 1940).

А. Е. Ферсман (1954), классифицируя яшмы по окраске и происхождению, выделяет следующие группы: однородные яшмы, однородные с отдельными пятнами или включениями, полосатые, порфиоровые, пестрые, цветные (ситцевые), брекчий-конгломераты, сфероидальные (копейчатые) и натечные (агатовые) яшмы.

В данной статье изложены результаты исследования однородных по составу и окраске пород. К этой группе А. Е. Ферсман относит красные, розовые, фиолетовые, зеленые, серые и др. Нами подобраны только разновидности зеленого, серого и синего цветов, краткая характеристика которых приведена в табл. 1.

Все перечисленные в табл. 1 образцы были подвергнуты микроскопическому исследованию, спектральному анализу и дифрактоскому

Характеристика исследованных образцов

образец	Месторождение	Цвет	Макроскопические особенности
1	Казахстан, Итмурунды	Зеленый	Однородная
2	Казахстан, Кентерлау	Синий (голубой в порошке)	С пиритом и волосовидными обособлениями кварца
3	Урал, Орск	Светло-зеленый	Слабо выраженная полосчатость
2840	Урал, Николаевск	Зеленовато-синий (светло-зеленый в порошке)	Брекчиевидная
39221	Урал, Орск, Казах-Чихан	Зелено-серый	Однородная
35446	Урал, озеро Калкан, Верхне-Уральский район	Зеленовато-серый	»
35448	То же	Стально-серый	Тонкослоистая
39517	Урал, Муйнаковское, Учалпийский район	То же	То же
5565	Урал, Монетная Дача, Пермская область	Зеленый	Слабо выраженная полосчатость
42005	Алтай, Гольцовский район	Светло-серый	Однородная
66955	Тянь-Шань, р. Отук	Темно-серый	»
41194	В. Сибирь, устье р. Онон	Темно-зеленый	»
3511	В. Сибирь, Нерчинск, Яшмоная Гора	»	»
38931	Армения, Зангезур, с. Шингер	Грязно-зеленый	Пятилистная, в тонких сколах подобная маховику
63991	Крым, гора Кара-Даг	Зеленый	Эффузив с мелкими вкраплениями полевого шпата
3542	Саксония	Темно-зеленый	Однородная

Примечание. Образцы с четырех- и пятизначными номерами принадлежат коллекции Минералогического музея АН СССР.

Для части сделан термический анализ, и только два образца из Казахстана (1 и 2) подвергнуты полному химическому анализу.

Подавляющее количество исследованных образцов обладает очень тонкой зернистостью, поэтому микроскопическое изучение их производилось в очень тонких шлифах и в иммерсии при самом большом увеличении вплоть до применения иммерсионного объектива. Однако при использовании последнего метода в некоторых случаях невозможно однозначно решить вопрос о минеральном составе пород. Спектральные анализы¹ интересны только с точки зрения содержания главных породообразующих элементов, позволяющих ориентировочно судить о составе минералов, которые присутствуют в породе наряду с кварцем (особенно в тех случаях, когда чрезвычайно тонкая зернистость затрудняет их диагностику в шлифах). Большую помощь оказали дифрактограммы² и термограммы³, позволившие окончательно откорректировать результаты микро-

¹ Выполнены в спектральной лаборатории ИГЕМ АН СССР.

² Сняты в МГУ О. Л. Свешниковой и расшифрованы авторами.

³ Выполнены в термографической лаборатории ИГЕМ.

Химические анализы яшм из Казахстана (в вес. %) *

Компоненты	Итмурунды	Кентерлау	Компоненты	Итмурунды	Кентерлау
SiO ₂	70,22	76,38	MgO	3,98	1,57
TiO ₂	Сл.	Сл.	CaO	0,35	0,26
Al ₂ O ₃	13,66	10,72	Na ₂ O	3,83	5,84
Fe ₂ O ₃	1,51	2,15	K ₂ O	2,60	0,28
FeO	1,65	1,28	H ₂ O ⁻	0,23	0,16
MnO	0,04	0,39	H ₂ O ⁺	1,92	0,82
			Сумма	99,99	100,36

* Аналитик Г. А. Осолодкина.

скопического и спектрального анализов. Таким образом, только сочетание перечисленных методов исследования дало возможность решить вопрос о минеральном составе исследованных образцов и о причине окраски.

Более детальному исследованию были подвергнуты образцы из Казахстана: синий из месторождения Кентерлау и зеленый из месторождения Итмурунды. Месторождение Кентерлау представлено линзовидным телом, залегающим среди серпентинитов ультраосновного массива. Месторождение Итмурунды также образует линзовидное тело, но залегающее в зеленых полосчатых спилитах (по данным Ю. Б. Комиссарова и др. 1966 г.). Это очень плотные однородные массивные породы, химические анализы которых приведены в табл. 2.

Результаты пересчета химических анализов на минеральный состав приведены в табл. 3.

Таблица 3
Количественно-минеральный состав пород (в %)

Минералы	Содержание в %	
	Итмурунды	Кентерлау
Кварц-кristобалит (низкотемпературный) . . .	31,2	36,5 (+опал)
Альбит	32,0	43,0
Калиевый полевой шпат	15,5	—
Пеннин *	21,3	—
Глаукофан-рибекит **	—	20,5

* Размер чешуек — 0,003—0,009 мм.

** Размер волокон — до 0,03 мм в длину.

Из обоих химических анализов были вычтены окислы, входящие в состав лейкократовых минералов. Оставшиеся окислы, приведенные к 100%, дают приближенное представление о составе хлорита и щелочной амфибола, а также об их схематических формулах. Полученные результаты приведены в табл. 4.

Кривые нагревания и гидростатического взвешивания обеих пород приведены на рис. 1 и 2. Эндотермические пики у зеленой разности со-

Химический состав хлорита-пеннина из зеленой породы и щелочного амфибола глаукофан-рибекитового состава из синей породы (в %)

Окислы	Хлорит	Амфибол	Окислы	Хлорит	Амфибол
SiO ₂	33,0	50,2	MgO	18,7	9,1
Al ₂ O ₃	21,6	11,5	CaO	1,6	1,2
Fe ₂ O ₃	7,1	10,5	Na ₂ O	—	5,4
FeO	7,7	6,2	H ₂ O ⁺	9,0	4,0
MnO	0,2	1,9	H ₂ O ⁻	1,1	—

Кристаллохимические формулы:

пеннина — $(Mg_{2,8}Ca_{0,2}Fe_{0,7}^{2+}Fe_{0,5}^{3+}Al_{1,8})_{6,0} [Si_{3,3}Al_{0,7}]_4(O_{11,6}OH_{6,4})_{18}$;

амфибола — $(Na_{1,5}Ca_{0,2}Mn_{0,3})_2(Mg_{2,0}Fe_{0,7}^{2+}Fe_{1,2}^{3+}Al_{1,1})_5[Si_{7,5}Al_{0,7}]_8(O_{22,1}OH_{1,9})_{24}$.

ветствуют пеннину (Иванова, 1949); причем первому пику при 625—650°C отвечает потеря веса около 1,88%, близкая к полученной химическим анализом — 1,92%. Сложнее картина у синей разновидности. Эндотермический пик при 975—995°C соответствует, по-видимому, разложению щелочного амфибола (Куман, 1959). Потеря же веса происходит при 200°C и составляет 2,06%. Химическим анализом была дважды определена потеря при прокаливании, которая не превысила 1,03%. Экзотермические пики при 200°C имеют место у обоих образцов, но у зеленого при этом нет ярко выраженной потери веса, и пик, вероятно, отвечает в основном полиморфному превращению кристобалита. Экзотермический пик и потерю веса у синего образца можно объяснить, кроме полиморфного превращения кристобалита, также и присутствием опала, неравномерно распределенного в породе и вызвавшего повышенную потерю веса при термическом анализе. Отсутствие же потери веса при разложении щелочного амфибола остается без объяснения.

Из изложенной точки зрения о синей и зеленой яшмовидных породах из Казахстана следует, что красящими примесями в них являются щелочной амфибол (в синей) и пеннин (в зеленой). Однако породы эти, макроскопически отнесенные к яшмам, по минеральному составу должны быть названы кварц-полевошпатовыми яшмовидными породами, образовавшимися в очень низкотемпературную стадию метаморфизма, о чем свидетельствуют присутствующие низкотемпературный кристобалит и опал.

Пример классических яшм представляют собой Орские на Южном Урале. Они полностью отвечают тому определению, которое дано в начале статьи, т. е. это в основном кварцевые породы, содержащие какое-то количество примесей. В обр. 3 из этого месторождения содержится, кроме преобладающего кварца, примесь актинолита, пеннина и редко встречающегося эпидота. Светло-зеленый цвет яшмы вызывается преимущественно актинолитом (до 0,06 × 0,006 мм) и пеннином (до 0,03 — 0,04 мм), но не исключено также влияние эпидота.

В обр. 38221 с месторождения Казах-Чихан, кроме кварца, присутствуют в меньшем количестве альбит, доломит; редко встречается магнетит. Зелено-серая окраска яшмы вызывается пумпеллиитом и клиноцоизитом (около 0,009—0,001 мм), равномерно распределенными в породе.

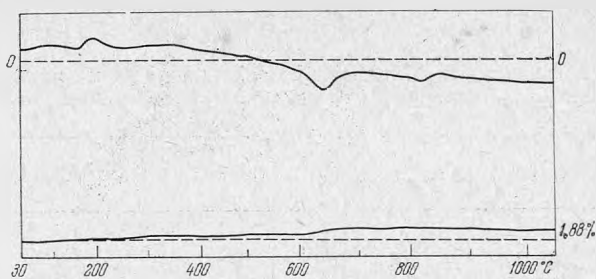


Рис. 1. Кривая нагрева и гидростатического взвешивания зеленой яшмовидной кварц-полевошпатовой породы с месторождения Итмурунды, Казахстан

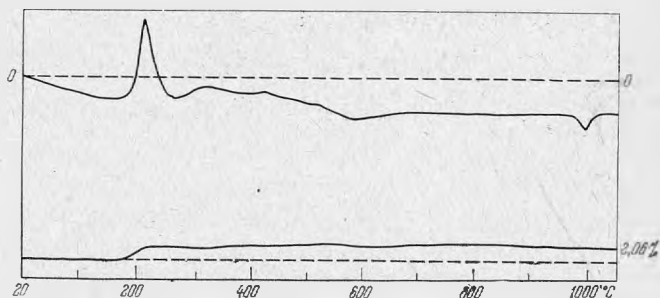


Рис. 2. Кривая нагрева и гидростатического взвешивания синей яшмовидной кварц-полевошпатовой породы с месторождения Кентерлау, Казахстан

Интересна брекчиевидная Николаевская яшма (Урал, № 2840), имеющая зеленовато-синий цвет в большом куске, синевато-зеленый в мелких и светло-зеленый в порошке. В ее составе основным минералом является кварц, подчиненными — альбит, актинолит, сфен и гранат. Зелено-синий цвет яшмы вызывается в основном асбестовидным амфиболом (около $0,06 \times 0,002$ мм), пронизывающим всю массу породы. Химическим анализом в составе яшмы установлено содержание 4,52% Na_2O и 0,33% K_2O . Брекиевидная текстура вызвана ветвящимися тонкими кварцевыми прожилками и волосовидными скоплениями мельчайших зерен граната и сфена.

Широко известны плотные стально-серого цвета яшмы с озера Калкан Верхнеуральского района. Нами исследованы три образца: два с озера Калкан (№ 35446 и 35448) и один из месторождения Муйнаковского Учалинского района (№ 39517). Образцы 35448 и 39517 очень близки между собой, и это заставляет предполагать, что они принадлежат одному и тому же месторождению, но названы по-разному. По данным А. Е. Ферсмана (1954), яшмы с озера Калкан представляют собой окремненные порфириновые туфы.

Этому определению отвечает обр. 35446, состоящий в основном из тонкозернистого кварца с примесью альбита, серицита (?), хлорита и эпидота. Зеленовато-серый цвет яшмы вызван тонкочешуйчатым хлоритом ($\sim 0,02$ мм). Обломочной структуры не сохранилось. Однако обр. 35448 и 39517 являются альбитизированными, хлоритизированными и актинолитизированными туфами; в их составе нет никаких кристаллических модификаций кремнезема. Чтобы установить, не присутствует ли в них кремнезем в виде опала, был сделан термический анализ с гидростатическим взвешиванием. Полученные кривые (рис. 3) не показывают

потери веса при 200° С. Это свидетельствует о том, что опала в составе описываемых туфов нет. Слабо выраженная эндотермическая остановка при 375° С в обр. 35 448, сопровождаемая слабым скачком потери веса, по-видимому, обязана хлориту, а остановка при 910° С в обр. 39517 — актинолиту.

Процесс низкотемпературного метаморфизма описываемых туфов выразился в образовании тонкозернистой альбит-актинолит-хлоритовой массы; сохранились угловатые и идиоморфные зерна первичного пироксена и присутствует палагонит, развившийся по пироксену, а также четко выделяются равномерно рассеянные округлые, эллипсоидальные и

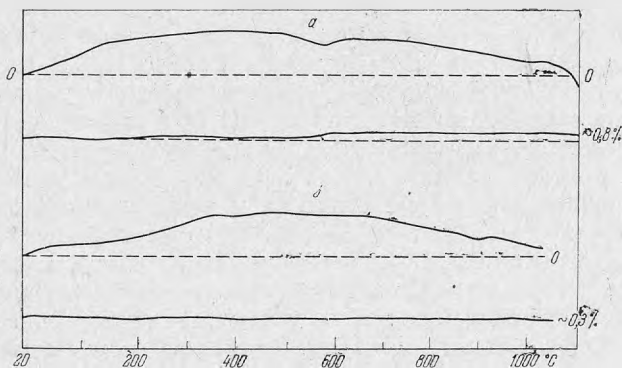


Рис. 3. Кривые нагревания и гидростатического взбухания туфов

а — обр. 35448, озеро Калкан; б — обр. 39517, Муйнакское месторождение

более неправильной формы участки размером до 0,2—0,3 мм, сложенные более крупными зернами альбита с актинолитом или хлоритом и реже пренитом. Породу секут тонкие (до 0,2 мм) альбитовые прожилки. Кристаллизация вторичных минералов сцементировала обломки туфа; при этом образовалась зеленокаменная порода, темно-серый цвет которой обусловлен темноцветными минералами, входящими в ее состав.

Характерны большая плотность и твердость описываемых образцов. Они с трудом чертятся кварцем; следовательно, их суммарная твердость около 6. Твердость альбита 6—6,5, а актинолита 5—6 по Моосу. Таким образом, высокая твердость образцов не противоречит их минеральному составу.

Из изложенного следует, что окремнение порфировых туфов на озере Калкан встречается не повсеместно. Вероятно, одни участки подвергались окремнению, тогда как в других прошли процессы альбитизации и актинолизации. Близкая твердость тех и других позволила использовать в камнерезном деле обе разновидности.

Яшма зеленого цвета с Монетной Дачи на Урале (обр. 5565) сложена кварцем, эпидотом (от 0,03 до 0,003 мм), пумпеллитом (до 0,03 мм) и актинолитом (около 0,03 × 0,003 мм). Темноцветные компоненты широко развиты и даже создается впечатление, что минералы группы эпидота присутствуют в том же количестве, что и кварц. Выделения эпидота иногда имеют форму порфировых образований размером до 0,16 × 0,10 мм. Зеленая окраска яшмы вызвана в основном эпидотом; но, вероятно, оказывает влияние и примесь пумпеллита и актинолита.

Близкие состав и структуру имеет яшма с Гольцовского рудника на Алтае (обр. 42 005). В ее составе основным является кварц; присутствует также альбит, а из темноцветных составных частей — эпидот (~ 0,001 мм)

и актинолит (до $0,03 \times 0,015$ мм), придающие породе светло-серый цвет. Эпидот иногда имеет форму, напоминающую псевдоморфозы по микротрещинам. Таким образом, основываясь на структурных особенностях яшм с Монетной Дачи и с Гольцовского рудника, можно высказать предположение, что они образовались за счет эффузивных пород.

Примером частичного окварцевания эффузива служит обр. 339 с горы Кара-Даг в Крыму, у которого сохранились порфириновые вкрапления лабрадора и авгита, тогда как основная масса полностью замещена главным образом халцедоном и селадонитом с примесью хлорита и калишита. По-видимому, селадонит является основным минералом, придающим породе зеленый цвет.

Выделяется группа яшм темно-зеленого и грязно-зеленого цвета окраска которых вызвана только селадонитом. К этой группе принадлежат: обр. 3511 с Яшмовой горы (Восточная Сибирь) темно-зеленого цвета скрытокристаллической структуры (под микроскопом различимы только редкие чешуйки серицита размером $0,002-0,015$ мм; а по данным рентгена в составе яшмы присутствуют кварц, селадонит и серицит); обр. 1119 с р. Онон (Восточная Сибирь) и обр. 3542 из Саксонии, имеющие темно-зеленый цвет и состоящие из халцедона и тонкоагрегатного селадонита (отдельные чешуйки селадонита достигают сотых долей миллиметра); обр. 38931 из с. Шингер (Армения) грязно-зеленого цвета с буроватыми участками, состоящими из халцедона, радиальнолучистые выделения которого достигают $0,5$ мм в диаметре, скрытокристаллического селадонита, распределенного пятнами, скоплениями копьевидного кальцита и бурого цвета зерен (вероятно, ярозита).

Все описанные образцы отличаются составом и структурой от типичных яшм; причем темно-зеленые разности можно назвать плазмой, а грязно-зеленая является переходной к моховику.

Наконец, обр. 66955 с р. Отку (Тянь-Шань) темно-серого цвета характеризуется тем, что в его составе преобладают кварц (редко достигает $0,009$ мм) и серицит (до $0,03$ мм); небольшую примесь составляют магнетит и буроватые в шлифе комочки (вероятно, органического происхождения); различимы спикеры губок. По составу образец должен быть назван кремнистой породой; серая окраска, вероятно, вызвана органическим веществом, принадлежащим к свободному битуму А, судя по белесой люминесценции хлороформа, которым был обработан порошок (Флоровская, 1949).

Выводы

1. Макроскопическое определение породы как яшма очень условно. Для точной диагностики, кроме микроскопии, в некоторых случаях необходимо применение рентгена, термического и химического анализов. Из 15 исследованных образцов, названных яшмами, 6 образцов не принадлежат к таковым. Это яшмовидные кварц-полевошпатовые породы, частично окварцованный эффузив, альбитизированные и актинолитизированные туфы и кремнистая порода. Кроме того, 3 образца являются скорее плазмой, чем яшмами.

2. Минералами, придающими породам зеленый, зеленовато-серый и серый цвета, являются пеннин, селадонит, эпидот, клиноцоизит, пумпелиит, актинолит. Окрашивающим минералом может быть один из перечисленных: например, пеннин или селадонит; может быть сочетание двух минералов: например, эпидота и актинолита или актинолита и пеннина, а также трех; но при этом может преобладать один минерал, создающий основную тон окраски, тогда как присутствующие в подчиненном количестве другие цветные минералы могут оказывать влияние на характер

основного цвета. Кроме того, на окраску влияют количество и размеры зерен красящих минералов, а также характер распределения их в породе.

3. Синий цвет обусловлен щелочным асбестовидным амфиболом глаукофан-рибекитового состава, а зеленовато-синий асбестовидным актинолитом.

【Л И Т Е Р А Т У Р А

Дэна Дж. Д., Дэна Э. С., Фрондель К. Система минералогии, т. III. Минералы кремнезема. Изд-во «Мир», 1966.

Иванова В. П. Хлориты.—Труды ИГиН АН СССР, серия петрогр., 1949, вып. 20 (№ 35).

Игумнов А. Н. О текстурных особенностях пестроцветной яшмы Южного Урала.—

Труды Горно-геол. ин-та Уральского ФАН СССР, 1960, вып. 36, Мин. сб. № 4.

Куман В. Е. О некоторых особенностях натрового метасоматоза в Криворожском бассейне.— Докл. АН СССР, 1959, 125, № 5.

Малахов А. Е., Надельев К. М. Генетические особенности месторождений Орских пестроцветных ямш.— Труды и материалы Свердловского гор. ин-та, 1940, вып. 6.

Минералы, т. II, вып. 2, изд-во «Наука», 1965.

Ферсман А. Е. Очерки по истории камня, т. 1. Изд-во АН СССР, 1954.

Фроловская В. Н. Краткое руководство по люминесцентно-битуминологическому анализу. Гостоптехиздат, 1949.

Chatterjee A. Mineragraphy and genesis of jasper associated with the B. H. J. Rocks of Keohjhar distr. Orissa—Sci. and Cult, 1962, 28, N 5.

Л. К. ЯХОНТОВА

АРСЕНАТЫ МЕДИ И ЦИНКА ИЗ ЗОНЫ ОКИСЛЕНИЯ ОДНОГО ИЗ АРСЕНИДНЫХ КОБАЛЬТ-НИКЕЛЕВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

В первичных рудах одного из кобальт-никелевых арсенидных месторождений Сибири сульфиды меди и цинка (халькопирит, сфалерит и блеклые руды типа теннантита) содержатся в резко подчиненном количестве, поэтому в зоне окисления при общем очень широком распространении арсенатов соответствующие минералы полиметаллов встречаются редко и в крайне небольших количествах. В то же время своим присутствием они придают данной зоне окисления своеобразный характер.

На месторождении были обнаружены тиролит, конихальцит, представители изоморфной серии — оливенит-адамин и аустинит. Ниже эти минералы описаны с использованием результатов полевых и камеральных исследований. Особое внимание при их изучении было уделено данным генетического характера.

Нужно заметить, что постоянный недостаток материала, необходимого для углубленного исследования, вызвал известные трудности в изучении медно-цинковых арсенатов и оказался главной причиной неполноты полученных минералогических сведений. Но, очевидно, любые новые и даже дополнительные факты важны в данном случае, поскольку речь идет о группе редко встречающихся и очень мало изученных минералов.

Образцы исследованных арсенатов переданы в Минералогический музей имени А. Е. Ферсмана АН СССР.

Краткие сведения о зоне окисления месторождения

Месторождение представлено серией кальцит-доломит-анкеритовых жил, содержащих кобальт-никелевую арсенидную минерализацию (скуттерит, шмальтин, саффорит, никелин и др.). Вмещающие породы — карбонатизированные и скарнированные песчаники и известняки. Сульфидные минералы — источники меди и цинка — в рудах распространены неравномерно и чаще составляют вкрапленность в контактных участках рудных жил и во вмещающих оруденение породах.

Зона окисления на месторождении сравнительно молодая, сформировавшаяся в условиях слабо расчлененного среднеюрского рельефа. Средняя мощность ее 10—40 м; но местами продукты окисления руд были обнаружены на глубине около 100 м. Контуры распространения гипергенных

образований близки к очертаниям рудных тел с незначительным расширением их объема близ поверхности.

По общему характеру описываемая зона окисления чрезвычайно яркая и пестрая. Главную роль в ней играют разнообразные водные арсенаты, в основном из групп эритрина — аннабергита и ховахсита; широко распространены также сажистые образования типа гетерогенита — стениерита и некоторые арсенаты кальция и магния, в частности, беловит. Меньшее значение имеют отмеченные выше зеленые арсенаты меди и цинка и карбонаты (кальцит, арагонит, малахит и азурит).

Если желто-бурые разности ховахсита и яркие розовые и зеленые арсенаты эритрин-аннабергитового ряда в большинстве случаев отлагаются непосредственно по первичной рудной массе, образуя различные текстуры замещения вплоть до псевдоморфоз, то, рассматриваемые в этой работе арсенаты меди и цинка чаще концентрируются в контактных участках жил, распространяясь во вмещающие породы, где обычно отлагаются в виде натечных почковидных корочек, порошокватых налетов и примазок. Все это свидетельствует о том, что образование исследованных минералов на месторождении тесно связано с переносом, переотложением и рассеянием мышьяка, меди и цинка.

Описание арсенатов меди и цинка

Тиролит — арсенат меди и кальция, изученный и описанный только из зарубежных месторождений: Тироль, Австрия; Тинтик, США; Запащица, Болгария (Guillemin, 1956; Минчева-Стефанова, 1962). Имеющиеся в литературе семь химических анализов показывают переменный состав этого минерала, особенно в отношении содержания воды и кальция, так что его формула обычно попадает в интервал $\text{Cu}_9\text{Ca}_2(\text{AsO}_4)_4(\text{OH})_{10} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — $\text{Cu}_{10}\text{Ca}_2(\text{AsO}_4)_4(\text{OH})_{12} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Кроме того, почти постоянно в тиролите обнаруживаются добавочные катионы (щелочные элементы) и анионы (Cl , SO_3 , CO_2 и др.), которым приписывается сорбционная природа (Guillemin, 1956).

В рассматриваемой зоне окисления тиролит — наиболее распространенный медный арсенат, который обнаружен в ее приповерхностных горизонтах близ сульфидных скопленений и во вмещающих породах, хотя его общее количество невелико. Для него характерны тончайшие примазки, пленочки кристаллического строения, а также розетковидные сростки, в которых длина отдельных кристалликов достигает 1,5 мм (рис. 1).

Окраска тиролита обычно голубовато-зеленая, твердость небольшая (1,5—2). Отдельные кристаллы плоско-удлиненные с совершенной продольной спайностью, с отчетливым шелковистым блеском. При рассмотрении под лупой порошокватых пленок и корочек наблюдается неровная поверхность с очень небольшими бугорчатыми или червеобразными скоплениями минерала, в которых он более кристаллический.

Оптические свойства исследованного тиролита, как выяснилось, не совсем обычные. Измерения, проведенные на двадцати пробах, показали, что в тех случаях, где удалось определить, он действительно двуосный и оптически отрицательный (Дэна и др., 1954); но величины n_g и n_p оказались несколько заниженными и переменными — соответственно в пределах 1,683—1,718 (для большинства образцов 1,698—1,705) и 1,672—1,692 (для большинства образцов 1,682—1,690). В то же время рентгеновский контроль образцов (в табл. 1 приведена типичная дебаеграмма минерала) подтвердил правильность диагностирования арсената. Видимо, колебания оптических характеристик тиролита следует связать с непостоянством его состава, со сложной химической природой этого минерала, которая во многом еще неясна.

Рентгенограммы минералов

Тиролит				Конихальцит				Аустинит		Оливинит				Купроадамит			
Исследо- ванный образец*		Пенаме- лера (Guille- min, 1956)		Исследо- ванный обра- зец**		Эталон (Bergu, 1951)		Исследо- ванный обра- зец**		Исследо- ванный обра- зец**		Корну- олл, (Михеев, 1957)		Исследо- ванный обра- зец**		Минь (Миллер, Стефан- ва, 1967)	
d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I
		27,48	10	5,86	2	5,73	3	5,90	1	5,87	6	5,9	6	6,05	6	5,97	7
		14,11	8					5,35	<1	4,84	8	4,8	8	4,95	9	4,94	10
		5,59	3	4,92	2	4,91	2	4,93	5	4,20	6	4,18	7	4,31	3	4,26	7
5,26	4	4,26	4	4,12	3	4,10	5	4,13	3	3,80	5	3,74	6	3,81	3	3,79	5
4,72	6	4,86	4	3,92	1	3,93	1			2,97	10	2,97	10	3,02	10	3,00	10
4,45	4	4,43	4	3,73	1	3,70	2	3,77	1,5	2,65	6	2,66	8	2,71	7	2,71	9
		4,33	4	3,48	1	3,42	2	3,47	<1	2,61	<1	2,59	4			2,57	1
4,02	4	4,00	2	3,28	1	3,25	1			2,47	5	2,46	8	2,48	10	2,46	10
3,75	2	3,82	1	3,14	7	3,14	9	3,16	5	2,39	7	2,37	8	2,37	3	2,38	3
		3,61	3	3,00	1			2,96	3	2,32	3	2,33	5			2,13	1
		3,42	3	2,84	9	2,84	10	2,79	5	2,14	1	2,14	2	1,971	3	1,977	2
3,26	4	3,25	2	2,61	10	2,59	10	2,63	10	2,02	1	1,99	2			1,918	0,2
2,94	10	2,97	8	2,55	4	2,56	5	2,52	4	1,97	2	1,95	3			1,866	2
2,67	9	2,69	8	2,48	1	2,46	1	2,46	5	1,89	2	1,88	5			1,786	1
		2,45	2	2,36	2	2,36	3	2,33	5	1,81	4	1,83	4	1,726	2	1,725	1
2,35	3ш	2,34	3	2,30	<1	2,29	2			1,75	3	1,74	6	1,671	3	1,669	3
2,10	3ш	2,10	2	2,22	<1	2,21	1	2,23	5	1,70	4	1,68	6	1,612	10	1,608	9
1,81	4	1,89	2	2,06	3	2,05	4	2,07	3	1,65	3	1,64	7			1,558	1
1,74	3	1,78	3	1,960	1	1,963	0,5	1,958	<1	1,62	<1			1,520	3	1,518	3
1,64	4	1,70	3					1,928	<1	1,61	4	1,61	7	1,495	3	1,496	5
1,48	3			1,856	4	1,843	4	1,858	3	1,58	6	1,57	8	1,407	2	1,405	1
1,39	2			1,812	4	1,822	5	1,828	2			1,55	4			1,383	1
1,28	3									1,49	7	1,48	8	1,351	6	1,349	4
								1,790	3			1,46	4	1,321	3	1,325	2
								1,739	4			1,43	4	1,292	3	1,292	3
				1,722	6	1,720	6			1,41	2	1,41	4	1,273	2	1,271	2
								1,677	1			1,40	4			1,232	0,5
				1,610	9	1,609	7	1,612	9			1,38	2			1,208	0,5
								1,578	2	1,36	1	1,36	2	1,185	<1	1,184	0,5
				1,568	2	1,560	2					1,35	4			1,162	1
				1,530	3	1,527	3			1,33	4	1,33	7	1,123	1		
								1,507	6			1,30	5			1,102	2
								1,480	6	1,29	2ш	1,29	6	1,099	2		
				1,466	2	1,462	1					1,28	4	1,065	2		
				1,442	<1	1,442	0,5			1,25	2	1,25	6	0,997	2		
								1,428	1	1,08	3	1,09	2	0,985	2		
				1,420	<1	1,415	0,5							0,977	3		
				1,378	3	1,381	2	1,376	2					0,965	1		
								1,355	2					0,900	<1		
				1,338	<1									0,891	1		
				1,301	4	1,301	4	1,303	5					0,873	1		
				1,277	1	1,274	1	1,281	<1					0,860	<1		
				1,247	<1	1,246	0,5	1,258	2								
								1,220	3								
				1,213	3	1,211	3										
				1,145	1	1,145	0,5	1,175	2								
								1,158	0,5								
								1,137	<1								
								1,123	3								
				1,114	1	1,115	1										
				1,097	4	1,099	3	1,090	3								

* Рентгеновская лаборатория ВИМС; нефилтрованное Fe-излучение $D = 57,3$ мм.** Рентгеновская лаборатория ИМГРЭ; Cu-излучение, Ni-фильтр $D = 57,3$ мм.

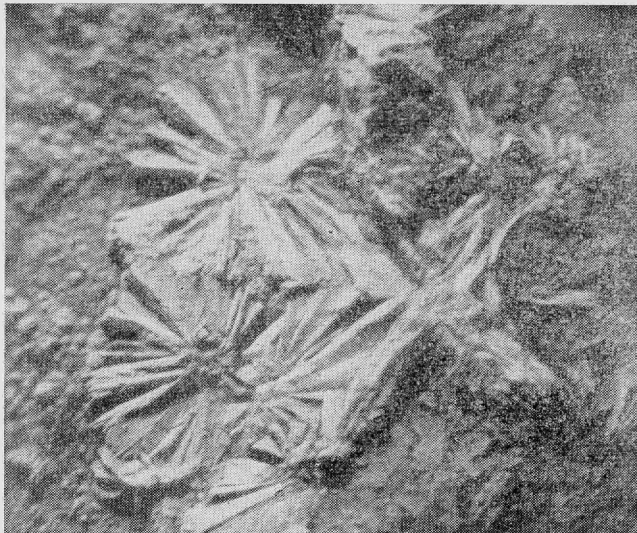


Рис. 1. Розетковидный агрегат тиролита. Увел. 15

К сожалению, и в нашем случае при разнообразии морфологических особенностей тиролита не удалось приготовить мономинеральные пробы, достаточные для выявления тонкостей его химического состава. Спектроскопические и качественные химические испытания образцов показали присутствие в них, кроме меди, кальция и мышьяка, примесей цинка, магния, железа, алюминия, реже кобальта, никеля и свинца (в долях процента), а также хлора, SO_3 и CO_2 . Один образец был подвергнут количественному химическому анализу, результаты которого показаны в табл. 2 (аналитик И. А. Пономарева, кафедра минералогии МГУ).

Как видно, в составе проанализированного образца установлены ощутимые примеси Fe_2O_3 , Al_2O_3 и щелочных элементов. Их мы отнесли к возможной неоднородности пробы, так как несмотря на тщательность отборки материала в нем все-таки остались тончайшие буроватые пленочки механического характера. Рассчитанная формула тиролита $Cu_{9,5}Ca_2(AsO_4)_4(OH)_{11} \cdot 9,5H_2O$ удовлетворительно попала в указанный выше формульный интервал, установленный химическими анализами тиролита из зарубежных месторождений. Получены новые подтверждения правильности общих представлений о составе этого арсената.

Таблица 2

Химический состав тиролита

Компоненты	Вес. %	Мол. колич.	Мол. отнош.	Компоненты	Вес. %	Мол. колич.	Мол. отнош.
Fe_2O_3	0,38	—	—	Na_2O	0,15	—	—
Al_2O_3	1,00	—	—	As_2O_5	27,54	120	2
CaO	7,03	125	2	Cl	Сл.	—	—
CuO	45,87	573	9,5	H_2O^{\pm}	16,57	920	15
K_2O	0,17	—	—	Н. о.	1,03	—	—
				С у м м а	99,79%	—	—

Обычно в литературе отмечаются ассоциации тиролита с малахитом, хризоколлай, купритом, конихальцитом и лимонитом без указания конкретных взаимоотношений между перечисленными минералами. В некоторых случаях тиролит почти постоянно отлагался на более «кислом» основании на корочках лимонита или эритрина и отчетливо перекрывался минералами более основной среды — конихальцитом и хризоколлай. Эти наблюдения отвечают данным Гиэльмо (Guillemin, 1956), согласно которым для образования тиролита наиболее благоприятной является умереннокислая среда, при увеличении кислотности которой он переходит в оливинит, а с ростом щелочности — в конихальцит.

Конихальцит — также очень редкий арсенат меди и кальция, известный и изученный из ряда отечественных (Майтаса, Кызыл-Эспе и Дуденко в Казахстане, Лачин-Хана в Узбекистане; Чухров, 1954; Душин-Барковская, 1959, 1962) и зарубежных (в основном медные месторождения Алжира, Туниса, Марокко, Конго и Болгарии; Guillemin, 1956; Минчева-Стефанова, 1962) месторождений.

Состав конихальцита близок к $\text{CaCuAsO}_4(\text{OH})$ с возможными замещениями меди на цинк (сташицит). Натечно-колломорфная разновидность минерала обычно называется хиггинситом. Из литературных источников так же известно, что конихальцит — образуется из щелочных гипергенных пород (Guillemin, 1956).

В рассматриваемой зоне окисления конихальцит встречается в весьма ограниченном количестве в виде колломорфной «хиггинситовой» разновидности. Среди прочих медно-цинковых арсенатов месторождения чаще обнаруживается в заметном удалении от первичного оруденения образуясь в трещинах вмещающих пород.

Конихальциту свойственны изумрудно-зеленые натечно-почковидные строения корочки толщиной 1—1,5 мм, реже — мелкие «почки» радиально-получистого строения, располагающиеся на малахите, тиролите или кальците. Минерал отличается хрупкостью, повышенной твердостью (~4) и жирным блеском поверхности агрегатов.

Изучение конихальцитовых образований под лупой показало, что они во всех случаях полиминеральны в той или иной степени. Отдельные зоны в них, чаще в виде секториальных участков, обычно представлены указанными уже тиролитом, карбонатами или хризоколлай. Если зоны тиролита и малахита развиты в основании корочек конихальцита, то хризоколловые участки и арагонит приурочены к их поверхности.

Отборка мономинеральных проб конихальцита по указанным причинам оказалась невозможной. Удалось подготовить материал лишь для некоторых диагностических определений — для оптического, спектрального и рентгеновского исследований. Все полученные результаты подтвердили правильность определения арсената. В частности, рентгенограмма пробы (см. табл. 1) полностью совпала с эталонной; оптические константы оказались, как и следовало ожидать, высокими ($n_g \sim 1,780$, n_p близко к 1,730) и обычными для конихальцита; наконец, спектральным анализом в минерале обнаружены повышенные содержания меди, кальция и мышьяка и небольшие примеси магния и цинка (доли процента).

Арсенаты ряда адамин — оливинит оказалось удобнее рассматривать вместе как относящиеся к одному изоморфному ряду, существование которого в настоящее время как будто доказано (Душин-Барковская, 1960; Минчева-Стефанова, 1962). Кроме того, на месторождении шире распространены не крайние члены этого ряда, а его промежуточные разновидности — цинк-содержащий оливинит и медистый адамин.

Вообще в минералогии адамина и оливинита наиболее ценными и интересными по-прежнему остаются фактические данные, показывающие и подтверждающие между ними изоморфные отношения. К сожалению, как и в других случаях, в зоне окисления месторождения минералы этой

серии чрезвычайно ограниченно распространены, что позволяет производить лишь некоторые диагностические определения.

На месторождении встречаются главным образом разности оливинит-адамина в виде натечного вида корочек с мелкобугорчатой сосцевидной поверхностью. Толщина корочек не превышает 0,5—1 мм, блеск на поверхности жирный, твердость близка к 3. На изломе отдельные бугорки и сами корочки имеют радиальнолучистое или концентрически зональное строение, выражающееся не только в наличии элементов соответствующей структуры, но и в отчетливом различии отдельных зон и сегментов по окраске. Наружные зоны в большинстве случаев окрашены интенсивнее: они оливково-зеленые или даже розовые, а внутренние участки чаще более светлые — голубоватые, бледно-зеленые или почти бесцветные.

Интересные сведения были получены при проведении оптических, спектральных и рентгеновских исследований, выполненных на зернах различной окраски. Обычно показатели преломления у ярких зеленых зерен (из наружных зон агрегата) заметно выше ($n_g \sim 1,800-1,790$; n_p близко к 1,745—1,738), чем у почти бесцветных (n_g чаще 1,785; n_p 1,718) и голубоватых (n_g около 1,750, а n_p чаще 1,705—1,710). Во всех случаях угасание зерен прямое, удлинение положительное. Оптический знак минерала надежно определить не удалось из-за преобладания сферолитовых сростков. Согласно этим сведениям, можно говорить о распространении в зоне окисления месторождения смешанных оливинит-адаминовых агрегатов, о концентрации оливинита преимущественно в их наружных зонах, об одновременном участии в процессе отложения описываемых минералов меди и цинка.

Несколько разноокрашенных зерен были исследованы при помощи спектрального анализа, который показал присутствие в них Zn, Cu, As (очень сильные линии), Fe, Co, Ni, Ca, Mg (средние линии), Al, Mn, Cd, Sb (слабые линии), Bi, Pb, Au, Ag и Ti (следы). Было замечено, что существенно оливинитовые зоны в полиминеральных оливинит-адаминовых агрегатах более богаты примесями в отношении разнообразия и количества элементов.

Рентгеновский анализ образца яркой зеленой окраски, который по оптическим свойствам был отнесен к оливиниту, подтвердил правильность его определения. Рентгенограмма и соответствующий эталон приведены в табл. 1.

Более детально удалось изучить только один образец бледно-голубой окраски. По величинам показателей преломления ($n_g = 1,770 \pm 0,002$; $n_p = 1,710 \pm 0,002$) и по результатам спектрального анализа его можно было отнести к медистому адамину, сопоставимому по этим свойствам с купроадамином из месторождения Мъжо в Болгарии (Минчева-Стефанова, 1962). Наружная зеленая корочка с поверхности образца была осторожно удалена.

Из очень небольшой навески был выполнен химический анализ образца (аналитик И. А. Пономарева, кафедра минералогии МГУ), результаты которого показаны в табл. 3 и который рассчитался на формулу $Zn_{1,9}Cu_{0,1}AsO_4(OH)_{1,1}$, отвечающую члену $Ol_5Ad_{9,5}$ в изоморфной серии оливинит — адамин, также очень близкому по составу к медьсодержащему адамину из Болгарии ($Ol_7Ad_{9,3}$).

Купроадамин из Мъжо имеет рентгеновскую характеристику. Больше того, имеется специальная работа, посвященная рентгеновской диагностике промежуточных членов в ряду оливинит — адамин (Минчева-Стефанова, 1965). Поэтому особый интерес представляло получение для исследованного адамина дополнительных сведений в этой области.

В табл. 1 помещена дебаеграмма химически и оптически проанализированного купроадамина и для сравнения — рентгенограмма арсената из Мъжо. Как видно, обе дебаеграммы очень близки; для первой из них

Таблица 3

Химический анализ купроадамина

Компоненты	Вес. %	Мол. колич.	Мол. отнош.
ZnO	53,79	660	4
CuO	2,78	35	
As ₂ O ₅	38,97	169	1
H ₂ O [±]	3,46	192	1,1
Сумма	99,00%	—	—

(наш образец) в той же степени характерны рентгеновские признаки арсената, состав которого приближается к собственно адамину, а именно: 1) очень сильные линии 4,95 и 2,48, ослабляющиеся в сторону оливоенита; 2) сохранение «адаминовых» пар 1,520—1,495 и 1,351—1,321, обычно исчезающих у собственно оливоенита. В то же время показательно отсутствие в рентгенограммах чисто «адаминовой» пары 1,593—1,576, что свойственно медьсодержащим членам изоморфной серии.

Таким образом, рентгеновская характеристика адамина из зоны окисления нашего месторождения полностью соответствует не только составу минерала, но и тем результатам, которые получила И. Минчева-Стефанова, специально изучавшая этот вопрос. Очевидно, по легко получаемым и не требующим большого количества вещества рентгеновским данным арсенаты в рассматриваемом изоморфном ряду можно определять сравнительно точно и быстро.

Охарактеризовать полностью условия образования оливоенита и адамина на месторождении трудно из-за редкости их обнаружения и малых количеств в местах находок. Но можно уверенно отметить, что образование этих арсенатов происходило исключительно вблизи окисляющихся первичных минералов, из гипергенных растворов, не испытавших длительную миграцию и эволюцию состава. Именно этим можно объяснить совместное присутствие в рассматриваемых арсенатах меди и цинка примесей почти всех рудогенных элементов месторождения. Можно также предположить, что оливоенит-адаминовые агрегаты возникали на ранней стадии минералообразования, связанного с окислением медно-цинковых сульфидов и арсенидов, так как позднее активно вступающий в этот процесс кальций будет способствовать образованию кальциевых арсенатов меди и цинка — таких, как тиролит, конихальцит и др.

Отложение оливоенита и адамина чаще происходило на лимонитовом основании, иногда на эритрине. Другие случаи наблюдать не удалось. Очевидно, при образовании этих арсенатов большое значение имело медленное капиллярное перемещение растворов, о чем свидетельствует ватечно-почковидный характер их агрегатов.

Аустинит — чрезвычайно редкий и малоизученный основной арсенат цинка и кальция, обнаруженный лишь в одном отечественном (Лачин-Хана, Души-Барковская, 1963) и двух зарубежных (Голд Хилл Юта в США и Лилли, Ломитос в Боливии; Дэна и др., 1954) месторождениях. Имеются только два химических анализа этого арсената, результаты которых близки к его теоретическому составу (Staples, 1935; Brendler, 1938; Дэна и др., 1954).

Аустинит и конихальцит образуют непрерывный изоморфный ряд $\text{CaZnAsO}_4(\text{OH}) - \text{CaCuAsO}_4(\text{OH})$, в котором в настоящее время известны

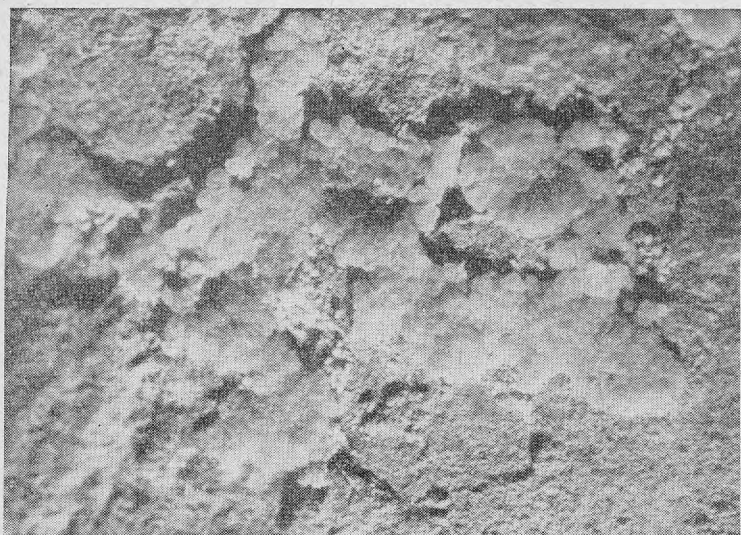


Рис. 2. Натечно-почковидный агрегат аустинита. Увел. 30

и исследован лишь цинксодержащий конихальцит — сташицит (Дунип-Барковская, 1962). Кроме того, в литературе есть указание на присутствие в зоне окисления месторождения Лачин-Хана медистой разновидности аустинита (Дунип-Барковская, 1963), но данные относительно ее состава и свойств отсутствуют.

В рассматриваемой зоне окисления аустинит очень редок. Он был обнаружен близ окисленных прожилков блеклой руды, развитых в контактно-участке одного из рудных тел месторождения. В массе первичных минералов содержался сфалерит. Эта находка арсената, к сожалению, оказалась единственной.

Аустинит представлен тончайшими почковидными агрегатами светлого фиштаккового цвета с сильным жирным блеском, располагающимися на корочке из гидроокислов железа (рис. 2). Для минерала характерны повышенная твердость (3,5—4), хрупкость и общее морфологическое сходство с адамином, в качестве которого его вначале и рассматривали.

Под микроскопом образец обнаружил тонко сферолитовое строение, затруднившее оптическое исследование арсенита. Окраска зерен оказалась слабо-желтоватой. Угасание резковолнистое, двупреломление невысокое (0,015—0,018). Средний наибольший показатель преломления микросферолитов близок к 1,765.

Полуколичественный спектральный анализ пробы минерала обнаружил содержание в нем высоких концентраций Zn, Ca, и As и ощутимых количеств (первые проценты) Mg, Cu, Co, Ni и Fe. В результате возникло представление о более сложном составе описываемого арсената, что было известно из литературных данных для аустинита, и о возможной находке нового члена в изоморфной серии аустинит — конихальцит.

Рентгеновское изучение образца показало ожидаемое сходство полученной дебаграммы минерала с дебаграммой конихальцита (см. табл. 1), а расчет параметров элементарной ячейки привел к результатам ($a_0 = 7,48$; $b_0 = 9,09$ и $c_0 = 5,92$ кХ), которые хорошо согласуются с аналогичными данными, известными в литературе для аустинита (Дэна и др., 1954). К сожалению, рентгенограмма этого минерала отсутствует.

Сомнения относительно диагностики арсената в виде аустинита постепенно отпадали. Завершающим исследованием минерала было проведение количественного микроанализа, выполненного в лаборатории ВИМС

Химический анализ аустинита и расчет его на формулу

Компоненты	Вес. %	Мол. колич.	Атомн. колич.	Группировка атомов	Колич. катионов	Валентный катион
Fe ₂ O ₃	0,40	—	—	—	—	—
CaO	17,11	305	305	305	0,86	1,72
MgO	2,54	63	63	50 } 355—1	0,14	0,28
				13	0,04	0,08
ZnO	24,26	298	298	298	0,83	1,66
CuO	1,55	19	19	19 } 356—1	0,05	0,10
CoO	1,01	13	13	13	0,04	0,08
NiO	0,98	13	13	13	0,04	0,08
As ₂ O ₃	44,64	194	388	{ 355 355—1	1,00	5,00
				33		9,00
H ₂ O [±]	5,80	322	644	{ 355 355—1		
				289 289—0,81		
Сумма	98,29	—	—	—	—	—

Формула арсената:



Избыток: As₂O₃ ~3,5% и H₂O ~2,5%.

Количество кислорода и гидроксида: O²⁻ = x; OH¹⁻ = 5-x; 2x + (5-x) = 9,00; x = 4; OH = 5-4=1.

аналитиком Т. И. Столяровой. Результаты анализа, приведенные в табл. 1, рассчитали на формулу $(\text{Ca}_{0,86}\text{Mg}_{0,14})(\text{Zn}_{0,83}\text{Cu}_{0,05}\text{Co}_{0,04}\text{Ni}_{0,04}\text{Mg}_{0,04})\text{AsO}_4(\text{OH})$. Они оказались чрезвычайно интересными, поскольку показали, что в месторождении действительно был обнаружен аустинит, в составе которого кроме обычных катионов — кальция и цинка, в заметном количестве содержатся медь, кобальт и никель. Проанализированный образец отвечает не только члену изоморфной серии аустинит — конихальцит, близкому к аустиниту, но и представителю возможного изоморфного ряда $\text{CaZnAsO}_4(\text{OH})$ — $\text{Ca}(\text{Co},\text{Ni})\text{AsO}_4(\text{OH})$ — $\text{CaCuAsO}_4(\text{OH})$, в которых минералы $\text{CaCoAsO}_4(\text{OH})$ и $\text{CaNiAsO}_4(\text{OH})$ пока в природе не найдены.

Нужно заметить, что в результатах химического анализа после его расчета на формулу арсената оказались избыток As₂O₃ (около 3,5%) и большой излишек H₂O (около 2,5%), которые можно связать: 1) частично с примесями в образце гидроокислов железа (от присутствия их полностью не удалось избавиться); 2) с наличием отдельно не определенной гигроскопической воды в пробе; 3) с вполне вероятными небольшими аналитическими погрешностями, так как анализ выполнен из навески 4—8 мг (для отдельных групп элементов); 4) с возможным сорбционным положением части мышьяка в коллоидном агрегате аустинита.

Генетическая характеристика описанных арсенатов

Прежде всего следует еще раз отметить, что генезис арсенатов, описанных в этой работе, в литературных источниках освещен очень слабо, а наши наблюдения по причине редкости минералов и ограниченности образцов также не отличаются необходимой полнотой. Тем не менее мы

решили по возможности обобщить и систематизировать, так как даже в не вполне завершенном виде они, несомненно, должны иметь определенное значение, составляя основу для дальнейших исследований.

Источником мышьяка в изучаемой зоне гипергенеза послужили процессы окисления первичных арсенидов (пималтин, саффорит, никелин и др.), сульфидов и сульфоарсенидов (халькопирит, сфалерит, блеклые руды), а также разложение вмещающих их карбонатных минералов (кальцит, анкерит) и карбонатизированных пород. Минеральный состав и степень карбонатизации первичных руд прежде всего влияли на течение и характер процессов их гипергенного изменения. В частности, высокое содержание в рудах теннантита, который при окислении является источником свободных кислот, в том числе и серной, способствовало образованию ощутимо кислой среды на начальном этапе гипергенного минералообразования. В то же время преимущественно сфалерит-халькопиритовый состав рудных агрегатов создавал умереннокислую или даже нейтральную обстановку.

В связи с тем, что арсениды разлагаются раньше и быстрее, чем медь- и цинк-содержащие сульфоарсенидные минералы, образование арсенатов этих элементов в основном протекало на поздних, завершающих этапах формирования зоны окисления месторождения. Поэтому главные рудогенные элементы (Co и Ni) лишь в виде незначительных примесей могли войти в их состав, заметно накапливаясь только в наиболее ранних по времени образования арсенатах, отлагающихся близ арсенидной минерализации.

Образующиеся в ходе окисления руд растворы испытывали перемещение. Истечение растворов, очевидно, происходило медленно и во многих случаях имело характер капиллярного просачивания, в связи с чем на месторождении широко распространенными оказались натечно-почковидные агрегаты арсенатов с ярко выраженным зональным строением. Зональность могла быть дополнительно связана как со стадийностью изменения первичных минералов, так и с различиями в растворимости солей отдельных металлов, обусловившими закрепление этих элементов в разновременных зонах арсенатных агрегатов, а также с явлениями более поздней перекристаллизации и перераспределения слагающих их веществ.

В зависимости от конкретных условий разложения рудного материала в зоне окисления месторождения создавалась среда, различающаяся по физико-химическим параметрам (концентрации растворов, их щелочности и окислительно-восстановительной способности), и свойственная ей ассоциация минеральных видов, в частности арсенатов. Эту совокупность условий и отвечающих им минералов, очевидно, и следует рассматривать как стадию в процессе гипергенной минерализации. В то же время нужно учитывать, что стадия не обязательно соответствует этапу во временной последовательности минералообразования. Различные стадии из-за неоднократного изменения условий окисления, повторяемости типов окисляющихся руд и возможности одновременного изменения их могут быть одновременными, могут иметь обратную последовательность и могут повторяться в общем ходе развития гипергенной зоны.

При высокой карбонатности рудных тел данного месторождения главным в эволюции гипергенной среды было повышение ее щелочности. Поэтому за основу выделения стадий в процессе образования арсенатов наиболее удобным оказалось принять их кислотно-щелочную характеристику.

Для описанных арсенатов меди и цинка в литературе (Guillemin, 1956) имеются следующие экспериментальные сведения относительно характера среды при их образовании: оливинит (очевидно, и адамин) — рН среды ~ 3 ; тиролит — среда умеренно кислая, рН $\sim 4-6$; конихальцит — отчетливо щелочные условия синтеза (величина рН ~ 8 и выше). Последние данные, видимо, могут быть отнесены и к аустиниту.

Заключение

При изучении описанных минералов и взаимоотношений между ними на месторождении были получены генетические данные, кратко изложенные в описании арсенатов. Среди них особенно важны следующие наблюдения:

1. Арсенаты изоморфной серии оливинит — адамин распространены близ участков с окисляющимися первичными минералами и содержат в виде примесей почти все рудогенные элементы. Образование их могло протекать в условиях мало дифференцированной и слабо нейтрализованной среды.

2. Отложение более распространенного в зоне окисления тиролита было связано с перемещенными гипергенными водами, испытывавшими нейтрализацию и значительные изменения состава в сторону уменьшения роли в них рудогенных и увеличения содержания петрогенных компонентов (присутствие в тиролите кальция, щелочей, хлора). Отношение к оливиниту осталось неясным.

3. Конихальцит распространен в основном во вмещающих породах и во многих случаях наблюдался в виде отложений на тиролите. Тесно ассоциирует с более поздними хризоколлой и арагонитом. Отсюда можно полагать, что стадия конихальцита имела нейтрально-щелочной характер и была или одновременной с тиролитовой, но разделенной с ней пространством, или следовала за ней.

4. Остались не вполне определенными условия образования обнаруженного на месторождении аустинита; но думается, что этот арсенат относится к начальному этапу окисления высококарбонатных руд, обогащенных сфалеритом (источник цинка), когда среда оказалась для него благоприятной — нейтрализованной и содержащей разнообразные рудные компоненты, попавшие и в его состав.

Таким образом, для данной зоны окисления на позднем этапе формирования, когда происходило отложение описанных арсенатов меди и цинка, оказалось возможным выделить три стадии минералообразования.

Стадия повышенной кислотности среды характеризуется как начальная при окислении руд, содержащих теннантит (источник кислот). Протекает процесс лимонитизации с закреплением на месте железа. На лимоните отлагаются адамин-оливинитовые почковидные агрегаты. Гипергенные растворы мало дифференцированы. Окислительный потенциал их достаточно высок. Величина рН среды ~ 3.

Стадия умеренной кислотности среды более поздняя, связана с минералообразованием из перемещенных разбавленных вод зоны окисления. Отлагается тиролит, фиксирующий в своем составе кальций и другие компоненты вмещающих оруденение минералов и пород. Величина рН среды достигает 4—6.

Стадия отчетливо щелочная. С одной стороны, проявляется в удалении от первичного оруденения как более поздняя, чем предыдущая; минералы образуются главным образом в трещинах вмещающих пород — отлагаются конихальцит, позднее хризоколла и арагонит. С другой стороны, отвечает образованию аустинита близ сфалеритсодержащих рудных агрегатов при их повышенной карбонатности и быстрой нейтрализации среды. Когда в руде одновременно присутствуют теннантит и сфалерит, можно ожидать вначале адамин, а затем аустинит с промежуточным отложением тиролита. Величина рН стадии ~ 8 и выше.

Выделенные стадии арсенатообразования (оливинитовая, тиролитовая и конихальцитовая) могут как следовать одна за другой, так и протекать почти параллельно в связи с перемещением гипергенных вод и разнотипностью одновременно окисляющихся руд месторождения.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- Дона Дж. Д., Дона Э. С., Фрондель К. Система минералогии, т. II, п/т. 2. ИЛ, 1954.
- Дунин-Барковская Э. А. Конихальцит из хребта Каржантау в Южном Казахстане.— Записки Узб. отд. Всес. мин. об-ва, 1959, вып. 13.
- Дунин-Барковская Э. А. О новых членах изоморфного ряда оливинит-адамин.— Записки Всес. мин. об-ва, 1960, вып. 4.
- Дунин-Барковская Э. А. Конихальцит и сташицит из Лачин-Ханы. Записки Всес. мин. об-ва, 1962, вып. 2.
- Мухеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. Госгеолтехиздат, 1957.
- Чугров Ф. В. Конихальцит из месторождений Кызыл-Эспе в Казахстане.— Записки мин. об-ва, 1951, вып. 2.
- Berry L. G. Observations on conicalcrite, cornwallite, euchroite and olivenite.— Amer. Min., 1951, 36, N 1—2.
- Brendler W. On the identity of austinit and brickerite.— Amer. Min., 1938, 23, N 5.
- Guillemin C. Étude minéralogique métallogénique du gîte plumbocuprifère du Cap Garonne.— Bull. Soc. Min., 1952, 75, N 1—3.
- Guillemin C. Contribution a la minéralogie des arséniates, phosphates et vanadates de cuivre.— Bull. Soc. Min., 1956, 79, N 1—3.
- Минчева-Стафанова И. Нови минерали за България: тиролит, коривалит, конихалцит, евхроит и купроадамит. — Изв. на Геол. Инст. «Сташимир Димитров», София, 1962, кн. 10.
- Минчева-Стафанова И. Рентгеноструктурен метод за определяне химичния състав на междинните членове от редицата оливинит — адамит.— Изв. на Геол. Инст. «Сташимир Димитров», София, 1965, кн. 14.
- Staples L. W. Austinite, a new arsenate mineral, from Gold Hill, Utah.— Amer. Min., 1935, 20, № 2.

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

Г. А. АННЕНКОВА

НОВЫЕ ПОСТУПЛЕНИЯ

За 1969 г. фонды музея пополнились 800 образцами, включая 20 минералов, до сих пор отсутствовавших в систематической коллекции. Среди них 10 минералов относятся к числу новых, открытых в последние годы гидроглауберит акдалаит, купростибит, агардит и т. д.

Новые экспонаты значительно расширили представления о минералогии отдельных месторождений, свойствах минералов и процессах минералообразования. В этом отношении очень большой интерес представляет коллекция, переданная Л. М. Лебедевым. В ней собраны минералы отложение которых связано с разгрузкой термальных вод в районе буровых скважин Джульфы в Нахичеванской АО и Челекена в ТуркмССР. На основе этого материала была создана специальная выставка «Современные гидротермальные образования». Среди ее экспонатов можно видеть образовавшиеся за два года отложения самородного свинца до 0,5 см толщиной на стенках каптажных труб; почковидный сфалерит, выросший за шесть месяцев на термометре, попавшем в скважину; пирит на волоках каната, выделившийся за три года; барит, почти нацело заполнивший за три года трубу диаметром 5 см; натечные агрегаты и корки кальцита и арагонита на всевозможных предметах, оказавшихся вблизи скважин (траве, толе, сандалии). Особую ценность придает образцам указание периода времени, в течение которого происходило выделение минерала.

К современным гидротермальным образованиям относятся и образцы киновари, реальгара, вайракита, ломонита, ангидрита с о-ва Сахалин. Разнообразие минерального состава и значительные количества отложений наглядно демонстрируют интенсивность процесса современного минералообразования.

Большой интерес представляют образцы данбурита, привезенные этим летом экспедицией музея из Средней Азии. Данбурит представлен землистыми белоснежными включениями округлой формы диаметром 0,2–2 см в светло-сером полупрозрачном гипсе. Находки данбурита в осадочном месторождении заставляют по-новому взглянуть на процесс его образования. Часть этих генетически интересных образцов предназначена для обменного фонда.

Экспедицией музея привезен из Мульводжа на Памире энстатит, необычный по химическому составу. Как показали оптические и спектральные исследования, он является крайним магнизальным членом изоморфного ряда $Mg_2Si_2O_6 - Fe_2Si_2O_6$. По внешнему облику это снежно-белые или сероватые обломки по спайности крупных (до 10 см в диаметре) кристаллов. По плоскостям спайности и внешним ограничениям их наблюдается интенсивное замещение тонкочешуйчатым белым тальком. Своим образом

химического состава свидетельствует о необычной геохимической обстановке района.

К числу уникальных поступлений этого года относится кристалл серы, который экспонируется на выставке кристаллов. Он был обнаружен на Водинском месторождении Куйбышевской области и передан в музей учащимися 250 школы г. Москвы. Хотя кристалл несколько пострадал во время добычи, грани пинакоида и частично трех дипирамид сохранились. Высота кристалла 12 см, большое сечение дипирамиды имеет 12 × 10 см.

В 1969 г. значительно пополнились коллекции по отдельным месторождениям. Например, из Хайдаркана Кирг. ССР привезены штуфы крупнопластинчатого аурипигмента, конихальцит, сервантит, а также чапманит, ливингстонит, фармаколит, энаргит, лишь в последние годы обнаруженные на этом месторождении. Коллекция редких минералов — штейгерита, корвусита, бокита, карбонат-цианотрихита, роскоэлита — поступила в музей из Каратау (дар Е. А. Анкинович).

На Волынском месторождении Украины была подобрана серия топазов с включениями кристаллов микроклина до 2 см, слюды, фенакита, веероподобного флюорита.

Значительно обогатилась коллекция по карбонатитам Сибири. В ней появились окерманит, гакманит, амфибол-асбест, псевдоморфозы эгирина по шорломиту; добавились новые образцы карбоцернита, анкилита, бербанкита. Этими экспонатами музей обязан Л. С. Егорову, Н. Е. Евзиковой, М. П. Орловой (Ленинград), Т. Б. Здорик (Москва).

Очень большой интерес вызвал образец отавита — минерала, до последнего времени не известного на территории Советского Союза. Он был найден в Оренбуржье, в пермских песчаниках. Это тонкозернистый агрегат белого цвета, который совместно с кальцитом, малахитом и другими карбонатами цементирует песчаник. Образец передан в музей ленинградскими исследователями Н. П. Трифионовым и Е. З. Бурьяновой.

Среди зарубежных поступлений 1969 г., полученных в результате обмена с научно-исследовательскими институтами, музеями и любителями камня, представлены образцы из 29 стран. Обращают внимание несколько очень редких минералов: бенстонит (Индия), растумит (Афганистан), Седжоакинит, тихит и нортупит (Танзания). В систематической коллекции выставлен образец нового минерала — агардита, недавно открытого в Марокко и описанного Дитрихом в 1969 г.

К числу наиболее ценных поступлений относится кристалл темноокрашенного прозрачного цоизита из Танзании размером 2,5 × 4 см. Он обладает редкой особенностью — четко выраженным трихроизмом в синих, аметистовых и пурпурных тонах.

Поражает размерами кристаллов кридит из Мексики. Величина отдельных индивидов варьирует от 2 до 5 мм. Кристаллы прозрачны, имеют клиновидную форму, собраны в щетки. Из Испании и Италии поступили кристаллы доломита в виде ромбоэдров с длиной ребра до 5 см. Благодаря прозрачности в них наблюдается эффект двупреломления. Музей получил также крупные кристаллы пирротина из Румынии, эпсомита из ГДР, адамина из Мексики.

Третью часть всех зарубежных поступлений составляют образцы, привезенные из Венгрии. Автор заметки во время научной командировки имела возможность посетить ряд геологических учреждений и несколько месторождений этой страны. Знакомство с минералогическими коллекциями Будапешта и Сегеда позволило на месте отобрать материал, интересный для Минералогического музея АН СССР. Были получены образец сплошного мелкозернистого литиофорита размером 2,5 × 5 см, ряд прекрасных образцов мауритцита из Эрдебеньи, где он впервые был обнаружен венгерскими исследователями в 1957 г. Месторождение Эрдебенье теперь

представлено в музее тонкоигольчатым филлипситом, тридимитом, цедоном и сидеритом, образующим шаровидные сростки. Диаметр шаров 1—2 см, а на одном образце даже 5 см.

Из полиметаллического месторождения Лапафе получен образец гринокита на кальците. Появление гринокита в этом месторождении связано с выносом кадмия из сфалерита на поздней стадии гидротермального процесса.

Бокситы являются главным минеральным богатством Венгрии, поэтому видное место в венгерской коллекции занимают бокситы, различные по составу, структуре и внешнему облику, а также минералы-спутники бокситовых месторождений: гетит, гематит, алунит, гипс, алюминит, каолин, пиролюзит, манганит. На месторождении Дунабогданы была собрана коллекция десминов и шабазитов. Особенно хороши образцы шабазита: бесцветные или розовые кристаллы 0,2—0,3 см, реже 1 см, нарастающие на пластинчатый желтый кальцит или выполняют полости в андезитах. Сложные чечевицеобразные двойники шабазита — так называемые фаволиты — достигают 5—7 см в диаметре. Пополнили коллекцию образцы из месторождения Речк: людонит, пизанит, хальконтит, которых ранее не было в музее.

Новые экспонаты из Венгрии обогатили фонды музея, расширили наши знания по минералогии этой страны. Важным результатом поездки является договоренность с венгерскими коллегами о постоянном обмене минералами.

В 1969 г., как и в прежние годы, фонды музея пополнялись из трех основных источников: экспедиции музея, различные геологические институты и обмен с зарубежными коллегами. Однако, если раньше основная масса образцов доставлялась экспедициями музея, то в 1969 г. все три источника дали примерно равное количество образцов.

Резко возросло число образцов, полученных от немосковских исследователей, что объясняется укреплением контактов с институтами Ленинграда, Тбилиси, Новосибирска и Киева.

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

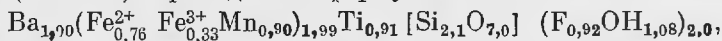
МАРГАНЦЕВЫЙ БАФЕРТИСИТ ИЗ МАССИВА БУРПАЛА
(СЕВЕРНОЕ ПРИБАЙКАЛЬЕ)

Минерал из группы бафертисита в небольших количествах обнаружен в дайке микроклинизированных гранит-аплитов, приуроченной к центральной части щелочного массива Бурпала, совместно с решетчатым микроклином, кварцем, эгирином, рибекитом и акцессорными цирконом, астрофиллитом, свинцовым бетафитом, альпидитом, нептунитом, криолитом. Размеры выделений минерала обычно не превышают десятых долей миллиметра; в одном случае был найден выветрелый кристалл размером 5×2 мм.

Выделения бафертисита, как правило, в той или иной степени замещены белым лейкоксеноподобным агрегатом, что чрезвычайно затруднило получение чистого материала для исследования. Для выделения чистого минерала было произведено его дробление до размера менее 0,1 мм и последующее центрифугирование с проверкой чистоты в иммерсионных жидкостях. Полученный этим путем чистый материал, к сожалению, из-за чрезмерно малого размера частиц не мог быть использован для определения удельного веса.

Минерал интенсивно окрашен в оранжевый цвет, обладает стекляннным блеском и характеризуется совершенной спайностью по (001). При микроскопическом изучении установлен сильный плеохроизм по схеме: N_g — зеленовато-желтый, N_m — желтый, N_p — красновато-бурый. Показатели преломления измерены с помощью высокопреломляющих иммерсионных жидкостей: $n_g = 1,852$; $n_m = 1,813$; n_p (вычисл.) = 1,786; $2V = 80^\circ$.

Дебаеграмма минерала близка к эталонной дебаеграмме бафертисита (Семенов, Чжан Пей-шань, 1959). Химический анализ минерала был произведен Г. В. Любومیловой из навески 35 мг. Пересчет результатов анализа (табл. 1) приводит к формуле



которая соответствует теоретической формуле минералов структурного типа бафертисита.

Для описанных в минералогической литературе бафертиситов из Байюнь-Обо (КНР) и Казахстана характерно резкое преобладание железа над марганцем в группе В. Отношение Fe/Mn в бафертисите из КНР равно 15. Бафертисит из Казахстана также характеризуется резким преобладанием закисного железа над марганцем: Fe/Mn = 10.

Бафертисит из массива Бурпала отличается от ранее обнаруженных бафертиситов значительным содержанием марганца, преобладающего в атомном выражении над закисным железом, что позволяет констатировать для минералов этой группы возможность неограниченного изоморфизма $\text{Mn} \rightarrow \text{Fe}$ по аналогии с рядами астрофиллит — куплетскит, нептунит —

Химические анализы бафертисита

Компоненты	Микроклиновыи аплит, Бурпала		Байюнь-Обо, КНР	Щелочные граниты Казахстан
	Вес. %	Атомн. колич.	Вес. %	вес. %
SiO ₂	25,18	4192	23,68	24,40
TiO ₂	14,27	1781	15,39	14,06
Nb ₂ O ₅	0,32	25	0,84	0,81
Al ₂ O ₃	1,00	196	0,29	1,43
Fe ₂ O ₃	3,67	459	1,08	3,43
FeO	10,82	1506	22,56	20,94
MnO	12,77	1800	1,62	2,82
MgO	Не обн.	—	0,50	0,10
CaO	0,30	53	0,37	0,16
BaO	26,59	1734	29,98	26,61
K ₂ O	0,33	70	0,12	0,50
Na ₂ O	0,38	133	0,49	0,42
H ₂ O ⁺	2,16	—	1,65	1,71
H ₂ O ⁻	—	—	1,14	—
Cl	—	—	0,63	—
F	3,50	1842	—	3,46
— O = F ₂	1,47	—	0,14	—
С у м м а	99,82		99,20	99,54 *
Аналитик	Г. В. Любомилова		М. Е. Казакова	З. Т. Катаева
Литературный источник	Материал авторов		Семенов и др., (1959)	Минеев (1968)

* 0,20% Li₂O.

манганонептунит и т. д. Обнаруженный минерал, следовательно, является новой марганцевой разновидностью бафертисита.

Учитывая определенную структурную близость бафертисита и астрофиллита, а также принципиальную возможность изоморфизма калия с барием (калиевые полевые шпаты), можно было бы допустить вероятность существования изоморфного ряда бафертисит — астрофиллит. Однако многочисленные анализы астрофиллита показывают, как правило, содержание окиси бария, не превышающее 0,3% даже в тех случаях, когда астрофиллит находится в парагенетическом отношении с бафертиситом, а содержание окиси калия в бафертисите, не исключая указанные выше случаи, не превышает 0,5%.

Астрофиллит и бафертисит обладают близкими физическими свойствами, включая магнитные, и часто находятся в одном парагенезисе, что может приводить к ошибкам при выделении мономинерального материала. Чтобы избежать ошибок при разделении этих двух минералов, укажем на некоторые основные простейшие диагностические признаки.

Бафертисит в отличие от астрофиллита характеризуется оранжевым оттенком окраски. Кроме того, бафертисит раскалывается на более грубые спайные пластинки, которые при раздавливании не расщепляются на листочки, а распадаются на неправильные обломки.

Открытие марганцевого члена в группе бафертисита позволяет остановиться на зависимости свойств минералов этого ряда от соотношения в

них железа и марганца. При сопоставлении физических свойств титано-силикатов структурных типов астрофиллита и нептунита, для которых характерно широкое развитие изоморфизма марганца и железа, отмечалось (Семенов, 1956; Власов и др., 1959), что при увеличении железистости этих минералов увеличиваются удельный вес и показатели преломления, а также существенно меняется значение угла оптических осей. Изменение физических свойств соответствует атомным весам и удельным рефракциям указанных элементов. Сравнение оптических констант марганцевого бафертисита с его железистым аналогом (табл. 2) свидетельствует о том, что в данном случае эта закономерность подтверждается.

Находки бафертисита в парагенезисе с астрофиллитом в щелочных гравитах различных районов СССР (Прибайкалье, Казахстан, Средняя Азия) позволяют считать его распространенным материалом апогранитных щелочных метасоматитов.

Таблица 2

Зависимость физических свойств титаносиликатов от содержания марганца

	Астрофиллит		Нептунит		Бафертисит	
	Ловозеро	Ловозеро (куплетскит)	Калифорния	Ловозеро	Казахстан	Бурпала
Мп, вес. %	1,38	27,65	0,85	12,94	1,62	12,77
n_g	1,738	1,731	1,736	1,713	1,862	1,852
n_m	1,707	1,699			1,835	1,813
n_p	—	—	1,700	1,694		
$2V$	+70—80°	—79°	+49°	+34—34°	86°	80°
Уд. вес	3,3	3,201	3,19	3,19	4,25—3,96	
Литературный источник	—	Семенов (1956)	По данным В. И. Герасимовского (Власов и др., 1959)		Минеев (1968)	Материал авторов

В заключение остановимся на вопросах номенклатуры минералов. Пример бафертисита убеждает в неудобстве «рациональных» названий, присваиваемых по химическому составу минералов. В случае бафертисита, например, включение железа в название минерала как бы заранее исключает возможность изоморфного замещения его марганцем. Видимо, в дальнейшем надо избегать названий новых минеральных видов по их химическому составу, оставив химический принцип в качестве ведущего при названиях разновидностей в пределах одного структурного типа.

ЛИТЕРАТУРА

Власов К. А., Кузьменко М. В., Еськова Е. М. Ловозерский щелочной массив. Изд-во АН СССР, 1959.
 Минеев Д. А. Геохимия апогранитов и редкометалльных метасоматитов Северо-Западного Тарбагатая. Изд-во «Наука», 1968.
 Семенов Е. И. Куплетскит — новый минерал группы астрофиллита. — Докл. АН СССР, 1956, 108, № 5.
 Семенов Е. И., Чжан Пей-шань. Новый минерал — бафертисит. — Sci. Record, new ser., 1959, 3, № 12.

А. Ф. ЕФИМОВ, Е. М. ЕСЬКОВА, Л. И. ЛОСКУТОВА,
Н. Г. ШУМКОВА

О НОВОЙ НАХОДКЕ БАРИЛИТА В СССР

Барилит, очень редкий диортосиликат бериллия и бария, известен в настоящее время в двух генетических типах эндогенных образований: 1) в полиметаллических контактово-метасоматических месторождениях (Франклин, Нью-Джерси; Лонгбан, Швеция), залегающих в карбонатных породах на контакте с гранитными интрузиями (Aminoff, 1923; Palache, Bauer, 1930), и 2) в послемагматических образованиях экзоконтактных ореолов массивов нефелиновых и щелочных сиенитов (Силл Лэйк, Лабрадор, Канада; Вишневые Горы, Урал). Почти всегда барилит встречается в качестве редкого акцессорного минерала и только на месторождении Силл Лэйк образует крупные промышленные концентрации.

В СССР барилит был известен только в щелочном комплексе Вишневых Гор (Жабин, Казакова, 1960). Вторая находка барилита в Союзе сделана одним из авторов настоящей статьи, сотрудником минералогической лаборатории Центральной геохимической экспедиции ИМГРЭ Л. М. Лоскутовой при обработке проб, собранных А. Ф. Ефимовым и Е. М. Еськовой по щелочным метасоматитам одного из районов западного склона Урала. Диагностика минерала и его изучение были проведены А. Ф. Ефимовым и Е. М. Еськовой.

В щелочных комплексах барилит встречается в близких парагенетических ассоциациях. В Силл Лэйк он совместно с эвдидимитом приурочен к лейкократовым, обычно альбитизированным участкам зоны фенитизированных полосчатых гнейсов вблизи контакта их со щелочными сиенитами. Здесь же встречаются маломощные барилитовые и барилит-кварцевые прожилки. Кроме эвдидимита, барилит ассоциирует с альбитом-клевеландитом, арфведсоцитом, кварцем, мусковитом, сфалеритом, карбонатом, пирохлором, нептунитом, ниобофиллитом и др. (Heinrich, Quon, 1963).

В Вишневых Горах барилит наблюдается в маломощных кальцитовых и кварц-кальцитовых прожилках, залегающих в фенитах и относящихся ко II фазе стадии послемагматической карбонатизации. Характерной ассоциацией для него являются кальцит, ильменит, барит и гармотом.

В изучаемых авторами щелочных послемагматических апотуфовых и апокарбонатно-глинистых метасоматитах западного склона Урала среди разнообразных щелочных метасоматитов, представленных биотит-полевошпатовыми, эгирин-полевошпатовыми, рибекит-полевошпатовыми, гематит-полевошпатовыми разновидностями и мономинеральными микроклинитами и альбититами, барилит отмечается только в эгирин-полевошпатовых метасоматитах, в которых связан преимущественно с поздней минеральной ассоциацией: альбитом, кальцитом, сульфидами (пиритом, сфале-

Таблица 1

Физические свойства барилита из щелочных комплексов

Свойства	Щелочные метасоматиты западного склона Урала	Поздние кальцитовые и кварц-кальцитовые прожилки Вишневых Гор	Альбитизированные и фенитизированные гнейсы Силл Лейка
	1	2	3
Форма образования	Мелкие пластинчатые выделения	Призматические кристаллы (с квадратным сечением)	Выделения до 5 см и прожилки до 2,5 см
Цвет	Бесцветный до белого с перламутровым блеском	Бесцветный до белого с голубым оттенком	Бесцветный, белый, светло-розовый
Спайность	Совершенная по (001) и (100)		
Твердость	7	7	7
Уд. вес	—	4,027	3,96
n_g	1,706	1,695	1,706
n_p	1,700	1,690	1,680
$n_g - n_p$	0,006	0,005	0,026
$2V$	—	Средний	60°
Оптический знак	Двуосный	Положительный	—
$a_0, \text{Å}$	—	9,8	—
b_0	—	11,6	—
c_0	—	4,63	—
Литературный источник	Материал авторов	Жабин, Казакова (1960); Абрашев, Белов (1962)	Heinrich, Deane (1962)

Таблица 2

Химический состав барилита из щелочных комплексов

Компоненты	Вес. %	Атомн. колич.	Вес. %	
	1		2	3
BeO	15,05	0,6015	16,54	15,00
BaO	46,12	0,3007	42,90	46,12
CaO	0,32	0,0057	1,80	0,15**
PbO	0,25	0,0011	—	—
Fe ₂ O ₃	0,10	0,0006	0,05	0,08
Al ₂ O ₃	—	—	—	0,04
SiO ₂	36,24	0,6029	35,44	38,52
± H ₂ O	1,87*	—	1,96*	0,11
Сумма	99,92	—	98,69	100,02
Уд. вес	—	—	4,02	3,96
Литературный источник	Материал авторов	—	Жабин, Казакова (1960);	Nickel, Charette (1962)

* П.п.п.

** Включая небольшое количество магния.

Примечание. 1 — из эгирин-полевошпатовых послемагматических метасоматитов западного склона Урала; 2 — из поздних кальцитовых и кварц-кальцитовых прожилков в фенитовом ореоле миаскитового массива Вишневых Гор; 3 — из барилит-кварцевых прожилков в фенитизированных гнейсах Силл Лейка, Лабрадор, Канада.

Межплоскостные расстояния барилита щелочных комплексов СССР
(условия съемки: Си-излучение, Ni-фильтр, $D = 57,3$ м.м, $d = 0,6$ м.м.
Аналитики Н. Г. Баталиева, Ф. Л. Александров)

Щелочные метасоматиты Западного склона Урала		Кальцитовые и кварц-кальцитовые прожилки Вишневых Гор (Жабин, Казакова, 1960)		Щелочные метасоматиты Западного склона Урала		Кальцитовые и кварц-кальцитовые прожилки Вишневых Гор (Жабин, Казакова, 1960)	
I	d, кХ	I	d, кХ	I	d, кХ	I	d, кХ
7	3,40	10	3,39	—	—	3	1,183
3	3,25	—	—	—	—	4	1,168
7	3,05	5	3,05	—	—	3	1,147
10	2,94	10	2,93	2	1,132	5	1,134
3	2,46	10	2,47	3	1,103	5	1,103
4	2,34	8	2,35	1,5	1,083	4	1,083
3	2,21	6	2,22	2	1,040	4	1,040
2	2,08	6	2,08	—	—	4	1,015
1,5	1,893	6	1,893	2	0,950	4	0,954
3	1,860	8	1,861	—	—	5	0,934
—	—	4	1,747	—	—	5	0,909
3	1,686	6	1,690	—	—	5	0,891
1,5	1,626	6	1,630	—	—	4	0,877
2	1,567	3	1,569	2	0,865	6	0,865
2	1,530	5	1,532	—	—	6	0,854
2	1,493	3	1,494	—	—	5	0,844
—	—	4	1,450	3	0,833	6	0,833
—	—	4	1,426	3	0,826	—	—
4	1,218	5	1,220	—	—	6	0,796

ритом, галенитом, халькопиритом, молибденитом), флюоритом и редкоземельными (бербанкитом, бастнезитом и анкилитом).

Барилит образует здесь мелкие разрозненные бесцветные или белые пластинчатые выделения с совершенной спайностью в двух направлениях. Физические свойства и химический состав барилита близки к таковым из других месторождений (см. табл. 1 и 2). Рентгенограмма порошка барилита аналогична эталонной рентгенограмме вишневогорского барилита (табл. 3).

Химический анализ барилита, выполненный из микронавески 30 мг аналитиком Н. Г. Шумковой, пересчитывается на формулу $Ba_{1,02}Be_{1,99} \times [Si_{2,00}O_{7,02}]$, полностью соответствующую структурной формуле минерала (Ygberg, 1941; Smith, 1956; Абрашев, Белов, 1962).

Барилитсодержащие эгирин-полевошпатовые метасоматиты характеризуются присутствием разнообразных минералов бария и стронция. В них отмечаются бариевый пирохлор, барит, бербанкит, баотит, лампрофиллит, стронцианит, анкилит.

Помимо барилита, в щелочных метасоматитах западного склона Урала отмечается в качестве аксессуарной примеси и другая бериллиевая минерализация: минерал из группы гельвин-гентгельвина и бериллиевый везувиан, встречающиеся в гематит-полевошпатовых апотуфовых метасоматитах.

Вторая находка барилита в СССР в ассоциации, близкой к геологической позиции барилитового месторождения Силл Лейк, лишней раз указывает на возможность нахождения подобного типа месторождений.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- Абрашев К. К., Белов Н. В.* Кристаллическая структура барилита $BaVe_2Si_2O_7$.— Докл. АН СССР, 1962, 144, № 3.
- Жабин А. Г., Казакова М. Е.* Барилит ($BaVe_2Si_2O_7$) из Вишневых Гор — первая находка в СССР.— Докл. АН СССР, 1960, 134, № 2.
- Aminoff G.* Om en association med barylite och hedyfan vid Långban.— Geol. fören. i Stockholm förhandl., 1923, 45, H. 1—2, N. 352.
- Heinrich E. Wm., Deane R. W.* An occurrence of barylite near Seal Lake, Labrador.— Amer. Min., 1962, 47, № 5—6.
- Heinrich E. Wm., Quon.* Neptunite from Seal Lake, Labrador.— Canad. Min., 1963, 7.
- Ygberg E. R.* On the structure of barylite.— Geol. fören. i Stockholm förhandl., 1941, 63, H. 4, N 427.
- Nickel E. H., Charette D. J.* Additional data on barylite from Seal Lake, Labrador.— Amer. Min., 1962, 47, N 5—6.
- Palache Ch., Bayer L. H.* On the occurrence of beryllium in the Zink deposit of Franklin, New Jersey.— Amer. Min., 1930, 15, N 1.
- Smith W. C.* Unit cell and space group of barylite.— Amer. Min., 1956, 41, N 5—6.

А. Г. ЖАБИН, Н. Г. ШУМЯЦКАЯ, Н. С. САМСОНОВА
**БЕРБАНКИТ ИЗ КАРБОНАТИТОВОГО КОМПЛЕКСА
 АРБАРАСТАХ (ЯКУТИЯ)**

Ультрасосновой — щелочной карбонатитовый комплекс Арбарастах входит в состав Алданской карбонатитовой провинции. Наиболее распространенными породами Арбарастаха являются следующие (в порядке относительного возраста): слюдяные пироксениты — нефелин-пироксеновые породы — апатит-форстерит-магнетитовые породы — сиениты — карбонатиты. Карбонатиты образуются в такой последовательности: а) кальцитовые с диопсидом, б) кальцитовые с форстеритом или хондродитом, в) доломит-кальцитовые, г) доломитовые и д) доломит-анкеритовые.

Наибольшее количество находок акцессорного бербанкита сделано в наиболее поздних доломит-анкеритовых карбонатитах, образующих мало-мощные жилы (10—20 см) и тонкие прожилки. В этих жилах обнаружены также витерит, стронцианит, бастнезит, хуанхит $\text{CeBa}[\text{CO}_3]_2\text{F}$, сфалерит, галенит, магнетит.

Подвергшийся полному анализу бербанкит (обр. 1464-А) был обнаружен в кальцит-флюоритовых прожилках, пересекающих кальцитовые

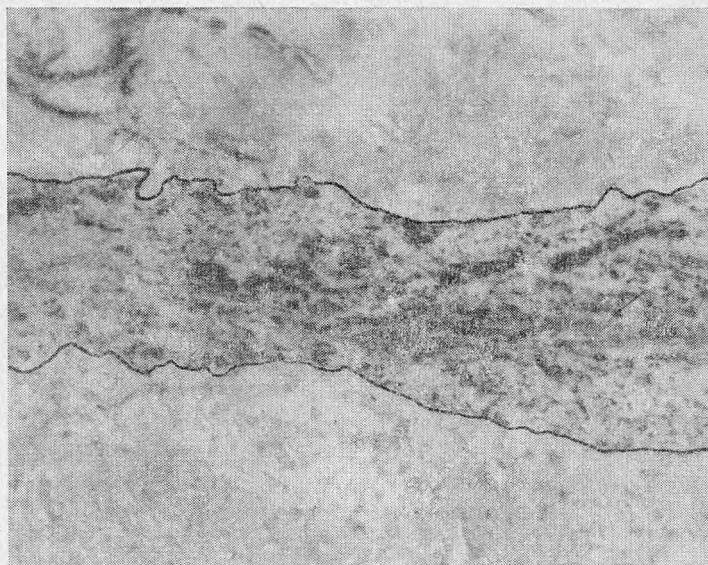


Рис. 1. Бербанкит-флюоритовый прожилок в карбонатной породе (черное — флюорит, серое — бербанкит). Натур. вел.

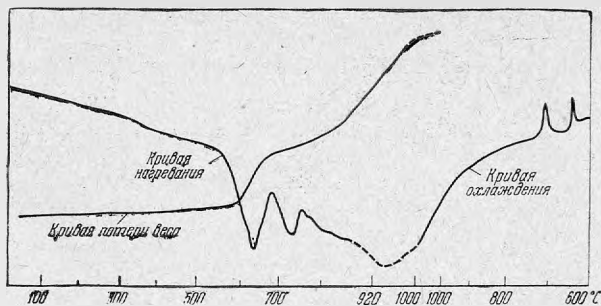


Рис. 2. Кривые нагревания и потери веса берберита из Арбарастаха. Аналитик Н.С. Горохова, ИМГРЭ, 1966

Навеска обр. 1464-А — 96 мг; потери: 800° С — 6 мг,
920° С — 5 мг, всего — 19 мг

мелкозернистые породы неопределенного генезиса (рис. 1). Глыбы этих пород были найдены в центре Арбарастаха, в ручье Борисовом.

Цвет берберита ярко-розовый. Он образует во флюорите зерна размером 1—3 мм или крупные радиальнолучистые сростки с размером отдельных призматических индивидов до (3—4) × 40 мм. Оптически одноосный; $n_o = 1,627 - 1,628$; $n_e = 1,616 \pm 0,002$; удельный вес 3,386. Кривая нагревания приведена на рис. 2; она близка к эталонной.

Берберит из Арбарастаха по химическому составу сходен с берберитом из Восточной Сибири (Здорик, 1966); у него также установлено пониженное содержание бария (см. табл. 1). В составе редких земель, помимо обычного для берберитов Се-La-максимума, содержится значительное количество Nd. Состав лантаноидов, определенный рентгено-спектральным методом (в вес. %) в химическом осадке TR_2O_3 , следующий:

Таблица 1

Пересчет химического анализа берберита из Арбарастаха *

Компоненты	Вес. %	Мол. колич.	Атомн. колич. катионов	Колич. катионов	Группировка катионов по двум независимым группам
Na_2O	11,56	0,18645	0,37290	2,367	2,935 (≈ 3)
K_2O	0,60	0,00637	0,01274	0,081	
				{0,487}	
CaO	13,91	0,24803	0,24803	{1,088	2,936 (≈ 3)
SrO	16,65	0,16067	0,16067	1,020	
BaO	4,10	0,02673	0,02673	0,170	
TR_2O_3	16,15	0,04900	0,09800	0,625	
MnO	0,05	0,00070	0,00070	0,004	
Fe_2O_3	0,37	0,00232	0,00464	0,029	
H_2O^-	0,13	—	—	—	—
H_2O^+	1,63	0,09056	0,18112	1,144	—
F	0,20	—	—	—	—
CO_2	34,66	0,78754	0,78754	5,000	5,000
Σ_1	99,95	—	—	—	—
$-O = F_2$	-0,08	—	—	—	—
Σ_2	99,87	—	—	—	—

* Аналитик Т. А. Кашистонова, ИМГРЭ, 1966.

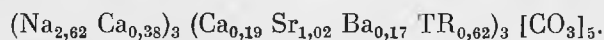
Кристаллохимическая формула берберита из Арбарастаха:
 $(Na_{2,367}Ca_{0,487}K_{0,081})_{2,935}(Ca_{1,088}Sr_{1,020}TR_{0,625}Ba_{0,170}Fe^{+3}_{0,029}Mn_{0,004})_{2,936}[CO_3]_5$.

Результаты расчета рентгенограммы порошка бербанкита
(условия съемки: $\lambda = \text{Cu/Ni}$; $t = 1,0$ час. $D = 57,3$ мм)

J	$d, \text{кХ}$	J	$d, \text{кХ}$	J	$d, \text{кХ}$	J	$d, \text{кХ}$
2	5,12	1	2,08	2	1,367	1	1,029
2,5	3,68	2	2,03	1,5	1,341	1,5	1,009
1,5	3,19	2	1,98	2	1,307	2	0,990
5,5	3,02	2,5	1,94	1,5	1,271	1	0,872
2	2,74	2	1,85	2	1,234	1	0,861
10	2,62	4	1,75	2	1,201	1	0,828
1	2,34	5	1,66	1	1,170	1	0,817
1	2,27	2,5	1,513	1	1,117	1,5	0,808
1	2,18	1	1,454	1	1,092	1	0,796
5	2,14	1	1,411	1	1,047	1	0,782

La 26,2; Ce 48,0; Pr 3,1; Nd 22,2; Sm 0,5 (аналитик Р. Л. Баринский ИМГРЭ).

Пересчет данных химического анализа бербанкита произведен на основе полной расшифровки структуры бербанкита, выполненной А. А. Воронковым, Н. Г. Шумяцкой и Ю. А. Пятенко (1967). Атомные количества катионов приведены к пяти атомам углерода. Все катионы, исключая углерод, распределили по двум независимым и количественно равным группам. Результат такой группировки показан в последней колонке табл. 1. Далее при незначительной идеализации состава химическая формула арбарастахского бербанкита принимает вид:



Теоретическая плотность, вычисленная на основе этой формулы, оказалась равной $3,393 \text{ г/см}^3$, что близко соответствует экспериментальному значению ($3,386 \text{ г/см}^3$).

В табл. 2 приведен расчет рентгенограммы порошка, полученной на исследованном материале в камере РКД = 57,3 (Cu-излучение). Приведенные результаты хорошо соответствуют имеющимся литературным данным для бербанкитов из других месторождений. Из-за отсутствия достаточно качественных монокристаллических зерен параметры гексагональной решетки также определяли по методу порошка. Для достижения более высокой точности в данном случае использовали фокусирующую камеру РКД, обладающую большой разрешающей способностью (радиус 110 мм). В качестве внутреннего стандарта применяли порошок NaCl. Полученные параметры ($a_0 = 10,49 \pm 0,03$; $c_0 = 6,40 \pm 0,02$ Å) попадают в интервал значений a_0 и c_0 для известных разностей бербанкита (Pescora, Kerr, 1953; Здорик, 1966).

Образец изученного бербанкита из Арбарастаха (№ 1464—А) передан в Минералогический музей им. Ферсмана АН СССР в Москве.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- Воронков А. А., Шумяцкая Н. Г., Пятенко Ю. А. О кристаллической структуре бербанкита.— Кристаллография, 1967, 12, № 1.
- Здорик Т. Б. Бербанкит и продукты его изменения.— В сб. «Новые данные о минералах СССР». Труды Мин. музея АН СССР. 1966, вып. 16.
- Pescora W. T., Kerr J. H. Burbankite and calkinsite, two new carbonate minerals from Montana.— Amer. Min., 1953, 38.

Н. Е. ЗАЛАШКОВА, В. В. ДИСТЛЕР, Н. В. СМИРНОВА

ЭВКСЕНИТ ИЗ ГРАНИТОВ ЗАБАЙКАЛЬЯ

Эвксенит — один из довольно распространенных в природе титано-ниобатов редких земель. Наиболее часто он встречается в гранитных пегматитах редкоземельного типа, где образует достаточно крупные выделения и, вероятно, в связи с этим наиболее хорошо изучен. Нередко эвксенит отмечается как аксессуарный минерал гранитов, преимущественно щелочного и субщелочного ряда, и значительно реже — кислого и ультракислого. В гранитах эвксенит обычно образует весьма небольшие концентрации, не превышающие в среднем 1—1,5 г/т, при возможном максимальном значении не более 6,5 г/т (Ляхович, 1963). Малые концентрации минерала в гранитах, по-видимому, — основная причина слабой изученности его состава. С этой точки зрения излагаемый в статье материал может представить интерес, поскольку в нем приводится достаточно полная характеристика состава эвксенита, обнаруженного авторами в качестве аксессуарного минерала ультракислых гранитов одного из массивов Восточного Забайкалья.

Эвксенит был обнаружен в неэлектромагнитной фракции искусственного шлиха протолочки породы. Количество его в различных разновидностях гранитов — в пределах 7—15 г/т.

Эвксенит образует призматические или таблитчатые кристаллы, удлиненные по [001] (см. рисунок). Наиболее обычны формы [010], [100], [110], [101], [111], [201]. Характер развития граней и габитус кристаллов позволяют относить минерал к эвксениту, а не к приориту, сходному по развитию граней и габитусу кристаллов с эшинитом (Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов, т. II. Минералогия редких элементов, 1964). Эвксенит представлен микроскопически малыми кристалликами (0,04 — 1 мм по длинной оси).

Изучение минерала проведено из средней пробы мусковитовых гранитов. Цвет минерала темно-бурый до буровато-черного. Просвечивает в тонких сколах желтовато-коричнево-бурым цветом. С поверхности зерна эвксенита покрыты желтовато-коричневыми корочками вторичного минерала, который, по данным рентгеноструктурного анализа, имеет структуру ярозита. Блеск минерала на поверхности от полуметаллического до воскового, в изломе — смолистый или жирный. Излом раковистый. В иммерсионном препарате окрашен в красно-бурый цвет. В основном оптически изотропен; лишь в отдельных участках наблюдается точечная анизотропия. Показатель преломления непрокаленного образца $n = 2,18$.

Изучение структуры минерала в связи с его метамиктностью проведено после прокаливания. Частично кристаллическое строение в непрокален-



Типы кристаллов эвксенита
из гранитов.
Зарисовка, увел. 20

ном минерале устанавливается по точечной поляризации. Однако эти образцы из-за преобладания метамиктной фазы не обнаруживают рентгеновской структуры. При прокаливании до 700°C на дебаеграмме фиксируется ряд линий со слабой интенсивностью. Межплоскостные расстояния для них $[d/n (J)]$: 2,97 (3); 2,87 (5); 2,56 (1); 1,820 (2); 1,564 (3); 1,501 (2).

При нагревании свыше 900°C минерал полностью приобретает кристаллическое строение. Расчет дебаеграммы в этом случае дает следующие интенсивности и межплоскостные расстояния $[d/n (J)]$: 3,08 (10); 2,87 (10); 2,69 (9); 2,51 (9)¹. Эти данные отличаются от справочных, приведенных В. И. Михеевым (1957), а также другими авторами. Значения наиболее интенсивных линий для описываемого материала занимают промежуточное положение между эвксенитом и поликразом.

Параметры элементарной ячейки минерала после прокаливании до 1100°C соответствуют ромбической фазе: $a_0 = 5,57$; $b_0 = 14,67$; $c_0 = 5,18$; они близки имеющимся литературным данным для эвксенита и поликраза (Александров, Пятенко, 1959).

Химический анализ минерала выполнен из навески 50 мг, из средней пробы, микрохимическим методом. Его результаты приведены в таблице. По химическому составу он наиболее близок эвксениту, и расчет анализа по количеству катионов приводит к кристаллохимической формуле типа AB_2X_6 :



По составу редких земель, определенных методом разделительной хроматографии на бумаге, минерал характеризуется иттрий-тербиевым максимумом с $\text{Ce} : \text{Y}_1 : \text{Y}_2 = 1 : 25,2 : 3,7$ (подразделение редких земель на группы проведено по методу, предложенному Л. С. Бородиным, 1960).

Гранитный массив, в котором встречен эвксенит, представляет собой гипабиссальную интрузию позднеюрского возраста, залегающую в центральной части жесткого блока палеозойской консолидации. В структурном отношении массив приурочен к участку сопряжения глубинных разломов северо-восточного и северо-западного направлений и является типичной интрузией трещинного типа.

¹ Расчет дебаеграммы выполнен в лаборатории ВИМС Г. А. Сидоренко.

Химический состав эвксенита из гранитов Забайкалья

Компоненты	Эвксенит из гранитов Забайкалья				Эвксенит из пегматитов*		
	Вес. %	Атомн. коллич.	Колич. катионов	Состав редких земель, вес %	Норвегия	Китай	
					Вес. %		
TiO ₂	24,54	307	1,10	La ₂ O ₃ 0,3	ΣCe=3,6	24,43	26,71
Al ₂ O ₃	0,50	10	0,04	Ce ₂ O ₃ 1,1		—	0,16
Fe ₂ O ₃	2,59	32	0,11	Pr ₂ O ₃ 0,6	ΣY ₁ =83,1	—	2,78
FeO	—	—	—	Nd ₂ O ₃ 1,6		1,37	—
CaO	0,97	18	0,06	Sm ₂ O ₃ 3,2	ΣY ₂ =13,3	0,85	2,73
MgO	—	—	—	Gd ₂ O ₃ 5,7		0,08	0,15
PbO	—	—	—	Tb ₂ O ₃ +Y ₂ O ₃ 58,3	ΣY ₂ =13,3	0,43	0,38
Nb ₂ O ₅	24,48	184	0,66	Y ₂ O ₃ 12,4		29,0	20,59
Ta ₂ O ₅	5,74	26	0,09	Ho ₂ O ₃ 3,5	—	1,01	8,42
ThO ₂	2,16	8	0,03	Er ₂ O ₃ 6,2	—	4,60	1,43
TR ₂ O ₃ + +Y ₂ O ₃	25,57	226	0,81	Tu ₂ O ₃ 1,3	ΣY ₂ =13,3	29,77	25,73
U ₃ O ₈	9,62	34	0,12	Yb ₂ O ₃ 5,6		5,64	5,99
H ₂ O	3,78	420	1,50	Lu ₂ O ₃ 0,2	—	2,87	4,0
Аналитик А. В. Быкова				Аналитик В. Н. Павлуцкая		Аналитик А. В. Быкова	

* Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов, т. II. Минералогия редких элементов, 1964.

Основная, преимущественно центральная, часть массива сложена биотитовыми равносторонней и порфировой структурами, являющимися главной интрузивной фацией. В эндоконтактной зоне массива развиты метасоматические фации, представленные двуслюдяными и в меньшей степени турмалиновыми и мусковитовыми гранитами. Все разновидности гранитов связаны между собой взаимными переходами, а различия в их составе обусловлены послемагматическими изменениями, связанными с последовательным развитием микроклин-кварцевых и мусковит-кварцевых замещающих комплексов. Развитие замещающих комплексов наиболее интенсивно проявлено лишь в эндоконтактных зонах массива, что привело к образованию хорошо выраженной метасоматической зональности. Процесс мусковитизации прослеживается от частичного замещения биотита мусковитом в биотитовых гранитах до образования псевдоморфоз турмалина и мусковита по биотиту в двуслюдяных и турмалиновых гранитах. В мусковитовых гранитах мусковитизации подвергается не только биотит, но также и плагиоклаз.

Эвксенит встречается во всех разновидностях гранитов, в той или иной степени подверженных постмагматическому замещению; причем количество его увеличивается от существенно биотитовых (7,4 г/т) к двуслюдяным (9,95 г/т) и мусковитовым (14,8 г/т) гранитам.

В биотитовых гранитах, где ассоциация акцессорных минералов представлена ильменитом, монацитом, цирконом, апатитом, ксенотимом, эвксенит в количественном отношении является подчиненным акцессорным минералом. При переходе от биотитовых к мусковитовым гранитам отмечается почти полное исчезновение ранних акцессорных минералов (ильменит) или резкое уменьшение их количества (циркон, монацит, апатит)

и появление вновь образованной ассоциации акцессорных минералов (рутил, флюорит, топаз, касситерит, колумбит, вольфрамит), среди которой эвксенит в количественном отношении относится к весьма характерным минералам.

Тесная парагенетическая связь эвксенита с мусковитом, наблюдаемая в шлифах, закономерное увеличение количества эвксенита в зависимости от интенсивности развития мусковитизации, его взаимоотношения с другими минералами позволяют связывать его образование с процессом мусковитизации.

Источником основных компонентов для образования эвксенита, по видимому, являются первичные минералы породы, поскольку при растворении некоторых ранних акцессорных минералов гранита — таких, как ильменит, монацит, циркон, а главным образом при замещении биотита мусковитом, высвобождаются титан, тантал, ниобий и редкие земли. По данным химического анализа в биотите из этих гранитов устанавливается до 0,007% (в среднем 0,0029%) Ta_2O_5 , до 0,042% (в среднем 0,033%) Nb_2O_5 , 3,18% TiO_2 , а в цирконе — до 1,22% Ta_2O_5 и 0,79% Nb_2O_5 .

Л И Т Е Р А Т У Р А

- Александров В. Б., Пятенко Ю. А.* Рентгенометрическое исследование некоторых метамиктных титанониобатов. — Докл. АН СССР, 1959, 124, № 1.
- Бородин Л. С.* О корреляционных связях редкоземельных элементов и некоторых особенностях разделения редких земель в процессах эндогенного минералообразования. — Геохимия, 1960, № 6.
- Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов, изд-во «Наука», 1964.
- Ляхович В. В.* Акцессорные минералы и рациональная номенклатура гранитоидов. Сов. геология, 1963, № 9.
- Михеев В. И.* Рентгенометрический определитель минералов. Госгеолтехиздат, 1957.
- Ситнин А. А., Залашкова Н. Е.* Особенности распределения редких элементов в танталоносных апогранитах и биотитовых гранитах. — Геол. рудн. месторожд., 1967, № 6.

В. В. КАРЕЛИН, РАКЕЛЬ АКОСТА ЧАВЕС,
Б. П. СОБОЛЕВ

О НАХОДКЕ ОКСОНИЕВОГО АЛУНИТА В ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТАХ СЕРНОКИСЛОТНОГО ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ ЛАТЕРИТОВ КУБЫ

Для извлечения никеля и кобальта из латеритов Кубы на заводе им. команданте Педро Сото Альба (гора Моа, провинция Ориенте) используется сернокислотный процесс, заключающийся в обработке латеритовой пульпы серной кислотой в реакторах из кислотоупорного кирпича при температурах 245°C и давлении $38,7 \text{ атм}$. В результате обработки кислотой никель и кобальт из латеритов переходит в раствор, из которого они затем извлекаются осаждением в виде сульфидов. Помимо основной реакции — разложения минералов, фиксирующих никель и кобальт, в реакторах протекает несколько побочных процессов, приводящих к образованию других минералов. Эти минералы выделяются в виде нароста на стенках реакторов и внутренних коммуникаций. Эти наросты называют «кострой». Внешняя форма костры с крышки реактора представлена на рис. 1.

Цель настоящего сообщения — более детальное описание одного из очень интересных минералов, аналога алунита, в котором катион щелочно-го элемента замещен на почти равную по размеру калию оксоиевую группу $(\text{H}_3\text{O})^+$.

Результаты более 150 химических и около 100 термогравиметрических анализов костры, выполненных на дериватографе фирмы «Орион» (Венгрия), однозначно показали, что минералом, ответственным за образование наростов на стенках реакторов — костры, — является основной сульфат алюминия. Рентгенографические исследования костры, проводившиеся на дифрактометре «Норелко» фирмы Филипс, на фильтрованном медном излучении, подтвердили принадлежность основного минерала костры к структурному типу алунита — $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (рис. 2). Полное отсутствие, по данным спектрального анализа (спектрограф Q = 24, ГДР), щелочных элементов заставило прийти к единственно возможному выводу о замещении в структуре алунита иона калия на равный ему по величине и заряду ион оксония с образованием минерала гидрониевого алунита с формулой $(\text{H}_3\text{O})\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$.

Это предположение позволило хорошо объяснить наблюдающиеся на термограммах (рис. 3) два типа потери воды. Среднее отношение между весами второй потери (при 480°C) и первой (при 420°C), взятое по 30 определениям, 2,04, тогда как из теоретической формулы гидрониевого алунита

$$\frac{\text{H}_2\text{O (в форме OH}^-)}{\text{H}_2\text{O (в форме H}_3\text{O}^+)} = 2.$$

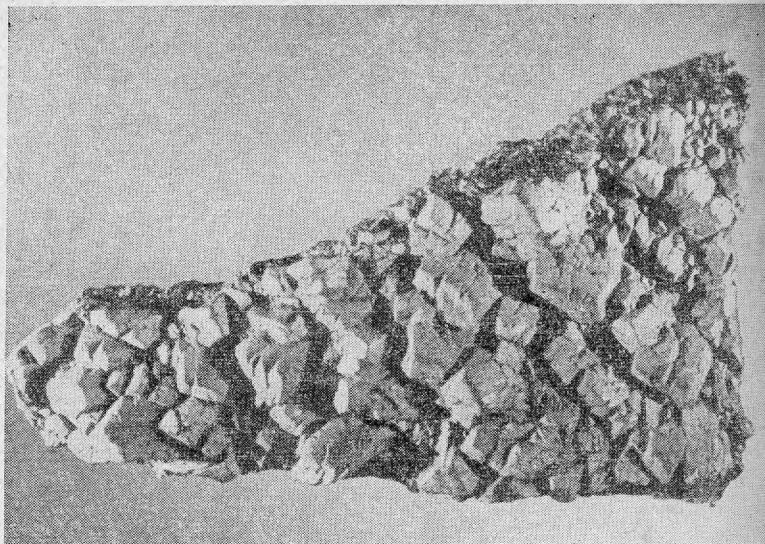


Рис. 1. Внешний вид кристаллов оксидного алунита

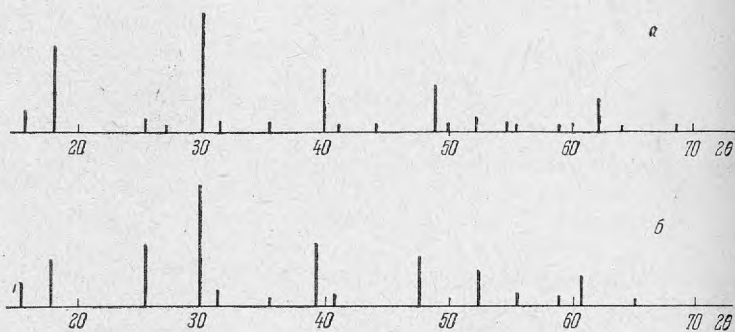


Рис. 2. Штрих-диаграммы оксидного (а) и калиевого (б) алунита

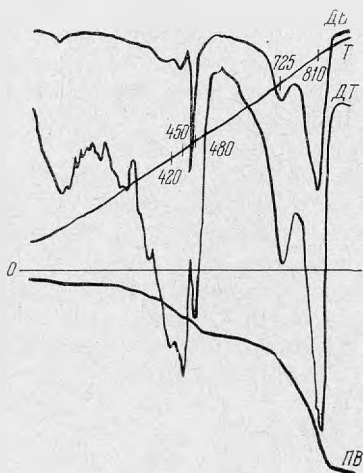
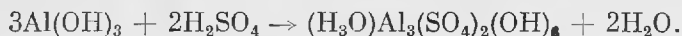


Рис. 3. Дериwатограмма оксидного алунита

Спектры поглощения в инфракрасном диапазоне (спектрограф UR = 10, ГДР) выявили полосу поглощения с частотой 1650 см^{-1} , характерную, по литературным данным, для иона оксония как в растворах, так и в кристаллическом веществе.

Таким образом, ряд независимых методов исследования подтверждает образование в сернокислотном процессе обработки латерита оксониевого алунита. Основной минерал алюминия в латеритах Кубы был выделен нами методом отмучивания и диагностирован рентгенографически и термогравиметрически как гидраргилит $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$. Реакция образования оксониевого алунита может быть записана следующим образом:



Соединение состава $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ впервые было получено Н. В. Шишкиным и Е. А. Кругиус (1950); они же предложили структурную формулу $(\text{H}_3\text{O})\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$. Однако до сих пор нет никаких физико-химических исследований свойств этого соединения и строгого доказательства присутствия в его структуре оксониевой группы.

По имеющимся у нас данным косвенных методов определения типа воды в кристаллическом веществе (ИК-спектроскопия, термогравиметрия) ион оксония присутствует в описываемом минерале. Окончательным доказательством этого будут нейтронографические исследования кристаллов гидрониевого алунита, которые в настоящее время ведутся.

Л И Т Е Р А Т У Р А

Шишкин Н. В., Кругиус Е. А.— Ж., общ. химии, 1950, 20, вып. 4.

В. И. КУДРЯШОВА

ПЕКТОЛИТ ИЗ ШАРОВЫХ ЛАВ НИЖНЕЙ ТУНГУСКИ

В последние годы детальные исследования гидротермальной минерализации в эффузивных траппах среднего течения р. Нижней Тунгуски позволили выделить новую для района группу минералов — водных кальциевых силикатов. По внешним признакам эти минералы очень сходны с более распространенными минералами — цеолитами. Поэтому их первичные определения, основанные на внешних и морфологических свойствах, оказались неверными.

При всестороннем изучении с использованием современных физических методов стала возможна более точная диагностика этих минералов. Так, были идентифицированы гиролит, сходный с гейландитом (Кудряшова, 1958); тунгусит — новый минерал, который раньше определялся как хлорит (Кудряшова, 1966). Подобным образом оказалось, что сферолиты «натролита» являются агрегатами пектолита.

Впервые на Нижней Тунгуске пектолит был установлен автором в 1957 г. (Кудряшова, 1959). Позднее появилось сообщение о его находке в шаровых лавах в бассейне рек Ерачимо и Тутончаны на северо-западе Сибирской платформы (Анастасенко, 1965).

Подобно разнообразным цеолитам, пектолит является постоянным минералом заполнения пустот и трещин в излившихся и гипабиссальных породах основного состава, особенно трапховых формаций. Широко распространен он в пустотах трапховых диабазов в штате Нью-Джерси, США (Gregory Gardiner, 1965) и Шотландии; встречается в мелафирах, пикритах и габбро Чехословакии (Гушек, 1965), в шаровых лимбургитах в ущелье р. Гибазеули, Груз.ССР (Схиртладзе, 1966) и в других местах.

В бассейне среднего течения Нижней Тунгуски пектолит найден в межшаровых гнездовых скоплениях гидротермальных минералов в шаровых лавах, обнажающихся в скалах на правом берегу реки в 2 км выше поселка Тура. Кроме того, он был встречен в образцах с р. Нидым, левого притока Нижней Тунгуски в том же районе.

Пектолит образует тонковолокнистые сферолиты радиально-лучистого строения диаметром 3—4 см, кремовато-белого, редко розовато-белого цвета с шелковистым блеском на свежих изломах; на выветрелых поверхностях матовые. При дроблении сферолиты разбиваются на треугольные секторы. Сферолиты обычно включены в основания крупных кристаллов апофиллита (рис. 1). Кроме того, пектолит тесно ассоциирует с тунгуситом и кальцитом.

По внешнему виду сферолиты пектолита весьма сходны с подобными агрегатами натролита, за который его и принимали при полевых определениях.

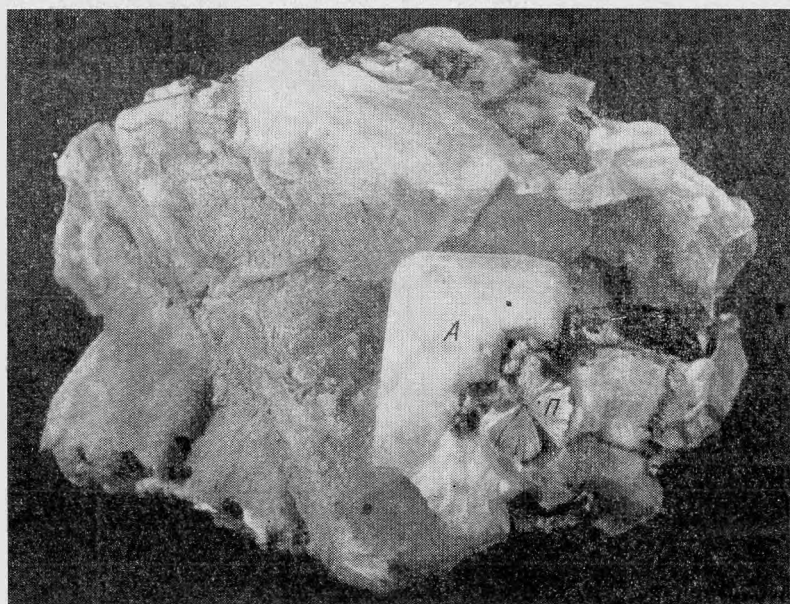


Рис. 1. Сферолит пектолита (П) в анофиллите (А); р. Нижняя Тунгуска, пос. Тура, $\frac{2}{3}$. Натур. вел.

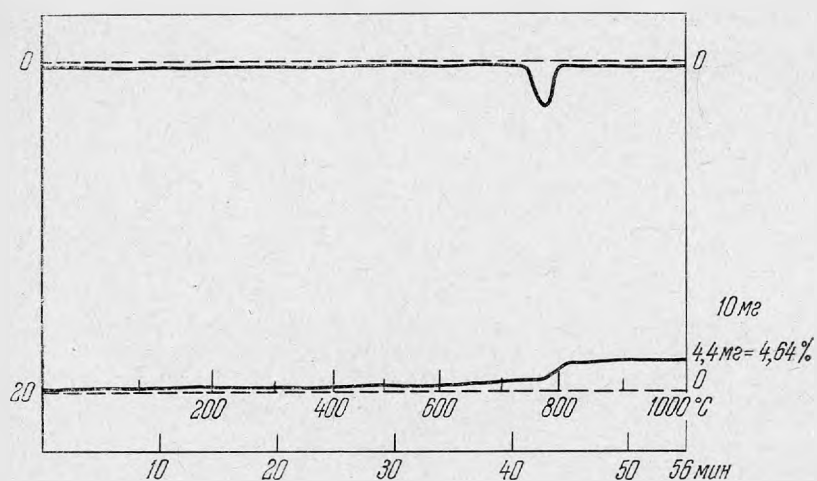


Рис. 2. Дифференциальная термическая кривая и кривая потери веса пектолита с р. Нижней Тунгуски

Таблица 1

Химический анализ пектолита с Нижней Тунгуски

Компоненты	Вес. %	Мол. отнош.	Атомн. отнош. кислорода	Атомн. отнош. катионов	Атомн. отнош. в расчете на 9 атомов кислорода
SiO ₂	52,54	0,8748	1,7496	0,8748	2,9049
Al ₂ O ₃	0,40	0,0039	0,0117	0,0078	0,0259
Fe ₂ O ₃	0,23	0,0014	0,0042	0,0028	0,0093
MnO	0,33	0,0046	0,0046	0,0046	0,0153
MgO	0,77	0,0191	0,0191	0,0191	0,0634
CaO	29,96	0,5342	0,5342	0,5342	1,7739
Na ₂ O	12,28	0,1981	0,1981	0,3962	1,3156
K ₂ O	0,16	0,0017	0,0017	0,0034	0,0113
H ₂ O ⁻	0,34				
H ₂ O ⁺	3,37	0,1871	0,1871	0,3742	1,2426
Сумма	100,38	—	2,7103	—	—

Расчетный коэффициент — $9 : 2,7103 = 3,3207$.

Таблица 2

Химические составы пектолитов из основных изверженных пород

Компоненты	1	2	3	4
SiO ₂	52,54	53,74	53,28	52,54
TiO ₂	—	Сл.	—	—
Al ₂ O ₃	0,40	0,02	0,03	0,90
Fe ₂ O ₃	0,23	0,40	—	0,08
FeO	—	Сл.	0,07	—
MnO	0,33	0,46	0,09	—
MgO	0,77	1,00	0,11	0,18
CaO	29,96	32,19	32,80	34,80
Na ₂ O	12,28	8,06	9,98	8,02
K ₂ O	0,16	0,15	0,55	0,09
H ₂ O ⁻	0,34	0,73	0,04	0,12
H ₂ O ⁺	3,37	3,47	3,12	3,64
P ₂ O ₅	—	Сл.	—	—
SO ₃	—	0,11	—	—
Сумма	100,38	99,60	100,9	100,37

Примечание. 1 — среднее течение р. Нижней Тунгуски, пос. Тура (из коллекции автора); 2 — р. Лабаз-Юкты, северо-запад Сибирской платформы (Анастасенко, 1965); 3 — р. Гибазули, ГрузССР (Схиртладзе, 1966); 4 — р. Малка, Северный Кавказ (Сердюченко, Каденский, 1958).

Диагностика нижнетунгусского пектолита основана на результатах химических, рентгенометрических и термических анализов, выполненных в лабораториях ИГЕМ АН СССР.

Химический анализ пектолита приведен в табл. 1 (аналитик И. Колосова). Пересчет его приводит к формуле:



Таблица 3

Рентгенограммы пектолитов

Р. Нижняя Тунгуска		Берген-Хилл, Норвегия (Михеев, 1957)		Траппы северо-запада Сибирской платформы (Анастасенко, 1965)		Р. Нижняя Тунгуска		Берген-Хилл, Норвегия (Михеев, 1957)		Траппы северо-запада Сибирской платформы (Анастасенко, 1965)	
I	$\frac{d_x}{n}$	I	$\frac{d_x}{n}$	I	$\frac{d_x}{n}$	I	$\frac{d_x}{n}$	I	$\frac{d_x}{n}$	I	$\frac{d_x}{n}$
—	—	2	7,68	—	—	2	1,817	5	1,816	—	—
—	—	2	6,92	—	—	7	1,761	7	1,77	4	1,75
9	4,23	—	—	—	—	7	1,705	—	—	7	1,70
4	3,91	6	3,85	2	3,86	2	1,653	—	—	—	—
4	3,69	—	—	—	—	3	1,559	—	—	4	1,55
7	3,57	5	3,58	3	3,48	5 дв.	1,547	4	1,515	2	1,52
7	3,27	7	3,28	7	3,26	7	1,483	6	1,477	4	1,48
7	3,10	9	3,08	8	3,05	7	1,461	—	—	5	1,46
10	2,90	10	2,89	10	2,89	2	1,369	2	1,381	2	1,36
4	2,73	6	2,72	5	2,73	—	—	2	1,366	—	—
4	2,56	6	2,58	6	2,58	4	1,295	5	1,300	2	1,29
4	2,43	5	2,42	4	2,40	—	—	5	1,288	—	—
7	2,29	7	2,31	2	2,32	4	1,236	5	1,233	—	—
—	—	7	2,28	6	2,28	4	1,165	6	1,160	4	1,16
7	2,15	7	2,15	6	2,16	2	1,132	4	1,139	2	1,13
1	2,08	2	2,07	—	—	6	1,101	6	1,096	5	1,10
2	2,00	5	1,989	—	—	1	1,061	5	1,075	—	—
3	1,946	2	1,933	—	—	—	—	—	—	—	—
4	1,880	5	1,869	—	—	—	—	—	—	—	—

Сопоставление химического состава изученного пектолита (табл. 1) с составами пектолитов из других районов (см. табл. 2) показывает некоторый недостаток кальция при избытке натрия в первом из них. Очевидно, между кальцием и натрием в пектолите имеются более широкие пределы замещений, чем можно судить по теоретическому соотношению. Кроме того, отмечается небольшой избыток высокотемпературной воды, входящей, вероятно, в состав минерала как цеолитовая.

На кривой нагревания пектолита (рис. 2) общая потеря веса 4,64%. До температуры 750° С происходит очень медленная потеря веса до 1,15% от общей суммы (по химическому анализу этому соответствует около 0,8% воды). В интервале температур 750—810° С происходит резкая потеря основной массы воды: ~3,50%. На дифференциальной термической кривой (см. рис. 2) наблюдается только один экзотермический пик в интервале температур 750—800° С с максимумом при 780° С.

Спектральный анализ нижнетунгусского пектолита показывает набор тех же элементов, что и полный химический анализ.

Рентгенометрический анализ пектолита дал порошкограмму (табл. 3), близкую к порошкограмме пектолита из Берген-Хилл (Норвегия), которую В. И. Михеев (1957) приводит как эталонную. Порошкограмме нижнетунгусского пектолита соответствует рентгенограмма пектолита из шаровых лав северо-запада Сибирской платформы (Анастасенко, 1965).

Генезис пектолита, так же как и ассоциирующих с ним гидротермальных минералов — апофиллита, тунгусита, кальцита и других, связывается с послеэффузивной низкотемпературной гидротермальной деятельностью трапповой магмы.

Пектолит среди гидротермальных минералов в шаровых лавах траппов, очевидно, более распространен, чем было принято считать до сих пор. Морфологическое сходство его с натролитом требует точных аналитических определений.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- Анастасенко Г. Ф.* Минералогия шаровых лав северо-запада Сибирской платформы.— Ученые записки п.-и. ин-та геол. Арктики. Регион. геол., 1965, вып. 6.
- Кудряшова В. И.* Гиролит из эффузивных траппов среднего течения р. Нижней Тунгуски.— Докл. АН СССР, 1958, 123, № 3.
- Кудряшова В. И.* Гидротермальная минерализация в связи с траппами среднего течения р. Нижней Тунгуски.— Изв. АН СССР, серия геол., 1959, № 9.
- Кудряшова В. И.* Тунгусит — новый минерал из группы водных силикатов кальция.— Докл. АН СССР, 1966, 171, № 5.
- Михеев В. И.* Рентгенометрический определитель минералов. Госгеолтехиздат, 1957.
- Сердюченко Д. П., Каденский А. А.* Ксонотлиты и пектолиты Кавказских и других месторождений.— Записки Всес. мин. об-ва, 1958, серия II, ч. 87, 1.
- Схиртладзе Н. И.* О первой находке пектолита в Грузии.— Докл. АН СССР, 1966, 169, № 6.
- Gregory Gardiner E.* An unusual occurrence.— *Rocks and Minerals*, 1965, 40, N 7.
- Tuček K.* O nálezích pektolitu v Čechách a na Moravě.— *Casop. Národn. muzea Odd. přírodověd.*, 1965, 134, N 2.

А. М. ПОРТНОВ, Б. П. СОЛНЦЕВ

О ТАУМАСИТЕ С КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА

Таумасит, минерал с необычным химическим составом, встречается довольно редко. Большинство находок таумасита сделано в гранат-волластонитовых или диопсидовых скарнах Южной Осетии (Белянкин, Петров, 1941), Кураминского хребта (Протождьяконова, 1955), Турьинских рудников (Коржинский, 1948) и Николае-Максимилиановской копи (Жабин, 1957) на Урале. Этот минерал установлен также в скарново-полиметаллических, скарново-редкометалльных, скарново-баритовых месторождениях Казахстана (Бадалов, 1956; Бадалов, Голованов, 1957; Исмаилов, 1956; Янулова, 1962; Кузнецова, 1963) и в кимберлитах Якутии (Смирнов, Харьков, 1960).

Таумасит всегда образуется как один из наиболее поздних минералов. Он замещает первичные минералы скарнов и ассоциирует с натролитом, пектолитом, апофиллитом, десмином, гейландитом, ломонитом. Большинство исследователей относит его отложение к позднегидротермальному и цеолитному этапам минералообразования; однако высказывалась также мысль о возможном гипергенном происхождении этого минерала (Янулова, 1962).

Таумасит установлен нами в ядрах Кургинского массива, расположенного на о-ве Курга в озере Умбозеро (Кольский п-ов). Интрузив сформирован в несколько этапов. К первой фазе относится внедрение оливинитов, ко второй — пироксенитов, к третьей — трахитоидных микроклиновых сиенитов, слагающих центральную часть массива. Широко развиты пегматоидные сиениты с апатитом, магнетитом, сфеном. Внедрение сиенитов сопровождалось диоксидизацией и флогопитизацией ультраосновных пород.

К контактовым зонам сиенитов с ультрабазитами приурочены процессы цеолитизации. При этом в пустотах сиенитов и сиенит-пегматитов образуются прозрачные кристаллы шабазита размером до 1 см и пластинчатые выделения десмина. С этими цеолитами ассоциируют ромбоздрический прозрачный кальцит и пирит. Наиболее поздними минералами являются натролит, стронциобарит и таумасит. Натролит представлен волосистыми кристаллами длиной до 3—4 см; стронциобарит — мелкими таблитчатыми кристаллами желтовато-белого цвета, образующими розетковидные агрегаты на кристаллах шабазита.

Таумасит выполняет центральные части пустот, обрастая шабазит и кальцит. Этот минерал широко развит также по тончайшим трещинкам в диоксид-флогопитовой породе, замещая пироксен и слюду. Этап «таумаситизации», очевидно, завершает цеолитную стадию минералообразования.

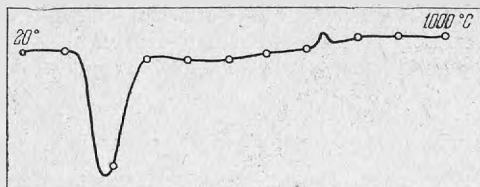


Рис. 1. Кривая нагревания таумасита

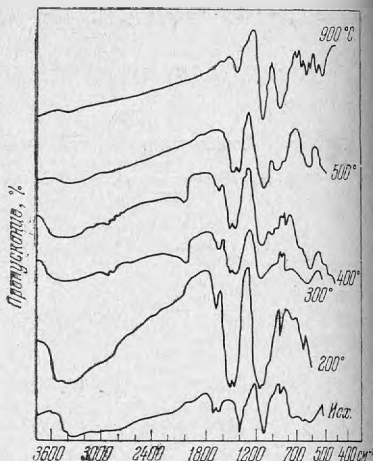
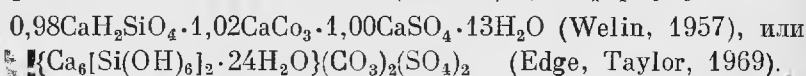


Рис. 2. ИК-спектры таумасита

Таумасит образует спутанноволокнистые, реже — радиальнолучистые агрегаты снежно-белого цвета с матовым блеском. Твердость 2,5–3; в соляной кислоте растворяется с шипением. Под микроскопом характеризуется низким рельефом и высоким двупреломлением. Оптически одноосный, отрицательный; удлинение отрицательное; $n_o = 1,507$; $n_e = 1,468$; $n_o - n_e = 0,039$. Дебаеграмма таумасита кургинского массива аналогична эталонной.

Пересчет химического анализа (табл. 1) дает формулу:



Спектральным анализом установлены также следы стронция, бария и цинка.

Кривая нагревания таумасита, полученная Л. И. Рыбаковой (ВИМС), характеризуется эндотермическим пиком в интервале 150–300° С, отвечающим выделению воды, и экзотермическим эффектом при 730° С, отвечающим образованию ларнита и ангидрита (рис. 1), что подтверждает полученные ранее данные (Бадалов, Голованов, 1957; Font-Altoba, 1960).

Исходя из структурных формул, предложенных Велиным (Welin,

Таблица 1

Химический состав таумасита *

Компоненты	Вес. %	Атом. колич. катионов	Расчет	Компоненты	Вес. %	Атом. колич. катионов	Расчет
SiO ₂	9,67	161	0,98	Na ₂ O	0,03	—	—
TiO ₂	0,01	—	—	K ₂ O	нет	—	—
Al ₂ O ₃	0,10	2	—	SO ₃	12,91	165	1,00
Fe ₂ O ₃	0,05	—	—	CO ₂	7,30	170	1,02
CaO	27,72	494	3,00	P ₂ O ₅	0,08	—	—
MgO	0,08	2	—	H ₂ O	41,81	4645	14,09
				Сумма	99,51	—	—

* Анализ проводили классическим методом из чисто огороженной навески в 2 г. Аналитик К. А. Дорофеева. На химический анализ ушло 1,3 г; остаток был использован для проведения термического анализа и съемки ИК-спектров.

Изменение ИК-спектра при прокаливании

Минерал	Положение полос поглощения (в см ⁻¹), относящихся к колебаниям анионных групп				
	[CO ₃] ²⁻	[SO ₄] ²⁻	[H ₂ ·SiO ₄] ²⁻	H ₂ O	
Исходный	690, 890, 1400, 1520 (сл.)	605, 655, 1100	510, 770	1660, 1710, 3250, 3400, 3475, 3610	
Прокаленный до	200° С	880, 1440, 1500	630, 1150	500, 730, 1030	1660, 3400
	300	880, 1430, 1500	625, 1100, 1160	730, 1000	1660, 1680, 3400
	400	730, 880, 1440, 1500	630, 1100, 1150	1020	1660, 3400
	500	730, 1320?, 1400, 1510?	630, 1660	525, 970	3400
	900	1450	610, 630, 660, 1150	520, 565, 940	3400 (от. сл.)

Примечание. Препарат — эмульсия порошка в бензоле и масле.

1957) и Эджем и Тейлором, следовало ожидать в ИК-спектре этого минерала появления полос поглощения, характерных для группы [SiO₄]⁴⁻ или [Si(OH)₆]²⁻. Однако на фоне полос поглощения, указывающих на присутствие [SO₄]²⁻ и [CO₃]²⁻, полосы поглощения, характерные как для радикала [SiO₄]⁴⁻, так и для других кремнекислородных радикалов, отсутствовали. Этот факт заставил нас провести термоструктурное изучение таумасита.

ИК-спектры поглощения таумасита получены в области 4000-400 см⁻¹ на спектрофотометре UR-10, Цейсс, ГДР (усиление 5,5; скорость регистрации 150 см⁻¹/мин; постоянная времени 1 мин; ширина пропускаемой частоты — 1). ИК-спектр таумасита представлен на рис. 2; положение и интерпретация его полос поглощения приведены в табл. 2. Полоса 780 см⁻¹ отнесена к валентным колебаниям [Si(OH)₆]²⁻.

При исследовании ИК-спектров таумасита, прокаленного от 200 до 500 и 900° С, обнаружено, что количество и положение полос поглощения в спектре зависят от температуры нагрева образца. Существенные изменения количества и положения полос поглощения, характерных для колебаний всех анионных групп, происходят при нагревании до 200° С. Минерал при этой температуре становится рентгеноаморфным, но в этом тонкодисперсном веществе, очевидно, появляются группы типа Si—O_m(OH)_n.

При дальнейшем прокаливании образца изменения претерпевают лишь полосы поглощения, относящиеся к группам SiO_m(OH)_n и H₂O. Полосы поглощения воды постепенно исчезают при прокаливании образца до 500° С; при этом интенсивность полос поглощения в области 525 и 970 см⁻¹, относящихся к группам [SiO₄]⁴⁻, постепенно увеличивается. После прокалывания образца до 900° С в его ИК-спектре появляются полосы, характерные для ангидрита (CaSO₄) и ларнита (Ca₂SiO₄); интенсивность поглощения [CO₃]²⁻ сильно уменьшается, что связано с диссоциацией CaCO₃.

Полученные данные могут быть интерпретированы следующим образом. В исходном таумасите вода содержится в двух различных положениях: 1) кристаллизационная, координирующая по аналогии с кристаллогидратами катион кальция, выделяется до 200° С (ее удаление сопровождается изменением и разрушением структуры минерала, вероятно, с образованием нового соединения и, соответственно, изменением полос поглощения, характеризующих все анионные группы); 2) иной характер имеет вода, удаляющаяся постепенно при более высокой температуре. Следы этой воды исчезают лишь при 500° С. Ее выделение сопровождается постепенным смещением и увеличением интенсивности полос поглощения аниона

$[\text{SiO}_4]^{-4}$ при неизменности полос поглощения других анионов. Разрушение комплекса $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$ за счет удаления воды приводит к образованию фаз ортосиликата, сульфата и карбоната кальция.

В заключение следует отметить, что нахождение таумасита в зонах цеолитизации ультраосновных — щелочных массивов дополняет данные по их минералогии, поскольку ранее таумасит в подобных интрузивах не отмечался.

ЛИТЕРАТУРА

- Бадалов С. Т. Новые данные о таумаситах из Средней Азии. — Труды СГУ, 1956, 32, вып. 1, кн. 7.
- Бадалов С. Т., Голованов И. М. Бирунит — новый материал из группы таумасита. — Докл. АН Узб. ССР, 1957, № 12.
- Белякин Д. С., Петров В. П. О гибсите и плазолите. — Докл. АН СССР, 1941, 30, № 5.
- Жабин А. Г. Таумасит из района Николае-Максимилиановской копи на Южном Урале. — Труды МГРИ, 1957, 31.
- Исмаилов М. И. О таумасите из Среднего Тянь-Шаня. — Труды СГУ, 1956, вып. 32.
- Коржинский Д. С. Петрология Турьинских месторождений меди. — Труды Ин-та геол. наук АН СССР, 1948, вып. 68.
- Кузнецова Е. И. Таумасит из скарновых месторождений Центрального Казахстана. — Труды Ин-та геол. наук АН Каз. ССР, 1963, 7.
- Протодьяконова З. М. О таумасите из Окур Тау. — Докл. АН Узб. ССР, 1955, № 2.
- Смирнов Г. И., Харьков А. Д. Таумасит в кимберлитах Якутии. — Геол. и геофиз., 1960, № 12.
- Янулова М. К. Минералогия скарново-барито-полиметаллического месторождения Карагайлы. Алма-Ата, 1962.

- Welin E. The crystal structure of taumasite $\text{Ca}_3\text{H}_2\text{CO}_3/\text{SO}_4 \cdot \text{SiO}_4 - 13\text{H}_2\text{O}$. — Arkiv. mineral. of geol., 1957, N 1—2.
- Font-Altoia M. A thermal study of taumasite. — Min. Mag., 1960, 32.
- Moenke H. Ein weiteres mineral mit silizium in Ger-koordination Thaumasit. — Naturwiss., 1964, 51, № 10.
- Kirov L., Poulijeff C. On the infra-red spectrum and thermal decomposition products of thaumasite $\text{Ca}_3\text{H}_2(\text{CO}_3/\text{SO}_4)\text{SiO}_4 \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$. — Mem. Mag., 1968, 36, № 283.
- Edge R. A., Taylor H. F. W. Crystal structure of Taumasite a mineral containing $[\text{Si}(\text{OH})]_2$ groups. — Nature, 1969, 204.
- Laggaille A., Protas J. Nouvelles donnees sur la structure de la thaumasite. Comptes Rendus hebdomadai res. des Seances de L'Academie des sciences, 1970, 270, «D», N 18.

Ф. В. ЧУХРОВ, Л. П. ЕРМИЛОВА, Е. С. РУДНИЦКАЯ

К ВОПРОСУ О ХАРАКТЕРЕ ВОДЫ АПОФИЛЛИТА

Апофиллит — $KFCa_4Si_8O_{20} \cdot 8H_2O$ принадлежит к числу минералов, образующихся в горных породах и рудных месторождениях из относительно низкотемпературных гидротермальных растворов. Высокое содержание калия в апофиллите дало основание использовать его для определения возраста позднегидротермальной минерализации. Так как ионы калия в кристаллической решетке апофиллита окружены водой, то от прочности ее связи в минерале должна зависеть и прочность связи в нем калия и аргона.

Наиболее подробное исследование о воде апофиллита было выполнено Госснером и Краусом (Gossner, Kraus, 1928). Эти авторы обнаружили, что после прогрева при $150^\circ C$ раздробленного (но не истертого в порошок) апофиллита потеря веса составляла не более 0,1—0,2%. Прогревание спайной пластинки в течение 10—20 час. (до установления постоянного веса) показало, что при $200^\circ C$ апофиллит теряет всего 0,58% H_2O (общее содержание H_2O в минерале 16,1%). При нагревании до $245^\circ C$ потеря воды составила лишь около 3%; после погружения в воду эта потеря медленно восстанавливалась. До температуры $245^\circ C$ апофиллит не обнаруживал признаков замутнения и оставался прозрачным. При $245^\circ C$ происходило замутнение минерала. При $248^\circ C$ он потерял 9,24% воды; произошло разрушение решетки без последующего восстановления при поглощении воды полученным продуктом. Приведенные данные указывают на то, что вода апофиллита не выделяется до $200^\circ C$ и не является цеолитной, а это в свою очередь косвенно указывает на прочность связи аргона и калия в структуре минерала.

Авторами настоящей статьи для уточнения представлений о воде апофиллита и ее выделении было проведено изучение минерала с применением инфракрасной спектроскопии и методов нагревания.

Инфракрасные спектры апофиллитов характеризуются следующими полосами (рис. 1).

1. В области призмы $NaCl$: а) узкая интенсивная полоса 1690 , к которой примыкает полоса 1550 см^{-1} (деформационные колебания OH); б) основная полоса с главным максимумом ~ 1018 и четким дублетом $1127—1102\text{ см}^{-1}$ на ее высокочастотном плече; в) узкая полоса с двумя максимумами: $788—770\text{ см}^{-1}$.

2. В области призмы KBr : а) полоса 598 см^{-1} со ступенькой 625 см^{-1} ; б) широкая интенсивная полоса с тремя максимумами: $530—502—477\text{ см}^{-1}$.

3. В области призмы LiF : а) узкая интенсивная полоса 3557 см^{-1} ; б) слабые полосы 3420 , 3300 и 3180 см^{-1} , в) интенсивная полоса около 3020 см^{-1} .

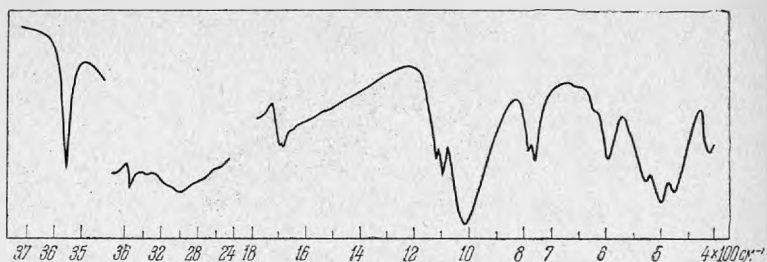


Рис. 1. Типичный ИК-спектр апофиллита

Спектры всех изученных авторами апофиллитов из девяти разных месторождений одинаковы по положению и строению полос поглощения (имеются лишь незначительные различия в форме полосы 3020 см^{-1}) и четкости проявления отдельных максимумов.

По положению и форме главного максимума (1018 см^{-1}) основной полосы ИК-спектр апофиллита отвечает спектрам силикатов группы слюд, но отличается от них наличием дублета $1127\text{—}1102\text{ см}^{-1}$ и интенсивной полосы $788\text{—}770\text{ см}^{-1}$, соответствующей по положению колебаниям кольцевых элементов (Плюсина, 1961) — четырехчленных колец из кремнекислородных тетраэдров, образующих в структуре апофиллита бесконечные слои. Интенсивная полоса 598 см^{-1} , по-видимому, также обязана колебаниям связей в кольцах. Максимумы 530 и 477 см^{-1} по положению близки к тем, которые в этой области наблюдаются у слюд типа мусковита. Наличие третьего максимума ($\sim 502\text{ см}^{-1}$), очевидно, объясняется различием сочленения кремнекислородных тетраэдров в слоях апофиллита и слюды.

Полоса 1690 см^{-1} , соответствующая деформационным колебаниям групп ОН воды, имеет сложный характер. Ее основной интенсивный максимум, лежащий у 1690 см^{-1} , переходит со стороны низких частот в пологое плечо с едва заметным перегибом примерно около 1640 см^{-1} и плавно сменяется максимумом в области 1550 см^{-1} . В полосе 1690 см^{-1} , по-видимому, сочетаются два максимума (1690 и 1640), которые разделяются при частичном удалении воды в процессе нагревания.

В области валентных колебаний групп ОН наблюдаются две интенсивные полосы: узкая (3565 см^{-1}) и более широкая (3020 см^{-1}); между ними находятся менее четкие слабые полосы, переходящие одна в другую. Положение двух интенсивных валентных полос близко к тому, которое характерно для кристаллогидратов солей неорганических кислот (Юхневич, 1963). Характер изменения этих полос при нагревании апофиллитов — пропорциональное уменьшение интенсивности деформационной полосы 1690 и валентных полос 3565 и 3020 см^{-1} — позволяет с уверенностью говорить о том, что вода входит в апофиллит в виде молекул H_2O .

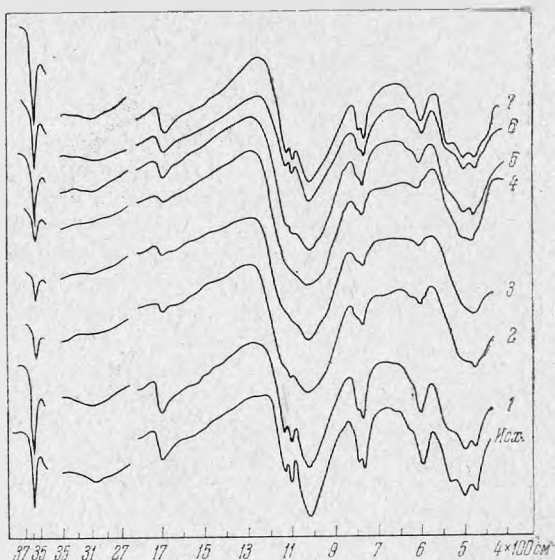
Прогревание апофиллита из Ахалциха в виде порошкового препарата, нанесенного на пластинку из NaCl , с промежуточной съемкой ИК-спектров дало следующие результаты (см. рис. 2).

После прогревания в течение 3 час. при 250°C ИК-спектр апофиллита практически не изменился. Интенсивность полос 3565 , 3020 и 1690 см^{-1} заметно не уменьшилась. Незначительно уменьшилась четкость максимумов $1127\text{—}1102$, $788\text{—}770$ и $530\text{—}502\text{—}477\text{ см}^{-1}$.

Прогревание в течение 4,5 час. при той же температуре привело к сильному уменьшению интенсивности полосы 1690 и полос 3020 и 3565 см^{-1} . Проявился более четкий максимум: 1640 см^{-1} . На месте четкого дублета $1127\text{—}1102\text{ см}^{-1}$ на основной полосе остались две ступеньки; главный максимум — 1018 см^{-1} — расширился. Уменьшились интенсивность и четкость максимумов $788\text{—}770\text{ см}^{-1}$. Менее интенсивными стали полосы 598 см^{-1} , но ступенька у 625 см^{-1} еще сохранилась. Сильно изменилась

Рис. 2. Изменение ИК-спектра апофиллита из Ахалциха при кратковременном нагревании

1 — 3 часа; 2 — 4,5 часа; 3 — 5,5 часов; 4 — 7 час. и последующем насыщении водой (5 — 3,5 суток, 6 — 6 суток, 7 — 11 суток)



полоса $530-502-477\text{ см}^{-1}$. Максимум 530 см^{-1} исчез. Максимумы 502 и 477 см^{-1} утратили четкость.

Прогревание в течение 5,5 час. вызвало уменьшение интенсивности всех рассмотренных выше полос и уменьшение четкости отдельных максимумов. Максимум 788 см^{-1} превратился в чуть заметную ступеньку. Стал мало заметным максимум 502 см^{-1} . Интенсивность полос в области деформационных и валентных колебаний уменьшилась. Полоса 3020 см^{-1} стала едва заметной.

Прогревание в течение 7 час. привело к полному исчезновению полосы 3020 и очень сильному уменьшению полосы 3565 см^{-1} . Полоса 1690 см^{-1} сохранилась, а полоса 1640 см^{-1} практически исчезла; исчезли максимумы $1127-1102$ и 788 см^{-1} . Главный максимум 1080 см^{-1} сильно расширился.

После насыщения водой (3,5 суток) прогретого в течение 7 час. препарата в спектре начали восстанавливаться отдельные максимумы и увеличилась их интенсивность. По истечении 6 суток максимумы полос стали еще более четкими, а через 11 суток насыщения водой четкость полос и отдельные максимумы спектра апофиллита практически имели первоначальную интенсивность.

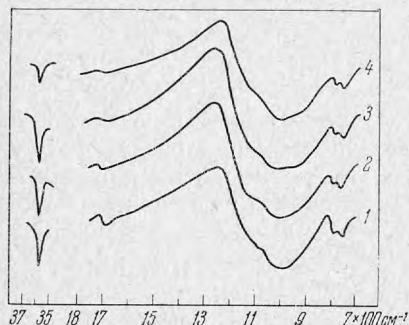


Рис. 3. Изменение ИК-спектра апофиллита из Тетюхе при длительном нагревании в кристаллах
1 — 20 час.; 2 — 46 час.; 3 — 68 час.;
4 — 96 час

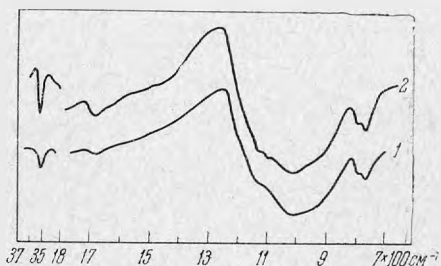
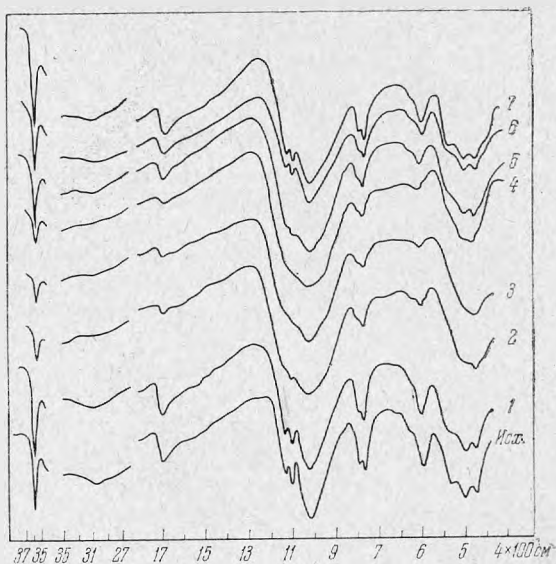


Рис. 4. ИК-спектры апофиллита из Тетюхе
1 — после прогревания горюшка в течение 96 час.; 2 — после выдерживания прогретого образца в воде в течение 72 час.

Рис. 2. Изменение ИК-спектра апофиллита из Ахалциха при кратковременном нагревании
 1 — 3 часа; 2 — 4,5 часа; 3 — 5,5 часов; 4 — 7 час. и последующем насыщении водой (5 — 3,5 суток, 6 — 6 суток, 7 — 11 суток)



полоса $530-502-477\text{ см}^{-1}$. Максимум 530 см^{-1} исчез. Максимумы 502 и 477 см^{-1} утратили четкость.

Прогревание в течение 5,5 час. вызвало уменьшение интенсивности всех рассмотренных выше полос и уменьшение четкости отдельных максимумов. Максимум 788 см^{-1} превратился в чуть заметную ступеньку. Стал мало заметным максимум 502 см^{-1} . Интенсивность полос в области деформационных и валентных колебаний уменьшилась. Полоса 3020 см^{-1} стала едва заметной.

Прогревание в течение 7 час. привело к полному исчезновению полосы 3020 и очень сильному уменьшению полосы 3565 см^{-1} . Полоса 1690 см^{-1} сохранилась, а полоса 1640 см^{-1} практически исчезла; исчезли максимумы $1127-1102$ и 788 см^{-1} . Главный максимум 1080 см^{-1} сильно расширился.

После насыщения водой (3,5 суток) прогретого в течение 7 час. препарата в спектре начали восстанавливаться отдельные максимумы и увеличилась их интенсивность. По истечении 6 суток максимумы полос стали еще более четкими, а через 11 суток насыщения водой четкость полос и отдельные максимумы спектра апофиллита практически имели первоначальную интенсивность.

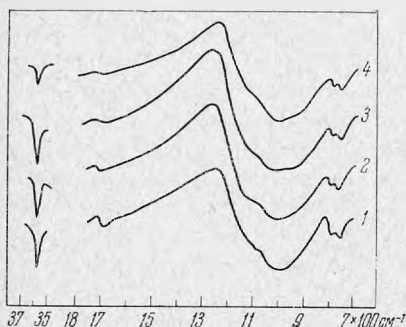


Рис. 3. Изменение ИК-спектра апофиллита из Тетюхе при длительном нагревании в кристаллах
 1 — 20 час.; 2 — 46 час.; 3 — 68 час.; 4 — 96 час

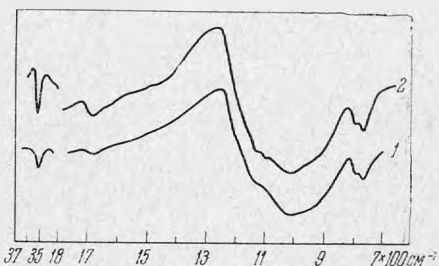


Рис. 4. ИК-спектры апофиллита из Тетюхе
 1 — после прогревания порошка в течение 96 час.; 2 — после выдерживания прогретого образца в воде в течение 72 час.

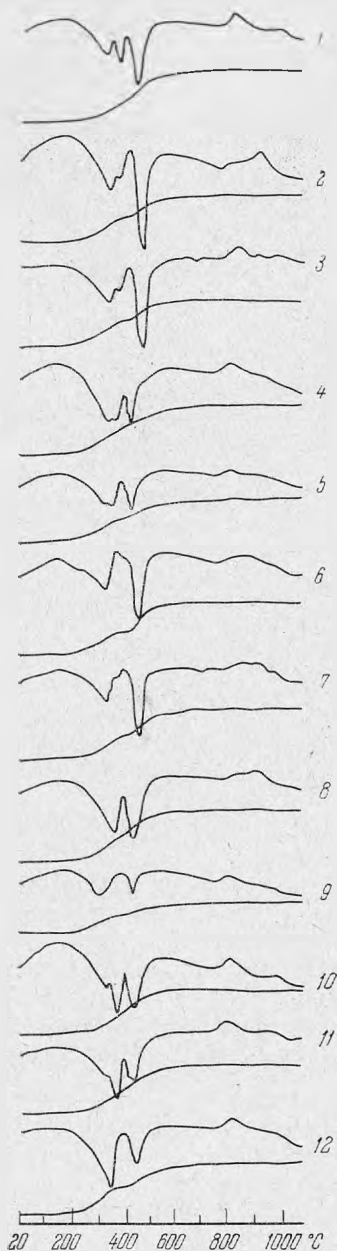


Рис. 5. Кривые нагревания апофиллитов

1 — Перса, обр. 1; 2 — Акмая, обр. 1; 3 — Акмая, обр. 2; 4 — Уравели; 5 — Ковсу; 6 — г. Тура; 7 — Батыстау; 8 — Кансай; 9 — р. Нидым; 10 — Перса, обр. 2; 11 — Перса, обр. 3; 12 — Старая Крепость

Более длительное непрерывное нагревание (96 час. при 250—260° С) апофиллита из Тетюхе, взятого в виде кристаллов (рис. 3) и порошка (рис. 4), приводит к результатам, практически не отличающимся от охарактеризованных выше. Насыщение порошков апофиллитов водой и в этом случае приводит к постепенному восстановлению четкости полос и максимумов.

Почти пропорциональное уменьшение интенсивности полос 1690—1640 и 3565—3020 $см^{-1}$ при прогревании и восстановлении интенсивности этих полос в процессе насыщения образца водой, так же как и других полос в спектре, указывает на то, что они принадлежат не гидроксилам, а молекулярной воде, которая входит в структуру апофиллита как кристаллизационная, а не цеолитная. Таким образом, подтверждается предположение Госснера и Крауса о том, что апофиллит является кристаллогидратом.

Форму и положение валентных полос поглощения воды апофиллита можно объяснить, если принять во внимание, что молекулы воды в его структуре представляют собой диполи. Один из водородов сильно оттянут кислородом кремнекислородного тетраэдра и образует сильную водородную связь, которой, по-видимому, отвечает полоса 3020 $см^{-1}$; связанная с этим водородом гидроксильная группа оказывается практически невозмущенной, так как ее ближайшими соседями являются ионы кальция и калия. Таким гидроксилам должна соответствовать полоса 3565 $см^{-1}$, которую дают очень слабо возмущенные группы ОН.

Молекулы воды являются как бы распорками, удерживающими элементы структуры. При удалении молекул воды жесткость каркаса в структуре апофиллита нарушается; она становится неупорядоченной, что и проявляется в размывании полос в области призм NaCl и KBr, а при длительном нагревании даже в исчезновении некоторых из них. Наличие двух деформационных и нескольких валентных полос поглощения для воды указывает на то, что в минерале она находится в двух разных положениях. Это согласуется с приведенными ниже данными термического анализа (два эндотермических максимума). По-видимому, вода двух разных положений начинает удаляться из апофиллита одновременно, но вода из одного положения удаляется полностью при более низкой температуре.

Важнейшим результатом изучения апофиллита методом инфракрасной спектроскопии является подтверждение представления

о кристаллизационном характере воды минерала. Ее содержание может уменьшиться только при достижении определенной температуры и ниже ее является постоянным.

Кривые нагревания и потери веса апофиллитов. Как видно из рис. 5, термограммы различных апофиллитов обнаруживают весьма значительное сходство по характеру и положению основных прогибов и подъемов на кривых нагревания. В деталях строения кривых нагревания есть незначительные различия. Например, у некоторых апофиллитов в области 300—400° С имеется всего один резко выраженный прогиб с максимумом при 335—350° (Старая Крепость, Бога, Батыстау, Кансай, р. Тура, р. Нидым), а у большинства апофиллитов в этом интервале имеются два прогиба с максимумами при 300—340° и при 350—380° С. Характерно, что у части апофиллитов оба эти прогиба выражены практически одинаково (Уравели, Старая Крепость и др.); но вместе в тем у некоторых апофиллитов более резко выражен первый прогиб (Перса — обр. 1, Акмая — обр. 1 и 2) или второй (Перса — обр. 2 и 3, Коксу). Весьма сходным у всех апофиллитов является прогиб резко выраженного эндотермического эффекта с максимумом при 410—480° С. На кривых нагревания некоторых апофиллитов имеется слабо выраженная остановка или прогиб с максимумом при 695—800° С (Акмая, Батыстау, Кансай, Перса, Бога). На всех кривых нагревания фиксируется экзотермический эффект с максимумом при 800—910° С; на большинстве кривых имеется также второй экзотермический пик или подъем с максимумом 920—980° С.

Термогравиметрические кривые показывают, что до температуры 200° С практически никаких изменений веса апофиллита не происходит, что свидетельствует о полном или почти полном сохранении содержащейся в нем воды; это согласуется с данными Г. В. Гвахария (1951) и других авторов по дегидратации минерала. В интервале температур от 200 до 400—460° С апофиллит теряет около половины содержащейся в нем воды. Эта потеря в основном отвечает термическим эффектам в интервале 300—400° С. Приблизительно столько же воды выделяется при температуре от 400—460° до 550—600° С, в основном в связи с эндотермическим эффектом в интервале 410—480°, когда происходит полное разрушение минерала. Выделение воды в два интервала температур в приблизительно равных количествах можно считать характерным для апофиллитов (Vorma, 1961). По Э. Принсу (Prince, 1971) одному из термических эффектов отвечает выделение из минерала HF.

Проведенное исследование подтвердило предположение, что вода апофиллита является кристаллизационной, а не цеолитной. Ее выделение из минерала начинается при температуре несколько выше 200° С; ниже этой температуры минерал устойчив.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- Гвахария Г. В. Цеолиты Грузии. Тбилиси, Изд-во АН Груз. ССР, 1951.
- Космина И. И. О результатах исследования инфракрасных спектров поглощения ряда кольцевых силикатов.— Ж. структ. химии, 1961, 2, № 3.
- Ланевич Г. В. Успехи в применении ИК-спектроскопии для характеристики ОН-связей.— Усп. хим., 1963, 32, вып. 11.
- Wessner B., Kraus O. Über die chemische Zusammensetzung von Apophyllit.— Z. Krist., 1928, 68.
- Prince E. The hydrogen positions in apophyllite.— Amer. Min., 1971, 56, № 1-2.
- Vorma A. A new apophyllite occurrence in the Viipuri Rapakivi Area.— Bull. Com. géol. Finlande, 1961, № 196.

М. Е. ЯКОВЛЕВА, Л. С. ПУТОЛОВА, Е. В. ВЛАСОВА

ГИДРОГРОССУЛЯР ИЗ КАЗАХСТАНА

В Муюнкумском районе Джамбульской области встречены клинохлор-везувиан-гидрогроссуляровые жилы и неправильные тела, пространственно и, видимо, генетически связанные с ультрабазитами, прорывающими отложения среднего ордовика. Жилы имеют западное и северо-западное простирание и близкое к вертикальному падение. Мощность — до 10 м, а протяженность — до 70 м (по данным М. Бияшева и Ф. Шувалова).

Полученные нами образцы, отобранные из жилы, представляют собой очень плотные, массивные с раковистым изломом образования нежно-зеленого, местами светло-серого цвета с ярко-зелеными неправильными участками. Пластинка породы толщиной 6 мм просвечивает, а в ярко-зеленых непросвечивающих участках различимы секущие волосовидные просвечивающие прожилочки. Макроскопически образцы напоминают жаль.

Под микроскопом порода представлена бесцветным гидрогроссуляром, образующим однородную массу, в которой в виде разобщенных скоплений включены везувиан и хлорит. Волосовидные прожилки также выполнены гидрогроссуляром.

Светопреломление гидрогроссуляра определено методом призмы¹. Наблюдались два четких сигнала, отвечающие 1,7270 и 1,7295, свидетельствующие о двупреломлении граната, равном 0,0025. Такое слабое двупреломление неразличимо в шлифе нормальной толщины, то четко проявляется в утолщенных участках призмы.

Химический анализ гидрогроссуляра (аналитик Г. А. Осолодкина) из светло-серого участка породы приведен в табл. 1.

Расчет химического анализа на формулу (Борнеман-Старынкевич, 1964) показывает недостаток двухвалентных катионов, избыток (около 0,8%) глинозема и около 1,6% H_2O^+ . Если же в формулу ввести щелочь, то анализ хорошо рассчитывается, но H_2O^+ все же остается в избытке — около 1,2%.

Содержание воды в гидрогроссуляре определяли прямым методом и прокаливанием. Получены величины [п.п.п. 2,10%; H_2O^+ ($>105^\circ C$) 1,59%], близкие к приведенным в табл. 1. Кроме того, термический анализ² гидрогроссуляра, сопряженный с гидростатическим взвешиванием, показал суммарную потерю веса 2,2%, как видно на рис. 1.

Данные дифрактограммы гидрогроссуляра приведены в табл. 2³. Пики 2,73; 2,58; 1,621 Å свидетельствуют о примеси везувиана. Жабиньски

¹ Замеры сделаны в оптической лаборатории ИГЕМ.

² Сделан в термической лаборатории ИГЕМ АН СССР.

³ Замеры выполнены О. Л. Свешниковой на геологическом факультете МГУ.

Химический анализ гидрогроссуляра

Компоненты	Вес. %	Атомн. колич. катионов	Компоненты	Вес. %	Атомн. колич. катионов
SiO ₂	37,44	6240	NgO	0,30	74
TiO ₂	Сл.	—	CaO	35,00	6250
Al ₂ O ₃	24,20	4750	Na ₂ O	0,39	126
Fe ₂ O ₃	0,03	3,6	K ₂ O	0,55	116
FeO	Не обн.	—	H ₂ O ⁻	0,54	—
MnO	0,10	14	H ₂ O ⁺	1,73	1922
			Сумма	100,28	
			<i>n</i>	{ 1,7295	
				{ 1,7270	
			Уд. вес	3,57	
			<i>a</i> ₀	11,86	

Примечание. Спектральным анализом, сделанным в спектральной лаборатории ИГЕМ, установлены: Ti, Sr в количестве $n \cdot 10^{-2}$; Pb, Nb, Cu, Zr, Cr, Ba в количестве $n \cdot 10^{-3}$; Ga, Ag в количестве $n \cdot 10^{-4}$.

Формулы: 1. $(Ca_{2,89}Mg_{0,03}Mn_{0,01})_2Al_2[Al_{0,12}Si_{2,88}]_3(O_{11,95}OH_{0,05})_{12}$

2. $(Ca_{2,85}Mg_{0,03}Mn_{0,01}Na_{0,08}K_{0,05})_3Al_2[Al_{0,16}Si_{2,84}]_3(O_{11,73}OH_{0,27})_{12}$

Таблица 2

Дифрактограмма гидрогроссуляра (снята на Fe-излучении; 35 кВ, 7 ма)

<i>I</i>	$\frac{d_x}{n}$	<i>I</i>	$\frac{d_x}{n}$	<i>I</i>	$\frac{d_x}{n}$	<i>I</i>	$\frac{d_x}{n}$
12	3,32	5	2,58	45	1,919	18	1,481
5	3,25	17	2,51	3	1,883	4	1,458
3	3,18	36	2,44	4	1,845	16	1,326
70	2,95	35	2,32	4	1,812	30	1,294
15	2,88	30	2,16	6	1,744	11	1,265
5	2,73	3	2,11	50	1,643	3	1,251
100	2,64	8	2,00	4	1,612	6	1,184
				73	1,578	4	1,163

(Żabiński, 1965) подробно исследовал минералы группы гидрограната и установил, что гидрогроссуляр отличается от гроссуляра большими значениями a_a ($> 11,85 \text{ \AA}$), присутствием воды, более низким показателем преломления ($< 1,73$) и удельным весом ($< 3,59$). Приводимые нами данные свидетельствуют о том, что гранат, слагающий жилу, является гидрогроссуляром, примыкающим к гроссуляровому концу изоморфита ряда гроссуляр — гибсит.

Инфракрасный спектр гидрограната получен на приборе UR-10 в области 400—1800 и 3000—3800 см^{-1} (призмы KBr, NaCl и LiF). Съемку образцов проводили и на пластинках NaCl, на которые наносили частицы минерала размером менее 5 мк, суспензированные в бутылочном спирте. В области LiF для уменьшения рассеяния препарат покрывали вазелиновым маслом. Полученные спектры приведены на рис. 2. Для сравнения там же помещены инфракрасные спектры гроссуляра, гибсита и якутского «гидрограната» (материал В. З. Блисковского). Сравнение кривых погло-

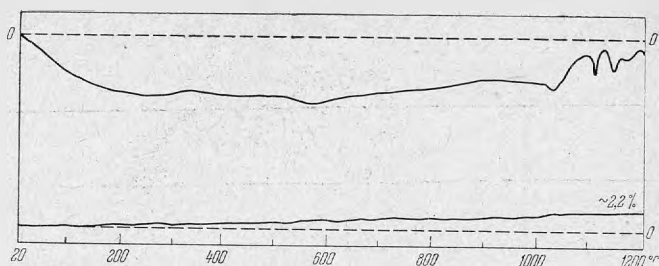


Рис. 1. Кривая нагрева и потери веса гидрогроссуляра

печения показывает, что исследуемый материал наиболее близок к гроссуляру. Гибсит характеризуется значительно менее четкими полосами поглощения, что связано, вероятно, с большим содержанием воды. Основные полосы поглощения гидрограната аналогичны гроссуляровым и лежат в области $800\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ (920, 860 и 840). Они соответствуют валентным колебаниям ν_3 связи Si—O в тетраэдре SiO_4 .

В симметричном тетраэдре частота ν_3 должна быть трижды вырожденной и располагаться около 900 см^{-1} . Понижение симметрии приводит к снятию вырождения и расщеплению ν_3 на три частоты (Wickershein и др., 1969), из которых более высокочастотная компонента (920 см^{-1}) отвечает колебаниям двух коротких связей Si—O, а дублет $860\text{--}840\text{ см}^{-1}$ колебаниям более длинных (но неодинаковых) связей. В области деформационных колебаний полосы 475 и $545\text{ (см}^{-1})$ могут быть отнесены к расщепленной из-за снятия вырождения полосе ν_4 (деформационные колебания кремнекислородных связей). Полоса поглощения 615 см^{-1} характеризует, видимо, валентное колебание связи Al—O.

В области LiF в спектре гидрограната имеется одна четкая полоса поглощения 3640 см^{-1} . Эта полоса, видимо, соответствует валентным колебаниям связей O—H в группировках (OH). Характерно, что ни гидрогранат, ни гибсит не имеют в спектре полос в области 1400 см^{-1} ,

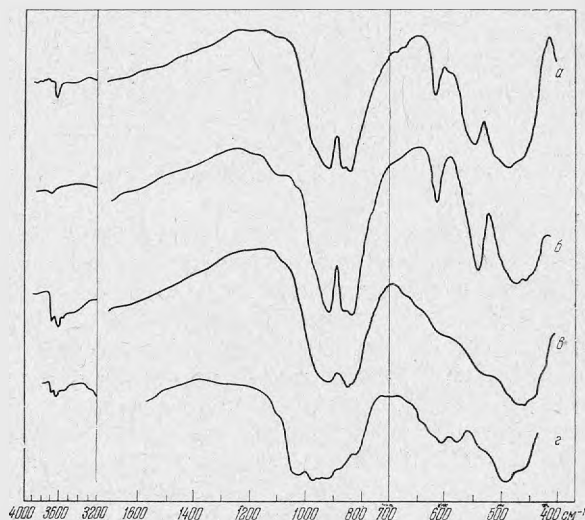


Рис. 2. ИК-спектры

а — гидрогроссуляра (Казахстан); б — гроссуляра (Якутия, р. Вилюй);
в — гибсит (Грузия); г — везувиян (Якутия)



Рис. 3. Трещины спайности минерала, замещенного гидрогроссуляром. Увел. 18, один николь

отвечающих деформационным колебаниям гидроксила. Это связано с положением гидроксильных групп в структуре. Располагаясь по граням бывшего Si-тетраэдра, они оказываются связанными с кальцием или алюминием, что влечет сдвиг частоты деформационного колебания O—H—Ca и O—H—Al в область колебаний основных структурных связей.

Инфракрасный спектр гидрограната, прогретого до 1000° С (начало эндотермического эффекта), аналогичен исходному, за исключением резко уменьшившейся по интенсивности полосы 3640 см⁻¹, что отвечает почти полному уходу групп OH из структуры. Основная структура гидрограната не изменяется в отличие от структуры гибсита, видимо, из-за малого содержания гидроксильных групп.

По условиям нахождения, внешнему облику и составу описываемая нами жильная порода близка «южноафриканскому жаду». Последний сложен в основном гидрогроссуляром (Tilley, 1957; Frankel, 1959), который, по данным Френкеля, образовался путем метасоматического замещения основного плагиоклаза в анортозитах и пироксенитах. Жабиньски (Zabiński, 1964) установил в гидрогроссуляре из Южной Африки рассеянную вкрапленность везувиана. Мы, к сожалению, не располагаем более подробными данными об условиях нахождения описываемых нами пород. В находящихся в нашем распоряжении образцах не обнаружены реликтовые структуры, которые позволили бы судить, как вполне убедительно показано Френкелем для «южноафриканского жада», об условиях образования этой интересной и редкой породы. Определенно только то, что порода образовалась метасоматическим путем, на что указывают сохранившиеся в гидрогроссуляре трещины спайности замещенного минерала (рис. 3), выполненные хлоритом. Это обстоятельство позволяет считать, что генетически описываемая жила также тождественна «южноафриканскому жаду». Исследованный В. З. Блисковским (1964) гидрогроссуляр из Якутии — «трансваальский жад» — оказался везувианом, как доказал Жабиньски (1966) на основании тщательного анализа приведенных в статье данных. При исследовании нами якутского образца, любезно переданного в фонды Минералогического музея В. З. Блисковским,

методом ИК-спектроскопии (см. рис. 2) установлено, что он, действительно, является везувианом.

Везувиан, входящий в состав описываемой нами породы, — бесцветный в шлифе, а при скрещенных николях хорошо различим на фоне изотропного гидрогроссуляра своей аномальной интерференционной окраской в коричневых тонах. Везувиан образует скопления очень мелких ($\sim 0,06$ мкм) зерен, а также разномерный агрегат, в котором отдельные зерна достигают $1 \times 0,5$ мкм; размер скоплений, наблюдавшихся в шлифах, 2 мкм². Удлинение призмочек везувиана отрицательное; светопреломление меньше, чем у гидрогроссуляра.

Клинохлор представлен мелкими чешуйками (до $0,04$ мкм), рассеянными в гидрогроссуляре и в везувиане или образующими скоплениями до $0,6$ мкм по длинной оси. Оптически одноосный, положительный; $n_m = 1,590$.

Участки породы ярко-зеленого цвета состоят из гидрогроссуляра, обогащенного клинохлором. Следовательно, в целом зеленая окраска породы вызвана клинохлором, неравномерно распределенным в массивном плотном гидрогроссуляре и в тонкозернистых обособлениях везувиана.

Жильные или шпироподобные образования, в составе которых присутствует гранат, представленный либо гроссуляром, либо гидрогроссуляром, встречаются в различных районах развития ультраосновных пород. Подробно эти примеры разобраны Блисковским (1968), и мы в своем кратком изложении останавливаться на них не будем.

Относительно генезиса гроссуляра интересны высказывания В. Н. Лодочникова, который, формулируя правило полярности магматических и постмагматических минералов одной и той же магмы, пишет: «... Поствулканические процессы несут с собой те элементы или окислы, которыми бедна сама порода, обусловившая эти процессы» (1936, § 110). В числе полярных минералов, связанных с гиперосновными породами и серпентинитами, он приводит гроссуляр. Далее, разбирая вопрос о происхождении богатого кальцием граната в серпентинитах, В. Н. Лодочников пишет: «поствулканический привнос элементов, необходимых для новообразования гроссуляровых, иногда гессонитовых, также андрадит-гроссуляровых и частью андрадитовых — но не пироповых — гранатов, представляет собой очень частое явление в связи с серпентинитами; причем во всех почти случаях эти гранаты образуются во время или после серпентинизации, отлагаясь в трещинах их самих или в окружающих породах» (§ 112). В. Н. Лодочников отмечает, что CaO, Fe₂O₃ и SiO₂, входящие в состав граната, кроме привноса, могут частично заимствоваться при разложении моноклинного пироксена и оливина в результате серпентинизации, тогда как появление Al₂O₃ обязано только привносу.

Благоприятными условиями для кристаллизации гидрогроссуляра, как считает Жабиньски (Żabiński, 1965), являются недостаток кремнезема, умеренновысокая температура (200—400° С) и водяное давление свыше нескольких тысяч бар.

В результате проведенных исследований можно сделать следующий вывод:

1. Изученное жильное образование, локализующееся в ультрабазитовом массиве, сложено в основном гидрогроссуляром, ассоциирующим с везувианом и клинохлором. Последний окрашивает породу в зеленый цвет различной интенсивности.

2. Красивый облик породы в сочетании с определенными физико-механическими свойствами¹ позволяет использовать ее в качестве поделочного материала подобно аналогичному образованию, носящему название «ожно-африканский жад», широко применяемому в различного рода изделиях.

¹ Технологические испытания пробы проведены во Всесоюзном тресте «Цветные камни».

ЛИТЕРАТУРА

- Блисковский В. З.* «Трансвальский жад» в Якутии.— Изв. АН СССР, серия геол., 1964, № 7.
- Блисковский В. З.* Минералогия гидрогроссуляров.— Труды Мин. музея АН СССР, 1968, вып. 18.
- Борнеман-Старынкевич И. Д.* Руководство по расчету формул минералов. Изд-во «Наука», 1964.
- Жабиньски В.* К вопросу о «Трансвальском жаде» в Якутии.— Записки Всес. мин. об-ва, 1966, ч. 95, вып. 1.
- Лодочников В. Н.* Серпентины и серпентиниты Ильчирские и другие.— Труды ЦНИГРИ, 1936, вып. 38.
- Frankel J. J.* Uvarovite garnet and South Africa jade (hydrogrossular) from the Bushveld complex, Transvaal.— Amer. Min., 1959, 44, № 5.
- Tilley C. E.* On the replacement of Anorthosite by Hydrogrossular in the Transvaal.— Transact. a. Proceedd. of the geol. Soc. of S. Africa, 1957, 60.
- Wickershein K. A., Lefever R. A., Hanking B. B.* Infrared Absorption Spectrum of the Silicate Joh in the garnet Structure.— J. Chem. Phys., 1960, 32, N 1.
- Żabiński W.* On the occurrence of a dispersed vesuvianite phase in some so-called hydrogrossular.— Bull. Acad. polon. sci., 1964, 12, N 3.
- Żabiński W.* Studium mineralow grupy hydrogranatu Zeszyt.— Naukowe Akademii górniczo-Hutniczej, 1965, № 102.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Г. П. Барсанов, В. В. Якубова. Ильменский государственный заповедник им. В. И. Ленина	3
М. Д. Дорфман. Итоги открытия и изучения новых минералов в СССР	9
Г. П. Барсанов, К. М. Кузнецов. Особенности касситерита из гранитных пегматитов Центрального Кавказа	14
И. Г. Берзина, И. Б. Берман. Применение метода травления для диагностики слюды	25
А. И. Болдырев, Л. Н. Егорова, А. С. Поваренных. Закономерности ИК-спектров поглощения некоторых гидроокислов и оксигидратов	33
Е. В. Власова, Г. А. Топунова. Исследование инфракрасных спектров бериллов различных генетических типов	40
В. А. Галюк. Кристаллы форстерита из флогопитовых месторождений Алдана (Южная Якутия)	47
И. В. Гинзбург, Р. Л. Телешева, Г. А. Осолодкина, О. Г. Унанова. Вариации состава одних и тех же пироксенов (по данным химических анализов)	54
Б. С. Горобец, А. М. Портнов. Расшифровка спектров люминесценции апатитов из различных месторождений	70
Я. Д. Готман, В. М. Полякова, А. К. Мизута. Новое о браннерите и продуктах его окисления	76
М. Д. Дорфман, А. И. Сохлаков, В. Н. Гусев. Исследование структуры и характера воды в некоторых опалах	88
Т. Б. Здорик. О циркониевой минерализации карбонатитов одного из массивов Восточной Сибири	96
В. А. Корнетова, М. Е. Казакова, В. Б. Александров. Ильменорутил из пегматитов месторождения благородной шпинели Кухи-Лал на Юго-западном Памире и некоторые поправки к формуле магноколумбита	107
Н. Н. Мозгова, Ю. С. Бородаев, В. М. Сендерова, Г. Н. Ронами, Т. А. Яковлевская. О находке гетероморфита в коллекции Минералогического музея АН СССР	114
Н. Н. Перцев, А. В. Дорофеев. Данбуритовая минерализация в кальцитовых жилах магнезиально-скарнового месторождения	120
М. А. Плескова. Редкие земли во флюорите из пегматитовых тел Центрального Казахстана	128
О. Л. Свешникова, А. Д. Ракчеев. К вопросу о составе и свойствах прустита и пираргирита	133
Г. А. Сидоренко, Л. С. Солнцева, С. А. Горжеская. Кристаллохимическое изучение минералов серии колумбит—танталит	140
Г. А. Смелянская, Н. В. Добровольская. О зависимости магнитных свойств касситеритов от их состава и условий образования	155
В. И. Степанов. Периодичность процессов кристаллизации в карстовых пещерах	161
М. Е. Яковлева, Л. С. Путолова. О минеральном составе некоторых яшм и о причине их окраски	172
Яхонтова Л. К. Арсенаты меди и цинка из зоны окисления одного из арсенидных кобальт-никелевых месторождений	180

М и н е р а л о г и ч е с к и е з а м е т к и

Г. А. Аненькова. Новые поступления	192
А. А. Ганзеев, А. Ф. Ефимов, Г. В. Любомилова. Марганцевый бафертисит из массива Бурпала (Северное Прибайкалье)	195
А. Ф. Ефимов, Е. М. Еськова, Л. И. Лоскутова, П. Г. Шумкова. О новой находке барилита в СССР	198
А. Г. Жабин, Н. Г. Шумяцкая, Н. С. Самсонова. Бербанкит из карбонатитового комплекса Арбарастах (Якутия)	202
Н. Е. Залашкова, В. В. Дистлер, Н. В. Смирнова. Эвксенит из гранитов Забайкалья	205
В. В. Карелин, Рахель Аюста Чавес, Б. П. Соболев. О находке оксониевого алунита в побочных продуктах сернокислотного процесса переработки литеритов Кубы	209
В. И. Кудряшова. Пектолит из шаровых лав Нижней Тунгуски	212
А. М. Портнов, Б. П. Солнцев. О таумасите с Кольского полуострова	217
Ф. В. Чухров, Л. П. Ермилова, Е. С. Рудницкая. К вопросу о характере воды апофиллита	221
М. Е. Яковлева, Л. С. Путолова, Е. В. Власова. Гидрогроссуляр из Казахстана	226

УДК 549.0 (471.503)

Ильменский государственный заповедник им. В. И. Ленина. Барсанов Г. П., Якубова В. В. «Новые данные о минералах СССР», 1971, вып. 20.

Издаются история изучения Ильменских гор, значение декрета, подписанного В. И. Лениным, об организации Ильменского заповедника для исследования и сохранения этого уникального месторождения. Дается краткое описание выставки «Первый в мире минералогический заповедник — Ильменские горы Урала» в Минералогическом музее им. А. Е. Ферсмана АН СССР. Библи. 15 назв.

УДК 549.514.71.

Особенности касситерита из гранитных пегматитов Центрального Кавказа. Г. П. Барсанов, К. М. Кузнецов. «Новые данные о минералах СССР», 1971, вып. 20.

Изучены особенности кристаллической структуры и химического состава касситерита, содержащего тантал, ниобий, титан, цирконий, скандий и другие элементы-примеси. Установлено, что тантал и ниобий не являются изоморфными примесями в решетке касситерита, как предполагалось ранее, а целиком входят в колумбит-танталит и тапидолит, присутствующие в касситерите в виде самостоятельных фаз. Наличие тантало-ниобиевых минералов существенно сказывается на некоторых физических свойствах касситерита: окраске, твердости, удельном весе, магнитной восприимчивости. Включения колумбит-танталита извлекаются из раздробленного касситерита методом электромагнитной сепарации, что может представлять определенную практическую ценность. Табл. 5. Библи. 31 назв. Илл. 6.

УДК 549.623.5 + 549.12

Применение метода травления для диагностики слюд. И. Г. Берзина, И. Б. Берман. «Новые данные о минералах СССР», 1971, вып. 20.

Изучая фигуры травления на следах от осколков деления тяжелых элементов, авторы показали, что по формам фигур травления можно отличать различные подгруппы слюд друг от друга, а в двух подгруппах — биотита и лепидолита — провести диагностику и внутри подгрупп. Табл. 2. Библи. 12 назв. Илл. 7.

УДК 549.521—522; 548.75.

Закономерности ИК-спектров поглощения некоторых гидроокислов и оксигидратов. А. Ш. Болдырев и др. «Новые данные о минералах СССР», 1971, вып. 20.

На основе рассмотрения особенностей кристаллических структур портландита, брусита, гибсита, диаспора, гетита, бемита, лепидокрокита, манганита, литиофорита, халькофонита обсуждаются валентные и деформационные колебания $O-H$, $Me-O$, OH ИК-спектров поглощения. Установлены: прямая зависимость межмолекулярных расстояний $Me-O(OH)$ и длины волны полосы валентных колебаний и обратная зависимость частоты валентных колебаний от межмолекулярных расстояний для $O-H-O$. Табл. 2. Библи. 26 назв. Илл. 2.

УДК 549.646.1; 548.75.

Исследование инфракрасных спектров бериллов различных генетических типов. Е. В. Власова, Г. А. Топунова. «Новые данные о минералах СССР», 1971, вып. 20.

Исследованы ИК-спектры бериллов из месторождений, генетически связанных с меловыми гранитными интрузиями. Произведены отнесения полос поглощения, связанных с колебаниями основных структурных связей берилла и изоморфных примесей. Подробно обсуждается вопрос о форме и положении воды в берилле. Бериллы всех генетических типов содержат молекулярную воду в каналах структуры, но характер колебаний воды зависит от особенностей структуры берилла и может служить типоморфным признаком. Предполагается, кроме того, существование в каналах дополнительных ассоциаций типа гидроокисей шлофей. Табл. 1. Библи. 14 назв. Илл. 2.

УДК 549.62.93 + 553.876.3(571.56)

Кристаллы форстерита из флогопитовых месторождений Алдана (Южная Якутия). В. А. Галюк. «Новые данные о минералах СССР», 1971, вып. 20.

В статье приводятся данные о гомиометрии, химическом составе, оптических и физических свойствах форстерита, впервые обнаруженного в крупных кристаллах на флогопитовых месторождениях Алдана (Южная Якутия). Табл. 2. Библи. 8 назв. Илл. 4.

УДК 549.642.2—3.

Вариации состава одних и тех же пироксенов (по данным химических анализов). И. В. Гипзбург и др. «Новые данные о минералах СССР», 1971, вып. 20.

Для пироксенов четырех месторождений СССР — агирита из гранитов, омфацита из экалогитов, диопсида и фассаита из метасоматитов, авгита из порфиритов — выполнено по нескольким химическим анализам. Путем сравнения 16 новых и 9 прежних их анализов выявлено, что колебания состава, выраженные в весовых процентах в коэффициентах кристаллохимических формул и иллюстрированные треугольными диаграммами, действительно отображают изменения химизма того же самого пироксена из одной и той же (или такой же) горной породы. Относительно устойчивый состав (по множеству кристаллов) дали агирит, два типа фассаита и диопсид; относительно переменный — у омфацита и двух типов авгита, извеска которых взята от нескольких кристаллов или от одного кристалла. Выявленная специфика вариаций состава использована для уточнения условий образований каждого из пироксенов. Табл. 9. Библи. 7 назв. Илл. 1.

УДК 553.641 : 535.37.

Расшифровка спектров люминесценции апатитов из различных месторождений. Б. С. Горобец, А. М. Портнов. «Новые данные о минералах СССР», 1971, вып. 20.

Люминесценцию природного апатита расшифровывали при помощи эталонных спектров люминесценции синтетического апатита, активированного различными трехвалентными редкоземельными элементами и двухвалентными Eu и Mn . Изучено свечение апатита из различных типов месторождений. Голубое свечение обусловлено примесью Eu^{2+} , фиолетовое — примесью Se^{3+} , желто-оранжевое — примесью Mn^{2+} . Выделяется три типа спектров люминесценции: I характерен для апатитов из карбонатитов, II — для щелочных пород, III объединяет

влет апатиты из гранитов, гранитных пегматитов, скарнов и грейзенов. Библ. 16 назв. Илл. 1.

УДК 549.514.893.

Новое о браннерите и продуктах его окисления. Я. Д. Готман и др. «Новые данные о минералах СССР», 1971, вып. 20.

Описываются свойства, состав и продукты разрушения браннерита, установленного в средне-низкотемпературной парагенетической минеральной ассоциации. Обосновывается вывод о более широком диапазоне условий формирования браннерита, чем предполагали ранее. Табл. 8. Библ. 13 назв. Илл. 6.

УДК 549.514.53 + 548.73 + 548.75

Исследование структуры и характера воды в некоторых опалах. М. Д. Дорфман и др. «Новые данные о минералах СССР», 1971, вып. 20.

Проведено рентгеновское, ИК-спектроскопическое и термографическое исследование опалов различного происхождения из коры выветривания гранитов, молодых опалов сталактитов из горных выработок нефелиновых сиенитов. Опалы представляют пористые образования с размером пор 20—100 Å. Каркас опала представляет структуру из различной степени упорядоченных кремнекислородных тетраэдров. Упорядоченность структуры возрастает с возрастом опала и обнаруживаются все признаки перехода от α-тридимита до β-кристобалита. Большая часть воды слабо связана. Сильно связанная вода носит гидроксильный характер. Табл. 2. Библ. 15 назв. Илл. 9.

УДК 549.6

О циркониевой минерализации карбонатитов одного из массивов Восточной Сибири. Т. Б. Здорик. «Новые данные о минералах СССР», 1971, вып. 20.

Цирконий является типоморфным элементом карбонатитов. Образование собственных минералов циркония происходит на протяжении всего карбонатитового процесса. В изучаемом массиве отмечается смена минералов-концентраторов циркония от стадии к стадии в последовательности: кальцитрит (I ст.) → бадделит, циркелит (II ст.) → циркон (III ст.). В этом ряду роль элемента-амфотера циркония в решетках минералов постепенно изменяется от анионной к катионной по мере окисления минералообразующих растворов. Зависимость формы вхождения циркония от режима щелочности-кислотности карбонатитового процесса подтверждается расчетом кислотно-основных характеристик минералов по В. А. Жарикову. Табл. 3. Библ. 15 назв. Илл. 4.

УДК 549.514.7 + 549.752.322:548.531.7:553.064.1

Ильменорутил из пегматитов месторождения благородной шпинели Кухи-Лал на Юго-Западном Памире и некоторые поправки к формуле магноколумбита. В. А. Корнетова и др. «Новые данные о минералах СССР», 1971, вып. 20.

Описываются ильменорутил из пегматитов Кухи-Лала и ассоциирующей с ними магноколумбит. Приводятся химический анализ и расчет формулы ильменорутила, который содержит 1,4% MgO и 35% (Nb, Ta)₂O₅. Для магноколумбита приводится измерение кристалла и его изображение, а также пересчет уже известного химического анализа за вычетом 7,9% примеси ильменорутила. Табл. 4. Библ. 7 назв. Илл. 3.

УДК 549.356.

О находке гетероморфита в коллекции Минералогического музея АН СССР. Н. Н. Мозгова и др. «Новые данные о минералах СССР», 1971, вып. 20.

Один из образцов музея, числившийся плаггионитом из Вольфсберга, оказался гетероморфитом (Г). Приведен химический анализ (Pb — 49,15; Sb — 30,56; S — 19,84%; сумма 100,15%), подтвержденный рентгеноспектральным анализом на микрозонде. Удельный вес (микрометод) 5,85. Дебаеграмма сходна с таковой из месторождения Кара-Камар (Мозгова и др. — Докл. АН СССР, 173, № 6) и сильно отличается от данных Хиллера. В виде мелких включений в Г обнаружены цинкелит, халькопирит и сфалерит. Табл. 3. Библ. 9 назв. Илл. 4.

УДК 549.621.61:553.064.3.

Данбуритовая минерализация в кальцитовых жилах магнезиально-скарнового месторождения. Н. Н. Перцев, А. В. Дорофеев. «Новые данные о минералах СССР», 1971, вып. 20.

Впервые описывается данбурит, развитый в кальцитовых жилах в магнезиально-скарновом месторождении. На основе парагенетического анализа определяются физико-химические условия образования данбурита. Обсуждается различие условий образования данбурита и даголита. Табл. 1. Библ. 5 назв. Илл. 4.

УДК 549.454

Редкие земли во флюорите из пегматитовых тел Центрального Казахстана. М. А. Плескова. «Новые данные о минералах СССР», 1971, вып. 20.

В последовательном ряду генераций флюорита из пегматитовых тел наблюдается уменьшение количества редкоземельных элементов и иттрия, входящих в виде изоморфной примеси. Одновременно наблюдается изменение состава лантаноидов в сторону увеличения количества элементов цериевой группы от ранних генераций к поздним, что связывается с увеличением щелочности среды в процессе минералообразования. Табл. 1. Библ. 5 назв. Илл. 3.

УДК 549.354.1

К вопросу о составе и свойствах прустита и пираргирита. О. Л. Свешникова, А. Д. Ракчеев. «Новые данные о минералах СССР», 1971, вып. 20.

Состав пруститов и пираргиритов из различных месторождений изучены с помощью микрозонда. Образцы пруститов не содержат примеси As. В пираргиритах наблюдается примесь Sb (до 40%). Приводятся результаты обработки дифрактограмм. Измерены отражательная способность, показатели преломления, поглощение и другие оптические константы. Установлены удельный вес и микротвердость прустита и пираргирита. Показано, что вхождение As вызывает некоторое изменение физических свойств пираргирита. Табл. 4. Библ. 11 назв. Илл. 3.

УДК 548.3:549.752.32

Кристаллохимическое изучение минералов серии колумбит-танталит. Г. А. Сидоренко и др. «Новые данные о минералах СССР», 1971, вып. 20.

Изучены кристаллохимические особенности 65 минералов серии колумбит — танталит методами рентгенографии и инфракрасной спектроскопии. Показано, что среди природных образований имеют место разновидности как с типичной колумбит-танталитовой структурой, так и с более низкой реальной симметрией и разновидности разупорядоченные — «кисилитового» типа. Степень разупорядоченности структуры исследованных минералов определяется соотношением Fe/Mn и Ta/Nb. Наиболее разупорядоченные структуры встречаются среди минералов, имеющих одновременно три или четыре катиона (Fe, Mn, Ta и Nb) в сравнимых количествах. Высказано предположение о связи неупорядоченности структур колумбит-танталитов с физико-химическими условиями минералообразования. Табл. 3. Библ. 7 назв. Илл. 6.

УДК 549.514.71

О зависимости магнитных свойств касситеритов от их состава и условий образования. Г. А. Смелянская, Н. В. Доробольская. «Новые данные о минералах СССР», 1971, вып. 20.

Изучение магнитных свойств касситеритов позволило выявить, что парамагнетизм минерала связан главным образом с примесью железа, представленного преимущественно самостоятельной сильномагнитной фазой. Табл. 1. Библ. 8 назв. Илл. 2.

УДК 548.231.1 + 549.742.111

Периодичность процессов кристаллизации в карстовых пещерах. В. И. Степанов. «Новые данные о минералах СССР», 1971, вып. 20.

Рассмотрены соотношения между процессами формирования полостей пещер, обломочной и кристаллизационной аккумуляцией в них. Показано, что эти явления всегда сменяются в указанной последовательности; причем обычно повторяются несколько аналогичных циклов за период, вмещающий геологическую длительность. В каждом цикле кристаллизационной аккумуляции минеральные агрегаты сменяются в строгой последовательности: сталактит-сталактитовая кора (сначала туфовая, потом из массивного кальцита) — кораллиты — анолиты. Циклы кристаллизации повторяются многократно. Рассмотрена номенклатура минеральных агрегатов пещер. Предлагается новый термин: «анолиты». Библ. 20 назв. Илл. 8.

УДК 552.55.121; 535.66

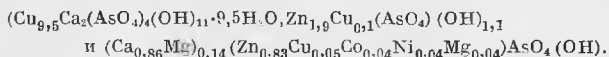
О минеральном составе некоторых яшм и о причине их окраски. М. Е. Яковлева, Л. С. Путолова. «Новые данные о минералах СССР», 1971, вып. 20.

Исследовано 15 образцов пород зеленого и синего цвета различных месторождений. Установлен их минеральный состав и выяснено, что окрашивающей в зеленый цвет примесью являются пеннин, селадонит, эпидот, цоизит, пумпеллит, актинолит; синий цвет придают щелочной амфибол глаукофан-рибекитового состава и актинолит-асбест. Табл. 4. Библ. 9 назв. Илл. 3.

УДК 549.755:533.2

Арсенаты меди и цинка из зоны окисления одного из арсенидных кобальт-никелевых месторождений. Л. К. Яхонтова. «Новые данные о минералах СССР», 1971, вып. 20.

Арсенаты меди и цинка — тиролит, конихальцит, оливинит, купроадамин и аустинит — диагностированы с помощью оптических, рентгеновских (приведены дифрактограммы) и химических методов исследования. Новые химические анализы тиролита, купроадамина и аустинита рассчитали на соответствующие формулы:



Аустинит представлен неизвестной до сих пор медно-кобальт-никелевой разностью и исследован впервые из отечественного месторождения. Приведена генетическая характеристика арсенатов — определены три стадии их образования: 1) оливинит-адаминитовая (повышенной кислотности среды), 2) тиролитовая (умеренной кислотности среды) и 3) конихальцит-аустинитовая (щелочной среды). Табл. 4. Библ. 15 назв. Илл. 2.

УДК 549 (1)

Новые поступления. Г. А. Апинова. «Новые данные о минералах СССР», 1971, вып. 20.

Приводятся сведения о поступлениях музея в 1969 г. из советских и зарубежных месторождений. Описываются наиболее интересные образцы.

УДК 549.6(571.54)

Марганцевый бафертисит из массива Бурпала. А. А. Ганзев и др. «Новые данные о минералах СССР», 1971, вып. 20.

Описана находка бафертисита с 12,77% MnO. Минерал обнаружен в кварц-микроклинитовой жиле в массиве Бурпала (Северное Прибайкалье). Парегенезис: микроклин, кварц, альбит, агирин, рибекит, астрофиллит, бетафит, циркон, нештуит, солилитнонит, криолит. Рассмотрена зависимость физических свойств от изменения содержания марганца в титано-силикатах групп астрофиллита, нештуита, бафертисита. Табл. 2. Библ. 4 назв.

УДК 549.631.6

О новой находке барилита в СССР. А. Ф. Ефимов и др. «Новые данные о минералах СССР», 1971, вып. 20.

В статье приводится минералогическое описание новой находки барилита в СССР, включающее химический анализ и рентгенограмму порошка. Химический анализ еще раз указывает на стабильность состава минерала и отсутствие изоморфных замещений. Обнаружение барилита в СССР в метасоматитах, близких по генетической позиции к метасоматитам месторождения Сил Лэйк, где барилит образует промышленные скопления, указывает на необходимость детального минералогического изучения аналогичных образований других районов Союза для выявления возможных барилитовых рудопроявлений. Табл. 3. Библ. 9 назв.

УДК 549.744(571.56)

Бербанкит из карбонатитового комплекса Арбарастах (Якутия). А. Г. Ж а б и н и др. «Новые данные о минералах СССР», 1971, вып. 20.

Описывается бербанкит — карбонат кальция, стронция, бария и лантаноидов, обнаруженный в карбонатитовом комплексе Арбарастах. Табл. 3. Библи. 3 назв. Илл. 2.

УДК 549.752

Эвксенит из гранитов Забайкалья. Н. Е. З а л а ш к о в а и др. «Новые данные о минералах СССР», 1971, вып. 20.

Изучен эвксенит из метасоматически измененных гранитов Забайкалья. Приведены химический состав, оптические свойства и данные по структуре минерала. Делается вывод о генетических особенностях минерала в связи с перераспределением редких элементов в процессах постмагматического замещения. Табл. 1. Библи. 5 назв. Илл. 1.

УДК 549.762.1

О нахождении оксиониевого алунита в побочных продуктах сернокислотного процесса переработки латеритов Кубы. В. В. К а р е л и н, Р а к е л ь А к о с т а Ч а в е с, Б. П. С о б о л е в. «Новые данные о минералах СССР», 1971, вып. 20.

Сообщаются результаты термогравиметрического, рентгенофазового, спектроскопического (ИК-спектры) исследования оксиониевого алунита $(\text{H}_3\text{O})\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_2$, найденного в побочных продуктах завода в горе Моа, Республика Куба. Библи. 1 назв. Илл. 3.

УДК 549.642.42

Цектолит из шаровых лав Нижней Тунгуски. В. И. К у д р я ш о в а. «Новые данные о минералах СССР», 1971, вып. 20.

Цектолит определен на основании химических, рентгенометрических и термических анализов. По внешним признакам ранее принимали за патродит. Табл. 3. Библи. 9 назв. Илл. 2.

УДК 549.684(471.21)

О таумасите с Кольского полуострова. А. М. П о р т н о в, Б. П. С о л н ц е в. «Новые данные о минералах СССР», 1971, вып. 20.

Таумасит, ранее встречавшийся в скарных месторождениях, установлен в зонах цеолитизации Кургинского массива на озере Умбозере Кольского полуострова, сложенного ультраосновными — щелочными породами. Его образование связано с заключительным этапом отложения цеолитов. Представлен спутанно-волокнистыми агрегатами снежно-белого цвета. Пересчет химического анализа дает формулу: $0,98 \text{CaH}_2\text{SiO}_4 \cdot 1,02 \text{CaCO}_3 \times 1,00 \text{CaSO}_4 \times 3 \text{H}_2\text{O}$. ИК-спектры таумасита указывают на присутствие двух типов воды: а) кристаллизационной, выделяющейся до 200°C с разрушением структуры минерала, и б) высокотемпературной (в форме H_2O), выделяющейся до 500°C и образующей комплекс с тетраэдром SiO_4 . Выделение этой воды при дальнейшем нагревании ведет к образованию фаз ангидрита и ларнита. Табл. 2. Библи. 13 назв. Илл. 2.

УДК 549(47)

К вопросу о характере воды апофиллита. Ф. В. Ч у х р о в. «Новые данные о минералах СССР», 1971, вып. 20.

На основании изучения инфракрасных спектров и термических кривых подтверждено предположение о кристаллизационном характере воды апофиллита. Ее выделение из минерала начинается при температуре несколько выше 200°C ; ниже этой температуры минерал устойчив. Библи. 5 назв. Илл. 5.

УДК 549.621.9

Гидрогроссуляр из Казахстана. М. Е. Я к о в л е в а и др. «Новые данные о минералах СССР», 1971, вып. 20.

Приведены химический состав, рентген, ИК-спектр и другие свойства гидрогроссуляра из клинохлор-везувиан-гидрогроссуляровой жилы, связанной с ультрабазитами. Табл. Библи. 9 назв. Илл. 3.

Новые данные о минералах СССР

Вып. 20

Утверждено к печати Минералогическим музеем
им. А. Е. Ферсмана

Редактор С. Г. Самыгин

Технический редактор И. А. Макагонова

Сдано в набор 30/III 1971 г. Подписано к печати 31/VIII 1971 г. Формат $70 \times 108 \frac{1}{16}$. Бумага № 1.
Усл. печ. л. 20,65. Уч.-изд. л. 19,6. Тираж 1550. Т-14444. Тип. зак. 2206.
Цена 1 р. 96 к.

Издательство «Наука». Москва, К-62, Подсосенский пер., 21

2-я типография издательства «Наука». Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
6	17 стр.	В. И. Крыжановского	А. Н. Заварицкого
97	5 стр.	Анкерит	Анкелит
117	9 стр.	гибсит	гибшит
228	3 стр., 1 стр.	гибсит	гибшит
229	23 стр.	гибсит	гибшит

Новые данные о минералах СССР, вып. 20