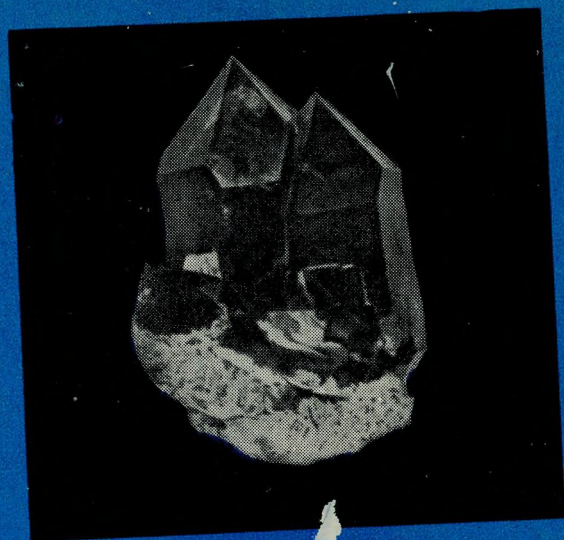
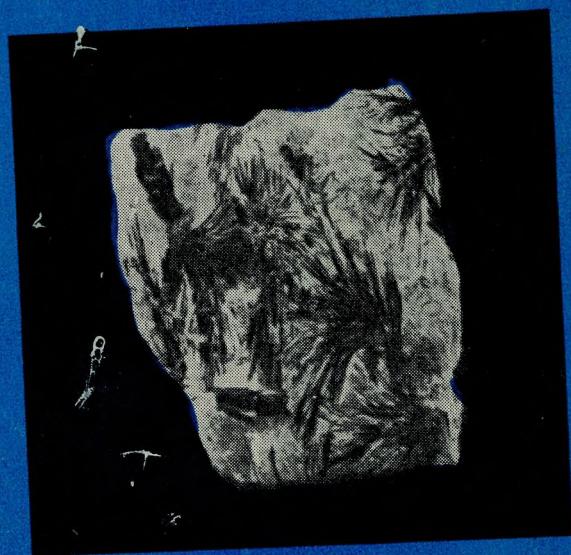


академия наук СССР



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. 22

НОВЫЕ ДАННЫЕ
О МИНЕРАЛАХ
СССР

ЛАБОРАТОРИЯ
МИНЕРАЛОГИИ
Л. ПАУТОВА И К^о



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

МОСКВА 1973

В сборнике описаны проявления структурных превращений у пироксенов, нефелина, титаномагнетита; микроморфология и ее генезис, а также формы роста и растворения у кварца; связь физических свойств с морфологией у алмазов и сподумена; необычная морфология у ильменита и актинолита; изменения объема элементарной ячейки пироксенов при полиморфизме и изоморфизме; двупреломление алмазов; изменения состава и свойств серпентина, галенита, кальцита и других минералов в ходе формирования месторождений: при гипергенезе — мурманита, при окислении — арсенопирита. Охарактеризованы обстановка нахождения и условия образования редких минералов: велерита, титан-розенбушита, ринкита, келдышита и др. (из щелочных горных пород), флюоцерита, циркелита, колумбита, гадолинита (из гранитных пород), апофиллита (из основных пород), а также сложный генезис яшм и находка витерита в осадочных породах.

Сборник рассчитан на минералогов, геохимиков, кристаллографов, петрографов и геологов.

Редакционная коллегия:

проф. Г. П. БАРСАНОВ

(ответственный редактор),

канд. геол.-мин. наук И. В. ГИНЗБУРГ,

доктор геол.-мин. наук М. Д. ДОРФМАН,

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

доктор геол.-мин. наук Ю. Л. ОРЛОВ,

канд. геол.-мин. наук М. Е. ЯКОВЛЕВА

Г. П. БАРСАНОВ, К. И. ЧЕПИЖНЫЙ

**О ГЕНЕТИЧЕСКИХ ТИПАХ ВИЦИНАЛЕЙ
НА ГРЯНЯХ КРИСТАЛЛОВ КВАРЦА**

При изучении типоморфных особенностей минералов одним из элементов, определяющих их облик, являются грани кристаллов. В свою очередь «лицо» граней обусловлено особенностями строения вициналей роста или растворения, отражающими историю их формирования. Таким образом, если научиться классифицировать вицинали и понимать их генезис, то будет нетрудно (путем набора соответствующих трафаретных типов вициналей) описать историю роста кристалла в целом.

Как известно, вицинали представляют собой геометризованные бугорки и ямки, развивающиеся на гранях кристаллов. Особенность вициналей — ступенчатое строение. Среди вицинальных образований на кристаллах кварца особенно широко известны обычно крупные и четко выраженные вицинали на гранях ромбоэдров. Установлено, что возникновение вициналей на гранях кристаллов кварца связано с процессами роста или растворения. Вместе с тем выделение вициналей роста и вициналей растворения до последнего времени представлялось весьма трудным. В литературе часто встречаются указания на то, что вицинали растворения являются отрицательными формами и имеют обратную ориентировку по отношению к вициналям роста. Это справедливо, однако на практике вопрос осложняется тем, что среди вициналей роста также имеются отрицательные вицинали с «обратной» ориентировкой. В то же время среди отрицательных форм растворения имеются формы с ориентировкой, аналогичной ориентировке положительных форм роста.

Сказанное отчетливо видно при сопоставлении форм роста (рис. 1, *a*) и форм растворения (рис. 1, *б*) на грани *R* кварца. Еще большие трудности при определении форм роста или растворения связаны с тем, что в природных условиях в «чистом» виде они встречаются весьма редко. Как показывают наблюдения, в большинстве случаев кристаллы кварца формируются в условиях многократного чередования процессов роста и растворения.

В общем мы будем наблюдать доросшие вицинали растворения или подтравленные вицинали роста, а иногда и более сложные формы. В связи с этим классификация вициналей чрезвычайно затруднена. Для систематизации вициналей мы использовали представления А. В. Шубникова о черных, белых и серых формах (Шубников и др., 1940; Шубников, 1951). В соответствии с этими представлениями в кристаллографии различают белые и черные формы. Кроме того, при наложении (рис. 2) белой формы 1 на черную 2 можно вывести серую форму 6. Серые формы не однозначны, так как могут быть получены двумя путями: наложением черной формы на белую (форма 5) и наложением белой формы на черную (форма 6). Условимся форму 5 называть серой формой I типа, а форму 6 — II типа.

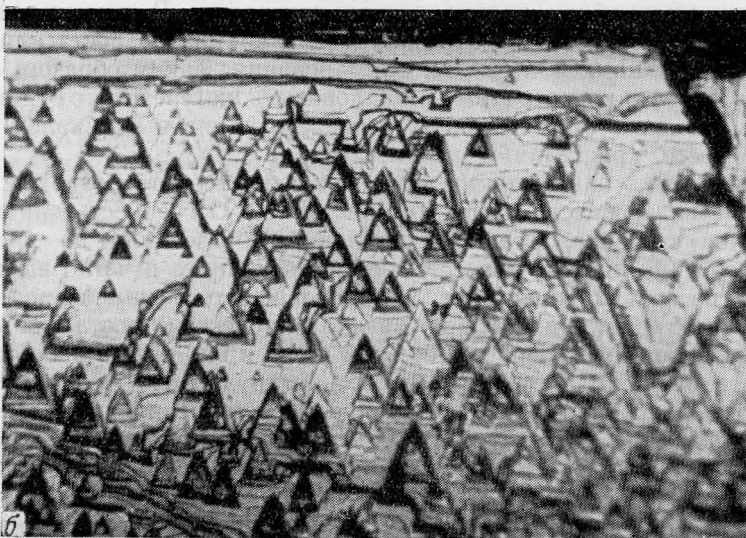
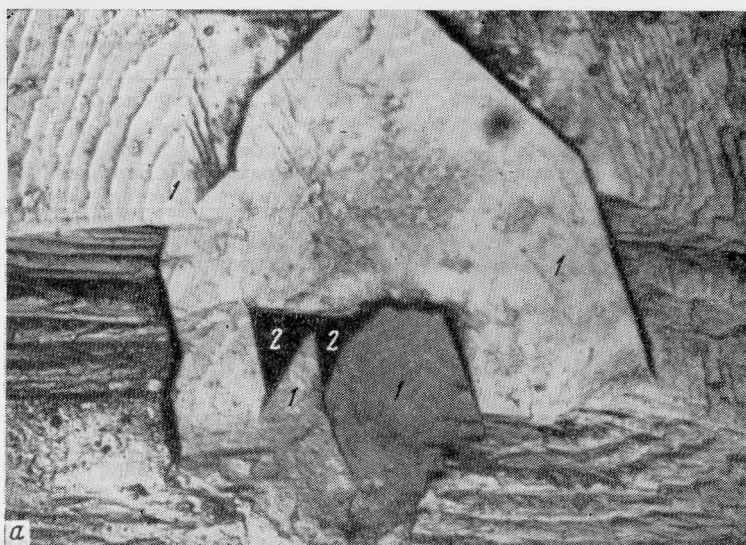


Рис. 1. Морфология вициналей роста (а) и растворения (б) на грани *R* кварца, увел. 5
 1 — вицинали роста положительные; 2 — то же, отрицательные; 3 — вицинали растворения положительные; 4 — то же, отрицательные

Совмещая формы 1 и 5, преобразуем их в светлеющую серую форму 8, а в пределе — в белую форму 12. Наложением формы 2 на форму 5 получаем темнеющую серую форму 7 I типа, которая в пределе переходит в черную форму 11. Аналогично при наложении форм 1 и 2 на форму 6 получаем светлеющую серую форму 10, белую форму 14, темнеющую серую форму 9 и черную 13. Наряду с темнеющими и светлеющими серыми формами I и II типов путем кратковременного наложения на форму 1 формы 2 (и наоборот) получаем сереющие вицинали 3 и 4 I и II типов. Таким образом, мы получаем полный набор вициналей, имеющих разную степень черноты. Чтобы придать выведенным формам генетический смысл, будем считать черными формами вицинали растворения, а белыми — вицинали роста. Приняв такое обозначение, в соответствии с рис. 2 белую форму 1 следует считать вициналью роста, а черную форму 2 — вициналью растворения. В случаях, когда процесс роста сменяется процессом растворения (на-

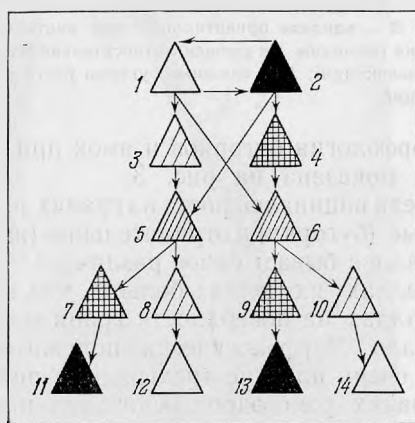
ложение формы 2 на форму 1), образуется подтравленная вициналь 3 (сереющая форма I типа). Наоборот, если процесс растворения сменяется процессом роста (не длительное наложение формы 1 на форму 2), образуется регенерированная (доросшая) вициналь 4 (сереющая форма II типа).

При более длительных наложениях сереющие формы переходят в серые. Среди серых вициналей следует различать (соответственно) растворенные вициналы роста (серая вициналь I типа) и доросшие вициналы растворения (серые формы II типа).

Серые вициналы, как и сереющие, являются реальными формами, которые можно наблюдать на кристаллах. Естественно, что такие вициналы (в зависимости от условий) в дальнейшем могут дорастать или растворяться. Если серая вициналь 5 травится, то она чернеет, переходя в формы 7 и 11. Как видно из рис. 2, при таком преобразовании серые вициналы в пределе переходят в формы растворения. Если серая вициналь 5 дорастает, то она светлеет, переходя в формы 8 и 12. Аналогично серая вициналь 6 при травлении чернеет, переходя в формы 9 и 13, а при дорастании светлеет, переходя в формы 10 и 14.

Рассматривая полученную классификационную пирамиду (см. рис. 2), легко заметить, что от форм 5 и 6 к ее основанию все вициналы переходят в белые и черные. При этом, чем ближе к основанию пирамиды, тем ближе промежуточные формы к формам 1 или 2. Таким образом, мы получаем большой набор «портретов» вициналей, нарисованных их прошлым. Одновременно это дает важную информацию о механизме, обуславливающем типоморфные особенности граней минералов. Мы рассмотрели принципиальные основы классификации вициналей.

Рис. 2. Получение серых и других промежуточных форм наложением черных и белых фигур по принципу А. В. Шубникова 1 — исходная форма, белая; 2 — то же, черная; 3 — сереющая форма, белая; 4 — то же, черная; 5 — серая форма I типа; 6 — то же, II типа; 7 — серая форма I типа, темнеющая; 8 — то же, светлеющая; 9 — серая форма II типа, темнеющая; 10 — то же, светлеющая; 11, 13 — предельные формы, черные; 12, 14 — то же, белые



Разбирая в качестве исходных формы 1 и 2 на грани R , необходимо уточнять, с какой формой роста и растворения мы имеем дело — с положительной (бугорком) или с отрицательной (ямкой). Кроме того, необходимо четко представлять себе природу и особенности механизма роста и растворения вициналей.

Объяснение природы вицинальных образований стало возможным лишь в последние годы в связи с развитием исследований по детализации тонкого строения кристаллов. В настоящее время можно считать установленным, что вициналы имеют дислокационную природу (Костов, 1965; Дена и др., 1966). Еще в 1945 г. Г. Г. Леммлейн установил наличие в кристаллах спирального роста. Изучение тонкого строения вициналей на поверхности базиса природного кварца также показало, что они имеют дислокационную природу (Чепижный, 1966; 1968_{1,2}), причем образование крупных вицинальных бугорков следует рассматривать как эффект суммирования серии элементарных бугорков, возникающих в областях скопления винтовых дислокаций.

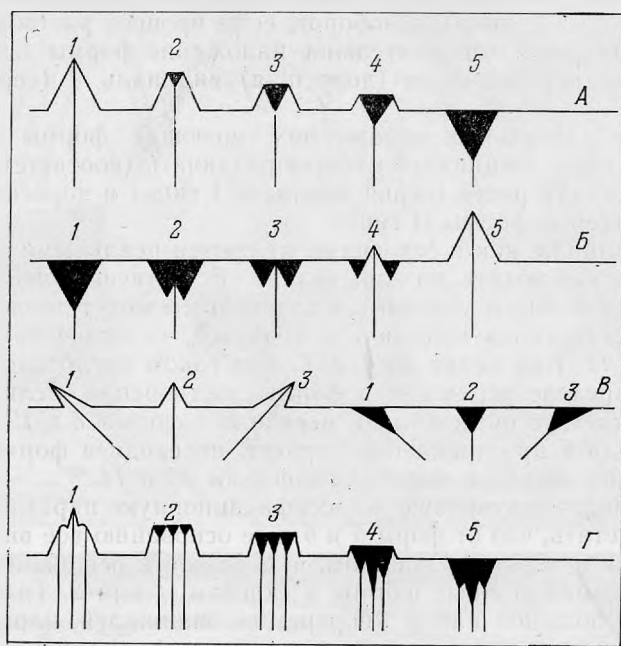


Рис. 3. Соотношение бугорков роста и ямок травления

A — стадии травления бугорка (1), образованного винтовой дислокацией; *B* — стадии дорастания ямки травления винтовой дислокации (1), вплоть до образования на ее месте бугорка (белой формы); *B'* — влияние ориентировки осей винтовых дислокаций на форму бугорков роста и ямок травления (вершины их смещены относительно плоскости грани при наклонном положении оси винтовой дислокации); *G* — сложные бугорки роста и ямки травления от серии сближенных винтовых дислокаций

Морфология бугорков и ямок при росте и растворении винтовых дислокаций показана на рис. 3.

Среди вициналей роста на гранях ромбоэдров кварца различают положительные (бугорки) и отрицательные (ямки). Количество вициналей на гранях кристаллов бывает самое различное. Замечено, что на низкокачественных кристаллах их всегда больше, чем на высококачественных. В некоторых кристаллах на поверхности грани может располагаться всего одна большая вициналь. Морфологически положительные вицинали роста представляют собой очень плоские трехгранные пирамиды с межгранными углами $\sim 1^\circ$. На гранях ромбоэдров основания пирамид всегда располагаются острым углом вверх (по направлению к выходу L^3 *). Вершина вицинальной пирамид расположена либо вблизи центра вицинали (I тип вициналей), либо вблизи нижнего основания вицинали (II тип вициналей). В зависимости от положения изменяется и угол между двумя нижними ребрами. В I типе вициналей он составляет $\sim 90^\circ$, во II типе $\sim 160^\circ$. В учебной литературе принято, что на гранях ромбоэдров смещение вершины вицинали вправо или влево имеет важное значение для определения кварца как правого или левого. Считается, что в правом кристалле кварца вершина вицинали, располагающейся на грани основного ромбоэдра R , смещена вправо, а в левом кристалле — влево. На вициналах грани r наблюдается обратная зависимость. Однако это правило соблюдается не всегда. Такая ундуляция вершин вициналей, как показано на рис. 3, может быть связана с особенностями ориентировки осей винтовых дислокаций на гранях ромбоэдра правого и левого кварцев. Особенно четкую зависимость смещения вершин бугорков

* Верх всех приведенных рисунков совпадает с выходом оси L^3 кристаллов.

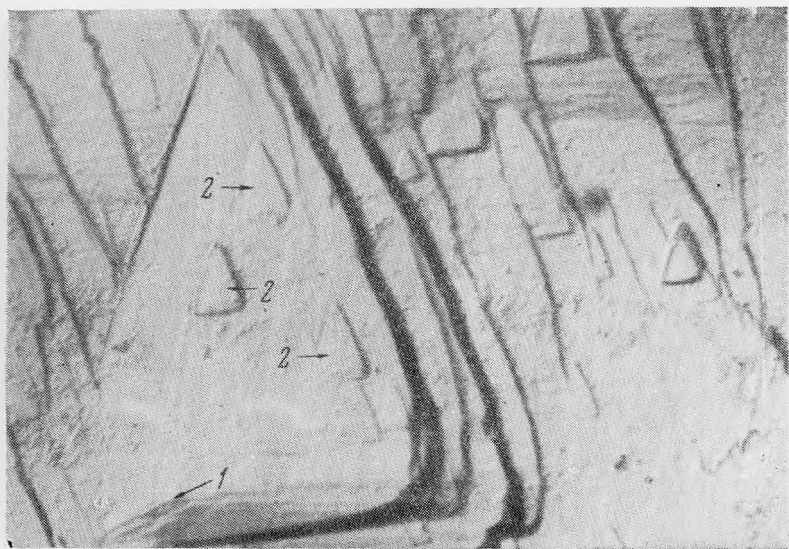


Рис. 4. Вицираль на грани R кварца с вершиной, смещенной к основанию и влево. Увел. 10
 1 — вершина вицинали; 2 — вицинали II типа

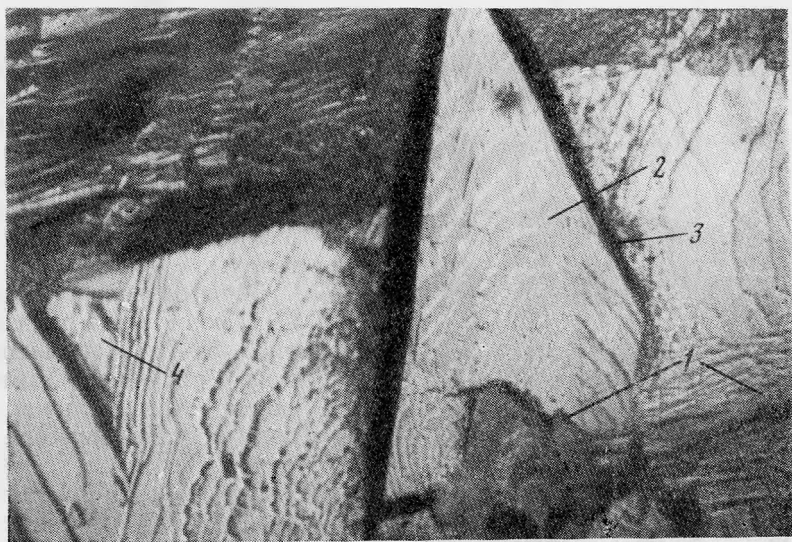


Рис. 5. Вицираль на грани R кварца с вершиной, смещенной к основанию и вправо. Увел. 10
 1 — вершина вицинали; 2 — ступеньки роста; 3 — отрицательная форма роста

и ямок от положения дислокаций можно наблюдать на грани трапецоэдра, где винтовые дислокации обычно выходят под очень острым углом. В качестве примеров на рис. 4—7 приведен ряд вициналей с различным положением вершин. Как видно из этих рисунков, на одних вициналях вершина резко сдвинута влево, на других сдвиг небольшой, а на третьих занимает симметричное положение относительно основания. Грани вициналей покрыты ступеньками роста разного порядка. Из этих рисунков хорошо видно также, что крутизна граней вициналей определяется характером развития ступенек роста. Если вицинали достигают значительной величины, на них



Рис. 6. Вицинал на грани R кварца с вершиной, смещенной влево. Увел. 10
1 — вершина; 2 — ступеньки роста; 3 — отрицательная форма роста



Рис. 7. Вицинал на грани R кварца, имеющая симметричное строение. Увел. 10
1 — вершина; 2 — 4 ребра вицинали

наряду с псевдогранями могут появиться и обычные грани, характерные для кристалла. В этих случаях положительные вицинали роста образуют головки кристаллических индивидов субпараллельных основному кристаллу.

Морфология отрицательных форм роста показана на рис. 5—7. Как видно из этих рисунков, замкнутая форма отрицательной вицинали роста может быть образована минимум тремя положительными вициналами. В отличие от положительных вициналей основания отрицательных вициналей роста всегда располагаются острым углом вниз (в сторону ребра, образуемого ромбом и призмой). Как и у положительных форм, псевдограницы отрицательных вициналей покрыты ступеньками роста.

Антиподом белых фигур являются черные — вицинали

растворения. Морфология вицинальных форм растворения показана на рис. 1, б, из которого видно, что среди вициналей растворения также следует различать положительные и отрицательные формы.

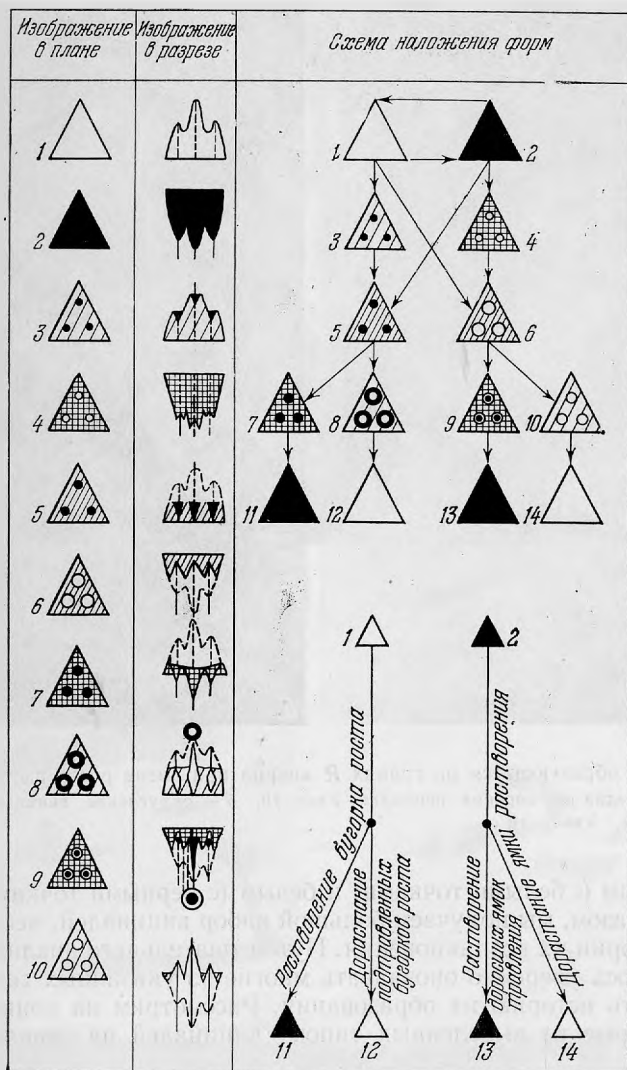


Рис. 8. Морфологические типы вициналей, образующихся на кристаллах при чередовании роста и растворения

Теперь рассмотрим рис. 8. Принимая форму 1 за положительную вициналь роста, а форму 2 за отрицательную вициналь растворения, отметим главные морфологические особенности, без которых невозможно отличить формы роста от форм растворения. Так, особенностью положительной формы роста является наличие бугорков роста, образующихся в точках выхода элементарных дислокаций (или их групп). Следовательно, вициналь 1 представляет собой бугорок с подчиненными бугорками, вициналь 2 — крупную ямку с подчиненными ямками, вициналь 3 — бугорок с мелкими ямками, что обозначается черным крапом (ямки травления), а вициналь 4 — ямку с бугорками дорастания, что обозначается белым крапом на черно-сером фоне. Серые вициналы 5 и 6 покрыты черными и белыми точками. На вициналях 7, 11, 10, 14 размеры черных или белых точек увеличиваются вплоть до перехода в черные и белые формы. Вициналы 8 и 9 (в отличие от похожих вициналей 3 и 4) имеют серое и темное поле и покрыты соответ-

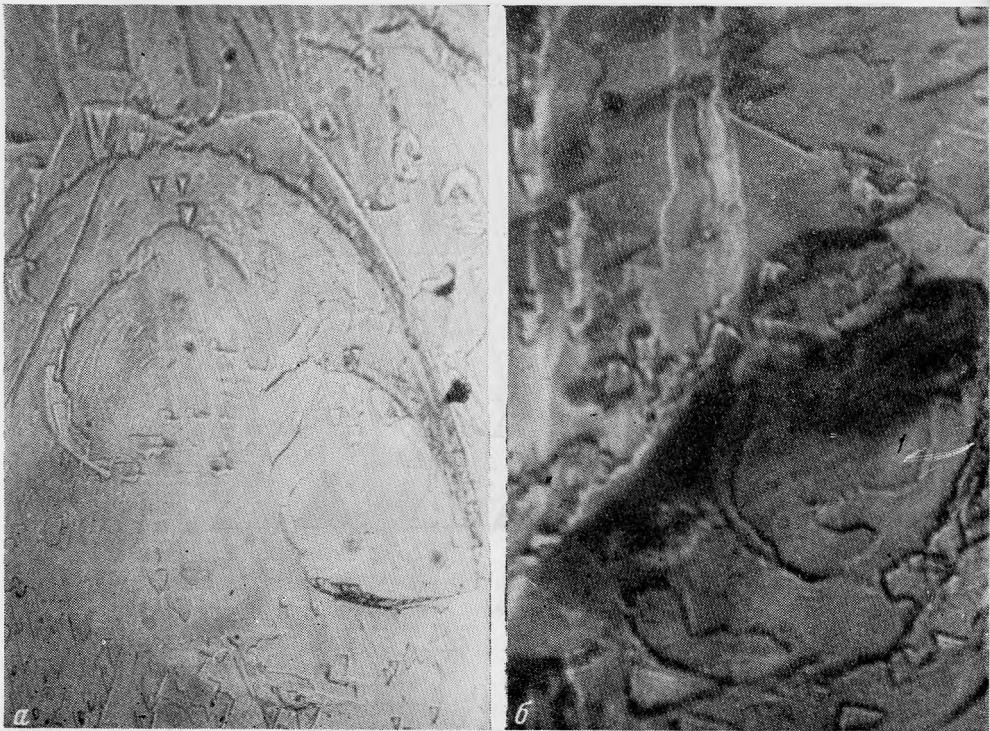


Рис. 9. Формы, образующиеся на гранях R кварца при смене роста растворением
a — начальная стадия растворения вицинали. Увел. 10; *б* — округление вицинали при средней стадии травления. Увел. 10

ственно черным (с белыми точками) и белым (с черными точками) крапом¹.

Таким образом, мы получаем большой набор вициналей, несущих информацию об истории их возникновения. Путем тщательного анализа скульптур авторам удалось уверенно опознавать многие из указанных типов вициналей и прочесть историю их образования. Рассмотрим на конкретных примерах некоторые из выделенных типов вициналей на гранях ромбоэдра R кварца.

На рис. 9, *a* показана сереющая положительная вициналь (бугорок) роста кварца. Особенностью этой вицинали (3 на рис. 8) является то, что вследствие слабого травления она округляется. На рис. 9, *б* изображена еще более протравленная вициналь, которую можно отнести к промежуточной между формами 3 и 5 (см. рис. 8). На рис. 10, *a* показаны серые дорастающие вицинали, соответствующие вицинали 8 на рис. 8². Как видно из рис. 10, *a*, вицинали, близкие к серым, обычно имеют форму конусов с бугорками. На рис. 10, *б* приведена вициналь наложения, соответствующая промежуточной форме между формами 8 и 12 (см. рис. 8). Особенностью этих вициналей является преобразование в нормальные белые формы (в вицинали роста).

На рис. 11 показаны чернеющие серые вицинали, соответствующие промежуточной форме между формами 5 и 11. В пределе такие вицинали переходят в ямки травления (в черные формы). Приведенные примеры доста-

¹ Черный крап с белыми точками в центре отражает ямки травления с бугорками дораствания. Белый крап с черными точками — бугорки роста с ямками травления (подтравленные бугорки роста).

² К серым формам, вероятно, относятся и конусовидные вицинали на гранях ромбоэдров искусственных кристаллов кварца, выращенного в щелочной среде.

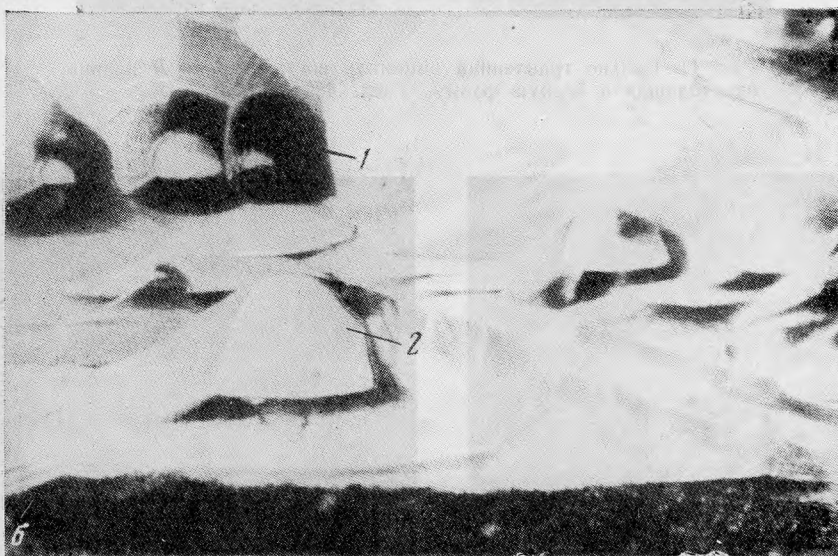


Рис. 10. Формы, образующиеся на гранях R при смене растворения ростом кварца
 а — дорастающие серые видинали конусовидной формы. Увел. 10; б — завершающая стадия преобразования конусовидных (серых) видиналей (1) в белые видинали 1 типа (2) при повторном дорастании. Увел. 10

точно убедительно свидетельствуют о практическом значении предложенной классификации видиналей.

В заключение хотелось бы подчеркнуть, что все сказанное справедливо не только для видиналей, но и для всех граней кристаллов. В случаях, когда устанавливаются новые типы форм граней или видиналей, они легко могут быть выведены соответствующим наложением. Как видно из схемы наложения форм (см. рис. 8), имеются различные варианты дальнейшего наложения. Наши наблюдения показали, что на кристаллах кварца одновременно могут присутствовать белые, серые и черные грани. Интересно, что черными гранями на кварце часто оказываются быстрорастущие грани (дипирамида и трапецоэдр). Таким образом, в природных условиях на кри-



Рис. 11. Сильно травленная вицираль роста на грани R кварца, переходящая в черную форму. Увел. 400

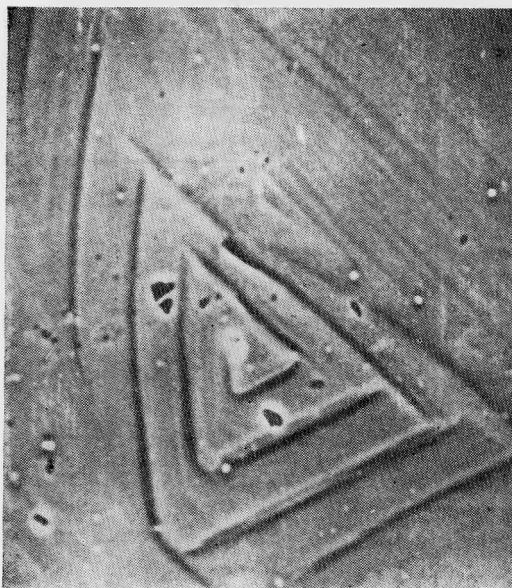


Рис. 12. Спирально построенная вицираль роста на грани R кварца. Увел. 600



Рис. 13. Концентрация примеси R в осевой части спирали, показанной на рис. 12. Увел. 600

сталлах при росте одних граней другие могут растворяться. Например, при длительном росте грани трапецеэдра как быстрорастущие исчезают.

Даже тогда, когда на гранях кристаллов кварца имеются белые грани трапецеэдра, легко догадаться, что они присутствуют благодаря тому, что доращению недавно предшествовало интенсивное растворение. Последнее,

возможно, имеет значение и для выяснения природы кристаллов алмаза необычных форм.

Изучением вициналей на гранях R кристаллов кварца с помощью микроанализатора УХА-5А выявлено, что на начало спиралей роста приходятся повышенные содержания примесей Al_2O_3 (рис. 12, 13), MgO , K_2O и железа. Указанное обстоятельство позволяет считать, что в кристаллах кварца некоторые примеси распределяются по объему дискретно.

Литература

- Дена Дж. Д., Дена Э. С., Фрондель К. Система минералогии. Изд-во «Мир», 1966.
Костов И. Кристаллография. Изд-во «Мир», 1965.
Тарасов Б. В., Чепижный К. И., Козлова Л. Н. К методике микроскопического изучения свилей в кварцевом стекле и кристаллическом кварце. — Стекло, 1967, № 2.
Фекличев В. Г. Микрокристалломорфологический анализ. Изд-во «Наука», 1966.
Чепижный К. И. Дислокации в кристаллах кварца. — Докл. АН СССР, 1966, 166, № 1.
Чепижный К. И. О строении дислокационных центров на поверхности (0001) природных кристаллов кварца. — Докл. АН СССР, 1968, 182, № 3.
Шубников А. В., Флинт Е. Е., Бокий Г. Б. Основы кристаллографии. Изд-во АН СССР, 1940.
Шубников А. В. Симметрия и антисимметрия конечных фигур. Изд-во АН СССР, 1951.

Г. П. БАРСАНОВ, Н. Е. СЕРГЕЕВА, К. И. ЧЕПИЖНЫЙ

**О СИММЕТРИИ И СТРОЕНИИ ФОРМ РАСТВОРЕНИЯ
НА ПИНАКОИДЕ КРИСТАЛЛОВ КВАРЦА**

При изучении механизма роста и растворения кварца большое значение имеет исследование скульптур, образующихся на его гранях. Так, экспериментально установлено, что при росте кварца в щелочной среде на гранях ромбоэдров образуются округлые вицинали, а в случае кислой среды — треугольные формы. Изменение форм вициналей может быть обусловлено наложением (чередованием) процессов роста на процессы растворения.

Резко возросший в последние годы интерес к изучению форм роста — растворения обусловлен углубленным изучением тонкого строения (дефектности) кристаллов. Именно в этом направлении сейчас развивается минералогия и особенно кристалломорфология кварца и других минералов. Кроме того, фактические данные, получаемые для кварца, являются прекрасным иллюстрационным материалом к кристалломорфологии, придающим ей особый смысл и практическое значение.

С целью иллюстрации значения форм роста — растворения для характеристики дефектности кристаллов кварца и механизма их роста — растворения ниже приводятся некоторые новые данные, полученные при изучении поверхностей (0001) природно травленных кристаллов. Первоначально обследование форм травления производилось на уровне обычной световой микроскопии (рис. 1—2), а выявление их тонких особенностей — при помощи сканирующего электронного микроскопа.

Рассмотрим некоторые особенности форм травления, наблюдаемых с помощью обычного светового микроскопа МИН-8. Из микрофотографии (рис. 1) видно, что по краям основных трещин имеется много линейных дефектов, представляющих собой каналы, фиксируемые ямками травления. Ряд особенностей строения каналов описан Е. В. Цинзерлинг (1964). Некоторые каналы при рассмотрении под определенным углом напоминают голубые лучи. Судя по интерференционным окраскам, толщина таких каналов обычно колеблется в интервале 2000—3000 Å (Чепижный, 1966). Отдельные каналы так тонки, что невидимы оптически, однако об их присутствии и характере распределения можно уверенно судить по наличию ямок травления. Каналы часто локализируются параллельно граням тригональной (рис. 2) и дитригональной призм. При сильном травлении природными растворами каналы могут стать вместилищем для газовой-жидких и твердых минеральных включений. Из твердых включений наиболее характерны игольчатые формы биссолита, рутила, брукита, актинолита, гематита — гётита (аметист), антимонита и многих других минералов. Такой генезис включений может приводить к появлению необычных парагенезисов низкотемпературных минералов с монокристаллами кварца, которые кажутся его высокотемпературной модификацией.

В связи с тем что образование каналов травления следует рассматривать как возможные формы роста отрицательных кристаллов, очевидно, что их максимальная симметрия может дать информацию о симметрии и кристаллов кварца в целом. Например, рассматривая звезду на рис. 2, убеждаемся в наличии в кварце комбинации двух тригональных призм. Из этого наблюдения можно сделать вывод, что в случае образования на кристаллах кварца «гексагональной» призмы с неравнозначными гранями последние представлены комбинацией двух тригональных призм. Вместе с тем, рассматривая

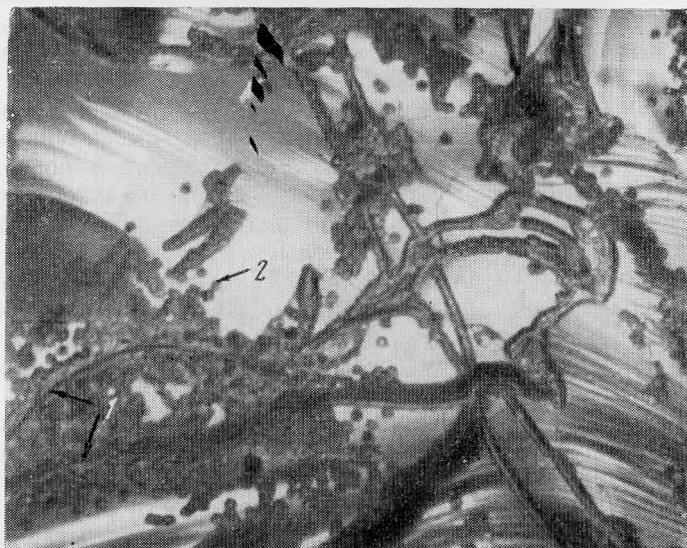


Рис. 1. Характер травления базисного скола кристалла кварца
1 — трещина; 2 — ямки травления; 3 — реликты бездефектных областей, не содержащих ямок травления. Увел. 160, без анализатора

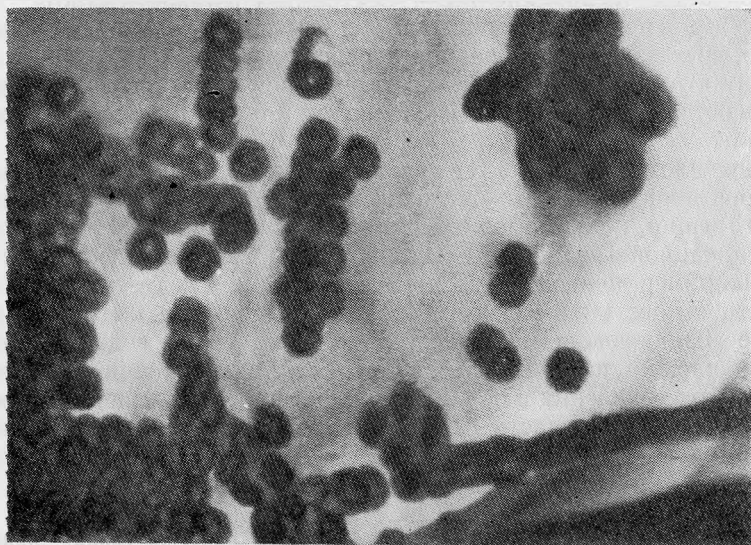


Рис. 2. Распределение ямок травления рядами в соответствии с гранями тригональных призм (образование звезды). Поверхность (0001). Увел. 320, без анализатора

рис. 3—8, убеждаемся в наличии в кварце и дитригональных форм¹, характеризующихся присутствием оси третьего порядка. Эти данные согласуются с наблюдениями Г. Г. Леммлейна (1937) и И. И. Шафрановского (1968).

На рис. 3—8 приведены микрофотографии, полученные при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-2. Пользуясь этим микроскопом, возможно непосредственно наблюдать изучаемую поверхность образца после напыления на нее тонкого слоя металла (золота). Сканирующий электронный микроскоп позволяет легко переходить от малых (100) к большим (30 000) увеличениям и получать изображение объекта, отличающееся большой глубиной фокуса, поэтому применение его при изучении микро скульптуры минералов является весьма эффективным. Приводимые в статье изображения поверхности пинакоидальной грани кварца получены в обратно рассеянных электронах.

Рис. 3 иллюстрирует общую морфологию бугристой базисной поверхности кварца. Как видно из этого рисунка, отдельные крупные бугорки ограничены гранями ромбоэдров и выпуклыми базисными поверхностями. На базисных поверхностях видны мелкие дитригонально-симметричные формы травления. На рис. 3, 4 и 6 границы сочленения бугорков указаны стрелками, а идентичные точки обозначены знаком плюс.

Особенностью форм травления является наличие в них «зонального» (по И. И. Шафрановскому, футлярного) строения (рис. 4—5). Если такие формы располагаются закономерно, как это показано на рис. 2, то мы наблюдаем уже макроскульптурное строение. Это позволяет говорить о связи между футлярными формами разных порядков.

Ранее проведенные исследования показали, что микрофутлярное строение таких форм обусловлено закономерным расположением (по дитригональной и тригональной призмам) мелких ямок травления. По аналогии с другими минералами, а также учитывая особенности развития ступенек (Рид, 1957), можно считать, что наблюдаемые ямки представляют собой фиксируемые травлением выходы единичных или групповых дислокаций (Keumeulen Van, 1957; Pfeniger, 1957; Diews, 1960; Hany, Takaki, 1964; McLaren, 1965; Тарасов и др., 1968). Аналогичные закономерности выявлялись и при искусственном травлении кварца (Чепижный, 1968 а, б). Таким образом, стало очевидно, что формами, подобными приведенным на рис. 3—8, в кварце фиксируются сложные дислокационные сооружения. Это побудило назвать их дислокационными центрами (Чепижный, 1967). Наблюдениями установлено, что наибольшее количество дислокаций часто локализуется в осевых частях дислокационных центров и вдоль отдельных (тригональных и дитригональных) зон. При травлении такие области интенсивно вытравливаются, приводя к образованию футлярных форм, часто содержащих каналы.

Изучение плотности, характера распределения и травления дислокационных центров показывает, что они играют роль не только при образовании каналов и трещин, но обуславливают и скрученность кристаллов². Рассматривая дислокационные центры 1, 2, 3 на рис. 5, замечаем некоторую повернутость, например, центра 3 относительно центра 2. Следует ожидать также, что области интерстиций между центрами, подобные области 4 на рис. 5, вследствие возникающих напряжений кручения также содержат большие количества сложно распределенных дислокаций (мелкие ямки). Высокая плотность ямок травления в областях интерстиций между центрами хорошо видна на рис. 6. Так, область 1 содержит намного больше ямок травления, чем, например, дислокационный центр 2. Вместе с тем обнаруживается, что

¹ Это находит выражение в притуплении ребер (через одно) на гранях призматического пояса.

² При этом не отрицается возможность скручивания под влиянием микросдвигов типа I—I (см. рис. 4) и другими путями.



Рис. 3. Общая морфология бугристой базисной поверхности кристалла кварца. Увел. 100

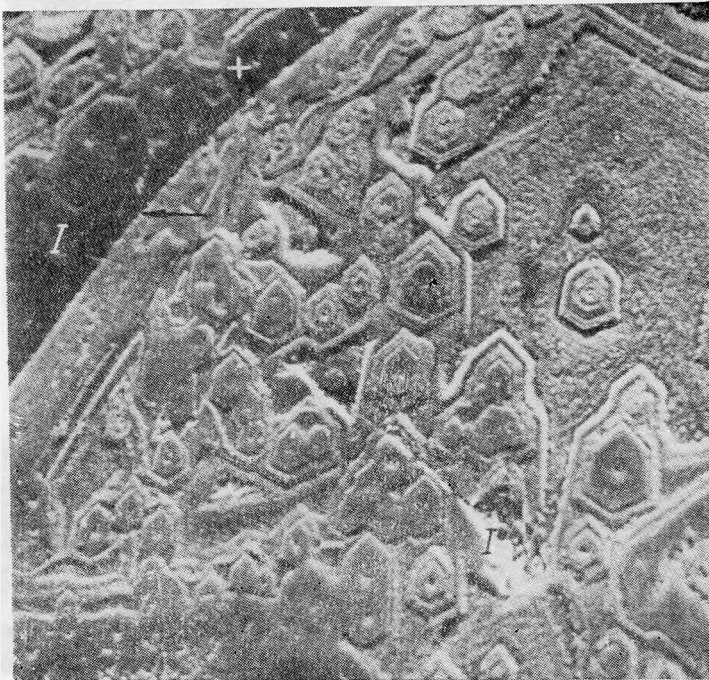


Рис. 4. Морфология и характер распределения фигур травления на базисной поверхности кварца. I—I — микросдвиг. Увел. 300

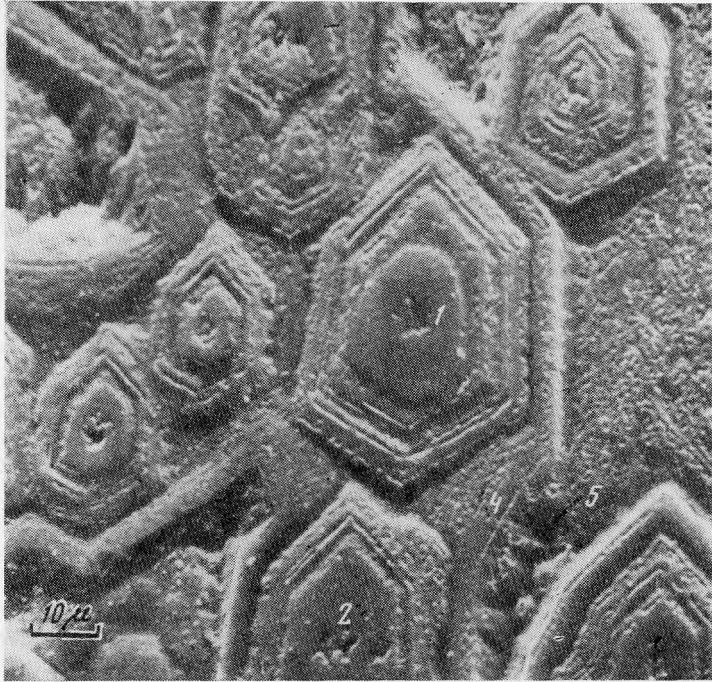


Рис. 5. Фулярно построенные субиндивиды, образовавшиеся вследствие дислокационного механизма растворения поверхности (0001) кварца. Области интерстиций между субиндивидами (3, 4, 5) как более разупорядоченные содержат большие количества ямок травления; малодефектные (упорядоченные) области (1, 2) центров имеют чистую (гладкую) поверхность.

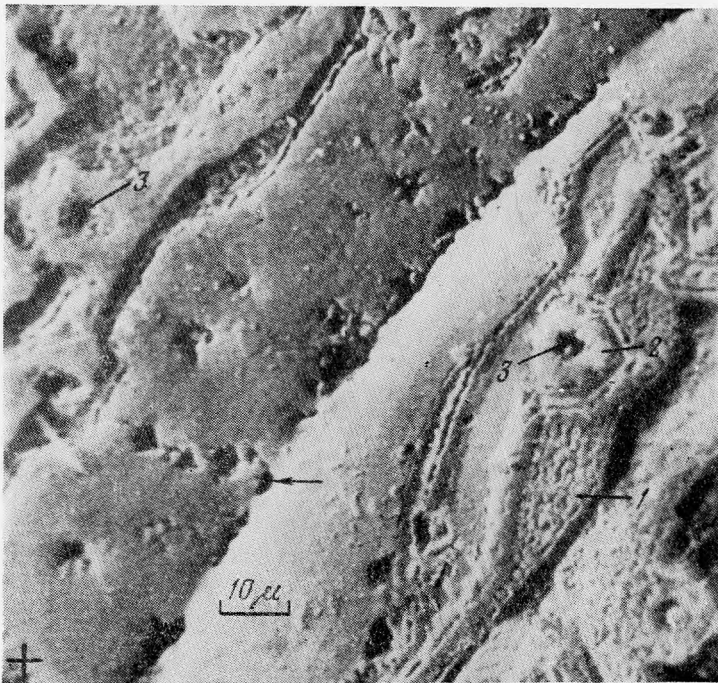


Рис. 6. Характер травления субграницы между бугорками на пинакоидальной поверхности кварца

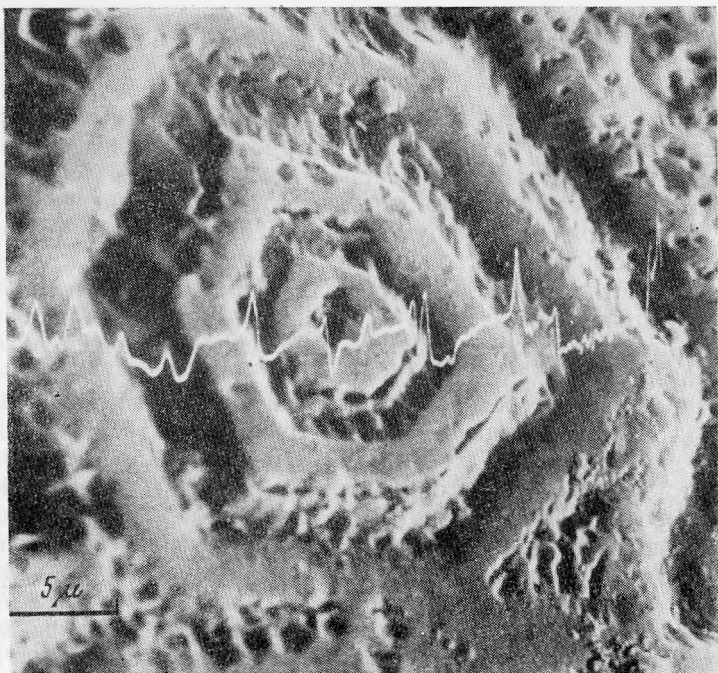


Рис. 7. Сканограмма дислокационного центра



Рис. 8. Четко проявленная футлярная форма растворения, содержащая центральный канал

и границы сочленения крупных аксессуарий (бугорков) также имеют дислокационную природу и фиксируются серией ямок травления, а прилегающие участки представлены цепью слившихся дислокационных центров.

Интересно, что в центральных частях дислокационных центров часто обнаруживаются звезды травления (3 на рис. 6), подобные макрозвездам, наблюдаемым под световым микроскопом (см. рис. 2). Из сказанного очевидно, что в условиях травления (при гидротермальной переработке) растворяются в первую очередь будут наиболее дефектные (напряженные) участки. Такое селективное травление может приводить к образованию каналов и в областях интерстиций (область 5 на рис. 5). При сильном травлении интерстициальные области будут становиться пористыми, а кристаллы приобретать агрегативное строение, обусловленное наличием более упорядоченных областей.

Изложенные выше особенности преобразования базисной поверхности кварца были проанализированы на растровом электронном микроскопе с помощью сканограмм, полученных в электронах обратного рассеяния. Известно, что эффект обратного рассеяния электронов в основном зависит от характера рельефа исследуемого образца (угла наклона поверхности образца к падающему электронному пучку) и в меньшей степени от его состава (его суммарного атомного номера). Поскольку в данном случае мы имели дело с мономинеральными образцами и влияние состава на степень рассеяния электронов было исключено, все колебания на сканограммах зависели от топографии конкретного участка образца. Как видно из сканограммы (рис. 7), центральная часть дислокационного центра представляет собой углубление, а в краевых его частях имеются желобки и гребни, образовавшиеся вследствие слияния ямок травления, располагающихся по дитригональной призме. Желобки и гребни, обуславливающие футлярное строение центров, ограничены либо гребнями ромбоздров (острые бугорки и гребни), либо гранями ромбоздров и пинакоида — плоские формы (Чепижный, 1968а). Аналогичное строение имеет и дислокационный центр, показанный на рис. 8. Центральная часть его имеет более сложное строение и состоит из мелких каналов, чередующихся с бездефектными субиндивидами, что может обуславливать своеобразие теневой картины в каналах при наблюдении под световым микроскопом.

При последующей регенерации вытравленные области будут зонально зарастать более упорядоченным кварцем. Таким образом, более упорядоченные области, слагающие субиндивиды, как бы метасоматически будут расти в неупорядоченной матрице кристалла или жильного кварца.

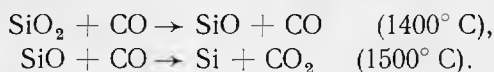
Впервые на важное генетическое значение футлярных форм роста кристаллов обратил внимание минералог И. И. Шафрановский. Интересно, что совершенно аналогично растут и кристаллы берилла в пегматитах (Чепижный, 1968б). При этом в таких кристаллах наряду с агрегативностью часто проявляется и поперечная зональность, свидетельствующая о глубине выщелачивания дефектных областей кристаллов. Последующая регенерация таких агрегатных бериллов и приводит к образованию «стаканов» с прозрачной головкой и «мутным» концом. Если допустить, что такие кристаллы подвергались неоднократному травлению вдоль дислокаций и каналов, то они до определенной глубины должны быть существенно упорядоченными, что и наблюдается в природных условиях. В тех случаях, когда вытравливаются дефектные зоны роста, часто образуются футлярные метакристаллы. При этом в вытравленных футлярах либо отлагается тот же материал (например, некоторые футлярные апатиты, бериллы, турмалины), либо выделяется другой минерал (например, в «фаршированных» апатитах — гранат, в бериллах — альбит или кварц, в турмалинах — мусковит или кварц и др.).

В то же время известно, что в занорышах (в мягкой упаковке), где кристаллы со всех сторон подвергаются переработке (травлению и регенерации), они становятся равномерно прозрачными. Это явление используется

и при синтезе кварца, где затравки, прежде чем они будут наращены, подвержены травлению с целью изъятия дефектных участков и выполнения вытравленных областей более упорядоченным кварцем.

Другим обстоятельством, вытекающим из рассмотрения зональности дислокационных центров, является то, что образующиеся в них последовательные зоны в действительности могут быть разновременными и не отражать последовательности их образования, поэтому, изучая, например, температуры гомогенизации газовой-жидких включений, нужно быть осторожным в выводах о температурном режиме роста кристаллов.

Описанные особенности строения кристаллов кварца имеют важное практическое значение не только с точки зрения определения дефектности кварца. Особый интерес эти данные представляют для изучения явлений, происходящих при термической обработке кварца вплоть до температур плавления. Проведенные одним из авторов эксперименты показали, что при низкотемпературной обработке (1300° C) кварц пресбразуется в кристобалит. При этом кристобалитизации подвергаются в первую очередь разупорядоченные области интерстиций (см. рис. 6) между субиндивидами, а также области каналов. Эти же области (при быстром проходе «кристобалитовых» температур) плавятся первыми, переходя в стекло. На конечных стадиях плавления в стекле сохраняются лишь наиболее упорядоченные субиндивиды, аналогичные субиндивидам 1, 2 на рис. 5. Таким образом, в условиях плавления кристаллы кварца пресбразуются в стекло, в котором находятся реликты наиболее упорядоченных субиндивидов кварца. Такие недоплавленные идиоморфные кристаллики легко могут быть приняты за новообразования. Вместе с тем наличие в кристаллах кварца огромного числа полостей-каналов обуславливает появление в стекле пузырьков. Кроме того, при плавлении молочно-белого кварца последний очень быстро кристобалитизуется. Взаимодействие кристобалита, имеющего разрыхленную структуру, с восстановительной атмосферой (CO) в вакуумных печах приводит к его восстановлению с образованием монооксида кремния (SiO) и коллоидного кремния, окрашивающих стекло в черный (темно-бурый) цвет. Схематически этот процесс может быть выражен следующими реакциями:



Так как последняя реакция обратима, то, нагревая черное стекло при высоких температурах в окислительных условиях, его можно обесцветить. Более качественный кварц при плавлении не так интенсивно кристобалитизуется, и стекло оказывается бесцветным и однородным. Именно в связи с этим для получения высококачественного кварцевого стекла требуются прозрачные (малодефектные) кристаллы кварца.

Степень дефектности кварца имеет важное значение и при нанесении на него тонких металлических и других пленок. Поскольку выходы дислокаций являются химически активными центрами, то на дефектных кристаллах пленка держится более прочно, а на мало дефектных слабо. Таким образом, подбирая соответствующее кристаллографическое направление и плотность дислокаций, можно получать достаточно прочное сцепление пленки с подложкой.

Для выявления реального строения кварца особый интерес представляет также изучение сеток, образуемых каналами в объеме его кристаллов. Благодаря закономерной связи каналов травления, идущих со стороны базиса, с каналами, имеющими выходы на ромбоэдрах и призме, в кристаллах кварца образуются закономерно построенные сетки каналов травления.

Несмотря на то что каналы травления отражают не единичные дислокации, а являются эффектом травления жгутов дислокаций, изучение их дает представление о распределении в кварце и элементарных дислокаций. Следовательно, анализ сеток, образуемых каналами травления, может дать ин-

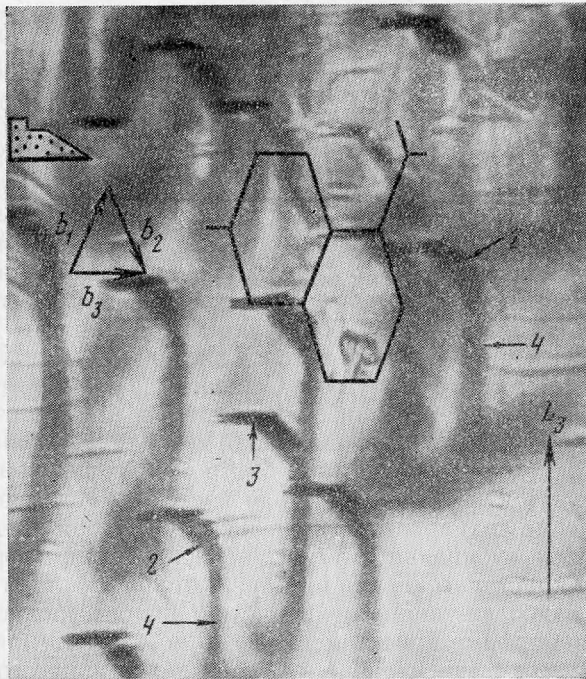


Рис. 9. Сетка травления в кварце при наблюдении со стороны грани призмы. Увел. 160
 1, 2 — каналы, образующиеся при травлении осей винтовых дислокаций, выходящих на гранях ромбоэдров; 3 — то же, вытянутых параллельно граням призмы; 4 — то же, вытянутых параллельно L_3

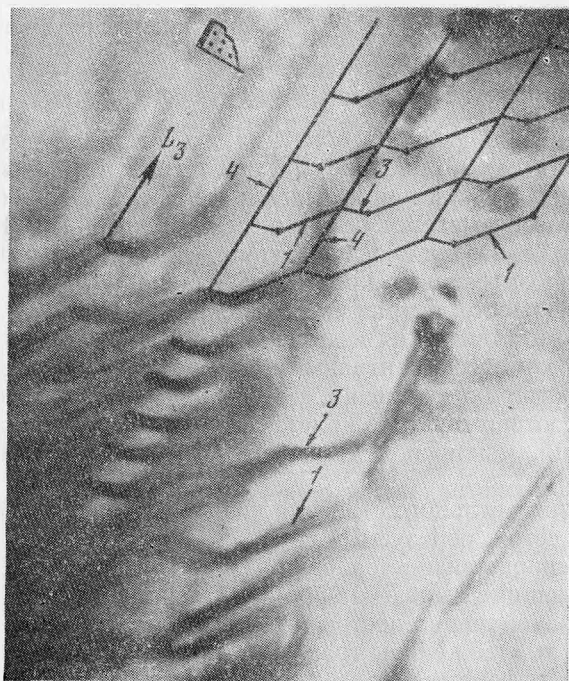


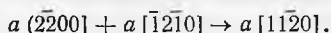
Рис. 10. Сетка каналов травления, образовавшаяся вследствие пересечения каналов, идущих параллельно L_3 , с каналами 1 и 3. Снято со стороны призмы. Увел. 160

формацию о характере дислокационного скольжения и приуроченности его к определенным атомным плоскостям в структуре кварца.

Положение таких сеток внутри кристаллов кварца при наблюдении со стороны грани призмы показано на рис. 9 и 10. Для ориентировки на них нанесены трапециевидные ямки травления (с черным крапом), образующиеся на гранях призмы. Интересно отметить, что на гранях ромбэдров каналы часто выходят в вершинах треугольных вициналей (бугорков роста) и при значительном травлении образуют серии пересекающихся «голубых лучей».

При наблюдении со стороны базиса горизонтальные каналы закономерно связаны в гексагональную сетку (см. рис. 9). При сильном протравливании в узлах сетки часто формируются отрицательные кристаллы, содержащие газовой-жидкие включения. Таким образом, в ряде случаев возникновение газовой-жидких включений и отрицательных кристаллов тесно связано с растравливанием на определенных этапах дислокационных каналов.

Сопоставление каналов травления, возникающих при протравливании дислокационных центров (участков скоплений дислокаций), с морфологией сетки, образующейся при пересечении элементарных дислокаций, наблюдавшихся прямыми методами (Mclagen, 1965), показало, что они имеют подобную геометрию. По мнению Макларена (Mclagen, 1965) в кварце скольжение по (0001) осуществляется вектором Бюргерса b , имеющим направление a ($11\bar{2}0$). Две дислокации, лежащие в плоскости базиса и имеющие векторы сдвига a_1 и a_2 , могут взаимодействовать с образованием третьей дислокации с вектором Бюргерса $b = -a_3$ по следующей реакции:



В результате возникает гексагональная сетка с тройными узлами сидячих винтовых дислокаций¹.

Для скольжения в плоскости ($10\bar{1}1$) Маклареном принят вектор Бюргерса $b = |a + c| \langle 11\bar{2}1 \rangle$. Это можно уяснить из сетки, нанесенной для сравнения на рис. 9. Из этого рисунка видно, что две дислокации с векторами Бюргерса $b = |a + c| [\bar{2}111]$ и $b_2 = |a + c| [11\bar{2}\bar{1}]$ могут взаимодействовать с образованием третьей дислокации с вектором Бюргерса $b_3 = a [\bar{1}\bar{2}\bar{1}0] = a_2$. Из приведенной схемы видно, что при взаимодействии по этой реакции двух сидящих винтовых дислокаций со стороны ($10\bar{1}1$) будет образована гексагональная сетка. Сравнение этой сетки с сеткой каналов травления (см. рис. 9) показывает, что в ней наряду с элементами, ха-

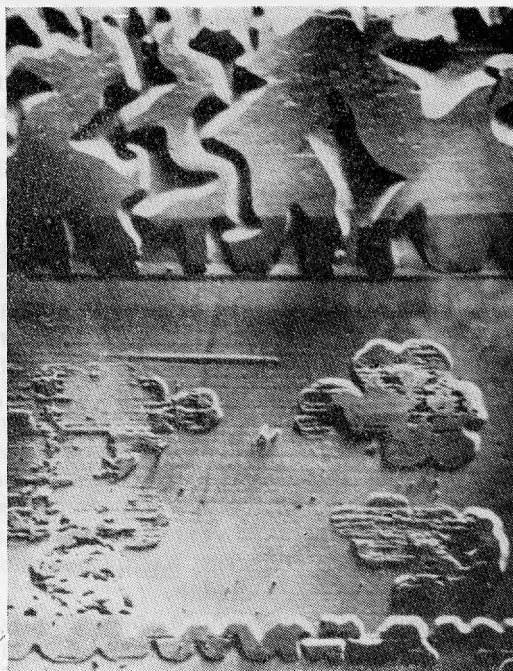


Рис. 11. Реликтовая скульптура, образовавшаяся на грани призмы вследствие сильного растравливания дислокационных каналов. Увел. 160

¹ При травлении дислокаций, идущих параллельно грани призмы, на ней образуются вытянутые (линзовидные) ямки.

рактерными для сетки Макларена, присутствуют и вертикальные каналы. При этом легко заметить (см. рис. 10), что винтовые дислокации 4, идущие параллельно L_3 , сочленяются с дислокациями 1 и 3.

Интересно, что при сильном травлении каналов на гранях кварца могут возникать реликтовые скульптуры, имеющие значение для понимания характера связи между дислокациями. В качестве примера на рис. 11 приведена реликтовая скульптура, образовавшаяся на грани призмы кварца вследствие травления каналов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Систематические исследования несовершенств кристаллов кварца, проводившиеся с использованием оптического и электронного микроскопов, позволяют сделать ряд выводов, имеющих общее значение.

Во всех случаях кристаллы кварца, подвергавшиеся природному или искусственному травлению, характеризовались наличием большого количества ямок и каналов травления, имеющих дислокационную природу. На поверхности (0001) кварца винтовые дислокации распределены весьма неравномерно: в более упорядоченных областях они располагаются закономерными рядами (по тригональной и дитригональной призмам), в менее упорядоченных областях распределение дислокаций сложнее, а плотность их значительно большая.

В условиях природного травления более упорядоченные области преобразуются в футлярно построенные тригонально-симметричные формы, названные дислокационными центрами. При травлении в пределах дислокационных центров могут формироваться отрицательные кристаллы (каналы) разных порядков. Объединяясь, каналы могут формировать отрицательные футляры разных размеров. В условиях регенерации отрицательные формы могут зарастать более упорядоченным кварцем или в них кристаллизуются другие минералы. В связи с тем что в регенерированных кристаллах количество дислокаций в корневых частях значительно больше, чем в прозрачных головках, между этими зонами в кристаллах возникают сильные напряжения, разряжающиеся образованием трещин, что часто приводит к «сбрасыванию» кристаллами прозрачных головок, концентрирующихся на дне полостей. Вместе с тем вскрывшиеся корневые части кристаллов кварца могут подвергаться повторной гидротермальной переработке и регенерации, что будет приводить к повторному сбрасыванию головок и т. д. С этих позиций трещинообразование и дробление в полостях молочно-белого кварца зачастую может рассматриваться как своеобразная дислокационная микротектоника. Приведенные особенности строения и эволюции кристаллов кварца имеют важное значение не только при изучении трещинообразования, но также для объяснения механизма их травления, полиморфных превращений, двойникования, расщепления и скручивания. Изложенные подходы при изучении кристаллов кварца существенно дополняют представления о возможных способах и очередности образования в них зональности, отрицательных кристаллов, газовой-жидких и твердых включений. В ряде случаев появляется возможность объяснить «необычные» парагенезисы минералов, а также выяснить причины, обусловившие те или иные типоморфные особенности кварца.

Приведенные данные по изучению несовершенств кристаллов кварца позволяют по-новому взглянуть на фактический материал, накопленный по кристалломорфологии кварца и других минералов. Вместе с тем сама кристалломорфология неожиданно приобрела важное практическое значение. При этом наряду с идеальной кристалломорфологией особенно быстро развивается реальная кристалломорфология, описывающая внутреннюю и внешнюю морфологию кристаллов, обусловленную наличием дислокаций и других несовершенств кристаллов.

Литература

- Леммлейн Г. Г.* Наблюдения над скрученными кварцами. — Изв. АН СССР, Отд. матем. и естеств. наук, 1937, № 5.
- Рид В. Т.* Дислокации в кристаллах. ИЛ, 1957.
- Тарасов Б. В., Чепижный К. И., Тихомирова Н. Е., Орлов Д. Л.* О необычных спиральных дефектах, выявленных в стекле. — Стекло, 1968, № 1.
- Цинзерлинг Е. В.* О каналах в кварце. — Записки Всес. мин. об-ва, 1964, ч. 93, вып. 3.
- Чепижный К. И.* Дислокации в кристаллах кварца. — Докл. АН СССР, 1966, 166, № 1.
- Чепижный К. И.* О дефектах в поперечно зональных кристаллах берилла из занорышей редкометалльных пегматитов. — Докл. АН СССР, 1967, 172, № 4.
- Чепижный К. И.* О строении дислокационных центров на поверхности (0001) природных кристаллов кварца. — Докл. АН СССР, 1968а, 182, № 3.
- Чепижный К. И.* Дислокационный рост кристаллов кварца на поверхности (0001) и его влияние на оптическую неоднородность. — Труды Мин. музея АН СССР, 1968б, вып. 18.
- Шафрановский И. И.* Лекции по кристалломорфологии. — Изд-во «Высшая школа», 1968.
- Diews G. I.* Introduction defects in silicas. — J. Phys. chem. solids., 1960, 13, № 31.
- Hany, Takaaki.* Dislocation etch tunnels in quartz crystals. — J. Phys. Soc. Japan, 1964, 19, № 18.
- Keymeulen Van I.* Dislocations in quartz and rutil crystals. — Naturwiss., 1957, 44.
- McClaren A. C.* Dislocations in quartz observed by transmission electron microscopy. — J. Appl. Phys., 1965, 36, № 10.
- Pfeniger H. H.* Defectkanäle in der optischen Aesche von Quarzcrystallen. — Naturwiss., 1957, 48.

Р. А. ВИНОГРАДОВА

**О СЕРПЕНТИНАХ ИЗ СКАРНОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ МАРГОЗ
(Восточный Саян)**

При изучении скарно-магнетитового месторождения Маргоз автором были обнаружены метасоматические серпентиновые породы и серпентин-магнетитовые руды. Своеобразие геологической позиции серпентиновых метасоматитов, развивающихся за счет мраморов и магнезиальных скарнов, а также тесная связь серпентинизации с магнетитовым оруденением заставили обратить внимание на минералогические особенности самих серпентинов, поскольку серпентины такого генезиса в литературе описаны мало.

Месторождение Маргоз, входящее в состав Краснокаменской группы железорудных месторождений в Восточном Саяне (Чернышев, 1959), приурочено к останцу кембрийских вулканогенно-осадочных пород осиновской свиты ($Ст_2os$) в кровле Канзыбинского гранитоидного массива ($Ст_3—O$). Широко развитые на месторождении известковые скарны (гранатовые, пироксеновые, гранат-пироксеновые) и скарно-магнетитовые руды локализованы преимущественно на контакте мраморов осиновской свиты и диоритов Канзыбинского массива.

Серпентиновые породы (и серпентин-магнетитовые руды) по сравнению со скарнами распространены незначительно. Локальное развитие их установлено в северо-западной части I рудного тела, где они наблюдаются в контакте диоритов Канзыбинского массива с пироксен-гранатовыми скарнами или мраморами осиновской свиты.

На месторождении выделяются три генерации серпентина.

Наиболее распространен серпентин I генерации, образующий массивные серпентиновые породы и серпентин-магнетитовые руды (рис. 1, а, б). Серпентиновые породы возникают главным образом при замещении мраморов, что устанавливается по реликтам этих пород в серпентине. Замещение начинается с краев зерен карбоната, затем серпентин проникает внутрь его зерен по тонким прожилкам или развивается вдоль ромбоэдрической спайности (рис. 2, а). Наряду с этим серпентиновые породы, по-видимому, возникают также за счет магнезиальных скарнов, о существовании которых могут свидетельствовать реликты пироксена (диопсида) среди серпентина, а также полные псевдоморфозы серпентина по минералу бипирамидально-призматической формы (рис. 2, б), напоминающей форму оливина или монтичеллита. В тесной ассоциации с серпентином I наблюдается мелкозернистый магнетит¹, взаимоотношения между которыми указывают на почти

¹ Магнетит, ассоциирующий с серпентином, представляет собой II генерацию минерала. Преобладающий на месторождении магнетит I генерации ассоциирует со скарновыми минералами (гранатом и пироксеном).

одновременное их возникновение. Серпентин I генерации образует тонкозернистые агрегаты и имеет желтовато-зеленую, желтую, желтовато-коричневую и зеленую окраску.

Менее развитый серпентин II генерации отмечается в гнездах и прожилках среди серпентин-магнетитовых руд и ассоциирует с ромбодекаэдрическим магнетитом, пеннином и кальцитом. Минерал слагает игольчато-волокнистые веерообразные агрегаты серовато-зеленого цвета.

Серпентин III генерации крайне редок и встречается в гнездах среди

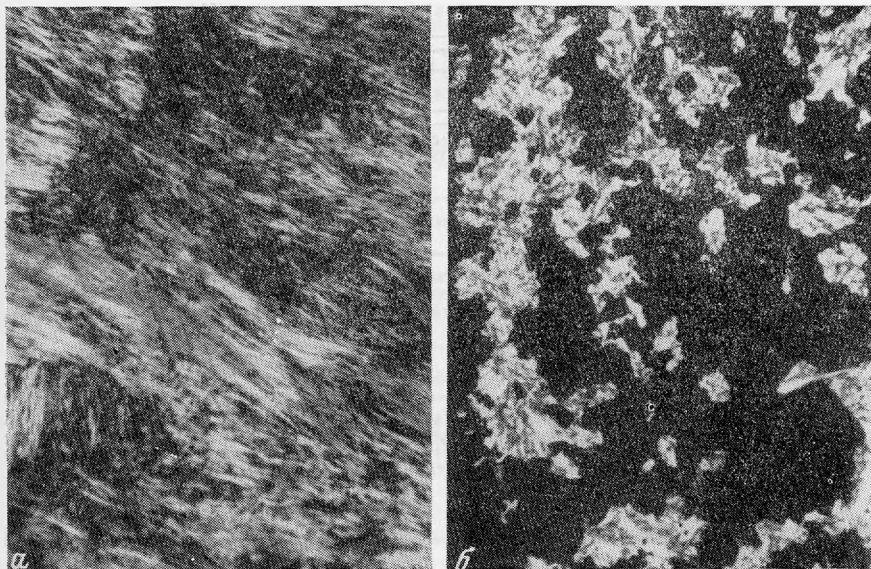


Рис. 1. Серпентин I генерации

а — массивная серпентиновая порода. Увел. 64; *б* — серпентин-магнетитовая руда. Увел. 32. Оба с анализатором

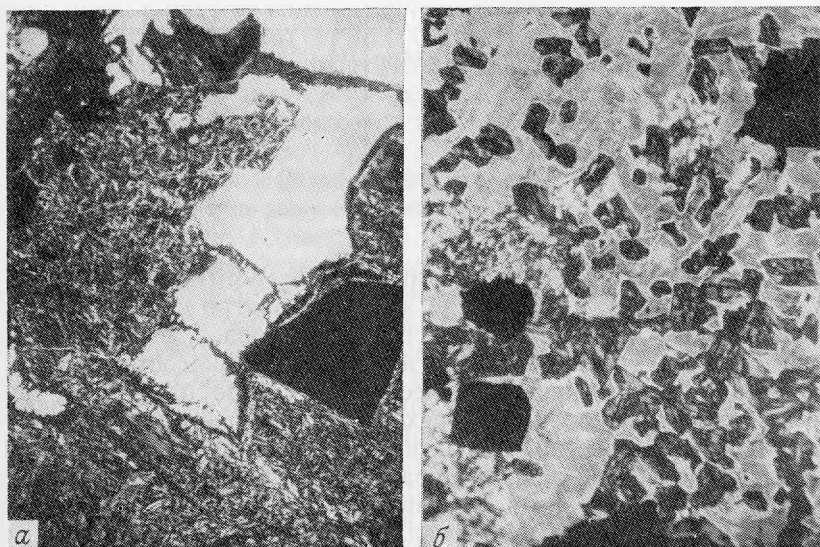


Рис. 2. Ассоциации серпентина I с ранними минералами

а — замещение карбоната мраморов (черное — магнетит); *б* — псевдоморфозы по минералу бипирамидально-призматической формы (белое — карбонат, черное — магнетит). Оба увел. 32, с анализатором

руды в ассоциации с апатитом и пиритом. Минерал образует грубпластинчатые агрегаты темно-зеленого цвета и интенсивно замещается тальком.

Для изучения серпентинов из месторождения Маргоз было отобрано четыре наиболее характерных в морфологическом отношении образца минерала всех трех генераций (два образца I генерации из массивной серпентиновой породы и серпентин-магнетитовой руды и по одному образцу серпентина II и III генерации). Макро- и микроскопическая характеристика их приведена в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика серпентина из месторождения Маргоз

Данные о серпентине	Обр. 1 *	Обр. 2 **	Обр. 3 **	Обр. 4 ***
	I генерация	I генерация	II генерация	III генерация
Ассоциация	Из массивной серпентиновой породы (по мрамору)	Из кальцит-серпентин-магнетитовой руды	С кальцитом, хлоритом и ромбододекаэдрическим магнетитом из прожилка в серпентин-магнетитовой руде	С пиритом и апатитом из прожилка в серпентин-магнетитовой руде
Внешний вид	Тонкозернистый плотный серпентин желтовато-коричневого цвета	Тонкозернистый плотный серпентин серно-желтого цвета	Тонкозернистые плотные или игольчато-волокнистые (веерообразные) агрегаты серпентина бледно-зеленого цвета	Мелкозернистый, местами грубпластинчатый серпентин темно-зеленого цвета
Вид в шлифах	Разнозернистый агрегат, сложен волокнистым, чешуйчатым, баститообразным серпентином и офитом	Мелкозернистый агрегат из волокнистого и чешуйчатого серпентина	Крупнозернистый агрегат, сложен волокнистым и в небольшом количестве чешуйчатым серпентином	Крупнопластинчатый серпентин. Характерно интенсивное замещение тальком
Оптические свойства: осность, знак	Двуосный, оптически отрицательный			
Показатели преломления	Чешуйчатые агрегаты: $n_{ср} = 1,551$	Волокнистые агрегаты: $n_g = 1,560$; $n_p = 1,555$ Чешуйчатые агрегаты: $n_{ср} = 1,557$	Волокнистые агрегаты: $n_g = 1,557$; $n_p = 1,549$	Удлиненно-пластинчатые агрегаты: $n_g = 1,585$; $n_p = 1,576$
Плеохроизм	Не плеохроирует, несколько желтоватый		Не плеохроирует, бесцветный	Плеохроирует: N_g — зеленый N_m — бледно-желтый N_p — оранжево-зеленый

* Скв. 6, глубина 42—47 м. ** Канава 23 (вблизи устья скв. 6). *** Скв. 6, глубина 123 м.

Как показали исследования (Zussman, 1954; Whittaker, Zussman, 1956; Zussman, Brindley, 1957; Zussman et al., 1957; Звягин и др., 1966), серпентины представляют собой сложную группу минералов, в которой имеются различные структурные и морфологические разновидности. Основой для них служит слоистая триоктаэдрическая структура (близкая к двуоктаэдрической структуре каолинита) трех основных типов (Звягин и др., 1966): 1) прямолинейные решетки — пластинчатый серпентин, однослойный (лизардит) и шестислойный; 2) волнообразно изогнутые решетки с появлением прямолинейного сверхпериода А — антигориты; 3) цилиндрические решетки — хризотилы (трубчатые кристаллы). Точная диагностика разновидностей серпентинов стала возможной лишь с применением рентгеновского изучения их порошков (Whittaker, Zussman, 1956), электронной микроскопии и электронной микродифракции (Zussman et al., 1957; Звягин и др.,

1966), а также инфракрасной спектроскопии (Brindley, Zussman, 1959). Одного оптического определения серпентина теперь уже недостаточно, что подчеркивается в некоторых работах (Артемов и др., 1964; Лашнев, 1966₂).

Наши образцы помимо обычного оптического метода были изучены также рентгеновским, электронномикроскопическим, термическим и химическим методами. В результате было установлено, что все образцы представляют собой смеси нескольких структурных разновидностей серпентина (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Результаты детального изучения образцов серпентина из месторождения Маргоз

Метод определения	Обр. 1	Обр. 2	Обр. 3	Обр. 4
Рентгеновский	Представляют смесь из хризотила, антигорита и, возможно, лизардита		Близок к антигориту	Близок к антигориту, содержит линии талька
Термический	Смесь преобладающего хризотила с антигоритом	Смесь хризотила с антигоритом	Антигорит, возможно, с незначительной примесью хризотила	Антигорит с примесью талька
Электронномикроскопический	Частицы хризотила в небольшом количестве антигорита и, возможно, лизардита		Частицы антигорита	—
Химический	Помимо главных компонентов, содержат примеси Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO и MnO			
Диагностика в целом	Смесь хризотила, лизардита (?) антигорита с преобладанием хризотила (и лизардита)		Антигорит с незначительной примесью хризотила	Железистый антигорит (дженкинсит), замещенный тальком

Рентгенограммы изученных образцов (табл. 3) оказались весьма близкими, за исключением обр. 4, в котором присутствуют интенсивные линии талька (последний фиксируется также оптическим методом и на термической кривой, см. рис. 6). По своей общей дифракционной картине все образцы должны быть отнесены к группе серпентина (Михеев, 1957). Однако ни одна из их рентгенограмм строго не соответствует эталонным рентгенограммам для главных структурных разновидностей серпентина (Whittaker, Zussman, 1956). Сопоставление полученных рентгенограмм с эталонными позволяет сделать вывод, что образцы серпентина из месторождения Маргоз представляют собой смеси из антигорита, хризотила и, возможно, лизардита с явным преобладанием антигорита, особенно в обр. 3 и 4, дифракционные картины которых наиболее близки к чистому антигориту.

Изучение образцов серпентина под электронным микроскопом позволило установить среди них пять видов морфологически различных частиц:

1) тонкоигольчатые волокнистые частицы с ровными краями, прозрачные или полупрозрачные (рис. 3, а). Форма их отпечатков удлинённая, вогнутая или выпуклая, что свидетельствует о трубчатой форме частиц;

2) более широкие удлинённо-пластинчатые частицы с характерным занозистым изломом (рис. 3, б). Форма их отпечатков брусковидная. Создается впечатление, что сами бруски и удлинённо-пластинчатые частицы состоят из множества трубочек, описанных выше;

3) пластинчато-чешуйчатые частицы, по форме нередко приближающиеся к прямоугольнику с отношением сторон 1 : 2 и 1 : 3 (рис. 4, а);

4) удлинённо-пластинчатые частицы почти правильной прямоугольной формы с ровными контурами, без занозистого излома (рис. 4, б);

5) округлые изометричного облика лепешковидные частицы (рис. 5).

Диагностика наблюдавшихся частиц была проведена путем морфологического сопоставления их со структурно изученными разновидностями серпентиновых минералов (Zussman et al., 1957). Применить метод электронной микродифракции, к сожалению, не было возможности. Такое сопоставление

Сопоставление порошкограмм образцов серпентина из месторождения Маргоз* с эталонными порошкограммами трех главных структурных разновидностей серпентина

Обр. 1		Обр. 3		Обр. 4		Whittaker, Zussman (1956)		
						хризотил	лизардит	антигорит
<i>l</i>	$\frac{d}{n}$	<i>l</i>	$\frac{d}{n}$	<i>l</i>	$\frac{d}{n}$	$\frac{d}{n}$	$\frac{d}{n}$	$\frac{d}{n}$
—	—	—	—	10	9,201**	—	—	—
10	7,388	10	7,312	—	—	7,36	7,36	7,30
—	—	—	—	—	—	—	—	6,95
2	6,405	—	—	—	—	—	—	6,52
—	—	—	—	—	—	—	—	5,80
—	—	1	5,232	2	5,315	—	—	5,11
—	—	—	—	—	—	—	—	4,67
—	—	1	4,613	—	—	—	4,62	4,64
2	4,588	—	—	10	4,474	4,56	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	4,27
3	4,025	2	4,068	—	—	—	3,89	3,95
10	3,649	10	3,676	—	—	3,66	3,64	3,63
—	—	—	—	3	3,365	—	—	3,52
—	—	—	—	10	3,085**	—	—	—
—	—	2	2,801	1	2,855	—	2,86	2,88
—	—	—	—	1	2,727	—	—	—
—	—	—	—	—	—	2,66	2,65	2,66
—	—	—	—	—	—	2,604	2,614	2,60
—	—	—	—	—	—	—	2,590	2,57
—	—	9	2,522	—	—	2,547	2,548	2,53
—	—	—	—	2	2,492	2,500	2,495	—
2	2,461	1	2,460	—	—	2,451	2,454	2,46
—	—	—	—	—	—	—	2,438	2,42
—	—	—	—	10	2,409	—	—	2,39
—	—	1	2,364	—	—	—	2,332	2,35
—	—	—	—	—	—	2,285	2,299	—
—	—	—	—	—	—	—	2,280	—
—	—	—	—	—	—	—	—	2,24
—	—	—	—	—	—	2,212	2,214	2,21
—	—	—	—	—	—	—	—	2,169
—	—	2	2,156	1	2,155	—	—	2,153
—	—	—	—	—	—	—	2,148	—
—	—	—	—	—	—	—	—	2,127
—	—	—	—	—	—	—	—	2,113
1	2,090	—	—	1	2,071	2,093	2,094	—
—	—	—	—	—	—	—	—	2,035
2	1,940	—	—	1	1,942	1,972	1,966	—
—	—	—	—	—	—	—	—	1,879
2	1,846	—	—	1	1,840	1,828	1,830	1,832
—	—	1	1,817	—	—	—	—	1,813
—	—	1	1,776	—	—	—	1,794	1,782
6	1,769	—	—	—	—	1,746	1,748	1,755
1	1,714	1	1,729	1	1,719	—	1,737	1,738
1	1,699	—	—	—	—	—	1,695	—
—	—	—	—	3	1,676	—	—	1,680
—	—	—	—	—	—	—	1,643	1,638
—	—	—	—	—	—	—	—	1,587

Таблица 3 (окончание)

Обр. 1		Обр. 3		Обр. 4		Whittaker, Zussman (1956)		
I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$	I	$\frac{d}{n}$	хризотил	лизардит	антигорит
						$\frac{d}{n}$	$\frac{d}{n}$	$\frac{d}{n}$
—	—	3	1,564	—	—	—	—	1,563
—	—	2	1,537	—	—	—	—	1,541
10	1,533	—	—	—	—	1,531	1,534	1,534
—	—	—	—	10	1,528	—	—	1,523
—	—	—	—	—	—	—	1,503	1,509
—	—	—	—	—	—	—	—	1,497
—	—	—	—	—	—	—	—	1,480
—	—	—	—	—	—	1,464	1,460	1,468
—	—	—	—	—	—	—	—	1,462
—	—	1	1,452	—	—	—	—	1,452
1	1,449	—	—	—	—	—	—	1,448
1	1,394	—	—	1	1,396	—	1,415	—
—	—	2	1,316	3	1,319	1,319	—	—
1	1,313	—	—	—	—	1,310	1,307	—

* Сняты на Fe-излучении с Ni-фильтром, 100 кв, 14 ма, 20 час.

** Линии талька.

позволило выделить среди изученных серпентинов три структурные разновидности с соответствующей морфологией:

I. Хризотил — волокнистый, игольчатый (1), морфологически идентичный тонковолокнистому трубчатому хризотилу из Трансвааля, и удлиненно-пластинчатый (2), морфологически сопоставимый со щепковидным занозистым хризотилом из Церматта.

II. Антигорит — чешуйчатый (3), совершенно аналогичный классическому пластинчатому антигориту из Антигорио, более вытянутый,

Таблица 4

Химический состав серпентинов из месторождения Маргос

Компоненты	Обр. 1	Обр. 2	Обр. 3	Обр. 4
	I генерация		II генерация	III генерация
SiO ₂	43,93	42,49	42,08	48,88
TiO ₂	0,24	Не опр.	0,12	0,17
Al ₂ O ₃	1,48	1,87	2,19	3,63
Fe ₂ O ₃	2,64	1,01	2,59	4,80
FeO	0,54	Не опр.	0,54	6,46
MnO	1,29	0,80	0,21	0,30
MgO	37,20	41,50	38,53	25,04
CaO	Не обн.	0,75	Не обн.	1,62
Na ₂ O	Следы	Не опр.	Следы	0,07
K ₂ O	Не обн.	» »	Не обн.	0,06
H ₂ O+	12,34	{ 11,26	13,55	7,99
H ₂ O-	0,82		0,44	Не опр.
Сумма	100,48	99,68	100,25	99,02

Аналитик М. А. Шишкова

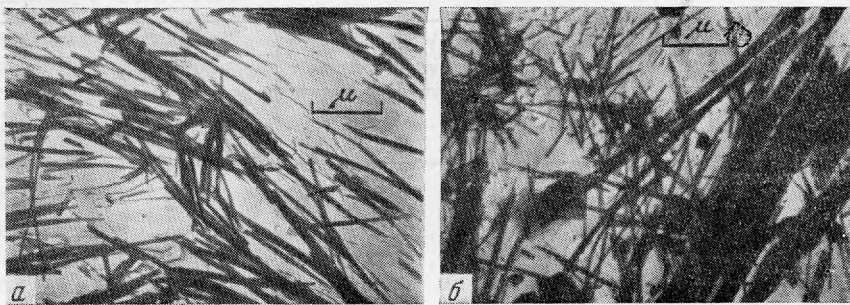


Рис. 3. Форма частиц хризотила
а — игольчато-волокнистая; *б* — удлиненно-пластинчатая. Реплика с извлечением, обр. 2 и 1

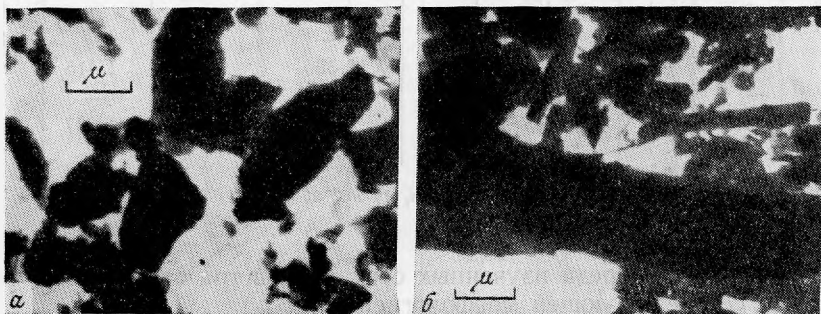


Рис. 4. Форма частиц антигорита
а — пластинчато-чешуйчатая; *б* — удлиненно-пластинчатая. Реплика с частиц, обр. 3

прямоугольно-пластинчатый (4), сходный с волокнистым антигоритом (пикролитом) из Мэрилэнда.

III. Лизардит (5), выделенный без применения микродифракции, естественно, менее точно. Однако свойственные изометричным пластинкам лизардита полигональные очертания (Лашнев, 1966₁) и, очевидно, вследствие этого часто наблюдаемые закругленные края (Zussman et al., 1957) отчетливо видны на нашем образце (см. рис. 5). Литературные сведения по термическому изучению серпентинов несколько разноречивы.

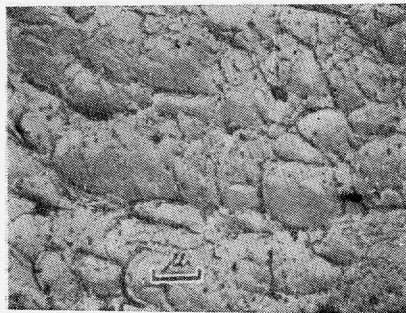


Рис. 5. Округлая, лепешковидная форма частиц серпентина, напоминающая лизардит. Одноступенчатая реплика, обр. 2

По данным ряда исследователей (Midgley, 1951; Nagy, Faust, 1956; Иванова, 1961; Глазунов, 1964), серпентины имеют термограммы двух типов: 1) с двумя термическими эффектами (следующие друг за другом эндоэффект в области 650—760° С и экзоэффект в области 790—830° С, небольшие по площади и достаточно узкие, особенно экзопик) — различные хризотилы и лизардиты; 2) с одним термическим эффектом (четко проявленный эндоэффект при температуре 770—800° С) — антигориты. Нэги и Фауст (Nagy, Faust, 1956) предположили, что природные серпентины, обычно представляющие собой смесь хризотила и антигорита,

должны иметь термограммы промежуточного типа между хризотилом и антигоритом. Однако это положение было проиллюстрировано ими лишь на одном образце серпентина, представлявшего собой смесь из 25% хризотила и 75% антигорита. На термограмме этого образца эндотермический эффект у антигорита в смеси с хризотилом проявляется при более низкой температуре (760°C) и, кроме того, появляется дополнительный небольшой экзоэффект, свойственный хризотилу¹.

По данным Н. А. Корнилова (1961), кривые нагревания и хризотила, и антигорита имеют два термических эффекта. Хризотил в отличие от антигорита, во-первых, имеет меньшую температуру эндотермического ($660\text{--}750^{\circ}\text{C}$) и экзотермического ($810\text{--}830^{\circ}\text{C}$) эффектов, которая у антигорита соответственно составляет $730\text{--}790$ и $800\text{--}870^{\circ}\text{C}$, и, во-вторых, характеризуется большей интенсивностью экзотермического максимума, который у антигорита выражен нерезко.

Кривые нагревания серпентина из месторождения Маргоз заметно различаются (рис. 6). Учитывая все вышесказанное о термических особенностях серпентинов, можно предположить, что серпентины I генерации (обр. 1 и 2) состоят преимущественно из хризотила или лизардита (возможно, что присутствуют одновременно оба минерала). Но наряду с хризотилом в них содержится также небольшая примесь антигорита, о чем свидетельствует несколько растянутый в обоих образцах эндозффект, а также более высокая, чем у хризотила, температура экзоэффекта в обр. 2. Игольчато-волоконистый серпентин II генерации (обр. 3) представлен в основном антигоритом. Кривая нагревания серпентина III генерации (обр. 4) совершенно аналогична кривой нагревания антигорита в смеси с тальком (Иванова, 1961).

В составе анализированных серпентинов (табл. 4) помимо главных компонентов и обычных примесей Al_2O_3 , FeO и Fe_2O_3 установлена примесь MnO , что отличает наши образцы от большинства анализированных серпентинов (Дир и др., 1965).

Наиболее близки по составу серпентины I и II генераций (обр. 1, 2 и 3). Характерно, что повышенные количества Al_2O_3 , обычно отмечаемые у антигорита и связываемые с его пластинчатой формой (Bates, Mink, 1951), как раз наблюдаются в образцах, где преобладает антигорит (обр. 2 и особенно 3).

Своеобразный химический состав имеет серпентин III генерации (обр. 4). Повышение (против теоретического) количества SiO_2 и понижение содержания H_2O^+ в нем связаны, очевидно, с его оталькованием. Значительные же содержания Al_2O_3 , Fe_2O_3 и FeO , установленные химическим анализом, могут наблюдаться как у серпентина, так иногда и у талька (Дир и др., 1965). Однако близость образца к антигориту дает основание

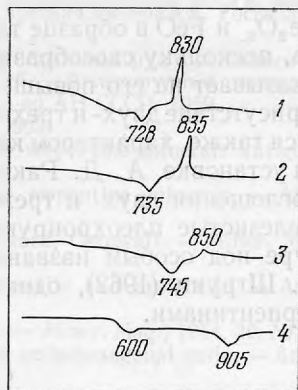


Рис. 6. Термограммы серпентина (1—4 — номера образцов)

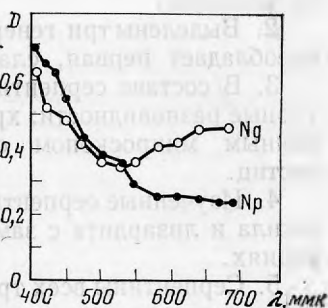


Рис. 7. Кривые спектрального поглощения серпентина III, обр. 4

¹ Поскольку термические кривые хризотила и лизардита сходны, очевидно, точная диагностика того или другого минерала в смеси с антигоритом по термограммам представляется затруднительной.

весь Al_2O_3 рассматривать в составе серпентина (Bates, Mink, 1951). Примеси Fe_2O_3 и FeO в образце также следует отнести за счет серпентина, а не талька, поскольку своеобразие оптических свойств серпентина III (см. табл. 1) указывает на его повышенную железистость (Винчелл, 1953; Трегер, 1958). Присутствие двух- и трехвалентного железа в составе серпентина подтверждается также характером кривых спектрального поглощения (рис. 7), снятых на установке А. Д. Ракчеева (1969), сопоставимых с эталонными кривыми поглощения двух- и трехвалентного железа (Меланхолин, 1946). Подобные железистые плеохроирующие серпентины (антигориты) описаны в литературе под особым названием «дженкинсит» (Винчелл, 1953; Трегер, 1958). Х. Штрунц (1962), однако, предлагает называть их просто железистыми серпентинами.

ВЫВОДЫ

1. Серпентины слагают метасоматические серпентиниты, возникающие при замещении вмещающих мраморов и магнезиальных скарнов. При этом процесс серпентинизации на месторождении сопровождался магнетитовым оруденением.

2. Выделены три генерации серпентинов, из которых на месторождении преобладает первая, слагающая соответствующие метасоматиты и руды.

3. В составе серпентинов всех трех генераций установлены три структурные разновидности: хризотил, антигорит и лизардит, которым под электронным микроскопом соответствуют пять морфологически различных частиц.

4. Изученные серпентины представляют собой смеси из антигорита, хризотила и лизардита с заметным преобладанием антигорита в поздних генерациях.

5. Серпентины всех трех генераций содержат закисное и окисное железо, общее количество которого возрастает в поздних генерациях. Наиболее железистым является серпентин III генерации, который в связи с этим характеризуется высокими показателями преломления и плеохроизмом.

6. Интересной геохимической чертой серпентинов является примесь марганца, которая (в отличие от железа) убывает в поздних генерациях.

7. По минералогическим особенностям серпентины скарново-магнетитового месторождения Маргоз в целом очень близки серпентинам из апогипербазитовых серпентинитов (Артемов и др., 1964; Лашнев, 1966_{1,2}).

Литература

- Артемов В. Р., Ковалев Г. А., Кузнецова В. Н. Лизардит в перидотитах, дунитах и серпентинитах. — Записки Всес. мин. об-ва, 1964, ч. 93, вып. 3.
- Винчелл А. Н., Винчелл Г. — Оптическая минералогия. ИЛ, 1953.
- Глазунов О. М. О серпентине из юго-западных отрогов Восточного Саяна. — Изв. Томск. политехн. ин-та, 1964, 127, № 1.
- Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы, т. 3. Изд-во «Мир», 1966.
- Звягин Б. Б., Мищенко К. С., Шитов В. А. Исследования полиморфных разновидностей серпентиноподобных минералов методом дифракции электронов. — В сб. «Физические методы исслед. минералов осадочных пород». Изд-во «Наука», 1966.
- Иванова В. П. Термограммы минералов. — Записки Всес. мин. об-ва, 1961, ч. 90, вып. 1.
- Корнилов Н. А. К минералогии серпентинов. — Записки Всес. мин. об-ва, 1961, ч. 90, вып. 5.
- Лашнев И. М. О составе лизардитовых серпентинитов. — Труды Свердл. горн. ин-та, вып. 48, 1966₁.
- Лашнев И. М. О разновидностях серпентиновых минералов в серпентинитах. — В сб. «2-е Уральск. петрогр. совещ.» (тезисы докладов), т. 2. Свердловск, 1966₂.
- Меланхолин Н. М. Кривая поглощения окисного железа в минералах. — Записки Всес. мин. об-ва, 1946, ч. 75, вып. 2.
- Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. Госгеолтехиздат, 1957.
- Ракчеев А. Д. Новая спектрофотометрическая установка для исследования микрокристаллов. — Докл. АН СССР, 1960, 130, № 4.

- Трегер В. Е. Таблицы оптического определения породообразующих минералов. Госгеолтехиздат, 1958.
- Чернышев Г. Б. Железорудные месторождения богатых магнетитовых руд Восточного Саяна (Краснокаменная группа месторождений). — В сб. «Железорудные месторождения Алтае-Саянской горной области», т. 1, кн. 2. Изд-во АН СССР, 1959.
- Штрунц Х. Минералогические таблицы. Госгортехиздат, 1962.
- Bates T., Mink J. F. The morphology and structure of the serpentine minerals antigorite and chrysolite. — Amer. Miner., 1951, 36, № 3—4.
- Brindley G. W., Zussman J. Infra-red absorption data for serpentine minerals. — Amer. Miner., 1959, 44, № 1—2.
- Midgley H. G. A serpentine mineral from Kennack Cove, Lizard, Cornwall. — Miner. Mag., 1951, 29, № 212.
- Nagy B., Faust G. T. Serpentine: natural mixture of chrysotile and antigorite. — Amer. Miner., 1956, 41, № 11—12.
- Zussman J. Investigation of the crystal structure of antigorite. — Miner. Mag., 1954, 30, № 227.
- Zussman J., Brindley G. W. Serpentine with 6-layer orthohexagonal cells. — Amer. Miner., 1957, 42, № 9—10.
- Zussman J., Brindley G. W., Comer J. J. Electron diffraction studies of serpentine minerals. — Amer. Miner., 1957, 42, № 3—4.
- Whittaker E. J. W., Zussman J. The characterization of serpentine minerals by X-ray diffraction. — Miner. Mag., 1956, 31, № 233.

И. В. ГИНЗБУРГ

О СТРУКТУРНОМ ТИПОМОРФИЗМЕ ПИРОКСЕНОВ

(исходя из объема элементарной ячейки)

ВВЕДЕНИЕ

В настоящей статье рассматривается типоморфизм пироксенов с точки зрения объема элементарной ячейки, который является не только выражением степени ее плотности (рыхлости), но при сопоставлении со структурой решетки и ее составом приобретает четкий кристаллохимический смысл. Это позволяет различать у пироксенов собственно структурный типоморфизм (охватывающий полиморфизм, упорядоченность и другие пока ближе не определяемые структурные превращения), а также собственно типоморфизм состава, т. е. изоморфизм (который выражается во взаимной заменяемости отдельных катионов и их сочетаний, именуемых твердыми растворами).

Задачей автора являлась количественная оценка изменения объема элементарной ячейки в результате структурных превращений и замещений катионов. Сопоставление объемов элементарных ячеек цепочечных силикатов представляет собой новый подход, предложенный А. Л. Литвиным для амфиболов и И. В. Гинзбург для пироксенов. У одинаковых по составу представителей этих минералов отмечались изменения сингонии, пространственной симметрии и упорядоченности. Обсуждались проявления этих структурных превращений на лауэграммах, вайсенбергограммах, дебаеграммах и дифрактограммах порошка. Изменения параметров ячейки связывались с тем или иным структурным превращением. Эффект же изменения объема ячейки во внимание не принимался.

Автором были выявлены природные пироксены (и амфиболы), у которых объем ячейки оказался заметно ниже или выше нормы. Для объяснения этого потребовалось привлечь новые экспериментальные данные о пироксенах (и амфиболах), а также о других минералах и синтетических кристаллах.

Отражение на параметрах ячейки пироксенов (и амфиболов) изоморфных замещений было предметом многих специальных статей и монографии Н. Л. Добрецова с соавторами (1971), в которых связь «состав—параметр» показывалась графически, с помощью уравнений регрессии и других статистических методов. В итоге был установлен ряд закономерностей, связывающих размерность главных катионов и величины отдельных параметров. Изменения объема ячейки вследствие замещения одних катионов другими с иной размерностью (за редким исключением; Косой, Шемякин, 1971) не обсуждались, хотя величины объема ячейки иногда приводились. Влияние всех компонентов химического состава авгитов на параметры ячейки, в том числе на ее объем, показано математически: катионы Cr^{3+} , Fe^{3+} , Si^{4+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , Ti^{4+} уменьшают объем ячейки; Mn^{2+} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} увеличивают (Семенов, 1970).

Была известна неоднозначность параметров ячейки, полученных на кристаллах и вычисленных по разному набору линий порошковых рентгенограмм у того же амфибола (Гинзбург и др., 1961). Похожие данные имеются и для пироксенов. Параметры ячейки одного и того же пироксена, снятые с монокристаллов и вычисленные по порошковым рентгенограммам, не совпадают, и разница в объеме ячейки, выраженная в процентах (ΔV , %), варьирует от 0,02 у бронзита (Гинзбург и др., 1961) до 2,20 у фассаита (Гинзбург, Разманова, 1973). Результаты повторных определений параметров ячейки на монокристаллах того же пироксена обычно неодинаковы. Их $\Delta V = 0,05-2,30\%$ (Black, 1970, и др.; Гинзбург, Разманова, 1973). При вычислении параметров по порошковым рентгенограммам используют тот или иной, но ограниченный набор линий, как сделано для авгитов (Brown, 1960). У омфацита в виде опыта параметры рассчитаны по 5 наборам большего числа (11, 13, 19, 31, 42) линий; колебания ΔV при этом составили 0,02—0,51% (Warner, 1964). Итак, значения параметров и объема ячейки того же пироксена, найденные одним или разными методами, редко тождественны. Пределы погрешности одного и разных методов оказываются близкими. Тем не менее во избежание отклонений, связанных с различиями монокристалльного и порошкового методов, а также с неодинаковой точностью приборов, приняты жесткие условия для сравнения объемов ячеек пироксенов (амфиболов и других минералов): у сравниваемой пары параметры ячейки должны быть определены одним методом, желательнее на сходной аппаратуре и по возможности одним рентгенологом.

В публикациях очень мало данных о параметрах элементарной ячейки природных пироксенов, охарактеризованных химически, у которых были бы точно диагностированы структурные превращения или было бы известно, что при естественных процессах они подверглись отжигу, равностороннему или ударному сжатию. Мало сведений о параметрах ячейки крайних членов изоморфных рядов и серий природных пироксенов с анализированным составом. Все же удалось подобрать около 50 пар пироксенов, 10 пар амфиболов (из них 6 пар — по материалам автора, остальные литературные, в основном за 1963—1971 гг.). Для сравнения приведены пара альбита, ряд пар синтетических минералов и полиморфных фаз C и SiO₂. Большинство значений объема элементарной ячейки вычислено автором. Фактический материал представлен в табл. 1—3 и на графиках (рис. 3 и 4).

Структурная плотность (рыхлость) минералов обозначает количество узлов кристаллической решетки в одном Å^3 (узел/1 Å^3). При ее определении (Евзикова, 1966) нет необходимости знать структуру минерала и объем его элементарной ячейки. Это удобно при сравнении минералов с разными структурой и (или) составом. Для характеристики представителей группы пироксенов (как и внутри других групп минералов) общая формула и тип структуры которых одинаковы, а конкретные химический состав и (или) структура отличаются, гораздо эффективнее сопоставление объемов элементарной ячейки (V , Å^3). При этом различие в объеме ячейки отображает разную степень заполнения пространства тем же числом атомов: если объем ячейки меньше, то плотность упаковки больше. Так, у клиноэнстатита объем ячейки меньше, чем у диспсида. Значит, он плотнее (относительная структурная рыхлость ω ссших минералов приведена для сравнения):

	$V, \text{Å}^3$	$\Delta V, \text{Å}^3$	ω	$\Delta \omega$
Клиноэнстатит MgMg [Si ₂ O ₆]	415,5	25,2	6,37	0,29
Диопсид CaMg [Si ₂ O ₆]	440,7		6,66	

Объем ячейки включает внешние (сингония, пространственная группа симметрии, линейные и угловые параметры ячейки) и внутренние (размер и форма полиэдров, их сочетание и пространственные комбинации) вариации кристаллической структуры. Отсюда характеристика пироксенов на основе

объема элементарной ячейки более структурна, чем исходя из структурной плотности¹.

Хотя, по М. М. Сливко (1965), понятие «изоморфизм соединений (минералов)» и «изоморфные замещения химических элементов» не одно и то же, здесь термин «изоморфизм» употребляется в значении «изоморфные замещения». Ведь у пироксенов замещения главных катионов в пределе выражают изоморфизм крайних чистых членов, т. е. изоморфизм крайних представителей пироксенов выступает как следствие изоморфного замещения элементов. Это же отмечается у гранатов, оливинов, полевых шпатов, амфиболов и других минералов переменного состава.

Изменения объема элементарной ячейки пироксенов при структурных превращениях

Изменения объема пироксенов (и амфиболов) могут быть связаны с явными, т. е. вполне определенными структурными превращениями, а также с неявными структурными превращениями, механизм которых допускается, но пока точно не установлен. Примеров тех и других структурных превращений еще мало.

Известны следующие четыре вида явных структурных превращений (табл. 1).

1. Смена сингонии. Ромбическая \rightleftharpoons моноклиная у пироксенов: энстатит — клиноэнстатит (1а, 1б, 2, табл. 1), ферросилит — клиноферросилит (3а, 3б, табл. 1), ромбический диопсид — диопсид (4б, 4а, табл. 1); у амфиболов: антофиллит — клиноантофиллит, ромбический гастингсит — гастингсит (9, 8, табл. 1) и др.

2. Смена пространственной группы симметрии при той же сингонии в результате упорядоченности R^{3+} в октаэдрах у омфацита (5а, 5б и 5а, 6г, табл. 1), а также у амфиболов: куммингтонита (10, табл. 1) и роговых обманок.

3. Разная упорядоченность R^{3+} в октаэдрах у омфацита (6, табл. 1) и у куммингтонита, но те же пространственная группа симметрии и сингония.

4. Разная упорядоченность Si и Al в тетраэдрах у пироксенов и амфиболов не выявлена, но вероятно по аналогии с альбитом (11, табл. 1), у которого те же пространственная группа симметрии и сингония.

Все эти виды структурных превращений сопровождаются незначительным изменением объема ячейки (от 0,02—0,04 до 0,4—0,7 и даже 0,9—1,2% у пироксенов, 0,2—0,9% у амфиболов и 0,65% у альбита). Следовательно, мнение, что упорядоченность сильно уплотняет ячейку, неверно. У ромбических пироксенов и амфиболов $1/2 V > V$ (\AA^3) моноклиных их аналогов, если условия их образования или получения те же (1а, 1б, 2, 3а, 3б, 8, табл. 1). Если эти условия разные, то $1/2 V$ (\AA^3) ромбических $< V$ (\AA^3) моноклиных (1а и 1в, 1а и 1г, 3а и 3в, 4б и 4а, табл. 1); исключение (9, табл. 1). У омфацита с центросимметричной ячейкой $V > V$ (\AA^3) омфацита с примитивной ячейкой; их $\Delta V = 1,2\%$ (6г, 5а, табл. 1). В природе ромбическая форма Mg-Fe пироксенов и амфиболов устойчивее моноклиной, а устойчивость обеих форм омфацита близкая, т. е. нет четкости во взаимосвязи между устойчивостью и объемом ячейки.

¹ Помимо применяемых в минералогии понятий объемной плотности, которая дается по объему ячейки — V , \AA^3 и структурных плотности, рыхлости — узел/ \AA^3 (абсолютная структурная плотность η и рыхлость Ω , относительная структурная плотность $\frac{1}{\omega}$ и рыхлость ω), имеются еще два общих понятия плотности. Это собственно плотность (или по-прежнему «удельный вес»), получаемая экспериментально — d , $г/см^3$, и рентгеновская плотность — ρ , $г/см^3$, представляющая собой теоретическую или вычисленную плотность.

Изменения параметров ячейки и ее объема у пироксенов

№ пп	Минерал	П, И	М, П	a_0	b_0	$c_0, \text{Å}$	β	$V, \text{Å}^3$	$\Delta V, \text{Å}^3$	$\Delta V, \%$	Пр. гр.	Примечания	Литературный источник
I. Связанные со структурными превращениями первого рода													
1а	Энстатит	П	М	18,210	8,812	5,178	90°00'	1/2=415,5	0,1	0,024	<i>Pbca</i>	Из метеорита Бишоп-вил	Morimoto, Kato, 1969
б	Клиноэнстатит	П→И	М	9,620	8,825	5,188	108 20	415,4	3,5	0,83	<i>P2₁/c</i>	Отожжен при 1400° С, 24 час	Morimoto et al., 1960
в	»	И	М	9,612	8,820	5,201	108 10	418,9	1,9	0,45	<i>P2₁/c</i>	$\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$	Lindemann, 1956
г	»	И	П	9,618	8,828	5,186	108 22	417,0			<i>P2₁/c</i>		Kuno, Hess, 1953
д	Клиноэнстатит высокий	П→И	М	9,93	8,79	5,34	110 15	437,2	$V_{\text{д}} - V_{\text{б}}$ 21,8	4,99	<i>C2/c</i>	<i>P2₁/c</i> — клиноэнстатит при 1050—1100° С	Sadanaga, Okamura, 1971
2	Энстатит	И	П	18,225	8,815	5,175	90 00	1/2=415,7	0,2	0,04	<i>Pbca</i>	Среднее из трех определений	Stephenson et al., 1966
	Клиноэнстатит низкий	И	П	9,605	8,815	5,169	108 24	415,5					
3а	Ферросилит	И	М	18,431	9,080	5,238	90 00	1/2=438,3	0,7	0,16	<i>Pbca</i>	$\text{Fe}_2^{2+}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	Burnham, 1968
б	Клиноферросилит	И	М	9,709	9,087	2,228	108 24	437,6					
в	»	П	М	9,718	9,088	5,239	108 27	438,9	1,3	0,30	<i>P2₁/c</i>	$\text{Fe}_{1,9}^{2+}\text{Mn}_{0,1}[\text{Si}_2\text{O}_6]$; из литофиз	Bown, 1965
г	»	И	М	9,77	9,08	5,30	109 30	443,2	$V_{\text{г}} - V_{\text{б}}$ 5,6	1,27	<i>P2₁/c</i>	В атмосфере Ar при 775° С и 500 бар	Ghose, Weidner, 1970
	—	—	—	—	—	—	—	$V_{3\text{б}} - V_{1\text{д}} = 0,4$	—	—	—	—	—
4а	Диопсид	П	М	9,747	8,960	5,238	105 36	440,7	1,2	0,27	<i>C2/c</i>	С Луны	Wenk, 1970
б	Ортодиопсид	П	М	9,723	8,937	5,253	105 40	439,3					
5а	Омфацит	П	М	9,59	8,76	5,24	106 54	421,1	2,8	0,66	<i>P2/n</i>	Более упорядочен	Matsumoto, Ban-no, 1970
б	»	П	М	9,596	8,771	5,265	106 56	423,9					
	—	—	—	—	—	—	—	—	1,54	0,36	<i>P2</i>	Менее упорядочен R^{3+} в М1	Clark, Rapike, 1968
бв	»	П	П	9,655	8,813	5,225	106 53	425,44	1,56	0,37	<i>C2/c</i>	Не упорядочен	Афанасьев и др., 1969
г	»	П	П	9,662	8,819	5,228	106 33	427,0			<i>C2/c</i>	То же	Clark, Rapike, 1968
	—	—	—	—	—	—	—	$V_{5\text{а}} - V_{6\text{г}} =$	1,2	—	—	—	—

№ пп	Минерал	П, И	М, П	a_0	b_0	$c_0, \text{Å}$
7	Пижонит	П	М	9,76	9,00	5,25
8	Ортогастингсит	П→И	М	9,86	9,11	5,33
		П	М	19,25	18,00	5,31
9	Гастингсит	П	М	9,90	18,00	5,31
	Антофиллит	П	М	18,56	18,01	5,28
	Клиноантофиллит	П	М	9,87	17,95	5,27
10	Куммингтонит	П	М	9,550	18,007	5,298
		П→И	М	9,56	(18,20)	5,31
11	низкий	П	М	8,14	12,79	7,16
	Альбит					
	высокий	П→И	М	8,15	12,88	7,11
II. Связанные со с						
12	Фассаит	П	М	9,59	8,76	5,24
		П	М	9,79	8,91	5,32
13а	Авгит	П	М	8,90	9,00	5,26
		П→И	М	9,86	9,11	5,28
13б	Протоэнстатит	И	П	9,25	8,74	5,32
		И	П	9,34	8,79	5,36
14	Энстатит	П	М	18,217	8,816	5,180
		П	М	18,25	8,81	5,15

Таблица 1 (продолжение)

β	$V, \text{Å}^3$	$\Delta V, \text{Å}^3$	$\Delta V, \%$	Пр. гр.	Примечания	Литературный источник
109°00'	436,0	15,1	3,35	$P2_1/c$	—	Prewitt, Parike, 1970
109 36	451,1			$C2/c$	Нагрет до 670° С	
90 00	1/2=920,0	8,2	0,89	$Pnma$	—	Гинзбург, Белона, 1960
105 30	911,8			$C2/m$	—	
90 00	1/2=882,8	2,9	0,24	$Pnma$	$Mg_2[(Si_4O_{11})OH_2]$	Finger, 1970 Bown, 1966
109 30	880,0			$C2/m$		
102 39	889,0	(12,2)	(1,35)	$P2_1/m$	—	Prewitt, Parike, 1970
101 15	(901,2)			$C2/m$	Нагрет до 45—500° С	
$\alpha 94$ 20	664,7	4,4	0,65	$C2/m$	Упорядочен	Дир и др., 1965
$\beta 116$ 34				669,1	$C2/m$	
$\gamma 87$ 39	$C2/m$					
$\alpha 93$ 22						
$\beta 116$ 18						
$\gamma 90$ 17						

структурными превращениями второго рода

106 16	422,6	23,7	5,31	$C2/c$	—	Гинзбург, Разманова, 1973
105 54	446,3			$C2/c$	—	
105 36	446,9	9,0	1,96	$C2/c$	—	Prewitt, Parike, 1970
106 00	455,9			$C2/c$	Он же, нагрет до 670° С	
90 00	429,9	10,8	2,20	$Pbcn$	Изучен при комнатной температуре	Smith, 1959
90 00	440,0			$Pbcn$	Изучен при 1500 ± 6° С	
90 00	1/2=415,15	1,10	0,27		Метеорит Бишопвил	Pollack, Ruble, 1964
90 00	1/2=414,05				Метеорит Камберленд-Фоллс	

Таблица 1 (окончание)

Таблица I (окончание)

№ пп	Минерал	П, И	М, П	a_0	b_0	$c_0, \text{Å}$	β	$V, \text{Å}^3$	$\Delta V, \text{Å}^3$	$\Delta V, \%$	Пр. гр.	Примечания	Литературный источник
15а б в	Диопсид	П	М	9,783	8,960	5,237	105°32'	442,3	0,0	0,0	C2/c	Не деформирован Деформирован (не-гидростатическое сжатие) при 9 кбар и 500°С Деформирован при 9,6 кбар и 650°С, закален при 650°С, 37 час	Wenk, 1970
		П→И	М	9,750	8,960	5,259	105 38	442,3					
		П→И	М	9,745	8,945	5,224	105 33	437,9					
16а б в	»	П	М	9,747	8,960	5,238	105 36	440,7	2,0	0,45	C2/c	Не деформирован Деформирован — двойники Деформирован — псевдоромбический	Wenk, 1970
		П	М	9,729	8,937	5,238	105 37	438,7					
		П	М	9,723	8,937	5,253	105 40	439,5					
17	Глаукофан	И	П	9,66	17,70	5,28	103 42	877	21,0	2,34	C2/m	20 кбар 1 кбар	Ernst, 1963
		И	П	9,75	17,92	5,27	102 48	898					
18	Роговая обманка	П	Д. М	—	—	—	—	909	14,0	1,52	C2/m	Давления недр Земли высокие Давления недр Земли низкие	Литвин, Никитина, 1971
		П	Д. М	—	—	—	—	923					
19	То же	П	Д. М	—	—	—	—	915	9,0	0,97	C2/m	То же	Гот же
		П	Д. М	—	—	—	—	924					
20	» »	П	Д. М	—	—	—	—	911	5,0	0,55	C2/m	» »	» »
		П	Д. М	—	—	—	—	906					
21	Металлический Се	И	П	5,14	—	—	—	135,8	18,9	1,4	—	Атмосферное давление Давление 7000 атм	Земан, 1969
		И	П	4,89	—	—	—	116,9					
22	Флюорит, CaF ₂	И	П	5,4620	—	—	—	163,0	0,3	0,18	—	Ударное сжатие В. В.	Бацанов, Мороз, 1972
		И	П	5,4592	—	—	—	162,7					
23	CdF ₂	И	П	5,3839	—	—	—	156,0	0,3	0,19	—	Ударное сжатие В. В.	
		И	П	5,3819	—	—	—	155,7					
24	CuBr	И	П	5,69	«Сфалеритная» модификация		—	184,2	4,5	2,42	—	Ударное сжатие В. В.	
		И	П	5,643				179,7					

Примечания. 1. Составы пар минералов № 1—4, 7, 8, 10, 11, 13—17 и 21—24 считаются одинаковыми; пары № 5, 6, 9, 12, 18—20 подобраны по сходству состава. 2. Буквы в третьей графе слева означают возникновение минерала: П — природное, И — искусственное; стрелка между П и И означает отжиг природного минерала. 3. Буквы в четвертой графе слева означают рентгеновский способ определения параметров: М — монокристалльный, П — порошковый, Д. М. — дифрактограмма с монокристалла. 4. У ромбических минералов для удобства сравнения с моноклинные приведено половинное значение объема ячейки. 5. У № 10 в скобках даны условные значения линейных параметров, поэтому $V, \text{Å}^3, \Delta V, \text{Å}^3$ и $\Delta V, \%$ тоже условны. 6. У № 15 и 16 линейные параметры пересчитаны по значениям обратной решетки; углы β те же; № 16 — с Луны. 7. В третьей графе справа «Пр. гр.» означает: пространственная группа симметрии. 8. У № 14 — Камберленд-Фоллс a_0 вычислен по порошковой рентгенограмме первоисточника.

Повышение температуры и повышение давления действуют противоположно: первое увеличивает, а второе уменьшает объем ячейки. При этом происходят явные структурные превращения первого и второго упомянутых видов, а также неявные структурные превращения.

Отжиг (нагревание, закалка, высокотемпературная обработка) вызывает:

1) смену (понижение) сингонии — превращение энстатита в клиноэнстатит (1, табл. 1) с уменьшением почти точно вдвое объема ячейки;

2) смену (повышение) пространственной группы симметрии у клиноэнстатита (1д, 1б, табл. 1) и пизонита (7, табл. 1) с увеличением объема соответственно на 4,99% и на 3,4%, а также у куммингтонита (10, табл. 1);

3) увеличение объема ячейки без смены пространственной группы симметрии у клиноферросилита (3г, 3б, табл. 1) на 1,27%, у авгита (13а, табл. 1) на 2,0%, у протоэнстатита (13б, табл. 1) на 2,2%;

4) разупорядоченность у альбита (11, табл. 1) с увеличением объема на 0,65%, без смены пространственной группы.

Нагревание в условиях высокого негидростатического давления, искажив отдельные параметры ячейки, не дало уменьшения объема в случае диопсида Земли (15а, 15б, табл. 1), у которого на рентгенограммах проявились сегментность и астеризм. Последующая закалка сохраняет деформацию, показывая уменьшение объема на 1% (15а, 15в, табл. 1) и более четкую сегментность.

Природная ударная деформация отмечается у некоторых пироксенов метеоритов и Луны (в пироксенах Земли из метеоритных кратеров не описана). Так, у энстатитов ряда метеоритов пятна вайсенбергограммы объединены в сегменты, а порошковые рентгенограммы с четко раздвоенными пиками. Это признаки особой неупорядоченности, возникшей (Pollack, Ruble, 1964) в результате импульсного сжатия при соударении в космосе, остаточная деформация которого обуславливает сокращение объема ячейки на 0,3% (14, табл. 1). У диопсида Луны (море Спокойствия) ударная деформация вызывает наблюдаемое на рентгенограммах двойникование с сокращением объема ячейки на 0,45% (16а, 16б, табл. 1) и даже переход моноклинной ячейки в ромбическую («стресс — полиморфизм») с уменьшением объема ячейки на 0,18—0,27% (16б, 16в и 16а, 16в, табл. 1). В обоих случаях рентгенограммы деформированного лунного диопсида с резким астеризмом, но без сегментности.

Синтез при гидростатическом сжатии позволил получить два различных по объему ячейки глаукофана, один из которых с меньшим на 2,3% объемом ячейки получен при более высоком давлении (17, табл. 1). Сходные по составу и структуре роговые обманки из пород, образовавшихся на разных глубинах земной коры, т. е. в обстановке большего или меньшего равностороннего давления (18—20, табл. 1), дают максимальную разницу в объемах ячейки около 1,5%, при минимальных объемах в породах из глубинных зон, т. е. фаций высоких давлений.

Итак, неявные структурные превращения пироксенов и амфиболов, состоящие в изменении объема ячейки, при повышенной температуре достигают (+) 2,0—3,4%, при повышенном гидростатическом давлении (—) 1,1—2,3% и при взрывном давлении (—) 1,9%. Они гораздо больше изменения объема ячейки при явных структурных превращениях, едва достигающих 0,9%.

Особенно велика разница в объеме ячеек у пары фассаитов, равная 5,3% (12а, 12б, табл. 1). Такая разница не может быть объяснена влиянием лишь явных структурных превращений. Из них первые два вида невозможны, так как оба фассаита одной сингонии и одной пространственной группы. Только за счет двух других видов: упорядоченности R^{3+} в октаэдрах и Al, Si в тетраэдрах объем мог бы измениться на 1,30% (соответственно на 0,66 и 0,65%, если они одного знака). Приходится, учитывая геологические усло-

вия нахождения, допустить высокое гидростатическое давление (а не ударное сжатие, так как нет астеризма и сегментности на лауэграммах) при кристаллизации фассаита 12 а, обладающего наименьшим объемом ячейки, и разогрев уже возникшего фассаита 12 б, имеющего наибольший объем ячейки (см. табл. 1). Для бурых ядер кристаллов фассаита (12 а, табл. 1) из метасоматических аподолеритов зоны регионального разлома (района рек Вилюя и Ахтаранды, Якутия) вполне возможно высокое гидростатическое давление в период роста и последующая сохранность сжатости ячейки благодаря оболочке из зеленого фассаита (Гинзбург, Разманова, 1973). Для крупных вкрапленников фассаита (12 б, табл. 1) из сложной приповерхностной интрузии нефелиновых сиенитов — карбонатитов (района Ока, шт. Квебек, Реасог, 1967) вполне допустима первичная глубинная кристаллизация и последующий отжиг при перемещении к поверхности насыщенного им расплава. Если при эксперименте одновременные нагрев и сжатие диопсида (15 а, 15 б, табл. 1) не привели к изменению объема его ячейки, то в случае с фассаитами (12 а, 12 б, табл. 1) разнонаправленное действие на первый давления, а на второй разогрева обусловило максимальное различие между объемами их ячеек.

Современных исследований физиков, объясняющих отклонения в объеме ячейки силикатных минералов при нагревании и под давлением без фазовых переходов, найти не удалось. Имеется лишь указание на скачкообразное уменьшение параметра ячейки кубического металлического церия при 7000 атм примерно на 5%. Оно трактуется как полиморфное, хотя тип структуры не изменяется. Уменьшение параметра, по-видимому, отвечает переходу электрона с уровня $4f$ на уровень $5d$ (Земан, 1969). Объем ячейки при этом сократился на 1,4% (21, табл. 1). Меньший объем ячеек глаукофана и роговых обманок (17, 18—20, табл. 1) предположительно объяснялся нахождением Al только в позиции M2, а больший объем их ячеек — распределением Al в M1, M2 и M3 (Ernst, 1964; Литвин, Никитина, 1971). Здесь допускается другая возможность изменения объема ячейки пироксенов и амфиболов.

Эффект сокращения объема ячейки под воздействием высокого гидростатического давления может быть обусловлен: уменьшением размеров ионов, особенно кислорода (Литвинович, 1972), уплотнением электронных оболочек катионов (Лебедев, 1969), укорачиванием межатомных расстояний, вследствие перекрыwania ионных сфер и отклонения их от идеальных (Урусов, 1971). Нагревание, напротив, вызывает увеличение размеров ионов и удлинение межатомных расстояний, увеличивая объем ячейки.

Имеется ряд экспериментальных работ, посвященных неявным структурным превращениям (без фазовых переходов) под воздействием взрывного (ударного) сжатия. По данным Л. В. Альтшулера и др. (1967), взрывное давление вызывает серию пластических микросдвигов, приводящих к деформации кристаллической решетки, что внешне проявляется в уплощении монокристалла по фронту волны до 20—30%. При разгрузке происходят обратные атомные перестроения, но часть кристаллических блоков, судя по астеризму и сегментности лауэграмм, не возвращается в исходные положения, определяя остаточную деформацию. Она и приводит к уменьшению объема ячейки. Физический эффект действия взрыва на кристаллические вещества, по С. С. Бацанову (1970), выражается в образовании многочисленных дефектов решетки (дислокаций, вакансий и т. п.). Действие ударных волн вызывает разориентировку блоков, доменов и тем самым повышает плотность дислокаций от 10^3 до 10^{10} — 10^{12} , приводя к увеличению плотности кристаллов. В поликристаллах, испытывавших ударное сжатие (без фазовых переходов), симметрия рентгенограмм не изменилась, и остаточные напряжения сказались в уменьшении параметров ячейки: у флюорита — CaF_2 и CdF_2 объем ячейки уменьшен соответственно на 0,18 и 0,19% (22, 23, табл. 1), а у CuBr на 2,4% (24, табл. 1).

Различия между структурными превращениями первого и второго рода

У кристаллических веществ одинакового состава физики распознают два принципиально разных рода структурных превращений, при которых изменяется форма кристаллической решетки или только ее размеры.

Под изменением формы обычно понимается преобразование структуры одного типа в другой (например, каркасной структуры алмаза в слоистую графита). У пироксенов (и амфиболов) при изменении упорядоченности, пространственной группы симметрии и сингонии, т. е. формы, тип структуры сохраняется. Этим их полиморфизм отличается от полиморфизма алмаз — графит. Таким явным — первого рода — структурным превращениям в пироксенах (и амфиболах) сопутствуют сравнительно небольшие изменения размеров ячейки; объем ее сокращается (уплотняется) в пределах сотых — десятых долей процента, в среднем на полпроцента. Структурные превращения первого рода — полиморфизм пироксенов (и амфиболов) — знаком минералагам и петрографам и широко ими используется.

Под изменением только размеров решетки подразумевается ее расширение (при нагревании) или сжатие (от повышения давления, в том числе ударно-взрывного) с сохранением степени упорядочения, пространственной группы симметрии и сингонии исходной структуры. Таковы неявные — второго рода — структурные превращения, происходящие без изменения внешней формы. Ее постоянство сближает структурные превращения второго рода с изоморфизмом (та же форма, но разный состав), поэтому их иногда именуют изоморфными (Бацанов, 1970).

Хотя известно, что кристаллические тела при нагревании расширяются, а под давлением сжимаются, минералоги и петрографы не считались с тем, что эти явления могут сказаться на объеме ячейки пироксенов и амфиболов. Возможность уменьшения или увеличения объема ячейки без изменения формы и состава в расчет не принималась. Между тем именно структурные превращения второго рода у пироксенов и амфиболов определяют сравнительно большие изменения размеров ячейки. Объем ее уменьшается (или увеличивается) на десятые доли и целые проценты, достигая 5%, т. е. почти в 10 раз превышает величины уплотнения ячейки от структурных превращений первого рода.

На оптических константах пироксенов и амфиболов часто отражаются структурные превращения первого рода (Гинзбург, 1963). О влиянии на них структурных превращений второго рода пока нет данных.

Структурные превращения второго рода, проявляющиеся в уменьшении размеров ячейки, поначалу кажутся удивительными. Но ведь то же происходит при замещении более крупного катиона меньшим, например при замещении Fe^{2+} на Mg , когда ячейка уменьшается за счет сокращения всех межатомных расстояний (ферросилит и энстатит или фаялит и форстерит). Значит, предрасположенность кристаллической решетки к уплотнению (или разуплотнению) может реализоваться двояко: через изоморфизм, а при соответствующих условиях без него. На примере оливина (Елисеев, 1958) было показано, что нагретая магнезиальная разновидность дает тот же эффект на порошковых дифрактограммах, что и ненагретая железистая. Отсюда был сделан вывод: повышение температуры действует на решетку минерала подобно вхождению Fe^{2+} на место Mg , вызывая ее расширение (Гинзбург, 1963). Получается обратная аналогия сокращению размеров ячейки под давлением при структурных превращениях второго рода. Высокий клиноэнстатит, полученный при $1050-1100^\circ C$ из низкого, по объему ячейки сходен с клиноферросилитом (их $V = 437,2$ и $437,6$; см. 1_d и 3_b , табл. 1). Объем ячейки чистой магнезиальной разновидности увеличивается нагреванием до объема ячейки чистой железистой разновидности. Нагревание вызывает такое же расширение объема ячейки у $MgMg [Si_2O_6]$, какое про-

исходит при замещении всех малого размера катионов Mg на большие по размеру катионы Fe²⁺ в Fe²⁺Fe²⁺ [Si₂O₆].

Диагностика структурных превращений второго рода в природных минералах, в том числе в пироксенах (и амфиболах), чрезвычайно затруднена. По существу они определяются от противного, когда нет изоморфизма и структурных превращений первого рода, а объем ячейки изменен. Характерные парагенезисы и иные петрологические особенности горных пород наряду с геологическими условиями нахождения могут служить признаками колебания *P* и *T* (противоположно влияющих на изменение объема ячейки) и тем самым косвенно свидетельствовать о возможности структурных превращений второго рода. Более точными критериями их могли бы быть результаты следующих измерений: 1) скоростей упругих волн и модулей упругости у пироксенов сходного состава, так как у разных по составу диопсида (Ca, Mg) и эгирина (Na, Fe³⁺) они различны (Александров и др., 1963); 2) граничных углов, которые, например, у диопсида при нагревании увеличиваются между (110) : (010) при $\Delta t = 721^\circ \text{C}$ на 13'34" или уменьшаются между (111) : (100) при $\Delta t = 485^\circ \text{C}$ на 6'11" (Spencer, 1926), но для этого требуются кристаллы высокого качества.

Итак, рассмотренные структурные превращения второго рода (наиболее ярко выраженные у пары фассаитов) могут считаться новым проявлением структурного типоморфизма у пироксенов и амфиболов. В «чистом» виде они установлены также у авгита, диопсида и энстатита, протоэнстатита и клиноферросилита, вероятно у роговых обманок и глаукофана (см. табл. 1).

Несмотря на указанные различия, структурные превращения первого и второго родов вызываются изменением температуры и давления во внешней среде. Почему их действие реализуется в кристаллах двойко, еще предстоит изучить.

Минералого-петрографическое значение структурных превращений второго рода

Изложенное свидетельствует о более широкой роли структурных превращений в недрах Земли, чем считалось до последнего времени. Там, где господствуют высокие давления — в зонах разломов или на больших глубинах, вплоть до верхней мантии, а также в местах падения метеоритов, т. е. на поверхности — кристаллические вещества одного и того же состава могут быть производными двух родов структурных превращений.

1. Специфическими модификациями минералов с более плотной упаковкой атомов решетки. Например, для C — алмаз (кубический) вместо графита (гексагонального), для SiO₂ — стишовит (тетрагональный) или коусит (псевдогексагональный) вместо кварца (β-гексагонального и α-тригонального). Изменение сингонии сопровождается здесь изменением формы элементарной ячейки. Оно вызывает более существенную перестройку кристаллической решетки, чем при орто-клинопереходе у пироксенов и у амфиболов, тип структуры которых (пироксеновые цепочки, амфиболовые ленты) сохраняется. В противоположность пироксенам и амфиболам элементарные ячейки таких полиморфных фаз часто оказываются несоизмеримыми и по их объемам нельзя судить об уплотнении решетки в результате структурных превращений первого рода (данные из справочника «Минералы»):

	<i>V</i> , Å ³		<i>V</i> , Å ³	
Графит	35,10	Алмаз	45,08	
Высокотемпературный β-кварц	117,6	Коусит	природный	123,6
			искусственный	115,2
Низкотемпературный α-кварц	113,0	СТИШОВИТ	природный	46,52
			искусственный	46,48

2. Теми же модификациями минералов, но с сокращенными параметрами и объемом ячейки. Сжатие решетки, т. е. изменение ее размеров, при той же форме четко фиксируется при сравнении величин объема ячеек, разница между которыми характеризует степень структурных превращений второго рода. Их проявления показаны выше на примере пироксенов (и амфиболов). Структурные превращения второго рода представляются вероятными и для других силикатов — оливинов, гранатов, основных плагиоклазов и несиликатов.

Итак, уменьшение объема ячейки главных породобразующих минералов — пироксенов, амфиболов и других силикатов и несиликатов хотя бы на вполне допустимые 0,5—1% (а возможно и до 5%, как у фассаитов), по-видимому, дает гораздо больший эффект сжатия горной массы, чем при переходе графит — алмаз, которые являются к тому же аксессуарными минералами. Высокие давления, при которых образуются алмазы, не могли не сказаться на кристаллической решетке сосуществующих с ними пироксенов, оливинов, гранатов, ильменитов и других минералов. Логично признать, что в условиях высоких давлений их решетки должны быть уплотненными. Под действием ударной волны от падения метеоритов ассоциирующие со стишовитом минералы тоже должны были бы иметь сжатую решетку.

Изменение объема элементарной ячейки пироксенов при изоморфных замещениях

Вхождение в узлы кристаллической решетки других катионов большей или меньшей величины приводит к неравномерному изменению всех ее размеров, в том числе параметров и объема ячейки. Для пироксенов, типовая формула которых $XY [Z_2 O_6]$, наиболее показательны примеры крайних представителей непрерывных изоморфных рядов (табл. 2).

В двух парах диопсида (с примесью железа) и геденбергита (с умеренной магнезиальностью) нахождение в Y , т. е. в октаэдрической позиции Fe^{2+} , вместо Mg ($riFe^{2+} > riMg$), увеличивает объем ячейки на 3,4 и 3,0% (1, 2, табл. 2) или при обратном прочтении уменьшает его. У чистых синтетических диопсида и геденбергита разница в объеме ячейки 2,4%, так как у последнего V уменьшен (0, табл. 2).

В трех парах пироксенов, представленных чистыми членами: клиноэнстатитом, клиноферросилитом (3, 4, табл. 2) и их ромбическими аналогами (5, табл. 2) замена всего Fe^{2+} на Mg в X и в Y , т. е. в обоих октаэдрических позициях, сокращает объем ячейки на 5,3, 4,2 и 4,6% соответственно.

У омфацита и у необычно богатого железом омфацита (6, табл. 2) замещение 0,4 единиц формулы Fe^{2+} на 0,4 Mg в Y уменьшает объем ячейки, а замещение 0,1 Al на Fe^{2+} в Y — увеличивает его. В итоге объем ячейки первого омфацита меньше, чем второго на 0,76%.

Для фассаитов без железа (алюминиевых диопсидов по Sakata, 1957): содержащих по 0,25 формульных единиц в Z и Y и по 0,40 Al в Z и в Y (7, табл. 2), определена разница в объеме ячейки, составляющая 4,0%. Она вызвана замещением в октаэдрах Mg на Al .

Из пары амфиболов: глаукофан (с 75 мол. % Mg — Al минала) имеет меньший, чем рибекит (с 75 мол. % Fe^{2+} — Fe^{3+} минала), объем элементарной ячейки на 2%, так как $riMg < riFe^{2+}$ и $riAl < riFe^{3+}$ (8, табл. 2). В этой серии амфиболов при полном, а не половинном замещении крупных катионов мелкими объем ячейки уменьшился бы почти на 4%.

В приведенных примерах изоморфизм выступает в «чистом» виде. Следствием его является изменение объема ячейки. Две причины определяют величину изменения объема:

1) количество замещенных мест типовой формулы, например до двух мест у ортопироксенов и их моноклинных аналогов, до одного места в ряду диопсида — геденбергита и до половины мест у фассаитов и омфацитов;

Изменение параметров ячейки и ее объема у пироксенов

№ пп	Минерал	П, И	М, П	a_0	b_0	$c_0, \text{Å}$	β	$V, \text{Å}^3$	$\Delta V, \text{Å}^3$	$\Delta V, \%$	Пр. гр.	Примечания	Литературный источник
I. Связанные с различием состава													
0 а	Диопсид	И	П	9,748	8,924	5,251	105°47'	439,7				CaMg [Si ₂ O ₆]	Nolan, 1968
б	Геденбергит	И	П	9,841	9,027	5,247	104 47	450,5	10,8	2,4		CaFe ²⁺ [Si ₂ O ₆]	
1 а	Диопсид	П	П	9,76	8,93	5,26	105 47	441,2				1,11	FeO вес. % Kuno, 1953
б	Геденбергит	П	П	9,86	9,07	5,28	104 48	456,5	15,3	3,4	C2/c	21,40	
2 а	Диопсид	П	П	9,750	8,930	5,249	105 50	439,6				2,35	
б	Геденбергит	П	М	9,854	9,024	5,263	104 20	453,3	13,7	3,00		22,94	
	—	—	—	—	—	—	—	$V_{16} - V_{2a} = 16,9$		3,67			
3	Клиноэнстатит	П→И	М	9,620	8,825	5,188	108 20	415,4				MgMg [Si ₂ O ₆]	Morimoto et al., 1960
	Клиноферросилит	П	М	9,718	9,088	5,239	108 27	438,9	23,5	5,35		(Fe _{0,9} ²⁺ Mn _{0,1}) Fe ²⁺ [Si ₂ O ₆]	Bown, 1965
4	Клиноэнстатит	И	М	9,612	8,820	5,201	108 10	418,9			P2 ₁ /c	MgMg [Si ₂ O ₆]	Lindemann, 1956
	Клиноферросилит	И	М	9,709	9,087	5,228	108 24	437,6	18,5	4,22		Fe ²⁺ +Fe ²⁺ [Si ₂ O ₆]	Burnham, 1968
5 а	Энстатит	И	М	18,22	8,81	5,21	90 00	1/2=417,2				1,4 FeO вес. %	Byström, 1943
б	Ферросилит	И	М	18,431	9,080	5,238	90 00	1/2=438,3	21,1	4,81	Pbca	MgO нет	Burnham, 1968
6 а	Омфацит	П	М	9,596	8,771	5,265	106 56	423,9				Al ^{VI} _{0,39} Fe ²⁺ _{0,09} Na _{0,48} Mg _{0,43}	Clark, Papike, 1968
б	Он же, богат Fe ²⁺	П	М	9,594	8,820	5,272	106 45	427,3	3,2	0,76	P2	Al ^{VI} _{0,48} Fe ²⁺ _{0,43} Na _{0,52} Mg _{0,01}	Black, 1970
7 а	Фассант без Fe	И	П	9,709	8,859	5,268	106 08	450,4				Al ^{VI} _{0,25} ; Al ^{IV} _{0,25}	Sakata, 1957
б		И	П	9,678	8,807	5,280	106 11	432,2	18,2	4,0	C2/c	Al ^{VI} _{0,40} ; Al ^{IV} _{0,40}	
8	Глаукофан I	И	П	9,66	17,75	5,30	103 20	884				30,9 бар Гл 75 Руб 25	Ernst, 1963
	Рибекит	И	П	9,68	17,94	5,33	103 00	902	18,3	2,0	C2/m	Гл 25 Руб 75	

Таблица 2 (продолжение)

№ пп	Минерал	П. И	М, П	a_0	b_0	$c_0, \text{Å}$	β	$V, \text{Å}^3$	$\frac{\Delta V, \text{Å}^3}{V}$	$\frac{\Delta V, \%}{V}$	Пр. гр.	Примечания	Литературный источник
II. Связанные с различием состава и структурными превращениями двух родов													
9	Гольмквистит	П	М	18,31	17,80	5,31	90 00	1/2=865,5			<i>Pnma</i>	—	Гинзбург, 1965
	Клиногольмквистит	П	М	9,80	17,83	5,30	109,06	875,0	9,5	1,09	<i>P2/m</i>	Ca >, чем в гольмквистите	
10	Антофиллит	П	П	18,56	18,08	5,28	90 00	1/2=886,0			<i>Pnma</i>	—	Johansson, 1930
	Куммингтонит	П	П	9,59	18,26	5,34	110 00	877,6	8,4	0,94	<i>C2/m</i>	Ca >, чем в антофиллите	
11 а	Геденбергит	П	П	9,77	8,98	5,24	104 36	444,8	1,2	0,29		Mn нет; Fe ²⁺ в M1 и в M2	Вальтер и др., 1970
б		П	П	9,81	8,98	5,23	104 45	446,0					
12 а	Жадеит	П	М	9,42	8,56	5,22	107 36	400,4	22,2	5,26		NaAl [Si ₂ O ₆]	Reacor, 1967
б	Фассаит	П	М	9,59	8,76	5,24	106 16	422,6				Ca (MgFe _{0,5} ²⁺ Fe ³⁺ AlTi _{0,5} ³⁺) ×	Гинзбург, Рама-нова, 1973
13 а	»	П	М	9,794	8,906	5,319	105 54	446,3	8,2	1,84	<i>C2/c</i>	× [Si _{1,5} Al _{0,5} O ₆]	Reacor, 1967
б	Он же, богат Ti, без Fe	П	М	9,725	8,828	5,306	105 55	438,1				Al _{0,17} ^{VI} Ti _{0,08} ^{VI} Fe ²⁺ Fe _{0,22} ³⁺ ×	
14 а	Диопсид	И	П	9,745	8,925	5,248	105 52	439,1	17,3	4,0		CaMg [Si ₂ O ₆]	Reacor, 1967
б	Чермакит	И	П	9,615	8,661	5,272	106 07	421,8				CaAl [SiAlO ₆]	
15 а	Фассаит без Fe	И	П	9,72	8,85	5,21	106 20	430,2	0,00	0,00		Mg _{0,16} ^{VIII} ; Al _{0,26} ^{VI} ; Al _{0,26} ^{IV}	König, 1961
б	Фассаит	И	П	9,72	8,85	5,21	106 20	430,2				Mg _{0,25} ^{VIII} Al _{0,20} ^{VI} Fe _{0,24} ^{3+VI} ×	
16	»	П	?	9,716	8,865	5,268	105 57	436,2	0,5	0,11		× Al _{0,44} ^{IV}	Rao, Rao, 1970
		П	?	9,731	8,872	5,274	105 55	436,7				Al _{0,26} ^{VI} Fe _{0,04} ²⁺ (скарн)	
17	Жадеит	П	М	9,418	8,562	5,219	107 36	401,2±0,15	0,5	0,12		Al _{0,18} ^{VI} Fe _{0,16} ²⁺ (пироксенит)	Prewitt, Burnham, 1966
		И	М	9,418	8,563	5,211	107 36	400,7±0,6				(Mg, Fe) _{0,02} ^{VI} Ca _{0,02} ^{VIII}	
18	Пижснит	П	П	9,740	8,982	5,266	109 24	434,6	1,2	0,28	<i>P2₁/c</i>	Чистый NaAl [Si ₂ O ₆]	Гинзбург и др., 1964
		П	П	9,715	8,925	5,245	107 35	433,4				Са: Mg: Fe' = 9: 53: 38 (эффузив)	

Таблица 2 (окончание)

№ пп	Минерал	П, И	М, П	a_0	b_0	$c_0, \text{Å}$	β	$V, \text{Å}^3$	$\Delta V, \text{Å}^3$	$\Delta V, \%$	Пр. гр.	Примечания	Литературный источник
19	Пижонит	П	П	9,712	8,959	5,251	108° 33'	433,1	4,1	0,95	$P2_1/c$	Ca:Mg:Fe' = 7:45:48 (ксенолит) Ca:Mg:Fe' = 8:64:28 (эффузив) Ca:Mg:Fe' = 9:39:52 (эффузив) Ca:Mg:Fe' = 10:34:57 (эффузив)	Kuno, Hess, 1953
20	»	П	М	9,692	8,917	5,239	108 33	429,1	1,8	0,41		Ca:R ²⁺ :R ³⁺ [Si _{1,5} Al _{0,5} X × O ₆ I	Morigimoto et al., 1960
21	Фассаит	П	М	9,706	8,950	5,246	108 35	432,0	1,5	0,32	$C2/c$	Ca:R ²⁺ :R ³⁺ [Si _{1,5} Al _{0,5} X × O ₆ I	Morigimoto, Sblven, 1970
	Омфациит	П	М	9,59	8,76	5,24	106 16	422,6			$P2/n$	Na _{0,5} Ca _{0,5} R _{0,5} Al _{0,5} X × [Si _{1,5} O ₆ I	Гинзбург, Разманова, 1973
				9,59	8,76	5,24	106 54	421,1					Matsumoto, Wapno, 1970

Примечания: 1. Подбирались пары, у которых параметры определялись сразу или одинаковым способом. 2. Значения букв в третьей и четвертой графах слева, а также в третьей справа см. в прим. 2, 3 и 7 к табл. 1; 1/2V, Å³ там же, прим. 4.

2) неодинаковое различие в размерах ионных радиусов взаимозамещаемых катионов:

$$\Delta r_i, \text{Å}$$

$$\text{Fe}^{2+} > \text{Mg} \sim 0,06$$

$$\text{Mg} > \text{Al} \sim 0,20$$

$$\text{Fe}^{2+} > \text{Al} \sim 0,24$$

$$\text{Fe}^{2+} > \text{Fe}^{3+} \sim 0,16$$

$$\text{Fe}^{3+} > \text{Ti}^{3+} \sim 0,06$$

$$\text{Si} > \text{Al} \sim 0,18$$

$$\text{Ca} > \text{Na} \sim 0,07$$

$$\text{Ca} > \text{Mg} \sim 0,28$$

$$\text{Ca} > \text{Fe}^{2+} \sim 0,23$$

Отсюда понятно, что полное замещение в Y Fe²⁺ на Mg, имеющих Δr_i 0,06 Å, дает меньший эффект уменьшения объема, чем замещение в Y 0,15 Mg на Al, у которых Δr_i 0,20 Å и в Z 0,15 Si на Al с Δr_i 0,18 Å. У первых $\Delta V = 3,0\text{--}3,4\%$ (0, 1, 2, табл. 2), у вторых — 4,0% (7, табл. 2). Лишь при замещении в X и в Y всего Fe²⁺ на Mg, $\Delta V = 4,2\text{--}5,3\%$, т. е. оно больше, чем во втором случае (3, 4, 5, табл. 2).

Рассмотрим далее различия объема ячейки крайних представителей моноклинных пироксенов, изоморфизм у которых более или менее ограничен, т. е. имеется разрыв смесимости разной величины (табл. 3).

Как видим, различия в объеме ячейки при изоморфизме с несмесимостью гораздо большие, чем при структурных превращениях второго рода, реже близки им (см. табл. 2).

Интересно, что у пироксенов и амфиболов «чистый» (истинный) изоморфизм, как следует из сравнения крайних по составу членов, обуславливает некоторые слабые отклонения в структуре (искажение тетраэдров и искривление их цепочек, см. рис. 1; то же других полиэдров и их цепочек). Но данные изменения формы качественно иные: в рамках одной пространственной группы симметрии не

Изменения объема ячейки у пироксенов разного состава*

Состав катионной части типовой формулы		Пироксен	$V, \text{Å}^3$	$\Delta V, \text{Å}^3$	Примечание
$X=\text{Na}; Y$ разный:	Al	Жадеит	401		У всех одна и та же пространственная группа симметрии
	Cr^{3+}	Космохлор	421	20	
	Fe^{3+}	Эгирин	428	7	
	Al	Жадеит	401	27	
$X=\text{Ca}; Y$ разный:	Mg	Диопсид	439	16	
	Mn	Йохансенит	455 _{ср}		
	Fe^{2+}	Геденбергит	450 _{ср}	5	
X и Y разные:	Ca Mg	Диопсид	439		
	NaFe^{3+}	Эгирин	428	11	
	CaFe^{2+}	Геденбергит	450	22	
X и Y разные:	Ca Mg	Диопсид	439		
	Na Al	Жадеит	401	38	
	Ca Fe^{3+}	Геденбергит	450	49	
$Y=\text{Al}, X$ разный:	Li	Сподумен	389		Разные пространственные группы симметрии
	Na	Жадеит	401	12	
$Y=\text{Mg}; X$ разный:	Mg	Клиноэнстатит	417		
	Ca	Диопсид	439	22	
$Y=\text{Fe}^{2+}; X$ разный:	Fe^{2+}	Клиноферросилит	438		
	Ca	Геденбергит	450	12	

* Источники см. в табл. 2 и др.

приводят к такой существенной перестройке элементов кристаллической ячейки, как при структурных превращениях первого рода, т. е. при полиморфии. Это важно для характеристики структурных превращений второго рода, относимых к изоморфным, у которых, как и при настоящем изоморфизме, изменения размеров решетки тоже могут сопровождаться весьма малыми отклонениями в ее форме.

Изменения объема ячейки пироксенов при совместно проявленных изоморфных замещениях и структурных превращениях

§ 1. Примерами изменения объема элементарной ячейки пироксенов в результате изоморфных замещений и структурных превращений первого рода являются следующие.

1. При смене сингоний и большом интервале несмесимости с заменой в крайних членах в X всего Mg на Ca у энстатита и диопсида $\Delta V \approx 5,1\%$; всего Fe^{2+} на Ca у ферросилита и геденбергита $\Delta V \approx 3,4\%$ (5а, 0а и 5б, 0б, табл. 2).

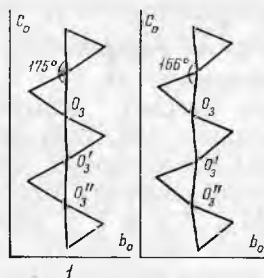
2. При смене сингоний и близком составе, но повышенном содержании Ca, замещающего Mg, объем ячейки увеличивается на 0,9% у куммингтонита (10, табл. 2). У пижонита с повышенным против гиперстена количеством Ca V тоже больше примерно на 1% (в табл. 2 нет).

3. При смене пространственных групп в рамках той же сингонии в крайних членах, разделенных разрывом смесимости, с заменой: в X всего Ca на Li и в Y всего Mg на Al в паре диопсид — сподумен $\Delta V = 11,5\%$ (439,6—388,8 = 50,8 Å^3); в X всего Mg на Ca и всего Fe^{2+} на Ca в паре клиноэнстатит — диопсид $\Delta V = 5,9$ и в паре клиноферросилит — геденбергит $\Delta V = 4,1\%$ (см. табл. 2).

4. Без смены пространственной группы, но разным распределении Fe^{2+} в X (M2) и в Y (M1) и разным содержанием Mn, объем ячейки геденбергита отличается на 0,29% (11, табл. 2), в основном за счет размера и количества Mn.

Таким образом, наибольшие изменения объема ячейки устанавливаются у пироксенов с резко различными по размерам и количеству катионами, при смене сингоний или только пространственных групп моноклинной сингонии. Точно фиксируемые разновидности структурных превращений первого рода очень мало сказываются на изменении объема ячейки, вызванном в основном изоморфными замещениями.

Рис. 1. Вытянутая Si — O цепочка жадеита (1) и стянутая Al — Si — O цепочка обычного фассаита (2). Цепочка необычного фассаита Якутии, по-видимому, промежуточная



II. Сочетание изоморфных замещений и структурных превращений второго рода обнаруживается в случаях, когда изменения объема ячейки явно не согласуются с изменением состава и нет признаков структурных превращений первого рода. Соответственно увеличению или уменьшению объема ячейки, т. е. направленности структурных превращений второго рода, они усиливают или ослабляют эффект изменения объема ячейки из-за изоморфизма. Геологические и петрологические предположения позволяют допускать разные условия температуры (увеличивающей объем ячейки) и давления (уменьшающего его) при процессах образования и преобразования пироксенов (и амфиболов) и тем самым укрепляют предположения о действии структурных превращений второго рода.

Сравним жадеит с двумя фассаитами практически одинакового состава, но с различными объемами ячеек из-за разнонаправленных структурных превращений второго рода (12а, 12б, 13а, см. табл. 2). У жадеита октаэдры (Y) заселены одним Al, а у фассаитов в них преобладают катионы больших размеров, поэтому объем ячейки последних больше, но не столько вследствие различия состава, сколько за счет структурных превращений второго рода у фассаитов (подробнее об этой паре фассаитов см. в разделе о структурных превращениях). Разница в объеме ячейки жадеита и фассаита, испытавшего гидростатическое давление, 5,26%, а жадеита и фассаита, подвергшегося сжатию, 10,5%.

Сопоставим с земными фассаитами специфический (без Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn) существенно алюминиевый и титановый фассаит метеорита Алленде (12б, 13а, 13б, табл. 2). Плагноклаз этого метеорита не несет признаков ударного сжатия, значит, и пироксен его не испытал. Как и в предыдущем примере, разница в объеме ячейки метеоритного (13б, табл. 2) и двух земных (12б, 13а, табл. 2) фассаитов связана больше со структурными превращениями последних, а не с их иным составом. При этом объем ячейки фассаита Алленде больше, чем сжатого фассаита на 3,52%, но меньше, чем расширенного, на 1,84%.

Расположим синтетические пироксены в порядке увеличения количества Al в Z и в Y (через неравные интервалы): диоксид, без Al (14а, табл. 2), минимально алюминиевый фассаит (7а, табл. 2), фассаит, в котором содержание Al ниже максимального и в Z и в Y на 0,1 (7б, табл. 2), и чермакит, имеющий 1,0 Al в Z и столько же в Y (14б, табл. 2). От одного пироксена

к другому, как видно на графике (рис. 2), неравномерно уменьшаются параметры a и b_0 , но возрастают, а затем убывают c_0 и β . Соответственно ΔV , \AA^3 увеличивается в интервале диопсида (от 0,00 до 0,24 Al в Z и в Y), затем круто падает в интервале фассаита (от 0,25 до 0,40 Al в обеих позициях) и полого понижается до чермакита (с 2,0 Al поровну в Z и в Y). Параметры и объемы ячеек не являются здесь простой (прямой или обратной) функцией постепенного изменения состава. Наклон линий, их соединяющих, нарушается дважды: на границе диопсида и фассаита, а также на границе максимально глиноземистого фассаита и чермакита, обнаруживая резкую качественную реакцию кристаллической структуры. В ряду диопсида ячейка разуплотняется (V увеличивается на $11,3 \text{\AA}^3$), в ряду фассаита она уплотняется (V уменьшается на $18,2 \text{\AA}^3$) и еще уплотняется у чермакита (V уменьшается на $11,4 \text{\AA}^3$).

Природный фассаит, испытывавший гидростатическое давление (126, табл. 2), и чермакит (146, табл. 2) сильно различаются по составу, но имеют равные объемы элементарных ячеек. Причины этого разные: сжатие при структурных превращениях второго рода у фассаита и почти вдвое большее количество Al в Z и в Y у чермакита. У фассаита сокращение объема ячейки достигло предельного для известково-глиноземистых пироксенов. Давление (в случае фассаита) действует подобно вхождению катиона меньшего размера (в случае чермакита). То и другое вызывает уплотнение кристаллической решетки.

Наибольший эффект уменьшения объема силикатов, в частности пироксенов и амфиболов, по В. С. Соболеву и Н. В. Соболеву (Добрецов и др., 1970), вызывается повышением координационного числа катионов, чему благоприятствуют понижение температуры, повышение давления и понижение концентрации сильных оснований. В пироксенах это переход Al из четверной координации в шестерную (из Z в Y), Mg и Fe^{2+} из шестерной координации в восьмерную (из Y в X).

Здесь налицо сочетание изоморфных замещений и структурных превращений второго рода, при которых меньший катион входит в большую позицию, обеспечивая уменьшение объема ячейки.

Вместе с тем, по данным Н. В. Соболева с соавторами (1971), высокое давление (свыше 30 кбар) области верхней мантии обуславливает вхождение крупного катиона K ($r_i K = 1,32 \text{\AA}$; $r_i Ca = 1,02 \text{\AA}$) в структуру моноклинного пироксена (очевидно, в X) и, по данным других авторов, в структуру моноклинного амфибола — рихтерита (тоже на место Ca). Здесь больший катион внедряется в меньшую, чем его ионный радиус, позицию, не нарушая структуру минерала.

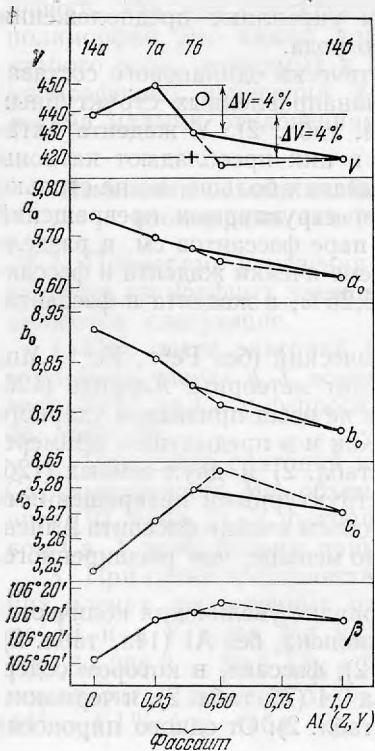


Рис. 2. Неравномерность изменения параметров ячейки при увеличении содержания Al в каждой из двух позиций: в Z и в Y у синтетических известково-глиноземистых пироксенов (14a, 7a, 7b, 14b, см. табл. 2).

Пунктир — интерполяция до 0,5 Al в Z и в Y у фассаитов; крестик — V фассаита Якутии; кружок — V фассаита Квебека; у обоих Al как среднearифметическое Al в Z и в Y (см. 12 в табл. 1)

Как видим, кристаллическая структура пироксенов (и амфиболов) без изменения формы в природных условиях выдерживает значительные напряжения: растяжение и сжатие, вызванные сочетанием изоморфизма, давления и нагревания, т. е. комбинацией изоморфных замещений и структурных превращений второго рода.

Рассмотрим еще несколько примеров, где изоморфизм, по-видимому, сопровождается структурными превращениями второго рода. Два искусственных фассаита (алюминиевых авгита, по König, 1960) при разном содержании Mg в X, Al и Fe³⁺ в Y, Al в Z показали тождественные параметры ячейки (15а, 15б, табл. 2). У фассаитов 15а и 7а (табл. 2), отличающихся всего на 0,16 Mg, но синтезированных при разных условиях ΔV 20,2 Å³, или 4,0%. Здесь явна роль структурных превращений второго рода. У двух фассаитов 15б и 7б (см. табл. 2) присутствие Fe³⁺ и Mg во втором почти сводит на нет разницу в условиях опыта и ΔV 2,0 Å³, или 0,4%.

Из двух фассаитов (16, табл. 2) тот, у кого Al > на 0,08, а Fe³⁺ < на 0,12, имеет на 0,12% меньший объем ячейки; к тому же он происходит из скарнов, температура образования которых ниже, чем пироксенитов. Искусственный жадеит по сравнению с природным (17, табл. 2) имеет меньший на 0,11% объем ячейки; он лишен примеси более крупных катионов и получен при давлении, превышающем природное.

Каждая из трех пар пижонитов наряду с большим (19, табл. 2) или меньшим (18, 20, табл. 2) различием состава характеризуется разным режимом температуры и давления: поверхностным и глубинным (18а, 18б, табл. 2) или неодинаковым поверхностным (19, 20, табл. 2). Разница в составе ощутима: с увеличением количества Fe и Ca объем ячейки увеличивается на 0,95—0,41%. Нельзя, однако, исключить возможность отжига пижонита из ксенолита и расширение вследствие этого его ячейки; пижонит из интрузива мог подвергнуться гидростатическому сдавливанию, отчего ячейка его могла сжаться.

Примером наложения на изоморфизм двух родов структурных превращений: первого (другая пространственная группа) и второго (сжатая ячейка) является пара фассаит — омфацит (21, табл. 2). Состав этих пироксенов сильно различен, к тому же они разделены широким интервалом несмесистости, но значения их линейных параметров совпадают и только угол β различается на 38'. Объем ячейки меньше у омфацита всего на 0,32%, хотя по сравнению с другими фассаитами (16, табл. 2) мог бы быть меньшим на 3,5%.

Обусловленные структурными превращениями второго рода несоответствия между изоморфизмом и объемом ячейки (V) пироксенов представлены на рис. 3 (использованы данные табл. 1—3 и другие источники). Разный объем ячейки при очень близком составе у разных образцов сподумена, эгирина, жадеита и геденбергита. Наибольшие изменения объема ячейки, без закономерной связи с содержанием железа, у геденбергита приходится на интервал в 12 Å³. Между диопсидом с наибольшим V и геденбергитом с наименьшим V интервал всего 3Å³, хотя разница в содержании FeO у них 22 вес. %. У синтетических диопсида и геденбергита V отличаются на 10,8 Å³. У пижонитов V тоже не полностью зависит от содержания Fe' (взято из отношения Ca : Mg : Fe'), а отжиг мог привести к более сильному увеличению V , чем из-за вдвое большего количества Fe'.

При резко различном составе один из фассаитов, один из омфацитов, а также чермакит и космохлор обнаруживают почти одинаковый объем ячейки; у чистых эгиринов и железистых омфацитов тоже V очень близок. У фассаита изменения V наибольшие и равны 28 Å³; повышение их железистости не обязательно приводит к увеличению V ; более или менее железистые могут иметь равные V . Наименьший V у среднежелезистого фассаита, испытывавшего давление, а наибольший V у безжелезистого, с вдвое большим,

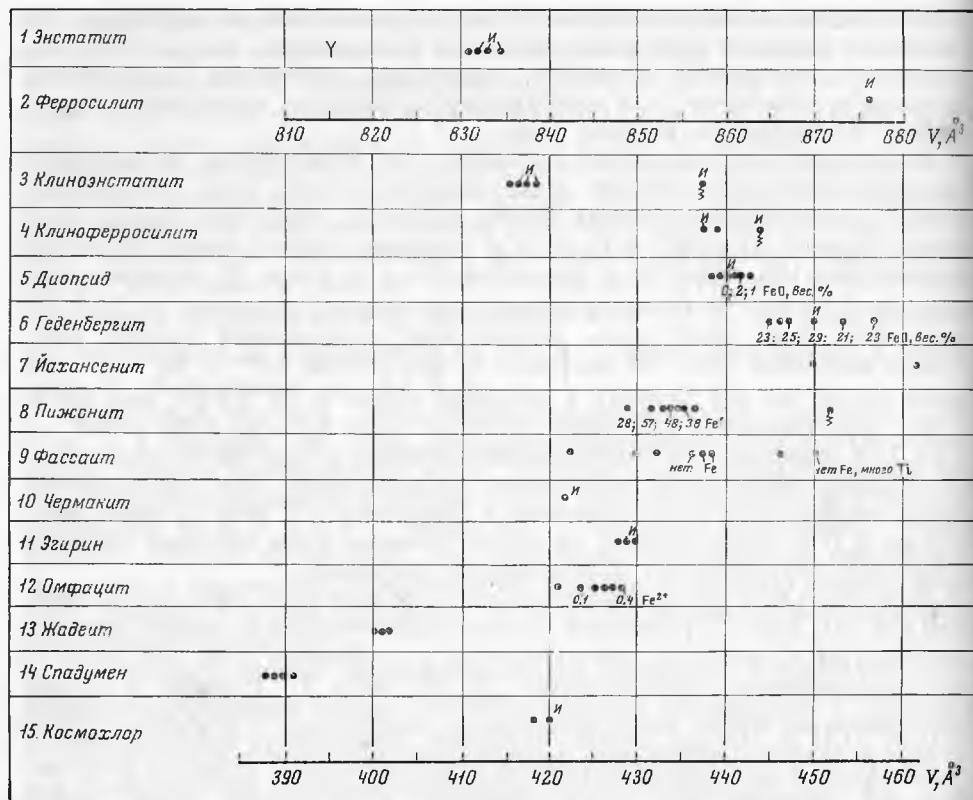


Рис. 3. Объем элементарной ячейки ромбических и моноклинных пироксенов разного состава (крайних членов)

1 — $MgMg [Si_2O_6]$; 2 — $Fe^{2+}Fe^{2+} [Si_2O_6]$; 3 — $MgMg [Si_2O_6]$; 4 — $Fe^{2+}Fe^{2+} [Si_2O_6]$; 5 — $CaMg [Si_2O_6]$; 6 — $CaFe^{2+} [Si_2O_6]$; 7 — $CaMn^{2+} [Si_2O_6]$; 8 — $(Fe^{2+}, Ca) (Mg, Fe^{2+}) [Si_2O_6]$; 9 — $Ca (Mg, Fe^{2+}_{0.5}, Fe^{3+}, Al_{0.5}) [Si_2O_6]$; 10 — $CaAl [Si, AlO_6]$; 11 — $NaFe^{3+} [Si_2O_6]$; 12 — $(Na, Ca) (Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al) [Si_2O_6]$; 13 — $NaAl [Si_2O_6]$; 14 — $LiAl [Si_2O_6]$; 15 — $NaCr^{3+} [Si_2O_6]$ буква И над точками означает искусственный, остальные природные. Энстатит с малым V из-за ударного сжатия, пижонит с большим V из-за отжига (обозначены как на рис. 4)

чем у предыдущего, содержанием Ti (очевидно, претерпевшего еще и отжиг при полете метеоритов в атмосфере Земли). У омфациита ΔV в четыре раза меньше, чем у фассаита, и равно 7 \AA^3 , но у него происходит смена симметрии (пространственных групп). В случае разных сингоний при том же составе $1/2 V$ энстатита практически равно V клиноэнстатита, а $1/2 V$ ферросилита почти равно V клиноферросилита. По возрастанию величины объема ячейки (см. рис. 3) пироксены располагаются в следующий ряд: сподумен, жадеит, клиноэнстатит, космохлор, чермакит (искусственный), омфациит, эгирин, пижонит, фассаит, клиноферросилит, диопсид, геденбергит, йохансенит, затем энстатит и ферросилит.

В целом элементарная ячейка кристаллической структуры природных моноклинных пироксенов в результате изоморфных замещений испытывает значительные объемные растяжения, достигающие у йохансенита $461,3 \text{ \AA}^3$, и сжатия у жадеита (той же пространственной группы) до $400,4 \text{ \AA}^3$, а у сподумена (другой пространственной группы) до $388,8 \text{ \AA}^3$. В ряду ромбических пироксенов сжатым является энстатит (его $V = 834,4 \text{ \AA}^3$), а растянутым ферросилит (его $V = 876,6 \text{ \AA}^3$). Соответственно известные крайние значения объема ячеек моноклинных пироксенов разнятся на $60,9-72,5 \text{ \AA}^3$,

или на 13,2—15,8%, а ромбических — на 42,2 Å³, или на 4,81%, т. е. на 8—11% меньше, чем у моноклинных. К тому же $\Delta r_i = 15\%$ является, по Гольдшмидту, максимальным, при котором еще возможен изоморфизм, что и наблюдается у моноклинных пироксенов.

Очевидно, $\Delta V = 13—16\%$ — это тот возможный предел сжатия и расширения кристаллической решетки любых моноклинных пироксенов, который теоретически вообще может быть достигнут при структурных превращениях второго рода. Но они в значительной степени обратимы и снимаются при разгрузке и охлаждении, так что остаточные явления отражают лишь небольшую долю изменения объема. У каждого изоморфного ряда моноклинных пироксенов предел ΔV (Å³ или %) соответственно меньше общего, а остаточные сжатие и расширение и того менее. Вот почему на фоне изоморфных замещений структурные превращения второго рода проявлены всего лишь как отклонения (см. рис. 3).

Три аспекта структурного типоморфизма пироксенов

При допустимых ошибках измерений и расчетов изменения объема ячейки пироксенов (амфиболов и других силикатов) могут быть следствием структурных превращений первого и второго родов, а также изоморфизма по отдельности и совместно. Это вносит коррективы во взаимозависимость «катион — параметр ячейки», которая при массовых сопоставлениях показала большой разброс точек у пироксенов (Гинзбург, Сидоренко, 1964) и у амфиболов (Гинзбург и др., 1961), а при статистическом анализе не дала четкой корреляции у некоторых пироксенов (Добрецов и др., 1971) и у ромбических амфиболов (Костюк, 1970).

В целом изменчивость объема ячейки большая или меньшая той, которая допускается, исходя из конкретных изоморфных замещений определенного пироксена, служит безусловным признаком структурных превращений второго рода (при наличии структурных превращений первого рода и без них). Неодинаковые давление и температура образования и преобразования сходных по составу пироксенов, например, серии авгит — ферроавгит из эффузивов района Кантель (Франция) и из дифференциатов интрузии Скергаард (Гренландия) определили разные параметры их ячеек, в частности b_0 , в связи с чем наклон кривых на графике у двух серий пироксенов получился разным (Lefevre, 1969). Следовательно, те же по составу, но генетически неоднотипные пироксены могут иметь разный объем ячейки, т. е. характеризоваться разной степенью структурных превращений второго рода.

Изменения объема ячейки (ΔV , %) пироксенов (амфиболов и некоторых синтетических продуктов), обусловленные структурными превращениями первого и второго родов, изоморфизмом, а также общим их действием, показаны на рис. 4, который составлен по данным табл. 1 и 2. Как видно из рис. 4, колебания ΔV от трех факторов, взятых в отдельности и совместно, имеют общий разрос от 0,0 до 5,3%, но отличаются преимущественным распределением в определенных интервалах. Так, структурные превращения первого рода — с изменением формы (смена сингоний, симметрии, упорядоченности и др.) — дают ΔV в основном 0,04—0,90%, редко до 1,2%, а при нагревании — до 1,36 и 3,33%. Структурные превращения второго рода — без изменения формы — дают ΔV 1,0—2,4%, падающий до 0,0, а иногда возрастающий до 5,3%.

Изоморфные замещения, судя по крайним членам непрерывных рядов, имеют ΔV 1,8—5,4%, который редко опускается до 0,8—0,0% у моноклинных пироксенов, а у ромбических составляет 4,8—5,0%. Между крайними

* На рис. 4 не показаны.

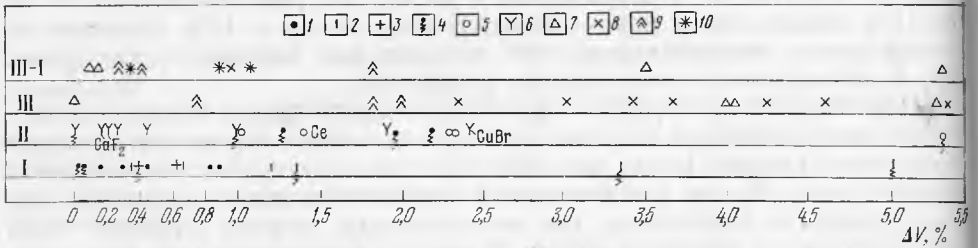


Рис. 4. Относительное изменение объема ячейки пироксенов при структурных превращениях первого (I) и второго (II) родов, изоморфизме (III) и совместном их проявлении (III—I). 1—орто-клинопревращения; 2—изменение пр. гр.; 3—разная упорядоченность; 4—отжиг; 5—гидростатическое давление; 6—ударно-взрывное давление; замещения: 7— $Mg^{2+} \leftrightarrow Fe^{2+}$; 8— $Si^{4+} \leftrightarrow Al$ и $(Mg, Fe^{2+}) \leftrightarrow (Fe^{3+}, Al)$; 9—оба предыдущих; 10— $Ca^{2+} \leftrightarrow (Mg, Fe^{2+}, \text{ или } Ca^{2+})N$.

членами прерывных изоморфных рядов ΔV колеблется от 0,05* до 16%*. При наложении структурных превращений на изоморфизм $\Delta V = 0,1—0,8\%$, реже 1,8, 3,5, 5,3 и 11%*. Зная только величину ΔV , %, трудно говорить о ее происхождении, но, пользуясь методом исключений, можно утверждать, что объем ячейки изменился вследствие структурных превращений второго рода при не характерном для структурных превращений первого рода значении ΔV более 1,0% и отсутствии изоморфизма. Причины структурных превращений второго рода те же, что и структурных превращений первого рода. Они одинаковые в природе и в опыте — это нагревание и давление. Искусственно иногда достигаются большие отклонения от исходного объема, чем известно у природных минералов с их длительной геологической историей, нивелирующей различия.

Обнаружение признаков структурных превращений второго рода у пироксенов и амфиболов расширяет рамки представлений о типоморфизме этих силикатов, заставляя считаться с возможностью изменения параметров и объема элементарной ячейки без изоморфных замещений и структурных превращений первого рода. При изоморфизме изменяются размеры и объем ячейки, т. е. происходят преобразования, похожие на те, которые совершаются при структурных превращениях второго рода. В этом смысле изоморфизм выступает как структурный типоморфизм. В итоге каждый из трех факторов, влияющих на объем ячейки: структурные превращения двух родов и изоморфизм — может рассматриваться как особое проявление структурного типоморфизма с характерными признаками.

На примере пироксенов выявилась сближенность понятий изоморфизм и полиморфизм. Изоморфизм предполагает постоянство размеров и формы, а у пироксенов замещения катионов приводят к изменению и того и другого. Полиморфизм предполагает постоянство состава, но у пироксенов аналогичные изменения формы наблюдаются и при изменении состава. Полиморфизм не допускает изменения размеров без изменения формы, а у пироксенов это отмечается. Термин структурные превращения охватывает полиморфизм как структурные превращения первого рода и изменение размеров как структурные превращения второго рода. На уровне межатомных расстояний и элементов структуры пироксенов (полиэдров и их цепочек) по существу нет резкой разницы в проявлениях полиморфизма и изоморфизма. Вариации кристаллической структуры пироксенов под действием того и другого весьма близки, так что понятия полиморфизм и изоморфизм здесь как бы сливаются.

*На рис. 4 не показаны.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Обсуждены изменения объема элементарной ячейки (ΔV , %) пироксенов от чисто структурных превращений первого и второго родов (с постоянным составом) и от чисто изоморфных замещений (с тем же типом структуры), а также совместные их проявления.

2. При структурных превращениях первого рода — с явными преобразованиями формы решетчатой (смена сингоний, симметрии, упорядоченности и др.) — $\Delta V = 0,2-0,5-0,9\%$, редко от 0,04 до 3,3%.

3. При структурных превращениях второго рода, происходящих при высоких температуре и давлении (гидростатическом и ударно-взрывном), когда изменяются только размеры ячейки, $\Delta V = 0,5$ (редко), 1,0—2,4—5,3%.

4. При изоморфных замещениях за счет различия параметров конечных членов отдельных рядов $\Delta V = 2,0-5,4-9,0\%$, а в целом у разных клинопироксенов ΔV колеблется от 0,8 до 13—16%.

5. Каждый из трех факторов, действующих на величину объема ячейки пироксенов, выступает как особое проявление структурного типоморфизма этих минералов.

Литература

- Александров К. С., Рыжова Т. В., Беликов Б. П. Упругие свойства пироксенов. — Кристаллография, 1963, 8, вып. 5.
- Альтшуллер Л. В., Бражник М. И., Герман В. Н., Миркин Л. И. Взрывная деформация монокристаллов. — Физика твердого тела, 1967, 9, вып. 11.
- Афанасьев Г. Д., Гусева А. И., Плошко В. В., Сидоренко Г. А. Омфациит из метасоматитов передового хребта Кавказа. — Докл. АН СССР, 1969, 189, № 3.
- Бацанов С. С. Физико-химический эффект действия взрыва на вещество. — Изв. АН СССР, неорган. матер., 1970, 6, № 4.
- Бацанов С. С., Мороз Э. М. Рентгенометрическое изучение остаточных напряжений в кристаллах, подвергнутых ударному сжатию. — Физика и химия обработки материалов, М., 1972, № 6.
- Вальтер А. А., Горогоцкая Л. И., Зверев Н. Д., Романов В. П. О двух типах распределения железа в структуре пироксенов, близких к геденбергиту. — Докл. АН СССР, серия геол., 1970, 192, № 3.
- Гинзбург И. В. Оптические свойства амфиболов и пироксенов — показатели особенностей их кристаллического строения. — Новые методы в минералогии и петрографии и результаты их применения. Госгеолтехиздат, 1963.
- Гинзбург И. В. Гольмквистит и его структурная разновидность — клиногольмквистит. — Новые данные о минералах СССР, вып. 16. Изд-во «Наука», 1965.
- Гинзбург И. В., Белова Е. Н. О гастингите с малым углом оптических осей. — Докл. АН СССР, 1960, 134, № 3.
- Гинзбург И. В., Краковский Ю. С. Пижонит из микроделеритов сибирских траппов. — Новые данные о минералах СССР, вып. 17. Изд-во «Наука», 1966.
- Гинзбург И. В., Малеев Е. Ф., Сидоренко Г. А., Телешова Р. Л. О новой находке пижонита в СССР. — Докл. АН СССР, 1964, 159, № 6.
- Гинзбург И. В., Разманова Э. П. Результаты рентгеновского исследования бурого фассаита Якутии. — Новые данные о минералах СССР, вып. 22. Изд-во «Наука», 1973.
- Гинзбург И. В., Сидоренко Г. А. Некоторые особенности кристаллохимии пироксенов, выявленные при их диагностике по дебаграммам. — Минералы СССР, 1964, вып. 15.
- Гинзбург И. В., Сидоренко Г. А., Рогачев Д. Л. О зависимости между главными изоморфными замещениями и некоторыми параметрами кристаллической структуры амфиболов. — Труды Мин. музея АН СССР, 1961, вып. 12.
- Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы, т. 2. Изд-во «Мир», 1965.
- Добрецов Н. Л., Кочкин Ю. А., Кривенко А. П., Кутолин В. А. Породообразующие пироксены. Изд-во «Наука», 1971.
- Добрецов Н. Л., Ревердатто В. В., Соболев В. С., Соболев Н. В., Хлестов В. В. Фации метаморфизма. Изд-во «Недра», 1970.
- Евзикова Н. З. О структурных плотностях минералов. — Мин. сб. Львовск. ун-та, 1966, № 20, вып. 3.
- Елисеев Э. Н. Новые данные о кристаллической структуре оливина. — Кристаллография, 1958, вып. 3.
- Земан И. Кристаллохимия. Изд-во «Мир», 1969, стр. 118.

- Ковалев Г. А., Соколова Е. П., Комков А. И. Эталонные рентгеновские константы некоторых ромбических и моноклинных пироксенов. — Материалы ВСЕГЕИ, серия мин., 1959, 26.
- Косой А. Л., Шемякин В. М. К вопросу об определении химического состава ромбических пироксенов. — Докл. АН СССР, 1971, 201, № 6.
- Костюк Е. А. Статистический анализ и парагенетические типы амфиболов метаморфических пород. Новосибирск, Изд-во «Наука», 1970.
- Лебедев В. И. О причине широкого распространения октаэдрической укладки одно- и двухвалентных элементов в соединении с элементами VII и VI групп. — Докл. АН СССР, 1969, 188, № 3.
- Литвин А. А., Никитина Л. П. Параметры элементарной ячейки и некоторые вопросы кристаллохимии роговых обманок из амфиболитовой и гранулитовой фаций метаморфизма. — Конституция и свойства минералов. Киев, изд-во «Наукова думка», 1971, № 5.
- Литвинович А. Н. Физико-химические параметры элементов и их значение в геохимии. Алма-Ата, изд-во АН Каз. ССР, 1972.
- Семенов И. В. Влияние химического состава пироксенов на параметры их элементарной ячейки в зависимости от энергетической характеристики элементов. — Докл. АН СССР, серия геол., 1970, 192, № 6.
- Сливко М. М. О сущности понятия «изоморфизм» и изоморфных замещений химических элементов. — Мин. сб. Львовск. ун-та, 1965, № 19, вып. 4.
- Соболев Н. В., Лаврентьев Ю. Г., Поспелова Л. Н. Особенности содержания элементов-примесей в минералах ксенолитов из кимберлитовых трубок как критерий их глубинности. — Междунар. геохим. конгресс. Тезисы докладов. Изд-во ВИНТИ, 1971.
- Урусов В. С. О физическом смысле различных систем радиусов атомов и ионов и их роли в решении вопросов изоморфизма. — В сб. «Проблема изоморфных замещений атомов в кристаллах». Изд-во «Наука», 1971.
- Шендерова А. Г., Соколова Е. П. Эгирин-диопсид Среднего Приднестровья. — Мин. сб. Львовск. ун-та, 1958, № 12.
- Black P. M. P-2 omphacite, intermediate in composition between jadeite and hedenbergite, from metamorphosed acid volcanics, Bouehnder. New Caledonia. — Amer. Min., 1970, 55, № 3—4.
- Byström A. Röntgenuntersuchung des System MgO — Al₂O₃ — SiO₂. — Bericht. Deutsch. Keram. Gesellsch., 1943, 24, H. 2.
- Bown M. G. Re-investigation of clino-ferrosilite from Lake Naivasha, Kenya. — Miner. Mag., 1965, 34, Tilley vol.
- Bown M. G. A new amphibole polymorph in intergrowth with tremolite: clino-anthophyllite? Amer. Min., 1966, 51, № 1—2.
- Brown G. M. The effect of iron substitution of the unit cell demensions of the common clinopyroxenes. — Amer. Min., 1960, 45, № 1—2.
- Burnham C. W. The crystal structure of the ferrosilite (FeSiO₃) polymorphs. — Pap., proc. the 5th General Meet. IMA, Cambridge, England, 1966, Min. Soc. London, 1968.
- Clark J. R., Papike J. J. Crystal-chemical characterization of omphacites. — Amer. Min., 1968, 53, № 5—6.
- Clark R. S. Jr., Jarosewich E., Mason B., Nelen J., Gómez M., Hyde T. R. The Allende Mexico Meteorite shower. — Smithsonian contributions Earth Sci., 1970, № 5.
- Ernst W. G. Polymorphism in alkali amphiboles. — Amer. Min., 1963, 48, № 3—4.
- Ghose S., Weidner J. R. Transformation of grunerite to clinoferrosilite at 775° C and 500 bar argon pressure. — Collect. Abstr., IMA — LAGOD, Tokyo, 1970, p. 175.
- Johansson K. Vergleichende Untersuchungen an Anthophyllit, Grammatit und Cummingtonit. — Z. Krist., 1930, 73, H. 1.
- Finger L. W. Refinement of the crystal structure of an anthophyllite. — Carnegie Inst. Washington, Yearbook, 1968—1969, 1970.
- König G. Schmelzgleichgewichte zur Klärung des Augitproblems. — Beitr. Miner. Petrogr., 1960, 7, № 6.
- Kuno H., Hess H. H. Unit cell dimensions of clinoenstatite and pigeonite in relation to other common clinopyroxenes. — Amer. J. Sci., 1953, 251, № 10.
- Lindermann W. Zur Darstellung und Kristallstrukturbestimmung des Klinoenstatites. — Geol. Blätter. Nordst. Bauern., 1956, 6, H. 3.
- Lefèvre C. Remarques sur la valeur du parametre b de la maille clinopyroxenes. — Bull. Soc. Franç. Min., Crist., 1969, 92, № 1.
- Nolan J. Physical properties of synthetic and natural pyroxenes in the system diopside — hedenbergite — acmite. — Pap., proc. 5th General Meet. IMA. Cambridge, England, 1966. Min. Soc. London, 1968.
- Matsumoto T., Banno S. A natural pyroxene with the space group C_{2h}⁴ — P2/n. — Proc. Japan. Acad., 1970, 46, № 2.
- Morimoto N., Appleman D. E., Evans H. T. The crystal structures of clinoenstatite and pigeonite. — Z. Krist., 1960, 114, H. 1—2.
- Morimoto N., Güven N. Refinement of the crystal structure of pigeonite. — Amer. Min., 1970, 55, № 7—8.

- Morimoto N., Kato K. The crystal structure of orthoenstatite. — Z. Krist., 1969, 129, H. 1—4.
- Rao A. T., Rao M. B. Fassaita from a calc-silicate skarn vein near Gondivalasa, Orissa, India. — Amer. Min., 1970, 55, № 5—6.
- Okamura F. P., Sadanaga R. The crystal structure of proto-enstatite. — Collect. Abstr., IMA — IAGOD, Tokyo, 1970, p. 173.
- Peacor D. R. Refinement of the crystal structure of a pyroxene of formula $M_{II} M_{I} (Si_{1.5} \times Al_{0.5})O_6$. — Amer. Min., 1967, 52, № 1—2.
- Pollack S. S., Ruble W. D. X-ray identification of ordered and disordered ortho-enstatite. — Amer. Min., 1964, 49, № 7—8.
- Prewitt C. T., Burnham C. W. The crystal structure of jadeite, $NaAlSi_2O_6$. — Amer. Min., 1966, 51, № 7.
- Prewitt C. T., Papike J. J. Cummingtonite: a reversible, nonquenchable transition from $P2_1/m$ to $C2/m$ symmetry. — Earth, Planet. Sci., 1970, Let. 8.
- Sadanaga R., Okamura F. P. On the high-clino phase of enstatite. — Min. J., 1971, 6, № 5.
- Sakata Y. Unit cell dimensions of synthetic aluminium diopsides. — Japan. J. Geol., Geogr., 1957, 28, № 4.
- Smith J. V. The crystal structure of proto-enstatite, $Mg SiO_3$. — Acta Cryst., 1959, v. 12, № 6.
- Spencer L. Y. Donnies numeriques de cristallographie et de mineralogie, v. 5. Paris, 1926.
- Stephenson D. A., Sclar C. B., Smith J. V. Unit cell volumes of synthetic orthoenstatite and low clinoenstatite. — Min. Mag., 1966, 35, № 274.
- Warner J. X-ray crystallography of omphacite. — Amer. Min., 1964, 49, № 9—10.
- Wenk H. R. Submicroscopical twinning in lunar and experimentally deformed pyroxenes. — Contribs. Min., Petrol., 1970, 26, № 4.

М. Г. ДОБРОВОЛЬСКАЯ, Т. Н. ШАДЛУН, А. С. ДУДЫКИНА,
Г. С. ЕСИКОВА, Л. Н. ВЯЛЬСОВ

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА И НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ ГАЛЕНИТА ОТДЕЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЯ

Изучение главных рудосбразующих минералов, к числу которых относится и галенит, в месторождениях галенит-сфалеритовой, молибденит-галенит-сфалеритовой и золото-галенит-сфалеритовой рудных формаций позволило выявить типоморфные особенности этого минерала для Восточно-Забайкальской провинции.

Большинство месторождений (Благодатское, Екатерино-Благодатское, Центральное, Михайловское, Северо-Акатуевское) относится к галенит-сфалеритовой рудной формации и залегает в карбонатных породах (Образцова, 1960; Шолкин, Ленюк, 1963; Кузнецов, 1963; Плигина, 1963; Кулагашев, Фаворов, 1966; Куземко, 1967).

Шахтаминское месторождение (молибденит-галенит-сфалеритовая рудная формация) приурочено к массиву гранитоидных пород (Сотников, 1960; Сидоренко, 1961), Дарасунское и Ново-Широкинское месторождения (золото-галенит-сфалеритовая рудная формация) расположены соответственно в приконтактовой зоне гранодиоритов с метаморфизованными габброидными породами и амфиболитами и в эффузивных породах (Грибанов и др., 1959; Тимсфеевский, 1963).

Рудные тела представляют собой жилы и трубообразные метасоматические залежи и характеризуются довольно однотипным минеральным составом: пирит, арсенопирит, сфалерит, галенит, сульфоантимониды свинца, халькопирит, блеклая руда, молибденит, самородное золото. Два последних минерала встречаются в различных количествах только в месторождениях соответствующих рудных формаций (молибденит — Шахтаминское, золото — Ново-Широкинское и Дарасунское). Жильные минералы — кварц, доломит, анкерит, кальцит, мангано-кальцит.

Во всех случаях галенит является распространенным минералом и образует значительные скопления в рудных телах. Распределение его неравномерное как в пределах рудных тел, так и месторождений в целом. Главная масса галенита приурочена к верхним частям рудных тел. Для него типичны крупнозернистые мономинеральные скопления, а также мелкозернистые агрегаты в сростаниях со сфалеритом. Для Благодатского и Екатерино-Благодатского месторождений характерна тесная ассоциация галенита с сульфоантимонидами свинца: буланжеритом, геокронитом, менегинитом, семсейитом и другими минералами. Поэтому в одних месторождениях (Северо-Акатуевское, Михайловское, Шахтаминское) галенит образовался в ту же стадию, что и сфалерит, в других (Благодатское, Екатерино-Благодатское, Центральное) основная масса галенита выделилась в одну стадию с сульфоантимонидами свинца (Добровольская, 1969).

Некоторые исследователи выделяют на одном месторождении две генерации галенита: раннюю, относящуюся к сфалеритовой стадии, и позднюю, представляющую самостоятельную карбонат-галенитовую стадию (Полякова, 1957). Нам не удалось доказать принадлежность изученных образцов галенита к разным парагенезисам или стадиям, поэтому все они рассматриваются как образовавшиеся после отложения сфалерита.

Состав галенита и распределение в нем элементов-примесей

Изучение состава галенита проводилось в основном количественным спектральным методом, специально разработанным для сульфидных минералов А. С. Дудыкиной.

В спектральном анализе использовался способ просыпки проб в дуговой разряд активизированной дуги переменного тока ($J = 18 \pm 1a$). Спектр фотографировался на кварцевом спектрографе ИСП-28 со стандартной осветительной системой через 10-ступенчатый платиновый ослабитель на пластинки «спектральные» тип II, чувствительность 16. Концентрации элементов-примесей в галените определялись методом твердого градуировочного графика, построенного по эталонам, приготовленным на основе стерильного галенита. Все градуировочные графики в области высоких концентраций (0, n %) корректировались по образцам галенита, ранее проанализированным на примеси другими точными аналитическими методами. Применялась и текущая корректура графиков по внутрилабораторному эталонному образцу галенита. По воспроизводимости и чувствительности использованный метод анализа не уступает иным количественным аналитическим методам. Коэффициент вариации для большинства определяемых примесей в области низких концентраций не превышает 30 %.

Чувствительность по ряду элементов достаточно высока. Например, для Ag, Cu, Bi, Ge, Tl, Mn, In $\leq 1-3 \cdot 10^{-4}$ %, для Te, Sb, Zn, Cd, Hg, As $= 1-3 \cdot 10^{-3}$ %. Использованный метод анализа галенита на примеси весьма эффективен, так как позволяет из навески 50 мг выполнить определение одновременно 13 элементов.

Для контроля отдельные элементы (Ag, Sb, Sn) были определены в значительном числе проб химическим методом. Оба метода показали хорошую сходимость, но, поскольку количественный спектральный метод позволяет полнее охарактеризовать состав минерала, то его результаты и легли в основу изучения распределения главных и второстепенных элементов-примесей в галените.

Типичными примесями для галенита из изученных месторождений являются серебро, сурьма, кадмий, медь (табл. 1). Для отдельных месторождений (Благодатское и Екатерино-Благодатское) характерны также олово и таллий, реже отмечается висмут (Шахтаминское, Северо-Акатуевское, Дарасунское месторождения), в единичных образцах присутствует теллур (Шахтаминское, Михайловское, Ново-Широкинское).

Для галенита выделяются группы элементов-примесей, равномерно распределенные, тесно связанные и постоянно коррелирующиеся друг с другом, и элементы, которые присутствуют в переменных количествах и непостоянно.

К наиболее стабильным, но количественно варьирующим элементам, относятся серебро, сурьма и кадмий. Это является одной из главных типоморфных особенностей исследованных образцов галенита всех месторождений. Весьма показательно, что кадмий присутствует в галените независимо от загрязнения его сфалеритом и содержания его (0,001—0,003 %) удивительно постоянны. Одним из доказательств принадлежности кадмия к изоморфной примеси галенита служит наличие его в тех же количествах даже в пробах, в которых цинк отсутствует.

Результаты количественного спектрального анализа галенита из различных месторождений

№ образца *	Ag	Sb	Bi	Cu	Cd	Te	Tl	As	Sn ***
Б-211	0,15	0,50	—	0,007	0,0007	—	0,0033	0,03	0,035
Б-7	0,12	0,20	—	0,01	0,0015	—	0,005	1	0,01
Б-250	0,16	3	0,0004	0,004	0,00075	—	0,0074	0,81	0,04
Б-52	0,20	0,40	0,0002	0,007	0,0018	—	0,0007	0,07	0,068
Б-9	0,20	0,50	0,0002	0,0065	0,0025	—	0,0004	0,012	0,03
Б-205	0,27	0,60	—	0,008	0,001	—	0,0011	0,35	0,08
Б-233	0,30	4	—	0,01	0,0004	—	—	0,012	0,03
Б-114	0,30	0,23	0,00012	0,003	0,001	—	0,0005	0,015	0,04
Б-11	0,28	0,60	—	0,01	0,00013	—	0,006	0,09	0,03
Б-145	0,30	0,28	—	0,006	0,0005	—	0,0028	0,016	0,06
Б-238а	0,38	0,50	—	0,007	0,001	—	0,0004	0,07	0,035
Б-22	0,35	0,45	—	0,003	0,002	—	—	0,013	0,03
Б-120	0,36	0,22	—	0,008	0,0015	—	0,002	0,03	0,048
Б-284	0,35	0,25	—	0,007	0,0015	—	0,0004	0,01	0,05
Б-566	0,35	0,42	—	0,007	0,003	—	0,0006	0,02	0,03
Б-50	0,41	0,60	—	0,01	0,0009	—	0,0035	0,08	0,05
Б-286	0,35	0,28	—	0,005	0,0017	—	0,0005	0,02	0,06
Б-105	0,40	0,50	—	0,008	0,001	—	0,001	0,022	0,05
Б-252	0,36	0,52	0,001	0,007	0,0008	—	0,0023	0,025	0,046
Б-246	0,40	0,40	—	0,007	0,0008	—	0,0007	0,012	0,06
Б-119	0,50	0,36	—	0,008	0,0008	—	0,0025	0,02	0,05
Б-282	0,42	0,19	—	0,007	0,001	—	0,004	0,05	0,04
Б-112	0,30	0,27	—	0,007	0,0005	—	0,0015	0,01	0,05
Б-141	0,50	0,50	—	0,002	0,0025	—	0,001	0,003	0,035
Б-221	0,39	0,65	—	0,006	0,0025	—	0,0012	0,02	0,04
Б-232	0,40	0,47	—	0,008	0,0045	—	0,001	0,05	0,047
Б-256	0,45	0,55	—	0,01	0,0017	—	0,0008	0,03	0,043
Б-289	0,48	0,33	0,0001	0,0035	0,001	—	0,0004	0,01	0,043
Б-203	0,63	0,90	—	0,009	0,001	—	0,001	0,03	0,04
Б-143	0,65	0,63	—	0,01	0,003	—	0,0004	0,001	0,05
Б-225	0,45	0,42	—	0,0025	0,002	—	0,0017	0,01	0,04
Б-229	0,43	0,40	—	0,007	0,003	—	0,001	0,04	0,05
Б-121	0,50	0,45	—	0,006	0,0007	—	0,0033	0,01	0,05
Ц-38	0,55	0,53	0,0001	0,01	0,0015	—	0,0004	0,0035	0,05
М-120**	0,30	0,30	—	0,002	0,001	—	—	0,03	He onp
А-134	0,20	0,50	—	0,001	0,002	—	—	0,01	» »
А-141	0,05	0,20	0,001	0,005	0,003	—	—	0,015	» »
А-140	0,20	0,20	—	0,002	0,002	—	—	1	» »
А-142	0,10	0,20	0,0055	0,005	0,003	—	—	0,02	» »
А-150	0,10	0,15	0,009	0,0035	0,003	—	—	0,02	» »
А-193	0,20	0,20	0,005	0,008	0,003	—	—	0,01	» »
А-160	0,07	0,28	0,003	0,0002	0,002	—	0,001	—	0,07
А-199	0,10	0,10	0,001	0,005	0,003	—	—	0,01	He onp
НШ-1	0,05	0,09	—	0,00035	0,0008	0,003	0,0014	0,09	—
Ш-190	0,03	0,11	0,0006	0,01	0,0025	0,013	—	0,001	0,001
Ш-215	0,032	0,12	0,01	0,03	0,003	—	—	0,005	—
Ш-193	0,055	0,12	0,0015	0,02	0,003	0,01	—	0,004	0,001
Ш-171	0,055	0,12	0,024	0,05	0,0017	—	—	0,03	—
Ш-197	0,07	0,10	0,007	0,04	0,002	0,02	—	0,02	—
Ш-198	0,10	0,08	0,004	0,007	0,0025	0,01	—	0,001	—

Таблица 1 (окончание)

№ образца *	Ag	Sb	Bi	Cu	Cd	Te	Tl	As	Sn ***
Ш-163	0,10	0,10	0,0022	0,038	0,003	—	—	0,004	—
Ш-202	0,10	0,15	0,002	0,02	0,0025	—	0,0009	0,003	0,001
Ш-168	0,13	0,15	0,02	0,06	0,0017	—	—	0,02	—
Ш-201	0,13	0,18	0,0055	0,12	0,003	0,005	0,0008	0,0027	—
Ш-187	0,17	0,10	0,027	0,012	0,0028	—	—	0,007	0,001
Ш-151	0,20	0,16	0,006	0,04	0,003	—	0,0007	0,02	—
Ш-167	0,28	0,06	0,03	0,012	0,001	0,015	0,0005	0,0075	0,0004
Ш-164	0,38	0,12	0,045	0,03	0,0015	0,009	0,003	0,01	0,0003
Ш-156	0,32	0,07	0,20	0,03	0,002	0,01	0,0008	0,03	0,0003
Ш-200	0,35	0,13	0,08	0,015	0,001	0,015	—	0,005	—

Аналитик А. С. Дудыкина.

* Буквы перед номером образца — начальная буква названия месторождения.

** № с М-120 по А-199 (за исключением А-160) — данные полуколичественных анализов.

*** Данные (Sn) получены по градуировочному графику сфалеритов.

Содержания серебра и сурьмы и различные их соотношения представляют наибольший интерес. В галените Шахтаминского, Ново-Широкинского, Михайловского и Северо-Акатуевского месторождений различия в содержаниях этих двух элементов находятся в пределах десятых долей процента. Единичные резкие отклонения обусловлены редкими включениями сульфоантимонидов серебра, иногда блеклых руд (Шахтаминские). Значительные колебания в содержаниях обоих элементов наблюдаются в галените Благодатского и Екатерино-Благодатского месторождений. Безусловно, резко повышенные содержания сурьмы, реже серебра свидетельствуют о присутствии в галените включений сульфоантимонидов свинца и серебра, которые устанавливаются при микроскопическом изучении. Возможно также, что повышенные содержания серебра в галените связаны с загрязнением его серебросодержащими буланжеритом и геокснитом. Последнее обстоятельство может служить косвенным признаком принадлежности галенита и сульфоантимонидов свинца к одной стадии минералообразования.

Основное количество проб галенита Благодатского и Екатерино-Благодатского месторождений показало положительную связь для пары серебро — сурьма, для которых получено уравнение регрессии: $y = 0,83 x + 0,08$, где $y = \text{Sb}$, $x = \text{Ag}$ (рис. 1). Сопоставление наших расчетных данных с данными, приведенными А. А. Годовиковым (1965), позволяет предполагать присутствие в галените соединения AgSbS_2 , образующего твердый раствор с PbS по аналогии с AgBiS_2 (Van Hook, 1960; Онтоев и др., 1960; Годовиков, 1966).

Характерно присутствие в галените меди (от 0,0035 до 0,12%), причем в большинстве образцов содержания ее не превышают тысячных долей процента. Как правило, в этих образцах включения халькопирита отсутствуют, поэтому вполне вероятна связь меди со стanniном. Значительно выше (до 0,12%) количества меди в галените Шахтаминского месторождения, что является важной типоморфной сссбенностью поздних ассоциаций. В отдельных образцах галенита этого месторождения кроме включений халькопирита присутствуют примеси бурнонита и блеклой руды, которые представляют позднюю парагенетическую ассоциацию вместо парагенезиса сульфоантимонидов свинца в Благодатском и Екатерино-Благодатском месторождениях. Поскольку во всех месторождениях галенит отлагался позже

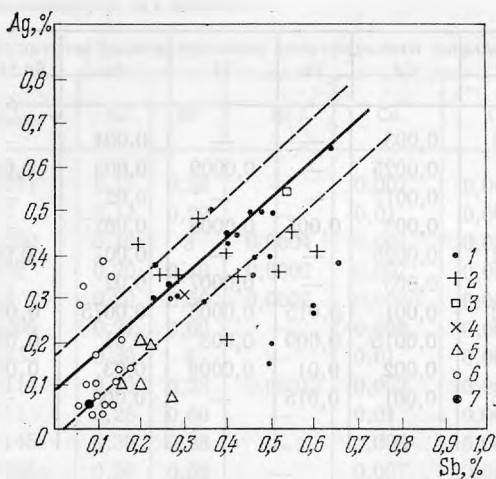


Рис. 1. Отношения серебра и сурьмы в галените месторождений Восточного Забайкалья

Прямая линия соответствует теоретическому составу AgSbS_2 , пунктирные — области среднеквадратичных отклонений от теоретического состава. Месторождения: 1 — Благодатское, 2 — Екатерино-Благодатское, 3 — Центральное, 4 — Михайловское, 5 — Северо-Акатуевское, 6 — Шахтаминское, 7 — Ново-Широкинское

сфалерита, местами с признаками замещения его, не исключено, что медь не только присутствовала в тех порциях раствора, из которых кристаллизовался галенит, но и выщелачивалась из сфалерита.

Примесь олова отмечается в галените всех месторождений. Содержание его постоянно и почти одинаково во всех пробах галенита Благодатского и Екатерино-Благодатского месторождений (сотые доли процента). В Шахтаминском галените оно содержится в отдельных образцах в тысячных и десятитысячных долях процента. Вероятно, олово в галените связано с включениями оловосодержащих минералов (касситерита, станнина, сфалерита), которые устанавливаются в виде включений в галените Благодатского и Екатерино-Благодатского месторождений. Некоторое количество олова может быть связано с сурьмой и серебром, которые остаются после расчета на миаргирит (AgSbS_2), образуя в одном случае сульфостаннаты, в другом — серебро- и оловосодержащие минералы типа канфильдита (Ag_8SnS_6). Присутствие олова в галените является типоморфной особенностью этих месторождений. Часть олова, как и медь, в отдельных месторождениях может быть привнесена поздними свинецсодержащими растворами, но не исключено, что олово унаследовалось из сфалерита при замещении его галенитом.

В галените из Благодатского и Екатерино-Благодатского месторождений отмечается таллий. По К. Ф. Кузнецову (Кузнецов, 1963; Кузнецов, Мейтув, 1967), таллий тесно связан со свинцом в растворах, несущих также мышьяк, сурьму и серебро. Однако он считает, что в галените нет прямой корреляции таллия с сурьмой и серебром, но есть связь с мышьяком, поэтому возможен изоморфизм по схеме $2\text{Pb}^{2+} - \text{Tl}^+ + \text{As}^{3+}$.

В. В. Иванов (1966) указывает, что вхождение таллия в галенит осуществляется по аналогичной схеме, но на место мышьяка он помещает Bi^{3+} , Sb^{3+} и т. д. По нашим данным присутствие таллия в галените, по видимому, в большей мере связано либо с висмутом (Шахтаминское месторождение), либо с включениями таллийсодержащих сульфостаннидов свинца (Благодатское и Екатерино-Благодатское месторождения).

Систематическое присутствие висмута в галените устанавливается только в Шахтаминском и Северо-Акатуевском месторождениях, но концентрации его нестабильны (сотые и тысячные доли процента). Более постоянные и относительно высокие содержания висмута характерны для галенита Дарасунского месторождения. В шахтаминском галените наблюдается корреляция висмута с теллуром, что позволяет предполагать наличие включений теллуридов висмута.

Другие элементы-примеси (Fe, Mo, Zn) обусловлены загрязнением проб пиритом, молибденитом и частично сфалеритом.

Таким образом, изучение галенита из ряда месторождений Восточного Забайкалья позволило выявить некоторые типоморфные его особенности. Одной из отличительных черт, независимо от условий его образования, является постоянное присутствие серебра, сурьмы и кадмия. Для галенита из месторождений, тяготеющих к оловосодержащему краю ряда галенит-сфалеритовой рудной формации, типичны также таллий, олово и медь, а для галенита из месторождений, более близких к золото- и молибденсодержащим членам ряда, — висмут и теллур.

Повышенные содержания серебра и сурьмы (до 0,65%) отмечаются только в галените Благодатского и Екатерино-Благодатского месторождений, что возможно связано с особенностями поздних рудообразующих растворов.

Зависимость физических и оптических свойств галенита от его состава

Установление прямой корреляционной зависимости между серебром и сурьмой (рис. 1) позволяет проследить влияние различных содержаний этих элементов на некоторые свойства галенита. Влияние других элементов-примесей, по-видимому, можно исключить, так как содержания их в галените отдельных месторождений либо несущественны, либо постоянны.

Плотность галенита определена методом гидростатического взвешивания (аналитик Е. П. Погодина). Колебания полученных значений плотностей (7,20—7,84, табл. 2), на первый взгляд, не показали закон-

Т а б л и ц а 2

Результаты измерения плотности галенита Благодатского и Екатерино-Благодатского месторождений

№ образца	$d, \text{г/см}^3$	Ag, вес. %	Sb, вес. %	№ образца	$d, \text{г/см}^3$	Ag, вес. %	Sb, вес. %
232	7,20	0,40	0,47	256	7,50	0,45	0,55
229	7,30	0,43	0,40	143	7,50	0,65	0,63
288	7,31	0,40	0,35	286	7,56	0,35	0,28
112	7,38	0,30	0,27	284	7,56	0,35	0,25
119	7,40	0,50	0,36	289	7,60	0,48	0,33
566	7,42	0,35	0,42	121	7,61	0,50	0,45
282	7,42	0,42	0,19	105	7,77	0,40	0,50
50	7,43	0,41	0,60	281	7,80	0,41	0,19
203	7,47	0,63	0,90	120	7,84	0,36	0,22
246	7,50	0,40	0,40				

мерности, но путем сопоставления с корреляционными данными по содержанию Ag и Sb установлена некоторая зависимость измеренных плотностей от количества серебра и сурьмы в галените. Например, точки, располагающиеся на корреляционной прямой или вблизи нее (рис. 1), соответствуют образцам галенита с плотностью 7,3—7,6 г/см³. Точки, отклоняющиеся от прямой в ту или иную сторону, характеризуют галенит с резко повышенной (7,8 г/см³) или пониженной (7,2 г/см³) плотностью. В первом случае это может быть обусловлено присутствием в галените значительных количеств Ag, коррелирующихся с Bi, но не исключено и присутствие микровключений самородного серебра. Понижение значений плотности объясняется наличием механических примесей в виде субмикроскопических включений сульфидов свинца или серебра.

Отражательная способность. Полагая, что галенит является минералом с постоянным составом, многие исследователи используют его в качестве эталона при измерениях отражательной способности других минералов. Однако в ряде работ в последнее время было показано, что отражательная способность галенита меняется в зависимости от его состава и, в частности, содержания в нем примесей серебра и висмута (Мозгова, 1966).

Отражательная способность была изучена на ряде образцов галенита, довольно резко отличающихся по содержанию серебра и сурьмы. Измерялась отражательная способность на приборе ФМЭ-1 и на установке ПИОР с автоматической регистрацией (конструкции Л. Н. Вяльсова). Сопоставление полученных данных (табл. 3) показало, что изменение в галените содержания серебра и сурьмы соответственно от 0,1 до 0,65% (хотя запись спектров отражения позволяла зафиксировать изменение R в пределах $\pm 0,3\%$ абс. при $\lambda = 580 \text{ нм}$) практически не влияет на величину его отражательной способности. По-видимому, более существенное значение имеет качество полированной поверхности, которое зависит от ряда причин, в том числе структуры его зерен и строения минеральных агрегатов. Различные значения отражательной способности галенита, полученные на ФМЭ-1, скорее всего обусловлены этим.

Микротвердость галенита измерялась на микротвердомере ПМТ-3, тарированном по каменной соли (при $P 5 \text{ Г}$, $H 21,6 \text{ кг/мм}^2$) по методике С. И. Лебедевой (1963). Испытания проводились при одинаковых условиях: нагрузка 20 Г , время вдавливания 10 сек . Всего было сделано

Т а б л и ц а 3

Значения отражательной способности R галенита (в %)

Длина волны, нм	Синтетический							
	187/63	Б-9/64	Б-112/64	ЕК-Б246/63	Б-289/63	Б-141/64	Б-143/64	
440	48,0	45,9	48,0	49,2	47,8	47,6	47,0	49,6
460	47,3	45,3	47,3	48,4	46,8	46,2	46,6	47,2
480	46,2	44,7	45,7	46,6	45,6	45,0	45,5	45,3
500	45,3	44,0	44,7	45,7	44,4	44,1	44,8	44,0
520	44,2	43,0	43,7	44,9	43,5	43,5	43,7	43,3
540	43,3	42,2	42,8	44,0	42,7	42,6	42,8	42,8
560	42,5	41,6	42,3	43,3	42,1	42,1	42,3	42,4
580	42,0	41,2	41,8	42,7	41,6	41,5	41,8	42,0
600	41,7	41,0	41,6	42,6	41,4	41,2	41,7	41,7
620	41,4	40,8	41,7	42,6	41,4	41,2	41,7	41,6
640	41,2	40,8	41,8	42,7	41,5	41,3	41,8	41,5
660	41,3	41,0	42,1	42,9	41,6	41,5	42,1	41,4
680	41,2	41,1	42,1	42,8	41,4	41,6	42,3	41,4
700	40,9	40,9	42,0	42,7	41,1	41,6	42,2	41,4
720	40,4	40,6	41,5	42,4	40,6	41,2	41,5	41,3
740	39,5	40,0	41,0	42,0	40,2	40,6	41,0	41,2
Содержание Ag, %	0,17	0,20	0,33	0,40	0,48	0,50	0,65	—
Содержание Sb, %	0,10	0,50	0,39	0,40	0,44	0,50	0,63	—

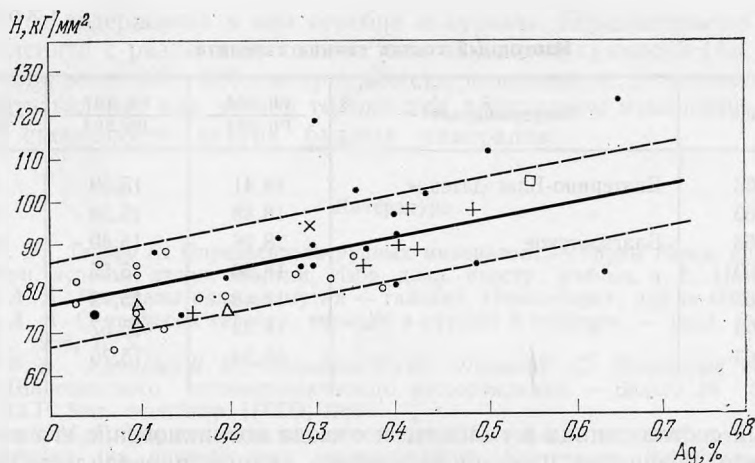


Рис. 2. Зависимость микротвердости галенита от содержаний серебра
 Прямая линия соответствует вычисленной микротвердости, пунктирные — области среднеквадратич-
 ных отклонений. Условные обозначения см. на рис. 1

более 300 замеров на 60 образцах галенита из различных месторождений Восточного Забайкалья. Из полученных данных было найдено уравнение регрессии $y = 37,31x + 76,64$, где $y = H \text{ κГ/мм}^2$, $x = \text{Ag}\%$, $\text{Sb}\%$, которое показало, что микротвердость галенита прямо пропорциональна содержанию серебра и сурьмы.

Как видно из графика (рис. 2), значения микротвердости H колеблются от 66 до 123 κГ/мм^2 , а ее средние значения при одних и тех же содержаниях серебра — в пределах 10—20 κГ/мм^2 . Последние могут быть связаны с ошибкой измерения, которая обычно не превышает 10 κГ/мм^2 , или с анизотропией твердости, обусловленной различной ориентировкой зерен. Некоторое отклонение значений микротвердости от вычисленных по уравнению в сторону завышения наблюдается для образцов галенита, взятых с глубоких горизонтов Благодатского месторождения. Возможно, что эти отклонения объясняются присутствием в галените тончайших включений миаргирита в виде продуктов распада твердого раствора (Добровольская и др., 1971). Микротвердость миаргирита, по Бови и Тейлору (1959), Янгу и Миллману (1964), при нагрузке 50 Г соответственно 104—123 κГ/мм^2 и 85—142 κГ/мм^2 , что несколько выше микротвердости галенита (63—91 κГ/мм^2) при той же нагрузке. Сильно заниженные значения микротвердости галенита при содержании Ag 0,65%, возможно, связаны с наблюдающимися пластическими деформациями зерен, а также с присутствием субмикроскопических включений сульфoантимонидов свинца. Характерно, что в этих же образцах отмечается избыток сурьмы по сравнению с серебром.

Таким образом, установленная ранее прямая зависимость микротвердости галенита от содержания в нем серебра (Синяков, Новожилов, 1964; Мозгова, 1966) подтвердилась и нашими данными.

Некоторые расхождения в абсолютных значениях микротвердости галенита, приводимых различными авторами, по-видимому, обусловлены рядом факторов: точностью измерения, влиянием деформаций и присутствием примесей механических и возникших в результате распада твердого раствора. Высокие значения микротвердости галенита из благодатских месторождений скорее всего связаны с распадом твердого раствора $\text{PbS} + \text{AgSbS}_2$.

И з о т о п н ы й с о с т а в. Изученные образцы галенита характеризуются сходными парагенетическими ассоциациями, но образовавшимися в разных геологических условиях. На этом основании допускались разные

Изотопный состав свинца галенита

№ образца	Месторождение	$\frac{\text{Pb } 206}{\text{Pb } 204}$	$\frac{\text{Pb } 207}{\text{Pb } 204}$	$\frac{\text{Pb } 208}{\text{Pb } 204}$
		Б-284/63	Екатерино-Благодатское	18,41
Б-252/63	»	18,48	15,34	38,42
Б-201/63	Благодатское	18,26	15,49	38,78
Б-208/63	»	18,56	15,55	38,74
Б-211/63	»	18,48	15,72	38,65
Б-203/63	»	18,33	15,57	38,58
Б-214/63	»	18,34	15,76	38,69

изотопный состав свинца в галените и отсюда возникновение его в различные стадии. Изучение изотопного состава свинца проводилось на масс-спектрометре МИ-1301 по методу А. Д. Есикова (Есиков и др., 1965). Полученные результаты для галенита различных рудных тел Благодатского и Екатерино-Благодатского месторождений (табл. 4) показали, что в пределах этих месторождений наблюдаются вариации в изотопном составе свинца, соизмеримые с ошибками опыта. Это позволило сделать вывод об отсутствии изотопного сдвига в пределах рудных тел и месторождений, что свидетельствует о значительном постоянстве общего магматического очага, послужившего источником свинца, а также об отложении галенита в этих рудах в одну стадию.

Полученные результаты совпадают с данными для галенита других месторождений Восточного Забайкалья (Северо-Акатуевское, Кадаинское, Шахтаминское, Ново-Широкинское и др.; Томсон и др., 1965). Это позволяет считать, что месторождения со сходным изотопным составом свинца в галените имеют общий магматический источник.

ВЫВОДЫ

1. Для галенита ряда месторождений Восточного Забайкалья, относящегося к различным рудным формациям, характерно присутствие серебра, сурьмы, висмута, кадмия, меди, олова, таллия и теллура.

2. Переменные количества, отсутствие или наличие того или иного элемента в галените определяют его типоморфные особенности в каждом конкретном месторождении. Галенит молибденовых и золотых месторождений характеризуется присутствием меди, висмута и теллура. Для галенита свинцово-цинковых месторождений (Благодатское и Екатерино-Благодатское месторождения) наряду с главными элементами-примесями, серебром и сурьмой типичны олово и таллий.

3. Содержания серебра и сурьмы связаны корреляционной зависимостью, что дает основание полагать существование твердого раствора $\text{PbS} + \text{AgSbS}_2$. Соотношения серебра и сурьмы, отвечающие AgSbS_2 , наиболее типичны для галенита благодатских месторождений, особенно отобранного с более глубоких горизонтов. Образование структур распада твердого раствора $\text{PbS} + \text{AgSbS}_2$ позволяет отнести этот галенит к более высокотемпературным образованиям, подвергшимся охлаждению в процессе формирования руд.

4. Изменение количественных характеристик физических и оптических свойств галенита в зависимости от их состава является следствием изоморфного вхождения серебра и сурьмы. На исследованном материале устанавливается прямая пропорциональная зависимость микротвердости

галенита от содержания в нем серебра и сурьмы. Отражательная способность галенита с различным количеством элементов-примесей (Ag, Sb, Bi) в диапазоне волн 400—800 нм практически не меняется. Это позволяет использовать галенит как эталон только при визуальном измерении отражательной способности других рудных минералов.

Литература

- Бови С. Х. У., Тейлор К. Определитель рудных минералов. — Труды Межд. конференции по мирн. использ. атомн. энергии. Избр. докл. иностр. ученых, т. 8., ИМГРЭ, 1959.
- Годовиков А. А. Минералы ряда висмутинов — галенит. Новосибирск, изд-во «Наука», 1965.
- Годовиков А. А. О примесях серебра, висмута и сурьмы в галените. — Геол. рудн. месторожд., 1966, № 2.
- Грибанов Б. В., Куницын В. В., Морозова Н. Н., Попова Т. С. Некоторые особенности Ново-Широкинского полиметаллического месторождения. — Бюлл. № 5, МГ и ОН СССР. Чит. геол. Упр. НТГО, 1959.
- Добровольская М. Г. Парагенетические минеральные ассоциации и стадийность минералообразования (на примере двух месторождений Восточного Забайкалья). — Изв. АН СССР, серия геол., 1969, № 8.
- Добровольская М. Г., Дудыкина А. С., Арапова Г. А., Ярская В. С. О неоднородности галенита, содержащего серебро и сурьму. — В сб. «Вопросы однородности и неоднородности минералов». Изд-во «Наука», 1971.
- Есиков А. Д., Томсон И. Н., Константинов Р. М., Полякова О. П. Изотопный состав рудного свинца из разнотипных месторождений Восточного Забайкалья. — Геохимия, 1965, № 5.
- Иванов В. В. Геохимия рассеянных элементов в гидротермальных месторождениях. Изд-во «Недра», 1966.
- Куземко В. Н. Геологическое обоснование поисков скрытого оруденения на Михайловском полиметаллическом месторождении (Восточное Забайкалье). — Изв. Высш. учебн. завед., геол. и разведка, 1967, № 2.
- Кузнецов К. Ф. Екатеринбургское свинцово-цинковое месторождение. — Труды ИГЕМ, 1963, вып. 83.
- Кузнецов К. Ф., Мейтис Г. М. Геохимия редких элементов в свинцово-цинковых месторождениях Восточного Забайкалья. Изд-во «Наука», 1967.
- Кулагашев А. И., Фаворов В. А. Закономерности локализации и строения рудных полей в Нерчинско-Заводском районе Восточного Забайкалья. — В сб. «Вопросы геол. Прибайкалья и Забайкалья», вып. 1 (3). Чита, 1966.
- Лебедева С. И. Определение микротвердости минералов. Изд-во АН СССР, 1963.
- Мозгова Н. Н. Об отражательной способности, микротвердости и термоэде галенита в связи с изоморфными примесями серебра и висмута. — Геол. рудн. месторожд., 1966, 8, № 3.
- Образцова З. А. О взаимоотношениях вольфрамовой и полиметаллической минерализации в Центральном месторождении (Восточное Забайкалье). — Сов. геология, 1960, № 3.
- Онтюев Д. О., Ниссенбаум П. Н., Органова Н. И. Природа высоких содержаний Bi и Ag в галенитах Букукинского месторождения и некоторые вопросы изоморфизма в системе PbS — Ag₂S — Bi₂S₃. — Геохимия, 1960, № 5.
- Плигина Д. Б. Геологическое строение Акатуевского рудного поля. — Труды ИГЕМ, 1963, вып. 83.
- Полякова О. П. О возрастных соотношениях даек лампрофиров и рудной минерализации на Кадаинском месторождении в Восточном Забайкалье. — Изв. АН СССР, серия геол., 1957, № 1.
- Сидоренко В. В. Геология и петрология Шахтаминского интрузивного комплекса. — Труды ИГЕМ, 1961, вып. 7.
- Синяков В. И., Новожилов В. И. Сравнительное изучение микротвердости галенитов из полиметаллических месторождений Алтая, Восточного Забайкалья, Приморья. — Геология и геофизика, 1964, 10.
- Сотников В. И. Некоторые особенности структуры Шахтаминского молибденового месторождения. — Труды ИГЕМ, 1961, вып. 41.
- Тимофеевский Д. А. Геолого-структурная и минералогическая характеристика Дарасунского рудного поля и его периферических частей. — Труды НИГРИЗ, 1957, вып. 24.
- Томсон И. Н., Полякова О. П., Константинов Р. М., Есиков А. Д. О внутреннем строении свинцово-цинкового пояса Восточного Забайкалья в свете свинцово-изотопных данных. — Геохимия, 1966, № 8.
- Шолкин К. Д., Ленок Л. Н. Месторождения Горно-Зерентуйского рудного поля. — Труды ИГЕМ, 1963, вып. 83.
- Янг Б., Миллман А. Твердость по микровдавливанию и свойства деформации рудных минералов. — В сб. «Новое в зарубежных исследованиях по рудной микроскопии», № 2, 1968.
- Van Hock H. J. The Ternary system Ag₂S — Bi₂S₃ — PbS. — Econ. geol., 1960, 56.

М. Д. ДОРФМАН, С. В. ИКОРСКИЙ, М. И. САМОЙЛОВИЧ, В. С. ЛЕБЕДЕВ

О ПРИРОДЕ ВКЛЮЧЕНИЙ ЭГИРИНА В НЕФЕЛИНЕ ХИБИНСКОГО ЩЕЛОЧНОГО МАССИВА

Одной из специфических особенностей нефелиновых сиенитов Хибинского массива (Кольский полуостров) является широкое развитие в нефелине включений эгирина.

Микроскопические включения эгирина обычно так густо насыщают кристаллы нефелина, что придают ему характерную зеленоватую окраску и слабую магнитность. Диагностика включений эгирина под микроскопом производится по зеленой окраске, характерному плеохроизму, большому показателю преломления, высокому двупреломлению, отрицательному удлинению и прямому погасанию (угол $cNr \approx 0^\circ$). Отнесение включений пироксена к эгирину подтверждено рентгенометрически путем снятия порошкограммы с остатка от растворения темно-зеленых кристаллов нефелина в слабой соляной кислоте (Дудкин и др., 1964).

В нефелине всех комплексов пород, слагающих массив, включения эгирина обычно распределены более или менее равномерно. Реже наблюдаются случаи, когда они располагаются в зонах роста кристалла-хозяина параллельно граням гексагональной призмы и базального пинакоида; по данным Т. Н. Ивановой (1963), включения, концентрирующиеся в зонах роста нефелина горных пород ийолит-уртитового комплекса, следует отнести к эгирин-авгиту. Иногда включения эгирина сосредоточиваются в центральных частях зерен нефелина, образуя там участки, контуры которых в шлифах имеют правильные шести- и четырехугольные очертания. При любом способе размещения включений эгирина в их ориентировке внутри кристалла хорошо заметна тенденция располагаться удлинениями параллельно оси L_6 нефелина.

По форме среди включений эгирина различают тонкие, иногда ветвящиеся иголки, слегка вытянутые зернышки и призматические кристаллики. В одном кристалле нефелина могут встречаться включения различной формы, но обычно наблюдается преобладание какой-нибудь одной разновидности. Размеры включений эгирина изменяются от тысячных до десятых долей миллиметра. Совместно с включениями эгирина в кристаллах нефелина хибинских пород часто присутствуют включения калиевого полевого шпата, виллиомита, жидкости и газа (Икорский, 1967).

Хотя включения эгирина в нефелине Хибин известны с самого начала исследования этого щелочного массива, какого-либо специального изучения их происхождения не проводилось. При петрографических и минералогических описаниях горных пород исследователи обычно ограничивались краткими замечаниями о морфологии и характере размещения включений эгирина, и лишь некоторые авторы высказывали предположения, что включения эгирина могли возникнуть в результате совместной кристаллизации

с нефелином (Галахов, 1959). Иной точки зрения придерживается М. Д. Дорфман (1962), полагая, что эгирина выделился в результате распада твердого раствора эгирина в нефелине.

Известно, что для решения различных генетических вопросов включения посторонних кристаллов используются в меньшей степени, чем включения жидкости, газа или расплава (Ермаков, 1950). Однако в ряде случаев их изучение также может дать определенную информацию об условиях кристаллизации или последующих изменений минерала-хозяина (Ляхов, Пизнюр, 1964).

Как уже отмечалось, включения эгирина в порообразующем нефелине Хибин развиты чрезвычайно широко и их образование является результатом процесса, по-видимому, общего для всех интрузивных комплексов массива. В этой связи можно полагать, что изучение природы включений эгирина в нефелине позволит установить некоторые особенности этого процесса, столь широко проявившегося в породах массива.

В 1964—1966 гг. при сборе материала для изучения включений газов и битумов в минералах Хибинского массива одним из авторов данной статьи (Икорский, 1967) были обнаружены крупные кристаллы нефелина с интересным зональным распределением включений эгирина и полевого шпата. В результате исследования этих кристаллов были получены данные, позволившие сделать определенные выводы о генезисе включений эгирина.

Описываемые кристаллы нефелина были встречены в пегматитовых жилах 3 и 4, залегающих соответственно в неравнозернистых эгириновых нефелиновых сиенитах и фойяитах на западных склонах горы Партомчорр в районе Умбозерского перевала (Икорский, 1967). Подобные образования обнаружены также Л. В. Козыревой в пегматитовых жилах крупнозернистых массивных хибинитов среднего течения р. Гольцовки в северо-западной части массива.

Минеральный состав пегматитов близок к составу вмещающих пород — неравнозернистых нефелиновых сиенитов, фойяитов и хибинитов. Кристаллы нефелина сосредоточены главным образом со стороны лежащего бока пегматитовых жил, где они образуют почти мономинеральный зальбанд. Размеры кристаллов достигают 7—10 см. При соприкосновении друг с другом форма кристаллов бывает несколько искажена. Наиболее правильно образованные формы, имеющие вид коротких гексагональных призм, наблюдаются в тех случаях, когда кристаллы нефелина заключены в агрегат игольчатого эгирина или располагаются между таблитчатыми кристаллами полевого шпата. С поверхности отдельные кристаллы нефелина замещаются натролитом.

На сколах и срезах кристаллов видно, что их центральные части сложены однородным бесцветным или слегка желтоватым прозрачным нефелином, а наружные части непрозрачны и имеют характерную для нефелина Хибинского массива зеленовато-серую окраску. Кайма зеленовато-серого нефелина в разных частях одного и того же кристалла может иметь различную ширину. Граница ее с чистым нефелином расплывчата и, как правило, имеет извилистые очертания. Довольно часто от периферических частей кристаллов в прозрачные участки нефелина проникают узкие извилистые «языки», сложенные таким же, как и наружные части, зеленовато-серым нефелином (рис. 1).

Размеры участков прозрачного и зеленовато-серого замутненного нефелина изменяются в широких пределах даже в рядом расположенных кристаллах. Иногда кристаллы целиком сложены непрозрачным нефелином, среди которого беспорядочно в виде реликтов разбросаны небольшие с расплывчатыми контурами участки прозрачного и полупрозрачного нефелина. В то же время идиоморфные кристаллы нефелина, заключенные в чехле игольчатого эгирина, как правило, бывают целиком сложены прозрачным чистым нефелином.

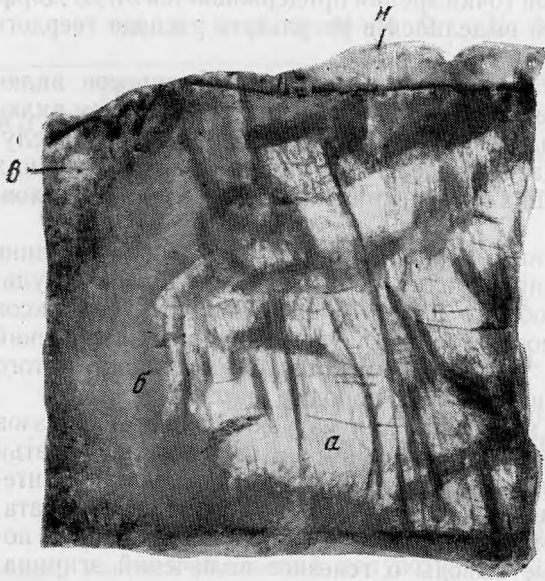


Рис. 1. Полированная пластинка, вырезанная из зонального кристалла нефелина (жила пегматита 3). Увел. 1,4

Зоны прозрачного (а), зеленовато-серого (б) и светло-серого (в) нефелина. С поверхности нефелин замещен натролитом (Н)

Окраска непрозрачных наружных частей кристаллов обычно неодинакова. Вблизи непрозрачных участков кристалла она зеленовато-серая, в самых наружных частях кристаллов она часто становится более светлой, и зеленоватый тон в ней почти исчезает.

Таким образом, в общем случае в кристаллах от центра к периферии по окраске можно выделить три переходящие друг в друга зоны: бесцветно-прозрачного, зеленовато-серого и светло-серого нефелина, которые для удобства обозначим соответственно а, б и в.

Кроме окраски эти зоны внешне отличаются и по степени трещиноватости. Для зон а и б характерны сравнительно немногочисленные протяженные слегка изогнутые трещины, обычно ориентированные более или менее параллельно спайности $\{10\bar{1}0\}$. В зоне в трещиноватость гораздо более интенсивная и имеет вид густой сетки.

Под микроскопом видно, что зеленовато-серая и светло-серая окраска зон б и в обусловлена включениями зерен полевого шпата и эгирина, которые обильно насыщают эти зоны, часто соприкасаясь друг с другом.

Включения эгирина образуют призматические и игольчатые кристаллики, размеры которых по удлинению колеблются от нескольких микрон до 1—2 мм. Для включений полевого шпата характерны неправильные или грубо прямоугольные зерна размером от тысячных до десятых долей миллиметра. Полевой шпат во включениях представлен в основном калиевым полевым шпатом, реже альбитом. Показатели преломления включений полевого шпата, выделенных из кристалла нефелина пегматитовой жилы 3, следующие: для калиевого полевого шпата $n_g = 1,525—1,526$, $n_m \approx 1,523$, $n_p = 1,518$; для альбита $n_g = 1,539$, $n_m = 1,535—1,536$, $n_p = 1,531—1,532$. Довольно часто крупные включения калиевого полевого шпата имеют четко выраженное пятнистое угасание. Иногда вокруг включений полевого шпата четко наблюдается узкая кайма оптически изотропного низкопреломляющего минерала (анальцима или содалита).

Изучение шлифов, срезы которых захватывают сразу все три зоны, показало, что размер включений эгирина и их количество зависят от места нахождения в кристалле нефелина. Так, для зоны б характерна наиболее высокая плотность включений, однако размеры их не превышают сотых долей миллиметра. Включения располагаются сравнительно равномерно,

причем кристаллики эгирина наименьших размеров концентрируются вблизи границы с чистым нефелином зоны *a*. По мере удаления от этой границы длина кристалликов эгирина возрастает и достигает наибольших размеров (до 1—2 мм) в зоне *v*. Одновременно с этим в зоне *v* наблюдается резкое уменьшение общего количества включений по сравнению с зоной *б*. Описываемая закономерность хорошо видна на рис. 2. Кроме того, для включений эгирина зоны *v* характерна тенденция к образованию различных по форме сростков, что почти не наблюдается среди включений в зоне *б*. Общим в расположении включений эгирина в обеих зонах является стремление ориентироваться своими удлинениями по спайности $\{10\bar{1}0\}$, реже $\{0001\}$.

Для включений полевого шпата также отмечается аналогичная связь между размером включений и их общим количеством в зонах, однако выражена она менее отчетливо.

Рассмотренные особенности размещения включений эгирина в кристаллах нефелина (неправильная зональность, приуроченность отдель-



I



II



III

Рис. 2. Срез краевой части кристалла нефелина через зоны *a*, *б*, *v*. Толстый шлиф, обр. 34
 I — общий вид. Увел. 7; соотношение между размерами и количеством включений эгирина в зонах *б*(III) и *в*(II) на участках, выделенных прямоугольниками на снимке I. Увел. 100

ных участков с включениями к узким пересекающимся зонам — «языкам», направленным вдоль залеченных трещин, отсутствие какой-либо связи с зонами роста кристалла-хозяина, однообразная ориентировка включений, находящихся в разных частях кристалла) приводят к выводу, что процесс образования включений эгирина как самостоятельной кристаллической фазы не является одновременным с кристаллизацией нефелина (Ляхов, Пизнюр, 1964).

В то же время эти особенности размещения включений, и прежде всего их неправильно-зональное распределение в кристаллах, позволяют подойти к решению вопроса о генезисе включений эгирина путем изучения и сопоставления химического состава и структурных особенностей нефелина из разных зон одного и того же кристалла. В действительности, если включения эгирина — минерала, богатого железом, возникли в результате совместной кристаллизации с нефелином на этапах, когда минералообразующая среда обогащалась железом (как это, например, полагает А. В. Галахов, 1959), или образовались за счет проникновения в кристаллы поздних железосодержащих растворов, то валовое содержание железа на участках с включениями эгирина должно быть более высоким, чем в тех частях кристаллов, где нефелин чист и включений не содержит. Если справедливо предположение, что включения эгирина — это результат распада твердого раствора (Дорфман, 1962), то следует ожидать, что валовое содержание железа в прозрачных частях кристаллов и на участках, содержащих включения, будет оставаться одинаковым.

Исходя из этих допущений, были изучены химический состав, спектры ЭПР и оптического поглощения нефелина, а также ИК-спектры зеркального отражения в прозрачных и замутненных включениями зонах ряда описанных выше кристаллов.

Исследование химического состава

Для исследования было выбрано несколько обломков крупных кристаллов из разных пегматитовых жил. При выделении проб на химические анализы кристаллы нефелина сначала раскалывались (примерно по границам зон) на несколько частей, каждая из которых затем дробилась на обломки размером 1—3 мм. Ручной отборкой из раздробленного материала каждой зоны отбирались навески для анализа. Таким образом, выделенные пробы представляли нефелин не в одной определенной точке кристалла, а являлись усредненными для конкретной зоны кристалла в целом. Детальность исследования химического состава в разных кристаллах была различной. Наиболее полно изучены кристаллы 4 и 14.

Химические анализы проб производились двумя методами: а) определение состава нефелина растворением его в слабой соляной кислоте на холоду с отделением нерастворимого остатка — включений эгирина и полевого шпата; б) определение валового состава нефелина с включениями сплавлением пробы с содой.

В результате исследований установлены следующие особенности химического состава нефелина в различных зонах кристаллов.

При сопоставлении химического состава чистого нефелина зоны *a* (силикосиловая вытяжка) с валовым анализом зоны *b* тех же кристаллов (табл. 1, анализы I и III) видно, что они мало отличаются друг от друга. Для зоны *b* отмечается лишь очень незначительное уменьшение содержания SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O и несколько более высокое содержание K_2O и CaO . Обращает на себя внимание, что в пределах одного кристалла как для прозрачных участков (зона *a*), так и для участков, где развиты включения эгирина (зона *b*), содержание железа практически остается постоянным, При этом в зоне *b* по сравнению с зоной *a* содержание FeO уменьшается,

Химический состав кристаллов нефелина (в вес. %)

Компоненты	Кристалл 2			Кристалл 3			Кристалл 4			Кристалл 14		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
SiO ₂	44,08	46,66	—	44,12	43,03	—	44,96	43,06	44,11	44,95	43,25	44,14
TiO ₂	—	—	—	—	—	—	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al ₂ O ₃	32,18	33,61	—	32,33	33,09	—	31,87	32,58	31,43	30,90	32,56	30,48
Fe ₂ O ₃	0,50	} 0,24	0,72	0,57	} 0,27	0,68	0,67	} 0,32	0,72	1,49	} 0,16	1,95
FeO	0,13		0,08	0,11		0,11	0,15		0,15	0,10		0,33
MnO	—	—	—	—	—	—	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MgO	—	—	—	—	—	—	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CaO	—	—	—	—	—	—	0,11	0,10	0,34	0,15	0,22	0,36
Na ₂ O	16,80	16,95	—	16,67	16,50	—	16,64	16,37	15,82	16,80	16,68	15,46
K ₂ O	5,38	6,70	—	5,44	6,32	—	5,24	6,38	6,71	5,25	6,16	5,98
H ₂ O ⁻	—	—	—	—	—	—	} 0,30	0,12	0,12	} 0,37	} 1,00	0,30
H ₂ O ⁺	—	—	—	—	—	—		0,86	0,86			0,90
P ₂ O ₅	0,06	0,04	—	0,06	0,08	—	—	Следы	Следы	—	Следы	Следы
Сумма	99,13	100,20	—	99,30	99,29	—	99,94	99,79	100,21	100,24	100,3	99,59
Нераствори- мый остаток по отноше- нию к взя- той навеске (в вес. %)	—	—	—	—	—	—	0,51	7,92	—	0,27	10,00	—

Аналитик Е. А. Кульчицкая

П р и м е ч а н и я: 1. Пробы нефелина, взятые для анализов I и II, растворялись в слабой соляной кислоте. Вес нерастворимого остатка вычитывался из общего веса навески. Состав нефелина рассчитывался из навески за вычетом нерастворимого остатка.

2. I — состав нефелина по данным анализа солянокислых вытяжек из прозрачных участков кристаллов (зона а); II — состав нефелина на участках с включениями (зона б); III — валовой состав кристаллов нефелина на участках развития включений (зона б).

3. Определение FeO в анализах I и воды в анализах I и II производилось из отдельных навесок без растворения их в кислоте и отделения включений.

а Fe₂O₃ увеличивается¹. Вода (0,3—1,2%) установлена в пробах нефелина из обеих зон, причем более высокое содержание ее характерно для зоны б.

Более существенные расхождения устанавливаются при сравнении химических составов нефелина из зон а и б, полученных путем анализа солянокислых вытяжек (табл. 1, анализы I и II). Так, в нефелине из зоны б содержание железа в пересчете на Fe₂O₃ уменьшается в 2—10 раз по сравнению с зоной а. Особенно это заметно в кристалле 14, для которого характерно наиболее высокое содержание железа. Кроме того, в нефелине из зоны б заметно уменьшается количество SiO₂ при одновременном увеличении Al₂O₃ и K₂O. Содержание CaO и Na₂O в нефелине из обеих зон остается примерно одинаковым.

ЭПР и спектры оптического поглощения

Спектры ЭПР и оптического поглощения исследовались для установления позиции железа в структуре нефелина. Использовать эффект Мёссбауэра в данном случае не представлялось возможным из-за низкого содержания железа в исследуемых образцах.

¹ Определение закисного железа в зоне а производилось из отдельных навесок после их спекания. Если учесть незначительное содержание нерастворимого остатка в пробах из этой зоны, то можно полагать, что полученные результаты отвечают истинному содержанию закисного железа в прозрачном нефелине.

Обсуждение результатов

В результате выполненных исследований получено достаточно данных для суждения о природе включений эгирина в изученных объектах. При этом принимаются во внимание те положения, которые были взяты в качестве исходных при определении методики и целей исследований.

Наиболее существенным результатом является установление закономерного изменения химического состава и структурного состояния нефелина на участках размещения включений эгирина (зона *б*) по сравнению с составом нефелина в прозрачных частях кристаллов (зона *а*). Эта закономерность четко наблюдается во всех изученных кристаллах и выражается в том, что в составе нефелина из зоны *б* по сравнению с зоной *а* возрастает содержание K_2O и Al_2O_3 , уменьшается количество SiO_2 и резко падает содержание железа. В то же время валовый состав зоны *б* отвечает химическому составу нефелина и включений и по содержанию главных компонентов и железа практически соответствует химическому составу прозрачного нефелина из зоны *а*. При этом железо в зоне *а*, входящее в состав нефелина в качестве структурной примеси, как было установлено при изучении спектров оптического поглощения и ЭПР, в зоне *б* оказывается почти полностью связанным во включениях эгирина.

Исчезновение напряжений в структуре нефелина на участках развития включений эгирина, вызывающих искажения кремнекислородных тетраэдров в структуре прозрачных участков кристаллов, свидетельствует о том, что процесс образования включений сопровождался общим упорядочением структуры нефелина. Эта упорядоченность проявляется и в том, что из структуры нефелина при образовании включений удаляется изоморфная примесь железа. Совокупность установленных фактов приводит к выводу, что образование включений эгирина происходило за счет вещества нефелина в результате структурных превращений в краевых частях кристаллов. По своему механизму этот процесс, по-видимому, аналогичен распаду твердого раствора, и включения эгирина следует отнести к экссоллюционному типу (Смит, 1956). Таким образом, прозрачные участки в кристаллах представляют собой реликты нефелина, состав и структура которого отвечают условиям его первичной кристаллизации.

Другие возможные варианты возникновения включений эгирина — за счет проникновения в кристаллы нефелина растворов, содержащих железо, или как результат совместной кристаллизации нефелина и эгирина, являются менее доказательными. Первому из этих предположений противоречит одинаковое содержание железа в разных участках кристаллов, независимо от того, есть ли там включения эгирина. Второе допущение отвергается уже самим характером размещения в кристаллах участков с включениями эгирина: неправильной зональностью и отсутствием связи включений с зонами роста кристалла-хозяина, приуроченностью отдельных участков с включениями к узким зонам — «языкам», проникающим в прозрачный нефелин вдоль залеченных трещин, а также ориентировкой включений. Кроме того, одно и то же содержание железа в зонах *а* и *б* не подтверждает в данном случае предположения о наличии в период кристаллизации нефелина этапов, когда минералообразующая среда заметно обогащалась железом.

Наличие в подавляющем большинстве просмотренных кристаллов реликтов первичного прозрачного нефелина говорит о том, что структурные превращения и выделение включений эгирина не связаны с общим снижением температуры в остывающем пегматитовом теле, так как в этом случае процесс распространился бы на весь объем кристалла. Нарушение равновесия в структуре первичного нефелина и образование включений эгирина, по-видимому, являются следствием метаморфизирующего воздействия на нефелин постмагматических растворов, содержащих калий. В пользу этого

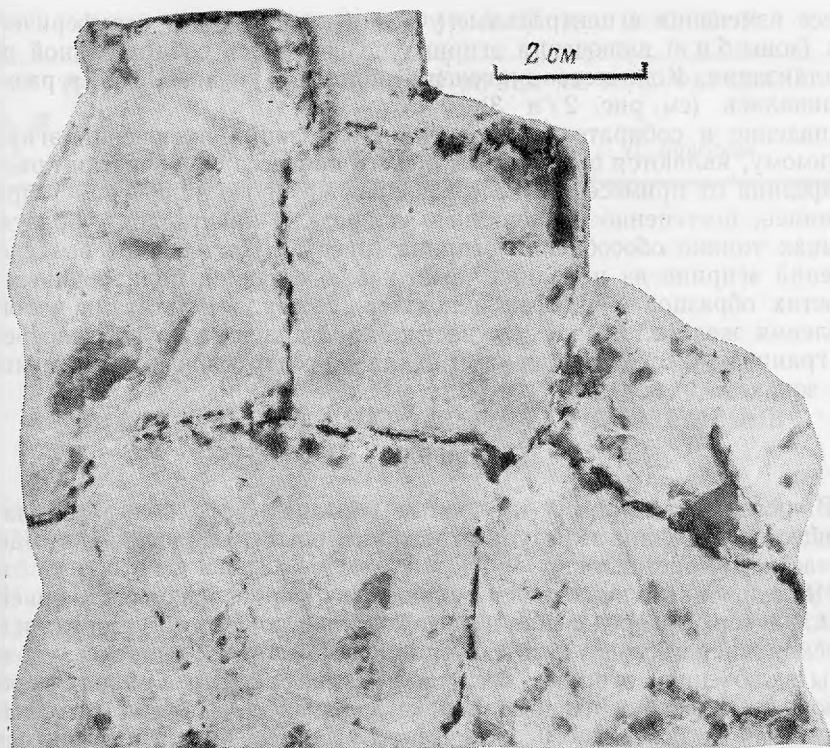


Рис. 5. Обособление эгирина на границе кристаллов нефелина (жила пегматита 8)

свидетельствует четкая парагенетическая связь включений эгирина с включениями калиевого полевого шпата (последние, вероятно, возникли в результате метасоматического взаимодействия раствора с веществом первичного нефелина), возрастание содержания калия в составе нефелина на участках развития включений и увеличение содержания воды на тех же участках. Последнее обстоятельство вызвано, вероятно, наличием небольшого количества вторичных минералов, содержащих воду (гидронфелин, цеолиты, анальцит и др.), которые образовались в процессе воздействия растворов на нефелин, либо проникновением молекулы воды в дефекты кристаллической решетки нефелина.

Процесс образования включений эгирина в нефелине представляется следующим образом. В постмагматическую стадию развития пегматитового процесса ранее выделившиеся кристаллы нефелина подверглись воздействию метаморфизирующих растворов, путями проникновения которых служили трещины (главным образом спайности) в нефелине. Процесс изменения нефелина начинался с периферии и постепенно продвигался в глубь кристалла. Те кристаллы нефелина, которые были заключены в плотный чехол агрегата темно-зеленого игольчатого эгирина, оказались изолированными от воздействия растворов и изменению не подверглись. Так как кристаллизация темно-зеленого игольчатого эгиринового чехла относится к заключительному этапу магматического минералообразования, это прямо указывает на приуроченность процесса изменения нефелина к постмагматической стадии формирования пегматита.

Можно полагать, что рассмотренный процесс изменения нефелина был сравнительно кратковременным, так как в большинстве кристаллов сохранились реликты первичного прозрачного нефелина.

Образование включений начиналось с выделения мельчайших кристалликов эгирина на переднем крае фронта изменения. По мере продвижения

процесса изменения в центральные участки кристаллов в периферических частях (зоны б и в) включения эгирина подвергались собирательной перекристаллизации. Количество включений при этом уменьшалось, а размеры увеличивались (см. рис. 2 и 3).

Выпадение и собирательная перекристаллизация включений эгирина, по-видимому, являются выражением общего процесса самоочистки кристаллов нефелина от примесей, в ходе развития которого включения эгирина, укрупняясь, постепенно вытеснялись за пределы кристаллов, образуя на их стыках тонкие обособления эгирина (рис. 5). Постепенное вытеснение включений эгирина из нефелина четко наблюдается на полированных по поверхностям образцов в шлифах и подтверждается результатами валового определения железа. В краевых частях кристаллов (зона в), непосредственно граничащих с обособлениями эгирина, содержание железа меньше, чем в зонах а и б.

ВЫВОДЫ

1. Включения эгирина в изученных образцах нефелина возникли за счет вещества нефелина в результате структурных превращений в отдельных участках кристаллов.

2. Исследованные включения эгирина по форме, размерам, ориентировке, характеру распределения в пределах участков своего развития и специфическому парагенезису с включениями калиевого полевого шпата аналогичны включениям эгирина, беспорядочно рассеянным в зернах породообразующего нефелина горных пород Хибинского щелочного массива. Эта аналогия и особенности химического состава хибинского нефелина (Галахов, 1962; Дорфман, 1962; Дудкин и др., 1964) дают основание полагать, что процесс образования включений эгирина в результате структурных превращений в нефелине широко проявился в горных породах Хибинского массива на стадии их постмагматического (возможно, автоматоматического) изменения. Представляется, что при использовании данных химического состава нефелина для решения петрологических вопросов включения эгирина следует рассматривать не как постороннюю механическую примесь, лишенную информативного смысла, а как возможную часть первичного состава нефелина.

Литература

- Альтшулер С. А., Козырев Б. М. Электронный парамагнитный резонанс. Гос. изд-во физ.-мат., лит.-ры, 1961.
- Бальхаузен К. Введение в теорию поля лигандов. Изд-во «Мир», 1964.
- Галахов А. В. Рисчорриты Хибинского щелочного массива. Изд-во АН СССР, 1959.
- Галахов А. В. Особенности породообразующего нефелина Хибинского щелочного массива. — В сб. «Материалы по минералогии Кольского п-ова», вып. 3. Изд-во Кольск. фил. АН СССР, 1962.
- Дорфман М. Д. Минералогия пегматитов и зон выветривания в ийолит-уртитях горы Юкспор Хибинского массива. Изд-во АН СССР, 1962.
- Дудкин О. Б., Козырева Л. В., Померанцева Н. Г. Минералогия апатитовых месторождений Хибинских тундр. Изд-во «Наука», 1964.
- Ермаков Н. П. Исследования минералообразующих растворов. Изд-во Харьковск. ун-та, 1950.
- Иванова Т. Н. Апатитовые месторождения Хибинских тундр. Госгеолтехиздат, 1963.
- Икорский С. В. Органическое вещество в минералах изверженных горных пород (на примере Хибинского щелочного массива). Изд-во «Наука», 1967.
- Ляхов Ю. В., Пизнюр А. В. О сингенетических твердых включениях в минералах. Сб. Львовск. ун-та, 1964, вып. 2, № 18.
- Смит Ф. Г. Геологическая термометрия по включениям минералов. ИЛ, 1956.
- Vancroft G. M., Borns R. G. Interpretation of the electronic spectra of iron in pyroxines. — Amer. Min., 1967, 52.
- Fayer G. H., Monning P. G., Nickel E. H. The polarized optical absorption spectra of tourmaline, cordierite, chloritoid and vivianite. — Amer. Min., 1968, 53, № 7, 8.

Т. Н. ИВАНОВА, В. Г. ФЕКЛИЧЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОТВЕРДОСТИ СПОДУМЕНОВ

О микротвердости сподуменов имеются скудные данные. С. И. Лебедева (1963) для трех измеренных образцов приводит величину микротвердости, колеблющуюся от 948 до 1176 кГ/мм^2 (среднее 1055 кГ/мм^2).

Нами исследовалась микротвердость сподуменов на обширном материале практически из всех типов месторождений этого минерала. Исследования проводились на образцах авторов, а также полученных из Минералогического музея им. А. Е. Ферсмана АН СССР.

На приборе ПМТ-3 было исследовано более 30 образцов. На одной грани при одной ориентировке делалось 10—20 отпечатков; из результатов измерений длин диагоналей отпечатков выводились средние значения с последующим получением величины микротвердости. Отпечатки ориентировались параллельно и под углом 45° к направлению следов спайности на грани. Стандартная выдержка индентора под нагрузкой составляла 5 сек. Измерения проводились на естественных сколах параллельно спайности или отдельности, а также на полированных плоскостях, параллельных тем или иным граням (угол отклонения от естественной грани при полировке составлял $1-2^\circ$). Поскольку обычно образцы представляли собой выколки, а не целые кристаллы, то простые формы граней определялись, исходя из характера спайности и отдельности с учетом формы и строения отпечатков. Использовались данные по симметрии отпечатков в соответствии с симметрией и структурой сподумена. Предварительно особенности формы и строения отпечатков в зависимости от типа грани были изучены на нескольких эталонных кристаллах, на которых простые формы граней были определены рентгеновским методом на монокристаллах и оптически в иммерсии по прямому погасанию на грани (100). Кроме того, было выяснено, что эта грань обладает очень малой анизотропией микротвердости. Грань (010) легко определялась по максимальной анизотропии микротвердости, а грань (001) — по характерной ступенчатой структуре отпечатков и следам спайности нескольких направлений.

При массовых измерениях использовались графики зависимости микротвердости H от длины диагонали d (Иванова, Теремецкая, 1971₂).

Ниже приводятся данные о зависимости микротвердости сподуменов от разных факторов.

**Зависимость микротвердости от величины нагрузки
и качества поверхности**

Чтобы выбрать правильную нагрузку для измерения твердости сподуменов методом микровдавливания, изучалась зависимость микротвердости от величины нагрузки на индентор. Измерения проводились на поверхности

отдельности по плоскости (100) образца сподумена из Восточного Казахстана. Результаты измерений следующие:

Нагрузка, Г	30	40	50	70	100	150	200
Микротвердость, кг/мм^2	1200	1176	1058	1000	897	908	956

Исходя из этих данных, оптимальная нагрузка для измерения микротвердости сподумена составляет 100—150 Г. При такой нагрузке и проводились все массовые измерения микротвердости сподуменов на гранях (100). Нагрузка в 150 Г немного предпочтительнее 100 Г, но при ней получается значительное количество трещин, иногда затрудняющих измерение длины диагонали. Поэтому в большинстве случаев мы вели измерения при нагрузке 100 Г. На других гранях микротвердость измерялась при той же нагрузке. Измерения микротвердости сподуменов удобно измерять на сколах, параллельных плоскостям спайности по (110) или отдельности по (100). В частности, рекомендуемые измерения по (100) обычно проводятся на сколах отдельности. Однако поверхность скола по отдельности или спайности не всегда получается ровной, на ней не всегда можно выбрать площадки достаточной величины. В таких случаях скол приполировывается.

При массовых измерениях микротвердости сподуменов было установлено, что у одного и того же образца микротвердость, измеренная на естественном сколе, всегда выше, чем измеренная на полированной поверхности. Разница в величинах микротвердости составляет 37—49 кг/мм^2

Т а б л и ц а 1

Микротвердость H (в кг/мм^2) на полированной поверхности * и естественном сколе по (100)

Место взятия образца	Естественный скол, H_1	Полированная поверхность, H_2	Разница $H_1 - H_2$
Восточная Сибирь	766	729	37
Восточный Казахстан	908	866	42
То же	937	897	40
Восточная Сибирь	937	897	40
То же	993	956	37
» »	1015	966	49
» »	1024	976	48
» »	1026	981	48
» »	1053	1011	42
» »	1075	1026	49

* Угол отклонения полированной поверхности от естественного скола не более 1—2°.

(табл. 1). Эти числа, или среднюю разницу в величинах микротвердости, равную 43 кг/мм^2 , можно учитывать при сопоставлении микротвердости сподуменов на грани (100), если она измерена у одних образцов на естественных сколах, а у других — на полированной поверхности.

Анизотропия микротвердости сподуменов

Анизотропия микротвердости сподумена выражена отчетливо. Средняя твердость на разных гранях значительно отличается (анизотропия II рода по С. И. Лебедевой, 1963). Но в пределах одной грани — особенно резко это выражено на грани (010) — также наблюдается анизотропия микротвердости (анизотропия I рода по С. И. Лебедевой, 1963). Последняя выражается в том, что с изменением направления диагонали отпечатка от инден-

Величины микротвердости H (в $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$) и длины диагоналей d в делениях окуляр-микрометра на разных гранях сподумена Ф-2 при разной ориентировке диагоналей на полированной поверхности

Грань	Положение диагонали	$d_{\text{ср}}$	$H_{\text{ср}}$	Грань	Положение диагонали	$d_{\text{ср}}$	$H_{\text{ср}}$
(100)	$\perp [001]$	44,7	949	(001)	$\parallel [010]$	48,6	795
	$\parallel [001]$	44,4	962		$\perp [010]$	47,9	819
	$<45^\circ$	44,8	944		$<45^\circ$	48,2	810
(010)	$\perp [001]$	45,6	910	(110)	$\perp [001]$	42,7	1042
	$\parallel [001]$	42,8	1036		$\parallel [001]$	42,5	1050
	$<45^\circ$	44,1	979		$<45^\circ$	42,7	1042

тора на грани ее величина d меняется и, следовательно, меняется и величина микротвердости. В табл. 2 показано на примере обр. Ф-2 изменение длин диагоналей d и соответственно твердости H по разным граням и в зависимости от ориентировки диагоналей в пределах одной грани. При положении отпечатка под углами 0 и 45° на гранях (100), (001) и (110) по отношению к кристаллографическим направлениям (ребрам граней, следам спайности) анизотропия не проявляется — разница средних значений H в паре диагоналей равна $0-24 \kappa\Gamma/\text{мм}^2$, что близко к ошибке измерения. При массовых измерениях микротвердости ее можно определять на гранях (100), (110) и (001) в нескольких направлениях диагоналей и брать для них среднее значение без учета анизотропии I рода. На грани (010) анизотропия I рода значительнее и ее нужно учитывать. Для образца Ф-2 коэффициент анизотропии твердости I рода на грани (010) $K_{H_1} = \frac{1036}{910} = 1,14$; величина анизотропии микротвердости $H_{\Delta 1} = H \parallel [001] - H \perp [001] = 126 \kappa\Gamma/\text{мм}^2$.



Рис. 1. Сечения розы микротвердости на различных гранях кристалла сподумена (обр. Ф-2)

Мы рассчитываем анизотропию микротвердости не только в виде коэффициента анизотропии K_H , т. е. отношения, но и в виде разности величин микротвердости $H_{\Delta} = H_{\text{max}} - H_{\text{min}}$, т. е. величины анизотропии микротвердости. Величина H_{Δ} имеет размерность $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$, как и сама величина микротвердости. Величина анизотропии микротвердости позволяет учитывать и сравнивать малую анизотропию микротвердости, не зависящую от величины самой твердости.

Для кристалла Ф-2 вычислены также коэффициенты анизотропии твердости II рода

$$K_{H_2} = \frac{H_{110}}{H_{001}} = \frac{1042}{810} = 1,29; \quad K_{H_2} = \frac{H_{100}}{H_{001}} = \frac{944}{810} = 1,17;$$

$$K_{H_2} = \frac{H_{110}}{H_{100}} = \frac{1042}{944} = 1,10.$$

Соответствующие величины анизотропии микротвердости H_{Δ_2} равны 232, 134 и 98 кг/мм^2 .

На рис. 1 показаны розы микротвердости на развертке граней (100), (110), (010) и (001).

Т а б л и ц а 3

Твердость (в кг/мм^2), величина анизотропии микротвердости H_{Δ} (в кг/мм^2) и коэффициент анизотропии твердости K_H сподуменов на полированной поверхности

№ образца	H (100)	H (010)		H (001)	(100), (001)		(010)	
		\perp [001]	\parallel [001]		H_{Δ_2}	K_{H_2}	H_{Δ_1}	K_{H_1}
258	729	687	721	652	77	1,12	34	1,05
219	976	832	964	766	210	1,27	132	1,16
174	1011	869	1008	792	219	1,28	139	1,16
75	1029	890	1030	864	165	1,19	140	1,16
Ф-2	955	910	1036	812	143	1,17	126	1,14
М-1	1141	967	1138	940	250	1,21	201	1,18

В табл. 3 приведены результаты расчета анизотропии I и II рода для кристаллов с разной величиной средней твердости. Коэффициенты анизотропии твердости и величины анизотропии микротвердости I и II рода за исключением обр. 258, обладающего очень низкой средней твердостью, колеблются незначительно.

Зависимость микротвердости сподуменов от степени однородности (прозрачности) и химического состава

В табл. 4 приведены результаты измерения микротвердости на грани (100) сподуменов из разных месторождений Советского Союза и других стран. Измерения проводились на сколе по (100), так как эта форма не характеризуется анизотропией микротвердости и все данные легко сопоставимы. Всего измерено 30 образцов разнообразных сподуменов из пегматитовых месторождений. Результаты измерений показывают, что величина микротвердости не зависит от типа месторождения. На одном и том же месторождении могут встречаться сподумены с сильно отличающейся микротвердостью (обр. 15537, 14613, 49557 — Уте, Швеция; обр. 75, 174, 73, 219, 107, 8, 258 — одно из месторождений Восточной Сибири). На примере последнего месторождения показано (Иванова, Теремецкая, 1971₁), что микротвердость сподуменов закономерно изменяется с изменением его химического состава.

Влияние на величину микротвердости степени прозрачности образца выражается в том, что все сподумены с наибольшей величиной микротвердости (1251—1129 кг/мм^2) прозрачны, а все сподумены с наименьшей величиной микротвердости (908—731 кг/мм^2) непрозрачны. Непрозрачные сподумены обладают микротрещиноватостью, содержат мелкие газово-жидкие и твердые включения, слабо подвержены замещению слюдой.

Микротвердость сподуменов на грани (100) из разных месторождений

№ образца	Место взятия образца	Дополнительные минералы ассоциации	Характеристика минерала	Микротвердость, кг/мм ²
56055	Забайкалье	Кварц, альбит	Светло-зеленый, прозрачный	1251
64890	Мадагаскар, Махаритра	?	Бесцветный, прозрачный	1211
M-1	Забайкалье	Кварц, альбит	Светло-зеленый, прозрачный	1184
57411	Кольский полуостров	Кварц	Светло-розовый, прозрачный	1129
6109	Австрия, Тироль	?	Светло-серый, матовый	1112
53927	Кольский полуостров	Кварц, рубеллит, альбит, поллуцит	Бесцветный, полупрозрачный	1100
75	Восточная Сибирь	Кварц	Светло-серый, полупрозрачный	1075
64665	Китай, Синь-Цзянь	?	Светло-розовый, полупрозрачный	1068
174	Восточная Сибирь	Кварц, альбит, мусковит	Серый, матовый	1053
15537	Швеция, Уте	Микроклин, кварц, альбит, шерл	Зеленый, полупрозрачный	1045
64655	Кольский полуостров	Кварц, альбит, турмалин	Белый, матовый	1030
69551	То же	Кварц, альбит, полихромный турмалин, микроклин	Светло-розовый, полупрозрачный	1028
Ф-2	Тува	Кварц, мусковит, турмалин, апатит	То же	1026
15538	США, Массачусетс	Кварц, мусковит, турмалин, апатит	» »	1026
73	Восточная Сибирь	Кварц	Светло-серый, матовый	1025
219	То же	Кварц, микроклин	Серый, матовый	1024
107	» »	Кварц, альбит	Серый, полупрозрачный	1014
69148	США, Северная Каролина	Кварц, мусковит, альбит	Белый, полупрозрачный	1002

Т а б л и ц а 4 (окончание)

№ образца	Место взятия образца	Дополнительные минералы ассоциации	Характеристика минерала	Микротвердость, кг/мм ²
8	Восточная Сибирь	Кварц, микроклин	Светло-серый, матовый	986
К-3	Восточный Казахстан	Кварц, альбит	Белый, матовый	937
55614	Киргизия	Кварц, альбит, мусковит	То же	910
61640	Забайкалье	Кварц, альбит, мусковит	Белый, полупрозрачный	909
С-4	Восточный Казахстан	Кварц	Белый, матовый	908
45267	Средняя Азия	Кварц, альбит, мусковит	Светло-желтый, матовый	897
62405	Канада, Квебек	Кварц, альбит, касситерит	Зеленый, матовый	824
ФС-5	Тува	Кварц, альбит, фуксит	То же	823
68716	Финляндия, Каустинен	Кварц, альбит, микроклин	Серый, матовый	790
258	Восточная Сибирь	Кварц, альбит, мусковит	То же	766
14613	Швеция, Уте	Кварц, турмалин, микроклин	Белый, матовый	750
49557	То же	Кварц, микроклин, турмалин	Светло-зеленый, матовый	731

Предыдущими исследованиями (Гордиенко, Каленчук, 1966; Иванова, Теремецкая, 1971; Фекличев, Иванова, 1970) установлено, что химическая изменчивость сподумена выражена главным образом в разном содержании лития. Содержание лития в сподуменах может уменьшаться на половину и более по сравнению с теоретическим составом сподумена. Все сильно обедненные литием сподумены содержат много воды, а также другие примеси щелочных и щелочноземельных элементов. Замещения другого обязательного компонента сподумена — алюминия проявлены обычно в менее значительной степени. В сподуменах часто, но в небольшом количестве

Микротвердость сподумена на грани (100) и содержание в нем лития

№ образца	Место взятия образца	Степень прозрачности	Микротвердость, кг/мм ²		Содержание Li ₂ O, вес. %	Литературный источник
			естественный скол	полированная поверхность		
258	Восточная Сибирь	Матовый	766	729	4,30	Иванова, Теремецкая, 1971
ФС-5	Тува	»	823	—	5,82	Самсонова, Фекличев, 1962
С-4	Восточный Казахстан	»	908	866	6,70	Минералогия редких элементов, 1964
К-3	То же	»	937	897	6,95	Тот же
219	Восточная Сибирь	»	1024	976	6,99	Иванова, Теремецкая, 1971
69551	Кольский полуостров	Полупрозрачный	1028	—	7,18	Минералогия редких элементов, 1969
174	Восточная Сибирь	Матовый	1053	1011	7,26	Иванова, Теремецкая, 1971
Ф-2	То же	»	1026	981	7,58	Самсонова, Фекличев, 1962
75	» »	Полупрозрачный	1075	1026	7,68	Иванова, Теремецкая, 1971
	Синтетический	Прозрачный	—	1178	8,10	Расчет из формулы

алюминий замещается железом, реже хромом и некоторыми другими элементами.

Величины микротвердости сподуменов сопоставлены с содержанием в них Li₂O (табл. 5). Здесь же указана степень прозрачности этих минералов. По этим результатам построены графики (отдельно для естественного скола и полированной поверхности) зависимости микротвердости сподумена на плоскости (100) от содержания Li₂O (рис. 2).

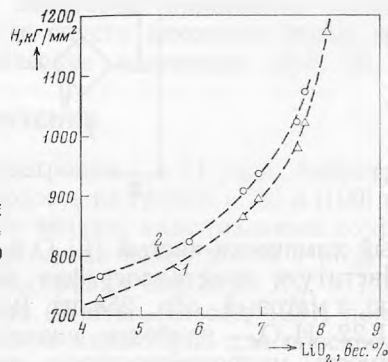
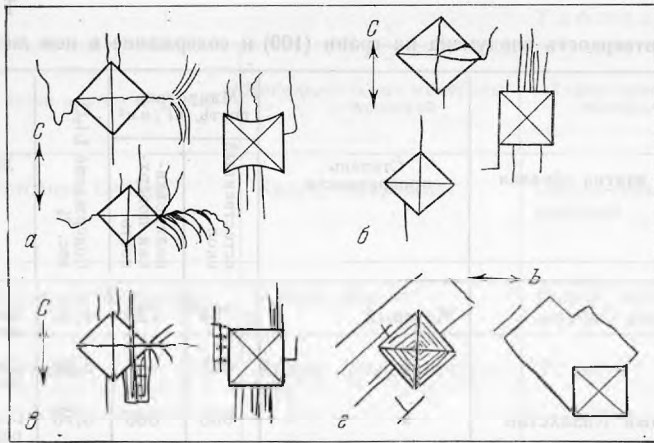


Рис. 2. Зависимость величины микротвердости на грани (100) сподуменов от содержания Li₂O
1 — на полированной поверхности;
2 — на естественной поверхности

Несмотря на некоторый разброс данных, обусловленный влиянием других примесей (кроме воды), замещающих литий в сподумене (например, натрий), а также степенью прозрачности, хорошо выдерживается закономерное увеличение микротвердости с увеличением содержания Li₂O. Так,



3

Рис. 3. Отпечатки на гранях сподумена, нагрузка 100 Г

a—*г* — на полированной поверхности; *a* — грань (100), *б* — грань (010), *в* — грань (110); *г* — грань (001)

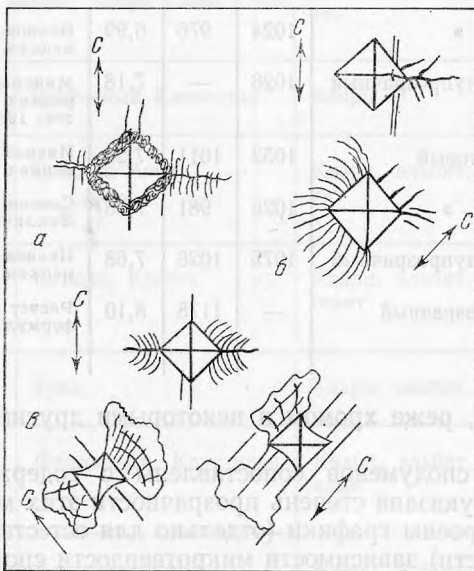


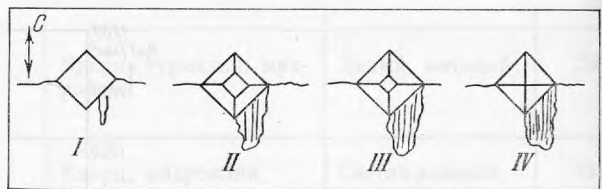
Рис. 4. Отпечатки на естественных гранях, нагрузка 100 Г

a — обр. 64655, грань (100), сподумен с включениями; *б* — обр. ФС-5, грань (110), гидденит; *в* — обр. 64665, грань (100), кунцит

Рис. 5. Отпечатки на естественных гранях сподумена, нагрузка 100 Г. Восстановление отпечатка на грани (100) кристалла сподумена (обр. 73)

I — сразу после получения; *II* — через 1—2 мин; *III* — еще через 15 сек; *IV* — еще через 5 сек

4



5

прозрачный химически чистый (Li_2O 8,1%) синтетический сподумен (образец из Института кристаллографии АН СССР) обладает самой высокой твердостью, а матовый обр. 258 из Восточной Сибири, содержащий 4,30% Li_2O и 1,22 H_2O , — наиболее низкой.

Зависимость микротвердости от содержания примесей, замещающих алюминий (Fe, Cr, Mn), нельзя точно установить из-за малого содержания этих примесей и сложности химического состава природного сподумена. Величина микротвердости образцов гидденита (Cr-содержащая разновидность) из Восточной Сибири на сколе (100) составляет 823 кГ/мм^2 , а кунци-

та (Mn-содержащая разновидность) из Китая — 1068 кг/мм^2 . Эти значения лежат в диапазоне микротвердости обычных сподуменов, содержащих 6–7% Li_2O .

Форма и строение отпечатков от индентора

Форма и строение отпечатков от индентора на сподумене зависят от многих факторов (Дмитриев, 1949; Мокиевский, 1959). С увеличением нагрузки увеличивается не только размер отпечатка, но и количество трещин вокруг него, происходит скалывание вещества кристалла у краев отпечатка. При больших нагрузках (200 Г) отпечаток иногда разрушается.

Время нахождения индентора под нагрузкой также сказывается на строении отпечатков. При длительном выдерживании трещин больше, качество отпечатков хуже. Отпечатки на одноименных гранях сохраняют характерные индивидуальные черты, так что по ним безошибочно можно определять тип грани. Отпечатки на разноименных гранях различаются.

Типичные особенности отпечатков на разных полированных гранях сподумена (обр. 75) показаны на рис. 3. Морфологические особенности отпечатков на естественных и отполированных гранях мало отличаются. У отпечатков на полированных поверхностях большее количество трещин.

На совершенно прозрачных сподуменах максимальной твердости (обр. М-1) при нагрузке 100 Г получались четкие отпечатки (почти без трещин вокруг) на всех гранях, но наблюдалось отслаивание поверхности на грани (100) в виде четко выраженных прямоугольных пластинок. Для кристаллов сподумена повышенной твердости (прозрачных и полупрозрачных) на гранях (100) отслаивание прямоугольных или близких к ним пластинок около отпечатков было очень типичным. У кристаллов низкой общей твердости, обусловленной непрозрачностью и химическим составом (обр. 258), отпечатки имели четкую форму и ровные края или искривленные и почти округлые края. На грани (100) матовых сподуменов низкой твердости, переполненных газово-жидкими включениями, часто получались отпечатки с валиками по краям, образованными из деформированного кристалла (рис. 4, а).

Форма и строение отпечатков на разновидностях сподумена — гиддените и кунците и на обычных сподуменах принципиально не отличались (рис. 4, б, в). Одновременно появление симметричных и искаженных отпечатков в пределах одной грани было характерно для пластически деформированных кристаллов сподумена и более четко выявлялось на гранях (010). Даже макроскопическое рассмотрение выявляло блоковое строение таких кристаллов, аналогичное описанному А. Ф. Головачевым и В. А. Мокиевским (1966). На гранях (100) некоторых кристаллов наблюдалось восстановление формы отпечатка, когда спустя некоторое время после его получения он испытывал морфологические изменения (рис. 5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. У сподуменов наблюдается анизотропия I и II рода. Анизотропия II рода выражена в том, что средняя твердость на гранях (110) и (100) наиболее высокая, а на гранях (001) — наиболее низкая; максимальный коэффициент анизотропии II рода $K_{H_2} = 1,29$. Отчетливая анизотропия I рода установлена на грани (010), коэффициент анизотропии твердости $K_{H_1} = 1,14—1,18$.

Рассмотрение структуры сподумена (Wagren, Biscoe, 1931) показывает, что наибольшая ретикулярная плотность характерна для плоскостей (110) и (100), наименьшая — для плоскости (001). Плотность заполнения атомами рядов, лежащих на грани (010) и параллельных оси [100], значительно выше, чем у рядов, которые лежат вдоль поперечных оси [100] направлений. Это качественно объясняет полученные для сподумена величины анизотропии микротвердости I и II рода. Заметим, что повышенной

микротвердостью обладали спайные грани (с отдельностью и без нее), пониженной — те грани сподумена, на которых спайность и отдельность отсутствовали. Таким образом, по взаимному распределению направлений спайности и отдельности, величинам микротвердости и ее анизотропии можно давать качественную структурную интерпретацию, что согласуется с распределением ретикулярных плотностей и направлений сил связи.

2. Микротвердость разнообразных сподуменов на естественной грани (100) колеблется от 781 кг/мм^2 (Уте, Швеция) до 1251 кг/мм^2 (Забайкалье). Прозрачные сподумены обладают повышенной микротвердостью, матовые — пониженной, сподумены средней микротвердости могут быть прозрачными и матовыми, но чаще они полупрозрачные. Матовость сподуменов обусловлена наличием микротрещин, газо-жидких и твердых микровключений, а также процессами замещения. Все эти факторы, нарушающие фазовую гомогенность, должны понижать и твердость сподумена.

3. Пониженной твердостью обладают сподумены, в которых часть лития замещается натрием и другими щелочными ионами и водой (в виде оксония). Щелочные катионы и оксоний имеют более крупные размеры, чем литий, что приводит к изменению структуры. Но более важно, что связь Li—O прочнее связи Na—O и тем более $\text{H}_3\text{O—O}$.

На одном и том же месторождении микротвердость сподуменов может варьировать в широких пределах. Поэтому по величине микротвердости сподумена нельзя судить о типе его месторождения.

4. Микротвердость сподуменов на их полированных поверхностях ниже (на 37—49 кг/мм^2), чем на естественных поверхностях (сколах или гранях). В процессе шлифовки и полировки увеличивается микротрещиноватость сподумена по плоскостям спайности и отдельности. При скалывании параллельно спайности или отдельности поверхность грани имеет очень мало изломов (в идеале одна плоскость). При полировке на поверхность выходят под косым углом многие плоские сетки, заполненные атомами.

5. Особенности формы и строения отпечатков от индентора позволяют определять разные измеряемые грани сподумена, а также выделять сподумены, содержащие включения.

Авторы выражают благодарность А. Г. Теремецкой и С. И. Лебедевой за просмотр статьи и ценные замечания.

Литература

- Головачев А. Ф., Мокиевский В. А. О пластической деформации и последующих химических изменениях кристаллов сподумена. — В сб. «Генезис минеральных индивидов и агрегатов». Изд-во «Наука», 1966.
- Гордиенко В. В., Каленчук Г. Е. О химической природе сподумена. — Записки Всес. мин. об-ва, 1966, вып. 2.
- Дмитриев С. Д. Применение прибора микротвердости ПМТ-2 конструкции М. М. Хрущева и Е. С. Берковича для диагностики минералов. — Записки Всес. мин. об-ва, 1949, ч. 78, вып. 4.
- Иванова Т. Н., Теремецкая А. Г. Исследование сподуменов, подверженных изменению и псевдоморфизации в одном из пегматитовых месторождений Восточной Сибири. — В сб. «Методические минералогические исследования». Изд-во «Наука», 1971₁.
- Иванова Т. Н., Теремецкая А. Г. Графики для вычисления величины микротвердости при массовых измерениях на приборе ПМТ-3. — В сб. «Методические минералогические исследования». Изд-во «Наука», 1971₂.
- Лебедева С. И. Определение микротвердости минералов. Изд-во АН СССР, 1963. Минералогия редких элементов. Изд-во «Наука», 1964.
- Мокиевский В. А. Зависимость формы отпечатка от симметрии граней кристаллов при определении твердости методом вдавливания алмазной пирамиды. — Кристаллография, 1959, 4, вып. 3.
- Самсонова Н. С., Фекличев В. Г. Гадденит из гранитных пегматитов Сибири. — Труды ИМГРЭ, 1962, вып. 8.
- Фекличев В. Г., Иванова Т. Н. Закономерности химического изменения сподумена в пегматитах. — В сб. «Методические минералогические исследования». Изд-во «Наука», 1971.
- Warren B. E., Biscoe J. The crystal structure of the monoclinic pyroxenes. — Z. Kristallogr., 1931, 80, Н. 5—6.

В. А. КОРНЕТОВА, М. Е. КАЗАКОВА

**УРАНОВО-РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЙ ЦИРТОЛИТ
ИЗ ПЕГМАТИТОВЫХ ЖИЛ АДУН-ЧОЛОНА**

Циртолит как акцессорный минерал встречается в пегматитовых жилах Адун-Чолон. Диапазон выделения этого минерала большой. Наблюдается около трех ассоциаций, сменяющихся по мере снижения температуры одна другую.

Наиболее ранняя ассоциация — циртолит в микроклине совместно с ильменитом. Здесь облик кристаллов короткопризматический, грани матовые, цвет светло-коричневый. Очень часто встречаются сростки кристаллов со скипетровидным или черепитчатым расположением граней головки, что характерно для циртолитов вообще.

Иногда кристаллы располагаются в микроклине цепочками, выделяясь по сети трещин, возможно, перед началом альбитизации. Облик их в этом случае тетрагональный короткостолбчатый с пирамидой и призмой одного рода. Изредка встречаются розетки плоских и коротких кристалликов. Вокруг циртолита во вмещающем его минерале обычно развиты радиальные трещины.

Вторая генерация, встречающаяся совместно с акцессорными ниобатами, бериллом и монацитом в морионе жилы «Тигрица», образует радиально-лучистые сростки серовато-зеленоватых кристаллов, напоминающих наэгит. Концы кристаллов в таких сростках становятся коричневатыми.

Третья разновидность циртолита, описанию которой посвящена настоящая работа, связана с альбитизацией, с последними ее этапами или даже с первыми фазами гидротермальной деятельности пегматита.

Циртолит этой разновидности длиннопризматический, почти игольчатый, образует радиально-лучистые сростки оранжево-розовых кристаллов. В пустотках эти сростки формируют колючие «кустики». Размер таких кристаллов в сростках достигает 20 мм при толщине 0,5 мм.

С циртолитом третьей генерации очень часто ассоциирует акцессорный танталовый самарскит. Иногда возникают своеобразные взаимные прорастания этих двух минералов (Корнетова и др., 1968).

В поперечном разрезе радиально-лучистый сросток кристаллов циртолита имеет зональную окраску: центр полупрозрачен и окрашен в бледно-зеленый цвет или белый с сероватыми и даже темно-серыми пятнами, далее к периферии кристаллы розовеют, одновременно становясь все более непрозрачными и, наконец, с поверхности окрашиваются в оранжево-красный цвет. Излом сростка таких кристаллов обычно занозистый, шестоватый, обнаруживающий столбики отдельных кристаллов, но излом самого кристалла — раковистый с жирным блеском свежего скола.

М. Е. Казаковой были проанализированы буровато-розовая (плотность 5,3)* и светло-зеленоватая части (плотность 4,3) радиально-лучистого

* Плотность определялась микрометодом В. Ф. Недобой. Очень колеблется, приводится среднее из шести определений.

Химический состав цирколита из Адун-Чолона и других цирколитов

Оксиды	Красный					Зеленый		Малакон Кенит-скай, Силезия (Doellner, 1918)	Цирколит, Северная Карелия** (Рудовская, 1968, обр. 424)
	вес. %	вес. % после разделения осадка	мол. коллич.	атомн. коллич. катионов	атомн. коллич. анионов	вес. %	вес. % после разделения осадка ZrO ₂ *		
CaO	1,38	1,38	0246	0246	0246	1,96	1,96	2,14	3,00
MgO	Следы	Следы	—	—	—	Следы	Следы	0,34	Следы
Fe ₂ O ₃	2,15	2,15	0134	0286	0402	1,40	1,40	2,96	1,30
SiO ₂	27,00	27,00	4500	4500	9000	26,8	26,8	29,16	25,04
TiO ₂	Следы	Следы	—	—	—	Следы	Следы	—	Нет
ThO ₂	} 6,58	7,02	0020 (ус- лов- но)	0040	0060	} 3,78	4,25	2,06	0,06
TR ₂ O ₃								3,47 (Y ₂ O ₃)	1,50
ZrO ₂	47,43	40,49	3286	3286	6572	50,30	43,34	55,28	46,39
HfO ₂	—	6,50	0308	0308	0616	—	6,49	—	4,31
Nb ₂ O ₆	0,80	0,80	0030	0060	0150	—	—	—	—
U ₃ O ₈	7,50	7,50	0089	0267	0712	10,80	10,80	—	1,29
H ₂ O+	7,84	7,84	4355	8710	4355	5,15	5,15	5,024	7,47
С у м м а	100,68	100,68	—	—	—	100,19	100,19	101,004	99,92

* Химический состав красной и зеленой разностей цирколита после исследования методом рентгено-спектрального анализа осадков ZrO₂, который содержал примесь ThO₂ для красного 0,44, для зеленого 0,47 и HfO₂ соответственно 6,50 и 6,49.

** В сумму входят также Al₂O₃ — 2,73; MnO — 0,58; P₂O₅ — 0,52; H₂O — 4,03; п. п. п. — 1,70

сростка. Первого удалось отобрать на анализ около 400 мг, второго всего 66 мг (табл. 1).

Анализ буровато-розовой разности хорошо рассчитался на химическую формулу ZrSiO₄, где место циркония занимает сумма катионов (Zr, Hf, U, TR, Th, Nb, Fe, Ca), равная 4475, что почти соответствует атомному количеству Si = 4500.

При расчете мы не принимали во внимание H₂O+, очень возможно, что она носит абсорбционный характер и является результатом метамиктного состояния минерала. Поэтому правильнее было бы писать формулу исследуемого цирколита так: (Zr, Hf, U и др.)₁SiO_{3,94}·nH₂O.

Анализ зеленого цирколита рассчитывается несколько хуже (Zr и др.)₁Si_{0,94}O_{4,08}·nH₂O, катионная часть превышает анионную. Повидимому, это объясняется трудностью анализа урансодержащего минерала из столь ничтожной навески, как 66 мг.

В химическом составе зеленого цирколита обращает на себя внимание большее по сравнению с красным количество U₃O₈, ZrO₂ и CaO, но меньше H₂O, (TR+ThO₂) и Fe.

А. Н. Лабунцов (1939) приводит анализ цирколитов, содержащих до 3,48% U₃O₈, но относит ее за счет случайных механических включений уранинита.

В нашем случае, особенно у зеленой разности, которая полупрозрачна или местами совсем прозрачна, таких включений не наблюдается, поэтому

следует считать, что U входит как изоморфная составная часть в состав катионов этих циртолитов.

В поисках аналогов химического состава изучаемых циртолитов мы нашли старый анализ (1883 год) у Дельтера (Doelter, 1918), который более или менее близок к нашему. Им оказался коричнево-красный циркон из Силезии, Кенигсхайн, аналитик Войтшах (G. Woitschach). Сравнение анализов показывает близость содержаний CaO , TR_2O_3 , SiO_2 , H_2O^+ . Главным отличием служит большое количество U_3O_8 в нашем минерале, которая в образце из Силезии полностью отсутствует.

Известная аналогия видна также при сравнении составов изучаемого циртолита и циртолита из Северной Карелии (обр. 424, аналитик А. В. Быкова; Рудовская, 1962), однако различие в содержании U значительное.

Таким образом, большие количества U_3O_8 в циртолите Адун-Чолона составляют их первую особенность.

Вторая особенность изучаемых циртолитов — высокое содержание HfO_2 (до 6,5%), $\text{ZrO}_2 : \text{HfO}_2 = 6,23$ у красной разности и 6,67 у зеленой. Определение HfO_2 производилось двумя различными методами: в лаборатории спектрального анализа ИМГРЭ (аналитик Н. А. Коровина) в осадке ZrO_2 установлено содержание HfO_2 13,3% (красная разность) и 13,2% (зеленая) и в лаборатории рентгеноспектрального анализа ИГЕМ (аналитик Г. Н. Муравицкая) в осадке ZrO_2 установлено содержание HfO_2 13,7% (красная разность) и 12,9 (зеленая). Учитывая различные навески, можно говорить о полном совпадении результатов.

Третья особенность — высокий процент редких земель (табл. 2 и рис. 1), состав которых достаточно интересен. Определение TR производилось методом хроматографии в химической лаборатории ИГЕМ В. Павлушкой. В составе TR преобладают элементы иттриевой группы: Tb+Y и Yb. В образце из Хета-Ламбина, который близок по химическому составу к нашему образцу, напротив, доминирует цериевый состав.

Т а б л и ц а 2

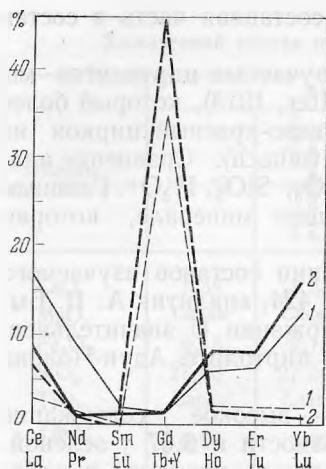
Состав редких земель в циртолитах Адун-Чолона

Окислы	% к общей сумме TR		Окислы	% к общей сумме TR	
	красный	зеленый		красный	зеленый
La_2O_3	2,8	7,1	Dy_2O_3	6,3	8,0
CeO_2	17,3	8,6	Ho_2O_3	2,0	1,3
Pr_6O_{11}	1,2	0,6	Er_2O_3	6,5	8,0
Nd_2O_3	8,9	0,8	Tm_2O_3	2,1	1,0
Sm_2O_3	2,2	0,6	Yb_2O_3	12,2	16,0
Gd_2O_3	1,5	1,3	Lu_2O_3	1,8	0,6
$\text{TR}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$	35,1	46,2			
С у м м а . . .		99,9			100,1

Четвертая особенность, вытекающая из предыдущих, — низкий процент ZrO_2 , который объясняется повышенными содержаниями TR, U, Th и Hf, изоморфно замещающих цирконий.

При сравнении внешней зоны радиально-лучистого сростка (красная разность) с внутренней (зеленая) обнаруживается ряд различий, которые можно объяснить, с одной стороны, изменением состава минералообразующих растворов в процессе роста сростка, а с другой, влиянием процессов окисления, затронувших наружные участки более глубоко, чем внутренние.

Покраснение наружных частей радиально-лучистого сростка кристаллов циртолита, вероятно, объясняется окислением Fe и переходом его из двух-



Содержание редких земель и иттрия в цирколите
 1 — красная разновидность;
 2 — зеленая разновидность

валентного состояния в трехвалентное, возможно, одновременно с увеличением его содержания за счет выноса других компонентов. Кроме того, в красных разностях благодаря некоторому разрушению решетки минералов вполне возможно и механическое накопление Fe_2O_3 , как это обычно имеет место при окислении урансодержащих минералов. Однако разницу в химическом составе зеленого и красного цирколита нельзя объяснить только процессом выветривания. Эта разница была с самого начала и возникла вследствие изменения состава минералообразующих растворов, из которых вырос цирколит в ходе развития пегматитового процесса. Более ранние порции этих растворов были богаче ураном, на место которого потом вступили TR и Th. Поэтому красная разность и богаче этими элементами. Произошло изменение и в составе TR: срединные (зеленые) части сростка более богаты Y и тяжелыми TR, в то время как наружные (красные) к концу процесса становятся более цериевыми и содержат больше легких TR.

При сравнении составов TR (см. рисунок) видно, что содержания меняются довольно синхронно за исключением левой части пунктирной кривой. Здесь обращает на себя внимание большая разница в содержании La, которую можно отнести и за счет выщелачивания этого элемента при процессах выветривания, как это, например, имеет место при гипергенном изменении эвдиалита (Балашов и др., 1965), но при этом идет накопление SeO_2 , что трудно объяснить только перераспределением состава TR после выноса одного элемента.

Содержание ZrO_2 несколько падает, поэтому падает и $ZrO_2 : HfO_2$ при одинаковом количестве HfO_2 . Увеличивается содержание воды. Любопытно, что сумма $U_3O_8 + H_2O = 15,34\%$ (красная разность) и $15,95\%$ (зеленая) почти одинакова. Последняя особенность, возможно, связана со степенью метамиктности вещества цирколита и как-то зависит и от процессов выветривания.

Для изучения степени метамиктного распада цирколитов — а его следовало ожидать вследствие высокого содержания радиоактивных элементов — О. Л. Свешниковой было произведено рентгеновское изучение материала в рентгеновской лаборатории Минералогического музея АН СССР.

Таблица 3
 Изменение свойств цирколита после нагревания в течение 6 час при температуре около 850 С

Цирколит	До прокаливания		После прокаливания	
	физические свойства	дифракционная картина	физические свойства	дифракционная картина
Красный	Полупросвечивает в тонких сколах, блеск жирный, излом раковистый, цвет розовато-бурый	Рентгеноаморфен	Непрозрачен, блеск тусклый, излом тонкозернистый, цвет буро-красный	Кубическая и псевдокубическая фазы, соответствующие окислам U, Th, Zr
Зеленый	Прозрачный с мутными участками, излом раковистый, блеск жирный, цвет бледно-зеленый	Очень слабые линии бадделейта	Прозрачные участки стали еще более прозрачными, а мутные совсем непрозрачными. Излом занозистый, блеск стеклянный	Тетрагональная модификация ZrO_2 и циркон

Рентгеновские данные для зеленого циртолита после прокаливания $\lambda = \text{Cu}$, 30 кВ, 3,5 ма

<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>
1	4,08	2	2,03	10	1,492
6	3,34*	1	1,923	1	1,393
10	2,98	10	1,832	4м	1,189
7	2,54*	6	1,731*	1	1,153
1	2,09	2	1,662		

Красный циртолит оказался рентгеноаморфным. После прокаливания в течение 6 час при температуре порядка 850° С получилась дифракционная картина, отвечающая кубическим и псевдокубическим решеткам окислов U, Th и Zr, которые, как и следовало ожидать, отчетливо проявились на рентгеновском снимке после нагревания, т. е. после удаления воды и укрупнения зерна окислов.

Зеленый циртолит без нагревания дал ослабленную дифракционную картину бадделита (моноклинная полиморфная разновидность ZrO₂). После прокаливания в течение 6 час при температуре около 850° С на рентгенограмме (табл. 3 и 4) проявились отчетливые линии, соответствующие тетрагональной модификации ZrO₂, а также циркону (отмечены звездочкой).

Таким образом, рентгеновское изучение сростка циртолита подтвердило: 1) наличие глубоко зашедшего метамиктного распада; 2) большую степень разрушенности у красной разновидности; 3) принадлежность изучаемого минерала к циртолиту (зеленая разновидность восстановила после нагревания все же решетку циркона); 4) исследования Н. И. Зюзина (1964) о появлении тетрагональной модификации ZrO₂ при нагревании ниже температуры рекристаллизации.

Таким образом, описанный сросток кристаллов циртолита из пегматитов Адун-Чолона принадлежит к уран-редкоземельной разновидности этого минерала, до настоящего времени в природе не встречавшейся.

Изменение состава вещества циртолита осуществляется в пределах одного сростка и может быть объяснено быстрым изменением состава минералообразующих растворов.

Авторы благодарят С. И. Лебедеву, Н. А. Коровину, Г. Н. Муравицкую, В. И. Павлуцкую и О. Л. Свешникову за ряд важных определений.

Литература

- Балашов Ю. А., Дорфман М. Д., Туранская Н. В. Отделение церия от редкоземельных элементов при выветривании эвдиалита. — Труды Мин. музея АН СССР, 1965, вып. 16.
- Зюзин Н. И. О переходе метамиктных цирконов в кристаллическое состояние. — Докл. АН СССР, 1964, 154, № 5.
- Корнетова В. А., Александров В. Б., Казакова М. Е. Акцессорный самарскит из пегматитов Адун-Чолона. Труды Мин. музея АН СССР, 1968, вып. 18.
- Лабунцов А. Н. Пегматиты Северной Карелии и их минералы. — Пегматиты СССР, Изд-во АН СССР, 1939, т. II.
- Рудовская Л. Н. Циртолиты из гранитных пегматитов северо-западного Беломорья. — Труды ИМГРЭ, 1962, вып. 8.
- Doelter C. Handbuch der Mineralchemie, 1918, 3.

В. И. КУДРЯШОВА

АПОФИЛЛИТ ИЗ ШАРОВЫХ ЛАВ РАЙОНА ПОС. ТУРА

(Эвенкийский национальный округ)

Апофиллит является довольно распространенным и во всяком случае постоянным минералом ассоциации гидротермальных минералов среди эффузивных траппов среднего течения Нижней Тунгуски.

Первое описание его дал В. С. Соболев (1936), позже некоторые сведения о нем были приведены А. П. Лебедевым (1955), А. В. Скропышевым (1945, 1955), Е. Я. Киевленко (1959) и другими исследователями месторождений исландского шпата Сибири.

Наиболее широко апофиллит развит в покровах шаровых лав, к которым приурочены массовые скопления разнообразных цеолитов и кристаллов исландского шпата. Выходы таких лав наблюдаются в береговых скалах по Нижней Тунгуске выше и ниже пос. Тура, по притокам Нидым, Гончак, Виви и др.

Апофиллит образует хорошо ограненные белые, изредка зеленоватые кристаллы, которые вместе с белыми и розовыми розетками цеолитов и медово-желтыми кристаллами исландского шпата дают красивые штуфы. Кристаллы имеют различные морфологические формы, причем для разных участков района характерны определенные габитусы. На участках по Нижней Тунгуске выше пос. Тура встречаются кристаллы наиболее простого типа. На них присутствуют грани тетрагональной призмы a (100) и пинакоида c (001), а также слабо развитые грани p (111) и y (310) (рис. 1, a , b). Нередко кристаллы образуют параллельные или взаимно перпендикулярные сростки (рис. 2). Грани призмы кристаллов гладкие и блестящие, пинакоида — неровные с перламутровым блеском. Близкие формы отмечаются и у кристаллов апофиллита с р. Нидым. Здесь преобладают формы призмы a (100) и пирамиды p (111). В районе месторождений Скалы Сулова и Гончак распространены кристаллы апофиллита кубооктаэдрического габитуса. На них преобладают формы пинакоида c (001) и пирамиды p (111), грани призмы a (100) и другие развиты очень слабо (рис. 1, $в$, $г$). Все грани этих кристаллов гладкие и блестящие. По р. Виви были встречены кристаллы апофиллита табличатого габитуса (рис. 1, $д$). Необычными формами апофиллита являются сферолитовые стяжения диаметром до 5—7 см радиально-шестоватого строения (рис. 3). Сферолиты иногда имеют зональное строение — внутри крупного стяжения находится сферолит меньшего диаметра, отделенный от крупного тонким прослоем глинистого вещества.

Для нижнетунгусского апофиллита весьма специфично замещение минералами кремнезема и глинистым веществом, определенным как железистый сапонит (Кудряшова, 1962). Наиболее интенсивно апофиллит замещался железистым сапонитом, вплоть до образования полных псевдоморфоз. Замещение апофиллита идет от периферии к центру и от основания к вершине

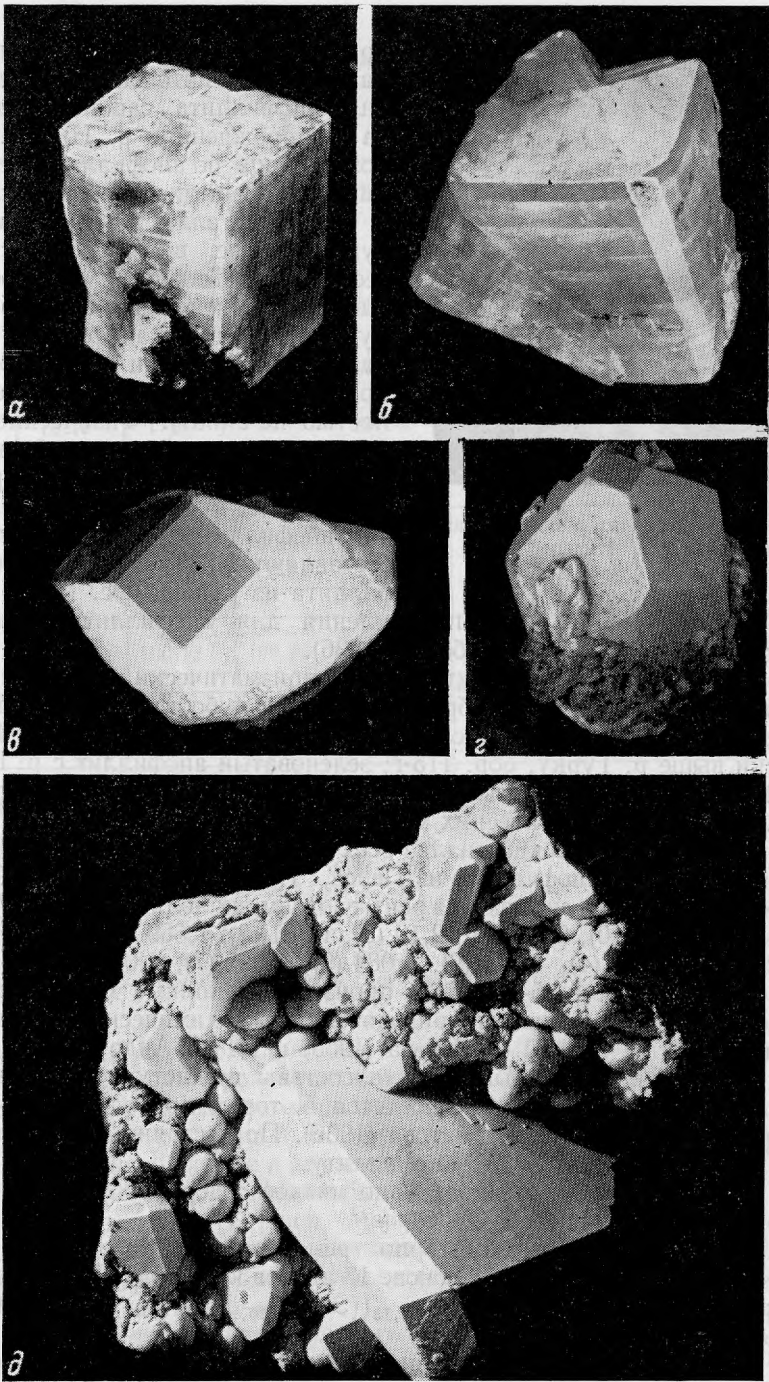


Рис. 1. Форма кристаллов апофиллита
 а — б — р. Нижняя Тунгуска около пос.
 Тура; в — Скалы Суслова; з — р. Гон-
 чак; д — р. Виви



Рис. 2. Форма сростков кристал-
 лов апофиллита с р. Нижней Тун-
 гуски

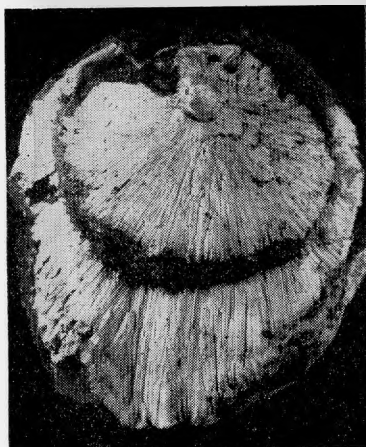


Рис. 3. Сферолитовые агрегаты апофиллита с р. Нидым

кристалла с некоторым увеличением объема. Особенно интенсивно процесс замещения апофиллита сапонитом проявляется на месторождениях р. Нидым. Псевдоморфозы кварца по апофиллиту встречались в миндалекаменных базальтах на р. Гончак.

Все кристаллы апофиллита белые, полупрозрачные, в осколках прозрачные и бесцветные. Только на месторождениях р. Нидым встречен светло-зеленоватый (изумрудного оттенка) апофиллит. Кристаллы разбиты трещинами отдельности поперек призмы и обладают совершенной спайностью по c (001). Физические и оптические свойства апофиллита обычные для этого минерала. Показатели преломления, измеренные в иммерсионных жидкостях, для апофиллитов из разных мест обычно составляют 1,533—1,532 и только для апофиллита из района пос. Тура 1,538. Такую

же величину показателя преломления для апофиллита с Нижней Тунгуски приводит В. С. Соболев (1936).

Ряд образцов апофиллита (белый призматический апофиллит из обнажения около пос. Тура, обр. 169-п; белый кубооктаэдрический апофиллит из месторождения Скалы Сулова, обр. 556; белый апофиллит с Нижней Тунгуски выше р. Турку, обр. 115-г; зеленоватый апофиллит с р. Нидым, обр. 543; радиально-шестоватый апофиллит с р. Нидым, обр. 546) был исследован комплексом диагностических методов.

Рентгенометрический анализ всех образцов дал рентгенограммы, близкие рентгенограмме апофиллита из Перса, ГрузССР (Гвахария, 1952). Наиболее интенсивными линиями на рентгенограммах являются: 4,48 (7) *, 3,91 (8), 3,55 (7), 2,95 (10), 2,46 (10), 2,10 (8), 1,761 (8), 1,669 (5), 1,542 (4), 1,484 (4), 1,277 (4), 1,239 (4), 1,114 (9), 1,084 (9), 1,025 (7), 1,0004 (6).

Для обр. 169-п, 546 и 543 произведены полные химические анализы (табл. 1). Для сравнения приводятся также химические анализы апофиллитов, взятые у А. П. Лебедева (1955) и Н. И. Андрусенко (1971).

Все анализы показывают, что составы нижнетунгусских апофиллитов соответствуют составам апофиллитов, которые приводятся в работе В. И. Вернадского и С. М. Курбатова (1936). По постоянному содержанию фтора все они относятся к β -апофиллиту.

Для всех анализов характерно низкое содержание Al_2O_3 , MgO , Na_2O и редкое присутствие Fe_2O_3 .

Пересчет средних данных по трем химическим анализам апофиллита на формулу проводился на основе 13 атомов катионов. Получена следующая формула: $(K_{0,71}Na_{0,07})_{0,78}Ca_{4,15}[(Si_{8,04}O_{20,00})]F_{0,68}(OH)_{0,09}O_{0,23}]_{1,00} \times 9,12H_2O$.

Недостаток щелочей компенсируется избытком кальция. Основная часть полученной формулы близка к теоретической; отличие заключается лишь в избытке молекул «цеолитной» воды.

По результатам спектральных анализов (табл. 2) апофиллиты из бассейна Нижней Тунгуски делятся на белые и зеленые разновидности. Для всех апофиллитов спектральными анализами выявлено постоянное присутствие Na, Mg, Si, Al, Ca, CaF_2 и в некоторых образцах (независимо от окраски) — Mn, Ti, Fe, Sr, Ba. Зеленые апофиллиты с р. Нидым и р. Виви в отличие от белых разновидностей содержат ванадий (0,08—0,09%).

* В скобках здесь и далее указана интенсивность.

Химический состав апофиллитов с р. Нижней Тунгуски

Компоненты	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	51,81	51,72	51,35	51,85	52,35	51,60	50,2—53,3
Al ₂ O ₃	0,07	0,33	0,40	0,25	0,20	0,32	0,0—1,8
Fe ₂ O ₃	—	—	—	—	0,10	0,05	0,0—0,3
MgO	0,06	0,12	0,08	0,09	0,09	0,02	0,0—0,5
CaO	25,22	24,97	25,17	25,09	25,21	24,94	23,2—26,7
Na ₂ O	0,30	0,59	0,20	0,28	0,04	0,12	0,0—1,1
K ₂ O	3,90	3,01	3,46	3,61	4,22	4,00	3,1—6,3
H ₂ O ⁻	0,12	0,29	0,22	0,18	0,10	—	15,4—17,0
H ₂ O ⁺	18,10	17,87	17,79	17,68	16,97	15,79	—
F	1,2	2,1	2,00	1,40	1,12	2,62	0,0—2,2
CO ₂	—	—	—	—	—	0,97	—
С у м м а	100,78	101,00	100,67	—	100,40	100,43	—
—O=F ₂	0,50	0,88	0,84	—	0,17	—	—
С у м м а	100,28	100,12	99,83	—	100,23	—	—
N	1,538	1,533	1,532	—	—	—	—
Аналитик Е. Ломейко	—	—	—	—	—	—	—

1 — белый призматический апофиллит, пос. Тура, обр. 169-п;

2 — радиально-лучистый апофиллит, р. Нидым, обр. 546;

3 — зеленоватый апофиллит, р. Нидым, обр. 543;

4 — средний анализ;

5 — апофиллит, Скалы Сулова (Лебедев, 1955);

6 — апофиллит, Нижняя Тунгуска (Андрусенко, 1971);

7 — колебания химического состава апофиллитов (Вернадский, Курбатов, 1936).

Г. Е. Белоусов и В. И. Кудряшова (1963) предполагали, что ванадий в апофиллите находится в трехвалентной форме, так как соединения его обычно окрашены в зеленый цвет. При этом они считали, что катион V³⁺ в минерале реагирует с группой К, образуя двойные соединения типа M₂VF₅, где М — одновалентные и двухвалентные металлы (Некрасов, 1939). Позже зеленый апофиллит с р. Нидым был исследован методом электронного парамагнитного резонанса (Бершов, Марфуин, 1965). Результаты этого анализа подтвердили наличие в зеленом апофиллите ванадия, находящегося в форме ванадила. При этом однозначно устанавливается изоморфное включение (YO)²⁺→Са и (YO)²⁺→К.

Для пяти образцов нижнетунгусского апофиллита (115-г, 169-п, 546, 543 и 556) получены дифференциально-термические кривые и кривые потери веса (рис. 4). На всех кривых дифференциального нагревания апофиллитов в интервале 200—500°С наблюдаются две характерные эндотермические реакции. Первая реакция имеет максимум при температуре 350—375°С, вторая — при температуре 470°С. В общем виде кривая ДТА в области температур 200—500°С имеет отрицательную двугорбую форму. Экзотермический эффект отмечается в интервале температур от 830—850 до 910°С. На кривых потери веса первому эндотермическому эффекту соответствует 5,05—12,19% потери веса, причем конец этой реакции фиксируется при 390—400°С. К концу второго эндотермического эффекта при 500—550°С потеря

Спектральные анализы апофиллитов из бассейна среднего течения Нижней Тунгуски
(в вес. %)

Исходный материал	Mn	V	Na	Ti	Mg	Si	Al	Fe	Ca	Sr	Ba	CaF ₂
Белый апофиллит пос. Тура (обр. 169-п)	—	—	0,1	0,004	0,04	10	0,04	—	10	—	—	Есть
Белый апофиллит, Скалы Суслова (обр. 556)	—	—	0,1	—	0,08	10	0,04	—	10	—	—	»
Зеленоватый апофиллит, р. Нидым (обр. 543)	—	0,09	0,2	0,008	0,02	10	0,2	—	10	—	—	»
Зеленоватый апофиллит, р. Виви (обр. 559)	0,02	0,09	0,2	0,004	0,008	10	0,2	0,009	10	0,02	—	Следы

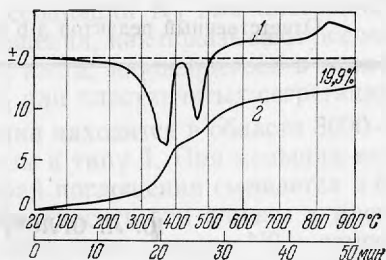
веса составляет 12,62—18,8%. Суммарная потеря веса для пяти образцов апофиллитов колеблется от 19,9 до 24,4%. Расчеты показывают, что первой эндотермической реакции отвечают 25—55% от суммарной потери веса, т. е. от $\frac{1}{3}$ до $\frac{1}{2}$ всей воды, а к концу второй реакции в среднем до 75% потери веса от общей суммы, или $\frac{3}{4}$ от суммы, т. е. второй реакции отвечает до $\frac{1}{4}$ потери веса. Все исследователи апофиллитов (Вернадский, Курбатов, 1936; Гвахария, 1952; Спиридонов, 1964, и др.) считают, что при первой эндотермической реакции до температуры 375°С происходит выделение воды цеолитного типа, а в ходе второй резкой эндотермической реакции при 475°С теряется химически связанная, или конституционная вода. Остаток потери веса выше 500°С отвечает, очевидно, выделению фтора. Результаты термического анализа ставят под сомнение принятую в настоящее время формулу апофиллита относительно вида воды, по которой вся вода является цеолитной, и конец ее выделения отодвигают до температуры 500—550°С. Если же принять первое предположение, формула апофиллита должна выглядеть следующим образом: $K(F, OH)Ca_4[Si_4O_{20}](OH)_x \cdot 8H_2O$.

Такой вид формулы логичен и более понятен с точки зрения кристаллохимических особенностей кальциевых гидросиликатов, к которым сейчас относят апофиллит, однако требует дальнейших исследований методами структурного анализа и физическими методами, уточняющими поведение и природу воды в минерале.

Апофиллит не только кристаллохимически, но и генетически тесно связан с минералами группы кальциевых водосодержащих силикатов. Автором среди гидротермальных минералов в шаровых лавах района среднего течения Нижней Тунгуски были обнаружены и охарактеризованы гиролит (Кудряшова, 1958), новый минерал тунгусит (Кудряшова, 1966) и пектолит (Кудряшова, 1971). Все эти минералы выделялись в последовательности: тунгусит → гиролит → пектолит → апофиллит. Сопоставление химических составов этих минералов показывает, что вначале выделялся тунгусит, обогащенный железом и содержащий относительно большое количество алюминия и марганца. Гиролит является чисто кальциевым силикатом, но еще с заметным содержанием алюминия. В пектолите алюминия мало, но в нем

резко возрастает роль натрия, это — собственно кальциево-натриевый силикат. Апофиллит представляет собой кальциево-калиевый силикат, обогащенный фтором. Все это дает возможность наметить следующую схему

Рис. 4. Кривые дифференциально-термического анализа (1) и потери веса (2) апофиллитов с Нижней Тунгуски (обр. 543)



изменения катионного состава описанных силикатов: $\text{CaFe}^{2+} \rightarrow \text{Ca} \rightarrow \text{CaNa} \rightarrow \text{CaK}$. На основании этой схемы можно предположить, что минералообразующие растворы всегда имели известковый состав, но в начале процесса кристаллизации заметную роль играли петрогенные элементы, а в конце — щелочи и фтор. Так как гидротермальный процесс в шаровых лавах завершается чистым кальцитом, можно предположить, что гидротермальные растворы в заключительную стадию имели чисто известковый углекислый состав. Температура раствора, очевидно, не превышала $200\text{--}250^\circ\text{C}$ в начале процесса минералособразования и $30\text{--}50^\circ\text{C}$ в конце его. Температура образования апофиллита уточнена последними исследованиями Н. И. Андрусенко и М. С. Васильевой (1968), которые показали, что при всех особенностях поведения воды при нагревании не исключается возможность гомогенизации жидких включений в апофиллите до $120\text{--}130^\circ\text{C}$.

Литература

- Андрусенко Н. И. Минералогия и генезис исландского шпата Сибирской платформы. Изд-во «Недра», 1971.
- Андрусенко Н. И., Васильева М. С. О жидких включениях в апофиллите. — Мин. сб. Львовск. ун-та, 1968, вып. 1, № 22.
- Белоусов Г. Е., Кудряшова В. И. Зеленый апофиллит с р. Нидым (Эвенкийский нац. округ). — Труды Мин. музея АН СССР, 1963, вып. 14.
- Бершов Л. В., Марфунин А. С. Электронный парамагнитный резонанс ванадия в титаните и апофиллите. — Изв. АН СССР, серия геол., 1965, № 9.
- Вернадский В. И., Курбатов С. М. Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналоги. ОНТИ, 1936.
- Гвахария Г. В. Цеолиты Грузии. Тбилиси, изд-во АН ГрузССР, 1952.
- Киевленко Е. Я. Исландский шпат в траппах Сибирской платформы. — Труды ВНИИП, 1959, 3, вып. 1.
- Кудряшова В. И. Гиролит из эффузивных траппов р. Нижней Тунгуски. — Докл. АН СССР, 1958, 123, № 3.
- Кудряшова В. И. Железистый сапонит и селадонит из шаровых лав сибирских траппов. — Труды Мин. музея АН СССР, 1962, вып. 13.
- Кудряшова В. И. Тунгусит — новый минерал из группы водных силикатов кальция. — Докл. АН СССР, 1966, 171, № 5.
- Кудряшова В. И. Пектолит из шаровых лав Нижней Тунгуски. — Новые данные о минералах СССР, 1971, вып. 20.
- Лебедев А. П. Трапповая формация центральной части Тунгусского бассейна. — Труды ГИН, 1955, вып. 161.
- Некрасов Б. В. Курс общей химии. ГОНТИ, 1939.
- Скропышев А. В. Нижне-Тунгусские месторождения исландского шпата. — Мат-лы по геол. нерудн. полезн. ископ. Сибири, вып. 1. Иркутск, 1945.
- Скропышев А. В. О твердых включениях в исландском шпате. — Записки Ленингр. горн. ин-та, 1955, 30, вып. 2.
- Соболев В. С. Петрология траппов Сибирской платформы. — Труды Аркт. ин-та, 1936, вып. 43.
- Спиридонов Э. М. Апофиллит одного из месторождений Северного Казахстана. — Вестник МГУ. Геол., 1964, № 4.

Ю. Л. ОРЛОВ, Г. С. БУБЕРМАН

**К ХАРАКТЕРИСТИКЕ АЛМАЗОВ,
ПО ФИЗИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ ОТНОСЯЩИХСЯ
К ПРОМЕЖУТОЧНОМУ ТИПУ**

Разделение алмазов на типы по физическим свойствам впервые было сделано Робертсоном и др. (Robertson et al., 1934), которые обратили внимание на отличие некоторых их свойств и выделили алмазы типов I и II. Позднее Кайзер и Бонд (Kaiser, Bond, 1959) установили, что алмазы, относящиеся к разным типам, резко отличаются по содержанию примеси азота. В связи с этим алмазы типа I иногда называют азотными, а алмазы типа II — безазотными. В результате многих работ были детально изучены свойства алмазов этих двух типов и уточнены их отличительные черты. Было предположено подразделить алмазы типа I на подтипы Ia и Ib, которые отличаются один от другого оптическими спектрами поглощения и спектрами ЭПР (Dyer et al., 1965). Среди алмазов типа II были обнаружены образцы, обладающие полупроводниковыми свойствами, в связи с чем алмазы этого типа были подразделены на два подтипа: IIa и IIб. Из них алмазы подтипа IIa обладают таким же удельным сопротивлением, как и алмазы типа I, а алмазы подтипа IIб имеют полупроводниковые свойства (Custers, 1952).

Кроме того, были выявлены алмазы, которые не могут быть отнесены ни к одному из указанных типов, так как по границе фундаментального поглощения в ультрафиолетовой области они занимают промежуточное положение по сравнению с алмазами типов I и II.

Эти алмазы выделяют в промежуточный тип. Алмазы промежуточного типа представляют большой интерес, но им не уделялось большого внимания, и детальность исследования их физических свойств, а также морфологических и текстурных особенностей меньше, чем алмазов типов I и II.

Нами отобрано 570 якутских алмазов, у которых край поглощения в ультрафиолетовой области находился ниже 2900 Å. Таким образом, они могли быть алмазами либо типа II, либо промежуточного типа. Результаты исследования этих алмазов приводятся ниже.

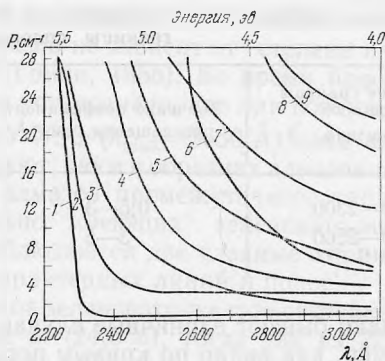
Спектры поглощения в ультрафиолетовой области

Как известно, алмазы типа I непрозрачны для ультрафиолетовых лучей с длиной волны менее 3000 Å, а алмазы типа II прозрачны до 2250 Å. Граница сплошного поглощения алмазов промежуточного типа находится между 2250—3000 Å. В последние годы установлено, что среди алмазов, относимых к промежуточному типу на основании положения края поглощения в ультрафиолетовой области, нередко встречаются кристаллы, в спектрах поглощения которых наблюдается четко выраженная структура в области

2250—2400 Å. Ю. А. Клюев и др. (1969) предложили выделить эти алмазы в самостоятельный тип III. По мнению некоторых исследователей, эта особенность спектров поглощения обусловлена структурным дефектом, обозначенным как центр N9, создаваемым примесью азота в сочетании с петельчатыми дислокациями. Если этот дефект отсутствует, и поглощение связано с примесью азота в форме ассоциаций N₂ или пластинчатых сегрегаций азота (плейтелетс), край поглощения, как показывают исследования, определяется концентрацией примеси азота, находящегося в этих формах. При концентрациях азота в форме N₂ или пластинчатых сегрегаций, достигающих 10²⁰ атом/см³, край поглощения находится в области 3000—3200 Å, что дает основание относить эти алмазы к типу I. При меньших концентрациях примеси азота в этих формах край поглощения смещается в более коротковолновую область, что позволяет относить эти алмазы к промежуточному типу. Выделение кристаллов с дефектным центром N9 в самостоятельный тип или группу алмазов промежуточного типа, по нашему мнению, оправдано. Ниже мы рассмотрим характер спектров поглощения алмазов промежуточного типа, в которых примесь азота находится в более обычной форме, а именно N₂ и плейтелетс.

Исследование спектров поглощения кристаллов производилось при комнатной температуре на спектрофотометре типа СФ-4А. Из 570 исследованных алмазов только 5 (около 1%) оказались совершенно прозрачными до 2250 Å. Они с полным основанием могут быть отнесены к типу II. Остальные алмазы распределялись в условно выделенные по степени прозрачности четыре группы следующим образом: с границей поглощения между 2250—2300 Å 25%, 2300—2500 Å 23%, 2500—2700 Å 23% и 2700—2900 Å 28%. Кривые, показывающие характер поглощения алмазов с разным положением границы сплошного поглощения, приведены на рис. 1. Как видно, у алмазов промежуточного типа не наблюдается абсолютной прозрачности до той линии

Рис. 1. Характер кривых поглощения в ультрафиолетовой области алмаза типа II и алмазов промежуточного типа. Кривая I соответствует алмазу типа II, остальные кривые — алмазам промежуточного типа



спектра, от которой начинается сплошное поглощение; раньше начинается неполное поглощение. Вполне очевидна закономерность: чем больше граница сплошного поглощения сдвигается в длинноволновую сторону, тем интенсивнее поглощение в области 3000—3100 Å. Как известно, поглощение при 3065 Å прямо пропорционально содержанию примеси азота (Kaiser, Bond, 1959). Таким образом, положение границы сплошного поглощения в интервале 2250—3000 Å также отражает концентрацию примеси азота. Это подтверждается и расчетом содержания азота по поглощению в инфракрасной области при 7,8 мк (1282 см⁻¹) по формуле $n = 3,3 \cdot 10^{-5} N \alpha$ (Kaiser, Bond, 1959), где $N = 1,77 \cdot 10^{23}$ — количество атомов в 1 см³ алмаза; α — коэффициент поглощения при 7,8 мк. Для определения содержания азота в алмазах промежуточного типа с разным положением границы

Содержание примеси азота, рассчитанное по поглощению

№ образца	Коэффициент поглощения при 7,8 мк	Концентрация азота, атом/см ³	Край поглощения в ультрафиолетовой области (λ края)
77	0,36	$2 \cdot 10^{18}$	2300
80	0,70	$4 \cdot 10^{18}$	2400
131	1,80	10^{19}	2400
54	2,8	$1,6 \cdot 10^{19}$	2430
282	5,1	$3 \cdot 10^{19}$	2870

сплошного поглощения был измерен коэффициент поглощения при 7,8 мк у пяти образцов (табл. 1).

Кривые поглощения пяти исследованных алмазов в ультрафиолетовой области приведены на рис. 2. Из этих кривых видно, что граница сплошного поглощения у сбр. 80 и 131 находится у 2400 Å, но у сбр. 131 частичное поглощение в более длинноволновой части спектра интенсивнее, чем у сбр. 80. Содержание азота в сбр. 131 несколько выше, чем в сбр. 80. Возможно, что интенсивность частичного поглощения до границы сплошного поглощения в какой-то степени также определяется концентрацией примеси азота.

Как уже отмечалось, значение коэффициента поглощения при 3065 Å ($P_{\lambda_{3065}}$) прямо пропорционально содержанию азота (Kaiser, Bond, 1959). Нами статистически установлено, что значение $P_{\lambda_{3065}}$ колеблется в определенных пределах в зависимости от положения границы сплошного поглощения (табл. 2).

Таблица 2

Значение коэффициента поглощения при 3065 Å ($-P_{\lambda_{3065}}$) в зависимости от положения границы сплошного поглощения

Положение границы сплошного поглощения, Å	Значение коэффициента поглощения, см ⁻¹	Положение границы сплошного поглощения, Å	Значение коэффициента поглощения, см ⁻¹
2260—2300	0,5—3	2500—2700	5—9
2300—2500	3—5	2700—2950	10

Однако бывают единичные случаи, когда эти соотношения нарушаются. Например, как видно по кривым поглощения (рис. 1 и 2), интенсивность поглощения в области 3000—3100 Å не всегда выше у тех кристаллов, у которых граница сплошного поглощения больше сдвинута в длинноволновую часть спектра. У сбр. 54 (см. рис. 2) с λ края = 2440 Å поглощение в области 3000—3100 Å ниже, чем у сбр. 131, 80 и 77, у которых λ края находится в интервале 2300—2400 Å. Возможно, что граница сплошного поглощения более устойчиво коррелируется с содержанием примеси азота, чем интенсивность поглощения при 3065 Å (см. табл. 1).

Характер поглощения алмазов промежуточного типа в области 2250—2950 Å позволяет сделать вывод, что для ориентировочного определения содержания в них примеси азота можно использовать интенсивность интегрального пропускания всего потока, охватывающего этот интервал спектра. Максимальное пропускание будет наблюдаться у алмазов типа II и у тех, у которых граница сплошного поглощения находится в области 2250—

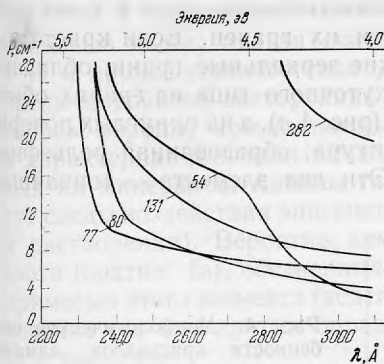


Рис. 2. Характер кривых поглощения в ультрафиолетовой области алмазов промежуточного типа с разным содержанием азота, определенного по степени поглощения в инфракрасном спектре при $7,8 \text{ мк}$ (1280 см^{-1}). Номера кривых соответствуют номерам алмазов, указанным в табл. 1

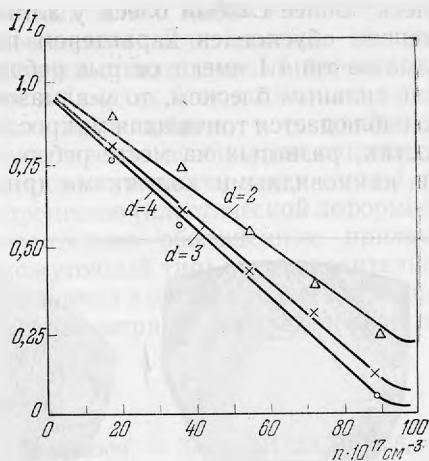


Рис. 3. Номограмма приблизительного определения содержания примеси азота по интегральному пропусканию потока лучей в диапазоне $2250\text{--}2950 \text{ Å}$

2300 Å . Если граница сплошного поглощения сдвигается к длинноволновой части, то интенсивность интегрального пропускания соответственно уменьшается.

На рис. 3 приведена номограмма, построенная на основании исследования трех пластин алмаза толщиной 2, 3 и 4 мм. По этой номограмме можно ориентировочно определить содержание примеси азота, исходя из значения I/I_0 (отношение интенсивности падающего и выходящего светового потока в интервале $2250\text{--}2950 \text{ Å}$) и толщины пластины d .

Фотолюминесценция алмазов не зависит от степени их прозрачности для ультрафиолетовых лучей (Гомон, 1955). Во время просмотра свечения алмазов промежуточного типа установлено, что при возбуждении люминесценции источником с фильтром УФС-3 ($\lambda_{\text{max}} = 3650 \text{ Å}$) одни алмазы люминесцируют, а другие не люминесцируют, как и в образцах алмазов типа I. Однако подсчеты показали, что среди алмазов промежуточного типа значительно больше кристаллов, визуально имеющих зеленовато-желтую люминесценцию, в спектрах которой наблюдаются две главные линии 4152 и 5033 Å с системой сопровождающих характерных линий и полс.

Так, из 151 алмаза промежуточного типа зеленовато-желтое свечение имели 46 (30,7%), синее и голубовато-синее 37 (24,6%), тогда как из 228 алмазов типа I зеленовато-желтое свечение обнаружили только 12 (6%), а синее 58 (25,4%). Таким образом, для алмазов промежуточного типа, т. е. алмазов с незначительной примесью азота, характерно одновременное присутствие центров люминесценции 415 и 503 . Если из большого количества алмазов отобрать кристаллы, люминесцирующие характерным зеленовато-желтым цветом, то подавляющее большинство их оказывается алмазами промежуточного типа.

Внешние особенности и текстура алмазов промежуточного типа. При сравнении алмазов промежуточного типа друг с другом и с алмазами типов I и II установлено, что все алмазы промежуточного типа независимо от нахождения границы сплошного поглощения по форме кристаллов и морфологическим особенностям тождественны алмазам типа II и стиличаются от алмазов типа I. Все они первично бесцветные, со слабым, почти стеклянным тускловатым блеском в отличие от алмазов типа I, которые, как правило, имеют в различной степени выраженный золотисто-желтый нацвет и яркий

блеск. Более слабый блеск у алмазов промежуточного типа в известной степени обусловлен характером поверхности их граней. Если кристаллы алмазов типа I имеют острые ребра и гладкие зеркальные грани, обладающие сильным блеском, то у алмазов промежуточного типа на гранях обычно наблюдается тончайшая микрослоистость (рис. 4, а), а на округлых поверхностях, развитых на месте ребер, — скульптура, образованная рельефными клиновидными холмиками (рис. 4, б). Эти два элемента — тончайшая

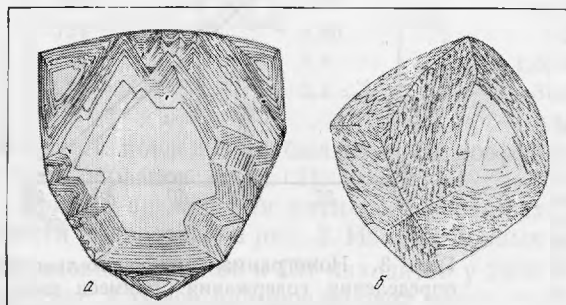


Рис. 4. Морфологические особенности кристаллов алмазов промежуточного типа

а — уплощенный октаэдр с тонкой микрослоистостью на гранях; б — кристалл комбинационной формы с характерной скульптурой на кривогранных поверхностях

микрослоистость граней $\{111\}$ и клиновидные холмики на округлых поверхностях — специфические скульптурные особенности алмазов промежуточного типа. Что касается кристаллографической формы алмазов этих типов, то она может быть весьма разнообразной, как и у алмазов типа I. Среди алмазов промежуточного типа встречаются правильные и в различной степени искаженные октаэдры со ступенчато-пластинчатым моно- и полицентрическим развитием граней. Нередко у кристаллов ребра замещены кривогранными поверхностями и в связи с этим они имеют комбинационную форму октаэдра и додекаэдроида (рис. 4, б). Характерно преобладание искаженных форм неправильного габитуса.

Исследование пластин, вырезанных из алмазов промежуточного типа, в поляризационном микроскопе при скрещенных николях показывает, что их кристаллы не имеют зонального строения по октаэдру, как алмазы типа I; в них видно либо равномерно светлое поле с черными изогнутыми изогирями, либо очень специфическая картина двупреломления, в виде решетки, подобной той, которая наблюдается в микроклинах¹.

Если сравнить по физическим свойствам алмазы промежуточного типа и алмазы типов I и II, то можно увидеть, что алмазы промежуточного типа во многом близки алмазам типа II и отличаются от алмазов типа I. Так, алмазы промежуточного типа резко отличаются от алмазов типа I по характеру и интенсивности фотопроводимости и похожи на алмазы типа II (Dehant et al., 1967). По счетным свойствам алмазы промежуточного типа также близки алмазам типа II (Орлов, Афанасьева, 1966). Как и последние, они не дают или дают очень слабые экстраотражения в рентгеновских лучах в отличие от алмазов подтипа Ia.

Таким образом, можно сделать вывод, что алмазы подтипа IIa, промежуточного типа и подтипа Ia составляют единый генетический ряд с последовательным повышением содержания примеси азота. Примесь азота, очевидно, начиная с определенного количества ($\sim 10^{20}$ атом/см³), вызывает изменение текстуры кристаллов, чем и объясняется то, что алмазы промежуточного типа, содержащие меньше азота, чем алмазы типа I, близки по текстуре морфологии и физическим свойствам алмазам типа II. Мнение некоторых исследователей о резко отличных процессах образования алма-

¹ См. статью Ю. Л. Орлова и Н. А. Татьяниной «Узоры двупреломления и их происхождение в кристаллах алмаза» в настоящем сборнике.

зов типа I (азотных) и типа II (безазотных или с очень незначительной примесью азота) нельзя считать обоснованными. Для алмазов типов I и II и промежуточного типа устанавливается гождественный парагенезис. Среди включений посторонних минералов в алмазах всех этих типов наблюдались пиропы, хромшпинелид, хромдиопсид и оливин, т. е. одинаковая и характерная для всех алмазов парагенетическая ассоциация сингенетических им минералов. Алмазы типов II и промежуточного, как и типа I, несут следы воздействия эпигенетических процессов (пластической деформации и растворения). Вероятно, алмазы, относительно обогащенные примесью азота (подтип Ia), обедненные им (промежуточный тип) и с незначительной примесью этого элемента (подтип Iа) образуются в одном процессе, и возникновение тех или других определяется неравномерным распределением азота в расплаве.

Литература

- Гомон Г. О. О люминесценции и поглощении света алмазом. — Докл. АН СССР, 1955, 105, № 4.
- Орлов Ю. Л., Афанасьева Е. А. О происхождении алмазов I и II типов и причинах отличия их физических свойств. — Труды Мин. музея, 1966, вып. 17.
- Клюев Ю. А., Рыков А. Н., Дуденков Ю. А., Зубков В. М. Спектры поглощения алмазов промежуточного типа. — Докл. АН СССР, серия матем.-физ., 1969, 189, № 4.
- Custers I. F. H. Unusual phosphorescence of diamond. — Physica, 1952, 18, № 8—9.
- Denham P., Lightowers F. C., Dean P. Y. Ultraviolet Intrinsic and Extrinsic photoconductivity of natural diamond. — Phys. Rev., 1967, 161.
- Dyer H. B., Raal F. A., L. du Preez and Loubser J. H. N. Optical absorption features associated with paramagnetic nitrogen in Diamond. — Phil. Mag., 1965, 11, № 112.
- Kaiser W., Bond W. L. Nitrogen — a major impurity in common type I diamond. — Phys. Rev., 1959, 115.
- Robertson R., Fox J. J., Martin A. E. Two types of diamonds. — Phil. Trans. Roy. Soc. London, A, 232, 1934.

Ю. Л. ОРЛОВ, Н. А. ТАТЬЯНИНА

УЗОРЫ ДВУПРЕЛОМЛЕНИЯ И ИХ ПРОИСХОЖДЕНИЕ
В КРИСТАЛЛАХ АЛМАЗА

Алмазы как кристаллы кубической сингонии теоретически должны быть оптически изотропными. Однако реальные кристаллы в поляризованном свете при скрещенных николях всегда обнаруживают двупреломление. Очевидно, среди природных алмазов совершенно изотропные кристаллы практически отсутствуют. Об этом свидетельствуют и литературные данные (Crookes, 1897; Sutton, 1928; Кухаренко, 1955).

Первые описания аномального двупреломления в алмазах появились в конце XIX в. (Brauns, 1891; Mallard, 1892; Crookes, 1897). Эти исследователи отметили, что двупреломление в алмазах вызывается внутренними напряжениями, и высказали различные точки зрения на природу этих напряжений. По мнению Браунса, наблюдавшийся им полосчатый узор двупреломления, ориентированный параллельно ребрам октаэдра, вызван неравномерными внутренними напряжениями, которые возникают в результате закалки кристаллов. Для подтверждения этого он ссылаясь на двупреломление в стеклах, подвергнутых закалке. А. Малляр предполагал, что напряжение в алмазах вызывается мимитезией, т. е. переходом одной структурной модификации в другую с сохранением первоначальной кристаллографической формы. Позднее эту точку зрения развил Г. Фридель (Friedel, 1924; Friedel, Ribaut, 1924). Фридель наблюдал внезапное изменение картины двупреломления при температуре 1885° С и на основании этого сделал вывод о возникновении постоянного аномального двупреломления в алмазе в результате внутренних напряжений, появляющихся вследствие изменения объема при переходе одной структурной модификации в другую. Он полагал, что все алмазы представляют собой параморфозы низкотемпературной α -модификации с симметрией структуры, относящейся к классу Td , по β -модификации с симметрией Oh , образующейся и сохраняющейся только при температуре выше 1885° С. Фридель считал, что характер двупреломления в алмазах не меняется от приложения внешних усилий и не зависит от включений посторонних минералов. В противоположность ему Дж. Сэттон (Sutton, 1928) и А. Ф. Вильямс (Williams, 1932) отмечали, что внутренние напряжения обусловлены главным образом включениями посторонних минералов, имеющих резко отличный от алмаза коэффициент объемного теплового расширения.

А. А. Кухаренко (1955), объясняя причину, вызывающую внутреннее напряжение, писал: «Внутреннее напряжение в алмазе является остаточным и унаследовано от тех колоссальных давлений, которые господствовали в породе в момент кристаллизации алмаза. В период своего образования алмаз находился в равновесии с термодинамическими условиями среды и, несомненно, был изотропным. Резкое уменьшение давления при пере-

щении кристаллов в верхние слои земной коры и обусловило возникновение в алмазе внутреннего напряжения, равнодействующая которого направлена от центра кристалла к его поверхности. Однако само по себе равномерное напряжение не вызывает анизотропии. Причиной, вызвавшей неравномерность напряжения, могли явиться включения, которые вследствие различия в сжимаемости вещества включения и алмаза явились своего рода «барьерами», около которых возникли более интенсивные напряжения, проявляющиеся в анизотропии. Однако этот момент отвечает только некоторым частным случаям (например, акцентации двупреломления близ включения) и не может объяснить все своеобразие анизотропии алмаза. Возникновение сильной анизотропии и характерной полочастотности двупреломляющих полей обуславливается, по-видимому, полиморфным превращением алмаза как следствием той же общей причины — изменения физико-химических условий. В результате полиморфизма возникают микродвойниковые структуры, являющиеся типичными псевдоморфозами превращения» (стр. 211). Таким образом, А. А. Кухаренко присоединился к мнению Г. Фриделя и А. Малляра. В отличие от Г. Фриделя он сделал вывод, что высокотемпературная модификация алмаза, которую, по его мнению, следует обозначить как α -модификация, имеет кубическую, а низкотемпературная β -модификация, возможно, ромбическую структуру.

Наблюдаемые в алмазах узоры двупреломления иллюстрированы во многих работах (Lindley, 1937; Raman, Rendal, 1944; Ramachandran, 1946; Winchell, 1950; Кухаренко, 1955; Neuhaus, 1960; Орлов, Афанасьева, 1966; Tolansky, 1966; Seal, 1966). Наиболее полно различные узоры двупреломления в алмазах описаны З. В. Бартошинским и М. А. Гневушевым (1958). Однако указанные авторы при объяснении природы анизотропии, как ранее Д. Браунс (Brauns, 1891), пришли к выводу, что она обусловлена закалкой, как это имеет место в стеклах. Причины разнообразия узоров двупреломления З. В. Бартошинским и М. А. Гневушевым не объяснены.

На уровне современных знаний природа анизотропии в алмазах рассмотрена А. Р. Лангом (Lang, 1967) и А. В. Варшавским (1968). Они не только показали разнообразные проявления двупреломления в алмазах, но особое внимание обратили на разные дефекты, вызывающие внутренние напряжения и определяющие тот или иной узор анизотропии. На основании исследования двупреломления А. В. Варшавский сделал оригинальные кристалломорфогенетические, а также минерагенетические выводы, касающиеся процесса кристаллизации алмазов. Его объяснения природы некоторых видов двупреломления в алмазах, по нашему мнению, дискуссионны.

Нами получены данные, которые позволяют дополнить и уточнить некоторые выводы, сделанные А. А. Варшавским и предыдущими исследователями. При изучении двупреломления в алмазах использованы поляризационный микроскоп МИН-8 с бинокулярной насадкой, полярископ (модель для изучения драгоценных камней, разработанная американским институтом GYA) в сочетании с микроскопом МБС-1, а также специальный японский компаратор, к которому были приспособлены поляроиды. Исследовались пластинки, вырезанные в определенной ориентации, и целые кристаллы. Особенно удобными для наблюдения объемной картины двупреломления были крупные алмазы весом от 20 до 80 карат, которые изучались с помощью полярископа, смонтированного вместе со стереоскопическим микроскопом. Как известно, единственной причиной, обуславливающей аномальное двупреломление в кристаллах алмаза, являются внутренние напряжения, но факторы, вызывающие их, могут быть различными. Одну из главных ролей в определении узора двупреломления играют текстура кристаллов и разные дефекты (связанные с пластической деформацией, дислокациями роста, распределением примесей, включениями и др.).

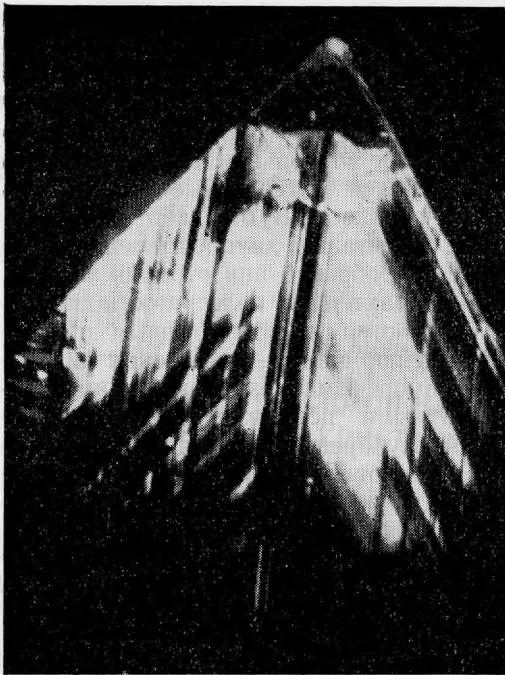


Рис. 1. Полосчатый узор двупреломления, обусловленный зональным строением кристаллов алмаза типа I. Увел. 13

на просветленных участках в связи с несколько отличающейся силой двупреломления в соседних зонах. Необходимо отметить, что видимый полосчатый узор двупреломления не представляет собой чередования светлых и темных зон, которые попеременно гаснут и снова просветляются, как это наблюдается, например, в полисинтетических микродвойниках плагиоклазов. Светлые и темные полосы в зональных кристаллах алмаза не образуют симметричного замкнутого четырехугольного узора. Полосчатый узор двупреломления с чередованием светлых и темных полос виден в отдельных местах пластины, а не по всей ее площади. Одна и та же зона у какой-либо грани обычно только частично бывает затемнена, т. е. в одно и то же время одна часть ее погашена, а другая остается светлой. При вращении столика картина изменяется, но не закономерно, как в анизотропных зональных кристаллах: в алмазных пластинах происходит волнистое погашение отдельных участков. При этом характер темных погашенных участков, пятнистое или волнистое погашение свидетельствуют о двупреломлении, связанном с объемными напряжениями, которые вызывают двупреломление в виде изогнутых изоклин или нескольких замкнутых темных контуров, расходящихся и сходящихся при вращении столика. На участках, имеющих зональное строение, темные линии изоклин как бы расщепляются по отдельным полосчатым зонам, но не по всей их длине, а только в той части, которая примыкает к погашенному участку кристалла.

В пластинках, выпиленных через центр кристалла алмазов типа I параллельно или под некоторым углом к плоскости (110), полосчатые узоры наблюдаются отчетливо. В пластинах, параллельных (100), полосчатость в узорах двупреломления проявляется менее четко. Фотографии таких разрезов и описание их приведены Деннингом (Denning, 1961), Г. Нейгаузом (Neuhaus, 1960), Винчеллом (Winchell, 1951). Картины, аналогичные описанным ими, наблюдались и нами в октаэдрах с сильно пришлифо-

Полосчатый узор двупреломления, обусловленный зональным строением кристаллов. Кристаллы алмазов типа I, относительно обогащенные примесью азота, обычно имеют зональное строение по октаэдру. С этой особенностью строения кристаллов связан полосчатый узор двупреломления. Он отчетливо вскрывается в скрещенных николях (рис. 1) в пластинках (шлифах), выпиленных через центр кристалла таким образом, чтобы плоскости распила были близки плоскостям {110}. Часто зонально-пластинчатое строение алмазов типа I проявляется только во внешних частях кристалла, в связи с чем полосчатый узор виден только у края пластин. Зональное строение кристаллов бывает выражено очень четко: отдельные зоны, образующие полосы разной толщины, параллельные ребрам октаэдра, отчетливо видны

ванными по $\{100\}$ двумя противоположными вершинами. Следует иметь в виду, что при наблюдении в поляризованном свете целых кристаллов с зеркально блестящими гранями $\{111\}$ получается оптическая иллюзия, подобная видимой в калейдоскопах: если на одной из граней видны светлая и темная полосы или включения, то они отражаются на всех четырех гранях октаэдра и при взгляде в направлении оси L_4 получается ложная симметричная картина.

А. В. Варшавский (1968) полагает, что зональное строение кристаллов алмаза по $\{111\}$ обусловлено неравномерным распределением примеси кремния. Этот вывод он подтверждает спектральным анализом, при котором в алмазе были обнаружены только два элемента: Si и В. Уже давно известно, что зональное строение имеют только кристаллы алмаза типа I, т. е. относительно обогащенные примесью азота. Отдельные зоны отличаются по содержанию азота характером образуемых им дефектов, влияющих на физические свойства. Зональное строение этих кристаллов обнаруживается при всех оптических исследованиях (спектры поглощения в ИК- и УФ-областях, люминесценция), которые позволяют установить ее «азотную» природу.

Полосчатый узор двупреломления, связанный с пластической деформацией. Пластическая деформация в кристаллах алмаза происходит путем скольжения по плоскостям $\{111\}$ в направлении $\langle 110 \rangle$ с поворотом блоков решетки вокруг $\langle 112 \rangle$ (Урусовская, Орлов, 1964). Линии скольжения, идущие в направлении $\langle 110 \rangle$, отчетливо проявляются на кривогранных поверхностях растворения и видны на октаэдрических гранях, если в результате травления вдоль них развиты цепочки треугольных фигурок травления. Они позволяют определить ориентацию плоскостей скольжения. В поляризационном микроскопе в скрещенных николях хорошо видно, что на плоскости скольжения двупреломление проявляется с максимальной силой. Особенно отчетливо это видно в кристаллах алмазов, окрашенных в розовато-фиолетовый и коричневый цвет, на которых всегда проявляются линии скольжения. На плоскостях скольжения наблюдаются яркие интерференционные окраски. Если проявлено несколько взаимопересекающихся систем скольжения, то по всему объему кристалла обнаруживается яркая интерференционная окраска. Обычно на кристаллах алмаза линии скольжения проявляются не по всей их поверхности, а локально. На округлых додекаэдрических кристаллах на каком-либо участке граней часто можно видеть систему линий скольжения, под прямым углом пересекающих ребро и переходящих с одной грани на другую. В скрещенных николях у этих линий скольжения виден полосчатый узор двупреломления. Это подробно было описано и проиллюстрировано в работе А. А. Кухаренко (1955).

Радиально-лучистые, лучистые и полигональные узоры двупреломления, обусловленные дислокациями роста. С помощью рентгенодифракционной топографии А. Р. Ланг (Lang, 1964) показал, что в некоторых алмазах находятся дислокации в виде тонких линий, идущих из центра кристалла к поверхности граней. Эти дислокации можно наблюдать и в поляризованном свете при скрещенных николях. Они имеют вид лучей, расходящихся из одной точки в разные стороны. Количество дислокационных линий может быть различным. Обычно исходной точкой дислокаций являются микроскопические включения. Если включение расположено в центре кристалла, то от включения, как правило, ко всем граням, т. е. во все стороны, отходят лучи дислокаций. В этом случае проявляется узор двупреломления в виде радиально-лучистого пучка (рис. 2). Лучистый узор (рис. 3) получается тогда, когда от включения дислокационные линии идут в пределах пирамиды роста какой-либо одной грани (111). При рассмотрении со стороны грани, на которой имеются выходы дислокацион-

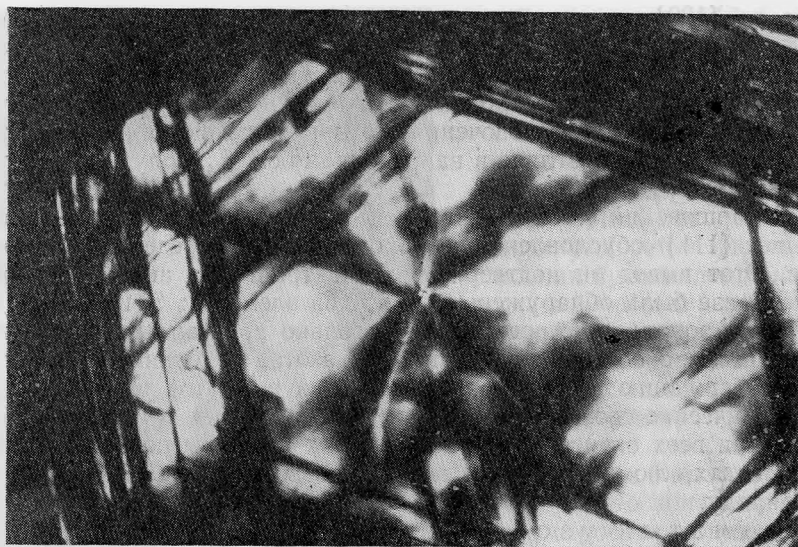


Рис. 2. Радиально-лучистый узор двупреломления, обусловленный дислокациями роста, идущими от включения из центра кристалла. Увел. 28

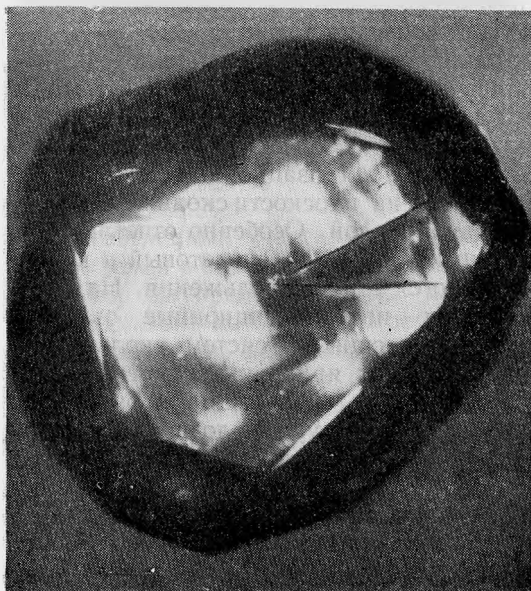


Рис. 3. Лучистый узор двупреломления (затемненный участок между двумя дислокационными линиями). Увел. 10

ных линий, в этом случае видны сложные полигональные узоры. Такого вида узоры двупреломления, согласно А. В. Варшавскому (1968), связаны с диагональными прослоями. Г. Г. Леммлейн (1948) называл диагональными прослоями следы роста ребер кристалла, которые имеют форму тончайших прослоев между пирамидами нарастания граней. Отождествление описываемых узоров двупреломления с диагональными плоскостями в определении, данном Г. Г. Леммлейном, по нашему мнению, является неточным. Эти узоры двупреломления обусловлены дислокациями роста, связанными с микровключениями и идущими от них в виде радиально-лучистых линий к поверхности граней кристалла, что хорошо показано в работе А. Р. Ланга (Lang, 1967).

Звездообразные узоры двупреломления, обусловленные секториальным характером распределения примесей. В некоторых алмазах наблюдаются узоры

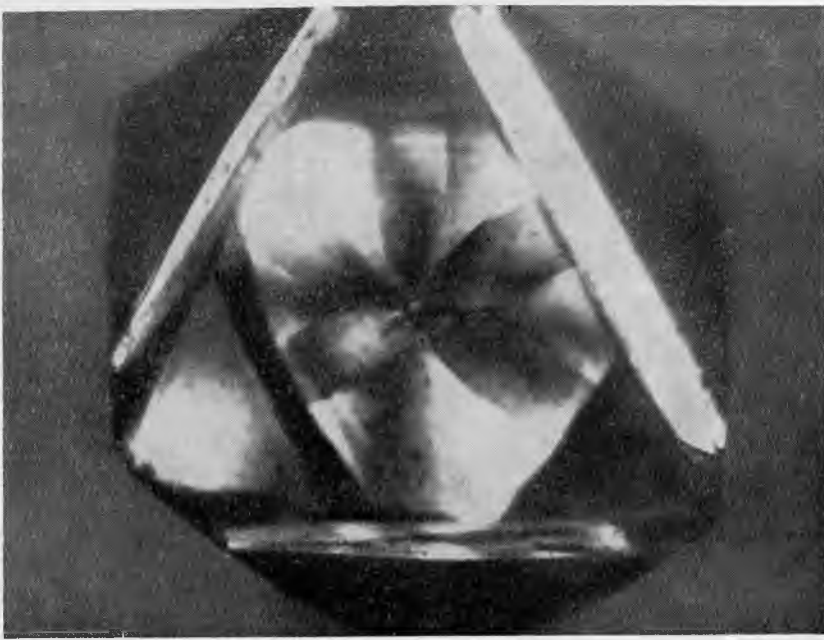


Рис. 4. Звездообразный узор дупреломления. Увел. 14

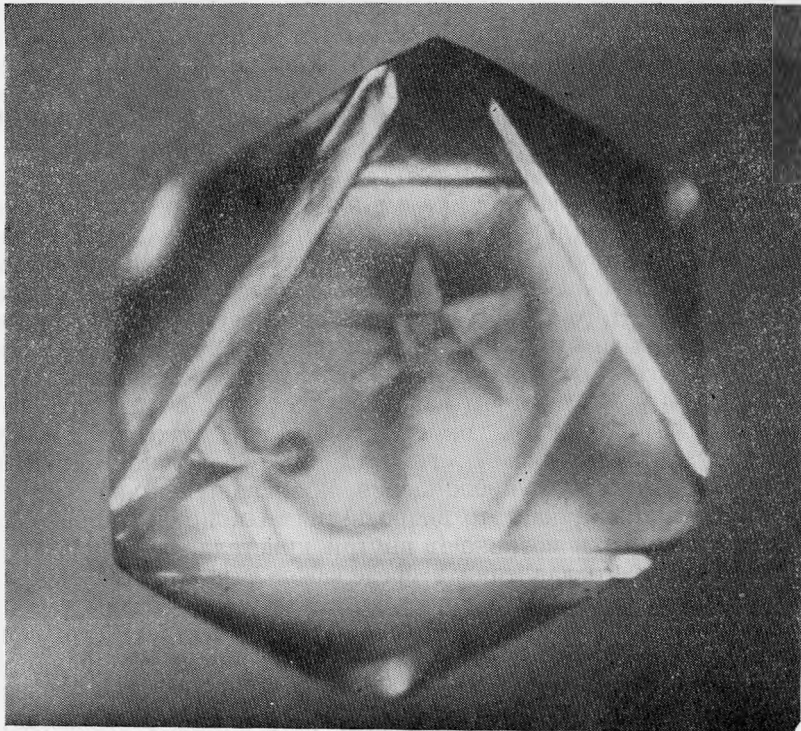


Рис. 5. Звездообразный узор дупреломления. Увел. 20

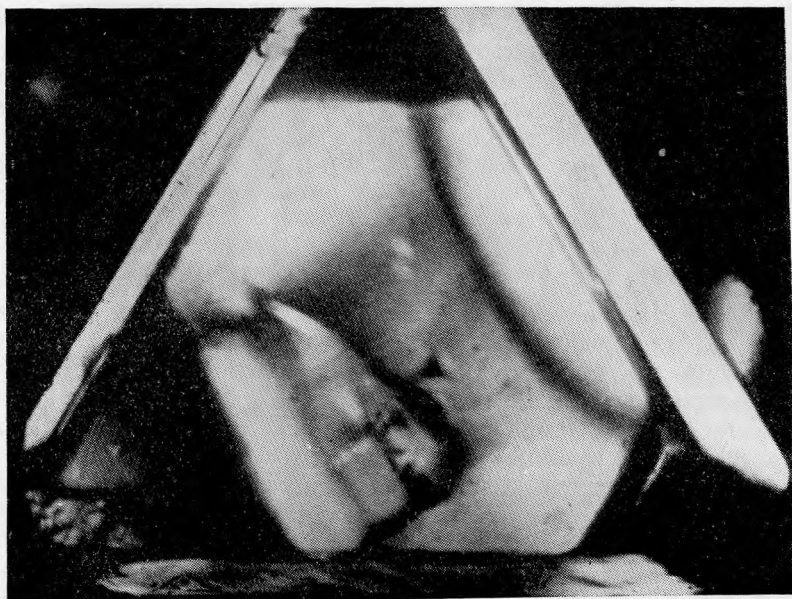


Рис. 6. Узор двупреломления в виде изоклин. Увел. 16

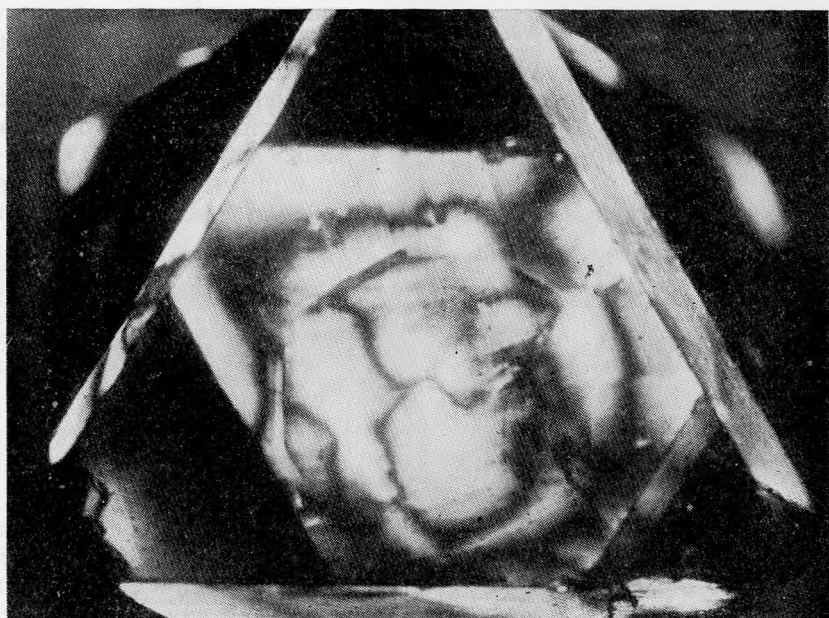


Рис. 7. Пятистый узор двупреломления. Увел. 18

На этих участках сохраняются остаточные напряжения, возникающие после ударов в процессе механического дробления породы.

Узоры двупреломления в виде фантомов. Внутри некоторых алмазов при скрещенных николях наблюдаются темные «фантомы» октаэдрической (рис. 8), округлой, эллипсоидной и неправильной форм. Темные, т. е. изотропные, зоны в кристаллах могут появиться

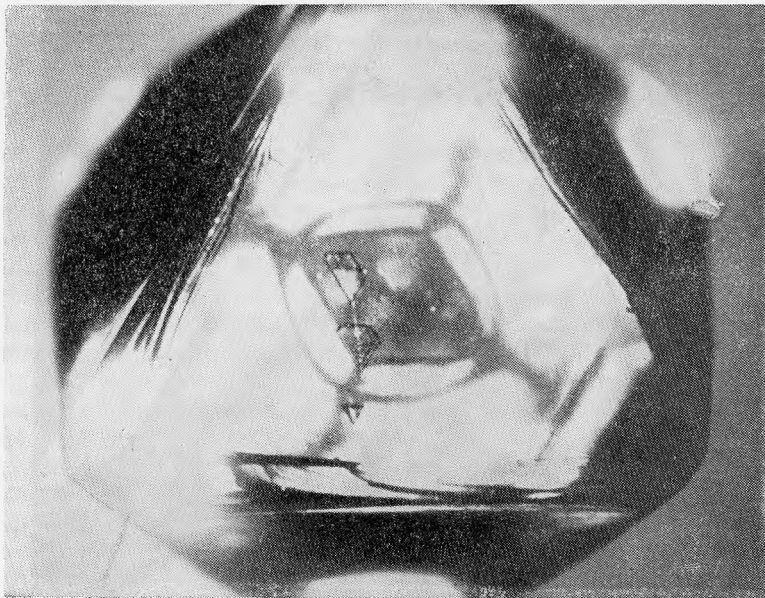


Рис. 8. Теневой фантом октаэдрической формы, окруженный слившимися друг с другом изогнутыми ветвями черных крестов, проявляющихся у каждой вершины L_4 фантома. Увел. 14, николи крещены

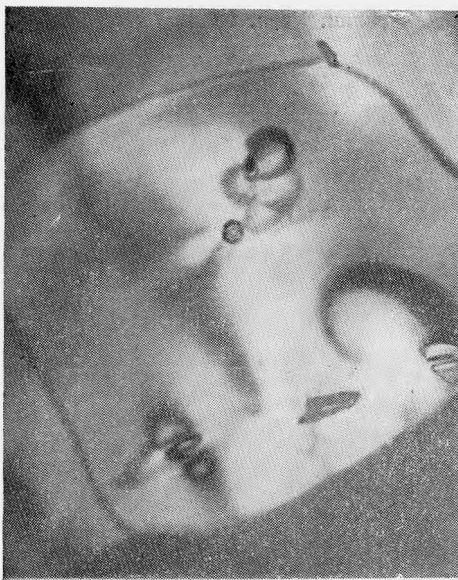


Рис. 9. Узор двупреломления у включения кристалликов оливина. Увел. 25

в случае, если в них существуют значительные напряжения, направленные в разные стороны. Например, в одном из октаэдрических кристаллов с пришлифованными вершинами $\{100\}$ нами было установлено, что центральная часть кристалла испытывает сжатие, а внешняя — растяжение. Переходная зона между этими двумя участками, в которой напряжения практически равны нулю, изотропна и имеет характер фантома. Естественно, что «внешние формы» таких фантомов могут быть разнообразными.

А. В. Варшавским (1968) детально описаны фантомы, отражающие зональное строение кристаллов. Как уже указывалось, в алмазах типа I наблюдается зональное, неравномерное распределение примеси азота. Вхождение азота, образующего дефекты в решетке алмаза, изменяет ее параметры, поэтому в зонах с разным содержанием примеси азота возникают неодинаковые напряжения. В связи с этим в поляризованном свете обна-

руживается зональное строение большинства алмазов типа I. При существенной разнице в двупреломлении отдельных зон в пластинках наблюдается полосчатый узор двупреломления, а в целых кристаллах могут появляться единичные или концентрически вписанные один в другой фантомы.

Узоры двупреломления, обусловленные включениями посторонних минералов. Узоры двупреломления, связанные с включениями посторонних минералов в алмазе, описаны многими исследователями. Они проявляются локально вокруг включений в виде темных и светлых пятен, часто образующих характерную крестообразную фигуру (рис. 9).

Узоры двупреломления, связанные с фигурами удара. Двупреломление, связанное со следами ударов на поверхности граней, было описано А. Р. Лангом (Lang, 1967), а затем А. В. Варшавским (1968). При большом увеличении часто на октаэдрических гранях кристаллов алмазов при скрещенных николях видны микроскопические крестообразные фигурки двупреломления, подобные наблюдаемым у включений. В этих местах всегда находятся небольшие повреждения в виде микроскопических трещинок, щербинок и т. п. Морфология этих трещинок и характер связанных с ними фигурок двупреломления детально проиллюстрированы А. В. Варшавским. Отметим, однако, что его мнение о возникновении их непосредственно в очаге кристаллизации при соударении алмазов с другими минералами нам кажется маловероятным. Эти удары могли иметь место во время механического дробления породы, при гравитационном обогащении в отсадочных машинах, при переносе кристаллов в аллювиальном потоке и т. п.

Узоры двупреломления в алмазах типа II. В алмазах типа II не обнаруживается зонального строения по октаэдру. При травлении поверхности пластин, вырезанных из этих алмазов, наблюдается ровно протравленное гомогенное поле, поэтому в них не проявляется полосчатого узора двупреломления, связанного с зональным строением по $\{111\}$. Другого вида узоры, обусловленные плоскостями скольжения, включениями, объемными напряжениями, а также связанные с дислокациями и другими дефектами, в алмазах типа II образуются, как и в алма-

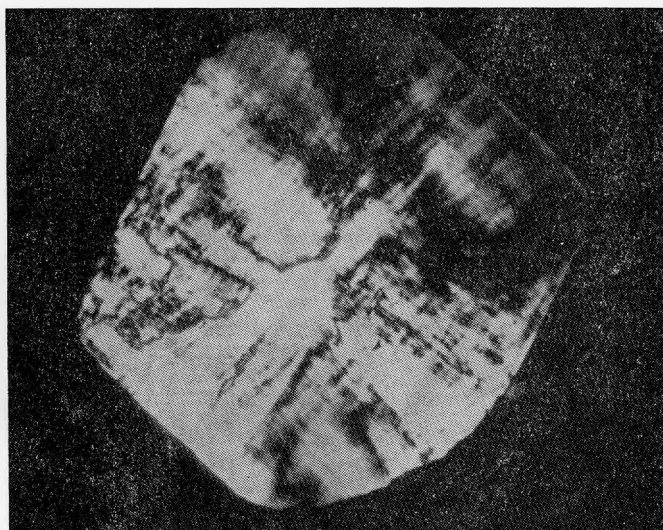


Рис. 10. Решетчатый узор двупреломления в кристалле алмаза типа II. Увел. 10

зах типа I. В некоторых пластинах, выпиленных из алмазов типа II, наблюдается характерный для них узор двупреломления (рис. 10), напоминающий микроклиновую решетку. Этот узор иногда называют «татами», так как он напоминает рисунок плетения японских соломенных ковриков, носящих это название. А. Р. Ланг (Lang, 1967) полагает, что такого вида узор двупреломления обусловлен пластической деформацией; им установлено, что полосы узора «татами» секут зоны роста кристалла и направление их совпадает с направлением линий скольжения.

Как видно из приведенного выше материала, узоры двупреломления в кристаллах алмаза очень разнообразны. Обычно наблюдается сложная картина узоров двупреломления, так как в каждом кристалле в той или иной степени происходит двупреломление, вызываемое объемными напряжениями, а также локальными напряжениями, связанными с отдельными зонами, обогащенными примесями, включениями посторонних минералов, дислокациями, дефектами на плоскостях скольжения, трещинами и фигурами удара.

Литература

- Бартошинский З. В., Гневушев М. А.* О причинах оптической анизотропии алмаза. — Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 1958, № 12.
- Варшавский А. В.* Аномальное двупреломление и внутренняя морфология алмаза. Изд-во «Наука», 1968.
- Кухаренко А. А.* Алмазы Урала. Госгеолиздат, 1955.
- Леммлейн Г. Г.* Секториальное строение кристаллов. Изд-во АН СССР, 1948.
- Орлов Ю. Л., Афанасьева Е. А.* О происхождении алмазов I и II типов и причинах отличия их физических свойств. — Новые данные о минералах СССР, 1966, вып. 17.
- Орлов Ю. Л.* Химический состав алмазов. — Новые данные о минералах СССР. Изд-во «Наука», 1972, вып. 21.
- Урусовская А. А., Орлов Ю. Л.* О характере пластической деформации кристаллов алмаза. — Докл. АН СССР, 1964, 154, № 5.
- Brauns D.* Die optischen Anomalien der Kristalle. Leipzig, 1891.
- Crookes W.* Diamonds. — Nature (London), 1897.
- Denning R. M.* Lamellar structure in a type I diamond. — Amer. Min., 1961, 46, № 5—6.
- Friedel G.* Sur la birefringence du diamant. — Bull. Soc. Franç. Min., 1924, 47, № 3—4.
- Friedel G., Ribaut G.* Sur un diamant à haute temperature. — Bull. Soc. Franç. Min., 1924, 47.
- Lang A. R.* Dislocation in diamond and the origin of trigons. — Proc. Roy. Soc., 1964, 278, № 1373.
- Lang A. R.* Causes of birefringence in diamond. — Nature, 1967, 213, № 5073.
- Lindley W.* Wachstumserscheinungen am Diamant. — Fortschr. Min. Krist. Petr. Berlin, 1937, 21.
- Mallard M.* Sur la fer natif de Canon Diablo. — C. R. Acad. Sci. Paris, 1892, 114.
- Neuhaus A.* Zur Symmetrie und Zwillingsbildung des Diamant. — Cursos V conferencias del instituto «Lucas Mallada», Madris, 1960.
- Remachandran G. N.* On the nature and origin of the lamination, observed in diamonds. — Proc. Indian Acad. Sci., 1946, A, 24, № 7.
- Raman C. V., Rendal G. R.* Birefringence patterns in diamond. — Proc. Indian Acad. Sci., 1944, A, 19, № 5.
- Rendal G. R.* Geometric patterns of fluorescence in diamond. — Proc. Indian Acad. Sci., 1946, A, 24, № 1.
- Seal M.* Structure in diamond as revealed by etching. — Amer. Min., 1965, 50, № 1, 2.
- Seal M.* Inclusions, birefringence and structure in diamond. — Nature, 1966, 212, № 5070.
- Shah C. J., Lang A. R.* An unusual distribution of precipitates in a diamond. — Min. Mag., 1963, 33.
- Sutton J. R.* Diamond. A descriptive treatise. London, 1928.
- Tolansky S.* Birefringence of diamond. — Nature, 1966, 211, № 5045.
- Williams A. F.* The Genesis of the diamond. London, 1932.
- Winchell A. N.* Elements of optical mineralogy. N. Y., 1951, Fourth edition, pt. II.

Е. В. СВЕШНИКОВА, Т. А. БУРОВА

**МИНЕРАЛЫ ГРУППЫ ВЁЛЕРИТА И ТИТАН-РОЗЕНБУШИТ
ИЗ НЕФЕЛИНОВЫХ СИЕНИТОВ ЗААНГАРЬЯ**

Нефелиновые сиениты Заангарья (Свешникова, 1965) наряду с другими аксессуарными примесями (сфен, флюорит, апатит) содержат минералы группы вёлерита. Среди них при микроскопических исследованиях нами установлены вёлерит, ловенит, их титанистые разновидности, а также титан-розенбушит. Эти минералы относятся к цирконосиликатам с общей формулой $(\text{Na}, \text{Ca})_3(\text{Zr}, \text{Ti}, \text{Nb})\text{Si}_2\text{O}_7(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_2$ (Мамедов и др., 1959). Они отличаются друг от друга по внешнему виду, оптическим свойствам и химическому составу. Приведем краткие характеристики каждого из минералов, а затем — сравнительные данные для всех этих разновидностей, отличающие их от аналогичных минералов, встречающихся в других регионах.

Вёлерит распространен в микроклинизированных разностях нефелиновых сиенитов. Он образует мелкие сноповидные или спутанно-волокнистые сростки, расположенные между табличками микроклина (рис. 1, а). Размеры кристалликов небольшие: в длину 0,1—2 мм, в поперечнике 0,01—0,1 мм. Сингония моноклинная. Форма кристалликов призматическая с ромбическим сечением, грани головки наблюдать не удалось (рис. 1, б); гониометрические измерения вследствие малых размеров и неровных поверх-

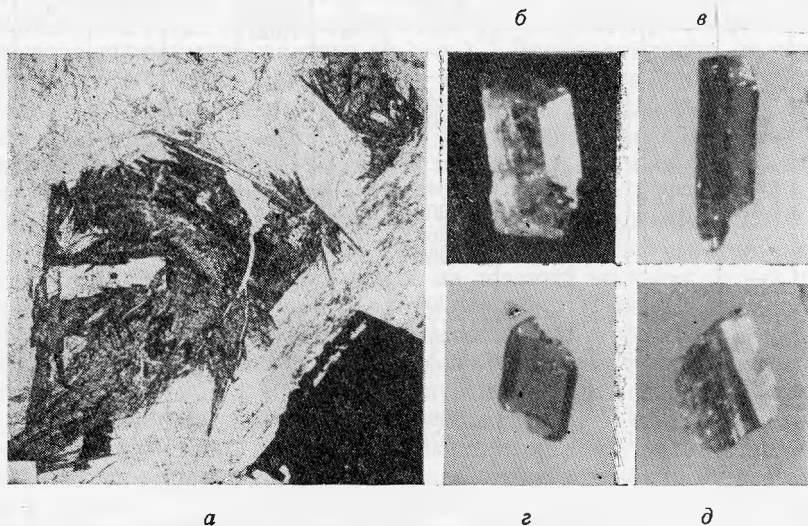


Рис. 1. Формы кристалликов и их сростков

а — сростки вёлерита в промежутках между табличками микроклина в нефелиновом сиените. Увел. 20; б — белый вёлерит. Увел. 35; в — бурый ловенит. Увел. 35; г — оранжево-коричневый титан-ловенит. Увел. 35; д — розово-бурый титан-розенбушит. Увел. 35

Таблица 1

Межплоскостные расстояния минералов группы вёлерита из Заангарья

Вёлерит (1) (не прокален)		Вёлерит (1) (прокален при 800°C в течение 30 мин)		Титан-вёлерит (2) (прокален при 800°C в течение 30 мин)		Ловенит (3) (прокален при 800°C в течение 2 час)		Титан-ловенит (4) (не прокален)		Титан-розенбу- шит (5) (прокален при 800°C в течение 1 час)	
<i>I</i>	d_{α}	<i>I</i>	d_{α}	<i>I</i>	d_{α}	<i>I</i>	d_{α}	<i>I</i>	d_{α}	<i>I</i>	d_{α}
—	—	1	4,48	2	4,43	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	4	4,20	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	5	2,98	2	3,94	—	—
2	3,54	3	3,57	6	3,54	3	3,52	2	3,55	—	—
1	3,37	—	—	—	—	1	3,33	—	—	—	—
6	3,20	7	3,23	9	3,21	8	3,21	9	3,21	9	3,28
—	—	1	3,05	—	—	1	3,07	—	—	4	3,07
7	2,94	9	2,94	9	2,95	10	2,89	9	2,87	10	2,98
10	2,81	10	2,81	10	2,82	10	2,82	10	2,81	10	2,85
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7	2,64
3	2,47	4	2,48	6	2,48	3	2,48	1	2,44	5	2,48
3	2,40	3	2,40	7	2,40	2	2,42	—	—	3	2,42
—	—	—	—	—	—	3	2,38	2	2,35	—	—
—	—	1	2,29	—	—	1	2,28	2	2,28	—	—
2	2,21	1	2,21	5	2,22	4	2,20	4	2,17	—	—
7	2,00	7	2,01	10	2,00	7	2,01	4	2,01	8	2,02
—	—	—	—	—	—	2	1,970	2	1,970	—	—
—	—	1	1,937	6	1,931	—	—	—	—	—	—
—	—	1	1,894	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	1	1,875	—	—
—	—	1	1,853	—	—	—	—	—	—	6	1,832
3	1,812	2	1,817	4	1,820	1	1,817	—	—	—	—
3	1,785	3	1,787	6	1,783	6	1,787	—	—	6	1,800
—	—	—	—	4	1,757	7	1,761	2	1,764	—	—
2	1,745	2	1,754	—	—	6	1,747	8	1,731	—	—
—	—	—	—	—	—	2	1,716	—	—	—	—
9	1,677	9	1,680	10	1,687	7	1,690	8	1,690	9	1,690
—	—	—	—	—	—	6	1,649	7	1,629	—	—
3	1,581	3	1,581	6	1,585	5	1,578	—	—	—	—
9	1,527	9	1,528	10	1,525	3	1,558	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	3	1,538	1	1,533	9	1,537
—	—	—	—	—	—	4	1,522	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	1	1,512	—	—
4	1,447	3	1,442	5	1,447	2	1,497	3	1,480	—	—
—	—	4	1,406	7	1,406	2	1,430	1	1,423	—	—
5	1,400	—	—	—	—	2	1,410	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	2	1,396	—	—	—	—
3	1,349	2шр	1,349	6	1,348	3	1,375	3	1,384	—	—
1	1,315	1	1,315	3	1,309	1	1,351	2	1,359	—	—
1	1,267	1	1,267	3	1,266	—	—	—	—	—	—
4	1,239	3	1,236	5	1,237	3	1,241	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	2	1,224	—	—	—	—
1	1,200	2	1,200	5	1,200	1	1,199	—	—	—	—
4	1,174	3	1,175	5	1,175	2	1,184	—	—	—	—
2	1,147	3	1,144	7	1,147	—	—	—	—	—	—
2	1,130	3	1,130	7	1,130	—	—	—	—	—	—
—	—	3	1,117	7	1,114	—	—	—	—	—	—
2	1,096	2	1,093	5	1,093	—	—	—	—	—	—
2	1,082	3	1,079	5	1,079	—	—	—	—	—	—

ностей граней не производились. Минерал бледно-желтый или белый, полупрозрачный до прозрачного, в шлифе бесцветный, твердость 5—6, спайность незаметна, блеск стеклянный, удельный вес 3,316. Оптические свойства: отрицательный, двухосный ($2V = -75^\circ$), удлинение отрицательное, $c:n_p \sim 20^\circ$, $n_g = 1,725$, $n_p = 1,712$.

Дебаеграмма вёлерита (табл. 1) сопоставлялась с эталонной (норвежский вёлерит; Семенов и др., 1958). Выяснилась их полная аналогия. В химическом составе вёлерита (табл. 2) кроме общих для группы минералов элементов заметную роль играет ниобий; встречается примесь редких земель (1,12% в окислах). В шлифах вёлерит обычно свежий или имеет очень тонкую более рыхлую корочку, которая в шлифе непрозрачна (тонкозернистый изотропный агрегат).

В эндоконтактной зоне массива нефелиновых сиенитов обнаружена кремово-желтая титанистая разность вёлерита. По размерам и форме кристалликов, а также по физическим и оптическим свойствам она идентична вышеописанному вёлериту, а близость их заметна при сравнении дебаеграмм (см. табл. 1). Удельный вес 3,20; химический состав титан-вёлерита отличается высоким содержанием окиси титана (10,49%) при пониженном окиси циркония (см. табл. 2).

Ловенит — обычный акцессорный минерал нефелиновых сиенитов Заангарья, не затронутых послемагматическими преобразованиями. Он рассеян в виде мелких одиночных кристалликов (рис. 1, в) того же размера, что и вёлерит, а также волокнистых сростков. Цвет бурый или желтовато-бурый, полупрозрачный, блеск стеклянный, излом неровный, твердость 5—6, удельный вес 3,445, моноклинный. Оптические свойства: двухосный, отрицательный ($2V = -80^\circ$), удлинение отрицательное, $c:n_p \sim 20^\circ$, $n_g = 1,726—1,730$, $n_p = 1,698—1,710$ (рис. 2, а), слабый плеохроизм в желтых тонах. Иногда заметно полисинтетическое двойникование кристалликов параллельно их удлинению. Дебаеграммы заангарского ловенита (прокаленного при 800°C) и ловозерского (Семенов и др., 1958) весьма сходны.

Химический состав ловенита обычен (см. табл. 2), но он содержит больше марганца и железа, чем вёлерит. Заметно повышенное содержание кремнезема (34,09%, в ловозерском 30,94%) и пониженное кальция.

Кроме ловенита, обычного акцессорного минерала нефелиновых сиенитов Заангарья, здесь встречен также титан-ловенит, мелкие оранжево-коричневые кристаллики которого (рис. 1, г) рассеяны в нефелиновых сиенитах вблизи жил щелочных пегматитов. Минерал прозрачный, блеск яркий стеклянный, излом неровный, твердость 5—6, удельный вес 3,442. Титан-ловенит также оптически двухосен ($2V = -80^\circ$), удлинение отрицательное, $c:n_p = 20^\circ$, обладает очень резким плеохроизмом от темно-коричневого до оранжево-желтого ($n_g > n_p$). Двупреломление высокое: $n_g = 1,807$, $n_p = 1,741$ (рис. 2, б). Иногда наблюдаются двойники, причем двойниковые швы параллельны удлинению. Дебаеграммы титан-ловенита и ловенита очень близки (см. табл. 1). В составе титан-ловенита большую роль играет окись титана (15,78%), в нем также больше ниобия и меньше циркония, чем в обычном ловените.

Титан-розенбушит рассеян в прикровлевых ийолитах массива, а также совместно с вёлеритом в эндоконтактной части нефелин-сиенитового массива. Внешне минерал похож на ловенит, но имеет бурый цвет с розоватым оттенком; мелкие кристаллики его (рис. 1, д) полупрозрачные со стеклянным блеском, удельный вес невысокий (2,984—2,958). В шлифе (рис. 2, в) заметен слабый плеохроизм в розовато-желтых тонах; показатели преломления заметно ниже, чем у ловенита и вёлерита ($n_g = 1,675$, $n_p = 1,657$). Минерал триклинной сингонии, двухосный ($2V = +80^\circ$), удлинение отрицательное, $c:n_p = 8—10^\circ$. Дебаеграммы титан-розенбушита и норвежского розенбушита весьма близки. В составе титан-розенбушита заметна роль окиси титана (7,77—9,08) при пониженном содержании окиси циркония. Характерно также повышенное количество кальция (Ca:Na = 1,6—1). Отмечается примесь окислов редкоземельных элементов и урана.

Сравнение минералов группы вёлерита из Заангарья показывает близость форм их выделения и физических свойств, за исключением удельного веса. Оптические свойства минералов (плеохроизм, показатели преломления)

Химический состав минералов группы вёлерита и титан-розенбушита из Заангарья

Компоненты	Вёлерит (1)		Титан-вёлерит (2), вес. %	Ловенит (3)		Титан-ловенит (4)		Титан-розенбушит (5)		Титан-розенбушит (6), мес. %
	вес. %	атомн. отно- шения		вес. %	атомн. отно- шения	вес. %	атомн. отно- шения	вес. %	атомн. отно- шения	
SiO ₂	31,92	5316	—	34,09	5676	33,40	5561	34,65	5769	—
TiO ₂	2,07	0259	10,49	3,05	0382	15,78	1975	7,77	0973	9,08
Al ₂ O ₃	1,41	0276	—	0,40	0078	0,36	0070	0,36	0070	—
Fe ₂ O ₃	0,67	0084	2,25	3,15	0394	3,31	0414	1,03	0130	2,43
FeO	—	—	—	—	—	Нет	—	Нет	—	Нет
MnO	1,66	0234	0,63	7,93	1118	12,31	1736	2,27	0320	0,94
MgO	Следы	—	—	0,53	0132	0,42	0104	0,61	0051	—
CaO	24,97	4274	—	9,84	1755	14,05	2505	23,24	4144	—
Na ₂ O	7,99	2578	—	10,76	3472	9,48	3058	8,06	2600	—
K ₂ O	0,78	0166	—	0,23	0048	0,30	0064	2,91	0618	—
H ₂ O-	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H ₂ O+	0,67	0744	—	0,63	0700	0,30	0334	0,23	0256	—
TR ₂ O ₃	1,12	0060	—	Нет	—	Нет	—	1,37	1522	—
ZrO ₂	16,35	1327	7,75	24,69	2005	3,21	0261	0,93	0058	—
Nb ₂ O ₅	8,35	0630	3,15	1,87	0200	4,05	0440	11,72	0952	13,35
Ta ₂ O ₅	0,73	0030	0,33	0,18	0020	0,24	0008	1,40	0150	1,47
PbO	0,06	0003	—	—	—	—	—	0,14	0008	0,62
SrO	0,07	0007	—	0,92	0089	0,39	0038	—	—	—
F	1,99	1047	—	3,48	1832	4,05	2132	0,32	0031	—
Сумма за вычетом F ₂ =O	99,97	—	—	100,29	—	100,32	—	99,49*	—	—

* В том числе U₃O₈ 0,07%.

весьма специфичны для каждого из минералов. Различия химического состава (см. табл. 2) заключаются в содержании марганца и железа, кальция и натрия, циркония и ниобия, фтора. Титанистые разности отличаются высоким содержанием окиси титана. Из примесей постоянно присутствуют редкоземельные окислы (существенно церий-неодимового состава — 70—80% от общего количества), а также тантала и стронция.

Пересчет химических составов минералов на структурную формулу выявил заметную дефектность структур вёлерита: $A_{2,98}B_{1,02}Si_{2,14}O_{7,28} \times (O, OH, F)$ и ловенита: $A_{2,89}B_{1,11}Si_{2,34}O_{7,68} (O, OH, F)$. Менее дефектна структурная формула титан-розенбушита: $A_{2,98}B_{1,00}Si_2O_{7,00} (O, OH, F)_{2,00}$. В. И. Симонов (Симонов, Белов, 1960) предполагает наличие в структуре ловенита постоянного избыточного кремнезема и, кроме того, некоторое искажение структуры за счет крупных катионов кальция, находящихся в одной позиции с марганцем и железом. Намечается изоморфизм титана и циркония, а также $ZrF \rightarrow NbO$ (например, в вёлерите гораздо меньше фтора и циркония при повышенном содержании ниобия, см. табл. 2).

Описываемые заангарские минералы сопоставлялись с норвежскими, ловозерскими (Семенов и др., 1958) и тувинскими аналогами (Кудрина

* A-Ca, Na, Mn, K, Fe, TR, Mg, Sr; B-Zr, Nb, Ti, Al.



Рис. 2. Минералы в шлифах

а — ловенит. Увел. 30; *б* — титан-ловенит. Увел. 46; *в* — титан-розенбушит с вростками эгирина. Увел. 30

и др., 1965; Тихоненков, Казакова, 1962). Выяснилась близость заангарских вёлерита и розенбушита к норвежским и тувинским образцам. Ловенит и титан-ловенит Заангарья отличаются от норвежского и ловозерского минералов обогаченностью марганцем и максимальным содержанием титана в титан-ловените (15,78%). Заангарские ловениты в отличие от тувинских (Кудрина и др., 1965) не содержат редкоземельных элементов.

Литература

- Кудрина М. А., Кудрин В. С., Сидоренко Г. А., Дорофеева К. А. О ловените, содержащем редкоземельные элементы. — Новые данные о минералах СССР, вып. 16. Изд-во «Наука», 1965.
- Мамедов Х. С., Симонов В. И., Белов Н. В. О группах вёлерита—ловенита и ринкита—мозандрита. — Докл. АН СССР, 1959, 126, № 2.
- Семенов Е. И., Казакова М. Е., Симонов В. И. Новый циркониевый минерал сейдозерит и другие минералы группы вёлерита в щелочных пегматитах. — Записки Всес. мин. об-ва, 1958, серия 2, ч. 88, вып. 5.
- Тихоненков И. П., Казакова М. Е. Вёлерит из щелочных пегматитов Восточного Саяна. — Труды ИМГРЭ, 1962, вып. 9.
- Свешникова Е. В. Нефелин-сенитовый комплекс Заангарья (Енисейский кряж). — В кн. «Щелочной магматизм складчатого обрамления юга Сибирской платформы». Изд-во «Наука», 1965.
- Симонов В. И., Белов Н. В. Кристаллическая структура ловенита. — Докл. АН СССР, 1960, 130, № 6.

Н. Е. СЕРГЕЕВА, Н. И. ЕРЕМИН

**МИКРОМОРФОЛОГИЧЕСКИЕ И ФАЗОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ
ТИТАНОМАГНЕТИТА ПРИ НАГРЕВАНИИ**

Природные титаномагнетиты чаще всего представляют собой гетерогенные системы, в составе которых устанавливаются различные минеральные фазы, образующиеся обычно в результате распада твердых растворов типа магнетит-ильменит, магнетит-ульвёшпинель и др.

В частности в титаномагнетитах из ряда месторождений Советского Союза известны очень тонкие закономерно ориентированные решетчатые структуры, пластинчатая фаза которых шириной обычно не более 1—2 мк, диагностировалась как ульвёшпинель или твердый раствор магнетита в ульвёшпинели (Семенов, 1959; Никольская, 1961; Богатилов, Лебедев, 1965; Мясников, Боярская, 1965; Латыш, 1966; Дудкин, 1968). Ульвёшпинель в этих пластинках определялась по оптическим данным и в результате пересчетов валовых химических анализов образцов, а также путем изучения извлеченной пластинчатой фазы методом локального электронного зондирования (Грицаенко, Боярская, 1965; Боярская, Васичев, 1967) и микродифракционного исследования (Боярская, Горшков, 1967).

Нами изучались изменения тонких структур распада твердого раствора в титаномагнетите при нагревании. Использовались образцы титаномагнетита из месторождения Африканда, для которых были проведены термоманнитные исследования (Барсанов и др., 1965) и фазовая неоднородность которых известна (Мясников, Боярская, 1965). Образцы титаномагнетита выдерживались в условиях свободного доступа воздуха при температурах 600, 700, 800, 900 и 1000° С в течение 5 час. Исходные и прокаленные образцы изучались методами световой и электронной микроскопии, дифрактометрии и микрорентгеноспектрального анализа.

В полированных шлифах образцы ненагретого титаномагнетита представляют собой сплошной кристаллический агрегат с размером зерен до 8—9 мк. В магнетите присутствуют единичные мелкие (до 0,2 мк) овальные и неправильной формы зерна ильменита, прожилково-пятнистые выделения гематита и в виде сыпи по всему образцу мельчайшие (тысячные доли миллиметра) зерна плеонаста.

В образцах титаномагнетита, подвергнутых нагреванию, с повышением температуры отмечается постепенное увеличение скоплений тонкоиглочатого гематита, который концентрируется вдоль трещин и дает в отдельных участках образцов сплошные пятнистые выделения размером до 0,1—0,2 мк, имеющие неплотное сетчатое сложение. Одновременно, начиная с температуры 700—800° С, в основной массе магнетита образуется значительное количество ильменита в виде зерен прямоугольных очертаний и отдельных скоплений (0,01—0,15 мк) мельчайших неправильных зерен.

В процессе электронномикроскопических исследований образцы титаномагнетита изучались методом одноступенчатых угольных реплик на микроскопе ЭМ-7 при увеличениях 5000—17 000.

Характерными микротекстурными особенностями изучаемых образцов являются тонкорешетчатые структуры, развитые почти по всей поверхности скола и имеющие в зависимости от ориентировки плоскости скалывания вид прямоугольной или косоугольной сетки, состоящей из пластинок ульвёшпинели, ширина которых 0,05—0,25 мк (рис. 1, а). Ульвёшпинель ограничивает ячейки, сложенные магнетитом. Кроме них в образцах часто встречаются отдельные округлые включения размером до 1—2 мк, принадлежащие, видимо, плеонасту.

В процессе нагревания происходят характерные микроморфологические изменения поверхности сколов титаномагнетита. Начиная с температуры 700° С, решетчатые структуры теряют свою четкость и рельефность и приобретают сглаженные контуры, а местами вместо сплошных пластинчатых образований появляются линейно расположенные мелкие изолированные изометричные зерна, сохраняющие в целом ориентировку по решетке.

При 800° С первоначальные решетчатые структуры уже отсутствуют, только в отдельных участках поверхности скола образцов границы прежних ячеек обозначены цепочками мелких зерен размером в сотые — десятые доли микрона с намечающимся кристаллическим ограничением наиболее крупных из них (рис. 1, б). Образование на месте пластинок мелких зерен в ходе нагревания можно объяснить процессом рекристаллизации (Сергеева, 1968). Кроме того, при этой температуре происходит зарождение массы мелкобугорковых рельефных образований и в самих ячейках магнетита, что указывает на начало его перекристаллизации. Одновременно в ряде участков в нагретых образцах титаномагнетита присутствует короткопластинчатая линзовидная (длиной до 0,7 мк при ширине до 0,1 мк) фаза, ориентированная по трем направлениям, которая, очевидно, является гематитом, обычно развивающимся по плоскостям (111) в магнетите.

В образцах титаномагнетита, выдержанных при 900 и 1000° С, решетчатые структуры ни разу не встречены. В основной массе эти образцы представляют собой нацело перекристаллизованный агрегат, состоящий из ограниченных кристаллических зерен разного размера (от долей микрона до 1,5—2 мк). Среди их кристаллографических форм различимы грани октаэдра (получают преимущественное развитие), ромбододекаэдра и куба.

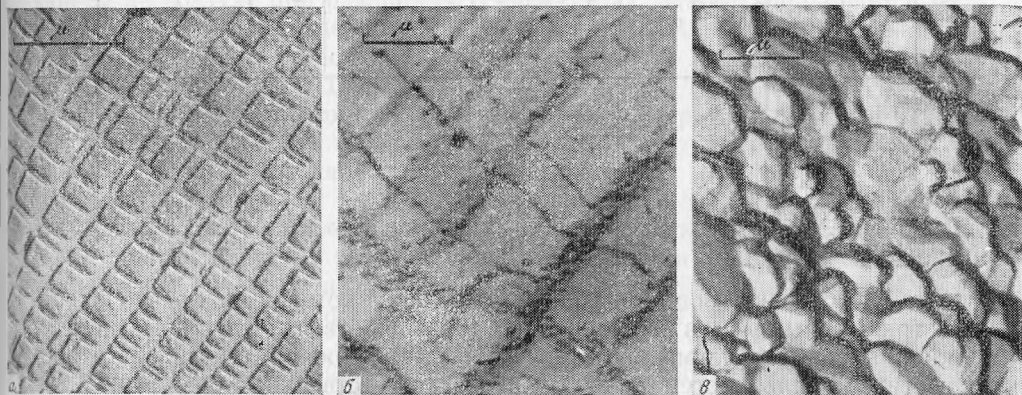


Рис. 1. Микроструктура исходного и нагретых образцов титаномагнетита под электронным микроскопом

а — тонкорешетчатая структура распада твердого раствора ульвёшпинели в магнетите в ненагретом образце титаномагнетита; б — ориентированное расположение по решетке мелких зерен, образующихся в титаномагнетите в процессе нагревания при температуре 800° С; а — полностью перекристаллизованный агрегат титаномагнетита, прокаленного при 1000° С

Грани ромбододекаэдра часто несут заметную штриховку параллельно длинной диагонали (рис. 1, в).

Рентгенометрическим изучением ненагретого титаномагнетита, проводившимся на дифрактометре УРС-50 ИМ, обнаружено присутствие в нем двух основных фаз с a_0 , равным $8,39 \text{ \AA}$ (магнетит) и $8,51 \text{ \AA}$, что по диаграмме Акимото соответствует твердому раствору состава 80% ульвёшпинели и 20% магнетита (Цветков и др., 1965). Кроме того, на дифрактограмме титаномагнетита отмечаются два наиболее сильных отражения ильменита.

После нагревания на дифрактограммах титаномагнетита проявляются стражения, принадлежащие гематиту, что отвечает процессу мартитизации магнетита, причем при 800°C присутствуют только 2 отражения гематита (012) и (104), а при 900 и 1000°C до 7 отражений, т. е. происходит увеличение количества гематита в виде самостоятельной фазы. При этом межплоскостные расстояния у него несколько больше, чем у эталона, что, видимо, обусловлено примесью ильменитовой составляющей.

Отражения ульвёшпинели в нагретых образцах нигде не фиксировались. Параметр ячейки магнетита в результате нагревания несколько увеличился, достигнув максимального значения при 800°C (при 700°C — $8,40 \text{ \AA}$, при 800°C — $8,41 \text{ \AA}$, при 900 и 1000°C — $8,40 \text{ \AA}$).

Химический состав минеральных фаз, присутствующих в титаномагнетите, изучался с помощью электронного зондирования на микроанализаторе JXA-5. Было проведено количественное определение железа, титана, магния и алюминия путем сравнения интенсивностей соответствующих линий рентгеновского спектра ($\text{FeK}_{\alpha 1}$, TiK_{α} , MgK_{α} , AlK_{α}) на образцах и эталонах (чистых металлах). Измерения проводились при ускоряющем напряжении 25 кВ для железа и титана и 15 кВ для алюминия и магния. Диаметр зонда составлял $1,5\text{--}2 \text{ мк}$. При расчете содержаний указанных элементов использовался метод «гипотетического состава» с введением поправок на обратное рассеяние, поглощение и флуоресценцию. Кислород рассчитывался по разности от 100%.

Результаты микрорентгеноспектрального анализа

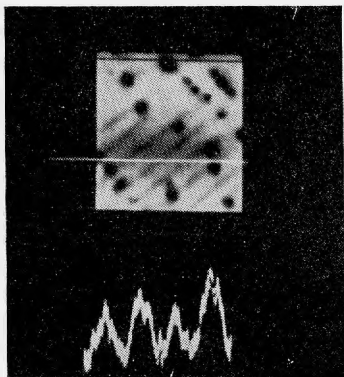
Элементы	Титаномагнетит (основная масса)				Пикроильменит				Ильменогематит			
	ненагретый	800°C	900°C	1000°C	ненагретый	800°C	900°C	1000°C	ненагретый	800°C	900°C	1000°C
Fe	63,8	64,0	63,0	63,7	30,8	30,3	30,0	30,6	62,7	64,0	63,7	61,5
Ti	5,6	5,8	5,6	5,6	34,7	34,3	33,6	34,1	5,9	5,8	5,9	5,8
Mg	1,5	1,4	1,4	1,5	4,6	5,3	4,3	4,0	0,8	1,0	0,8	0,8
Al	1,8	1,3	1,7	1,5	0,1	—	—	—	1,2	0,9	0,5	1,0
O	27,3	27,5	28,3	27,7	29,8	30,1	32,1	31,3	29,4	28,3	29,1	30,9

Результаты анализов приведены в таблице, из которой видно, что по составу три главные фазы в исследованных образцах отвечают титаномагнетиту, пикроильмениту и ильменогематиту, причем содержания титана в титаномагнетите и ильменогематите близкие (соответственно $5,6\text{--}5,8$ и $5,8\text{--}5,9$ вес. %). Расчет результатов анализа главной фазы ненагретого титаномагнетита на миналы дает следующее их содержание (в мол. %): Fe_3O_4 59,3; Fe_2TiO_4 27,1; MgAl_2O_4 7,7; MgFe_2O_4 5,9. Точный пересчет на миналы результатов анализа других минералов и основной массы магнетита в нагретых образцах невозможен из-за отсутствия данных о количественных соотношениях в их составе двух- и трехвалентного железа. Обращает на себя внимание сов-

падение состава анализированных минералов в исходном и во всех нагретых образцах.

Одновременно была сделана попытка определения состава минеральной фазы, слагающей тонкорешетчатые структуры, установленные в основной массе ненагретого титаномагнетита. С этой целью электронный зонд был тонко сфокусирован до размеров менее 1 мк. Однако в большинстве случаев эти структуры разрешить не удалось, и лишь в отдельных участках образца были получены их изображения в обратно рассеянных электронах (рис. 2). Пластинчатая фаза здесь выглядит более темной по сравнению с скружающей основной массой, что указывает на ее меньший «средний атомный номер».

Рис. 2. Изображение тонкорешетчатой структуры титаномагнетита в обратно рассеянных электронах и линейное профилирование их в рентгеновских лучах титана ($TiK\alpha$)



Размер отдельных ячеек составляет приблизительно 0,6—0,9 мк, т. е. сопоставим с размером зонда. Поэтому не удалось количественно определить состав пластинчатой фазы. Однако линейным профилированием на рассматриваемом участке зафиксировано неравномерное распределение титана, максимумы концентраций которого соответствуют пластинчатым выделениям. Меньший «средний атомный номер» и повышенное содержание титана по сравнению с окружающей массой подтверждают принадлежность пластинчатой фазы к ульвёшпинели.

Конечными продуктами изменения включений ульвёшпинели в титаномагнетитах в процессе их природного окисления и в экспериментах с нагреванием на воздухе при различных температурах являются ильменит и магнетит (Basta, 1960; Рамдор, 1962; Buddington, Lindsley, 1964; Латыш, 1966), магнетит, ильменит и соединение типа дититаната железа (Дудкин, 1968) или ильменогематит (Цветков и др., 1965).

Изучение различными методами ненагретого и прокаленных при разных температурах образцов титаномагнетита из месторождения Африканда показало, что при нагревании в них происходит ряд микроморфологических и фазовых изменений.

Микроморфологические изменения заключаются в исчезновении тонкорешетчатых структур распада твердого раствора и в развитии мелкокристаллических структур перекристаллизации, захватывающей сначала пластинчатую фазу ульвёшпинели, а затем и фазу магнетита.

Изменение фазового состава титаномагнетита в процессе нагревания по данным микроскопического и дифрактометрического изучения выражается в исчезновении фазы ульвёшпинели и в увеличении содержания ильменогематита и пикроильменита. По-видимому, при нагревании, с одной стороны, происходит частичное растворение ульвёшпинели в магнетите, на что указывает исчезновение четких контуров ее пластин в образцах, нагретых до 700°C, некоторое увеличение параметров элементарной ячейки магнетита и понижение его точки Кюри — при температуре нагревания 900°C она равна 488°C (Барсанов и др., 1965); с другой стороны, при высокой темпе-

ся также по ломоносовиту, и другие продукты его изменения, близкие белянкиниту. В результате выявлены некоторые особенности преобразования ломоносовита в гидротермальных и гипергенных условиях.

Распространение и условия нахождения ломоносовита и мурманита в Хибинском массиве

В пределах Хибинского массива были известны лишь единичные находки ломоносовита в пегматитах из массивных уртитов вблизи апатитовых месторождений Юкспор (Дудкин, 1959; Дорфман, 1962) и Расвумчорр (Дудкин, 1964). Мурманит отмечался в различных районах преимущественно в пегматитах, но в незначительных количествах и в большинстве случаев сильно разрушенный (Гуткова, 1930; Куплетский, 1930, 1932; Герасимовский, 1937; Галахов, 1959; Дорфман, 1962; Тихоненков, 1963).

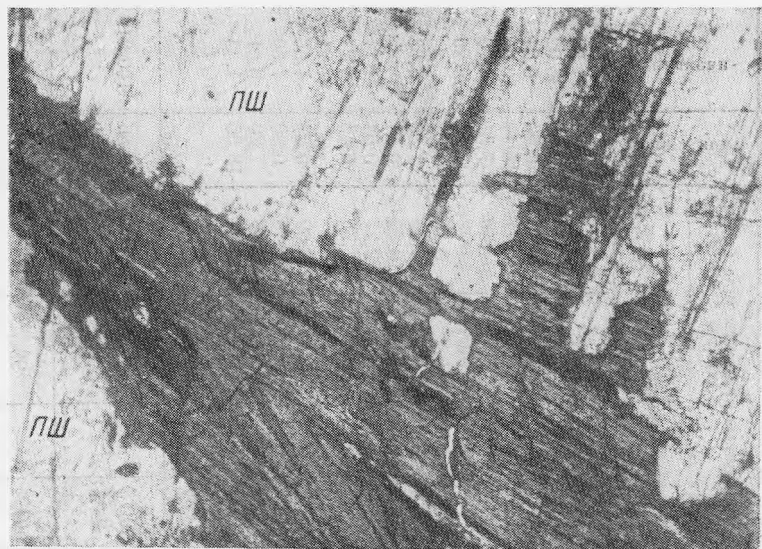
В результате изучения минералогии пегматитов нами установлено более широкое распространение этих минералов на различных горизонтах апатитовых месторождений Расвумчорр, Юкспор и Кукисвумчорр. Они развиты в пегматитах из обогащенных апатитом пород и ийолит-уртитов (трахитоидные ийолиты, массивные уртиты, мельтейгиты), где ломоносовит является первичным минералом, а мурманит — вторичным по ломоносовиту в участках гидротермального изменения пегматитов. В самих породах ломоносовит отсутствует, встречался только в массивных уртитах как очень редкий минерал (по устному сообщению О. Б. Дудкина).

Ломоносовит характерен для эгирин-авгито-полевошпатовых пегматитов; в бедных полевым шпатом и бесполевошпатовых пегматитах уртитового состава встречается значительно реже. Пластинчатые выделения ломоносовита темно-коричневого цвета находятся обычно среди кристаллов калиевого полевого шпата, эгирин-авгита, нефелина, лампрофиллита, иногда вместе с пектолитом и виолломитом. По краям крупных (до 10×7 см) пластин ломоносовита из пегматита горы Юкспор наблюдались необычные оторочки мелкокристаллического лампрофиллита. В одном из образцов с ломоносовитом встречены мелкие (до 5 мм) розетковидные агрегаты илимаусита, чрезвычайно редкого титано-ниобосиликата Ва, Na и Се.

Мурманит, как показало изучение, во всех случаях вторичный по ломоносовиту, но неодинаковый по цвету и характеру выделений. Наиболее часто встречается желтовато-коричневая слюдоподобная разность, иногда — светло-фиолетовый пластинчатый мурманит. В массивном уртите на месторождении Расвумчорр наблюдался тонкий (до 1 мм) прожилок розовато-белого мелкочешуйчатого с перламутровым блеском минерала. Отдельные чешуйки этого необычного по виду мурманита величиной 1—1,5 мм в диаметре при толщине равной долям миллиметра располагались преимущественно параллельно простиранию прожилка. Заслуживает внимания одновременное присутствие ломоносовита и мурманита в маломощной апофизе полевошпато-гакманиито-натролитовой жилы месторождения Кукисвумчорр, где прослеживался постепенный переход пластинчатого темно-бурого ломоносовита (рис. 1, а) в светлый слюдоподобный мурманит (рис. 1, б), содержащий обильные включения игольчатого эгирина и твердого битума типа керита. Образование же игольчатого эгирина и углеродистых веществ, широко распространенных в жиле, связано с гидротермальным преобразованием первичного пегматита. В этих условиях происходило и замещение ломоносовита мурманитом.

Опыты по обработке ломоносовита водой

Наряду с различными образцами природного мурманита был исследован мурманит, образовавшийся в лабораторных условиях. Для опыта использовался ловозерский ломоносовит с р. Чинглусуай (табл. 1, ан. 3).



а



б

Рис. 1. Пластинчатый ломоносовит (а) и мурманит (б); ПШ — микроклин, Н — нефелин включения в мурманите эгирина (игольчатые) и керита (черные округлые). Гора Кукисвум чорр. Увел. 30, без анализатора

Измельченный минерал (фракция — $0,25+0,1$ мм) обрабатывался водой в течение года при еженедельной смене воды. Условия опыта подробно описаны ранее (Забавникова, 1967). В результате на поверхности зерен ломоносовита и по трещинкам образовалось хрупкое чешуйчатое вещество серебристо-желтого цвета, внешне схожее с некоторыми образцами природного мурманита. На порошкограмме полученного продукта выщелачивания наряду с характерными линиями ломоносовита (14,20; 2,81; 2,73) появились линии, относящиеся к мурманиту (11,71; 4,24; 2,88). Плотность ломоносовита после длительной обработки водой понижается до 2,97, приближаясь к плотности мурманита. Таким образом, в процессе обработки ломоносовита водой происходит частичное замещение его мурманитом (табл. 1, ан. 5).

Таблица 1

Химические анализы и физические свойства ломоносита и продуктов его изменения

Компоненты	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
	Ломоносвит			Мурманит с реликтами ломоносвита							Вторичные продукты типа белянкинита				Белянкинг	Неаждкв- чит
											по ломоносо- виту		по мурманиту			
P ₂ O ₅	14,03	13,99	12,84	8,26	6,92	3,40	3,12	2,28	0,28	—	0,65	0,27	0,10	—	—	1,30
SiO ₂	23,58	23,42	24,07	24,45	27,21	29,43	22,68	—	30,31	31,24	16,67	11,91	11,38	8,00	2,80	36,02
Al ₂ O ₃	0,14	0,69	—	—	—	1,48	0,8	—	0,20	—	0,14	—	0,4	2,99	0,24	0,21
TiO ₂	25,13	22,11	24,43	—	30,50	36,22	36,74	—	33,52	30,40	43,93	53,95	44,72	48,71	48,19	10,05
Nb ₂ O ₅	1,95	2,44	3,00	4,72	4,34	1,00	3,57	—	5,92	6,56	2,35	1,88	6,15	4,40	7,51	24,19
Ta ₂ O ₅	—	0,37	—	0,04	—	—	—	—	—	0,56	—	0,02	0,01	—	—	0,20
ZrO ₂	0,49	1,99	2,10	—	2,13	0,13	0,20	—	2,24	1,62	0,93	—	0,2	0,16	6,56	—
Fe ₂ O ₃	2,84	3,72	2,39	0,84	1,93	1,97	3,05	—	1,38	2,96	5,08	6,48	4,61	4,78	1,85	0,63
MgO	0,42	0,11	0,58	1,10	0,76	0,29	0,80	—	0,16	0,64	1,24	—	2,07	0,30	0,14	Не обн.
MnO	1,31	0,89	3,17	—	2,18	0,51	2,26	—	2,27	2,38	2,42	—	5,77	2,27	0,04	1,71
CaO	2,00	1,85	0,80	5,04	0,25	4,38	7,72	—	1,38	3,16	5,45	4,07	4,77	4,78	6,40	4,21
BaO	0,59	—	—	—	—	—	0,8	—	—	—	1,93	—	—	—	—	1,21
Na ₂ O	26,60	26,83	26,09	16,35	17,93	12,91	8,66	11,60	11,23	8,64	8,26	0,51	1,50	6,69	0,23	4,56
K ₂ O	0,02	—	—	0,38	0,09	1,32	1,36	2,19	0,80	0,62	1,27	0,60	0,73	2,46	0,20	7,80
H ₂ O ⁺	Нет	—	0,26	—	3,49	3,99	4,28	—	4,74	5,37	4,10	—	—	5,60	7,20	6,61
H ₂ O ⁻	0,38	0,49	—	3,40	2,74	2,41	3,09	6,17	4,87	6,13	5,03	3,73	6,19	9,34	18,50	1,33
П. п. п.	—	—	—	4,03	—	—	—	4,20	—	—	—	10,98	10,75	—	—	SrO 0,18
F	0,59	0,53	—	—	—	0,64	0,89	—	0,74	—	0,34	—	0,66	—	—	—
—O=F ₂	100,07 0,25	99,43 0,22	99,73 —	— —	100,47 —	100,08 0,27	100,02 0,37	— —	100,04 0,31	100,28 —	99,79 0,15	— —	100,01 0,29	100,48 —	99,86 —	100,21 —
Сумма	99,82	99,21	99,73	—	100,47	99,81	99,65	—	99,73	—	99,64	—	99,72	100,48	99,86	—
Аналитик	Н. И. За- бавникова	Т. А. Бурова		Н. И. Забавникова						Т. А. Бу- рова	Н. И. Забавникова			Т. А. Бу- рова	М. Е. Казан- ков	Т. А. Бурова

Таблица 1 (окончание)

Компоненты	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
	Ломоносовит			Мурманит с реликтами ломоносовита							Вторичные продукты типа белянкинита				Белянкинит	Небелянкинит
											по ломоносовиту		по мурманиту			
Плотность	3,12	3,12	3,13	2,94	2,97	2,97	2,84	—	2,85	2,78	2,91	2,77	2,81	2,69	2,32— —2,40	2,95
Содержание реликтов ломоносовита, рассчитанное по P_2O_5 , мол. %				59	49	24	22	16	2	—	—	—	—	—	—	9
$2 V^\circ$	45—52	—	55—64	—	—	75—80	62—70	—	—	50—75	61—68	0—25	—	Около 30	25	21—33
Цвет	Темно-коричневый			Серебристо-желтый		Розовато-белый	Светло-коричневый	Светло-фиолетовый			Светло-коричневый	Светло-желтый	Бурый	Темно-бурый	Желто-коричневый	Светло-серый
Характер выделений	Пластинчатый			Мелкочешуйчатый			Слюдоподобный	Пластинчатый								Мелкокристаллический

3, 4, 9, 10, 15 — Ловозеро; остальные — Хибины; 1, 6, 11, 12 — гора Расвумчорр; 2, 8, 14 — гора Юкспор (2, 14 — Дорфман, 1962, 8 — образец А. Н. Зубарева); 3 — р. Чингласуай (Борнеман-Старынкевич, 1946); 4 — гора Карнасурт; 7, 16 — гора Кукисвумчорр; 9 — гора Кедыкверпахк; 10 — гора Сенгисчорр (Борнеман-Старынкевич, 1946); 13 — гора Валепакх (образец Б. Е. Боруцкого); 15 — гора Тюльбьюнуай (Герасимовский, Казакова, 1950); 5 — продукт обработки ломоносовита водой в лабораторных условиях.

Степень выщелачивания фосфата натрия из ломонссовита зависит от длительности опыта и измельчения исходного материала. Более длительная обработка ломонссовита водой вызывает переход в раствор большего количества фосфата натрия. Но интенсивность процесса выщелачивания в пределах каждого опыта со временем сильно падает, поэтому необходимы частая смена воды и перемешивание. За одно и то же время при одинаковых условиях эксперимента более крупный ломонссовит (фракция — 0,5+0,25 мм) теряет фосфора значительно меньше, чем тот же образец, растертый в пудру. Так, после 5-недельной обработки водой ломонссовита, содержащего 13,7% P_2O_5 (гора Юкспор, Хибинь), в более крупной фракции остается 11,8% P_2O_5 , а в мелкой — 8,6%; после 10-недельной обработки — соответственно 9,9 и 7,3% P_2O_5 . После 15-недельной обработки в мелкой фракции было обнаружено всего 3,8% P_2O_5 .

В ходе обработки ломонссовита водой рН раствора над образцом быстро растет. Так как опыты проводятся в замкнутых и ограниченных объемах, щелочность среды сильно повышается, что, вероятно, вызывает переход в раствор наряду с фосфором и натрием небольшой части кремния. Это отмечалось в свое время и И. Д. Борнеман-Старынкевич (1946). В растворе, полученном при обработке ломонссовита, качественно определен ион ортофосфата — PO_4 . В одном из опытов при достаточном накоплении в растворе Na и реакции его с CO_2 воздуха наблюдалось выпадение белого тонкокристаллического осадка углекислого натрия (диагностика подтверждена рентгеновским методом и качественным химическим анализом).

Остановливаясь на химических свойствах ломонссовита и мурманита, следует отметить одинаковое отношение их к кислотам. И тот, и другой легко разлагаются разбавленными соляной, серной и другими кислотами, особенно при нагревании. При этом в раствор переходят все слагающие минерал элементы, кроме кремния, который, сохраняя форму первоначальных зерен, остается в осадке. Этот осадок растворяется 5%-ным раствором соды.

Состав ломонссовита, мурманита и «промежуточных» членов группы

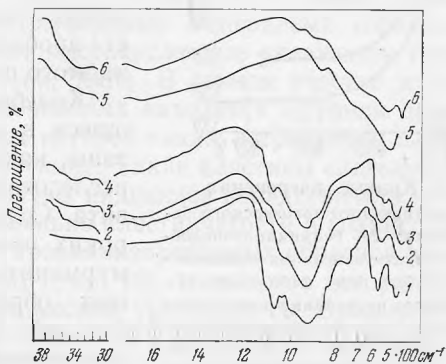
Выполнены новые химические анализы ломонссовита и серии образцов мурманита из Хибинского, Ловозерского массивов и полученного в лабораторных условиях (см. табл. 1). Если анализы ломонссовита (1—3) довольно постоянны, то анализы мурманита (4—10) обнаруживают значительные колебания в содержании разных компонентов. Особенно обращает на себя внимание присутствие в исследованных образцах мурманита различных количеств P_2O_5 . Интересно, что содержания основных подвижных компонентов (P_2O_5 , Na_2O и H_2O) в искусственно полученном мурманите и мурманите из пойкилитового сиенита горы Карнасурт (ан. 5 и 4) близки. Эти два образца, сходные и по внешнему виду, характеризуют близкую степень изменения ломонссовита в природных и лабораторных условиях. С целью выяснения причины непостоянства состава мурманита и природы промежуточных разностей, описанных из Ловозерского массива, проанализированные образцы были детально изучены с использованием методов ИК-спектроскопии, термического и рентгеновского анализов.

В результате сопоставления ИК-спектров поглощения ломонссовита и различных образцов мурманита (рис. 2) выявлены особенности, позволяющие различать по характеру спектра каждый из изучаемых минералов в отдельности и в их смеси. В области $1100—700\text{ см}^{-1}$ (призма NaCl) ИК-спектр поглощения ломонссовита (рис. 2, 1) характеризуется широкой интенсивной полосой с рядом более или менее четко проявленных максимумов (1070, 1045, 990, 935, 870, 760, 700 см^{-1}), спектр мурманита определяется одной простой интенсивной полосой поглощения с основным максимумом около

935 см^{-1} . В области 700—400 см^{-1} (призма КВг) в спектре ломоносовита наблюдается двойная полоса с максимумами одинаковой интенсивности (560 и 430 см^{-1}) и ступеньками (при 590 и 470 см^{-1} соответственно), в спектре мурманита два четких максимума при 550 и 425 см^{-1} неодинаковой интенсивности. Проявляющиеся в спектре мурманита полосы поглощения около 1660 (призма NaCl), 3600 и 3400 см^{-1} (призма LiF) соответствуют деформационным и валентным колебаниям молекул воды. В спектре мурманита, прокаленного до 700°C, эти полосы отсутствуют (рис. 2,3). Наличие двух полос поглощения молекулярной воды свидетельствует о том, что молекулы ее в мурманите находятся в разных энергетических положениях,

Таким образом, в спектре ломоносовита имеется ряд максимумов, которые отсутствуют в спектре мурманита с минимальным содержанием

Рис. 2. ИК-спектры поглощения
 1 — ломоносовита; 2 — мурманита
 (см. табл. 1, ан. 9); 3 — того же
 мурманита, прокаленного до 700°;
 4 — продукта выщелачивания ло-
 моносовита (см. табл. 1, ан.5); 5 —
 опаловидного белянкинита (Хибин-
 ский массив); 6 — пластинчатого
 белянкинита (Ловозерский массив)



фосфора. Эти максимумы — 1070, 1045, 990, 870 и 760 см^{-1} , осложняющие основную полосу поглощения титанссиликата, определяются, очевидно, фосфатной составляющей ломоносовита. Наличие некоторых из них в спектрах поглощения мурманитов, содержащих P_2O_5 , и в спектре мурманита, полученного в лабораторных условиях (рис. 2, 4), указывает на неоднородность всех этих образцов и присутствие реликтов первичного ломоноссовита. Последние действительно были обнаружены при тщательном просмотре образцов под бинокулярной лупой. Реликты темно-коричневого ломоноссовита даже очень мелкие (дсли миллиметра) хорошо выделяются в светлом мурманите. К сожалению, в шлифах они практически неразличимы вследствие близости оптических свойств минералов и сохранения вновь образующимся мурманитом ориентировки первичного ломоноссовита. Присутствие реликтов ломоноссовита в мурманите контролировалось рентгеновским методом, поскольку в порошкограммах ломоноссовита и мурманита имеются различия (см. выше). При съемке мурманита готовились текстурированные образцы, так как при растирке он теряет кристалличность и дает очень слабые порошкограммы.

На термограмме мурманита (рис. 3, 1) кроме основного эндотермического эффекта при 200°C, связанного с выделением большей части воды (7% потери веса из 10%), присутствует еще небольшой прогиб при 270°C, также сопровождающийся потерей веса. Это указывает на двойное положение воды в структуре мурманита и согласуется с рассмотренными данными ИК-спектроскопии. Термограмма обработанного водой ломоноссовита (рис. 3, 2) подобна термограмме мурманита, от которой отличается меньшей интенсивностью основного эндотермического эффекта и соответственно меньшей потерей веса. Присутствие на ней эндотермических эффектов при 750 и 880°C, отвечающих температуре плавления мурманита и ломоноссовита, лишней раз подтверждает двухфазовый характер продукта выщелачивания ломоноссовита.

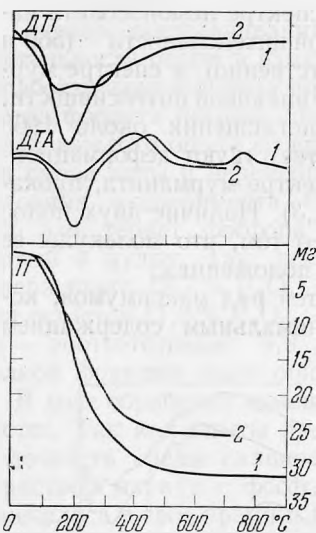


Рис. 3. Кривые нагревания
1 — пластинчатого ловозерского белякинита; 2 — белякинитоподобного продукта изменения ломоносавита Хибин (см. табл. 1, ан. 11).
Кривые нагревания природного мурманита и продукта выщелачивания ломоносавита соответственно похожи на вышеприведенные (1 и 2). Кривые получены на дериватографе Н. Т. Ивановой

на основании расчета химических анализов (ан. 7 не принимался во внимание): $\text{Na}_3\text{Ti}_4\text{Si}_4(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_{18}n\text{H}_2\text{O}$. Эта формула, как и для ломоносавита, отличается от более ранних, предлагавшихся на разных этапах изучения минералов группы ломоносавита (Борнеман-Старынкевич, 1946; Семенов, 1961; Халилов, Макаров, 1966).

Соотношение компонентов формулы ($A : B : Z$) хорошо выдерживается для всех анализов и равно в ломоносавите 9:4:4, а в мурманите 3:4:4. При пересчете большого количества анализов выяснилось, что коэффициент при группе Na в силикатной части ломоносавита и в мурманите одинаков и равен 3, а не 2, как принимали предыдущие исследователи. Выделение в самостоятельную позицию Mn в рассматриваемых формулах представляется несобоснованным, так как количество атомов Mn в этих минералах даже в сумме с Fe и Mg не достигает целого числа и чаще всего не превышает 0,5. Поэтому Mn включается нами в группу Ti или Na как изоморфная примесь. Трехвалентный титан, выделенный в формулах А. Д. Халиловым, в мурманитах химическим анализом не обнаруживается. Что же касается ломоносавита, то вследствие трудности аналитического определения Ti^{3+} в присутствии Fe^{2+} его наличие не доказано.

В мурманите, как следует из сопоставления всех известных его анализов, содержание H_2O колеблется от 11 до 2%, общей воды — от 9 до 20% при постоянном отношении $A:B=4:4$ (Забавникова, 1971). При обработке водой происходит выщелачивание натрия и из мурманита, но значительно более слабое, чем из ломоносавита. Установленное увеличение содержания воды с уменьшением количества натрия в составе мурманита, а также выщелачивания натрия (хотя и слабого) наводит на мысль о возможности размещения воды в структуре мурманита не только в межслесевых пространствах, но и в положениях, занимаемых натрием (предположительно принимаем ее за H_3O^+).

Состав ломоносавита из Хибинского массива (табл. 1, ан. 1 и 2) близок составу ловозерского (табл. 1, ан. 3). Среди известных в литературе выделяется лишь анализ ломоносавита из фойяитов дифференцированного комплекса горы Карнасурт в Ловозерских тундрах с более высоким содержанием ниобия — 6,34% $(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_5$ (Еськова, 1959). Пересчеты анализов приводят к следующей формуле ломоносавита: $\text{Na}_3\text{Ti}_4\text{Si}_4\text{P}_2(\text{O}, \text{F})_{28}$ или $\text{Na}_3\text{Ti}_4\text{Si}_4(\text{O}, \text{F})_{18} \cdot 2\text{Na}_3\text{PO}_4$. Несмотря на целые коэффициенты при катионах, группа анионов во всех анализах ломоносавита имеет дробные коэффициенты (табл. 2). Причина этого пока неясна.

Колебания в анализах мурманита, касающиеся в основном P_2O_5 , Na_2O и H_2O , связаны, как показано выше, с присутствием в исследованных образцах реликтов ломоносавита. Содержание последнего меняется в широких пределах (см. табл. 1). Состав самого мурманита довольно постоянен для различных образцов (см. табл. 2). Анализ 7 (см. табл. 1) отличается от остальных низким содержанием кремния. Это связано, вероятно, с более глубоким изменением минерала и начавшимся разрушением его кремневой основы. Общая формула мурманита, выведенная

Особенности преобразования ломоносовита в гидротермальных и гипергенных условиях

Изменение ломоносовита в различных пегматитах неоднотипно по характеру вторичных продуктов. Чаще всего ломоносовит замещается мурманитом, обычно в участках слабого гидротермального изменения пегматитов и даже в образцах, продолжительное время находящихся в отвалах. В последнем случае наблюдается начальная стадия перехода ломоносовита в мурманит, в основном вдоль трещинок, подобно тому, что происходит при обработке ломоносовита водой в лабораторных условиях.

Значительный интерес представляет ненадкевичит из раздува полевошпато-содалито-натролитовой жилы месторождения Кукисвумчорр (Соколова, 1965), приуроченный к крупнокристаллическому натролиту. Ненадкевичит наблюдался в виде псевдоморфоз по крупнопластинчатому минералу в ассоциации с типичными гидротермальными минералами (сфалеритом, галенитом, кальцитом). Он содержит многочисленные включения твердого битума — импсонита (Зезин, Соколова, 1967). В данном участке жилы наряду с мелкими пустотками выщелачивания находится крупная друзовая полость ($50 \times 40 \times 150$ см), на стенках которой также встречаются пластины ненадкевичита до 10×15 см в поперечнике. Такие пластины слагаются мелкокристаллическим агрегатом вытянутых индивидов ненадкевичита (рис. 4), ориентированных в общем субпараллельно пластинчатости и спайности первичного минерала. В одном из двух проанализированных образцов ненадкевичита был обнаружен фосфор (табл. 1, ан. 16), количество которого после обработки минерала водой в течение месяца уменьшилось. Выщелачивание P_2O_5 из ненадкевичита позволяет отнести установленный анализом фосфор к реликтам ломоноссовита, как и в случае фосфорсодержащих образцов мурманита. Все эти особенности и послужили основанием для того, чтобы рассматривать описанный ненадкевичит в качестве вторичного по ломоносовиту.

Как уже отмечалось, в маломощной апсфизе этой же жилы находится ломоносовит, частично замещенный мурманитом (см. рис. 1). Подобное замещение ломоносовита в одной жиле двумя минералами — ненадкевичитом и мурманитом можно объяснить различной степенью гидротермальной пе-

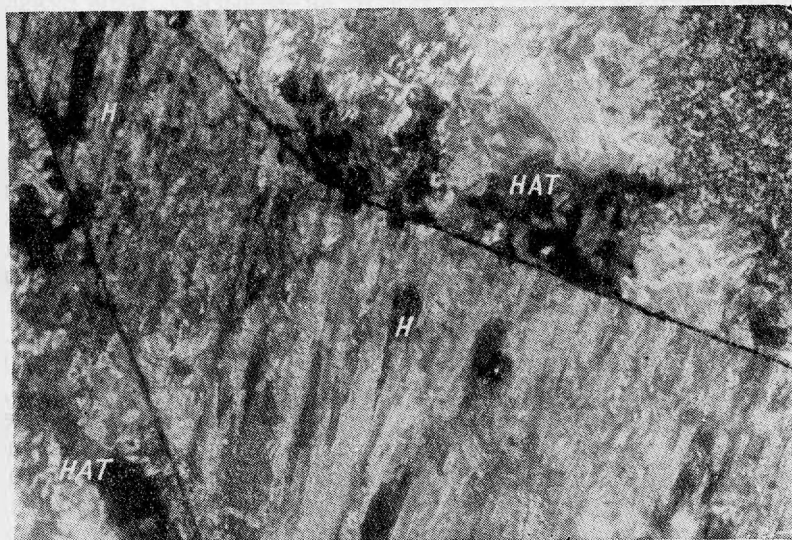


Рис 4. Мелкокристаллический ненадкевичит (H) заместивший ломоносовит, среди натролита (NAT). Гора Кукисвумчорр. Увел. 30, николи скрещены

Химические формулы ломоносавита, мурманита и ненадквечита

Минерал	№ анали- за	Na	Ca	K	Mn	Ba	H ₂ O	Группа А	Ti	Nb	Ta	Fe
Ломоно- совит	1	8,63	0,36	0,01	—	0,03	—	9,03	3,16	0,15	—	0,36
	2	8,77	0,33	—	—	—	—	9,10	2,81	0,19	0,02	0,47
	3	8,43	0,14	—	0,43	—	—	9,00	3,12	0,22	—	0,30
Мурманит**	5	1,98	—	0,05	0,11	—	0,86	3,00	3,23	0,33	—	0,13
	6	1,94	0,75	0,27	0,04	—	—	3,00	3,45	0,07	—	0,23
	9	2,68	0,19	0,13	—	—	—	3,00	3,26	0,34	—	0,13
	10	2,14	0,43	0,10	0,11	—	0,22	3,00	2,93	0,38	0,02	0,29
Ненадквечит**	16	0,37	0,52	1,14	Sr 0,01	0,05	0,91	3,00	0,58	1,20	—	0,05

* При расчете О по валентности катионов Мп в ломоносавите принимался за четырехвалентный.

** Коэффициенты для мурманита и ненадквечита рассчитаны после вычитания атомных количеств,

переработки первичного пегматита в разных его участках. В маломощной апофизе жилы, где по ломоносавиту развит мурманит, оно значительно слабее, чем в раздуде жилы, содержащем ненадквечит. Условия нахождения и ассоциации минералов в участках развития мурманита и ненадквечита позволяют судить о некоторых существенных преобразованиях ломоносавита.

Мурманит, легко образующийся и в природных, и в лабораторных условиях, представляет собой продукт гидротермального и частично гипергенного изменения ломоносавита. В данном случае изменение ломоносавита ограничивается по существу выносом фосфора и натрия, позиции которых в структуре занимают молекулы воды, а соотношение А:В:Z сохраняется в мурманите таким же, как в силикатной части ломоносавита (3:4:4). Эти особенности объясняют унаследованность мурманитом свойственных ломоносавиту пластичности, спайности, ориентировки, а также близость параметров элементарной ячейки и оптических свойств обоих минералов.

Развитие ненадквечита, сопровождавшееся не только выносом из ломоносавита ряда элементов (P, Na, Ti), но и привнесом новых (Nb, K), происходило в условиях наиболее глубокой гидротермальной переработки пегматитовой жилы. По сравнению с ломоносавитом ненадквечит характеризуется иным соотношением основных групп катионов (А:В:Z=3:2:4) и иной структурой. Наблюдалось замещение ломоносавита тинакситом. Кроме того, в Хибинах встречаются вторичные по ломоносавиту продукты, близкие, хотя и не полностью тождественные, ловозерскому белянкиниту (Герасимовский, Казакова, 1950; Семенов, 1957). Такое изменение ломоносавита наблюдалось в пегматитах из обогащенных апатитом пород месторождения Расвумчорр. Ломоносавит замещается светло-желтыми или светло-коричневыми вторичными продуктами, сохраняющими спайность, пластичность, а иногда и видимые реликты ломоносавита. В одной из пегматитовых жил установлена интересная ассоциация вторичных минералов, образовавшихся также в связи с изменением ломоносавита. Здесь по спайности измененного ломоносавита наблюдались розовато-белый опаловидный белянкинит вместе с карбонат-апатитом, а в непосредственной близости от них — снежно-белые рыхлые налеты соды. В пегматитах горы Валепакх и горы Юкспор встречены вторичные бурые продукты белянкинитового типа, развившиеся по мурманиту (табл. 1, ан. 13 и 14).

Zr	Mn	Mg	Al	Группа В	Si	Al	Ti	Группа Z	P	O*	ОН	F	Группа О	H ₂ O
0,04	0,19	0,10	—	4,00	3,95	0,03	—	3,98	1,99	25,21	—	0,32	25,53	—
0,16	0,13	0,03	0,14	3,95	3,95	—	—	3,95	2,00	25,12	—	0,28	25,40	—
0,19	0,01	0,14	—	3,98	4,02	—	—	4,02	1,81	25,42	0,29	—	25,71	—
0,13	—	0,18	—	4,00	3,76	—	0,24	4,00	—	16,95	1,05	—	18,00	3,48
0,01	0,03	0,07	0,14	4,00	3,80	0,20	—	4,00	—	17,09	0,58	0,33	18,00	3,13
0,08	0,25	0,03	—	4,00	3,87	0,04	0,09	4,00	—	16,80	0,90	0,30	18,00	3,70
0,10	0,15	0,13	—	4,00	4,00	—	—	4,00	—	17,09	0,91	—	18,00	4,12
—	0,17	—	—	2,00	3,89	0,03	0,08	4,00	—	14,18	—	—	14,18	1,16

соответствующих реликтового ломоносовиту.

В шлифах рассматриваемые образцы имеют светло- и темно-коричневый цвет и в отличие от ловозерского белянкинита не плеохроируют. Опаловидный белянкинит темно-бурый, непрозрачный, образует почковидные выделения. На порошкограммах присутствует сильная линия 1,88—1,89, характерная для белянкинита, и наблюдается еще ряд слабых линий, соответствующих ломоносовиту или мурманиту.

Из всех исследованных вторичных продуктов данного типа наиболее близок к типичному ловозерскому белянкиниту опаловидный белянкинит. Его ИК-спектр поглощения имеет типичную для окислов форму: широкая полоса с максимумом около 500 см^{-1} (см. рис. 2). Наличие максимумов около 1640 и 3380 см^{-1} , соответствующих деформационным и валентным колебаниям молекул воды, указывает на то, что вода находится в минерале в молекулярной форме. В ИК-спектре белянкинита, приведенного в справочнике «Минералы» (Семенов, 1967), не были учтены приборные ошибки и поэтому был сделан неверный вывод о наличии гидроксильных групп. В ИК-спектрах остальных образцов из Хибин присутствуют различные полосы поглощения, свойственные ломоносовиту или мурманиту.

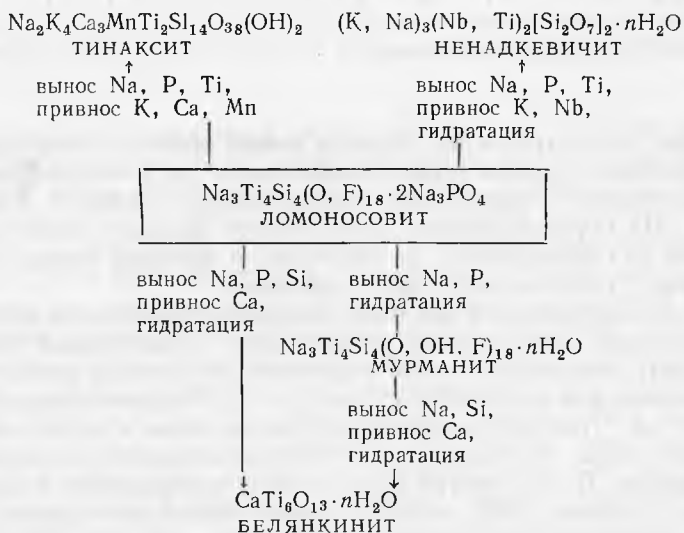
Термограмма белянкинита (см. рис. 3) близка термограмме мурманита. Продукт изменения ломоносавита из пегматитовой жилы месторождения Расвумчорр (табл. 1, ан. 11) при нагревании ведет себя в общем аналогично белянкиниту. Меньшая потеря веса, а соответственно и уменьшение основного эндотермического эффекта на кривой нагревания хибинского образца также свидетельствуют о неполном замещении ломоносавита.

По составу рассматриваемые вторичные продукты (табл. 1, ан. 11—14) занимают промежуточное положение между белянкинитом (табл. 1, ан. 15) и ломоносавитом или мурманитом. Все они отличаются от ловозерского белянкинита более высоким содержанием кремния, щелочей и меньшей степенью гидратации (для опаловидного белянкинита из-за недостатка материала произведено лишь качественное определение Ti). Состав белянкинита соответствует формуле $\text{CaTi}_6\text{O}_{13} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, которая выведена на основании пересчета химических анализов ловозерского белянкинита с учетом данных ИК-спектроскопии и термического анализа, указывающих на молекулярный характер воды в минерале. Ранее была предложена формула $\text{Ca}(\text{Ti}, \text{Nb})_6 \times (\text{O}, \text{OH})_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Борнеман-Старынкевич, 1962). Продукт изменения мурма-

нита в пегматите горы Валепакх обнаруживает повышенное содержание Mn (табл. 1, ан. 13) и приближается к манганбелянкиниту (Семенов, 1957).

Таким образом, исследованные продукты изменения ломоносавита и мурманита представляют собой промежуточные соединения, отражающие различные стадии процесса, идущего в общем в направлении к белянкиниту. Образование белянкинита возможно в гидротермальных и гипергенных условиях в обстановке достаточно высокой щелочности, когда мог осуществляться вынос из ломоносавита или мурманита не только наиболее подвижных компонентов (Na, P), но и кремния. Последнее влекло за собой разрушение кремне-титановой основы структуры первичного минерала, а не перестройку структуры, что имело место в случае замещения ломоносавита ненадквечичитом. В Хибинском массиве не происходило полного замещения ломоносавита и мурманита белянкинитом, что отражает специфику условий минералобразования. Только в одном случае в Хибинах наблюдались незначительные выделения опаловидного белянкинита, близкого по физическим свойствам к ловозерскому белянкиниту.

В итоге общая схема возможного в гидротермальных и гипергенных условиях изменения ломоносавита и мурманита представляется в следующем виде:



В связи с поздними преобразованиями ломоносавита особое значение приобретают единичные пока находки в Хибинском массиве водорастворимых фосфатов натрия (Дорфман, 1962; Дорфман, Абрашев, 1963), фиксирующих вынос P и Na из ломоносавита.

ВЫВОДЫ

Результаты изучения ломоносавита, мурманита и других вторичных по ломоносавиту продуктов из пегматитов Хибинского массива, а также мурманита, полученного путем обработки ломоносавита водой, позволяют сделать следующие выводы.

1. Ломоносавит и мурманит — два минерала одной группы. Каждый из них характеризуется постоянным составом. Выведены формулы ломоносавита и мурманита, несколько отличные от предложенных ранее. Несответствие этих формул, отражающих реальный состав минералов, структурным формулам (Халилов, Макаров, 1966) указывает на возможные неточ-

ности в расшифровке столь сложных структур этих необычных по составу титаносиликатов.

Фосфор, различные содержания которого фиксируются в мурманите химическими анализами, связан с остатками незамещенного ломоносовита. Исследованные образцы так называемого фосфорсодержащего мурманита имеют двухфазовый характер. Они представляют собой мурманит с различным содержанием реликтового ломоносовита, что обуславливает кажущееся непостоянство состава мурманита. Промежуточные разности, описанные из Ловозерских тундр, имеют, видимо, ту же природу.

В Хибинском массиве установлен только вторичный по ломоносовиту мурманит. Эти наблюдения требуют проверки состава бесфосфатного ловозерского мурманита, который считается первичным, не связанным генетически с ломоносовитом.

Очевидна неправомерность отнесения ломоносовита и мурманита к одному минеральному виду — мурманиту с выделением двух подвидов — фосфатмурманита (ломоносовит) и гидратмурманита (мурманит) (Поваренных, 1966). Данную группу правильнее называть группой ломоносовита, по названию первичного и наиболее распространенного минерала.

2. В гидротермальных и гипергенных условиях ломоносовит замещается различными вторичными минералами. Наиболее высокотемпературным представляется преобразование ломоносовита в ненадквечит, наблюдавшееся в участках особенно интенсивной гидротермальной переработки пегматита. Образование мурманита и белянкинитоподобных вторичных продуктов происходило при гидротермальном и гипергенном изменениях ломоносовита, разграничить которые пока не представляется возможным.

Литература

- Белов Н. В., Органова Н. И. Кристаллохимия и минералогия группы ломоносовита в свете кристаллической структуры ломоносовита. — Геохимия, 1962, № 1.
- Борнеман-Старынкевич И. Д. О химической природе мурманита. — В сб. «Вопросы минералогии, геохимии и петрографии». Изд-во АН СССР, 1946.
- Борнеман-Старынкевич И. Д. Изоморфные и неизоморфные замещения в минералах. — Изв. АН СССР, серия геол., 1951, № 6.
- Борнеман-Старынкевич И. Д. Химическая формула белянкинита, Мп-белянкинита, герасимовскита. — В сб. «Авторефераты работ сотрудников ИГЕМ за 1961 г.» (Труды ИГЕМ АН СССР), 1962.
- Власов К. А., Кузьменко М. В., Еськова Е. М. Ловозерский щелочной массив. Изд-во АН СССР, 1959.
- Галахов А. В. Рисчорриты Хибинского щелочного массива. Изд-во АН СССР, 1959.
- Герасимовский В. И. Мурманит. — В кн. «Минералы Хибинских и Ловозерских тундр». Изд-во АН СССР, 1937.
- Герасимовский В. И. Ломоносовит — новый минерал. — Докл. АН СССР, 1950, 70, № 1.
- Герасимовский В. И. Казакова М. Е. Белянкинит — новый минерал. — Докл. АН СССР, 1950, 71, № 5.
- Гуткова Н. Н. Новый титаносиликат — мурманит из Ловозерских тундр. — Докл. АН СССР, серия А, 1930, № 27.
- Дорфман М. Д. Минералогия пегматитов и зон выветривания в ийолит-уртитях г. Юкспор Хибинского массива. Изд-во АН СССР, 1962.
- Дорфман М. Д., Абрашев К. К. О гипергенном фосфате натрия в Хибинском массиве нефелиновых сиенитов. — Труды Мин. музея АН СССР, 1963, вып. 14.
- Дудкин О. Б., Козырева Л. В., Померанцева Н. Г. Минералогия апатитовых месторождений Хибинских тундр. Изд-во «Наука», 1964.
- Дудкин О. Б. Особенности строения гигантского пегматитового тела в ийолит-уртитях г. Юкспор (Хибины). — В сб. «Материалы по минералогии Кольского полуострова», вып. 1. Кировск, 1959.
- Еськова Е. М. О минералах группы ломоносовита — мурманита. — Труды ИМГРЭ, 1959, вып. 2.
- Забавникова Н. И. Обработка водой минералов группы ломоносовита. — В сб. «Методы химического анализа и состав минералов». Изд-во «Наука», 1967.
- Забавникова Н. И. О формуле мурманита. — В сб. «Методы химического анализа и химический состав минералов». Изд-во «Наука», 1971.
- Зезин Р. Б., Соколова М. Н. Макропроявления углеродистых веществ в гидротермальных образованиях Хибинского массива. — Докл. АН СССР, 1967, 177, № 4.

- Куплетский Б. М.* К минералогии Хибинских тундр. — Докл. АН СССР, серия А, 1930, № 13.
- Куплетский Б. М.* Кукисвумчорр и прилегающие к нему массивы центральной части Хибинских тундр. — Материалы по петрографии и геохимии Кольского п-ова. — Труды СОПС, серия Кольская, 1932, вып. 1.
- Поваренных А. С.* Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев, изд-во «Наукова думка», 1966.
- Расцветова Р. К., Симонов В. И., Белов Н. В.* Кристаллическая структура ломоносита $\text{Na}_5\text{Ti}_2[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{PO}_4]\text{O}_2$ — Докл. АН СССР, 1971, 197, № 1.
- Семенов Е. И.* Окислы и гидроокислы титана и ниобия в Ловозерском щелочном массиве. — Труды ИМГРЭ, 1957, вып. 1.
- Семенов Е. И.* Группа ломоносита — мурманита. — В кн. «Минералогия редких элементов», т. 2. Изд-во «Наука», 1964.
- Семенов Е. И., Органова Н. И., Кухарчик М. В.* Новые данные о минералах группы ломоносита — мурманита. — Кристаллография, 1961, вып. 6.
- Семенов Е. И.* Белянкинит. — В спр. «Минералы», т. 2, изд-во «Наука», 1967.
- Семенов Е. И.* Минералогия щелочного массива Илимасак. Изд-во «Наука», 1969.
- Соколова М. Н.* К минералогии глубоких горизонтов апатитового месторождения Кукисвумчорр в Хибинских тундрах. — Докл. АН СССР, 1965, 160, № 1.
- Тихоненков И. П.* Нефелиновые сиениты и пегматиты Хибинского массива. Изд-во АН СССР, 1963.
- Халилов А. Д., Макаров Е. С.* Кристаллохимия минералов группы мурманита — ломоносита. — Геохимия, № 3, 1966.

Л. Г. ФЕЛЬДМАН, Б. К. СУРКОВ, Т. И. СТОЛЯРОВА

**ФЛЮОЦЕРИТ ИЗ РЕДКОМЕТАЛЬНЫХ ГРАНИТОВ
СЕВЕРНОГО ТЯНЬ-ШАНЯ И НЕКОТОРЫЕ ДАННЫЕ
К ГЕНЕТИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ ФТОРИДОВ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Флюоцерит (синоним—тисонит, см. Geuyer, 1921), которому обычно (особенно в справочниках последнего времени) приписывается формула нейтрального трифторида $(Ce, La)F_3$,—довольно редкий минерал некоторых типов гранитных пегматитов и высокотемпературных (пневматолито-гидротермальных) месторождений. Наиболее известные месторождения его—гранитные пегматиты округов Фалун и Даларна в Швеции и Пайкс Пик в Колорадо (США). Кроме того, он обнаружен в пегматитах Уганды и Монголии, в образованиях типа шпировых пегматитов Кентского гранитного массива в Центральном Казахстане (Чистякова, Казакова, 1969), в оловорудных месторождениях округа Потгитерстус в Трансваале, ЮАР (Steyn, 1961), в метасоматическом редкоземельном месторождении в Средней Азии (Зуев, Костерин, 1959), в качестве акцессорного минерала аплитов Агашского гранитного массива в Западной Туве (Ляхович, Нонешникова, 1961) и гранитов Казахстана (Гогель, 1966).

Так как в природе флюоцерит практически не встречается в неизменном виде, большинство химических анализов его относятся к смесям с другими минералами, обычно не полностью диагностированными, и не пересчитываются на сколько-нибудь удовлетворительную и достаточно постоянную стехиометрическую формулу. Поэтому химическая конституция природного флюоцерита, открытого Берцелиусом более 150 лет назад (1818)*, до последнего времени остается не вполне ясной. То же касается структуры флюоцерита, хотя она уже 40 лет фигурирует в качестве представителя особого структурного типа тисонита (LaF_3) во всех химических и кристаллохимических справочниках и сводках. Изучение структуры и морфологии кристаллов флюоцерита (LaF_3) имеет длительную историю, начиная с первых гониометрических измерений Норденшильда (Nordenskiöld, 1870), Дэна (Dana, 1884), Вейбулла (Weilbull, 1887, 1880, 1898), Флинка (Flink, 1910) и Кехлина (Koechlin, 1912), включая рентгенометрические исследования Офтедаля (Ofteidal, 1929, 1931), Шлютера (Schlyter, 1953), Мансманна (Mansmann, 1964, 1965), Залкина, Темпльтона и др. (Zalkin, Templeton, 1953; Zalkin et al., 1966), де Ранго и др. (de Rango et al., 1966) и кончая многочисленными спектроскопическими, радиоспектроскопическими и нейтро-

* Впервые тисонит описан из пегматитов Пайкс Пик (Allen, Comstock, 1880) и проанализирован позднее (Hillebrand, 1899).

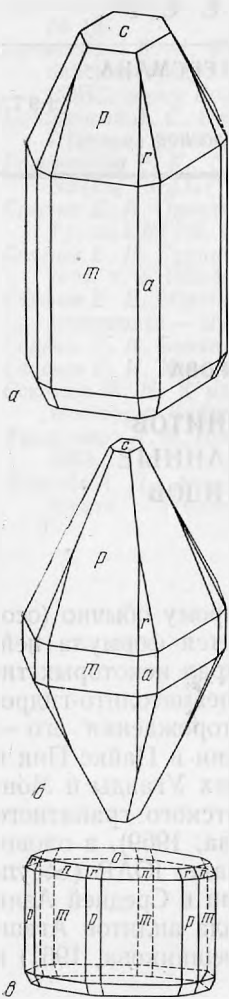


Рис. 1. Формы кристаллов флюорита

a — призматическая, увел. 85; *b* — бипирамидальная, увел. 150 (рисунок); *в* — короткопризматическая (чертеж А. Е. Норденшильда, Nordenskiöld, 1870); *a*, *b* — установка Флинка (индцирование граней сопоставительное, индекс *t* присвоен острой бипирамиде I рода — форме, отсутствующей в справочниках); *в* — установка Дэна-Офтедаля (сохранены обозначения граней по Норденшильду)

нографическими работами последних лет (Lee, Sher, 1965; de Rango et al., 1966; Sarasvati, Vijayaraghavan, 1966; Лундин, Габуда, 1968 и др.).

Различными авторами предлагались для трифторидов легких лантаноидов и природного тисонита пространственные группы: $D_{6h}^3 - P6_3/mcm$ (Ofstedal, 1929, 1931₁) и $D_{6h}^4 - P6_3/mmc$ (Schlyter, 1953_{1,2}); $D_{3d}^4 - P\bar{3}c1$ (Mansmann, 1964, 1965, с La в координации 11; Zaitin et al., 1966, с La в координации 9); $C_{6v}^3 - P6_3cm$ (de Rango et al., 1966) и даже еще более низкосимметричная ячейка (Лундин, Габуда, 1968). Выводы авторов двух последних работ о нецентросимметричности структурного типа LaF_3 противоречат морфологической симметрии кристаллов природного флюорита (рис. 1), но для выбора между гексагональной ($P6_3/mcm$ или $P6_3/mmc$) или тригональной ($P\bar{3}c1$) сингониями имеющихся данных недостаточно.

Изучение спектра ЯМР F^{19} в искусственном монокристалле CeF_3 привело Л. И. Федорова (личное сообщение) к заключению, что отклонения атомов фтора в решетке этого соединения от идеальных позиций, соответствующих гексагональной ячейке, если и имеются, то очень невелики, и структура без большой погрешности может рассматриваться как гексагональная, тем более, что в трифториде легких редкоземельных элементов (р.з.э.), особенно в CeF_3 и LaF_3 , методом ЯМР установлена значительная величина диффузии фтор-ионов при температурах, близких к комнатной, т. е. при низкой энергии активации этого процесса (Lee, Sher, 1965; Sarasvati, Vijayaraghavan, 1966).

Поскольку во всех новейших справочниках принята принадлежность флюорита к дигексагонально-бипирамидальному классу симметрии ($D_{6h} - 6/mmm$) и установка Флинка — Шлютера с малой элементарной ячейкой ($Z=2$), авторами для удобства сравнения также сделано такое допущение¹. Вопрос, однако, нуждается в дополнительном изучении, причем уже сейчас для флюорита представляются более правильными «бастнезитовая» установка Дэна — Офтедаля — Мансманна (отличающаяся от установки Флинка — Шлютера поворотом на 30° около оси *c*) и большая элементарная ячейка ($Z=6$) с параметром a_0 , увеличенным на фактор $\sqrt{3}$ ($a_{\text{Офт}} = a_{\text{Шлют}} \cdot \sqrt{3}$). Тогда малая ячейка Шлютера (при $Z=2$) оказывается псевдоячейкой.

Матрица перехода от установки Флинка к установке Офтедаля: $(01\bar{1}0)/(1\bar{1}00)/(1\bar{1}00)/(0001)$; матрица обратного перехода: $(01\bar{1}0)/(1\bar{1}00)/(1\bar{1}00)/(0003)$.

¹ Так, при описании морфологии кристаллов флюорита указывается развитие граней бипирамиды I рода, хотя в классе $D_{3d} - \bar{3}m$ эта форма заменяется ромбоэдром.

Особенности флюоцерита из редкометальных гранитов

Авторами флюоцерит установлен в 1963—1964 гг. в Северном Тянь-Шане в четырех массивах редкометальных гранитов, содержащих амазонитовые фации. Геолого-петрографические и минералого-геохимические особенности этих массивов рассмотрены в других работах (Фельдман и др., 1967; Сурков, Фельдман, 1970), где охарактеризована четко проявленная в них вертикальная зональность. Изучавшиеся редкометальные граниты принадлежат к типу колумбитоносных и содержат до 20 видов аксессуарных минералов, среди которых наиболее характерны фториды (флюорит, флюоцерит, реже — сложные алюмофториды), тантало-ниобаты (колумбит-танталит, α - и β -фергусонит, самарскит-ампангабеит), касситерит, циркон, малакон, торит, окислы железа (магнетит, гематит), монацит, ильменит, топаз, самородные элементы (свинец, висмут) и др. В нижних частях наблюдаемого вертикального разреза гранитных массивов (400—500 м, местами до 1 км) развиты практически неизменные лейкократовые биотитовые граниты «ильменит (магнетит) — монацитового» типа, которые по мере подъема подвергаются все более интенсивному аутометасоматическому изменению — альбитизации и (в апикальных зонах) грейзенизации с развитием топаза и литиевых слюд. Распределение, изменение состава и парагенезисов аксессуарных минералов в массивах гранитов по вертикали весьма закономерно. Более поздние их генерации, связанные с процессами аутометасоматоза, развиты в верхних частях массивов (Сурков, Фельдман, 1970).

В гранитах нижней зоны массивов флюоцерит обычно отсутствует, реже появляется в единичных зернах. Вверх по разрезу содержание его в гранитах растет, достигая наибольших значений в апикальных зонах. Высокими содержаниями флюоцерита характеризуются и амазонитовые пегматиты из апикальных частей массивов.

Флюоцерит (размером 0,1—0,5, чаще 0,2—0,3 мм) наблюдается в виде кристаллов трех морфологических типов (см. рис. 1), неправильных зерен, а также частичных или полных псевдоморфоз по монациту (рис. 2). Наиболее распространены короткопризматические кристаллы со слабо развитыми гранями бипирамиды, по форме аналогичные кристаллам флюоцерита (рис. 1, в), описанным А. Е. Норденшильдом (Nordenskiöld, 1870) из пегматитов Финбо и Броддбо (Фалун, Швеция). Более редки призматические кристаллы с хорошо развитыми гранями бипирамиды (рис. 1, а), еще реже встречаются кристаллы бипирамидального габитуса со слабо развитой призмой (рис. 1, б). По форме кристаллы флюоцерита несколько напоминают кристаллы апатита (за который его иногда и принимают), но значительно более похожи на кристаллы бастнезита; в свое время это послужило причиной недоразумения, когда (см. Lascoix, 1912) вместо кристаллов тисонита из Пайкс Пик на гониометре были измерены (Dana, 1884) кристаллы бастнезита, а также (см. Oftedal, 1931₂) его псевдоморфозы по тисониту (Koechlin, 1912).

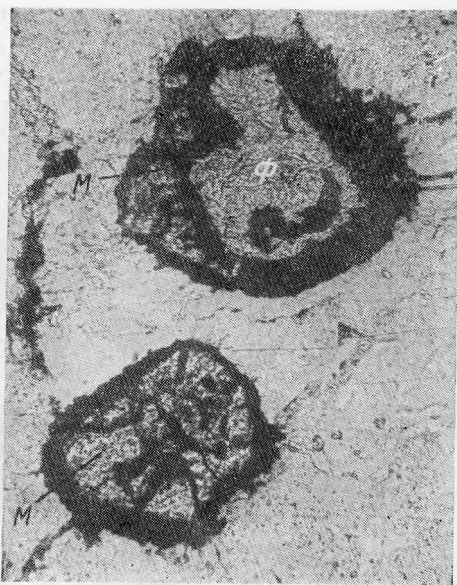


Рис. 2. Развитие флюоцерита (Ф) по монациту (М). Видны каемки гётита (черное) вокруг зерен монацита и флюоцерита и развитие гётита по трещинам в монаците. Увел. 160, без анализатора

Как правило, флюоцерит в той или иной степени изменен. Мелкие выделения часто изменены полностью, более крупные покрыты разной толщины «рубашкой» продуктов изменения, представленных смесью флюорита и бастнезита (первый резко преобладает).

Неизменный флюоцерит имеет желтый цвет разных оттенков — от бледно-желтого до восково- и медово-желтого и блеск восковой до жирного. При изменении цвет и блеск утрачиваются, грани кристаллов белеют, становятся матовыми, шероховатыми, внешние зоны приобретают тонкоагрегатное строение. Обычно зерна флюоцерита снаружи покрыты красноватыми пленками и примазками гематита. Последний вместе с вышеуказанными продуктами изменения проникает и внутрь кристаллов флюоцерита по трещинам спайности (рис. 2, 3).

Черта свежего флюоцерита почти белая; при изменении окрашивается в красноватый цвет. Неизменный флюоцерит прозрачен или просвечивает, в процессе изменения мутнеет и постепенно становится непрозрачным. Излом неровный до полураковистого в зависимости от степени изменения. Хрупок. Спайность довольно совершенная по пинакоиду и неясная по призме (1010). Твердость неизменного флюоцерита 5,0—5,5, при изменении снижается до 4,5—4,0. Плотность частично измененного минерала, измеренная микрометодом из навески 10 мг, равна $5,83 \pm 0,01$. Вероятная истинная плотность (вычисленная по данным химического анализа и рентгенографического исследования) составляет $6,10 \pm 0,01$.

В катодных лучах флюоцерит обнаруживает яркое голубое свечение; в ультрафиолетовых слабо люминесцирует голубым, причем при температуре жидкого азота интенсивность люминесценции усиливается. Термолюминесценция по визуальной оценке не проявлена.

Разбавленная и концентрированная соляная, азотная и серная кислоты на холоду практически не действуют на флюоцерит. Горячая крепкая соляная кислота частично растворяет «рубашку» продуктов изменения. Концентрированная серная кислота при длительном нагревании способна медленно растворять сам минерал.

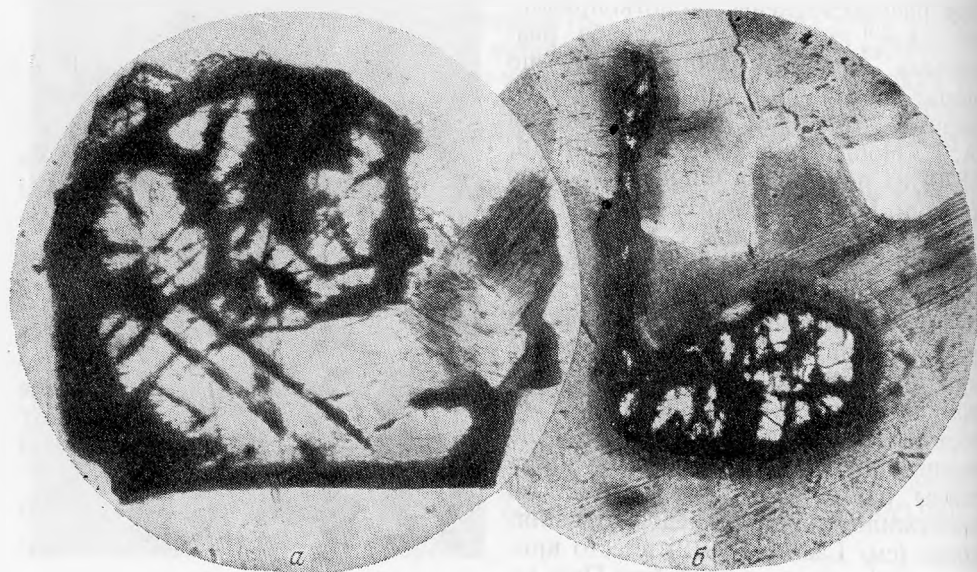


Рис. 3. Развитие продуктов изменения по периферии кристаллов и по трещинам спайности флюоцерита

a — в правой части снимка видно срастание флюоцерита с протолитионитом. Увел. 180, николи
окрещены; *b* — виден темный ореол в протолитионите вокруг флюоцерита; увел. 72, без анализатора

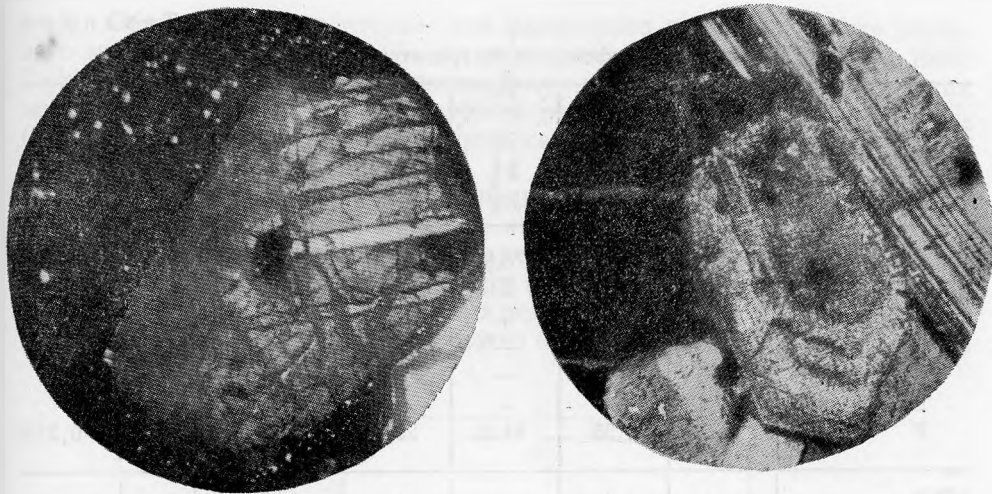


Рис. 4. Полисинтетические двойники во флюоцерите. Увел. 160, николи скрещены

Рис. 5. Зональный кристалл флюоцерита в ассоциации с альбитом и Li-биотитом (черное). Увел. 160, николи скрещены

В шлифе флюоцерит бесцветен, имеет заметный рельеф, довольно ясную шагреневую поверхность, низкие цвета интерференции и напоминает апатит. Минерал строго одноосен, оптически отрицателен, $n_o = 1,613 \pm 0,002$; $n_e = 1,608 \pm 0,002$; $n_o - n_e = 0,005$. Изредка наблюдаются полисинтетические двойники (рис. 4) по бипирамиде (или по ромбоздру, если верна пространственная группа $P\bar{3}c1$) с углом между плоскостью срastания индивидов и (0001), близким к 45° , т. е., вероятно, по бипирамиде (10 $\bar{1}$ 2), что согласуется с данными Штейна (Steyn, 1961) и Хейнрича (Heinrich, Gross, 1960). Нами наблюдались также полисинтетические двойники, плоскость срastания которых образует с [0001] или n_o угол $26-27^\circ$, т. е. идущая, по-видимому, по бипирамиде или ромбоздру (10 $\bar{1}$).

У некоторых кристаллов флюоцерита хорошо выражено зональное строение (рис. 5). Вокруг зерен флюоцерита, включенных в листочки слюды, наблюдаются темные ореслы, что, очевидно, связано с присутствием в его составе тория.

Рентгенографическое исследование минерала методом порошка, выполненное Н. И. Черновой (камера РКУ-114, $FeK_{\alpha\beta}$ -излучение), показало стандартную дифракционную картину флюоцерита. На основании сопоставительного индирования рентгенограммы вычислены параметры элементарной ячейки флюоцерита (в установке Шлютера, т. е. при $Z=2$) из двух массивов: 1) $a_o = 4,10 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c_o = 7,310 \pm 0,015 \text{ \AA}$, $a_o : c_o = 1:1,783$; 2) $a_o = 4,10 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c_o = 7,30 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $a_o : c_o = 1:1,780$. В установке Офтедаля — Мансманна ($Z=6$), $a_o = 4,10\sqrt{3} = 7,10 \text{ \AA}$. В сравнении со справочным значением, относящимся к тисониту из Пайкс Пик ($a_o = 4,121 \text{ \AA}$), величина a_o у нашего минерала несколько понижена, возможно, в связи с присутствием в его составе иттрия и тория¹.

Химический состав флюоцерита. В табл. 1 приведены результаты микрохимического анализа флюоцерита, который выполнен

¹ Расчет параметров решетки флюоцерита из Средней Азии (Семенов, 1963, табл. 130), содержащего 1,61% ThO_2 , также показывает меньшую величину a_o ($4,07 \text{ \AA}$ в пересчете на установку Шлютера).

Химический состав флюоцерита из гранитов Северного Тянь-Шаня

Компоненты	Вес. %	Примеси и продукты изменения*	За вычетом примесей	Приведенный к 100%	Атомн. ко-лич.	Числа ато-мов при $K_1 = 1,856^{2*}$	Числа ато-мов при $K_2 = 1,941$ (на $2Ln, Y, Th=1$)	Примечание
$(Ln, Y)_2O_3$	79,87 ^{3*}	0,88	78,99	82,56	0,5046	0,9365	0,9796	
ThO ₂	2,65	(0,004)	2,65	2,77	0,0105	0,0195	0,0204	
CaO	2,15	2,15	—	—	—	—	—	
Fe ₂ O ₃	0,93	0,93	—	—	—	—	—	
UO ₃	<0,05	—	—	—	—	—	—	
P ₂ O ₅	Нет	—	—	—	—	—	—	
F	25,80	1,55	24,25	25,34	1,3337	2,475	2,590	0=0,2152
Сумма . . .	111,40 —10,76 100,64	5,51 — —	105,89 —10,21 95,68	110,67 —10,67 100,00				
CO ₂ (рассчитанная)	(0,26)	(0,26)	—	—	—	—	—	
Плотность	5,83	—	—	—	—	5,83	6,10 ^{4*}	

* Гематит, флюорит, бастнезит.

2* Пересчет с использованием измеренных параметров элементарной ячейки и плотности (5,83).

3* Проверено трижды: среднее 79,45%; колебания от 78,84 до 80,06% (определено по разности: из суммы $(Ln, Y)_2O_3 + ThO_2$ вычтена ThO₂). В таблице указан результат прямого взвешивания осадка суммы окислов р. з. э. и иттрия.4* Значение плотности, по-видимому, близкое к истинному; рассчитано из условия $\Sigma (Ln, Y) + Th$ (в формуле)=1.

Таблица 2

Состав редкоземельных элементов во флюоцерите (а) и в полных бастнезит-флюоритовых псевдоморфозах по флюоцериту (б)

Окислы р. з. э. (Ln ₂ O ₃)	а, относит. %	б		Окислы р. з. э. Y (Ln ₂ O ₃ Y ₂ O ₃)	а, относит. %	б	
		вес. %	относит. %			вес. %	относит. %
La	25,9	1,3	6,54	Ho	Не обн.	Не обн.	—
Ce	36,0	8,0	40,24	Er	2,0	0,49	2,46
Pr	4,5	0,3	1,51	Tm	Не обн.	0,07	0,35
Nd	13,0	2,0	10,06	Yb	2,0	0,42	2,11
Sm	2,2	2,0	10,06	Lu	Не обн.	Не обн.	—
Eu	Не обн.	Не обн.	—	Y	7,0	2,20	11,07
Gd	4,2	0,5	2,52	Сумма	100,0	19,88	100,00
Tb	Не обн.	Не обн.	—	ThO ₂	—	0,095	—
Dy	3,2	2,6	13,08	Всего . . .	—	19,98	—

Аналитики: а — С. Е. Ромашов (рентгеноспектральный анализ), б — К. В. Бурсук (количественный дифракционный спектральный анализ, прибор ДФС-13).

Т. И. Стяляровой из навески 26 мг. Расшифровка состава редких земель в анализированном образце флюоцерита (табл. 2а; рис. 6) сделана рентгеноспектральным методом из осадка суммы окислов, полученного при химическом анализе (~20 мг). Рассчитанный средний молекулярный вес 327,24.

Интересно высокое содержание окислов иттрия и тяжелых редких земель (Gd—Lu), составляющее в сумме 18,4 отн. %, или ~15 абс. % (см. табл. 4,

ан.1). Обычно это нехарактерно для флюоцерита как селективного цериевого минерала (Семенов, 1963; Минеев, 1969). Известно (Schlyter, 1953; Zalkin, Templeton, 1953), что простые фториды иттрия и иттриевых редких земель кристаллизуются в ромбической решетке со структурой типа YF_3 (ErF_3 — в кубической решетке), тогда как решетку типа LaF_3 имеют фториды цериевых р. з. э. (La—Nd).

Таким образом, нейтральные фториды легких и тяжелых редких земель не изоструктурны, следствием чего и является обычное отсутствие последних (и иттрия) во флюоцерите, спектры редких земель которого ограничиваются, как правило, интервалом от La до Sm (Eu). Тем не менее известны случаи, когда содержание иттрия и иттриевых редких земель во флюоцерите существенно возрастает. Для сравнения можно привести хотя бы пример тисонита

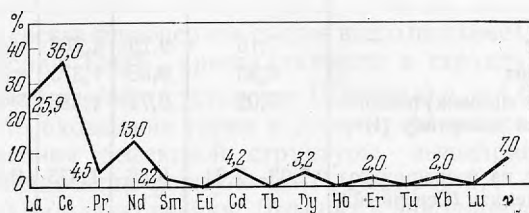


Рис. 6. Состав р. з. э. во флюоцерите

из Трансвааля (Steyn, 1961), в котором содержание $(Y, TR_Y)_2O_3$ составляет по анализу 13,22%, или (после исключения примесей) 13,65 абс. %, т. е. почти равно содержанию их в нашем минерале.

Пересчет химического анализа флюоцерита (за вычетом явной механической примеси Fe_2O_3) с использованием измеренной величины плотности и параметров элементарной ячейки приводит к формуле $(TR_{0,91}Ca_{0,07}Th_{0,02}) \times (F_{2,52}O_{0,22})$ со значительным дефицитом в анионной части (объем элементарной ячейки $V=0,866$; $a_0^3c_0=105,75$; фактор $K_1 \frac{V \cdot d}{Z} = 0,006023 = 1,856$). Однако эта формула отражает не истинный состав минерала, а состав сложной частичной псевдоморфозы по нему: анализированный материал включал «рубашку» продуктов изменения флюоцерита (порядка 8—9% по объему). Последняя представляет собой тонкозернистый агрегат флюорита с мельчайшими включениями бастнезита, различными лишь в иммерсии при больших увеличениях микроскопа (порядка 900).

Продукты изменения флюоцерита. Степень изменения флюоцерита во всех массивах возрастает снизу вверх; если в нижних зонах зерна флюоцерита обычно покрыты лишь тонкой «рубашкой», то в верхних зонах и в пегматитах большинство выделений флюоцерита уже представлено по существу полными бастнезит-флюоритовыми псевдоморфозами, сохраняющими форму кристаллов флюоцерита.

В табл. 2 (б) приведены результаты количественного спектрального определения редких земель, иттрия и тория в полных бастнезит-флюоритовых псевдоморфозах по флюоцериту. Рассчитанный средний молекулярный вес 322,38.

Слагающий псевдоморфозы сахаровидный флюорит почти белого цвета (иногда с чуть заметным бледно-фиолетовым оттенком), имеет показатель преломления $n=1,433 \pm 0,001$, плотность 3,18—3,19 и параметр элементарной ячейки (измерен Н. И. Черновой в камере РКУ-114 на $FeK_{\alpha\beta}$ -излучении) $a_0=5,458 \pm 0,007 \text{ \AA}$, т. е. по всем свойствам представляет собой обычный, не редкоземельный флюорит. Соответственно все определенное анализом содержание редких земель в псевдоморфозах по флюоцериту относится

за счет бастнезита, т. е. последний должен быть определен как близкий к Y-бастнезиту; в нем присутствует более 30 отн. % иттрия и тяжелых редких земель (Gd—Lu). Этому не противоречат и результаты рентгенографического исследования (табл. 3), согласно которым бастнезит из псевдоморфоз по флюоцериту (см. табл. 3, № 4) имеет пониженные значения параметров элементарной ячейки, близкие к параметрам бастнезита из Норвегии, предположительно со смешанным составом редких земель (табл. 3, № 3).

Т а б л и ц а 3

Параметры элементарной ячейки бастнезитов с разным спектром р. з. э.

№ пп	Разновидности	$a_0, \text{Å}$	$c_0, \text{Å}$	$c_0:a_0$	Литературный источник
1	Бастнезит	7,16	9,79	1,367	Семенов, 1963
2	Y-бастнезит	6,95	9,56	1,375	То же
3	Бастнезит промежуточного (?) состава по ортиту (Норвегия)	7,02	9,72	1,385	Sverdrup et al., 1959 (по Семенову, 1963)
4*	Бастнезит из псевдоморфоз по флюоцериту (Северный Тянь-Шань)	7,03—7,04	9,66	1,373	Материал авторов
5*	То же	7,09	9,76	1,377	То же
6	Y-бастнезит по гагариниту	6,57	9,48	1,441	Минеев и др., 1970

* Условия съемки: камера РКД-57,3; FeK-излучение; 35 кв, 100 ма.

На первый взгляд кажется странным, что по флюоцериту развивается обычный (не редкоземельный) флюорит, тогда как известно, что в ряде месторождений флюоцерит находится в тесной ассоциации с иттрофлюоритом (Средняя Азия, пегматиты Пайкс Пик в Колорадо и др.) или «церфлюоритом» (пегматиты Финбо и Броддбо, Фалун, Швеция). Тем не менее при замещении флюоцерита ассоциацией флюорит — бастнезит все редкие земли концентрируются в последнем, а флюорит бывает представлен именно обычной, бедной редкими землями разновидностью (Чистякова, Казакова, 1969; Steyn, 1961, и др.). Данные Штейна: $n=1,4351$; $d=3,17 \pm 0,01$; $a_0=5,4630 \pm \pm 0,0005$ соответствуют стандартному (чистому) CaF_2 . Имеются основания полагать, что так называемый «церфлюорит» Берцелиуса (1814 г.) в действительности представляет собой механическую смесь обычного флюорита с тонкодисперсными включениями бастнезита и, возможно, реликтами флюоцерита (подобную описанным выше псевдоморфозам). Постоянная ассоциация флюоцерита с бастнезитом и другими фторкарбонатами р. з. э., которые являются наиболее обычными продуктами изменения флюоцерита, отмечается на всех его месторождениях (Hidden, 1891; Koechlin, 1912; Lacroix, 1912; Steyn, 1961 и др.).

Изменение флюоцерита возможно под действием кальциево-карбонатных растворов по схеме:



Как известно, при повышенной фугитивности CO_2 р. з. э. в состав флюорита не входят (Мякишев, Клокман, 1963; Яцимирский и др., 1966).

Обсуждение формулы флюоцерита

Наблюдения показывают, что соотношение флюорита и бастнезита в составе псевдоморфоз по флюоцериту довольно постоянно и составляет примерно 6 : 1 по объему (~4 : 1 по весу). Поскольку присутствие бастнезита

в составе псевдоморфоз было установлено уже после выполнения химического анализа флюоцерита, содержание углекислоты в анализируемом материале не определялось, и количество бастнезита в нем пришлось рассчитывать по содержанию редких земель в продуктах изменения в целом. Вся присутствующая в анализе известь отнесена за счет флюорита, поскольку при температурах, отвечающих условиям процесса гидротермального изменения флюоцерита (порядка 300°), вхождение кальция в решетку флюоцерита практически невозможно; соответствующие аномальные смешанные кристаллы со структурой тисонитового типа — «твердые растворы вычитания» — получаются только из расплава (Ипполитов и др., 1968; и др.). После исключения примесей рассчитана следующая окончательная формула флюоцерита:



Торий входит в состав флюоцерита скорее всего по схеме $Ce^{3+} F^{-} \leftarrow Th^{4+} O^{2-}$, так как оксифторид $ThOF_2$ кристаллизуется в структурном типе LaF_3 с параметрами малой ячейки (в установке Шлютера) $a_0 = 4,047 \text{ \AA}$, $c_0 = 7,305 \text{ \AA}$.

Учитывая, что вхождение тория в решетку флюоцерита не сопровождается возникновением дефектной структуры, вышеприведенная формула флюоцерита эквивалентна формуле $Lp(F_{2,6}O_{0,2})$ с 0,4 анионными вакансиями (дырками) на малую ячейку. Дефицит в анионной части формулы после избавления от примесей несколько уменьшился, но полностью не устранен; очевидной причиной его является замена в решетке минерала фтора на кислород ($0,8F \leftarrow 0,4O$) с образованием вакантных анионных позиций.

Имеются основания считать, что полученная формула флюоцерита неслучайна. Действительно, ни один из опубликованных анализов флюоцерита (тисонита) не пересчитывается на стехиометрическую формулу типа $R^{3+} F_3$, не говоря уж о старых анализах образцов из Пайкс Пик и Эстерби, относящихся к явно сильно измененному материалу, или об анализе флюоцерита из Средней Азии, относящемся, по-видимому, к механической смеси. Даже новейшие и наиболее достоверные анализы флюоцерита из Трансваля, Уганды и Центрального Казахстана после тщательного исключения всех примесей и продуктов изменения пересчитываются, по данным авторов оригинальных работ, на дефицитную формулу типа вышеприведенной, т. е. с участием кислорода (табл. 4):

1. $(TR_{0,98}Th_{0,02})(O_{0,215}F_{2,59})$, или $RX_{2,805}$;
2. $(TR_{0,98}Th_{0,02})(O_{0,21}F_{2,6})$, или $RX_{2,81}$;
3. $TR(O_{0,2}F_{2,6})$, или $RX_{2,80}$;
4. $TR(O_{0,2}F_{2,6})$, или $RX_{2,80}$;
5. $(TR_{0,98}Th_{0,02})(O_{0,22}F_{2,58})$, или $RX_{2,80}$.

Во всех пяти случаях флюоцериты из месторождений различных типов имеют по существу идентичную химическую формулу — $R^{3+}(O_{0,2}F_{2,6})$ с 0,4 анионных вакансии на малую ячейку ($Z=2$). Иначе говоря, природный флюоцерит в большинстве случаев, если не всегда, представляет собой не нейтральный трифторид, а оксифторид редких земель, характеризующийся дефектной структурой.

Постоянство формул природных флюоритов, а также данные препаративной химии оксифторидов редких земель (Finkelnburg, Stein, 1950; Роров, Knudson, 1954; Baenziger et al., 1954; Бацанова, Кустова, 1964; Подберезская и др., 1965; Карлсон, Шмидт, 1965 и др.), которые обычно получаются в лабораторных условиях при высокотемпературном гидролизе соответствующих трифторидов в токе влажного воздуха или ($CeOF$, $PrOF$) других газов (водорода, аммиака), содержащих пары воды, позволяют сделать следующий вывод. Кислород входит в состав природного флюоцерита

Химический состав природных флюоритов

Компоненты	1		2	3	4		5
	а	б			а	б	
Ce ₂ O ₃	28,75	29,72	41,58	36,31	32,50	35,80	33,13
(La, Pr, Nd, Sm) ₂ O ₃	36,42	37,65	39,26	47,50	31,29	34,46	51,05
(Y, TR _Y) ₂ O ₃	14,70	15,19	0,13	1,12	12,00	13,22	0,16
ThO ₂	2,65	2,77	1,88	—	—	—	1,56
CaO	2,15*	—	0,42*	Не обн.	6,18	—	0,54*
MgO	—	—	0,27*	—	—	—	Следы
Fe ₂ O ₃	0,93*	—	0,32*	—	1,05	1,16	—
Al ₂ O ₃	—	—	0,48*	—	0,55	0,61	—
TiO ₂	—	—	0,01*	—	1,20	1,32	—
SiO ₂	—	—	—	—	0,33	0,36	—
CO ₂	(0,26)*	—	0,98*	Следы	—	—	—
H ₂ O ⁺	—	—	0,71	—	—	—	—
H ₂ O ⁻	—	—	Не обн.	—	—	—	—
F	25,80	25,34	24,46	26,00	24,66	22,55	25,27
Сумма	111,40	110,67	110,62	100,93	109,76	109,48	110,11
—F ₂ =O	—10,76	—10,67	—10,30	—10,93	—10,36	—9,48	—10,64
	100,64	100,00	100,32	100,00	99,40	100,00	99,47

1 — Северный Тянь-Шань, редкометалльные граниты. Аналитик Т. И. Столярова. Данные авторов: а — частично измененный; б — после исключения примесей и приведения к 100%. CO₂ не определялась и в сумму анализа не входит; рассчитано по содержанию бастнезита в анализированном материале. Анализом установлено, кроме того, отсутствие P₂O₅ и урана (<0,05% UO₃);

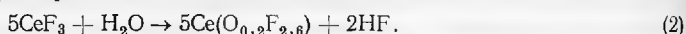
2 — Уганда, Мпуе Хилл (пегматиты). Аналитик W. H. Bennett. Источник: Roberts, 1948;

3 — Трансвааль, Мьюче Файдс (оловорудные жилы). Аналитик A. Krüger. Источник: Steyn, 1961;

4 — Трансвааль, Потгитерсрус (оловорудные жилы): а — проросший флюоритом; б — после исключения флюорита и приведения к 100%. Аналитик A. L. Hall. Источники: а — Hall, 1938; б — Steyn, 1961;

5 — Центральный Казахстан, Кентский массив (шлировые пегматиты). Аналитик М. Е. Казакова. Источник: Чистякова, Казакова, 1969. Звездочкой отмечены компоненты, отнесенные в оригинальных работах за счет различных примесей и при выводе формулы авторами этих работ не учтывавшиеся.

не при последующем изменении (окислении), как полагали ранее, а в результате частичного высокотемпературного гидролиза трифторидов редких земель при их образовании, т. е. при выпадении флюорита из фторидно-натриевых поровых растворов с достаточно высокой величиной рН (Бурков, Лилич, 1968), по примерной схеме:



При этом предполагается, что реакция гидролиза $\text{CeF}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CeOF} + 2\text{HF}$ не доходит до конца по причинам кинетического характера, а также из-за относительно высокой концентрации фторида в растворах. Как установлено в настоящее время, высокотемпературные модификации оксифторидов большинства р. з. э. и иттрия характеризуются ромбоэдрической элементарной ячейкой (Бацанова, Кустова, 1964; Подберезская и др., 1965; и др.). В частности, для LaOF найдено: $a_{\text{гн}} = 7,132 \text{ \AA}$, $\langle \alpha = 32,99 - 33,01^\circ$ (Zachariassen, 1951; Baenziger et al., 1954), что соответствует гексагональной ячейке с $a_0 = 4,052 \text{ \AA}$, $c_0 = 20,21 \text{ \AA}$. Данные М. Мансманна для малой «псевдоячейки» LaF₃: $a_0 = 4,151 \text{ \AA}$, $c_0 = 7,367 \text{ \AA}$. Очевидно, что в гексагональной установке параметры a_0 ячеек обоих соединений близки, а параметр c_0 (LaF₃) не

слишком сильно отличается от $\frac{1}{3} c_0(\text{LaOF})$. Поэтому представляется вполне возможным осуществление ограниченной смесимости между нейтральными и оксифторидами редких земель на базе структурного типа LaF_3 (с дефектной решеткой). Экспериментально установлено (Popov, Knudson, 1954), что в ходе гидролиза трифторида лантаноидов дают плавную кривую потери в весе при нагревании, т. е. кислород действительно входит в их состав постепенно.

В то же время показано (Mansmann, 1965), что дефицит фтора в решетке стабилизирует структуру тисонитового типа для случая вхождения в нее более мелких катионов (с ионным радиусом менее критического — $0,94 \text{ \AA}$ по Темпльтону и Доубену, или $\sim 1,12 \text{ \AA}$ по Гольдшмидту, — при котором нейтральные фториды приобретают ромбическую решетку типа YF_3). Подобный пример списан, в частности, для β - BiF_3 , имеющего структуру типа



Рис. 7. Дифференциальная кривая нагревания флюоцерита

YF_3 ; при окислении этого соединения образуется ряд оксифторидов, и уже промежуточная фаза состава $\text{BiO}_{0,1}\text{F}_{2,8}$ (0,2 анионных «дырки» на малую ячейку) приобретает структуру типа LaF_3 (Aurivillius, 1955; цитировано по Mansmann, 1965). Таким образом, вхождение кислорода в решетку флюоцерита делает возможным довольно широкий изоморфизм между цериевыми и иттриевыми редкими землями (включая иттрий) в составе этого минерала без нарушения стабильности структуры типа LaF_3 . В минерале из Северного Тянь-Шаня состав р. з. э. и Y эквивалентен $ri = 1,16 \text{ \AA}$, или (без Y) $1,17 \text{ \AA}$ по Гольдшмидту), т. е. хотя и сдвинут вправо от обычного для флюоцерита цериевого эквивалента ($ri = 1,19 \text{ \AA}$; см. Минеев, 1969), но значение эквивалентного ri остается все же выше критического.

Содержание иттриевых редких земель и иттрия во флюоцеритах должно, очевидно, определяться соотношением $[\text{TR}_{\text{Ce}}] : [\text{TR}_{\text{Y}} + \text{Y}]$ в поровых растворах, а также pH последних. Поэтому спектр р. з. э. флюоцеритов в одном массиве может не быть строго постоянным; следует ожидать его закономерного изменения в зависимости от позиции минерала в вертикальном разрезе массива. Косвенным подтверждением справедливости этого служит варьирующий (судя по параметрам элементарной ячейки) состав р. з. э. в бастнезитах, который в соответствии с реакцией (1) должен в значительной степени отражать соотношение р. з. э. в исходном флюоцерите.

Дифференциальный термический анализ флюоцерита из Северного Тянь-Шаня выполнен Т. В. Хрсовой. Поскольку нагревание образца проводилось в условиях свободного доступа воздуха, на термограмме (рис. 7) фиксируется четкий, хотя и небольшой интенсивности экзотермический эффект в интервале $250\text{--}400^\circ$ с максимумом при 359° , который следует связывать с окислением $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+} + e^-$ (и переходом $\text{CeF}_3 \rightarrow \text{CeO}_2$). Тем самым подтверждается, что церий присутствует в составе флюоцерита в форме Ce^{3+} , т. е. что образование природного флюоцерита протекало в отсутствии свободного кислорода, и вхождение последнего в состав флюоцерита не является результатом позднейшего окисления минерала. Дальнейшее нагревание до 1000°C , как и следовало ожидать, не дает эффектов.

Некоторые данные к генетической минералогии фторидов редкоземельных элементов

В изучавшихся массивах условия нахождения и парагенезиса флюоцерита следующие. Флюоцерит встречается преимущественно в гранитах промежуточных и верхних зон массивов (начиная со второй снизу), причем его появление в породах совпадает с началом развития в них агрегата мелколейстового альбита. Флюоцерит наблюдается в непосредственных сростаниях с этим альбитом, литиево-железистыми слюдами (протолитионитом, циннвальдитом), топазом, бесцветным флюоритом, малаконом, мартитизированным магнетитом, монацитом и колумбитом. В сростках флюоцерита с большинством перечисленных минералов (кроме монацита и частично альбита и магнетита) границы соприкосновения обычно носят индукционный характер, что указывает на близость времени образования флюоцерита и этих минералов. Монацит явно замещается флюоцеритом (см. рис. 2), однако количество флюоцерита, образовавшегося за счет монацита, не превышает 10% от общего содержания флюоцерита в породах массивов. Кристаллы колумбита, как правило, вырастают с периферии в кристаллы флюоцерита, причем грань b (010) колумбита ориентируется либо параллельно, либо перпендикулярно граням призмы m (10 $\bar{1}$ 0) флюоцерита.

По наблюдениям в прозрачных шлифах выделения флюоцерита в структуре гранитов тяготеют преимущественно к стыкам и границам зерен породообразующих минералов — полевых шпатов и кварца, частично топаза, — нередко также к трещинам спайности слюды. Большей частью флюоцерит приурочен к межзерновым интерстициям, но наблюдалось и замещение им полевых шпатов.

Практическое отсутствие флюоцерита в нижних горизонтах массивов (1 зона) можно понять из рассмотрения твердофазной обменной реакции



в которой равновесие резко смещено вправо, что обусловлено тенденцией к образованию наиболее ионного соединения (флюорит) и электростатическими факторами. Последние определяют (при наличии близких по ионности соединений) связывание между собой более высоковалентных катиона и аниона, в данном случае редких земель и фосфата в монацит (Урусов, 1965). Из реакции (3) следует, что ассоциация флюоцерита с апатитом является неустойчивой; действительно, она никогда не встречается в природе (в частности, апатит совершенно отсутствует в изучавшихся гранитах), в то время как парагенезис монацита с флюоритом довольно обычен.

В более высоких зонах массивов вследствие повышения активности фтора монацит замещается флюоцеритом*; одновременно довольно быстро исчезает торит. Главными концентраторами тория становятся флюоцерит и малакон, частично β -фергусонит; содержание в гранитах флюорита также заметно сокращается (из-за обеднения их кальцием в верхних зонах массивов), но зато возрастает содержание во флюорите иттрия и редких земель. Флюоцерит в этих условиях выступает как главный носитель и концентратор лантаноидов цериевой подгруппы (и тория), иттрий и тяжелые р. з. э. концентрируются преимущественно во флюорите, малаконе и частично в поздних генерациях тантало-ниобатов (β -фергусонит, самарскит — ампангабит), развитых в альбитизированных гранитах верхних частей массивов и в пегматитах.

* Например, в результате взаимодействия с кремнефторидом натрия Na_2SiF_6 — наиболее вероятным главным компонентом порового флюида редкометалльных гранитов (при температуре $< 450^\circ\text{C}$), т. е. параллельно с развитием автометасоматической альбитизации и грейзенизации. Соответствующая реакция хорошо изучена в химической технологии р. з. э. (Блешинский и др., 1966).

Парагенетические взаимоотношения флюоцерита свидетельствуют о его образовании преимущественно в стадию альбитизации, т. е. о выпадении минерала из фторидно-натриевых растворов.

Возможно следующее объяснение связи образования флюоцерита с процессами альбитизации. В химии хорошо известно явление «высаливания», когда снижение растворимости какого-либо соединения в растворах электролитов достигается добавлением к раствору другого соединения, содержащего одноименный с первым ион (этим способом нередко удается добиться количественного осаждения первой соли). В частности, установлено (Виноградова, 1956), что в системах $\text{LaF}_3\text{—Al}(\text{NO}_3)_3\text{—H}_2\text{O}$ и $\text{ThF}_4\text{—Al}(\text{NO}_3)_3\text{—H}_2\text{O}$ растворимость фторида $\text{La}(\text{Th})$ резко уменьшается при введении в раствор NaF . Так, при величине отношения $[\text{NaF}] : [\text{Al}(\text{NO}_3)_3] = 1,5$ концентрация LaF_3 падает до $3,65 \cdot 10^{-4}$ мол/л, а при $[\text{NaF}] : [\text{Al}(\text{NO}_3)_3] = 2$ лантан в растворе вообще не был обнаружен. Это объясняется образованием малодиссоциированного иона (катионного комплекса) AlF_2^+ , неспособного повышать растворимость LaF_3 . Подобные явления, очевидно, и протекают во фторидно-натриевых растворах, участвующих в процессах альбитизации гранитов, содействуя выпадению из поровых растворов на стадии альбитизации главной массы флюоцерита (и флюорита).

Как установлено за последние годы, в гранитоидах повышенной щелочности — агапитовых щелочных гранитах и граносиенитах, содержащих щелочные темноцветные минералы (эгирин, рибекит и др.), — наиболее распространенным фторидом редких земель является гагаринит $\text{Na}[\text{Ca}(\text{Y}, \text{Ln})]\text{F}_6^*$. В составе этого комплексного фторида обычно резко преобладают иттрий и иттриевые редкие земли; однако в некоторых случаях спектр редких земель в нем может характеризоваться и цериевым максимумом (Архангельская, Столярова, 1972). Поскольку в подобных щелочных системах создаются особо благоприятные условия для образования сложных фторидов, в частности, иттрия и тяжелых лантаноидов (Яцимирский и др., 1966), при наличии цериевых редких земель они сосаждаются в форме гагаринита, так что образование флюоцерита сильно затрудняется или даже становится невозможным. Поэтому флюоцерит более характерен для плюмазитовых пород (хотя и несколько повышенной щелочности), гагаринит же является типоморфным минералом агапитовых гранитоидов. Таким образом, эти минералы геохимически исключают друг друга в породах различной щелочности.

Далее, повышение содержания кальция в породах и появление любых кальциевых минералов (плагноклаза, сфена, ортита, апатита, флюорита, карбонатов и т. д.) приводит к рассеянию редких земель и тем самым затрудняет или даже делает невозможным образование флюоцерита. Интересной петрохимической особенностью гранитов изучавшихся массивов является весьма низкое содержание в них извести. Это обуславливает, при не слишком высоком абсолютном содержании редких земель, достаточно большую для образования флюоцерита величину TR/Ca -отношения. В гранитах, содержащих вместо альбита альбит-олигоклаз или олигоклаз, образование флюоцерита практически невозможно. С этим связано и обязательное условие повышенной щелочности (в пределах плюмазитового петрохимического типа) гранитоидов, содержащих флюоцерит.

Наконец, для образования флюоцерита необходимо еще одно условие: в присутствии ионов Al^{3+} фториды редких земель (даже цериевых, т. е. наименее растворимые) могут выпадать лишь из растворов, резко обедненных хлоридом. Хорошо известно (Бабко, 1959), что при введении хлористого алюминия AlCl_3 фториды редких земель переходят в раствор; иными словами, при совместном присутствии в растворе ионов алюминия и хлора фто-

* Развернутая его формула по Ю. А. Пятенко и А. А. Воронову (1962): $\text{Na}(\text{TR}_x\text{Ca}_{3-2x}\text{Na}_{x-1})\text{F}_6$; нами предлагается другое ее написание: $\text{Na}[(\text{Y}, \text{Ln})_{1+m}\text{Ca}_{1-2m}\text{Na}_m]\text{F}_6$.

риды р.з.э. осаждаться не будут. Поэтому появление флюоцерита в плюмазитовых гранитах является индикатором весьма низкой активности хлорида в минералообразующих растворах.

Судя по обычной ассоциации флюоцерита с топазом и разъеданию многими его выделениями мелколейстового альбита, он образуется не только при процессах альбитизации, но продолжает в дальнейшем интенсивно развиваться (в условиях все более высокой активности фтора) и на стадии грейзенизации. Однако в последнем случае флюоцерит, по-видимому, является неустойчивым минералом, изменение которого следует непосредственно за его образованием.

При понижении температуры поровых растворов повышается активность в них углекислоты, что, естественно, наиболее резко проявляется в апикальных зонах массивов. Взаимодействие углекислоты с фторидными комплексами типа LnF^{2+} в растворе должно привести к образованию смешанных фторкарбонатных комплексов, существование которых установлено или предполагается (Яцимирский и др., 1966) для многих редкоземельных элементов, в особенности цериевой группы. В присутствии кальция связывание части фтора во флюорит может привести к распаду этих комплексов с образованием бастнезита LnFCO_3 и других фторкарбонатов редких земель и кальция. Таков скорее всего механизм реакций изменения флюоцерита, в схематизированном виде упоминавшихся выше. Вероятно, аналогичным путем возникают и парагенезисы фторидов (флюоцерита, гагаринита, TR-флюорита) и фторкарбонатов редких земель (типа синхизита, Y-синхизита, паризита и др.). Отсюда следует, что при образовании флюоцерита растворы характеризовались низкой активностью не только хлорида, но и углекислоты.

Изложенные соображения, по-видимому, могут объяснить тот факт, что в гранитах апикальных зон всех изученных массивов и в пегматитах констатируется параллельное увеличение содержания флюоцерита и степени его изменения, причем в амазонитовых пегматитах уже практически весь флюоцерит разложен и представлен полными псевдоморфозами по нему агрегата флюорита и весьма тонкодисперсного бастнезита (типа «цер-флюорита»).

Следовательно, флюоцерит образуется и устойчив даже при наличии самой благоприятной петро- и геохимической обстановки лишь в весьма узком температурном интервале, после чего быстро разлагается, замещаясь бастнезитом (реже другими TR-фторкарбонатами или карбонатами) и флюоритом. Таким образом, для появления флюоцерита необходимо столь сложное сочетание различных факторов, что не приходится удивляться его редкой встречаемости в природе. Вместе с тем флюоцерит, по-видимому, надо считать типоморфным минералом одного из подтипов редкометалльных гранитов, а именно плюмазитовых амазонитосодержащих колумбитоносных гранитов ряда провинций.

Литература

- Архангельская В. В., Столярова Т. И. Новая находка гагаринита в СССР. — В кн. «Новые данные о минералах СССР», вып. 21. Изд-во «Наука», 1972.
- Бабко А. К. Связь между прочностью фторидных комплексов и положением центральных атомов в периодической системе. — Ж. неорг. хим., 1959, 4, вып. 5.
- Бацанова Л. Р., Кустова Г. Н. Об оксифторидах редкоземельных элементов. — Ж. неорг. хим., 1964, 9, вып. 2.
- Блешинский С. В., Харакоз А. Е., Лукин И. К., Чалова Е. П. О реакции взаимодействия кремнефторидов с солями редкоземельных элементов. — В кн. «Исследования по химии редких и сопутствующих им элементов». Фрунзе, изд-во «Илим», 1966.
- Бурков К. А., Лилич Л. С. Полимеризация гидроксокомплексов в водных растворах. — В кн. «Пробл. соврем. химии коорд. соед.», вып. 2. Изд-во ЛГУ, 1968.
- Виноградова А. Д. Образование некоторых фторметаллатов в растворе. М., 1958.
- Гогель Г. Н. Акцессорные минералы гранитоидов Центрального Казахстана. Алма-Ата, изд-во «Наука» КазССР, 1966.

- Зуев В. Н., Костерин А. В.* Флюоцерит из месторождений Средней Азии. — Труды ИМГРЭ, 1959, вып. 3.
- Ипполитов Е. Г., Гарашина Л. С., Жигарновский Б. Н.* Исследование систем MeF_2 — LnF_3 . — Изв. СО АН СССР, серия хим. наук, 1968, вып. 2, № 4.
- Карлсон О. Н., Шмидт Ф. А.* Получение фторидов редкоземельных металлов. — В кн. «Редкоземельные металлы» (сост. Ф. Х. Спеддинг, А. Х. Даан). Изд-во «Металлургия», 1965.
- Лундин А. Г., Габуда С. П.* Сверхтонкое взаимодействие ядер F^{19} в некоторых парамагнитных кристаллах. — Изв. СО АН СССР, серия хим. наук, 1968, вып. 1, № 2.
- Ляхович В. В., Нонешникова В. И.* Акцессорные минералы гранитных интрузий Западной Тувы и связанных с ними жильных пород. — Труды ИМГРЭ, 1961, вып. 7.
- Минеев Д. А.* Лантаноиды в минералах. Изд-во «Недра», 1969.
- Минеев Д. А., Лаврищева Т. И., Быкова А. В.* Иттриевый бастнезит — продукт изменения гагаринита. — Записки Всес. мин. об-ва, 1970, ч. 99, вып. 3.
- Мякишев К. Г., Клокман В. Р.* Изучение влияния газовой среды на соосаждение церия и иттрия с CaF_2 , кристаллизующимися из расплава бинарной системы CaF_2 — NaF . — Радиохимия, 1963, 5, вып. 5.
- Подберезская Н. В., Бацанов Л. Р., Егорова Л. С.* Получение и кристаллохимическое изучение оксифторидов гольмия, эрбия и иттербия. — Ж. структ. хим., 1965, 6, № 6.
- Пятенко Ю. А., Вороков А. А.* О формуле гагаринита. — Ж. структ. хим., 1962, 3, № 6.
- Семенов Е. И.* Минералогия редких земель. Изд-во АН СССР, 1963.
- Сурков Б. К., Фельдман Л. Г.* Вертикальная зональность распределения акцессорных минералов в массивах метасоматически измененных гранитов Северного Тянь-Шаня. — Сб. кратких сообщ. по минерал. и геохим., вып. 1. ВИМС, 1970.
- Урусов В. С.* Направление природных обменных реакций и «средство» элементов друг с другом. — Геохимия, 1965, № 10.
- Фельдман Л. Г., Бугаец А. Н., Матиас В. В., Нарсеев В. А., Ставров О. Д., Тимофеев И. Н.* Амазонитизация гранитов в связи с проблемой их рудоносности. — Геол. местор. ред. элем., вып. 31. Изд-во «Недра», 1967.
- Чистякова М. Б., Казакова М. Е.* Флюоцерит из Казахстана. — Новые данные о минералах СССР, вып. 20. Изд-во «Наука», 1969.
- Яцмировский К. Б., Костромина Н. А., Шека З. А., Давиденко Н. К., Крисс Е. Е., Ермоленко В. И.* Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. — Киев, изд-во «Наукова думка», 1966.
- Allen O. D., Comstock W. J.* Bastnäsite and tysonite from Colorado. — Amer. j. Sci., III S., 1880, 19, p. 390.
- Baenziger N. C., Holden J. R., Knudson G. E., Popov A. J.* Unit cell dimensions of some rare earth oxyfluorides. — J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 18.
- Dana E. S.* Mineralogical notes. /3/. Tysonite. — Amer. J. Sci., III S., 1884, 27, p. 481.
- Flink G.* Bidrag till sveriges Mineralogy. /2/. — Ark. kemi., min., geol., 1910, 3, № 35.
- Geiger P.* On fluocerite and tysonite. — Geol. för. förhandl., 1921, 43, H. 1—2, № 344.
- Hall A. L.* Analyses of rocks, minerals, ores, coal, soils and water from Southern Africa. — Mem. geol. Surv. S. Afr., 1938, 32, p. 307.
- Heinrich E. Wm., Gross E. B.* Fluocerite and associated minerals from the Black Cloud pegmatite, Teller County, Colorado. — Amer. Min., 1960, 45, № 3/4.
- Hidden W. E.* Mineralogical notes. — Remarkable discovery of bastnaesite and tysonite. — Amer. j. Sci., III S., 1891, 41, p. 439.
- Hillebrand W. E.* Analyses of tysonite, bastnäsite, etc. Amer. J. Sci., IV S., 1899, 7, p. 51—52.
- Koehlin R.* Über Bastnäsit, Tysonit und einen merkwürdigen Euklaskrystall. — Tscherm. Min., Petrogr. Mitt., N. F., 1912, 31, H. 4/5.
- Lacroix A.* Sur L'existence de la bastnaésite dans les pegmatites de Madagascar. Les propriétés de ce mineral. — Bull. Soc. Fr. Min., 1912, 35, p. 108—113.
- Lee K., Sher A.* F^{19} nuclear magnetic resonance line narrowing in LaF_3 et 300° K. — Phys. Rev. Lett., 1965, 14, № 25.
- Mansmann M.* Zur Kristallstruktur von Lanthantrifluoride. — Z. Anorg., Allgem. Chem., 1964, 331, H. 1—2.
- Mansmann M.* Die Kristallstruktur von Lanthantrifluoride. — Z. Krist., 1965, 122, H. 5.
- Nordenskiöld A. E.* Spridda bidrag till Skandinaviens mineralogy. 2. Fluocerit. — Öfvers. Vet. Akad. Förhandl. Stockholm, 1870, 27, № 6, p. 549—550.
- Oftedal I.* Über die Kristallstruktur von Tysonit und einigen künstlich dargestellten Lanthanidenfluoriden. — Z. Phys. Chem., Abt. B., 1929, 5, H. 4.
- Oftedal I.* Zur Kristallstruktur von Tysonit. — Z. Phys. Chem., Abt. B., 1931, 13, H. 3.
- Oftedal I.* Über die Paralleilverwachsung von Tysonit and Bastnäsit. — Norsk. geol. Tidsskr., 1931, 12, S. 459.
- Popov A. J., Knudson G. E.* Preparation and properties of the rare earth fluorides and oxyfluorides. — J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 15.
- Rango C. de, Tsoucaris G., Zelwer Ch.* Détermination de la structure du fluoride de lanthane LaF_3 . — CR hebdom. Acad. Sci. (Paris), 1966, C. 263, № 1.
- Roberts R. O.* Fluocerite. — Ann. Rept. geol. Surv. Ugand., 1948 (for 1946), p. 32.

- Saraswati V., Vijayarghavan R.* Nuclear magnetic resonance in rare fluorides. — Phys. Let., 1966, 21, № 4.
- Schlyter K.* On the coprecipitation of lanthanum ions and tri- or tetrapositive ions as fluorides. — Ark. kemi, 1953₁, 5, H. 1, № 7.
- Schlyter K.* On the crystal structure of fluorides of the tysonite or LaF₃ type. — Ark. kemi, 1953₂, 5, H. 1, № 8.
- Steyn J. G. D.* Tysonite from Mutue Fides. — Rep. S. Afr. geol. Surv. Bull., 1961, № 35.
- Weibull M.* Om fluoceriten från Österby i Dalarne. — Geol. för. förhandl., 1886, 8, H. 7, № 105.
- Weibull M.* Notis om fluoceritens kristallform. — Geol. för. förhandl., 1890, 12, H. 6, № 132.
- Weibull M.* Mineralogiska notiser. /4—7/. Notis öfver fluoceritens optiska och kristallografiska egenskaper. — Geol. för. förhandl., 1898, 20, H. 2, № 184.
- Zachariassen W. H.* Crystal chemical studies of the 5f-series of elements. /XIV/. Oxyfluorides, XOF. — Acta Cryst., 1951, 4, Pt. 3.
- Zalkin A., Templeton D. H.* The crystal structures of YF₃, and related compounds. — J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, № 10.
- Zalkin A., Templeton D. H., Hopkins T. E.* The atomic parameters in the lanthanum trifluoride structure. — Inorg. Chem., 1966, 5, № 8.

М. Б. ЧИСТЯКОВА, О. Л. СВЕШНИКОВА, М. Е. КАЗАКОВА

АКЦЕССОРНЫЙ КОЛУМБИТ ИЗ ПЕГМАТИТОВ КЕНТА
(Центральный Казахстан)

При изучении пегматитов Кентского месторождения в некоторых телах был обнаружен колумбит в ничтожных количествах. Выделения его приурочены главным образом к альбитизированному микроклину пегматоидной зоны. Он является одним из наиболее ранних минералов и ассоциирует с акцессорными ильменитом, цирконом, пироксеном, магнетитом и торитом. Наиболее близки к колумбиту по времени образования ильменит и магнетит, с которыми он наблюдается в сростаниях, а также циркон, содержащий включения колумбита.

Колумбит образуется в виде зерен и их скоплений неправильной формы. Гораздо реже встречаются кристаллы. Длиннопризматические кристаллы колумбита наблюдались в микроклине, а также в сростании с цирконом и магнетитом. Размер наиболее крупных из них не превышал $0,2 \times 1,5$ см. В одном из тел в мелких пустотах пегматоидной зоны были обнаружены кристаллы короткопризматического габитуса размером до $0,4 \times 0,6$ см (рис. 1).

Цвет кентских колумбитов черный. Часто наблюдается интенсивная побежалость. Черта коричневатая-черная. Непрозрачен. Блеск смоляной. Излом раковистый. Спайность ясная по (010). Плотность $3,30-3,32$ *. Диэлектрическая проницаемость $\epsilon > 18^{**}$. Микротвердость $610-910$ кг/мм².

Измерения микротвердости кентских колумбитов проводились на микротвердомере ПМТ-3 при постоянной нагрузке 100 Г. Образцы для исследования были представлены срезами зерен произвольной ориентировки и кристаллом (обр. 2) с гранями призматического пояса. Обработка результатов проводилась вычислением среднего арифметического из всех измеренных значений и нахождением наиболее вероятного значения путем построения вариационных кривых. Полученные величины дали хорошее совпадение. Результаты измерения микротвердости исследуемых колумбитов приведены в табл. 1.

Проведенное исследование показало наличие у кентских колумбитов анизотропии твердости II рода, которая наблюдается на различных гранях одного кристалла. Эту анизотропию удалось обнаружить только для обр. 2, для других образцов отсутствовал необходимый для этого кристаллографически ориентированный материал.

Зависимость величины микротвердости от состава у кентских колумбитов установить не удалось. Воспользоваться ранее установленной зависимостью (Лебедева, Разенкова, 1961) между микротвердостью и составом минералов ряда колумбит — танталит для корреляции полученных нами

* Определен методом гидростатического взвешивания Е. П. Погодиной.

** Определение И. В. Тимохиной.



Рис. 1. Короткопризматический кристалл из пустоты в пегматоидной зоне, увел. 15

значений невозможно, так как при выявлении этой зависимости не было учтено влияние на микротвердость содержания марганца и железа.

Под микроскопом в отраженном свете кентские колумбиты сероватобелые со слабым коричневатым оттенком. Двухотражение очень низкое. Эффект анизотропии выражен слабо, несколько повышается в иммерсии. У обр. 3 наблюдались красные внутренние рефлексии.

Отражательная способность колумбитов была измерена на установке ЯШМА Е. К. Аксеновой. Данные по дисперсии отражательной способности приведены в табл. 2. Полученные величины свидетельствуют, что кентские колумбиты, как и ранее изученные минералы этой группы (Grau и Milman, 1962), обладают нормальной дисперсией отражательной способности, однако отличаются абсолютными значениями этих величин. Это отличие может быть связано с различным составом сравниваемых колумбитов, а также тем, что наши результаты измерения отражательной способности колумбитов получены на неориентированных сечениях.

Травление кентских колумбитов показало, что они незначительно различаются по скорости воздействия HF. Первые следы травления появились у обр. 1 и 3 после пребывания в HF в течение 1 час. На поверхности обр. 1 выявились ясные двойниковые швы, параллельные граням вертикального пояса. Дополнительное травление в течение 30 мин привело лишь к более четкому проявлению двойникового строения кристаллов вследствие различного воздействия кислоты на разноориентированные индивидуумы.

В обр. 3 через 1 час воздействия HF наблюдался общий слабопротравленный фон, на котором четкими тонкими полосами выделялись непротравленные участки. Эти полосы, пересекающие весь образец колумбита, располагаются под различными углами друг к другу и по отношению к крупным двойниковым сросткам, аналогичным сросткам в обр. 1.

В обр. 1 и 3 наблюдались очень редкие включения чрезвычайно мелких зерен рудного минерала, не поддающегося травлению HF. Диагностировать

Микротвердость колумбитов

№ образца	Характеристика образца	Число замеров	Микротвердость, кг/мм ²	Среднее значение, кг/мм ²
1	Разноориентированные сечения кристаллов	29	572—836	707
2	То же	26	848—1023	900
	Кристалл (грань вертикального пояса)	9	572—675	610
3	Неориентированное сечение кристалла	24	675—1084	707

Т а б л и ц а 2

Дисперсия отражательной способности колумбитов

λ , нм	Обр. 1	Обр. 2	Обр. 3	λ , нм	Обр. 1	Обр. 2	Обр. 3
460	18,5	18,0	18,1	580	17,0	17,0	17,2
480	18,3	17,9	18,0	600	16,9	16,9	17,0
500	18,0	17,8	17,8	620	16,8	16,8	16,9
520	17,8	17,7	17,6	640	16,7	16,7	16,8
540	17,6	17,5	17,5	660	16,5	16,5	16,7
560	17,3	17,3	17,4				

включения из-за их микроскопических размеров невозможно, однако по ассоциации минералов, образующихся совместно с колумбитом, и по несколько более высокой отражательной способности минерала по сравнению с непрозраченными участками колумбита можно предполагать, что это ильменит (Барсанов, 1945).

В обр. 2 двойниковое строение выявилось только после полуторачасового травления HF. Включения ильменита (?) в нем не зафиксированы.

Для выяснения состава кентских колумбитов были отобраны образцы из трех тел с различных участков месторождения. Результаты их химических анализов приведены в табл. 3.

Как видно из данных анализов, все кентские колумбиты характеризуются высоким содержанием марганца. В двух из них марганец преобладает над железом, а обр. 2 содержит самое высокое количество MnO из всех минералов группы колумбита — танталита, известных нам по литературным данным. Обращает на себя внимание сочетание очень высокого содержания марганца в кентских колумбитах с большим количеством Nb₂O₅. Среди химических анализов колумбитов, имеющихся в доступной нам литературе, не удалось найти аналогов описываемой разности этого минерала (обр. 1 и особенно обр. 2). Обычно высокое содержание MnO в минералах группы колумбита — танталита сопровождается присутствием значительного количества Ta₂O₅. Лишь один из известных нам по литературе марганцовистых колумбитов — из месторождения Минерал-Хил, штат Делавер, США (Gordon, 1922) — содержит меньше, чем в кентских, количество Ta₂O₅ (0,83%) при значительном содержании MnO (11,29%). Однако этот образец отличается от кентских колумбитов наличием большого количества примесей (TR, U, Zr, Sn, Ca, Mg), в связи с чем их трудно сравнивать.

Второй интересной особенностью кентских колумбитов является высокое содержание железа. Поэтому, хотя содержание MnO в них выше, чем в большинстве описанных манганколумбитов (а в обр. 2 оно наивысшее),

Т а б л и ц а 3

Химический состав колумбитов (в вес. %)

Компоненты, свойства	Обр. 1	Обр. 2	Обр. 3
Nb ₂ O ₅	72,16	72,00	70,19
Ta ₂ O ₅	3,46	3,30	1,80
FeO	4,86	4,09	9,86
Fe ₂ O ₃	0,93	3,84	3,77
MnO	14,80	16,56	11,72
MgO	Следы	Не обн.	Не обн.
CaO	»	»	»
TiO ₂	2,48	1,22	2,65
SnO ₂	0,32	Не обн.	Не обн.
С у м м а	99,01	100,01	99,99
MnO : FeO _{общ}	2,47	2,39	0,87
FeO _{общ} : MnO	0,39	0,42	1,16
С у м м а катионов группы А	20,59	23,49	25,35
С у м м а катионов группы В	78,42	76,52	74,64
Плотность г	5,32	5,30 >18	5,31 >18

отношение MnO:FeO_{общ} для всех кентских образцов меньше 3, и по принятой классификации Дэна (1951) они являются колумбитами, а не манганколумбитами.

В последние годы были предложены новые принципы разделения группы колумбита — танталита на марганцовые и железистые разновидности. С. А. Горжевская (1966) включает в группу манганколумбитов минералы ниобиевого ряда с отношением FeO_{общ}: MnO, близким к единице и менее. По этой классификации кентские колумбиты (обр. 1 и 2) следует считать манганколумбитами.

В химических анализах кентских колумбитов обращают на себя внимание величины сумм окислов элементов групп А и В (см. табл. 3). Только

Т а б л и ц а 4

Кристаллохимические формулы колумбитов

№ образца	Варианты расчета	Формулы
1	Все железо в виде Fe ²⁺	(Mn _{0,71} Fe _{0,27} ²⁺) _{0,98} (Nb _{1,85} Ti _{0,11} Ta _{0,05} Sn _{0,01}) _{2,03} O _{5,97}
	С учетом Fe ²⁺ Fe ³⁺	(Mn _{0,71} Fe _{0,23} ²⁺) _{0,94} (Nb _{1,85} Ti _{0,11} Ta _{0,05} Fe _{0,04} ³⁺ Sn _{0,01}) _{2,06} O _{5,99}
2	Все железо в виде Fe ²⁺	(Mn _{0,78} Fe _{0,31} ²⁺) _{1,09} (Nb _{1,81} Ta _{0,05} Ti _{0,05}) _{1,91} O _{5,84}
	С учетом Fe ²⁺ Fe ³⁺	(Mn _{0,78} Fe _{0,19} ²⁺) _{0,97} (Nb _{1,81} Fe _{0,12} ³⁺ Ta _{0,05} Ti _{0,05}) _{2,03} O _{5,90}
3	Все железо в виде Fe ²⁺	(Mn _{0,54} Fe _{0,60} ²⁺) _{1,14} (Nb _{1,73} Ti _{0,11} Ta _{0,03}) _{1,87} O _{5,74}
	С учетом Fe ²⁺ и Fe ³⁺	(Mn _{0,54} Fe _{0,45} ²⁺) _{0,99} (Nb _{1,72} Fe _{0,15} ³⁺ Ti _{0,11} Ta _{0,03}) _{2,01} O _{5,81}

для обр. 1 они близки к теоретическим, которые для манган- и ферроколумбита равны 21,07 и 21,28% в группе А и 78,72 и 78,93% в группе В). В обр. 2 и 3 наблюдается избыток катионов в группе А и дефицит в группе В. В то же время именно в этих образцах содержатся значительные количества Fe_2O_3 .

Вопрос о содержании в колумбитах окисного железа и о закономерном вхождении его в кристаллическую решетку достаточно подробно освещен в литературе. Гольдшмидт (Goldschmidt, 1960) получил искусственный аналог колумбита с фазой состава $Fe_2O_3 \cdot 3Nb_2O_5$. Fe^{3+} занимает в кристаллической решетке этого соединения позиции Fe^{2+} , в результате чего образуется дефектная структура, где 1/3 позиции катионов группы А свободна. Помимо позиции в группе катионов А, Fe^{3+} может занимать также позиции в группе В, причем предполагается статистическое размещение Fe^{3+} и Nb^{5+} по всем октаэдрам структуры. С. А. Горжевская (Горжевская и др., 1964; Горжевская, 1966) описала природные колумбиты, содержащие Fe_2O_3 , и даже выделила особую группу колумбитов, в которых окисное железо преобладает над закисным.

Исходя из вышесказанного, при расчете химических анализов описываемых колумбитов на формулу были учтены две возможности: 1) Fe^{3+} является результатом позднего окисления минерала (расчет велся с переводом всего железа в FeO); 2) Fe^{3+} является составной частью колумбитов, вошедшей в кристаллическую решетку при их образовании. При этом оно может занимать позицию катионов группы В. Формулы, полученные при расчете, приведены в табл. 4.

Как видно из табл. 4, только анализ обр. 1 хорошо рассчитывается при переводе всего железа в FeO (анализ с минимальным содержанием Fe_2O_3).

Таблица 5

Межплоскостные расстояния колумбитов

Обр. 2				Обр. 3			
до прокаливания		после прокаливания		до прокаливания		после прокаливания	
<i>l</i>	$d_{\alpha/n}$	<i>l</i>	$d_{\alpha/n}$	<i>l</i>	$d_{\alpha/n}$	<i>l</i>	$d_{\alpha/n}$
35	3,69	46	3,68	27	3,53	42	3,66
80	2,91	—	—	—	—	—	—
100	2,98	100	2,98	100	2,98	100	2,97
—	—	—	—	10	2,88	9	2,88
23	2,57	24	2,53	14	2,57	11	2,53
20	2,51	13	2,49	21	2,51	11	2,49
10	2,40	11	2,39	—	—	—	—
10	2,22	10	2,21	13	2,20	10	2,21
15	2,15	12	2,09	13	2,10	10	2,07
11	1,916	10	1,898	10	1,917	10	1,898
14	1,834	12	1,838	10	1,826	17	1,829
36	1,776	32	1,776	28	1,774	19	1,774
35	1,747	35	1,736	24	1,741	40	1,733
28	1,728	35	1,728	38	1,722	30	1,722
34	1,552	16	1,535	21	1,550	17	1,532
—	—	—	—	13	1,482	6	1,483
10	1,451	23	1,458	38	1,460	—	—
5	1,382	7	1,380	7	1,371	6	1,378
15	1,211	9	1,224	—	—	—	—
13	1,196	16	1,195	20	1,181	8	1,192
14	1,105	6	1,104	—	—	—	—

Такой же расчет анализов обр. 2 и 3 дает избыток катионов в группе А и недостаток в группе В, что отмечалось и при непосредственном просмотре химических анализов. Все это позволяет предполагать, что в кентских колумбитах (обр. 2 и 3) присутствие трехвалентного железа не является результатом поздних окислительных процессов. Оно входит в кристаллическую решетку минерала, занимая позицию катионов группы В. Пересчет формул этих колумбитов с учетом содержания окисного железа дает соотношения катионов групп А и В, близкие к стехиометрическим. О наличии в рудообразующей среде Кентского месторождения наряду с Fe^{2+} значительных количеств Fe^{3+} свидетельствует также ассоциация колумбита с магнетитом, содержание Fe^{3+} в ильменитах, а на более поздних стадиях минералообразования — ассоциация гентгельвина с гематитом (Чистякова, 1966), присутствие Fe^{3+} в бацците (Чистякова, 1968), карфолите и в других минералах.

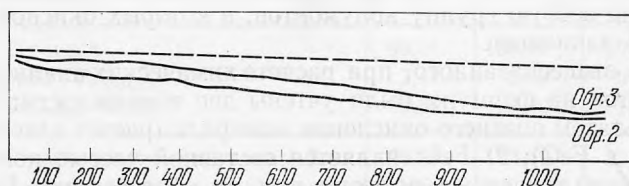


Рис. 2. Термограммы колумбита

Интересным также является вопрос о валентности марганца в колумбитах. Поскольку химическим анализом валентность марганца обычно не устанавливается, были предложены косвенные способы определения ее по характеру кривых нагревания, изменению межплоскостных расстояний и параметров кристаллической решетки колумбитов после нагревания, а также по величине диэлектрической проницаемости (Горжевская и др., 1964; Горжевская, 1966).

Рентгеновское изучение колумбитов проводилось на установке УРС-50 ИМ со сцинтилляционным счетчиком. Излучение медное; режим работы 35 кв — 12 ма. Были сняты дифрактограммы обр. 2 и 3 до и после нагревания до 1000° С (табл. 5). Сопоставление полученных дифрактограмм показывает, что величины межплоскостных расстояний, измеренные у колумбитов до и после прокаливания, очень близки. Уменьшение параметров элементарной ячейки, которое, возможно, произошло в связи с окислением двухвалентных катионов при прокаливании, весьма незначительно и не может быть установлено, так как находится в пределах ошибки измерения. Поэтому параметры элементарной ячейки были измерены лишь для обр. 2 (непрокаленного колумбита) методом монокристалльной съемки. Полученные для этого образца значения параметров элементарной ячейки $b_0 = 13,92 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $c_0 = 5,03 \pm 0,02 \text{ \AA}^*$ являются несколько заниженными по сравнению с определенными для синтетических колумбитов состава $FeNb_2O_6$ и $MnNb_2O_6$ (Горжевская и др., 1964). Подобные заниженные размеры элементарной ячейки у непрокаленных образцов и постоянство межплоскостных расстояний до и после прокаливания связаны, по С. А. Горжевской, с входением в структуру колумбита железа и марганца, имеющих валентности более 2. По-видимому, в изученных рентгенографически кентских колумбитах весь марганец (или подавляющая часть его) представлен Mn^{3+} или марганцем более высокой валентности.

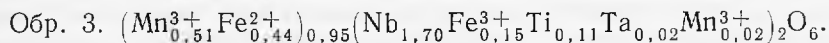
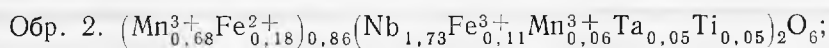
Наличие Mn^{3+} в составе кентских колумбитов подтверждается также термическими исследованиями. Были сняты термограммы обр. 2 и 3**.

* Параметр a_0 не определен из-за несовершенства кристалла.

** Термограммы сняты в термической лаборатории ИГЕМ.

Для обоих образцов получены идентичные очень пологие кривые, лишенные термических эффектов (рис. 2). Такие кривые, по С. А. Горжевской и др. (1964), характерны для колумбитов, не окисляющихся при нагревании, т. е. содержащих железо и марганец высшей валентности.

Если считать весь марганец трехвалентным, то формулы колумбитов приобретают вид:



В них часть марганца, как и трехвалентное железо, занимает позицию катионов группы В, а часть сохраняет полсжение катиона группы А.

ВЫВОДЫ

1. Своеобразие колумбитов Кента заключается в сочетании очень высоких содержаний марганца и Nb_2O_5 при одновременном присутствии значительных количеств железа. Для всех изученных образцов характерно присутствие титана, связанного, вероятно, с микровключениями ильменита.

2. Железо в кентских колумбитах по данным химических анализов двух- и трехвалентное, причем двухвалентное преобладает. Fe^{3+} в кристаллической решетке минерала, по-видимому, занимает позицию катионов группы В.

3. Марганец по данным рентгеновского и термического изучения находится в виде Mn^{3+} и может занимать позицию катионов группы А и частично группы В.

4. Результаты обработки полированной поверхности колумбитов плавиковой кислотой, несмотря на некоторые различия в их составе, близки. Все изученные образцы травятся лишь после очень длительного воздействия HF. Это обстоятельство подтверждает данные Г. П. Барсанова (1945) и В. А. Корнетовской (1961) о наибольшей устойчивости к воздействию HF минералов группы колумбита, близких к крайним ниобиевым разностям.

Литература

- Барсанов Г. П. О критериях и методике определения редкоземельных ниобатов, титано-ниобатов и силикатов. — Записки Всерос. мин. об-ва, 1945, ч. 74, вып. 4.
- Горжевская С. А., Грекулова Л. А., Сидоренко Г. А. Физические свойства и состав колумбит-танталитов. — Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 1964, № 18, вып. 3.
- Горжевская С. А. К вопросу об оптических свойствах колумбит—танталитов. — Геология месторождений редких элементов, вып. 30. Госгеолтехиздат, 1966.
- Дэна Э. С. и др. Система минералогии, п/т 2. М., 1951, стр. 63.
- Корнетова В. А. Некоторый опыт изучения минералов группы колумбита—танталита. — Труды Мин. музея, вып. 12, 1961.
- Лебедева С. И., Разенкова Н. И. Исследование микротвердости минералов изоморфного ряда колумбит — танталит. — Вопросы минералогии и геохимии редких элементов, 1961, вып. 7.
- Чистякова М. Б., Молева В. А. Гентгельвин из хрусталеносных полостей Кентского гранитного массива (Центральный Казахстан). — Новые данные о минералах СССР, вып. 17. Изд-во «Наука», 1966.
- Чистякова М. Б. Берилл и бацит из хрусталеносных полостей гранитных пегматитов Казахстана. — Новые данные о минералах СССР, вып. 18. Изд-во «Наука», 1968.
- Goldschmidt H. Y. An X-ray investigation of systems between Niobium pentoxide and certain additional oxides. — Metallurgia, 1960, № 379, p. 72.
- Gordon S. G. The mineralogy of Pennsylvania. — Acad. natur. sci., Philadelphia, Spec. publ., 1922, № 1, p. 130.
- Gray I. M., Millmann A. P. Reflection characteristics of ore minerals. — Econ. Geol., 1962, 57, № 3.

М. Е. ЯКОВЛЕВА

**ЯШМЫ ДЕР. СТАРОМУЙНАКОВО УЧАЛИНСКОГО РАЙОНА
ЮЖНОГО УРАЛА**

Яшмы Учалинского района Южного Урала образуют выдержанную толщу близмеридионального простирания, получившую название бугулыгирской. Мощность толщи на всем ее протяжении колеблется от 30—40 до 400 м. Возраст определяется как эйфельский (Хворова, Залманзон, 1963; Хворова, 1968) и как силурийский (Андронов, 1963). Бугулыгирская толща либо состоит из сплошных тонко- и толстослоистых яшм, либо пачки яшмы разделены кислыми мелко- и тонкозернистыми туфами и кремнистыми туффитами; локально появляются эффузивные и субвулканические образования. Все перечисленные породы образуют серию крупных и плоских линз, сменяющих одна другую. К толще приурочены многочисленные небольшие линзы марганцевой руды (Хворова, 1968).

Яшмы бугулыгирской толщи вблизи дер. Старомуйнаково представлены естественными обнажениями и, кроме того, вскрыты рядом канав и ям. Самое южное обнажение, которое было исследовано, располагается у шоссеной дороги, проходящей вдоль железнодорожной платформы 68 километр (Миасс — Учалы). Яшмовое тело вскрыто вкрест простирания канавой длиной около 20 м, глубиной 1,5 м и рядом естественных обнажений. Оно имеет следующее строение.

С запада за пределами выходов яшмы обнажены рассланцованные агломератовые лавы кварцевого порфирита с хорошо сохранившейся первичной структурой, но с полностью замещенными хлоритом, эпидотом, серицитом и альбитом первичными минералами. Судя по естественным обнажениям, агломератовые лавы переслаиваются яшмами. В западной стенке канавы вскрыт контакт яшмы со светло-серыми микрокристаллическими породами, сильно пропитанными вдоль контакта гематитом. В самой толще яшм недалеко от контакта аналогичные светло-серые породы образуют выдержанный прослой мощностью около 6 см. Первый слой твердый и состоит в основном из тонкозернистого кварца и тонковолокнистого актинолита размером до 0,2 мм в длину с примесью мельчайших зернышек эпидота и тонких чешуек серицита; в гематитизированных участках наряду с гематитом появляется светло-коричневый биотит, присутствует большое количество «глазков» округлой формы диаметром до 0,25 мм, выполненных более крупными, чем в основной массе, зернами кварца, редкими иголочками актинолита и чешуйками слюды. По данным полуколичественного спектрального анализа, в негематитизированной части слоя основными элементами кроме преобладающего Si являются Al, Mg, Fe, составляющие проценты, в десятых долях процента присутствуют Mn, Ti, Ca, Na. Второй слой мягкий и сложен тонкозернистым кварцем, тонкочешуйчатым серицитом и гидраргиллитом (окрашивается спиртовым раствором ализа-

рина). В составе слоя кроме преобладающего Si присутствуют в процентах Al, Na и в десятых долях процента Ti, Fe, Mg, Ca, Mn.

В плохо обнаженной части канавы встречен также прослой тонкозернистого кварцевого песчаника с цементом из железистого хлорита.

Яшмы, вскрытые канавой, представлены параллельно-ленточными разностями по классификации А. Е. Ферсмана (1954), характеризуются чередованием полос, коричневых, розоватых, красновато-коричневатых, желтовато-зеленоватых, желтовато-розоватых, светло-желтых и темно-зеленых. Преобладают коричневые тона разных оттенков и интенсивности. Ширина полос от долей миллиметра до более 1 см. Границы полос то резкие, то расплывчатые. Слои в целом достаточно выдержанные, но местами сужаются, раздуваются, выклиниваются, волнообразно изгибаются. Простираение яшмовой толщи почти меридиональное, падение на восток под углом около 35°. Внутри толщи полосы образуют складку второго порядка. К востоку яшмы сменяются кремнистыми сланцами через зону их переслаивания.

Самое северное исследованное нами обнажение яшмы расположено не более чем в 1—1,5 км к северо-западу от дер. Старомуйнаково. Рядом канав вскрыты небольшие линзовидные тела параллельно-ленточной яшмы, аналогичной обнажению у платформы 68 километр. В окраске яшмы в одних случаях преобладают красновато-коричневые, в других — зеленовато- и розовато-желтые тона. Изредка встречаются ярко-зеленые полоски. Простираение полосчатости СВ 20—30°, падение вертикальное. Ширина яшмовых тел около 3—5 м. Среди вмещающих эффузивов преобладают основные разности с подчиненным развитием эпидотизированных кварцевых альбитофиров.

В промежутке между южным и северным обнажениями встречаются разработки и выходы аналогичной параллельно-ленточной яшмы и скальные обнажения сургучной-ситцевой яшмы. К последней приурочены гнезда марганцевой минерализации.

Таким образом, яшмы в бугулыгирской полосе от дер. Старомуйнаково до платформы 68 километр на протяжении около 6 км представлены серией обособленных линзовидных тел двух типов: ленточными и ситцевыми с марганцевым оруденением.

Наиболее детально был изучен минеральный состав яшм, обнаженных у платформы 68 километр. Основными методами исследования являлись микроскопия, дифрактоскопия и спектральный анализ¹.

Светлые яшмы

В яшме, окрашенной в светлые тона, под микроскопом при малом увеличении на фоне очень тонкозернистого агрегата четко выделяются округлые и эллипсовидные «глазки», выполненные более крупными зернами кварца с небольшой примесью других минералов. Количество таких обособлений очень непостоянно. В одних слоях они почти отсутствуют, в других их может быть много. Максимальные размеры «глазков» около 0,25 мм по длинной оси, а размер зерен кварца в них до 0,03 мм. Микрористаллическая масса яшмы состоит в основном из кварца, представленного изометрическими зернами с зазубренными очертаниями. Размер зерен около 3 мк, максимальный не превышает 7—8 мк. Кроме кварца в яшме присутствуют в качестве главных составных частей эпидот, гранат, альбит, актинолит, гематит, а в виде примеси — серицит, биотит, пьомонит, магнетит, пирит. Эпидот (обр. 72829) развит преимущественно в виде призмочек размером около 2—3 мк, реже — в виде ксеноморфных зерен до 20 мк. В шлифах бесцветный и слабо окрашенный. Количество эпидота непостоян-

¹ Дифрактограммы снимались на кафедре минералогии МГУ, спектральные анализы выполнены в ИГЕМ.

но; в разностях яшмы, где его много, он обуславливает ее желтовато-зеленоватую окраску. Гранат (обр. 72826—72828) представлен округлыми бесцветными зернышками размером около 2—3 мк, очень редко до 10 и 20 мк. Стяжения мелких зерен граната, подобные описанным в орских яшмах, встречаются очень редко и не превышают 20 мк в диаметре. Количество граната также непостоянно в отдельных слоях яшмы. Слои, состоящие только из кварца и граната, очень редки.

В химическом составе одного из кварцево-гранатовых слоев, окрашенного в кремовый цвет, мощностью 2 см установлены следующие окислы (вес. %): TiO_2 следы; Al_2O_3 2,81; Fe_2O_3 2,59; FeO 0,35; MnO 2,29; MgO 0,05; CaO 4,05 (аналитик Г. А. Осолодкина). Количество граната в данном слое около 18%. Пересчет анализа на состав граната показал, что он близок $Gr_{0,39}And_{2,7}Sp_{29,5}Alm_{4,5}$; $a_0 = 11,81 \text{ \AA}$ (по дифрактограмме).

Таблица 1

Химический и минеральный состав яшмы

Компоненты	Вес, %	Компоненты	Вес, %	Минералы	Вес, %
SiO_2	78,42	CaO	5,88	Кварц	63
Al_2O_3	6,74	Na_2O	0,33	Эпидот	14
Fe_2O_3	1,37	K_2O	0,04	Гранат	12
FeO	0,40	П. п. п.	0,37	Актинолит	8,5
MnO	3,74	Сумма	100,23	Альбит	2,5
MgO	2,94			Гидрат глинозема	Следы

Состав граната, полученный при пересчете химического анализа (табл. 1) розовато-желтоватой яшмы, соответствует $Gr_{0,28}Sp_{7,2}$, что отвечает $a_0 = 11,70 \text{ \AA}$. Близкая величина получена для граната из светлой желтовато-зеленоватой яшмы, дифрактограмма которой характеризуется наиболее резко проявленными пиками (табл. 2).

Таблица 2

Межплоскостные расстояния * граната из светлой желтовато-зеленоватой яшмы

hkl	l	$\frac{d\alpha}{n}$	$a_0, \text{ \AA}$	hkl	l	$\frac{d\alpha}{n}$	$a_0, \text{ \AA}$
400	6	2,936	11,744	611	2,5	1,907	11,747
420	10	2,625	11,743	444	1,5	1,697	11,756
422	4	2,400	11,774	640	3	1,630	11,752
521	2,5	2,149	11,770	642	4,5	1,573	11,766

Среднее 11,756

* По данным дифрактограммы, Си-излучение, 35 мв, 10 ма.

Из семи дифрактограмм граната установлено, что a_0 колеблется от 11,75 до 11,81 \AA . Отсюда можно сделать вывод, что состав граната в яшмах данного обнажения колеблется в очень небольших пределах и он относится к гроссуляр-спессартин-андрадитовому и гроссуляр-спессартиновому ряду. Альбит редко различим под микроскопом, но почти на всех дифрактограммах присутствует пик 3,16—3,189 \AA . Кроме того, спектральным анализом установлено присутствие Na до 0,4—0,6 %, что составит около 5% альбита. В случаях, когда альбит хорошо различим под микроскопом, он представлен угловатыми обломочками до 0,24—0,3 мм с четким двойниковым строением. Иногда обломочки переполнены иголоч-

ками актинолита и зернышками эпидота. А к т и н о л и т присутствует в переменном количестве, главным образом в виде бесцветных иголочек длиной около 10 и редко до 60 мк; $c:N_g$ до 25° . На дифрактограммах пики актинолита, как правило, отсутствуют. И только в одном образце серовато-зеленоватой яшмы, состоящей из кварца, эпидота, актинолита и альбита, величина призмочек актинолита достигает $0,08 \times 0,01$ мм, а количество его таково, что дифрактограмма содержит наиболее интенсивные пики его. Г е м а т и т (обр. 72830 и 72831) развит в виде очень тонкой пыли, пропитывающей яшмы и окрашивающей их в розовые и розово-красичневые тона различной интенсивности, зависящей от его количества. М а г н е т и т и п и р и т очень редки. Также редко встречаются тонкие чешуйки серицита и биотита, зерна кальцита до 0,2 мм. П ъ е м о н т и т обычно редок, но в отвалах канавы были встречены образцы, в которых он образует многочисленные тонкие прожилки и окрашивает яшму в очень красивый малиновый цвет (обр. 72835). Ксеноморфные зерна его достигают 0,1 мм и обладают резко выраженным плеохроизмом в желтых и пурпурных тонах.

Как уже отмечено, главным минералом светлой яшмы является кварц, второе место в преобладающих разностях яшмы занимают гранат и эпидот. Количественные соотношения этих двух минералов колеблются от слоя к слою: от преобладания эпидота над гранатом до преобладания граната над эпидотом. Редко встречаются разности кварц-гранатового и кварц-эпидотового состава. Определить под микроскопом количество граната и эпидота в яшме невозможно, но, как показали приближенные пересчеты химических анализов на минеральный состав, содержание граната в кварц-гранатовой яшме достигает 18%, а содержание граната и эпидота в кварц-эпидот-гранатовой яшме — 26% (табл. 1). Такое количество не может не влиять на свойства яшмы как поделочного камня. Очень редко встречаются яшмы кварц-эпидот-актинолитового состава с альбитом.

Темные яшмы

В широко развитых яшмах темно-коричневого цвета наряду с преобладающими минералами — кварцем, эпидотом и гранатом содержится значительное количество пылевидного г е м а т и т а. В темно-зеленой яшме главными минералами являются в одних разностях к в а р ц, э п и д о т, п е н н и н, с е р и ц и т, а в других, кроме того, присутствует значительное количество альбита. В виде примеси встречаются а к т и н о л и т, г е м а т и т, а п а т и т. В округлых и эллипсоидных «глазках», заполненных более зернистым кварцем, встречаются более крупные, чем в основной массе, чешуйки серицита и пеннина. В тонкополосчатых темно-зеленых яшмах наблюдается различная зернистость и различный состав полос: одни более обогащены эпидотом, другие — серицитом.

Яшмы, выходящие к северу-западу от дер. Старомуйнаково, аналогичны вышеописанным. В них главным минералом также является кварц, а второе место занимают э п и д о т и г р а н а т. Отличие состоит в том, что гранат представлен андрадитом с $a_0 = 11,95 - 11,97 \text{ \AA}$ (сильный пик 2,67—2,68; средние 2,99; 1,60; 1,11 \AA), во многих разностях присутствуют п е н н и н и с е р и ц и т, чешуйки которых достигают 0,11 мм. Редко встречаются зерна альбита, кальцита и иголки а к т и н о л и т а. В темно-коричневых разностях также широко развит г е м а т и т в виде тончайшей пыли, мелких сгустков ее и редких чешуек размером до 3 мк. С гематитом ассоциирует м а г н е т и т, хорошо различимый под лупой. Изредка встречаются параллельно-ленточные яшмы ярко-зеленого цвета, в составе которых кроме кварца присутствует сравнительно большое количество п у м п е л л и т а и э п и д о т а, отмечаются

обломочки альбита и зерна кальцита. Если значительное развитие эпидота в яшмах придает им желтовато-зеленоватый цвет, то ярко-зеленый цвет вызван преобладанием пумпеллиита.

Химический состав яшмы описываемого участка характеризуется, по данным полуколичественного спектрального анализа, преобладанием Si; единицы процентов составляют Al, Fe, Ca, десятые доли — Mg, Na и от десятых до сотых Mn.

К структурным особенностям яшмы обоих обнажений надо отнести присутствие в некоторых слоях псевдоморфоз кварцевого агрегата по спикулам губок, особенно четко различимых в коричневых богатых гематитом разностях. Что касается округлых и эллипсовидных образований, выполненных более зернистым кварцем, то, как ранее отметили А. Е. Малахов и К. М. Надеяев (1940), часть их, возможно, принадлежит ядрам радиоларий, но главная масса имеет другое происхождение. Вероятно, это поры, образовавшиеся в период усыхания осадка и позднее выполненные перетолжившимся материалом. Интересно также, что в шлифах иногда наблюдаются длинные тонкие чешуйки серицита и биотита, очень напоминающие спикулы губок, но под лупой в таких образцах яшмы видны разноориентированные узкие линзовидные полости усыхания, выполненные тончайшими пластинками слюды. Разрез линзочек по длинной оси создает впечатление псевдоморфоз слюды по спикулам губок.

Минеральный состав сургучной-ситцевой яшмы очень прост. Ее слагают кварц, гематит, магнетит. Кварц очень разнозернистый (от 0,016 до 0,16 мм), образует кучные скопления зерен приблизительно одинакового размера. Зазубренный с волнистым погасанием. Местами слабо загрязнен включениями пылевидного гематита, а местами переполнен им. Гематит также разнозернистый с одной стороны от 1 мк и менее, а с другой — более крупный (до 0,05 мм). Первый пропитывает кварц, а второй образует агрегаты ярко-красных чешуек. Магнетит представлен ксеноморфными зернами. По данным спектрального анализа в составе ситцевой яшмы кроме преобладающих Si и Fe присутствуют Mg, Ca, Al, Mn, Zn, Ti, Ni, Cr (от сотых до тысячных долей процента).

С ситцевыми яшмами ассоциируется марганцевое оруденение, представленное черными окислами марганца с включениями розового родонита (обр. 72832).

Вопросы происхождения яшмы вообще и яшмы Южного Урала подробно рассмотрены И. В. Хворовой (1968), А. Ф. Фоминых (1968) и А. Д. Петровским (1969). Из приведенных нами данных видно, что в подавляющем большинстве разновидностей параллельно-ленточных яшм породосбразующими минералами наряду с кварцем являются эпидот и гранат. Это свидетельствует о более сложном химическом и минеральном составе яшм, чем представлялось ранее, а также о том, что яшмы подверглись региональному метаморфизму. Температура метаморфизма, вероятно, была невысокой, на что указывают микронные размеры зерен минералов, слагающих яшмы. По-видимому, в метаморфизирующихся аморфных осадках происходило преимущественное образование большого количества центров кристаллизации при слабо проявленной собирательной перекристаллизации. Такие же процессы и аналогичная минерализация характерны для пестроцветных яшм Южного Урала (Яковлева, 1970, 1972). В описываемом месторождении яшм метаморфизму подверглись аморфные кремнеземистые слоистые осадки, содержащие равномерно распределенную в них примесь илистого материала. В отдельных слоях наряду с илистым материалом оседало очень небольшое количество более зернистого материала, например обломочки альбита до 0,3 мм. Количество илистого материала колебалось от слоя к слою и в отдельных редких слоях ила было больше, чем аморфного кремнезема, на что указывает мягкий светлый прослой в обнажении платформы 68 километр, состоящий из кварца, серицита и гидраргиллита.

Илистый осадок являлся поставщиком извести и глинозема, железо же и марганец, вероятно, частично поступали вместе с кремнеземом, но основная масса, создавшая сургучные-ситцевые яшмы, сопровождаемые линзами марганцевого оруденения, возможно, относится к более поздним образованиям. Не исключено, что обогащение гематитом параллельно-ленточных яшм также является более поздним — наложенным, но этот вопрос пока недостаточно ясен.

Дегидратация илесто-кремнеземистого осадка сопровождалась образованием мелких пор и трещинок, а под влиянием регионального метаморфизма произошла кристаллизация кварца, граната, эпидота, гематита, местами пьомонита, пумпеллита, серицита, гидраргиллита, пеннина. В то же время происходило переотложение вещества и кристаллизация его в порах и трещинках.

Сургучные-ситцевые яшмы образовались из кремнеземисто-железистого осадка, почти лишенного илистого материала. При метаморфизме в них широко развились явления собирательной перекристаллизации, а в сопровождающих их скоплениях марганцевых руд кристаллизовался родонит.

Литература

- Андронов С. М. Карамалыташская свита и ее стратиграфическое положение в разрезе восточного склона Южного Урала. — Докл. АН СССР, 1963, 152, № 3.
- Малахов А. Е., Наделяев К. М. Генетические особенности месторождений орских пестроцветных яшм. — Труды и материалы Свердловского горного института, 1940, вып. VI.
- Петровский А. Д. Минералогические и генетические особенности яшм. — Сов. геология, 1969, № 7.
- Ферман А. Е. Очерки по истории камня, т. 1. Изд-во АН СССР, 1954.
- Фоминых А. Ф. Последовательность формирования и некоторые вопросы генезиса цветных яшм Гайского района на Южном Урале. — Труды ЦНИГРИ, 1967, вып. 67.
- Хворова И. В., Залманзон Э. С. Особенности состава фтанитов и яшм Южного Урала. — В сб. «Литология и полезные ископаемые», 1963, № 1.
- Хворова И. В. Кремненакопление в геосинклинальных областях прошлого. — Труды ГИН АН СССР, 1968, вып. 195.
- Яковлева М. Е. Гранатосодержащие пестроцветные яшмы Южного Урала. — Докл. АН СССР, 1970, 191, № 5.
- Яковлева М. Е. Минералогический состав некоторых разновидностей пестроцветной яшмы Южного Урала. — Новые данные о минералах СССР, вып. 21. Изд-во «Наука», 1972.

Л. К. ЯХОНТОВА, А. П. ГРУДЕВ

О МЕХАНИЗМЕ ОКИСЛЕНИЯ АРСЕНОПИРИТА

Имеющиеся сведения о гипергенном изменении арсенопирита касаются таких природных ассоциаций, в которых он является одним из главных минералов. Прежде всего это пирит-арсенопиритовые гидротермальные жилы с самородным золотом и висмутовыми сульфидами и сульфосолями. Для них установлено, что арсенопирит устойчивее, чем многие сульфиды, и уступает в этом отношении лишь пириту и марказиту. Замечено, что в условиях вод, содержащих сульфат железа, устойчивость сульфоарсенида намного ниже (Смирнов, 1955).

Универсальным продуктом окисления арсенопирита считается скородит, в дальнейшем подвергающийся лимонитизации и питтицитизации, особенно если руды обогащены пиритом. Реже встречаются симплезит (Талдыкин, 1931) и фармаксидерит (Дубинина, 1966), но, кроме очень общих представлений, механизм гипергенного изменения арсенопирита в упомянутых случаях и условия, в которых протекает этот процесс с тем или иным результатом, во многом остаются невыясненными.

Еще меньше данных об окислении арсенопирита в рудах кобальт-никелевых месторождений, где он ассоциируется с рядом сульфидов, арсенидов и сульфоарсенидов кобальта, никеля и железа (пирит, шмальтин, сафлорит, никелин, леллингит, герсдорфит, кобальтин, аллоклазит и др.). В зоне окисления этих месторождений обычно стмечаются разнобразные арсенаты Co и Ni (эритрин, аннабергит), Co, Ni, Fe, Ca и Mg (ховахсит, феррисимплезит и др.), смеси из гидроокислов Fe, Mn и Co (лимонит, асболан, гетерогенит и пр.), сульфаты и ряд других соединений. Скородит в этом случае указывается редко, а характер изменения арсенопирита и влияние его на процесс окисления сопутствующих минералов не изучены.

Авторами была предпринята попытка рассмотреть механизм окисления арсенопирита, находящегося в обособленных выделениях и в составе массивных руд, где он находится в контакте с зернами пирита, ксбальтина, леллингита, шмальгина, сафлорита, герсдорфита, никелина и аллоклазита.

В основу экспериментальных исследований было положено электрохимическое изучение арсенопирита. Эта работа носила в известной мере методический характер, так как сведения по электрохимии рассматриваемого минерала очень скудны. Для него определен стационарный электродный потенциал в однонормальном растворе KCl (+0,35 в). Установлена обратная линейная зависимость этого параметра от величины pH среды. Показано место арсенопирита в так называемом ряду напряжения сульфидных минералов, где более электроположительными оказываются лишь марказит, пирит, ковеллин и халькопирит. Высказано предположение, что электрохимическое окисление арсенопирита сопровождается образованием свободной серной кислоты и сульфатов железа (Свешниксв, 1967).

Эксперименты осуществлялись по методу, уже использованному авторами в связи с электрохимическим изучением арсенидов (Яхонтова, Грудев, Пономарева, 1966). Формулы минералов, из которых были изготовлены электроды, приведены в табл. 1. Всего было выполнено три группы экспериментов:

1) определение характера стабилизации (установления) электродного потенциала арсенопирита в дистиллированной воде;

2) выяснение влияния на величину электродного потенциала арсенопирита указанных в табл. 1 минералов, находящихся с ним в контакте;

Т а б л и ц а 1

Минералы-электроды

Минерал	Формула	Месторождение
Арсенопирит	FeAsS	Шерлова Гора (Забайкалье)
Пирит	FeS_2	Березовск (Урал)
Кобальтин (обр. 15)	$(\text{Co}_{0,3}\text{Fe}_{0,7})\text{AsS}$	Дашкесан (Азербайджан)
Кобальтин (обр. 25)	$(\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1})\text{AsS}$	Там же
Леллингит	$\text{FeAs}_{1,91}$	Дольни Боры (Чехословакия)
Шмальтин	$(\text{Co}_{0,6}\text{Ni}_{0,3}\text{Fe}_{0,1})\text{As}_{2,23}$	Хову-Аксы (Тува)
Саффорит	$(\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})\text{As}_{1,82}$	Там же
Герсдорфит	$(\text{Ni}_{0,7}\text{Fe}_{0,3})\text{As}_{1,6}\text{S}_{0,3}$	Добшина (Чехословакия)
Никелин	NiAs (Co и Fe < 0,01%)	Бу-Аззер (Марокко)
Аллоклазит	$(\text{Fe}_{0,15}\text{Co}_{0,85})\text{As}_{0,91}\text{S}_{1,02}$	Банат (Югославия)

3) построение для арсенопирита диаграммы изменения электродного потенциала и ее минералогическая и химическая интерпретация.

Каждый эксперимент повторялся 2—4 раза для проверки воспроизводимости результатов. Опытные данные при построении диаграммы изменения электродного потенциала обрабатывались по способу, известному в математической статистике под названием метода наименьших квадратов. Потенциалы и кислотность — щелочность среды измерялись в специальной гальванической ячейке потенциометром ЛП-58 с использованием магнитной мешалки и соответствующих электродов. Для контроля состояния стеклянного электрода периодически использовались буферные растворы, по величине рН соответствующие области проведения измерений.

Полученные результаты

Первая группа экспериментов показала, что электродный потенциал арсенопирита в дистиллированной воде стабилизируется сравнительно быстро (примерно в течение часа). Достигнув 0,32 в, в дальнейшем он практически не изменяется. Величина рН воды составила 5,9—6,0 (при рН использованной воды 5,8—6,3) или 5,4—5,5 (при рН использованной воды 5,2—5,5). Таким образом, равновесная с арсенопиритом вода обладает слабо выраженными кислотными свойствами. Стационарный потенциал арсенопирита, помещенного в дистиллированную воду, заметно выше соответствующих потенциалов арсенидных минералов.

Интересные результаты были получены при проведении экспериментов второй группы, когда арсенопирит образовывал гальванические пары с другими минералами — арсенидами, сульфоарсенидами и сульфидами. В каждом случае измерение потенциалов минералов и рН среды проводилось через неравные промежутки времени (от 5 до 150 мин)

и в течение различных отрезков времени (от 5 до 8 час, редко более), что обуславливалось моментом и характером стабилизации совокупности измеряемых характеристик. Результаты измерений представлены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Электродный потенциал арсенопирита, контактирующего с другими минералами, и время его установления

Минерал, контактирующий с арсенопиритом	Электродный потенциал арсенопирита, в	Время установления электродного потенциала, час	Минерал, контактирующий с арсенопиритом	Электродный потенциал арсенопирита, в	Время установления электродного потенциала, час
Пирит	0,37	1	Герсдорфит	0,29	4
Аллоклазит	0,34	2	Саффорит	0,32	4
Кобальтин (обр. 15)	0,33	2	Шмальтин	0,31	4—5
Кобальтин (обр. 25)	0,32	2—3	Леллингит	0,23	2
			Никелин	0,20	>6

Как видно из табл. 2, электродный потенциал арсенопирита сравнительно быстро (за 1—2 час) устанавливался, когда минерал находился в контакте с пиритом, леллингитом, высокожелезистым кобальтином и аллоклазитом. В других опытах (маложелезистый кобальтин, саффорит, герсдорфит, шмальтин и никелин) время стабилизации измерялось уже 3—4 час. При этом в случае никелина достаточная степень стабилизации практически не была достигнута — на протяжении многих часов электродный потенциал арсенопирита монотонно снижался.

В результате определилась зависимость величины электродного потенциала арсенопирита от того, какой минерал образует с ним гальваническую пару. Так, контактное соседство кобальтина, аллоклазита и саффорита удерживает электродный потенциал арсенопирита на уровне, близком к стационарному в дистиллированной воде (+0,32 в). Работа гальванической пары пирит—арсенопирит повышает его до +0,37 в, в то время как никелевые минералы (герсдорфит и особенно никелин), а также леллингит заметно снижают его до +0,2 в. Более того, стабилизация потенциала арсенопирита, находящегося в контакте с последними минералами, протекает медленно и неровно.

Несомненно, что результаты эксперимента, отраженные в табл. 2, могут быть уточнены и детализированы дополнительными опытами. Однако рассмотрение уже имеющихся данных позволяет сделать следующие важные выводы.

Прежде всего главная тенденция, которая проявилась в ходе экспериментов, заключается в том, что каждый из минералов, составляющих гальваническую пару с арсенопиритом, смещал электродный потенциал последнего в свою сторону. При этом разность потенциалов минералов в гальванической паре заметно уменьшалась, что вполне объяснимо с позиций термодинамики (например, с точки зрения принципа Ле-Шателье).

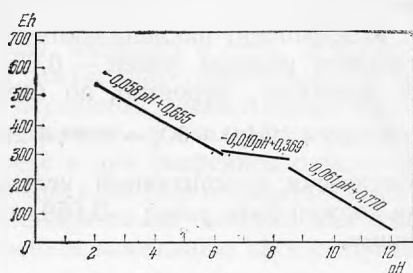
Далее привлекает внимание то обстоятельство, что чем больше различие в составе минералов, образующих гальваническую пару, тем длительнее процесс установления потенциала. Примером могут служить пары арсенопирит — герсдорфит и особенно арсенопирит — никелин.

Наконец, общий обзор данных, содержащихся в табл. 2, позволяет рассмотреть воздействие на электродный потенциал сульфидов (пирит), сульфоарсенидов (аллоклазит, кобальтин, герсдорфит) и арсенидов (шмальтин, саффорит, никелин). Пирит повышает электродный потенциал арсенопирита со стабилизацией в очень короткий срок (0,5 час). Влияние суль-

фоарсенидных партнеров проявляется в небольшом снижении электродного потенциала за сравнительно малый промежуток времени. Наконец, воздействие арсенидных минералов проявляется в снижении электродного потенциала, нередко значительном с длительным затягиванием стабилизации.

Несколько особое положение среди арсенидов по воздействию на электродный потенциал арсенопирита занимает леллингит. Он значительно снижает этот потенциал, но стабилизация последнего протекает в значительно более короткие сроки, чем у остальных арсенидов. В настоящее время затруднительно достаточно удовлетворительно истолковать этот факт. Однако не исключено, что здесь не последнюю роль играют особенности распределения плотности электронного облака в структуре леллингита. Этот минерал отличается повышенной структурной устойчивостью, поскольку в нем атом железа имеет только 4 несвязанных электрона, в то время как в структуре типа арсенопирита (арсенопирит, саффорит) таких электронов 5, в структуре типа марказита (марказит, раммельсбергит) 6 и, наконец, в структуре типа пирита (пирит, каттиерит, ваэсит, кобальтин, герсдорфит) 6 или более (Nickel, 1968).

Изменение электродного потенциала арсенопирита в зависимости от щелочности — кислотности среды



В результате третьей группы экспериментов для арсенопирита построена диаграмма электродного потенциала, связывающая эту величину с pH среды. Кислотность — щелочность среды в измерительной гальванической ячейке изменялась концентрированной серной кислотой и 1%-ным раствором едкого натра. Получены достаточно воспроизводимые кривые зависимости электродного потенциала арсенопирита от pH среды, которые показаны на рисунке. На графике определились два перелома, разделяющие его на три неравные части, для каждой из которых рассчитаны уравнения соответствующих зависимостей:

- 1) для pH 2—6 $Eh = -0,058 \text{ pH} + 0,655 \text{ в}$
- 2) для pH 6—8 $Eh = -0,010 \text{ pH} + 0,369 \text{ в}$
- 3) для pH 8—10 $Eh = -0,061 \text{ pH} + 0,770 \text{ в}$

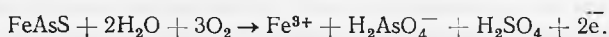
В первой области, соответствующей кислой среде, угловой коэффициент уравнения достаточно велик, что свидетельствует о существенной зависимости электродного потенциала минерала от щелочности — кислотности среды. Исходя из диаграмм состояния железа, мышьяка и серы в воде, построенных в координатах Eh — pH (Pourbaix, 1963), можно полагать, что наиболее вероятным уравнением окисления арсенопирита в рассматриваемом диапазоне pH будет следующее:



Теоретический коэффициент при pH, рассчитанный на основании этого уравнения, равен $-0,055$, что очень близко к экспериментально найденному $-0,058$. Наличие в составе продуктов реакции недиссоциированной серной кислоты вполне возможно вследствие высокой кислотности среды.

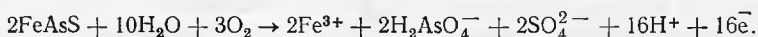
Второй участок диаграммы характеризуется небольшим угловым коэффициентом при pH уравнения электродного потенциала. Это должно быть

связано с протеканием во время эксперимента реакции окисления арсенопирита независимо от величины рН в указанном диапазоне ее изменения. В соответствии с упомянутыми диаграммами состояния уравнение этой реакции может быть представлено в следующем виде:



Угловой коэффициент графика, отражающего эту реакцию, теоретически должен быть равен нулю. Полученный в результате эксперимента небольшой уклон диаграммы может быть связан с накоплением продуктов реакции в ограниченном объеме гальванической ячейки и, следовательно, с изменением отношения активностей восстановленной и окисленной форм кислорода и мышьяка. Дополнительные опыты по изучению поведения арсенопирита в рассматриваемой области рН действительно показали, что чем дольше проводится эксперимент и, следовательно, чем дольше накапливаются продукты окисления минерала, тем больше коэффициент при рН отличается от нуля.

Наконец, когда рН раствора превышает 8, снова устанавливается отчетливая зависимость электродного потенциала арсенопирита от величины рН. Коэффициент наклона соответствующей части диаграммы по экспериментальным данным равен $-0,061$. Окисление арсенопирита в этой области протекает, вероятно, по следующему уравнению:



Теоретически рассчитанный угловой коэффициент при рН для этой реакции должен быть равен $-0,059$, что весьма близко к экспериментально найденному.

Обсуждение результатов

На основании результатов исследования можно попытаться объяснить некоторые примеры, касающиеся характера окисления арсенопирита в природных условиях.

Стационарный электродный потенциал арсенопирита в воде достаточно высок. Он больше, чем у подавляющей части арсенидов и сульфидных минералов. Это объясняет сравнительно высокую устойчивость арсенопирита в зоне окисления. Действительно, вследствие относительно высокого электродного потенциала в гальванических парах с другими проводящими минералами он играет роль катода.

Следует отметить также, что электродный потенциал арсенопирита значительно ниже, чем пирита. Таким образом, при гальваническом взаимодействии этих минералов арсенопирит играет роль анода, что и приводит к его быстрому окислению в зоне гипергенеза. При этом чем больше удельная поверхность контакта арсенопирита и пирита, тем шире развивается процесс окисления. Последнее наиболее характерно для руд, в которых оба минерала образуют мелкую вкрапленность один в другом, что создает сравнительно большую площадь контактной поверхности. Если эрозионный срез обнажит оруденение такого типа, то при соответствующих условиях произойдет образование по арсенопириту гипергенных минералов.

Так, в Южно-Покровском месторождении (Забайкалье) арсенопирит является господствующим рудным минералом. Пирит в общем имеет незначительное распространение, но отмечается в виде мелкой рассеянной вкрапленности в руде. В зоне окисления этого месторождения широко развит скородит, замещающий арсенопирит. Последний сначала покрывается тончайшей скородитовой оболочкой, затем окаймляется скородитовыми оторочками и, наконец, полностью замещается скородитом (Озеров, 1934).

Выше было показано, что гальваническое взаимодействие арсенопирита с сульфюарсенидами (кобальтином, аллоклазитом) и некоторыми арсенидами

(шмальтином, саффоритом) кобальта и никеля «удерживает» электродный потенциал минерала на свойственном ему высоком уровне, в то время как леллингит, никелин и герсдорфит заметно снижают его. Это приводит к тому, что при прочих равных условиях вероятность окисления арсенопирита в составе леллингит-, герсдорфит- и никелинсодержащих руд выше, чем в составе минеральных ассоциаций, содержащих кобальтин, аллоклазит, шмальтин и саффорит. Тем не менее в обоих случаях арсенопирит, находясь в контакте с отмеченными минералами, будет играть роль катода, что приведет к его относительно большей устойчивости.

Действительно, материалы по минералогии ряда арсенопиритсодержащих месторождений и рудопоявлений кобальта и никеля показывают незначительное гипергенное изменение арсенопирита при одновременном существенном окислении сопутствующих арсенидов. Примерами могут служить Северное Дашкесанское месторождение, где арсенопирит находится в ассоциации с кобальтином и глаукодом; Абаканское месторождение, в котором арсенопирит в ассоциации со шмальтином и саффоритом известен в карбонатных жилах, секущих магнетитовую залежь; рудный район Добшина в ЧССР, где арсенопирит в карбонатных жилах ассоциируется с никелином, герсдорфитом и леллингитом.

Изучение диаграмм состояния железа, мышьяка и серы, а также обобщение экспериментального материала достаточно убедительно свидетельствуют о том, что состав и характер первичных элементарных продуктов окисления арсенопирита прежде всего зависят от кислотности-щелочности среды. Так, в относительно кислой среде и при умеренном окислительном потенциале железо арсенопирита переходит в раствор в закисном состоянии. Параллельно появляется слабо диссоциированная мышьяковая кислота. Подобная обстановка может способствовать замещению арсенопирита симплезитом.

Однако этот арсенат в зоне гипергенеза образуется очень редко и только тогда, когда обеспечивается быстрый отвод продуктов окисления, которые должны препятствовать дальнейшему протеканию процесса разложения арсенопирита. Ярким образцом этого является кавказское месторождение Курранан с отчетливым симплезитовым типом окисления арсенопирита, где отсутствие карбонатных пород в разрезе и содержание в руде пирита способствуют созданию кислой среды в зоне гипергенеза, а значительная расчлененность микрорельефа обуславливает быстрое удаление окисленных продуктов (Талдыкин, 1931).

В то же время в нейтральной и особенно щелочной среде железу уже при умеренном окислительном потенциале свойственно трехвалентное состояние, а мышьяку — ионы диссоциированной мышьяковой кислоты. В таких условиях более вероятным продуктом гипергенного изменения арсенопирита становится скородит. При этом чем выше и устойчивее щелочность среды, тем больше возможность скородитизации минерала. Большое значение в данном случае должна иметь общая обстановка развития зоны окисления и прежде всего характер вмещающих оруденение пород. Так, при высокой кислотной емкости вмещающих пород, представленных, например, карбонатными отложениями, можно ожидать экстенсивного развития скородита по арсенопириту.

Действительно, в месторождениях, ставших уже классическими в смысле широкого развития скородита (Южно-Покровское в Забайкалье, Масриф в Таджикистане, Брич-Муллинское в Узбекистане), имеются все условия, благоприятствующие скородитизации арсенопирита, — карбонатные вмещающие породы и явно щелочные воды в зоне окисления, так как одновременно с образованием скородита здесь происходит растворение кварца, а в составе самого скородита (особенно в слабо раскристаллизованных его разновидностях) содержится заметное количество щелочей, видимо, сорбционной природы (Татарский, 1937).

Попутно заметим, что щелочность среды и наличие в водах зоны окисления ионов окисного железа и пентавалентного мышьяка еще не определяют полностью возникновение скородита, хотя без этого рассматриваемый арсенат не образуется. Главным условием скородитообразования, видимо, остается наличие арсенопирита, но в чем суть природной связи арсенопирит — скородит, пока неясно.

В заключение отметим, что проведенное исследование позволило получить первые сведения по механизму окисления арсенопирита. Последующие работы позволяют уточнить и дополнить эти результаты.

Литература

- Дубина В. Н. Мышьяковые руды зоны окисления полиметаллических месторождений Восточного Забайкалья. — В сб. «Вопросы генезиса и закономерности размещения эндогенных месторождений». Изд-во «Наука», 1966.
- Озеров И. М. Алгачинская группа мышьяковых месторождений. — Труды ЦНИГРИ, 1934, вып. 15.
- Свешников Г. Б. Электрохимические процессы на сульфидных месторождениях. Изд-во ЛГУ, 1967.
- Смирнов С. С. Зона окисления сульфидных месторождений. Изд-во АН СССР, 1955.
- Талдыкин С. И. Мышьяковое месторождение Курранан в Верхней Балкарии на Северном Кавказе. — Изв. Всес. геол.-разв. объедин., 1931, 50, вып. 67.
- Татарский В. Б. К минералогии и геохимии Брич-Муллинского месторождения скородита. — Ученые записки ЛГУ, 1937, 16, вып. 4.
- Яхонтова Л. К., Грудев А. П., Пономарева И. А. Электрохимическое изучение арсенидных минералов. — В сб. «Минералы СССР», вып. 17. М., 1966.
- Nickel E. H. Structural stability of minerals with the pyrite, marcasite, arsenopyrite and löllingite structures. — Canadian mineralogist, 1968, 9, pt 3.
- Pourbaix M. Atlas d'équilibres électrochimiques à 25° C. Paris, 1963.

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

Г. А. АННЕНКОВА

ПОСТУПЛЕНИЯ В МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ МУЗЕЙ АН СССР
В 1971 ГОДУ

В 1971 году коллекция Минералогического музея им. А. Е. Ферсмана АН СССР увеличилась на 1100 образцов. В экспозиции появились 24 новых минерала, 17 из которых открыты в последние годы. Поступили описанные в 1971 г. советскими исследователями комаровит, галхаит, акташит, точилинит, ильмайокит, таджикит и магниевый роуит.

Наибольший интерес среди новых поступлений представляют образцы, содержащие минералы в неизвестных ранее парагенетических ассоциациях. Г. Б. Наумов (ГЕОХИ, Москва) передал вевеллит-одноводный оксалат кальция, найденный им в Восточном Забайкалье. Водяно-прозрачные со стекляннным блеском кристаллы вевеллита (до 2 см) вместе с кварцем, флюоритом и кальцитом образуют прожилки в карбонатной породе. Это единственная находка вевеллита в качестве первичного минерала гидротермальных жил.

О своеобразной ассоциации кальциевых боратов можно судить по материалам С. В. Малинко (ВИМС, Москва), собранным ею на месторождении Солонго Бурятской АССР. В полученных музеем образцах основную массу составляет крупнопластинчатый (до 2 см) темно-серый курчатовит, с которым ассоциирует мелкозернистый нефелиноподобный сахаит. Курчатовит-сахайтовые агрегаты в некоторых образцах секутся тонкими до 1,5 мм прожилками вимсита и фроловита. В двух образцах к прожилкам фроловита приурочены мелкозернистые массы светло-коричневого магниевоего роуита. От единственного известного с 1927 г. образца роуита из Франклина (США) бурятский минерал отличается отношением магния и марганца. На фоне темно-серого курчатовита четко выделяется сиренево-розовый свабит—арсенат кальция. Один образец представляет собой почти мономинеральное скопление свабита диаметром до 5 см. Под микроскопом в свабите видны пустотки, выполненные копьевидными кристаллами и друзами канита.

Оригинальный минеральный состав руд месторождения Солонго позволяет выделить новый курчатовит-сахайтовый тип эндогенных борных руд. Следует отметить, что большинство минералов этого месторождения — курчатовит, сахаит, вимсит, фроловит, магниевый роуит — были открыты советскими исследователями в 60-х годах.

Часть переданных С. В. Малинко образцов включена в экспозицию музея, другая часть пополнила обменный фонд и некоторые из них уже отправлены в ГДР, Францию, США.

Образцы, привезенные В. Д. Дусматовым (Институт геологии Таджикской АН), иллюстрируют специфический тип минеральных ассоциаций щелочного массива Тянь-Шаня. Эффектно выглядят в молочно-белом кварце включения розового ридмерджнерита, зеленого эканита, бурого стиллвеллита (все три минерала — первые находки в СССР). В фонды музея записаны также пектолит, медово-желтый эвдиалит в кварце и уникальный образец крупнопластинчатого (8×10 см) полилитиионита. В. Д. Дусматов и А. Ф. Ефимов (ИМГРЭ, Москва) передали образце описанного ими нового минерала таджикита, который образует в альбите коричневые уплощенно-призматические кристаллы длиной до 15 мм.

Обширный материал по щелочным массивам Таймыра, Енисейского края, Алдана, Прибайкалья, Киргизии и Казахстана передан А. А. Ганзеевым (ИМГРЭ, Москва). В коллекции представлены как характерные для указанного типа месторождений эвдиалит, астрофиллит, катаплеит, нефелин, пектолит, натролит, так и редко встречающиеся анкилит, лопарит и описанный А. А. Ганзеевым окси-астрофиллит.

Продолжает поражать неожиданностями, казалось бы, хорошо изученный Хибинский щелочной массив на Кольском полуострове. З. В. Шлюковой (ИГЕМ, Москва) переданы в музей герцинит, бритолит, бербанкит и тундрит, впервые найденные в Хибинах. Особый интерес вызывает тундрит из арфведсонит-полевошпатового пегматита, где он образует веерообразный сросток зеленых пластинчатых кристаллов длиной до 12 мм.

М. Н. Соколовой (ИГЕМ, Москва) в 1971 г. привезен из Хибин тинаксит, впервые найденный в 1965 г. в одном из якутских месторождений. Большой штуф с крупными (3×2 см) скоплениями этого минерала включен в экспозицию музея. В нем тинаксит образует агрегаты бледно-розовых игольчатых кристаллов (длиной до 1 см) в пустотках выщелачивания и по трещинкам измененного ломоносовита. В фондах музея представлены образцы тинаксита из пегматитов различных пород горы Расвумчорр.

В обменный фонд от М. Н. Соколовой поступили образцы расвумита, впервые описанного ею и названного по горе Расвумчорр, а также джерфишерита, ранее известного только в метеоритах и в Норильском месторождении. Как показали последние наблюдения, мелкие (до 1,5 мм) включения этих минералов встречаются в Хибинах довольно часто и не были до сих пор определены из-за внешнего сходства с пирротинном и необычности их состава (сульфиды калия).

В течение года в музей поступил ряд коллекций, характеризующих отдельные месторождения. Особо следует отметить обширную коллекцию по нескольким новым золото- и оловорудным месторождениям Магаданской и Камчатской областей, подобранную Э. В. Гунченко (Магадан). Представление о новых ртутных месторождениях Якутии дает коллекция В. С. Груздева (ИМГРЭ, Москва). В нее входят открытые В. С. Груздевым галхит и акташит, а также метациннабарит, реальгар, монокристаллические выделения киновари диаметром 6—8 см.

Многочисленные поступления последних лет легли в основу двух новых выставок, созданных в 1971 г. Так, образцы 1971 г. из Туркмении, Киргизии, Мексики дополнили музейную коллекцию пещерных образований и позволили открыть новую экспозицию «Минералы пещер». Здесь можно увидеть самые разнообразные типы минеральных агрегатов — сталактиты, кораллиты, кристаллититы, геликтиты, пизолиты. Причудливость форм и разнообразие окрасок кальцита, арагонита, гипса и целестина неизменно привлекают внимание специалистов и любителей. Многие образцы для этой выставки были привезены В. И. Степановым (ИМГРЭ, Москва) из Средней Азии, другие представляют пещеры Урала, Алтая, Кавказа, Гарца. Прекрасным дополнением к этой выставке является кристаллититовый сталагмит гипса из Карлюкской пещеры (Туркмения) высотой 72 см (значительно больший, чем описанный спелеологом Кастере из пещеры Сигалер

в Пиренеях). Вторая экспозиция посвящена хрусталеносным пегматитам с наложенным грейзеновым процессом. Экспозиция создана по материалам сотрудников музея М. Б. Чистяковой и М. А. Смирновой, работавших в 1966—1971 гг. на Кентском месторождении Центрального Казахстана. Особенностью этого месторождения, связанного с субщелочными гранитами, является широкое развитие флюорита и появление поздней аксессуарной редкоземельной и редкометальной минерализации. В экспозиции помимо типичных образований хрусталеносных пегматитов демонстрируются образцы высокотемпературного кварца равномерной фиолетовой окраски, необычные срастания кварца и микроклина и такие редкие минералы, как карфолит и бацит (первые находки в СССР), флюоцерит, черчит, мариньякит, миларит, гентгельвин.

Многие экспозиции музея за 1971 г. обогатились уникальными образцами. Кроме уже упомянутого тяньшанского полилитнионита можно назвать обломок монокристалла прозрачного бромеллита с четко выраженной спайностью в двух направлениях и многоглавый кристалл танталита весом 2500 г, полученный от коллекционера-любителя Б. Н. Мизерина. Крупный (12×20 см) образец прозрачного кальцита любопытен своими полостями, частично заполненными маточным раствором. Полости имеют вытянутую оваловидную форму, размеры их колеблются от 2 до 7 см. На выставке кристаллов появился кристалл кварца псевдогексагонального облика высотой 7 см, в котором развиты только грани ромбоэдров (10 $\bar{1}$ 1) и (01 $\bar{1}$ 1) и совершенно отсутствуют грани призмы.

К числу редких находок относятся хизлевудит из Кривого Рога и стронциевый томсонит с Таймыра, кристаллы преображенскита из Казахстана и темно-синий виолан из Красноярского края, вакабаяшиллит из Киргизии и штуф ксонотлита из Норильска, овихинит из Якутии и кристаллы гердерита из кварц-касситеритовых жил Сибири.

Разнообразие минералов, собранных музеем в 1971 г., свидетельствует о расширении и углублении геологических работ на территории нашей страны. Однако накопленный музеем богатый материал далеко не полностью отражает работу советских ученых по исследованию отдельных минералов и минеральных ассоциаций.

В 1971 г. музей продолжал обмен минералами со многими зарубежными корреспондентами. Фонды пополнились 220 образцами из месторождений 40 стран. Весьма интересными были поступления из Болгарии, Франции, Португалии и Руанды. Среди них наибольшую ценность представляют минералы, открытые в последние годы: родопит и балканит (Болгария), клиффордит (Мексика), магадит (Чад), журавскиит, генритермиерит и клиносаффорит (Марокко). Вызывают восхищение прекрасные кристаллы вольфрамита длиной до 7 см (Португалия).

Музей обменялся минералогическими коллекциями с Бужумбургским университетом в Руанде. К сожалению, до недавнего времени музей не имел связей с музеями и институтами африканских государств и, естественно, музейная коллекция по африканским месторождениям имеет много пробелов.

Обмен с Бужумбургским университетом позволил познакомиться с различными типами баэстезитовой руды известного месторождения Гакара в Бурундии и с обширной группой минералов литиевых пегматитов месторождения Буранга в Руанде. Особый интерес вызвали прекрасные образцы многочисленных фосфатов месторождения Буранга — пурпурита, антуанита, аллюодита, штрэнгита, лазулита, дюфренита, аугелита, гетерозита.

Хочется надеяться, что обмен минералами с Руандой является только началом будущих постоянных связей музея с молодыми государствами африканского континента.

Выражаем глубокую признательность всем специалистам и любителям камня Советского Союза и зарубежных стран за переданные образцы и помощь в пополнении коллекции.

В. В. АРХАНГЕЛЬСКАЯ, М. И. ТУЛОХОНОВ

**ГАДОЛИНИТ ИЗ ЭКЗОКОНТАКТА
МЕТАСОМАТИЧЕСКИХ ЩЕЛОЧНЫХ ГРАНИТОИДОВ
ВОСТОЧНОЙ СИБИРИ**

Еще недавно гадолинит считался относительно редко встречающимся минералом в гранитах и главным образом в гранитных пегматитах. В последние годы он был обнаружен в щелочных пегматитах (Кудрина, Кудрин, 1961), а также в альбититах и флюоритовых жилах — дериватах щелочных метасоматических пород гранитоидного состава (Александрова и др., 1966). Находки гадолинита в связи со щелочными породами пока единичны. Поэтому каждый новый факт его обнаружения в такой ассоциации представляет определенный интерес, особенно в генетическом отношении.

Породы, содержащие гадолинит, были обнаружены в Восточной Сибири еще в 1949 г. О. А. Розенцвитом (Александрова и др., 1966). Авторами статьи они обследовались в 1961 и в 1967 гг. Это мелкие гнездообразные скопления альбита, флюорита, реже натриевого ярозита; альбит-полевошпатовые жилы и желвакообразные обособления тонкозернистых агрегатов амфибол-альбит-флюорит-эпидот-циркон-гадолинитового состава; альбитовые жилы с кристаллами амфибола, эпидота, гадолинита. Все они залегают в экзоконтакте тел редкометаллических метасоматических пород гранитоидного состава среди слабо метасоматически измененных гнейсов и кристаллических сланцев и представляют собой генетически связанные с метасоматическими породами гидротермальные образования.

Метасоматические породы сложены микроклином, щелочным амфиболом, эгирином, кварцем, альбитом, не всегда биотитом и содержат вкрапления акцессорных пироклора, циркона, малакона, ильменита, криолита, гагаринита, а на отдельных участках — торита, колумбита, фергусонита, монацита, пахнолита и других минералов. В секущих их поздних кварцевых и кварцево-полевошпатовых жилах встречаются сульфиды железа, цинка, меди, молибдена, астрофиллит, бастнезит, кальцит, гематит и другие минералы. Нами установлено, что метасоматические породы образовались в процессе многостадийного щелочного метасоматоза за счет и на месте гнейсов и кристаллических сланцев. Они окружены мощной (2—3 км) зоной неполностью метасоматически замещенных пород субстрата: гнейсами и кристаллическими сланцами с жилами гранит-аплитов и пегматитов. В пределах зоны метасоматические минералы развиты пойкилитически, порфиробластически, пятнами и нитевидными прожилками и представлены микроклином, гадингситом, биотитом, флюоритом, торитом и некоторыми другими минералами.

Низкотемпературные продукты процесса щелочного метасоматоза развиты в основном в контактовой зоне тел щелочных метасоматических гранитоидов и представлены в гранитоидах жилами альбититов и кварц-полевошпатовыми жилами с сульфидами и карбонатами, а в слабо метасома-

тически измененных гнейсах и кристаллических сланцах экзоконтакта — выше охарактеризованными образованиями с гадолинитом. Последние прослеживаются главным образом вдоль трещин межслоевых нарушений, их мощности достигают нескольких метров при протяженности первые километры.

Гадолинит в зонах гидротермального преобразования слабо метасоматически измененных гнейсов и кристаллических сланцев образует то массы мелких неправильных зерен, тонко червеобразно прорастающих выделения гастингсита, то более крупные (до 1 см) кристаллы призматического и таблитчатого облика. Они вытянуты по (001), имеют прямоугольные и удлиненно-ромбовидные поперечные сечения. Кроме того, наблюдаются скелетные (футлярообразные) кристаллы гадолинита с многочисленными включениями апатита, полевого шпата и других минералов, что указывает на его метасоматическое происхождение.

Крупные кристаллы гадолинита располагаются, как правило, в центральных участках альбитовых жил, тонкоагрегатные его массы, прорастающие гастингсит, и скелетные кристаллы встречаются преимущественно в зальбандах этих жил и в желвакообразных скоплениях гастингсит-флюоритового состава.

С поверхности гадолинит покрыт корочкой продуктов изменения желтовато-бурого или красного цвета, имеющей коллоидное строение. Она представляет собой смесь гидроксидов железа и карбонатов (в том числе редкоземельных, типа бастнезита). На свежем сколе кристаллы гадолинита имеют бархатно-черный цвет, смолистый блеск, раковистый и полураковистый излом. Твердость минерала 6,1. Удельный вес, определенный Н.К. Финягиной из навесок 10 мг методом С.А. Руденко и М.М. Василевского, 3,89. Минерал слабомагнитен, электромагнитен, скапливается в электромагнитной фракции. В тонких осколках он просвечивает бутылочно-зеленым цветом.

В шлифах гадолинит серо-зеленоватый, плеохроизм отсутствует или весьма слабый, показатель преломления по N_p — 1,781, спайности нет, изотропен, иногда слабо двупреломляет (до 0,02), $2V = +80^\circ$.

Минерал неполностью метамиктный, в естественном состоянии дает очень слабую дифракционную картину, после прокаливания в муфельной печи в течение получаса при 900°C и свободном доступе воздуха восстанавливает кристаллическую структуру. Восстановление решетки начинается при 750°C и происходит постепенно без фазовых превращений.

Межплоскостные расстояния гадолинита приведены в табл. 1.

На кривой нагревания гадолинита наблюдается небольшой эндотермический минимум в температурном интервале $650\text{—}800^\circ\text{C}$, соответствующий температуре перехода его из метамиктного состояния в кристаллическое.

Физико-оптические свойства гадолинита близки свойствам гадолинита из щелочных пегматитов.

Химический состав гадолинита определен микрохимическим методом из навески 300 мг И. Т. Столяровой (табл. 2). Для анализа был отобран свободный от механических примесей чистый гадолинит в виде кристаллов величиной до 0,5 см, очищенных от корочек и взятых из центральных частей жилы существенно альбитового состава.

Ранее определялся (Александрова и др., 1966) химический состав гадолинита тех же альбититов из образцов О. А. Розенцвита (табл. 2, анализ 1). Анализ отличается от нашего главным образом меньшим содержанием тория и фтора и большим редких земель. Подобные данным этого анализа содержания редких земель характерны для гадолинита из зальбандовых частей альбититовых жил (табл. 3, анализ 2). Поэтому вероятно, что образец О. А. Розенцвита был взят из зальбандов жилы.

Химически (высокие содержания тория, кальция, закисного железа; заметные количества калия, алюминия; относительно низкое содержание

Таблица 1

Значения межплоскостных расстояний гадолинита

<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>
—	7,935	6	031	2,18	1	—	1,318	2
001	4,69	5	040, 312	2,07	10	—	1,270	3
—	3,997	2	—	1,970	3	—	1,219	3
111, 020	3,71	3	—	1,934	3	—	1,195	2
120	3,495	3	—	1,771	2	—	1,158	1
211	3,13	7	—	1,729	2	—	1,099	1
121, 121	2,804	9	—	1,607	7	—	1,058	2
—	2,77	3—4	—	1,543	3	—	1,036	6
221	2,56	8	—	1,483	10	—	1,045	5
221	2,516	10	—	1,456	10	—	1,017	6
002, 410	2,39	3	—	1,392	1	—	1,000	5
—	2,29	5—6	—	1,340	5	—	—	—

Примечание: дебаэграмма снималась в камере РКД (железное нефилтрованное излучение, 36 кэ, 12 ма). Межплоскостные расстояния промерялись миллиметровой линейкой с точностью $\pm 0,2$ мм, оценка интенсивности отражений визуальная.

Таблица 2

Химический состав гадолинита

Окислы	Вес, %	Мол. колич.	Атомн. колич.	На семь катионов	W_h	Анализы для сравнения			
						1	2	3	4
SiO ₂	30,17	5 028	5 028	2,421	9,681	23,50	23,93	24,70	24,05
TiO ₂	Следы	—	—	—	—	—	—	0,14	0,06
Fe ₂ O ₃	3,77	378	756	0,364	1,092	3,30	—	9,76	8,17
FeO	7,50	1 042	1 042	0,501	1,002	9,55	12,25	3,72	5,71
Al ₂ O ₃	1,21	119	238	0,114	0,342	3,01	6,93	—	0,08
MnO	Следы	—	—	—	—	—	—	0,17	—
MgO	1,02	253	253	0,121	0,242	0,44	2,91	0,10	0,04
CaO	6,54	1 168	1 168	0,563	1,126	3,80	7,15	0,64	0,82
ThO ₂	9,80	371	371	0,178	0,712	4,15	4,17	1,48	0,38
TR ₂ O ₃	27,90	1 137	2 274	1,099	3,297	41,45	30,17	43,15	49,39
BeO	7,86	3 144	3 144	1,512	3,024	8,65	7,42	9,70	10,91
Na ₂ O	0,30	48	96	0,046	0,046	Не опр.	Не опр.	Не опр.	0,03
K ₂ O	0,79	84	168	0,080	0,080	»	4,34	»	Не опр.
U ₃ O ₈	Не опр.	—	—	—	—	0,12	Не опр.	»	0,3
H ₂ O ⁺	3,10	1 721	2 842	—	—	2,20	»	2,00	0,4
H ₂ O ⁻	—	—	—	—	—	0,44	»	4,20	Не опр.
F	1,22	642	642	0,276	—	0,12	»	Не опр.	»
Сумма	101,18					100,17	99,27	99,76	100,31
—O ₂ =F	—0,51								
Сумма . . .	100,67		14 538		19,655				

Примечание: общий делитель 2079. Анализы для сравнения: 1 — Александрова и др. (1966); 2 — Кудрина, Кудрин (1961); 3 — Корнетова и др. (1966); 4 — Бельков (1958).

Таблица 3

Состав редких земель в гадолините (в % к их сумме, принятой за 100%) и содержание в нем тория

№ обр.	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tu ₂ O ₃
1	0,91	7,25	—	1,9	—	0,58	—	10,24	7,17	4,0	0,64
2	1,03	6,4	—	1,57	—	0,3	—	8,69	10,05	4,0	0,6

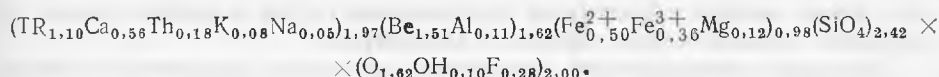
№ обр.	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	ΣTR _{Ce}	ΣTR _{Y+Y}	ΣTR	ThO ₂
1	3,14	—	64,17	14,64	85,36	100,00	19,0
2	1,70	—	65,66	9,30	90,70	100,00	15,0

Обр. 1 — гадолинит из центральных частей альбитовой жилы, крупные кристаллы; обр. 2 — гадолинит из зальбандов той же жилы, мелкие скелетные кристаллы. На графике под № 1 показано содержание редких земель в обр. 1 этой таблицы.

Содержание редких земель в гадолините определено спектральным количественным методом, анализатор А. Н. Замотина.

редких земель) наш гадолинит сходен с гадолинитом из щелочных пегматитов (табл. 2, анализ 2) и отличается от гадолинита из гранитов и их пегматитов (табл. 2, анализы 3, 4).

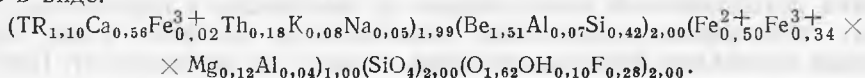
Расчет формулы минерала сделан по предложенному Е. В. Павловым и Н. В. Беловым (1959) варианту структурной формулы гадолинита: Y₂FeBe₂(SiO₄)₂O₂, или в более общем виде A₂BX₂(SiO₄)₂O₂. Расчет (табл. 2) произведен на семь катионов с учетом реального состава редких земель (табл. 3, анализ 1). В связи с метамиктным состоянием минерала и сложностью его состава расчет формулы минерала относительно сложен. Так, при «традиционном» распределении катионов по группам (в группе А — TR, Ca, Th, Na, K; в группе В — Fe³⁺, Fe²⁺, Mg; в группе X — Be, Al) формула гадолинита получается далеко не стандартной и имеет вид:



При таком написании формулы у минерала большой дефицит катионов в группе В и избыток кремния.

И. Т. Александрова и др. (1966), изучая гадолиниты различных регионов, из различных месторождений, пришли к выводу о том, что этот минерал характеризуется наличием широкого изоморфизма как в анионной, так и в катионной частях и что кроме ранее установленного в нем гетеровалентного Be²⁺←Al³⁺, Th⁴⁺←TR³⁺←Ca²⁺←K⁺ и изовалентного Fe²⁺←Mg²⁺ изоморфизма имеется изоморфизм и некоторых других элементов, а также изоморфизм вышеприведенных элементов с другими, здесь не указанными. В частности, такие элементы, как Al, Mn, Fe³⁺, возможно Be, могут играть в структуре минерала двойную роль, занимая две различные позиции. Так, алюминий может находиться в изоморфных соотношениях не только с бериллием, но и с двухвалентным железом, занимая октаэдрические позиции. Be в незначительном количестве может замещать Si, а при пониженном содержании Be в минерале последний может частично замещаться кремнием. Кремний может частично замещать алюминий, а часть трехвалентного железа может замещать редкие земли.

Учитывая эти соображения, формулу нашего гадолинита можно написать в виде:



Н. А. ВЕЛИХОВА

**ЭВОЛЮЦИЯ СОСТАВА И МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ
КАЛЬЦИТА
В ПРОЦЕССЕ ПОСТМАГМАТИЧЕСКОГО МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ**

Кальцит — один из самых распространенных минералов рудных месторождений различного генезиса, образующийся в диапазоне температур от 600—650° С до температуры поверхности земли. Характерной особенностью состава всех кальцитов является присутствие изоморфной примеси FeO и MnO. Поведение Fe и Mn в кальцитах подчиняется определенной закономерности, общей для месторождений разных генетических типов.

Для исследований были использованы эндогенные кальциты из месторождений, формировавшихся в различных температурных условиях: из карбонатитов (Сетте-Дабан, Кольский полуостров), контактово-метасоматических месторождений (Слюдянка), скарнов (Тетюхе, Дашкесан, Алтын-Топкан), кальцитовых жил в миаскитах (Вишневые горы); из гидротермальных месторождений: высокотемпературных (Кличка, оловорудные месторождения Киргизии), среднетемпературных (Хапчеранга, Дарасун) и низкотемпературных (Чаувай).

Обобщение всех полученных данных позволило разделить все эндогенные кальциты на пять основных типов, различающихся по содержанию FeO и MnO, по физическим свойствам и по температуре образования (рис. 1).

Тип I — наиболее высокотемпературный; к нему относятся кальциты из карбонатитов I и II стадий, формирующиеся при 430—650° С (Соколов, Эпштейн, 1970). К этому же типу следует отнести ранний кальцит скарнов, парагенный с пироксенами и гранатом, а также кальцит из диопсидовых жил Слюдянки. Этот тип кальцита образуется метасоматическим путем; он содержит наименьшее количество (0,2—0,3%) FeO+MnO (здесь и далее приведены средние значения FeO+MnO в вес. %).

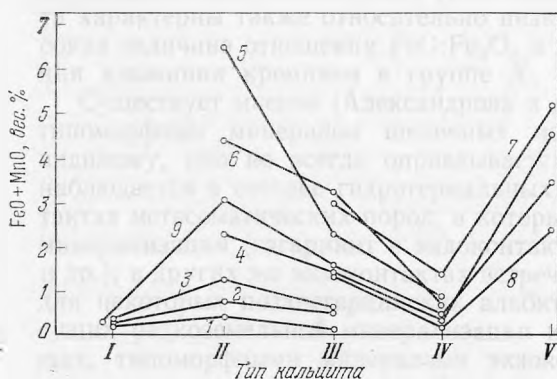


Рис. 1. Изменение содержания FeO + MnO у кальцитов

I, II, III, IV, V — парагенезисы. Месторождения и их местонахождения: 1 — Сетте-Дабан; 2 — Кольский полуостров; 3 — оловорудные месторождения Киргизии; 4 — Вишневые горы; 5 — Дарасун; 6 — Хапчеранга; 7 — Тетюхе; 8 — Кличка; 9 — среднее значение FeO + MnO для изученных месторождений

Тип II — ранний кальцит сульфидной стадии, образуется уже в гидротермальных условиях при 350—250°C (Ермаков, 1950; Колтун и др., 1963). В карбонатах этому типу соответствуют III—IV стадии, где кальцит в основном сменяется более железистыми карбонатами — доломитом и анкеритом. К этому же типу следует отнести и кальциты рудной стадии из кальцитовых жил в миаскитах Вишневых гор (Кононова, Таращан, 1968). Для этого типа характерно высокое содержание FeO и MnO (3,2%).

Тип III — более поздние генерации кальцита сульфидной стадии, образующиеся при 250—150°C. Суммарное содержание FeO и MnO в них уменьшается до 1,6%.

Тип IV — кальцит, выделяющийся в сульфидных месторождениях после рудных минералов, совместно с флюоритом, цеолитами, поздним кварцем, а также кальцит низкотемпературных гидротермальных месторождений. Температура его образования 150—50°C (Ермаков, 1950; Киевленко, 1959). Количество FeO+MnO в нем понижается до 0,5%. Это наиболее «чистые» гидротермальные кальциты.

Тип V — самые поздние генерации кальцита, образующиеся при 50°C и ниже, которые частично, по-видимому, выделяются уже в гипергенных условиях. Количество FeO+MnO в них возрастает до 3,5%. Однако в некоторых месторождениях кальцит V типа по количеству FeO+MnO сходен с типом IV. Среди поздних кальцитов месторождений Дашкесан и Алтын-Топкан наблюдаются оба эти подтипа. Различия их обусловлено, видимо, степенью участия гипергенных процессов, а также локальной концентрацией Fe и Mn в растворах.

Таким образом, наблюдается закономерное изменение состава кальцита с понижением температуры его образования, причем закономерность одинакова для месторождений различных генетических типов.

Для изученных кальцитов была измерена магнитная восприимчивость. Чистый кальцит диамагнитен; магнитная восприимчивость его — величина отрицательная ($-0,385 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$). Примесь парамагнитных ионов делает его парамагнетиком. По величине магнитной восприимчивости можно оценить количество парамагнитной примеси в кальците и, кроме того, отличить изоморфную примесь от механической (Велихова, Добровольская, 1970). Для изученных кальцитов величина магнитной восприимчивости изменяется от $-0,38 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ до $+20,8 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$. Ход изменения магнитной восприимчивости кальцита от более высокотемпературных образований к более низкотемпературным повторяет ход изменения количества FeO+MnO в них (рис. 2) и одинаков для всех типов месторождений.

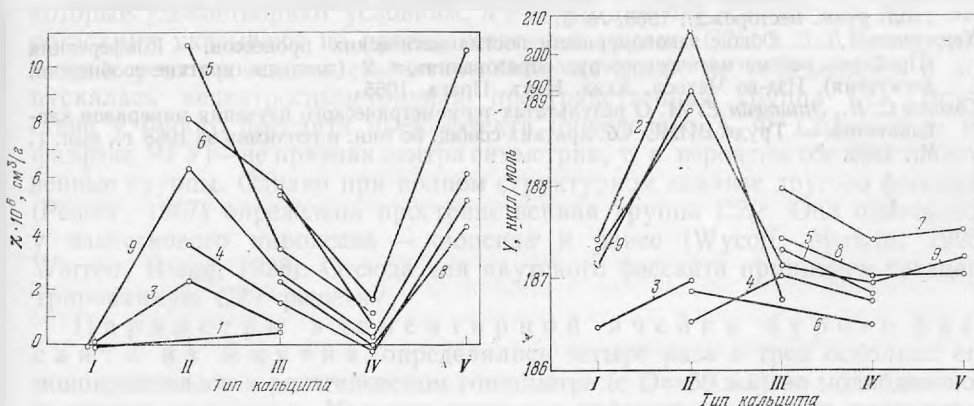


Рис. 2. Изменение магнитной восприимчивости χ для кальцитов различных месторождений (обозначения см. на рис. 1)

Рис. 3. Изменение условного потенциала ионизации Y для кальцитов различных месторождений (обозначения см. на рис. 1)

Изменение состава кальцита определяется прежде всего концентрацией Fe и Mn в минералообразующей среде. По-видимому, концентрация этих элементов максимальна в период выделения основной массы сульфидов (тип II), с понижением температуры по мере вхождения Fe и Mn в состав различных минералов концентрация их уменьшается. На гипергенном этапе количество Fe и Mn может снова возрастать за счет разложения более ранних минералов.

Количество примесей в кальците в значительной степени зависит также от кислотности среды. Известно, что кислотность постмагматических растворов закономерно изменяется по мере понижения температуры. Это должно отражаться как на парагенезисе минералов, так и на содержании изоморфной примеси в данном минерале (Коржинский, 1965). Кислотно-основные свойства кальцитов различного состава можно сопоставить по величине их условного потенциала ионизации (Жариков, 1967). Кривая изменения этого потенциала для кальцита (рис. 3) повторяет по форме кривые изменения содержания $FeO+MnO$ и магнитной восприимчивости в них, а также кривую изменения кислотности постмагматических растворов — волну кислотности (Коржинский, 1965). Изменение состава кальцита, следовательно, отражает изменение кислотности растворов, из которых он выделяется.

Таким образом, эволюция содержания $FeO+MnO$ в кальцитах от высокотемпературных генераций к более низкотемпературным, а также эволюция магнитной восприимчивости и условного потенциала ионизации, определяющихся содержанием этих элементов-примесей, едины для кальцитов различного генезиса и отражают общие закономерности развития гидротермального процесса.

Литература

- Велихова Н. А., Добровольская Н. В. Магнитная восприимчивость кальцитов из различных месторождений. — Труды ВИМС. Сб. кратких сообщ. по мин. и геохимии за 1968 г., вып. 1. М., 1970.
- Ермаков Н. П. Исследование минералообразующих растворов. Харьков, 1950.
- Жариков В. А. Кислотно-основные характеристики минералов. — Геол. рудн. месторожд., 1967, 9, № 5.
- Киевленко Е. Я. Исландский шпат в траппах Сибирской платформы. — Труды ВНИИП, 1959, 3, вып. 1.
- Колтун Л. И., Ляхов Ю. В., Пизнюр А. В. О температурах растворов газовой-жидких включений в минералах меторождения Савинское № 5. — Записки Всес. мин. об-ва, 2 серия, 1963, ч. 92, вып. 3.
- Кононова В. А., Таращан А. Н. О термолюминесценции карбонатов из карбонатитов. — Геол. рудн. месторожд., 1968, № 3.
- Коржинский Д. С. Общие закономерности постмагматических процессов. — Конференция «Проблемы постмагматического рудообразования», т. 2 (доклады, краткие сообщения, дискуссия). Изд-во Чехосл. Акад. Наук. Прага, 1965.
- Соколов С. В., Эпштейн Е. М. О результатах термометрического изучения минералов карбонатитов. — Труды ВИМС. Сб. кратких сообщ. по мин. и геохимии за 1968 г., вып. 1. М., 1970.

И. В. ГИНЗБУРГ, З. П. РАЗМАНОВА

**РЕЗУЛЬТАТЫ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗУЧЕНИЯ
БУРОГО ФАССАИТА ИЗ ЯКУТИИ**

Бурый фассаит из Якутии обратил на себя внимание как объект, достойный специального рентгеновского изучения. По порошковой рентгенограмме — это V структурный тип (Гинзбург, Сидоренко, 1964), по особенностям состава — пироксен, богатый Al в тетраэдрах и Al, Fe³⁺, Ti³⁺ в октаэдрах при предельном содержании Са в восьмивершинных полиэдрах. Он отвечает фассаитам с максимальным содержанием Al_{IV} и (Al, Fe³⁺, Ti³⁺)_{IV}, известным в СССР и за рубежом (Гинзбург, 1971, 1972). У метасоматических фассаитов на монокристаллах не определялись пространственная группа и параметры ячейки, не индицировалась порошковая рентгенограмма. У магматического фассаита из шт. Квебек изучена структура и получены параметры ячейки (Reasog, 1967).

Пространственная группа бурого фассаита из Якутии определялась на осколках монокристаллов (Мо-излучение, камера Вайсенберга, D=69 мм). Отсняты следующие развертки: *h0l*, *h1l*, *h2l*, *hk0*. На них выявлена моноклиная сингония минерала. На развертках, которые были проиндицированы, присутствуют следующие отражения:

$$\begin{aligned} h0l & \quad h = 2n, & l = 2n; \\ h1l & \quad h + l = 2n, & l - \text{любые}; \\ h2l & \quad h = 2n, & l - \text{любые}; \\ hk0 & \quad h + k = 2n, \end{aligned}$$

которые удовлетворяют условиям: $h+k=2n$ для *hkl* и $l=2n$ для *h0l*. Эти погасания указывают на пространственные группы *C2/c* и *Cc*. Центр симметрии рентгеновскими статистическими методами не определялся и допускалась нецентросимметричная пространственная группа *Cc*. Отсутствие у бурого фассаита пьезоэффекта (определено А. Ф. Соловьевым на физфаке МГУ) — не признак центра симметрии, т. е. вероятны обе пространственные группы. Однако при полном структурном анализе другого фассаита (Reasog, 1967) определена пространственная группа *C2/c*. Она отмечалась у известкового пироксена — диопсида и ранее (Wycoff, Merwin, 1925; Warren, Bragg, 1928). Отсюда для якутского фассаита принимаем базациентрированную *C2/c* решетку.

Параметры элементарной ячейки бурого фассаита из Якутии определялись четыре раза в трех осколках его монокристаллов в рентгеновском гониометре (с D=69 мм) на молибденовом и медном излучении. Условия съемки и найденные значения параметров приведены в табл. 1.

Значения всех параметров элементарной ячейки, полученные для зерна 1, оказались весьма малыми, особенно a_0 . Повторные определения еще на

Параметры элементарной ячейки * бурого фассаита из Якутии

№ зерна	Исходные снимки	$a_0, \text{Å}$	$b_0, \text{Å}$	$c_0, \text{Å}$	β	$V, \text{Å}^3$
1	Развертка $h0l$ и рентгенограмма вращения вокруг b_0 (Mo-излучение)	9,58	8,78	5,23	$106^\circ 24'$	422,0
2 (измерение 1)	Развертка $h0l$ и рентгенограмма вращения вокруг b_0 (Mo-излучение)	9,59	8,80	5,26	106 23	425,9
2 (измерение 2)	Развертка $hk0$ (Mo-излучение)	9,62	8,76	5,26*	106 23*	425,6
3	Развертки $h0l$ и $hk0$ (Cu-излучение)	9,55	8,68	5,22	106 00	416,0
Среднее из всех измерений	—	9,59	8,76	5,24	106 16	422,6

* Линейные параметры элементарной ячейки у зерен 1 и 2 вычислялись по нескольким базальным отражениям: например, у зерна 2 (измерение 2) для a_0 по 400 a , 600 a , β , 800 a , 10.0.0 a , 14.0.0 a ; для b_0 по 040 a , 060 a , β , 0.10.0 a , β , 0.12.0 a ; у зерна 3 — по дальним базальным отражениям: a , 10.0.0 a_1 , a_2 ; b_0 0.10.0 a_1 , a_2 ; c_0 006 a_1 , a_2 . Приведены средние значения вычисленных параметров
** Взяты из измерения 1 того же зерна.

двух зернах (2 и 3) тоже дали низкие значения линейных параметров и острого угла β . Погрешность в определении линейных параметров в камере Вайсенберга вызвана съемкой без эталона и невозможностью учесть влияние поглощения для осколка монокристалла. Максимальная разница в величинах параметров: a_0 ($\Delta=0,07 \text{ Å}$), b_0 ($\Delta=0,12 \text{ Å}$), c_0 ($\Delta=0,04 \text{ Å}$), β ($\Delta=0^\circ 24'$) в трех зернах (1, 2, 3) отражает погрешность измерений.

В целом среднеарифметические значения параметров бурого фассаита из Якутии резко выделяют его среди других известковых пироксенов: фассаитов, авгитов и диопсидов-геденбергитов. Бурый фассаит из Якутии имеет необычайно малые параметры элементарной ячейки, в том числе ее объем.

Для индентирования порошковой рентгенограммы бурого фассаита использована дифрактограмма, полученная Г. А. Сидоренко на дифрактометре, выверенном по NaCl; запись сделана на Cu-излучении без фильтра. Проиндентированы первые 48 пиков дифрактограммы (табл. 2), исходя из параметров элементарной ячейки фассаита, полученных на его монокристаллах: a_0 9,59; b_0 8,76; c_0 5,24 Å и β $106^\circ 16'$ (табл. 1, среднее). Произведено три тура расчетов межплоскостных расстояний на БЭСМ-3М по программе счета $\sin\theta/\lambda$. В результате составлена таблица межплоскостных расстояний и миллеровских индексов (табл. 2). Из этой таблицы исключены линии $hk0$, $h0l$, $h1l$, $h2l$ с нулевой интенсивностью, определенной из соответствующих вайсенбергограмм.

Индентирование порошковой рентгенограммы позволило уточнить линейные параметры элементарной ячейки фассаита. Каждый из линейных параметров определялся по нескольким пикам дифрактограммы, а угол моноклинности взят из развертки $h0l$: a_0 9,69₂; b_0 8,81; c_0 5,27₁ Å; β $106^\circ 16'$; V 432,06 Å³. Значения вычисленных при индентировании линейных параметров ячейки оказались большими, чем измеренных на снимках монокристаллов.

Разница для каждого параметра достигает: $\Delta a_0=0,10$; $\Delta b_0=0,05$; $\Delta c_0=0,03 \text{ Å}$, что находится в пределах максимальных ошибок определения

Межплоскостные расстояния и миллеровские индексы бурого фассаита из Якутии

Эксперимент			Расчет			Эксперимент			Расчет			Эксперимент			Расчет		
<i>l</i>	<i>d/nα</i>	<i>d/nα</i>	<i>hkl</i>	<i>l</i>	<i>d/nα</i>	<i>d/nα</i>	<i>hkl</i>	<i>l</i>	<i>d/nα</i>	<i>d/nα</i>	<i>hkl</i>	<i>l</i>	<i>d/nα</i>	<i>d/nα</i>	<i>hkl</i>		
3	3,28	3,32	021	1	1,839	1,842	331	1	1,563	1,559	113						
5	3,20	3,20	220	—	—	1,834	422	1	1,553	1,551	600						
10	2,97	2,97	221	2	1,824	1,821	510	2	1,534	1,532	350						
7	2,93	2,92	310	—	—	1,821	222	2	1,525	1,526	351						
3	2,87	2,88	311	1	1,804	1,803	132	—	—	1,526	602						
5	2,536	2,541	202	1	1,783	1,781	241	1	1,504	1,504	532						
—	—	2,530	002	1	1,770	1,759	421	—	—	1,502	133						
5	2,500	2,495	221	2	1,731	1,731	150	1	1,500	1,495	332						
1	2,360	2,367	131	1	1,696	1,704	312	—	—	1,499	423						
1	2,334	2,326	400	1	1,688	1,687	442	1	1,468	1,468	060						
2	2,288	2,284	311	1	1,663	1,664	313	—	—	1,468	333						
1	2,218	2,216	112	—	—	1,661	042	1	1,463	1,465	152						
1	2,194	2,194	022	—	—	1,665	242	3	1,415	1,410	531						
—	—	2,201	222	—	—	1,665	151	—	—	1,413	351						
3	2,132	2,132	330	1	1,625	1,627	223	—	—	1,410	061						
3	2,114	2,116	331	2	1,613	1,613	151	2	1,399	1,400	260						
3	2,092	2,095	421	—	—	1,613	531	—	—	1,399	352						
1	2,057	2,057	420	—	—	1,617	441	—	—	1,395	152						
3	2,016	2,020	041	1	1,602	1,599	440	—	—	1,394	133						
—	—	2,017	402	1	1,573	1,575	023	1	1,374	1,380	261						
1	1,960	1,961	132	—	—	1,572	530	—	—	—	—						

Линии (№ 2, 7, 8, 23, 27, 37), принадлежащие только β-излучению, не указаны.

на монокристаллах (см. выше). При этом параметры и объем ячейки бурого фассаита из Якутии остаются меньшими, чем известно у других известковых пироксенов.

Сравнение бурых фассаитов из Якутии и Квебека. Самый близкий к изученному фассаиту по окраске, кристаллооптическим свойствам, а главное по химическому анализу и кристаллохимической формуле оказался бурый фассаит из Квебека (табл. 3), для которого имеются параметры ячейки и расшифрована структура (Pearson, 1967). Однако оба пироксена существенно различаются по параметрам ячейки, определенным у каждого тем же способом, т. е. на монокристаллах (см. табл. 3). У якутского по сравнению с квебекским они меньше: a_0 на 0,20 Å; b_0 на 0,15 Å; c_0 на 0,08 Å; β на 22' и V на 23,7 Å³, т. е. на 5,3%. Такие значительные различия в размерах ячейки при практически одинаковом составе у пироксенов обнаружены впервые. Известные ранее незначительные отклонения относились к ошибкам измерений и расчетов. Указанные различия параметров не могут быть просто объяснены исходя из обычных представлений о генезисе фассаита: метасоматическом (Якутии) или магматическом (Квебек).

Лауэграммы якутского фассаита (по которым он отбирался для съемки в камере Вайсенберга) не обнаружили признаков астеризма, сегментности и двойникования.

Специфичность бурого фассаита из Якутии выражается в уплотненной ячейке. По-видимому, он является особой структурной разновидностью фассаитового пироксена.

Сравнение якутского и квебекского фассаитов

Состав, свойства		Якутия*	Квебек**
Кристаллохимическая формула	$X=M2$	$(Ca_{0,94}Mg_{0,06})_{1,0}$	$(Ca_{0,97}Mg_{0,02}Mn_{0,01})$
	$Y=M1$	$(Mg_{0,61}Fe_{0,03}^{2+}Fe_{0,18}^{3+}Al_{0,10} \times$	$(Mg_{0,55}Fe_{0,06}^{2+}Fe_{0,16}^{3+}Al_{0,17} \times$
	$Z=T$	$\times Ti_{0,08}^{3+})_{1,0} (Si_{1,56}Al_{0,44})_2O_6$	$\times Ti_{0,08})_{1,0} (Si_{1,51}Al_{0,49})_2O_6$
Параметры ячейки	a_0	9,59 Å	9,79*** Å
	b_0	8,76	8,91***
	c_0	5,24	5,32***
	β	106°16' $V=422,6 \text{ Å}^3$ (73°44')	105°54' $V=446,3 \text{ Å}^3$ (74°06')
Плеохроизм		В фиолетово-бурых тонах	От светло-бурого до розовато-бурого
Зональность		Связана с дисперсией и видна в разрезах с выходами оптических осей	Обычная, по составу
Погасание		Аномальное: серо-сине-фиолетовое до желто-красно-бурого	Структура песочных часов с аномальными цветами от синих до бурых
Оптические константы	$c : Ng^\circ$	46—51	33—37
	$2V^\circ$	49—64	58—64
	Дисперсия	Сильная: $B > A$	Не указана
	n_g n_m n_p	1,751—1,747 Среднее 1,736 1,724—1,727	1,745 1,732 1,725

* Бурый фассаит, слагающий ядра крупных (до 0,5 см) кристаллов ярко-зеленого фассаита, выделен из метасоматической породы типа пироксеновых скарнов, которые развиты в эндоконтакте одного из тел трапповых долеритов, расположенных в зоне Ахтарандинского разлома по среднему течению р. Вилюй (Надеждина и др., 1962; Гинзбург и др., 1971).

** Фассаит образует крупные вкрапленники в своеобразных контактовых породах — океантах, развитых в нефелиновых якупирангитах на границе с карбонатитовым комплексом в районе Ока, шт. Квебек, Канада (Peacor, 1967; Гинзбург, 1971, 1972).

*** Округлено до второго знака после запятой.

Литература

- Гинзбург И. В. Алумосиликатный пироксен как показатель особенностей дифференциации магм и кристаллизации расплавов, бедных кремнием. — Сборник материалов Международного геохимического конгресса (тезисы докл.). ВИНТИ, 1971.
- Гинзбург И. В. Об алумосиликатном пироксене — фассаите метасоматических и магматических пород. — Новые данные о минералах СССР, вып. 21. Изд-во «Наука», 1972.
- Гинзбург И. В., Сидоренко Г. А. Некоторые особенности кристаллохимии пироксенов, выявленные при их диагностике по дебаеграммам. — Минералы СССР, 1964, вып. 15.
- Гинзбург И. В., Телешева Р. Л., Осолодкина Г. А., Унанова О. Г. Вариации состава одних и тех же пироксенов (по данным химических анализов). — Новые данные о минералах СССР, вып. 20. Изд-во «Наука», 1971.
- Надеждина Е. Д., Юдина В. В., Яковлевская Т. А. Зональный фассаит из метасоматически измененного траппа среднего течения р. Вилюя. — Труды ИГЕМ АН СССР, 1962, вып. 77.
- Peacor D. R. Refinement of the crystal structure of a pyroxene of formula $M_1M_2(Si_{1,5}Al_{0,5})O_6$. — Amer. Min., 1967, 52, № 1—2.
- Warren B. E., Bragg W. L. The structure of diopside $Ca Mg (SiO_3)_2$. — Z. Krist., 1928, 69, H. 1—2.
- Wyckoff R. W. G., Merwin H. E. The space group of diopside $Ca Mg Si_2O_6$. — Amer. J. Sci., 1925, 9.

М. Д. ДОРФМАН

СРОСТКИ КРИСТАЛЛОВ ИЛЬМЕНИТА ТИПА РОЗЫ
В ХИБИНСКОМ ЩЕЛОЧНОМ МАССИВЕ

Среди разнообразных форм выделения минералов известны сростки кристаллов, напоминающие распустившуюся розу. Классическим примером образования подобного рода является гематит из Сен-Готарда в Швейцарии, тонкие пластинки которого сростаются почти параллельно грани *c* (0001) с различным наклоном, образуя так называемые железные розы. Как предполагает Верма (Verma, 1952), образование их вызвано спиральным ростом. Такие формы выделения встречаются сравнительно редко: они известны у кальцита, барита, альбита, азурита и некоторых других минералов.

В Хибинском щелочном массиве нами впервые обнаружены аналогичные формы выделения ильменита в одном из пегматитов цирконовой переемычки на севере Кукисвумчорра.

Пегматитовое тело приурочено к слюдястым рихчорритам. По округлым очертаниям развала, повторяющего первичные контуры пегматита, оно является шпировым; размеры его в поперечнике около 15—16 м. Пегматитовое тело имеет сложное строение. На 80—85% оно изменено настолько интенсивно, что о первичном составе и структуре тела можно судить лишь по его периферическим свежим участкам мощностью 0,30—1 м. Пегматит, как и соседние тела в коренном залегании, состоит в основном из крупно-блокового микроклина, нефелина (до 20%), пироксена (5—10%) и отдельных зерен аксессуарного эвдиалита. Лейсты полевого шпата достигают 25 × 10 см.

Все разнообразие минералов в пегматите относится только к центральной замещенной части. Об интенсивности процесса изменения пегматита можно судить по крупным блокам полевого шпата, граничащим с зонами изменения. Разъедание и растворение полевого шпата привело к образованию глубоких (до 5—10 см) неправильной формы каверн или прямоугольных ячеек со стенками, параллельными направлению спайности минерала.

Пустоты выщелачивания оказались в дальнейшем месте, в котором происходило образование альбита, эгирина, рамзита, натролита, циркона, ильменита. Вторичные процессы на участках развития первичного пегматита обычно не проявляются.

Постмагматический процесс, преопределивший своеобразие пегматита, проявился в развитии низкотемпературного щелочного метасоматоза. С одной стороны, из растворов выпадали альбитоподобный ортоклаз и значительные количества натролита, образующего крупные радиально-лучистые агрегаты или округлые мелкозернистые скопления, с другой, в результате переработки первичных минералов, в частности эвдиалита, возникал циркон. В этом сложном процессе принимали участие и вновь поступающие элементы Ti и Fe, в результате чего кроме двух поздних генераций эгирина имело место выделение большого количества ильменита, давшего эф-

фектные друзы расщепленных кристаллов типа розы, а также длиннопризматического рамзаита.

Ильменит приурочен к низкотемпературному комплексу минералов — мелкозернистому ортоклазу и натролиту, где он часто находится в хорошо образованных кристаллах. Минерал встречается совместно с эгирином, цирконом, а также первичным длиннопризматическим рамзаитом. Соотношения ильменита и рамзаита не совсем ясны. Видимо, рамзаит образуется несколько раньше, так как иногда на его поверхности растут одиночные микроскопические кристаллики ильменита. Во всех других случаях они совместно не встречаются, что затрудняет однозначное решение вопроса о последовательности их образования.

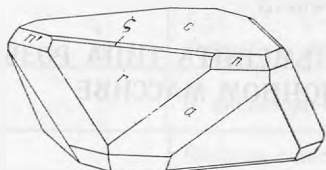


Рис. 1. Кристалл ильменита

Цвет минерала черный, черта черная; непрозрачен даже в тонких осколках. В шлифах серовато-белый, слабо плеохроичен. Структура однородная. Ильменит часто наблюдается в хорошо образованных кристаллах и лишь изредка — в сростках типа розы. Размер кристаллов от $2 \times 2 \times 0,14$ мм до $10 \times 10 \times 2$ см. В процессе роста крупные кристаллы иногда захватывают окружающие их эгирин, ортоклаз или натролит, что позволяет относить эти формы к метакристаллам. Некоторые из них Н. Н. Смольяниновой были измерены на двукружном гониометре Гольдшмидта (табл. 1, рис. 1).

Т а б л и ц а 1

Простые формы кристаллов ильменита

Обозначения граней	Индексы	φ	ρ	Обозначения граней	Индексы	φ	ρ
<i>c</i>	0001	—	0°00'	<i>n'</i>	$22\bar{4}3$	30 00	61 33
<i>a</i>	1120	30°00'	90 00	<i>z</i>	$20\bar{2}\bar{5}$	60 00	32 36
<i>r</i>	10 $\bar{1}\bar{1}$	60 00	57 58	<i>s</i>	$02\bar{2}\bar{1}$	60 00	72 38

Наиболее развитой формой, определяющей пластинчатый облик кристаллов, является грань *c*. Другими характерными формами кристаллов этого типа являются грани ромбоэдров *n'*, *s* и *r*. Грани *a* и *z* развиты слабо и не всегда фиксируются; *s*, *n'*, *r* и *a* получили неодинаковое развитие, поэтому при визуальном осмотре кристаллы кажутся более сложными, чем в действительности. По форме кристаллы ильменита с «Цирконовой перемычки» близки к кристаллам из арфведсонитовой жилы Юмьечорра (Лабунцов, 1926). Новой гранью является ξ (2025), которая ранее на хибинских кристаллах не отмечалась.

На поверхности грани *c* иногда видны тонкие штрихи — треугольные фигуры роста, параллельные ребрам одного из основных ромбоэдров *r* или *S*. Грань *c* часто бывает неровной, мозаичной вследствие явлений деформации. Это проявляется в незначительном смещении блоков кристалла относительно друг друга на ничтожно малый угол.



Рис. 2. Ильменитовая роза. Сrostок первого типа. Увел. 1,5.

Интересные сростки кристаллов ильменита обнаружены в одном из образцов мелкозернистого натролита. По форме они подобны «розе» гематита из Сен-Готарда.

Наблюдаются два типа срastания. У сростков первого типа центральная часть состоит из четырех почти вертикально расположенных пластинчатых кристаллов, угол между которыми около 90° (рис. 2). Последующие ряды кристаллов несколько отклоняются в направлении к периферии и в каждом из них количество кристаллов увеличивается; при этом грани (0001) кристаллов постепенно меняют угол наклона, выполаживаются, и на границе с натролитом, на который они нарастают, углы наклона достигают 30° . Таким образом, возникает сросток, напоминающий розу. Заметно, но тоже постепенно, увеличиваются размер и толщина кристаллов. В своем конечном развитии такой сросток имеет в плане псевдогексагональные очертания, что, очевидно, обусловлено сингонией ильменита.

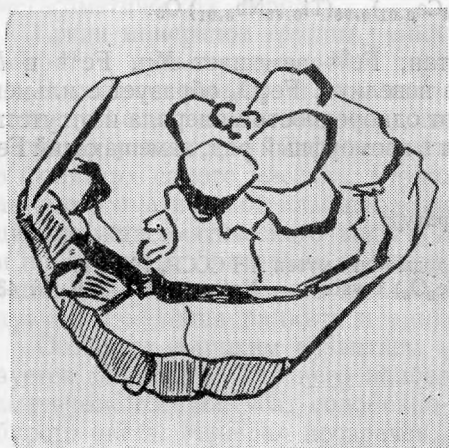
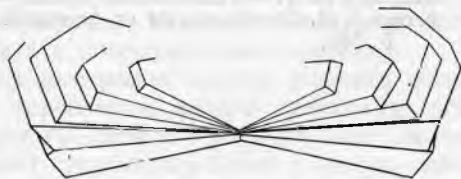


Рис. 3. Ильменитовая роза. Сrostок второго типа

Рис. 4. Схема образования расщепляющихся пластинчатых кристаллов ильменита



Сростки второго типа (рис. 3) в отличие от первого развиваются почти в одной плоскости (0001). Размер кристаллов в них резко возрастает к периферии — от сотых долей до 4 мм, а толщина их к центру «розы» уменьшается до долей миллиметра. Как и в первом случае, общий контур сростка имеет в плане псевдогексагональный облик.

Образование сростков ильменита типа «розы» могло быть связано не только с закономерным ростом, но и с явлением расщепления. Схема образования расщепляющихся кристаллов показана на рис. 4. Причина, вызвавшая это явление, пока не выяснена и требует тщательного исследования.

Химический анализ ильменита из пегматитового тела «Цирконовой перемычки» (аналитик И. А. Разина) приведен в табл. 2.

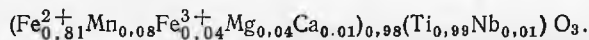
Т а б л и ц а 2

Химический состав и расчет формулы ильменита

Компоненты	Вес, %	Атомн. колич.	Натролит	Элементы	Количество атомов
SiO ₂	0,43	71	71		
TiO ₂	52,31	6546	—	Ti+Nb	6569=1
Nb ₂ O ₅	0,56	23	—		
Ta ₂ O ₅	He обн.	—	—		
Al ₂ O ₃	0,40	38	51		
Fe ₂ O ₃	2,29	286	—	Fe ³⁺	286
FeO	38,02	5281	—	Fe ²⁺	5281
MnO	3,89	548	—	Mn	548
MgO	1,17	291	—	Mg	291
CaO	0,43	77	—	Ca	76
Na ₂ O	} 0,16	51	51		
K ₂ O					
H ₂ O ⁻					
Сумма . . .	99,72				

Спектральным путем, кроме того, установлены Sr и Y.

При расчете из анализа была вычтена примесь натролита. Пересчет приводит к следующей формуле:



Ниобий изоморфно замещает титан, Fe²⁺ замещает Mn, Fe³⁺ и Mg. Неясна роль Ca, количество которого невелико. Fe₂O₃ образует с ильменитом твердый раствор, на что указывают однородность минерала и отсутствие структур распада. Поэтому он и входит в изоморфный ряд, замещающий Fe²⁺.

Литература

- Лабунцов А. Н. — Ильменит из Хибин. — Труды Мин. музея АН СССР, 1926, 1.
 Verma A. R. Growth spirals on haematite (Fe₂O₃) crystals. — Nature, 1952, 169, № 4300, P. 540.

В. С. КУДРИН, М. А. КУДРИНА, Т. И. СТОЛЯРОВА

НОВЫЕ ДАННЫЕ О МИНЕРАЛАХ ГРУППЫ РИНКИТА

Широкое распространение минералов группы ринкита в щелочных породах известно давно. Первый минерал этой группы — мозандрит был открыт в 1840 г. в Норвегии Эрдманном (Brögger, 1890). Позже был установлен ринкит, а затем и другие минералы.

В Советском Союзе минералы группы ринкита наиболее детально изучены на материале из щелочных пегматитов Хибинского и Ловозерского массивов. Сравнительное изучение минералов группы ринкита, обобщившее минералогические исследования в этой области, было проведено Ю. С. Слепневым (1957).

Изучение авторами нефелин-сиенитовых пегматитов в Восточной Туве позволило получить новые данные о некоторых минералах этой группы.

Минералы группы ринкита встречаются в качестве аксессуарных минералов щелочных пегматитов в различных парагенезисах, образовавшихся в разные этапы формирования пегматитов. Очевидно, их образование происходило в довольно широком диапазоне температур: оно начинается с ранних стадий кристаллизации пегматита, но наиболее проявлено в этап автометасоматической альбитизации.

Особенно характерны минералы этой группы для интенсивно альбитизированных гибридных меланократовых разновидностей пегматитов, образующих в метаморфических сланцах и рассланцованных габброидах экзоконтакта массива поля близрасположенных субпараллельных маломощных жил и прожилков, часто сливающихся в почти сплошные залежи инъекционно-метасоматических пород.

Среди минералов группы ринкита установлены ринкит, ринколит, ловчоррит и вудьяврит, причем парагенезисы этих минералов различны.

В стадию первичной кристаллизации пегматитового расплава в ассоциации с калиевым полевым шпатом, сфеном и другими минералами образуется ринколит I. Он встречается в качестве аксессуарного минерала и в фойяитах самого массива. Ринколит II и ринкит образуются в стадию автометасоматической альбитизации, главным образом в пегматитах инъекционно-метасоматического типа в ассоциации с аксессуарными бритолитом и пирохлором. Ловчоррит ассоциирует с эвдиалитом в участках флюоритизации альбитизированных жильных пегматитов. Вудьяврит является продуктом изменения ринкита и ринколита в поверхностных условиях.

Особенно широким развитием среди минералов группы ринкита пользуется ринколит. Для него наиболее характерны мелкие кристаллы призматического габитуса, соломенно-желтого, лимонно-желтого или желтобурого цвета. Минерал прозрачен, имеет стеклянный блеск и ясную спайность. Твердость его около 5. В шлифах ринколит бесцветен или неравномерно окрашен в светлый желтовато-бурый цвет. Минерал двухосный, оп-

тически положительный. Показатели преломления: $N_g=1,67$, $N_p=1,662$. Двупреломление низкое: $N_g-N_p=0,005-0,007$. Часто наблюдается полисинтетическое двойникование вдоль оси c . Рентгеноструктурное изучение минерала подтвердило принадлежность его к ринколиту. Дифракционную картину минерал обнаруживает без прокаливания. Характерно интенсивное замещение ринколита, выражающееся в развитии по нему светло-бурого порошкового вудъяврита.

Более детальному изучению подверглись ринкит и ловчоррит в связи с некоторыми особенностями своего состава и строения.

Р и н к и т был встречен в сильно альбитизированном пегматите инъекционного типа в тесной ассоциации с альбитом, эгирином и бритолином.

Его длиннопризматические и копьевидные кристаллы, идиоморфные ко всем породообразующим минералам, имеют размер до 2—4 мм и часто образуют скопления и агрегаты.

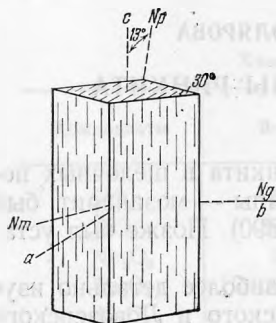


Рис. 1. Ориентировка оптической индикатрисы в кристаллах ринкита

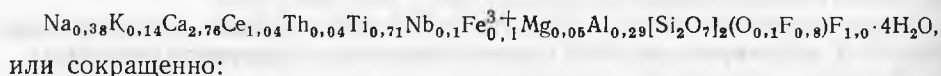
Минерал бесцветен или окрашен в бледно-желтый цвет, прозрачен, со стекляннным блеском. Удельный вес минерала 3,17. Его кристаллы характеризуются комбинацией граней ромбической призмы, иногда двух-трех ромбических призм и пинакоида. Преимущественным развитием пользуются грани ромбической призмы с углом между гранями 30° .

Спайность минерала совершенная в направлении параллельном биссектрисе тупого угла ромбической призмы и ее ребрам.

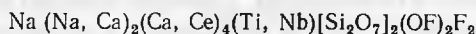
Необычна ориентировка оптической индикатрисы описываемого ринкита. Она соответствует иной кристаллографической установке минерала, чем это принято для ринкита. Ориентировка индикатрисы отвечает моноклинной сингонии, но за ось x следует принять нормаль спайности, с которой совпадает ось N_g индикатрисы, а за ось c —ребро ромбической призмы (см. рисунок). Плоскость оптических осей при этом перпендикулярна плоскости (010). Ось N_p близка к c , а ось Nm —к a , образуя с ними угол $\sim 13^\circ$. Угол оптических осей $+2V=32^\circ$.

При данной установке кристаллов ринкита грани ромбической призмы имеют индекс (210), а плоскость спайности (010).

Пересчет химического анализа минерала (табл. 1), произведенный из расчета $Si=4$, позволил получить следующую формулу:



Из формулы следует, что состав минерала отличается от теоретического (Ли Дэ-Юй и др., 1965):



значительным дефицитом натрия, кальция и фтора и избытком воды. Отличия его химического состава в целом укладываются в пределы колебаний состава, присущие данной группе минералов (Белов, 1967).

По данным Ю. С. Слепнева (1957), подобные изменения состава имеют место при гидратации ринкита и превращении его в гидроринкит, мозандрит и вудъяврит. Для этого процесса характерен вынос натрия, кальция и фтора. Об изменении тувинского ринкита также свидетельствует и несколько пониженный удельный вес минерала

Химический состав ринкита и ловчоррита *

Компоненты	Ринкит		Ловчоррит	
	вес, %	атомн. колич.	вес, %	атомн. колич.
SiO ₂	32,08	5341	28,68	4775
CaO	20,63	3678	30,70	57,74
TR ₂ O ₃	23,26	1394	20,21	1348
ThO ₂	1,23	} 50	7,58	287
U ₃ O ₈	0,10		0,91	33
TiO ₂	7,47	934	7,27	910
Al ₂ O ₃	1,95	382	0,42	82
Fe ₂ O ₃	1,01	126	0,47	58
Nb ₂ O ₅	1,68	126	—	—
ZrO ₂	Следы	—	—	—
MnO	»	—	0,36	51
MgO	0,27	67	—	—
Na ₂ O	1,57	506	3,17	1022
K ₂ O	0,86	182	—	—
F	4,58	2410	0,23	123
H ₂ O	5,13	5694	—	—
—O=F ₂	1,91	—	0,1	—
Сумма . . .	99,9	—	99,99	—

* Анализы выполнены из навесок 150—200 мг микрохимическим методом. Аналитик Т. И. Стоярова. Чистота отбора образцов контролировалась иммерсионным методом.

Таблица 2

Состав TR в ринките и ловчоррите (в %)

Минералы	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Tb ₂ O ₃
Ринкит	19,8	43,5	3,5	17,9	2,3	0,2	3,6	0,4
Ловчоррит	43,8	35,5	2,9	16,5	3,6	—	4,6	0,7
Минералы	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	
Ринкит	1,5	—	0,5	—	1,7	—	5,5	
Ловчоррит	2,15	—	1,2	—	1,2	—	18,0	

Аналитик С. Ромашов.

В составе редких земель ринкита (табл. 2) преобладают наиболее основные лантаноиды (La—Nd) и в этом отношении описываемый ринкит аналогичен минералам этой группы из других районов. Необычно повышенное содержание в ринките тория.

Спектральным анализом в ринките установлены примеси циркония гафния, свинца, цинка, олова, бериллия, меди и скандия.

Очень широко проявлено вторичное замещение ринкита с образованием розово-бурой рыхлой порошковатой массы — вудъяврита. Рентгеноструктурное изучение вудъяврита показало, что в естественном состоянии он аморфен, а при прокаливании появляется фаза церианита, — характерное новообразование при прокаливании редкоземельных минералов.

Ловчоррит встречается в теле интенсивно альбитизированного и флюоритизированного пегматита с эвдиалитом. Скопления этого минерала

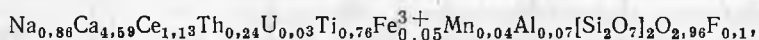
наблюдались в краевых частях тела, частично проникали в измененные габброиды, вмещающие пегматит.

Внешне ловчоррит представляет собой скрытокристаллическую клееподобную массу и обычно тесно ассоциирует с прорастающим его зеленоватым и бледно-фиолетовым флюоритом и с эгирином. Минерал окрашен в очень бледный лимонно-желтый цвет, переходящий в почти бесцветный в тонких краях зерен, прозрачен, имеет сильный стеклянный блеск с маслянистым оттенком, раковистый излом, острый скол. Плотность минерала 3,37 (определена методом малых навесок).

Термическая кривая данного ловчоррита отличается от кривых нагревания ловчорритов других районов наличием двух сравнительно небольших эндотермических эффектов при температуре 350 и 480° С, связанных, очевидно, с фазовыми превращениями, характерными для редкоземельно-радиоактивных минералов. Установленный при температуре 630° С четкий экзотермический эффект обусловлен переходом минерала из метамиктного состояния в кристаллическое.

Рентгеноструктурное изучение ловчоррита показало, что минерал в естественном состоянии рентгеноаморфен и кристаллическую структуру обнаруживает лишь после прокаливании до 800° С.

В результате пересчета химического анализа (см. табл. 1) получена следующая формула минерала:



или, группируя в соответствии с кристаллохимической формулой (Лидэ-Юй и др., 1965):



Весьма характерной особенностью описываемого ловчоррита является более высокое содержание радиоактивных элементов, особенно тория, по сравнению с минералами группы ринкита других районов.

В связи с этим любопытно сравнение парагенезисов ловчоррита и ринкита. Последний содержит значительно меньше тория, но находится в породах в парагенезисе с торийсодержащим бритолином. Ловчоррит же ассоциирует в пегматитах с акцессорными эвдиалитом и флюоритом, не содержащими радиоактивных элементов, и сам является их концентратором. Торий и уран в структуре минерала, вероятно, изоморфно замещают редкоземельные элементы.

Минералу присуще также пониженное содержание натрия, титана, фтора, что и обуславливает дефицит этих элементов в формуле минерала. Наиболее сильный дефицит характерен для фтора, что особенно странно, учитывая нахождение ловчоррита в парагенезисе с флюоритом.

Расшифровка состава TR ловчоррита (табл. 2) показывает, что он обладает комплексным составом TR с цериевым максимумом и примерно равной концентрацией крайних лантаноидов цериевой группы — лантана и неодима. Однако представляется интересным несколько иной спектр редких земель исследуемого образца по сравнению с минералами этой группы из Хибин и Ловозера.

Полученные данные по особенностям состава и свойств минералов группы ринкита и сравнение их с подобными минералами из других районов показывают, что для этой группы минералов характерны более широкие вариации состава и физических свойств, чем считалось ранее. Наблюдаемое большое разнообразие состава катионной части минералов группы ринкита подтверждает выводы Н. В. Белова (1967) о весьма широкой способности изоморфизма в структуре этих минералов.

Литература

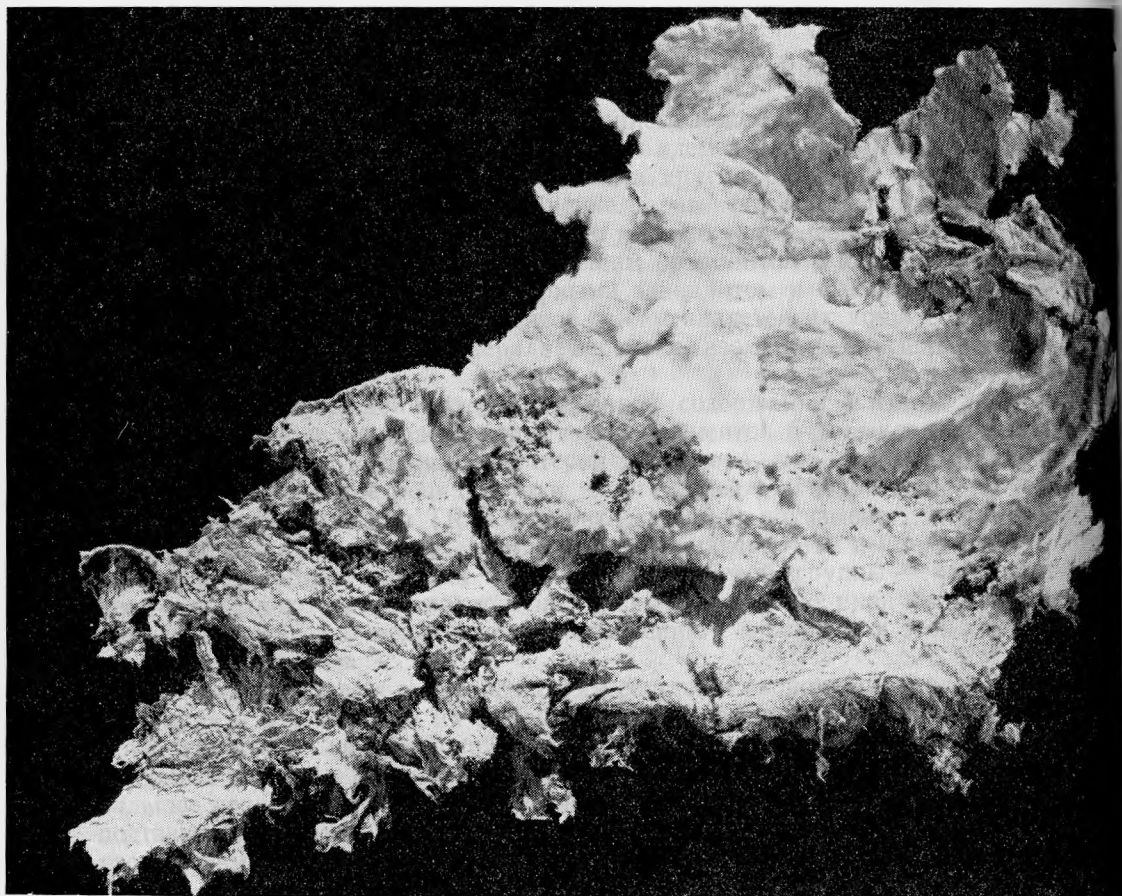
- Белов Н. В.* Структурный анализ силикатов и их кристаллохимия в СССР. — В сб. «Проблемы кристаллохимии минералов и эндогенного минералообразования». Л., изд-во «Наука», 1967.
- Ли Дэ-Юй, Симонов В. И., Белов Н. В.* Кристаллическая структура ринкита. — Докл. АН СССР, 1965, **162**, № 6.
- Слепнев Ю. С.* О минералах группы ринкита. — Изв. АН СССР, серия геол., 1957, № 3.
- Слепнев Ю. С.* Геохимические особенности ловчоррит-ринколитовых пегматитов Хибинского щелочного массива. — Геохимия, 1957, № 5.
- Brögger W. C.* Die Mineralien der Syenitpegmatitgänge, der Südnorwegischen Augit und Nephelinsyenite. — Z. Krist. Min., 1890, **16**.

Г. А. ОСОЛОДКИНА, Г. А. АННЕНКОВА

О ВОЙЛОКОПОДОБНОМ АКТИНОЛИТЕ ПРИПОЛЯРНОГО УРАЛА

В одной из полостей альпийских жил месторождения Пуйва Приполярного Урала был найден образец минерала, вызвавший у местных геологов затруднения в диагностике. В. Е. Сорокиным образец был передан в Минералогический музей для определения и дальнейшего изучения.

При сравнении полученного образца с экспонатами музея выяснилось его морфологическое сходство с циллеритом из Тироля и даннемориитом



Войлокоподобный актинолит с Приполярного Урала. Нат. вел.

из Приморского края, а также с некоторыми палыгорскитами. Это очень мягкий на ощупь, войлокоподобный агрегат светло-серого цвета размером 12×15 см при толщине в центральной части до 4 мм, а в краевых участках (см. рисунок) доли миллиметра. Под биноклем было обнаружено, что этот агрегат состоит из тончайших волоконцев снежно-белого цвета. Длина волоконца, как правило, не превышает 0,3 мм, а толщина измеряется тысячными долями миллиметра. Отделить волокна друг от друга довольно сложно, так как они образуют пушистую ватообразную массу. Среди этих волоконцев наблюдались отдельные мелкие чешуйки хлорита.

Под микроскопом минерал имеет светло-зеленую интерференционную окраску, положительное удлинение, угол погасания $c: Ng \sim 19^\circ$; $n_g = 1,666 \pm 0,001$; $n_p = 1,639 \pm 0,001$; $n_g - n_p = 0,027$. Другие оптические константы и плотность определить не удалось из-за тонковолокнистой структуры минерала.

Дебаграмма, полученная О. Л. Свешниковой, показала полную идентичность уральского образца с эталоном актинолита—тремолита (И. В. Гинзбург и др., 1961).

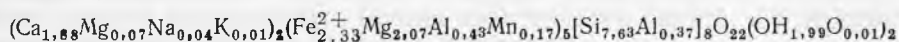
Расчет химического анализа актинолита

Оксиды	Вес, %	Атомн. колич.	Колич. катионов	Сумма валентности катионов
SiO ₂	51,36	0,8560	7,63	30,52
Al ₂ O ₃	4,55	0,0893	0,80	2,40
Fe ₂ O ₃	Нет	—	—	—
FeO	18,79	0,2613	2,33	4,66
MnO	1,38	0,0195	0,17	0,34
MgO	9,69	0,2404	2,14	4,28
CaO	11,84	0,2114	1,88	3,76
Na ₂ O	0,14	0,0044	0,04	0,04
K ₂ O	0,07	0,0012	0,01	0,01
		<u>1,6835</u>	<u>15</u>	<u>46,01—24=22,01</u>
H ₂ O—	0,08	—	—	—
H ₂ O+	2,47	0,2744	2,45	24—22,01=1,99
Сумма . . .	100,37			

Аналитик Г. А. Осолодкина.

Данные химического анализа и пересчет их приведены в таблице. Спектральным анализом обнаружено также присутствие V, Ti, Co, Zn, Cu, что довольно характерно для актинолитов. По сравнению с другими актинолитами (Дир и др., 1965) уральский образец отличается высоким содержанием FeO и MnO. Интересно, что такое высокое содержание FeO не сказывается на окраске минерала, по-видимому, только благодаря его необычайно тонковолокнистой структуре.

При пересчете результатов химического анализа на основе $X + Y + Z = 15$ было получено



с учетом возможных изоморфных замещений $\text{Si} \rightarrow \text{Al}$ и $\text{Ca} \rightarrow \text{Mg}$. Рассчитанная формула соответствует теоретической формуле актинолита $X_2Y_5Z_8O_{22} \times (\text{OH})_2$, особенно в значениях X и группы (OH).

Таким образом, необычайный по внешнему виду уральский минерал можно с уверенностью определить как актинолит.

Выше отмечалось, что описываемый образец обладает морфологическим сходством с циллеритом из Тироля, даннеморитом из Приморского края (Мозгова, Четвериков, 1959) и палыгорскитами. Для проверки Г. А. Сидоренко сопоставила дебаеграммы этих минералов. Оказалось, что в даннеморите имеется примесь палыгорскита, а дебаеграммы циллерита и уральского актинолита сходны. Вероятно, название «циллерит», применявшееся ранее и характеризующее только морфологические особенности амфиболов актинолит-тремолитового ряда, утратило самостоятельное значение.

Литература

- Гинзбург И. В., Сидоренко Г. А., Рогачев Д. Л. О зависимости между главными изоморфными замещениями и некоторыми параметрами кристаллической структуры амфиболов. Труды Мин. музея, АН СССР, 1961, вып. 12.
- Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы, т. 2. Изд-во «Мир», 1965.
- Мозгова Н. Н., Четвериков С. Д. О даннеморите из месторождения Тетюхе. — Труды Мин. музея АН СССР, 1959, вып. 10.

В. И. СТЕПАНОВ, И. П. ИЛУПИН

**О НАХОДКЕ ВИТЕРИТА В ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ
СЕВЕРО-ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ**

Впервые в нашей стране витерит был установлен в Змеиногорском месторождении на Алтае еще в 1791 г. (Pelletier, 1791). Позднее находку в этом месторождении подтверждали и другие авторы (Пилипенко, 1915). Наиболее крупные скопления витерита были обнаружены в барит-витеритовых жилах Арпакленского месторождения и ряде рудопроявлений Каракалинского района Западного Копет-Дага в Туркмении (Сидоренко, 1947). Небольшое количество витерита установлено в баритовых жилах Архыза и Даланкола на Северном Кавказе (Франк-Каменецкий, 1946). Во всех этих месторождениях витерит ассоциирует с галенитом и сфалеритом и принадлежит к относительно более поздним (более низкотемпературным) гидротермальным парагенезисам, чем классические свинцово-цинковые ассоциации. Аналогичный состав и происхождение имеют и минеральные агрегаты из подавляющего большинства зарубежных месторождений витерита. Витерит необычного генезиса обнаружен И. П. Илупиным в 1964 г. в Северо-Восточной Якутии.

Район находки расположен в водораздельной части р. Толуопки (правый приток р. Оленек) и р. Далдын (левый приток р. Молодо, бассейн р. Лены) в пределах Далдынского поднятия. Витерит найден в двух местах по обе стороны водораздела: по р. Далдын у устья р. Малки и по ручью Карбоновому, впадающему в р. Толуопку. Вмещающими породами в обоих случаях являются доломитизированные известняки битуминозной свиты, в которую объединяются трудно расчленяемые отложения ленского яруса нижнего кембрия и амгинского яруса среднего кембрия. Мощность битуминозной свиты 50—60 м. Сложена она неметаморфизованными черными и коричневыми горючими сланцами и тонкослоистыми до листоватых битуминозными известняками с прослоями, линзами и конкрециями битуминозных доломитизированных известняков и черных окремненных известняков.

Витерит был встречен в нижней части разреза битуминозной свиты в линзах и конкрециях темно-коричневых и серовато-коричневых доломитизированных известняков, пересекаемых многочисленными доломит-кальцитовыми прожилками. Прожилки содержат незначительное количество барита, редкую вкрапленность мелких кристалликов пирита, а в друзовых пустотах мягкий битум, похожий на озокерит.

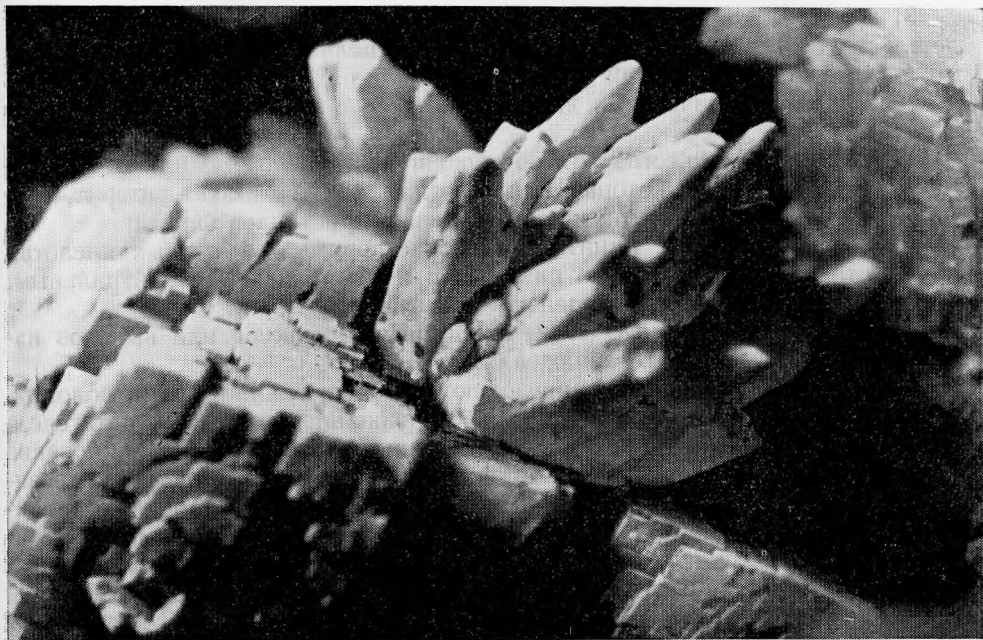
Доломит-кальцитовые прожилки имеют мощность до 2 см и неясно выраженную крустификационную текстуру. Призальбандовая часть прожилков сложена битуминозным кальцитом (антраконитом) темно-бурого у зальбанда до буровато-серого цвета с плохо выраженной друзовой структурой. Местами видны острые ромбоэдры {4041} кальцита. В этом случае отчет-

ливо наблюдается грубошестоватая друзовая структура, а кальцит полупрозрачен и имеет темно-бурый цвет. На друзы кальцита нарастают друзовые корки желтовато-кремового доломита. Часто наблюдалось замещение кальцита мелкозернистым доломитом. Доломит замещал подстилающий кальцит по границам зерен, трещинам спайности и по зальбанду, затушевывая характерные черты друзовой структуры кальцита. Полного замещения кальцита доломитом не обнаружено. Толщина доломитовой корки зависит от мощности прожилков. В тонких прожилках доломит обычно отсутствует, в более мощных достигает толщины 0,8 см. При наличии полостей доломит окристаллизован. Кристаллы доломита в виде простых ромбоэдров величиной до 1 см имеют грубую мозаичную блочную поверхность и нередко слабо скручены по тройной оси симметрии. В полостях на доломит нарастают одиночные кристаллы бесцветного кальцита II генерации величиной до 1,5 см, представляющие собой обычную комбинацию тупого ромбоэдра $\{01\bar{1}2\}$ и призмы $\{10\bar{1}0\}$ в почти равном развитии. В наружных зонах роста граней кальцита, обращенных вверх, видны «присыпки» тончайших гибких и мягких гексагональных чешуек графита (?) (Григорьев, 1961). Иногда оставшаяся полость заполнена светло-бурым мягким озокеритом (?). В этом случае бесцветный кальцит II генерации сильно корродирован и почти целиком выщелочен. Пирит, часто присутствующий в прожилках в виде кубических кристаллов величиной до 0,5 мм, распределен крайне неравномерно. Он беспорядочно распределен в битуминозном кальците и наиболее темноокрашенных разностях доломита, часто приурочен к трещинкам и индукционным поверхностям между кристаллами кальцита, но его локализация не совпадает с локализацией вторичного доломита, замещающего кальцит I генерации. Пирит явно более поздний. Изредка кристаллики пирита нарастают на доломит, а один раз встречены в кальците II генерации. В одном случае на кристаллах пирита под кальцитом II наблюдались длиннопризматические кристаллы марказита длиной до 1 мм.

Пластинчатые кристаллы барита длиной 2—5 см и толщиной 0,3—0,6 см заключены в доломитовой корке на кальците I и обнаруживают индукционные поверхности разграничения с доломитом, указывающие на синхронный рост обоих минералов. Они представляют собой обычную комбинацию преобладающего пинакоида $\{001\}$ и подчиненной призмы $\{210\}$. На сколах пластинок по спайности видна зональность в распределении оттенков общей белой окраски барита. В части, прилегающей к точке прирастания, барит желтоватый, вероятно, за счет включений битума и иногда содержит очень мелкие кристаллики пирита. Периферическая часть имеет сиреневый оттенок, что соответствует более светлой окраске кристаллов доломита в друзах.

На сколе одного из кристаллов барита желтоватого оттенка была вскрыта изометрическая газовая вакуоля величиной 1,5 мм в форме отрицательного кристалла барита, в сечении по спайности (210) ограниченного гранями призмы (011). В нижней части вакуоли обнаружена пленка бурого битума, покрывающего только нижнюю половину вакуоли, причем в средней части толщина ее резко увеличена. В верхней же части видны очень мелкие желтоватые кристаллики какого-то органического вещества. Несомненно, здесь мы имеем дело с проявлением природного уровня, указывающим ориентировку образца относительно горизонта во время высыхания вакуоли, вероятно, первоначально выполненной нефтью парафинового ряда.

Местами кристаллы барита сильно корродированы или даже целиком выщелочены. Пустоты выщелачивания иногда почти нацело выполнены необычным перисто-дендритным доломитом, более поздним, чем друзовый доломит. Витерит нарастает только на участки корродированного барита, частично выполняет пустоты выщелачивания или локализуется в непосредственной близости от барита, замещенного поздним дендритным доломитом.



Витерит на кристалле доломита. Увел. 22

Витерит с поверхности большей частью покрыт тонкой пленкой позднего мелкозернистого барита.

Кристаллы витерита представляют собой обычные для этого минерала тройники, несущие слабо выраженную поперечную штриховку. Двойниковые швы на их поверхности незаметны, видимо, из-за коррозии ее поздним баритом. На сколе тройниковое сложение отчетливо видно. Кристаллы имеют необычный сильно удлинённый веретенособразный габитус. Местами правильная кривизна граней вдоль главной кристаллографической оси нарушается, тогда видно, что тройник представляет собой комбинацию псевдогексагональной призмы и очень острой дипирамиды. Грани призмы сложены пинакоидами (010) отдельных составляющих тройник индивидов. Дипирамида, судя по ее крутизне, вероятно, сложена гранями (031) разных индивидов. Одиночные веретенособразные кристаллы витерита наблюдались довольно редко, как правило, они срastaются в расходящиеся пучки или неполные сферолиты (см. рисунок). По плотности и оптическим свойствам якутский витерит ничем не отличается от арпакленского витерита и западноевропейских образцов. По измерениям в тяжелых жидкостях удельный вес его 4,3; $n_g = 1,676$; $n_m = 1,676$; $n_p = 1,528$. Оптически отрицательный, двухосный, дисперсия очень слабая $r > v$. Угол оптических осей очень малый. Визуальное сравнение рентгенограммы порошка с эталонной рентгенограммой арпакленского витерита обнаружило их тождество. Спектральный анализ витерита, произведенный Н. П. Ногаевой в лаборатории Амакинской экспедиции, показал небольшую примесь стронция и кальция, обычную для витерита.

Для выяснения условий образования витерита получены следующие данные:

- 1) минерал заключен в совершенно не метаморфизованной битуминозной свите Сибирской платформы (не изменены даже горючие сланцы);
- 2) прожилки, вмещающие витерит, локализованы в пределах незначительных по объему известковых конкреций, линз и прослоев доломитизированных известняков;

3) крустификационная текстура доломит-кальцитовых прожилок свидетельствует о выполнении зияющих трещин, целиком заполненных раствором, возможных только при очень малых глубинах образования (подтверждается геоморфологическими данными по северо-востоку Сибирской платформы);

4) источником вещества для образования витерита служили отдельные кристаллы барита, на которых они и возникли. Отсутствует витерит, возникший вне связи с локализацией отдельных кристаллов барита;

5) наличие битумов, пирита и легкорастворимых в слабых кислотах карбонатов свидетельствует о низких Eh и pH, близких к нейтральным, и вероятном содержании суспензии парафиновой нефти;

6) отсутствуют видимые следы эндогенных процессов или выходов напорных вод в изученных обнажениях.

Все эти данные надежно определяют условия возникновения доломит-кальцитовых прожилок с баритом в обстановке платформенного катагенеза битуминозных пород за счет местного источника материала. Возникновение зияющих трещин, выполненных прожилками, частично связано синерезисом известковых конкреций, частично с другими причинами, не установленными достоверно. Вероятна роль кливажных трещин отрыва. Кристаллизация в этих трещинах происходила в условиях застойных или малоподвижных растворов, возникших в местных источниках воды, содержащей суспензию парафиновой нефти или других сходных веществ. В оставшихся не заполненными кристаллическим веществом друзовых пустотах за счет очень локальных транспортных реакций шла коррозия барита и кристаллизация витерита. Перенос бария, вероятно, осуществлялся в виде бикарбонатов в застойных водах. Такие процессы возможны при очень низких концентрациях вещества носителя, т. е. HCO_3^- — иона. Транспортные реакции с участием бикарбонатных ионов имели место только в отдельных местах и ограниченное время, что привело к восстановлению первоначальных условий и замещению витерита баритом.

Авторы благодарят З. М. Протодряконову за образец арпакленского витерита.

Литература

- Григорьев Д. П. Онтогенез минералов. Изд-во Львов. ун-та, 1961.
Пилипенко П. П. Минералогия Западного Алтая. — Изв. Томск. ун-та, 1915, кн. 62.
Сидоренко А. В. Генезис витеритов Западного Копет-Дага. — Докл. АН СССР, 1947, 55, № 2.
Франк-Каменецкий В. А. Барит и витерит из Архыза и Джаланкола на Северном Кавказе. — Записки Всес. мин. об-ва, 1946, ч. 75, вып. 3.
Pelletier B. Analyse du carbonate de baryte native des mines de Zmeof dans les monts Altai en Sibirie. — Annal. Chem., 10, July — sept., 1791, p. 186—189.

Э. Д. ФРОМБЕРГ

К ВОПРОСУ О ГЕНЕЗИСЕ «РИДДЕРСКИХ ЯШМ»

Исследователям Рудного Алтая давно известны своеобразные, очень красочные породы, образующие невысокие скальные гряды с характерной матрацевидной отдельностью в долине р. Брексы в окрестностях г. Лениногорска. Это знаменитые «риддерские яшмы». Еще академик А. Е. Ферсман (1961) указывал, что «... Строго говоря, здесь настоящих яшм (кремнистых осадков) почти нет. Яшмами на Алтае называются окремненные порфиры и их туфы, кварцевые порфиры, песчаники и метаморфизованные сланцы». «Риддерские яшмы» не являются исключением и ранее описывались как вулканические брекчии, генезис которых оставался неясным.

Пластовая форма тел ни у кого не вызывала сомнений, и лишь в 1964 г. Д. Г. Ажгирей (устное сообщение) впервые отметил интрузивные взаимоотношения описываемых пород с вмещающими вулканогенно-осадочными толщами эйфеля. Наши исследования подтвердили интрузивную природу этих образований (Фромберг, 1969). Наблюдая эти породы, ни один исследователь не мог остаться равнодушным — свежий излом пород ласкает глаз тонкими едва уловимыми переходами цветов от нежного зеленого с чистым голубовато-синим оттенком до густого зеленого, на фоне которого резко выделяются многочисленные неправильной формы, остроугольные, иногда серповидной формы обломки от снежно-белого до ярко-розового цвета. Количество их составляет ~60—65% от объема пород. Границы обломков обычно резкие и четкие, иногда неясные, расплывчатые. Размеры их от 1—2 мм до 10—15 см, но преобладают 1,5—2 см (рис. 1).

Под микроскопом видно, что главными породообразующими минералами являются кварц и альбит с подчиненным количеством хлорита, серицита, эпидота и рудного вещества. Обломки и цементирующая масса (базис пород) имеют сходный минеральный состав, отличаясь количественными соотношениями породообразующих минералов и структурами.

Обломки состоят из бесцветного альбита № 2—3 и кварца, количество которых относится как 3:1. Иногда присутствуют тонкораспыленные рудные минералы (гематит), придающие некоторым обломкам розовый цвет. Альбит встречается в виде несдвойникованных неправильной формы выделений и удлинённых лейст размером до 0,3—0,4 мм. Такие формы характерны для метасоматического альбита. Кварц образует изометричные и неправильные лапчатые выделения размером до 0,2—0,3 мм. Преобладающая структура — микрогранобластовая со следами первично витрсфирового, иногда перлитового строения, подчеркивающегося тонким агрегатом рудных минералов (рис. 2, 3).

Цементирующая масса имеет порфиоровое строение и состоит из резких вкрапленников альбита и кварца, встречающихся в примерно равных количествах и составляющих не более 2—3% объема базиса пород,

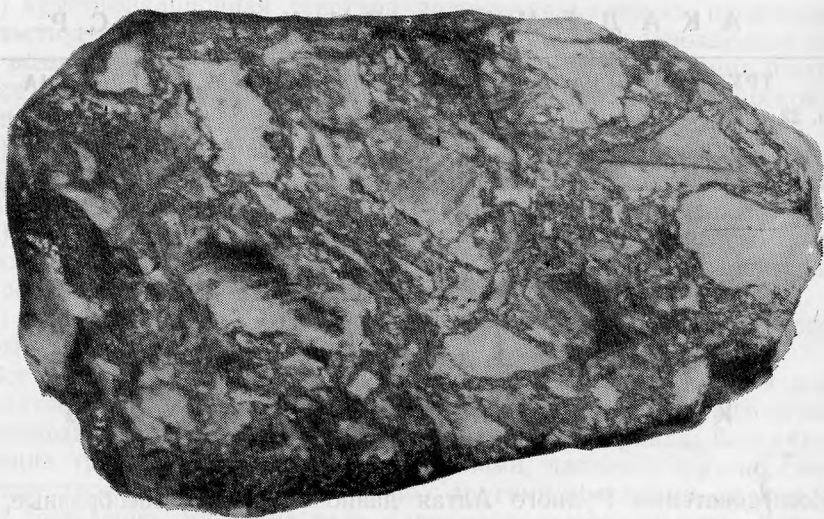


Рис. 1. «Риддерские яшмы», вид в полированном штуфе. Уменьш. 2

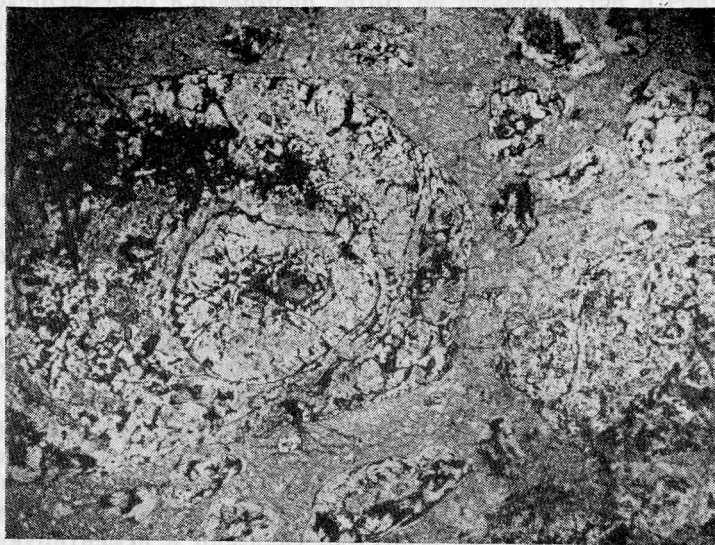


Рис. 2. Перлитовая отдельность в обломках. Увел. 10, один николю

и микрозернистого девитрификата кварца, альбита и хлорита с небольшим количеством серицита, эпидота и рудных минералов. Альбит № 2—3 во вкрапленниках образует слабо пелитизированные таблитчатые кристаллы размером до 0,5 мм с отношением длины к ширине как 3:1. Обычно хорошо развиты грани (010) и (001). Почти все кристаллы сдвойникованы по альбитовому закону. Простые двойники встречаются очень редко. В базисе пород альбита содержится около 60—65%. Он образует мелкие несдвойникованные изометричные и неправильной формы выделения размером до 0,1—0,2 мм. Кварц во вкрапленниках образует небольшие (до 0,4—0,5 мм) кристаллы неправильной формы с коррозионными заливами и вростками раскристаллизованного стекла. Обычны оскольчатые очертания, идиоморфные кристаллы встречаются чрезвычайно редко. В базисе пород кварца

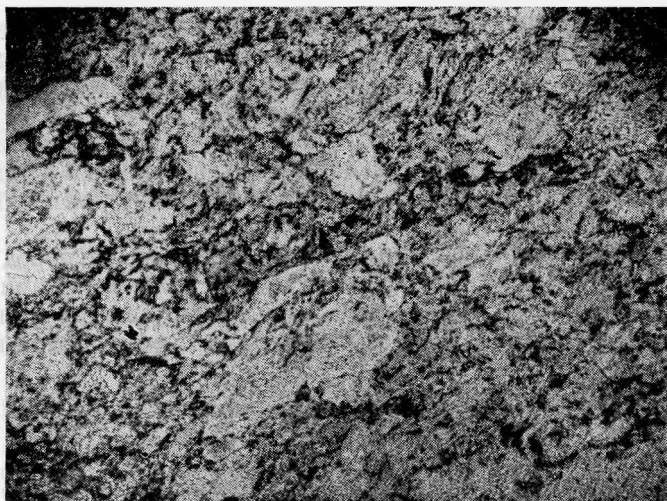


Рис. 3. Обломки и цементирующая масса. Увел. 10, один николь

содержится около 20—25%. Он образует мелкие изометричные и неправильной формы зерна размером до 0,1—0,2 мм. Хлорит образует мелкие (сотые доли миллиметра) низкополярные чешуйчатые выделения в базисе пород вместе с серицитом и эпидотом. Именно благодаря этим минералам базис пород приобрел свой характерный зеленый цвет.

Химический состав «риддерских яшм» (см. таблицу) близок к средним составам кислых субвулканических пород региона (Фромберг, 1971) и отвечает альбитизированным липаритам. Раздельный химический анализ обломков и цемента показал, что лейкократовые обломки отличаются резко повышенным содержанием щелочей (особенно натрия) и алюминия, что находится в соответствии с их минеральным составом. Цементи-

Химический состав «риддерских яшм»

№ образца	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O ⁺	H ₂ O ⁻	CO ₂	Σ
Ф-361/1*	74,46	0,24	13,62	0,64	1,94	0,06	0,87	0,58	4,44	2,72	0,51	—	0,03	100,11
Ф-361/6**	70,35	0,54	14,04	0,48	2,01	0,10	1,36	0,78	5,03	3,41	1,49	0,02	—	99,61
Ф-361/5**	67,35	0,57	18,83	0,27	0,35	сл.	0,24	0,77	8,05	4,45	—	0,04	—	99,92
Ф-361/4***	73,30	0,48	11,64	0,30	2,96	0,10	1,75	0,99	4,00	2,45	1,55	—	—	99,52

Аналитики Г. А. Герасимова и В. В. Пецко.

Числовые характеристики по А. Н. Заварицкому

№ образца	a	c	в	x	a'	c'	m'	f'	Q	n	t	φ
Ф=361/1	13,2	0,6	6,3	79,9	43,5	—	21,2	35,3	32,9	70,4	0,2	8,8
Ф=361/6	15,5	0,9	5,6	78,0	17,8	—	40,5	41,7	24,1	69,2	0,6	7,1
Ф=361/5	23,5	0,4	1,4	74,7	—	33,3	28,8	37,9	2,0	73,2	0,6	14,2
Ф=361/4	11,8	1,1	6,7	80,4	12,7	—	42,2	45,1	36,1	72,2	0,5	3,9

* Валовой состав пород.

** Лейкократовый обломок.

*** Цементирующая масса.

рующая масса в отличие от обломков обогащена магнием и железом, что объясняется широким развитием в ней хлорита. Вариации химического валового состава пород объясняются различными количественными соотношениями обломков и цементирующей массы.

Процессы, в результате которых породы приобрели современный облик, проявились в их полной девитрификации и интенсивной альбитизации, в результате чего они представляют собой метасоматически измененные, трудно диагностируемые породы.

Форма тел и первично стекловатое обломочное строение пород позволяют считать их интрузивными гиалокластитами (гиалокластитами называют стекловатые вулканогенно-обломочные породы эффузивного или субвулканического происхождения). Породы такого типа нередки среди вулканитов Рудного Алтая.

Литература

- Ферсман А. Е. Рассказы о самоцветах. Изд-во АН СССР, 1961.
Фромберг Э. Д. О гиалокластитах на Рудном Алтае и их фациальности. — Бюлл. МОИП, отд. геол., 1969, № 5.
Фромберг Э. Д. Петрохимия фаций вулканических пород Синюшинского антиклинория (Рудный Алтай). — Бюлл. МОИП, отд. геол., 1971, № 6.

А. П. ХОМЯКОВ, А. А. ВОРОНКОВ

НОВЫЕ СИЛИКАТЫ ЦИРКОНИЯ В ЛОВОЗЕРСКОМ И ХИБИНСКОМ МАССИВАХ

В настоящей статье приводится краткая характеристика двух новых минералов, обнаруженных одним из авторов (А. П. Хомяковым) в 1966 г. Минерал № 1 встречен в районе Умбозера (Ловозерский массив), минерал № 2 — в долине Гакмана (Хибинский массив). Рентгеноструктурное изучение их выполнено А. А. Воронковым.

Минерал № 1. При тщательном микроскопическом изучении келдышита (Герасимовский, 1962; Хомяков и др., 1969) среди его общей полисинтетически сдвойникованной массы снежно-белого цвета удалось обнаружить несколько однородных и совершенно прозрачных выделений диаметром до 1 мм, которые первоначально были приняты за монокристаллы келдышита. Основанием для этого послужила близость показателей преломления и плотности найденного минерала и келдышита. Однако рентгенографическое исследование прозрачных выделений методом порошка (табл. 1) показало, что в данном случае мы имеем дело с новой фазой, отличной от келдышита. Для этой фазы методом Лауэ была установлена триклинная сингония. Параметры решетки, полученные по рентгенограммам качания, имеют значения: $a_0=6,66\text{Å}$, $b_0=8,83\text{Å}$, $c_0=5,42\text{Å}$, $\alpha=92^\circ 45'$, $\beta=94^\circ 15'$, $\gamma=72^\circ 20'$. Пространственная группа $P1$. Отсутствие параметров решетки для келдышита не дает возможности установить степень структурного родства между этими двумя природными фазами.

Минерал № 1 бесцветный, оптически отрицательный, $2V=83^\circ$, $n_g=1,718$, $n_m=1,697$, $n_p=1,670$ *. Плотность, определенная микрометодом (В. Ф. Недобой), равна $3,2\pm 0,1$. Крайне ограниченное количество материала не позволило получить непосредственно данные о химическом составе минерала. Однако на основании некоторых косвенных признаков уже на предварительной стадии исследований предполагалось, что его состав можно считать близким или подобным составу келдышита $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$. Это предположение удалось подтвердить на основе следующих данных:

1. Микроспектральным анализом, выполненным по нашей просьбе Н. В. Королевым (Государственный оптический институт), установлено, что минерал № 1 и келдышит характеризуются идентичным соотношением интенсивностей линий главных компонентов, в частности циркония и кремния.

2. Методами структурного анализа (Воронков и др., 1970) доказано, что элементарная ячейка рассматриваемого минерала содержит 2 атома

* Здесь и у минерала № 2 угол оптических осей измерен в коноскопе на столике Федорова (по расхождению гипербол), показатели преломления определены методом фокального сканирования.

Межплоскостные расстояния минерала № 1

<i>l</i>	<i>d</i> (Å)	<i>l</i>	<i>d</i> (Å)	<i>l</i>	<i>d</i> (Å)	<i>l</i>	<i>d</i> (Å)
35	6,14	25	2,508	20	1,767	25	1,345
40	4,72	20	2,466	25	1,719	20	1,315
65	4,18	20	2,292	15	1,649	25	1,246
60	3,98	40	2,225	20	1,618	20	1,230
20	3,50	25	2,110	15	1,592	25	1,206
35	3,20	20	2,006	25	1,543	15	1,194
100	2,910	25	1,947	25	1,450	20	1,173
65	2,712	20	1,893	20	1,390	20	1,166
						25	1,161

циркония, 4 атома кремния, 4 атома натрия и 14 атомов кислорода, т. е. две «молекулы» $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$.

3. Порошкограмма келдышита, прокаленного при 500—600° С, полностью идентична дебаеграмме минерала № 1, который, возможно, является его полиморфной высокотемпературной модификацией.

На основании изложенного минералу № 1 может быть приписана идеализированная формула $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$.

Минерал № 2 входит в состав концентрически-зональных агрегатов (овоидов), образующих неравномерную вкрапленность в существенно эгриновых метасоматических породах. Внешняя зона овоидов, имеющих размеры от нескольких миллиметров до 2—3 см в диаметре, сложена эвдиалитом, а внутренняя — агрегатом циркона и минерала № 2. Этот минерал представлен зернами неправильной формы, размеры которых колеблются от субмикроскопических до 1—3 мм. Цвет палево-желтый, блеск матовый и жирный. Полупрозрачный. Плотность около 3,3. Оптически двухосный, отрицательный, $2V = 11^\circ$, $n_g \approx n_m = 1,715$, $n_p = 1,665$.

Таблица 2

Межплоскостные расстояния минерала № 2

<i>l</i>	<i>d</i> (Å)	<i>l</i>	<i>d</i> (Å)	<i>l</i>	<i>d</i> (Å)	<i>l</i>	<i>d</i> (Å)
36	4,268	52	2,1325	64	1,6302	16	1,3489
32	4,151	32	2,0187	40	1,5945	12	1,3221
28	3,351	20	1,8012	16	1,5423	12	1,3141
68	2,946	20	1,7750	12	1,4792	20	1,3018
100	2,761	24	1,6881	48	1,3810	16	1,2913
12	2,3830	36	1,6638	12	1,3601	28	1,2672
						44	1,2517

По своей дебаеграмме (табл. 2) минерал № 2 не сопоставляется ни с одним из известных минералов. Монокристалльными методами (Лауз, качания и КФОР) установлено, что в первом приближении он обладает ромбоэдрической симметрией — клас $\bar{3}m$, параметры ячейки $a = 14,10 \text{ \AA}$, $\alpha = 46^\circ 30'$. С большой долей вероятности реальная симметрия понижается до моноклинной или триклинной. Параметры решетки в этом случае имеют значения: $a_0 = 19,22 \text{ \AA}$, $b_0 = 11,10 \text{ \AA}$, $c_0 = 14,10 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 116^\circ 30'$, $\gamma = 90^\circ$. По всем

трем осям существуют четко выраженные псевдопериоды: $a' = a/2, b' = b/2, c' = c/2$.

Ограниченное количество минерала не позволило произвести его полный химический анализ. Однако, исходя из особенностей парагенезиса (наличие в ассоциации эвдиалита и циркона), высокого светопреломления и удельного веса, можно было предполагать, что он, как и минерал № 1, представляет собой силикат циркония. В навеске 5,6 мг методом фотометрии пламени (Г. Н. Попова) было установлено, что он содержит 26,2 вес. % крупных катионов, главным образом калия (K_2O —23,5%, Na_2O —1,8%, CaO —0,9%), что близко соответствует теоретически вычисленному содержанию K_2O в минерале с предполагаемой формулой $K_2ZrSi_2O_7$ (27,9%).

В дальнейшем было установлено, что как порошкограмма, так и все монокристалльные снимки минерала № 2, включая развертки слоевых линий, совпадают с аналогичными рентгенограммами синтетической фазы $K_2ZrSi_2O_7$, полученной в Уральском политехническом институте им. С. М. Кирова (Полежаев, Чухланцев, 1969) и исследовавшейся в Институте кристаллографии АН СССР (Чернов и др., 1970). Практически одинаковыми оказались и параметры решетки обеих фаз (для синтетической фазы $a_0 = 19,10 \text{ \AA}$, $b_0 = 11,20 \text{ \AA}$, $c_0 = 14,26 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 116^\circ 30'$, $\gamma = 90^\circ$). Отсюда следует, что химический состав природного и искусственного соединений одинаков с точностью до возможных в природном минерале незначительных замещений. Таким образом, минералу № 2 можно приписать идеализированную формулу $K_2ZrSi_2O_7$ и выделить его в самостоятельный минеральный вид.

Находка двух новых охарактеризованных выше минералов дополняет сведения о формах концентрации циркония в массивах нефелиновых сиенитов.

Литература

- Воронков А. А., Шумяцкая Н. Г., Пятенко Ю. А. О кристаллической структуре новой природной модификации $Na_2ZrSi_2O_7$. — Ж. структ. хим., 1970, 11, № 5.
Герасимовский В. И. Келдышит — новый минерал. — Докл. АН СССР, 1962, 142, № 4.
Полежаев Ю. М., Чухланцев В. Г. Тройные соединения системы $K_2O-ZrO_2-SiO_2$. — Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 1969, 5, № 10.
Хеомяков А. П., Казакова М. Е., Воронков А. А. Новые данные о келдышите. — Докл. АН СССР, 1969, 189, № 1.
Чернов А. Н., Чухланцев В. Г., Воронков А. А., Максимов Б. А., Илюхин В. В. О двух модификациях циркониевого диортосиликата калия. — Кристаллография, 1970, 15, № 2.

М. Е. ЯКОВЛЕВА

**О МИНЕРАЛОГИЧЕСКОМ СОСТАВЕ МУЛДАКАЕВСКОЙ,
АУШКУЛЬСКОЙ
И ТАШАУЛОВСКОЙ ЯШМЫ БАШКИРСКОЙ АССР**

Мулдакаевская яшма образует группу крупных монолитов (рис. 1) в нескольких километрах к западу от дер. Мулдакаево. Глыбы лежат на поверхности у подножия небольшой горы, сложенной змеевиками. Неглубокие канавы и закопашки вокруг них также вскрывают сильно рассланцованные и выветрелые змеевики. На глыбах никаких признаков змеевиков не обнаружено. По литературным данным (Смолин, 1968; Ферсман, 1954, 1960), большое количество крупных монолитов встречено также в золотонной Мулдакаевской россыпи.

А. Е. Ферсман о мулдакаевской яшме писал, что «это серо-синяя яшма, удивительной мягкости тона, с мелкими и тонкими черными жилочками в волнах синеватого, зеленоватого и пепельного цветов. Иногда она приобретает зелено-синий цвет и в этом случае не имеет себе равной по красоте» (1954, стр. 347).

Минеральный состав мулдакаевской яшмы (Николаевской, обр. 2840) кратко списан М. Е. Яковлевой и Л. С. Путаловой (1971). Здесь же будет

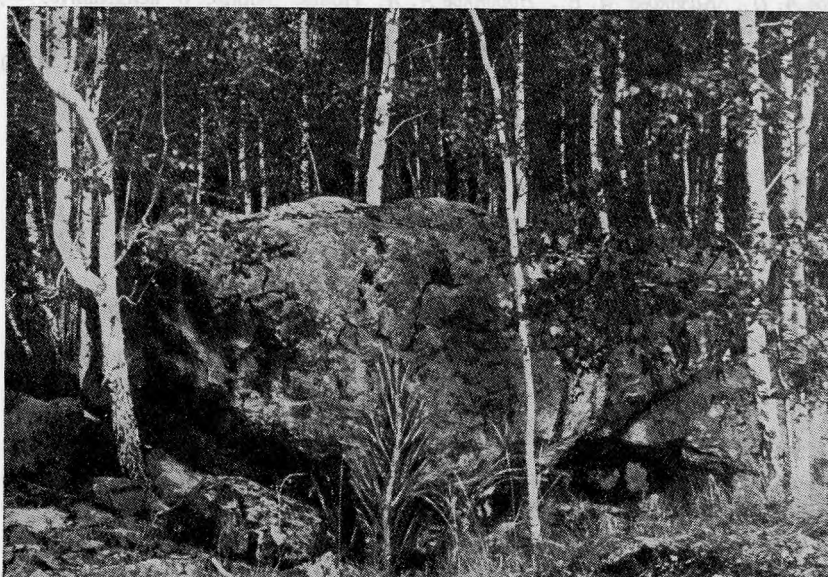


Рис. 1. Мулдакаевская синяя яшма

дана более подробная характеристика. Минералами, слагающими породу, являются кварц, амфибол, альбит; акцессорная примесь представлена гранатом, сфеном и магнетитом. К в а р ц развит в виде изометричных зерен то с полигональными прямолинейными, то с зазубренными контурами. Размер зерен от 7 до 20 мк. В секущих породу прожилках размер зерен кварца достигает 0,07—0,15 мм. А м ф и б о л образует войлок из тонких иголок, величина которых редко достигает 120×2 мк, обычно же около 20 мк в длину. В наиболее крупных иголочках заметен плеохроизм, от светло-желтоватого по Np' до светло-зеленого по Ng' ; $c:Ng'$ около 26°. Расшифровка дифрактограммы позволяет отнести амфибол к щелочной разновидности (Гинзбург и др., 1961). А л ь б и т микроскопически неразличим, и его присутствие установлено только по дифрактограммам. Г р а н а т развит в виде очень мелких (редко до 2 мк) изометрических изотропных зерен, то рассеянных в породе, то образующих ветвящиеся очень тонкие цепочки. С ф е н также в виде очень мелких изометрических зерен, но с хорошо различимым высоким двупреломлением ассоциируется с гранатом. М а г н е т и т встречается очень редко в виде мельчайших зерен. Структура породы нематогранобластовая, текстура массивная. Однако секущие породу кварцевые прожилки шириной до 0,2 мм, в которых наряду с более зернистым, чем в основной массе, кварцем присутствуют иголки актинолита, а также подобные расщепленным волокнам цепочковидные скопления граната с примесью сфена, придают породе при шлифовке брекчиевидный облик.

Химический состав (в вес. %) яшмы мулдакаевской (обр. 3840), аушкульской (обр. 72836) и ташауловской (обр. 7244) (аналитик Г. А. Осалодкина)

Компоненты	2840**	72836	72441**	Компоненты	2840	72836	72441
SiO ₂	84,27	69,48	82,16	CaO	0,90	0,42	3,95
TiO ₂	0,15	Не обн.	Не обн.	Na ₂ O	2,94*	4,99	0,02
Al ₂ O ₃	6,52	18,83	7,14	K ₂ O	0,25	4,28	0,03
Fe ₂ O ₃	1,49	0,48	0,27	H ₂ O ⁺	0,26	1,09	1,52
FeO	0,70	Не обн.	1,84	H ₂ O ⁻			0,56
MnO	0,24	0,07	0,04	S		Не опр.	1,14
MgO	2,12	0,45	1,35	С у м м а . . .	99,84	100,09	100,02

* Содержание в породе Na₂O непостоянно и достигает 4,52%.

** Спектрально установлена незначительная примесь Ga, V, Cu, Co, Ni, Cr.

*** Спектрально установлена незначительная примесь Sn, Ga, V, Cu, Zn, Ni, Zr, Ba, La, J.

Химический анализ яшмы приведен в таблице. Ориентировочный пересчет анализа на количественный минералогический состав позволяет предположить, что в породе содержится около 60—65% кварца, 20—25% альбита, 15—17% амфибола и не более 1% граната со сфеном. На дифрактограммах образцов хорошо проявлены пики кварца, альбита и амфибола. На кривой нагревания зафиксированы две эндотермические остановки: одна при 575° С отражает модификационное превращение кварца, а другая при 980—993° С соответствует, по-видимому, разложению амфибола. Аналогичная обстановка наблюдалась при нагревании синей яшмовидной породы месторождения Кентерлау из Казахстана, содержащей войлокоподобный щелочный амфибол (Яковлева, Путалова, 1971).

Синий с зеленым оттенком цвет мулдакаевской яшмы вызван амфиболом, различная концентрация которого создает различную густоту синего цвета и различные оттенки то серого, то зеленого цвета.

По составу и структуре мулдакаевская яшма очень похожа на роговик, но не исключено, что она представляет собой шлировые обособления ультраосновной магмы, так как аналогичные образования встречены в ультраосновных породах Казахстана (Яковлева, Путалова, 1971).

Аушкульская яшма залегает на восточном склоне горы Ауштая, образуя каменную россыпь в соседстве с коренными выходами известняков. Находится ли она в непосредственном контакте с известняками или россыпь обломков не является коренной, достоверно установить не удалось, но в поле сложилось впечатление в пользу первого предположения.

Характерная особенность аушкульской яшмы заключается в присутствии мелких (длиной до 3, реже 5 мм) ветвящихся дендритов и звездочек черного и серого цвета, резко выделяющихся на светлом сероватом и серовато-розовом фоне «... Иногда сероватый камень прорезан большими жилками бурой или буро-красной окраски, образующими крупные ветвистые формы. Петрографически аушкульская яшма является настоящей кристаллической породой» (Ферсман, 1960, стр. 135). Прожилки местами фистончатые шириной до 1 см. Границы их резкие, в некоторых образцах подчеркнутые скоплениями мельчайших черных дендритов. Сочетания изгибающихся прожилков со скоплениями дендритов иногда создают причудливые рисунки. В породе различными фенокристы таблитчатого полевого шпата до 2,5 мм, реже округлой формы кварца до 2 мм.

Под микроскопом описываемая порода состоит преимущественно из микрокристаллического альбита, калиевого полевого шпата и кварца с редкими фенокристами альбита и еще более редкими — кварца. Альбит в основной массе образует таблички размером 0,06—0,1 мм в длину. По альбиту развивается г и б б с и т, величина чешуек которого около 3, реже до 10 мк. Гиббсит легко устанавливается при смачивании поверхности образца спиртовым раствором ализарина, окрашивающего его в ярко-розовый цвет. Калиевый полевой шпат представлен ксеноморфными зернами, лишенными решетчатого строения. Кварц образует изометричные кристаллы псевдокубического облика размером 0,03—0,05 мм. Структура основной массы панидиоморфнозернистая. Порода принадлежит к гранит-порфирам. Химический состав ее приведен в таблице. При пересчете химического анализа на минералогический получены следующие данные: альбита 43, калиевого полевого шпата 25, кварца 25, гиббсита 7%. На дифрактограмме хорошо проявлены пики всех минералов, кроме гиббсита, вероятно, в связи с его малым количеством.

Дендриты под микроскопом представлены бурым веществом со светопреломлением меньшим, чем у бальзама. Они состоят из тонких шнурочков, протягивающихся между зернами полевых шпатов и кварца, по спайности в полевых шпатах и по трещинам в кварце. Причудливые изгибы и разветвления бурого вещества создают ветвящийся рисунок (рис. 2 и 3). После прокаливании образца породы, обогащенного дендритами, при 900° С он окрасился в светлый кремовый цвет и дендриты исчезли. Это обстоятельство, а также низкое светопреломление дендритов дают основание считать, что они представлены органическим веществом, которое проникло в уже затвердевшую породу и осело по микротрещинкам, повторяя их форму.

В бурых прожилках под микроскопом различимы мелкие зерна и пластинки ярозита ярко-желтого цвета, со слабым плеохроизмом, одноосного, отрицательного, с очень высоким свето- и двупреломлением. Ярозит развивается по альбиту. Качественным анализом в составе прожилков установлено большое количество серы. Бурые прожилки образовались, вероятно, до дендритов, которые не проникают внутрь этих прожилков, а в некоторых случаях, достигая их, оседают вдоль зальбандов.

Следовательно, аушкульская яшма является полнокристаллической породой гранит-порфирированного состава, в которую вначале по трещинам про-

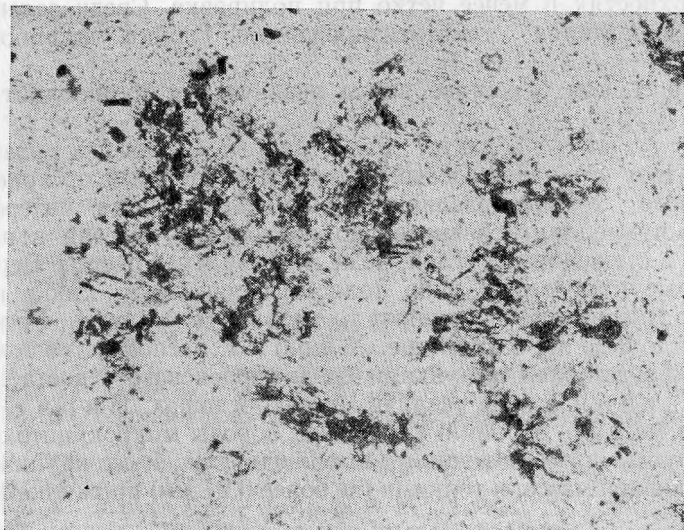


Рис. 2. Дендриты органического вещества в ашкульской яшме. Увел. 70, один николь

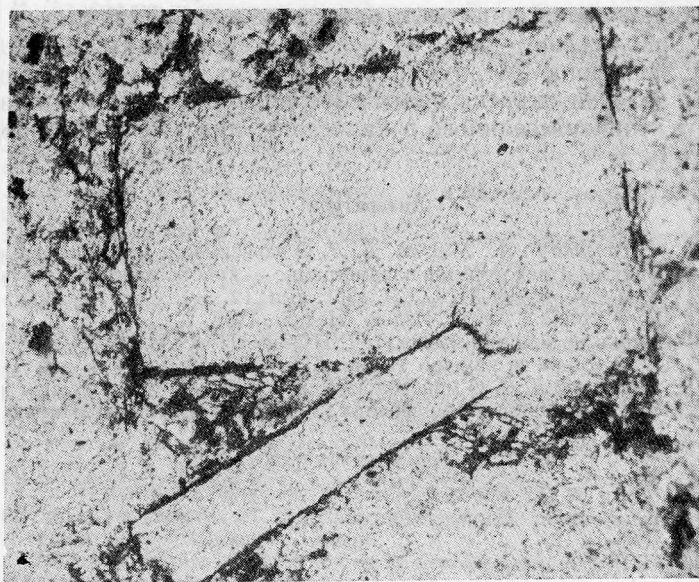


Рис. 3. Дендриты органического вещества в ашкульской яшме. Увел. 90, один николь

никли обогащенные железом и серой растворы, за счет которых и кристаллизовался ярозит, образуя бурые прожилки. Позднее в породу по капиллярам проникли растворы, обогащенные органическим веществом, отложившимся по границам зерен и в трещинках, образуя мелкие черные веточки и звездочки. Оба эти процесса создали породу с неповторимыми декоративными особенностями.

Ташауловская яшма (обр. 72441) принадлежит к параллельно-ленточным разностям с шириной полос не более 1 см. Цвет яшмы глубоко зеленый различной интенсивности в разных слоях, что резко проявляется на вывет-

релых поверхностях и менее четко при полировке. Среди зеленых слоев изредка наблюдаются гематитизированные слои шириной около 0,5 мм.

Под микроскопом в составе яшмы различаются пумпеллит, хлорит, халцедон и пирит.

Пумпеллит образует изометричные зернышки размером от 1 до 7 мк. Цвет его ярко-зеленый, плеохроизм сильный от ярко-зеленого до бесцветного, хорошо различимы аномальные цвета интерференции. В основном пумпеллит сравнительно равномерно рассеян в породе, но встречаются и стяжения округлой, реже неправильной формы. Вероятно это поры, которые пумпеллит либо полностью заполняет, либо выстилает в них стенки, а середину выполняют то хлорит, то халцедон. Размер таких образований до 0,25 мм в диаметре. Хлорит распознается только в порах, где он представлен чешуйками бледно-зеленоватого цвета длиной до 5 мк. Халцедон также различим только в порах. Пирит представлен редкими мелкими зернами. Структура породы микрокристоллическая с округлыми обособлениями, выполненными более крупными зернами, чем в основной массе, и тонкими (не более 0,01 мм) прожилками пумпеллита.

На дифрактограмме хорошо проявлен кварц и плохо пумпеллит. Последний представлен относительно интенсивным пиком 2,897 и слабыми пиками 4,38; 3,78; 2,95; 2,73 Å. При расчете химического анализа яшмы (см. таблицу) на минеральный состав оказалось в избытке около 2% глинозема, который был отнесен к каолиниту, тем более, что порошок яшмы не окрашивается спиртовым раствором ализарина.

Очень приблизительно количественный минеральный состав яшмы следующий: халцедона 72%, пумпеллита 17%, хлорита 4%, каолинита 5%, пирита 2%. Зеленая окраска яшмы обусловлена в основном присутствием пумпеллита, тонкорассеянного в халцедоне, при второстепенном влиянии хлорита.

Литература

- Гинзбург И. В., Сидоренко Г. А., Рогачев Д. Л. О зависимости между главными изоморфными замещениями и некоторыми параметрами. — кристаллической структуры амфиболов. — Труды Мин. музея АН СССР, 1961, вып. 12.
- Смолин А. П. Яшмы Урала и Алтая. Изд-во «Недра», 1968.
- Ферсман А. Е. Очерки по истории камня, т. I, Изд-во АН СССР, 1954.
- Ферсман А. Е. Путешествие за камнем. Изд-во АН СССР, 1960.
- Яковлева М. Е., Пугалова Л. С. О минералогическом составе некоторых яшм и о причине их окраски. — Новые данные о минералах СССР, вып. 20. Изд-во «Наука», 1971.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

<i>Барсанов Г. П., Чепижный К. И.</i> О генетических типах вициналей на гранях кристаллов кварца	3
<i>Барсанов Г. П., Сергеева Н. Е., Чепижный К. И.</i> О симметрии и строении форм растворения на пинакоиде кристаллов кварца	14
<i>Виноградова Р. А.</i> О серпентинах из скарного месторождения Маргоз (Восточный Саян)	26
<i>Гинзбург И. В.</i> О структурном типоморфизме пироксенов (исходя из объема элементарной ячейки)	36
<i>Добровольская М. Г., Шадлуи Т. Н., Дудыкина А. С., Есикова Г. С., Вьяльсов Л. Н.</i> Особенности состава и некоторых свойств галенита отдельных месторождений Восточного Забайкалья	60
<i>Дорфман М. Д., Икорский С. В., Самойлович М. И., Лебедев В. С.</i> О природе включений эгрина в нефелине Хибинского щелочного массива	70
<i>Иванова Т. Н., Фекличев В. Г.</i> Исследование микротвердости сподуменов	81
<i>Корнетова В. А., Казакова М. Е.</i> Ураново-редкоземельный циртолит из пегматитовых жил Адун-Чолона	91
<i>Кудряшова В. И.</i> Апофиллит из шаровых лав района пос. Тура (Эвенкийский национальный округ)	96
<i>Орлов Ю. Л., Буберман Г. С.</i> К характеристике алмазов, по физическим свойствам относящихся к промежуточному типу	102
<i>Орлов Ю. Л., Татьяна Н. А.</i> Узоры дупреломления и их происхождение в кристаллах алмаза	108
<i>Свешникова Е. В., Бурова Т. А.</i> Минералы группы вёлерита и титан-розенбушит из нефелиновых сиенитов Заангарья	119
<i>Сергеева Н. Е., Еремин Н. И.</i> Микроморфологические и фазовые изменения титаномагнетита при нагревании	124
<i>Соколова М. Н., Забавникова Н. И., Рудницкая Е. С.</i> Новые данные о составе ломоносита и мурманита	129
<i>Фельдман Л. Г., Сурков Б. К., Столярова Т. И.</i> Флюоцерит из редкометалльных гранитов Северного Тянь-Шаня и некоторые данные к генетической минералогии фторидов редкоземельных элементов	143
<i>Чистякова М. Б., Свешникова О. Л., Казакова М. Е.</i> Аксессуарный колумбит из пегматитов Кента (Центральный Казахстан)	159
<i>Яковлева М. Е.</i> Яшмы дер. Старомуйнаково Учалинского района Южного Урала	166
<i>Яхонтова Л. К., Грудев А. П.</i> О механизме окисления арсенопирита	172

Минералогические заметки

<i>Анненкова Г. А.</i> Поступления в Минералогический музей АН СССР в 1971 году	179
<i>Архангельская В. В., Тулохонов М. И.</i> Гадолинит из экзоконтакта метасоматических щелочных гранитоидов Восточной Сибири	182
<i>Велихова Н. А.</i> Эволюция состава и магнитной восприимчивости кальцита в процессе постмагматического минералообразования	188
<i>Гинзбург И. В., Разманова З. П.</i> Результаты рентгеновского изучения бурого фассаита из Якутии	191
<i>Дорфман М. Д.</i> Сростки кристаллов ильменита типа «розы» в Хибинском щелочном массиве	195
<i>Кудрин В. С., Кудрина М. А., Столярова Т. И.</i> Новые данные о минералах группы ринкита	199
<i>Осолодкина Г. А., Анненкова Г. А.</i> О войлокоподобном актинолите Приполярного Урала	204
<i>Степанов В. И., Илупин И. П.</i> О находке витерита в осадочных породах северо-восточной части Сибирской платформы	207
<i>Фромберг Э. Д.</i> К вопросу о генезисе «риддерских яшм»	211
<i>Хомяков А. П., Воронков А. А.</i> Новые силикаты циркония в Ловозерском и Хибинском массивах	215
<i>Яковлева М. Е.</i> О минералогическом составе Мулдакаевской, Аушкульской и Ташауловской яшмы Башкирской АССР	218

УДК 549.752.332:552.322.2(574.3)

Аксессорный колумбит из пегматитов Кента (Центральный Казахстан). Чистякова М. Б. и др. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 22. Изд-во «Наука», 1973.

Описан колумбит своеобразного состава, содержащий большое количество марганца и ниобия. Железо присутствует в виде Fe^{2+} и Fe^{3+} . На основании результатов рентгеновского и термического изучения делается предположение о вхождении в колумбиты Mn^{3+} . Табл. 5. Библ. 11 назв. Илл. 2.

УДК 549:553.89(234.853)

Яшмы дер. Старомуйнаково Учалинского района Южного Урала. Яковлева М. Е. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 22. Изд-во «Наука», 1973.

Яшмы представлены параллельно-полосчатыми и сургучными ситцевыми разновидями. Главные минералы первых — кварц, элидот, гранат и гематит. Кроме того, встречаются альбит, актинолит, серицит, биотит, пьомонит, магнетит и пирит. Гранат принадлежит андрадиту и гроссуляр-спессартин-андрадиту. Сургучные ситцевые яшмы сложены кварцем, гематитом и магнетитом. Яшмы подверглись низкотемпературному региональному метаморфизму. Табл. 2. Библ. 9 назв.

УДК 549.755.34

О механизме окисления арсениопирита. Яхонтова Л. К., Грудев А. П. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 22. Изд-во «Наука», 1973.

Стационарный электродный потенциал арсениопирита в дистиллированной воде составляет $+0,32$ в. Для минерала, находящегося в гальванической паре с пиритом, он повышается; с сульфосеннидами — понижается незначительно или меняется; с арсенидами — снижается существенно. При окислении арсениопирита в кислой среде и в условиях быстрого отвода продуктов окисления может образоваться симплезит. Щелочная среда благоприятствует скородитизации. Табл. 2. Библ. 9 назв. Илл. 1.

УДК 549(1)

Поступления Минералогического музея АН СССР в 1971 г. Анненкова Г. А. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 22. Изд-во «Наука», 1973.

В 1971 г. фонды музея пополнились 1100 образцами из советских и зарубежных месторождений. Приводится описание наиболее интересных образцов и двух новых экспозиций. Илл. 6.

УДК 519.615.2:552.33(571.5)

Гадолинит из экзоконтакта метасоматических щелочных гранитоидов Восточной Сибири. Архангельская В. В., Тулохонов М. И. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 22. Изд-во «Наука», 1973.

Гадолинит из пород экзоконтакта метасоматических гранитоидов Восточной Сибири является метамиктным торогадолинитом и характеризуется повышенными содержаниями Th , Sa , Fe^{2+} . Приведены особенности происхождения минерала, его физические и оптические свойства, результаты рентгеноструктурного, термического, микрохимического и спектрального анализов, состав редких земель в нем. Табл. 3. Библ. 5 назв. Илл. 1.

УДК 549.742.111

Эволюция состава и магнитной восприимчивости кальцита в процессе постмагматического минералообразования. Велихова Н. А. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 22. Изд-во «Наука», 1973.

Для выявления пяти типов разнотемпературных кальцитов установлена прямая взаимосвязь между содержанием суммы FeO и MnO , величиной магнитной восприимчивости и условным потенциалом ионизации. Библ. 8 назв. Илл. 3.

УДК 548.735.2/4:549.642.24(577.86)

Результаты рентгеновского излучения бурого фассаита Якутии. Гинзбург И. В., Рязанова З. П. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 22. Изд-во «Наука», 1973.

У фассаита, содержащего $0,44 Al_{IV}$ и $0,36 (Fe^{3+}, Al, Ti)_{VI}$ на монокристаллах определена пространственная группа $C 2/c$ и параметры ячейки, значения которых необычно малы. По этим данным проиндифицирована порошковая рентгенограмма. Табл. 3. Библ. 8 назв.

УДК (471.21), 549.641.23

Сростки кристаллов ильменита типа «розы» в Хибинском щелочном массиве. Дорфман А. М. Д. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 22. Изд-во «Наука», 1973.

Описан редкий случай сростания кристаллов ильменита в форме розы в Хибинском щелочном массиве. Выделяются два типа сростков, которые в своем конечном развитии имеют в плане псевдогексагональные очертания. Образование сростков типа «розы», по-видимому, связано не только с закономерным ростом, но и с явлением расщепления. Табл. 2. Библ. 2 назв. Илл. 4.

УДК 549.643.22(471.501)

О войлокоподобном актинолите Приполярного Урала. Осолодкина Г. А., Анненкова Г. А. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 22. Изд-во «Наука», 1973.

Приведены морфологическое описание, оптическая характеристика, сравнительная рентгенометрия, химический анализ и его пересчет для образца из альпийских жил. Табл. 1. Библ. 3 назв. Илл. 1.

УДК 549.66.

Новые данные о минералах группы ринкита. Кудрин В. С. и др. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 22. Изд-во «Наука», 1973.

Описаны минералы группы ринкита — ринколит, ринкит, ловчоррит и вудьяврит, акцессорные минералы нефелин-сиенитовых пегматитов, образовавшиеся преимущественно в этой автометасоматической альбитизации. Приведены условия нахождения, физические свойства, рентгеновские данные, для ринкита и ловчоррита — химический состав. Ловчоррит характеризуется высоким содержанием тория. Ринкит отличается необычной ориентировкой оптической индикатрисы. Табл. 2. Библ. 5 назв. Илл. 1.

УДК 549.742.23:552.14(571.56)

О находке витерита в осадочных породах северо-восточной части Сибирской платформы. Степанов В. И., Илупин И. П. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 22. Изд-во «Наука», 1973.

Приведены данные о конкрециях и линзах доломитизированных известняков из битуминозной свиты нижнего кембрия, содержащих обильные категенические доломит-кальцитовые прожилки с редкими кристаллами барита и озокеритом. Кристаллы витерита расположены в участках выщелачивания отдельных кристаллов барита и в свою очередь замещаются поздним мелкозернистым баритом. Кроме того, приведены сведения о новом типе минералогических уровней, возникших за счет высыхания включения нефти в кристаллах барита. Библ. 5 назв. Илл. 1.

УДК 549.533.89(574.4)

К вопросу о генезисе «риддерских яшм». Фромберг Э. Д. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 22. Изд-во «Наука», 1973.

Петрографические и минералогические особенности «риддерских яшм» позволяют считать их метаморфизованными гналокластитами. Табл. 1. Библ. 4 назв. Илл. 3.

УДК 549.6(470.21)

Новые силикаты циркония в Ловозерском и Хибинском массивах. Хомяков А. П., Воронков А. А. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 22. Изд-во «Наука», 1973.

На основании результатов комплексного исследования (измерение оптических и физических свойств, рентгеноструктурный анализ, использование данных по некоторым искусственным соединениям и т. п.) обосновывается правомерность выделения в качестве самостоятельных минеральных видов следующих двух природных фаз: $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ (обнаружена совместно с кельдышитом в Ловозерском массиве) и $\text{K}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ (обнаружена совместно с эвдиалитом и цирконом в Хибинском массиве). Табл. 2. Библ. 5 назв.

УДК 549:553.89(234.353)

О минералогическом составе мулдакаевской, аушкульской и ташауловской яшмы, Башкирской АССР. Яковлева М. Е. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 22. Изд-во «Наука», 1973.

Минералами синей мулдакаевской яшмы являются кварц, альбит, амфибол и акцессорные — гранат, сфен и магнетит. Окраска обусловлена войлокоподобным амфиболом. Аушкульская яшма это гранит-порфир с прожилками ярозита и дендритами органического вещества. Зеленая ташауловская яшма сложена халцедоном, α -кristобалитом, пумпеллитом, хлоритом, каолинитом и пиритом. Окраска вызвана пумпеллитом. Табл. 1. Библ. 5 назв. Илл. 3.

Новые данные о минералах СССР

Вып. 22

*Утверждено к печати
Минералогическим музеем им. А. Е. Ферсмана*

Редактор *Г. Ф. Неманова*
Редактор издательства *М. И. Азизян*
Художественный редактор *С. А. Литвак*

Технические редакторы *Л. И. Курпирянова, В. В. Волкова*

Сдано в набор 26/IX 1972 г. Подписано к печати 4/III 1973 г.
Формат 70×108^{1/16}. Усл. печ. л. 21,1. Уч.-изд. л. 18,9.
Тираж 1100 экз. Тип. зак. 1947. Т-02777. Бумага № 1
Цена 1 р. 89 к.

Издательство «Наука», 103717 ГСП,
Москва К-62, Подсосенский пер., 21

Набрано в Чеховском полиграфкомбинате Главполиграфпрома
Комитета по печати при Совете Министров СССР
г. Чехов, Московской области
Отпечатано во 2-й типографии издательства «Наука», 121099,
Москва Г-99, Шубинский пер., 10