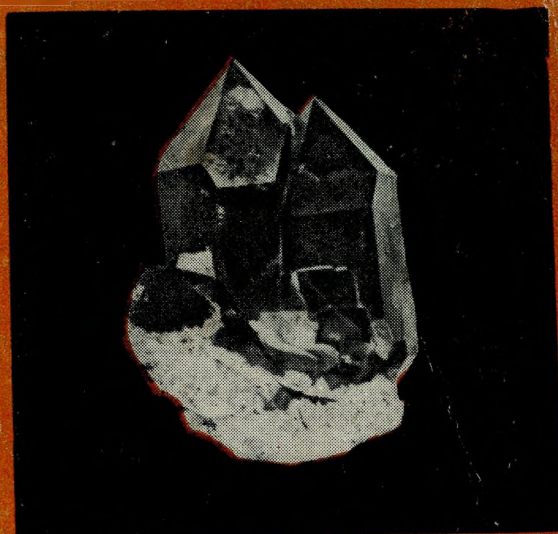


Академия наук СССР



Новые данные о минералах СССР



ИЗДАТЕЛЬСТВО • НАУКА •

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ МУЗЕЙ им. А. Е. ФЕРСМАНА
Труды, вып. 24

НОВЫЕ ДАННЫЕ
О МИНЕРАЛАХ
СССР



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА, 1975

Новые данные о минералах СССР, вып. 24. М., «Наука», 1975, стр. 234.

Статьи сборника посвящены различным вопросам минералогии, генезису минералов и особенностям их химизма. Подробно описаны редкие минералы сурьмы и их парагенезисы, турмалин как индикатор рудной специализации пегматитов, а также полученный методом гидротермального синтеза. Некоторые статьи посвящены причинам окраски хризопраза и кальцита. Детально описаны новые минералы — природные сплавы золота и меди в рудах медно-никелевых месторождений, минералы группы келдышита.

Приводится классификация и химический состав сульфоантимонитов свинца и цинка. Ряд статей посвящен описанию отдельных минералов или новых находок в СССР. Детально охарактеризованы структурно совершенный кукеит, а также структура эфесита. Подробно описаны ильменит и продукты его изменения, стадийность изменения тонкодисперсного настурана, гатчетголита.

Сборник в целом представляет интерес для минералогов, кристаллохимиков, геохимиков, петрографов, геологов.

Редакционная коллегия:

Проф. Г. П. БАРСАНОВ — *ответственный редактор*,
кандидат геол.-мин. наук И. В. ГИНЗБУРГ,
доктор геол.-мин. наук М. Д. ДОРФМАН (редактор выпуска),
кандидат геол.-мин. наук В. А. КОРНЕТОВА,
доктор геол.-мин. наук Ю. Л. ОРЛОВ,
кандидат геол.-мин. наук М. Е. ЯКОВЛЕВА

Н. С. БОРТНИКОВ, Ю. С. БОРОДАЕВ, Л. Н. ВЯЛЬСОВ,
Н. Н. МОЗГОВА

**РЕДКИЕ МИНЕРАЛЫ СУРЬМЫ И ИХ ПАРАГЕНЕЗИСЫ
В РУДАХ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЮЖНОГО
(ТЕТЮХИНСКИЙ РАЙОН, ЮЖНОЕ ПРИМОРЬЕ)**

При изучении минерального состава руд оловянно-полиметаллического месторождения Южного нами были обнаружены три редких минерала сурьмы: гудмундит, дискразит и самородная сурьма. Гудмундит на месторождении впервые установлен авторами, последние два минерала отмечались Л. И. Храмцовой и И. В. Бусик (1961) без описания их свойств. Несмотря на разную длительность истории исследования этих минералов, степень их изученности примерно одинакова — качественно минералогические свойства описаны довольно полно, количественные же характеристики получены лишь в последние годы, причем, в данных, приводимых разными авторами, наблюдается расхождение. Нами исследованы химический состав, а также некоторые физические свойства минералов на образцах.

Химический состав минералов определен в лаборатории рудной микроскопии геологического факультета МГУ на рентгеноспектральном микроанализаторе JXA-5 японской фирмы JEOL. Оптические свойства изучались на установке «ПИОР» с автоматической регистрацией результатов измерения. Спектральная чистота излучения — 32 Å. Эффективная апертура объектива — 0,08, направление колебаний поляризатора перпендикулярно плоскости падения света. Опорными эталонами служили кремний, аттестованный в НФЛ (Англия), и пирит. Точность измерений ~ 3% отн. (Вяльсов, 1970). Измерение микротвердости минералов проводилось с помощью прибора ПМТ-3, который был тарирован по каменной соли: при нагрузке 5 гс $H_{\text{NaCl}} = 21 \text{ кгс/мм}^2$. Ниже излагаются полученные результаты.

Месторождение расположено в пределах Восточного Сихотэ-Алинского синклиория. Площадь его сложена песчаниково-алевролитовыми отложениями нижнемелового (?) возраста, смятыми в синклиналию складку, вытянутую в плане в северо-восточном направлении. Осадочные породы прорваны небольшими штоками и дайками кварцевых диоритов и диоритовых порфиритов. Рудные тела представлены несколькими кулисообразно сменяющимися друг друга жилами, простирающимися на северо-восток 70—75° и падающими на юго-восток под углом 40—45°, залегают они согласно с вмещающими породами. Характеристика минерального состава рудных тел приводится в табл. 1.

Формирование месторождения происходило в два этапа (табл. 2). Второй этап, во время которого образовались кварц-карбонат-сульфид-

Таблица 1
Минеральный состав руд месторождения Южного

Главные	Распространенные	Второстепенные	Редкие
Рудные			
Пирротин Магнетит Галенит Сфалерит Джемсонит	Тетраэдрит Фрейбергит* Арсенопирит	Касситерит Халькопирит Буланжерит* Гудмундит*	Марказит Пираргирит Сурьма самородная Серебро самородное Дискразит Менегинит* Киноварь**
Жильные			
Кварц Карбонаты Сидерит Кальцит	Гранат Пироксен Аксинит Родохрозит	Волластонит** Родонит	Турмалин** Адуляр* Скаполит*

* Впервые на месторождении установлены авторами.

** Отмечались Л. А. Храпцовой и И. В. Бусик (1961), авторами настоящей статьи не наблюдались.

Таблица 2
Этапность и стадийность формирования руд месторождения Южного

Этапы	Стадии	Распространенность
Скарновый	Аксинит-пироксен-гранатовая	Незначительная; маломощные зоны в зальбандах жил и тонкие прожилки
Гидротермальный	Актинолит-кварц-адуляровая	Значительная; густая сеть тонких прожилков
	Кварц-арсенопиритовая с касситеритом	Очень незначительная; отдельные линзочки в пределах рудных тел
	Сидерит-полиметаллическая	Главная; мощные полосы в жилах
	Сульфоантимонитовая	Значительная; слагает центральную часть жил
	Кварц-родохрозитовая	Незначительная; отдельные линзы в зальбандах жил

ные жилы, заключал в себе пять стадий. Выделение сурьмяных минералов приурочено к четвертой сульфоантимонитовой стадии.

Судя по литературным данным, гудмундит, дискразит и самородная сурьма отмечались в ряде месторождений различных генетических типов. Однако совместное нахождение их в одном месторождении наблюдается впервые.

Гудмундит открыт сравнительно недавно — в 1928 г. в месторождении Гудмунстроп (Швеция) (Минералы, 1960) и установлен уже во многих месторождениях. Неоднократно отмечалось, что этот минерал распространен гораздо шире, но часто принимается за сходный с ним арсенопирит. В рудах месторождения гудмундит получил широкое распространение, особенно в верхних частях жил. Как правило, устанавливается под микроскопом и только в нескольких случаях наблюдался мак-

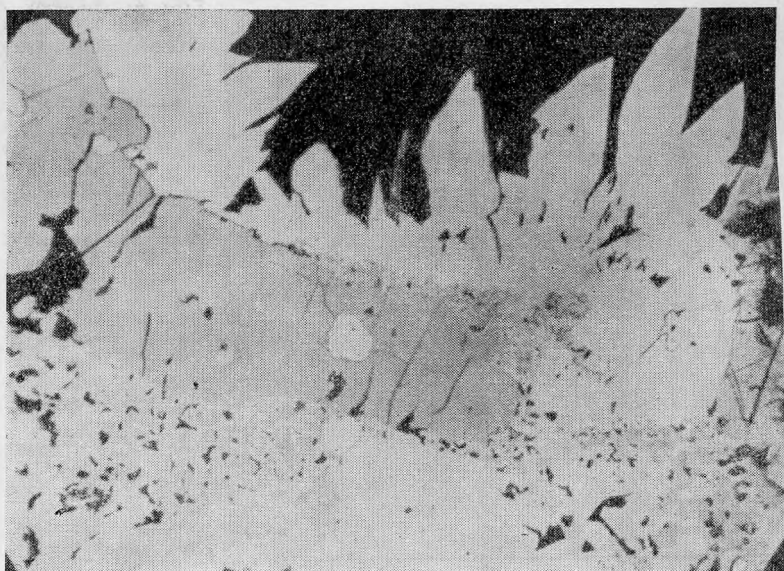


Рис. 1. Замещение пирротина (серое) гудмундитом (белое) с образованием идиоморфных кристаллов и мирреkitовой структуры на контакте с джемсонитом (светло-серое), черное — карбонат. Увел. 165

роскопически в виде гнездышек, не больше 3—4 мм в поперечнике, и тонких прожилков. Наиболее характерная форма выделения — идиоморфные кристаллы удлиненного, копьевидного габитуса (рис. 1), реже встречаются аллотриоморфнозернистые агрегаты. Размеры отдельных кристаллов не более 0,3—0,5 мм. Химический состав гудмундита по данным электронного микроанализатора отвечает почти идеальной формуле $\text{FeSb}_{1,03}\text{S}$ (табл. 3); заметных количеств каких-либо других примесей не установлено.

В литературе до сих пор имелся только один химический анализ гудмундита из места первой находки (Минералы, 1960). Высказывалось мнение, что по визуальной оценке оптических свойств гудмундит практи-

Таблица 3
Результаты анализов гудмундита и дискразита на электронном микрозонде

Элемент, аналитическая линия	Дискразит					Гудмундит				
	Отношение интенсивности	Вес. %	Приведенный вес. %	Атомн. колич.	Атомн. соотн.	Отношение интенсивности	Вес. %	Приведенный вес. %	Атомн. колич.	Атомн. соотн.
AgL_{α_1}	0,738	75,8	74,2	0,6878	3,25	—	—	—	—	—
FeK_{α_1}	—	—	—	—	—	0,248	27,2	26,2	0,4691	1
SbL_{α_1}	0,167	26,3	25,8	0,2119	1	0,532	60,9	58,8	0,4829	1,03
SK_{α}	—	—	—	—	—	0,119	15,5	15	0,4678	1
Сумма		102,1	100				103,6	100		
Формула	$\text{Ag}_{3,25}\text{Sb}$					$\text{FeSb}_{1,03}\text{S}$				

Условия анализа: ускоряющее напряжение 25 кВ; диаметр зонда ~1μ; угол выхода рентгеновского излучения 40°. Полученные отношения интенсивности рентгеновских линий пересчитывались на концентрации методом гипотетического состава и последовательных приближений с введением поправок на обратное рассеяние электронов и поглощение рентгеновских фотонов.

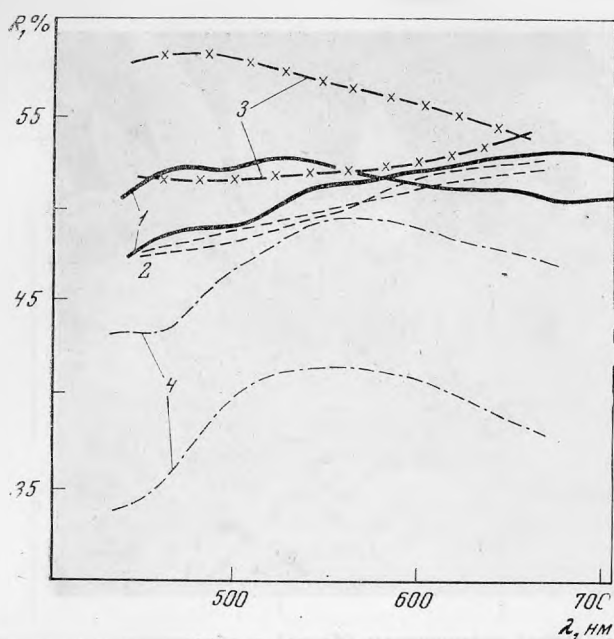


Рис. 2. Кривые дисперсии отражения гудмундита месторождения Южного в воздухе

1 — наши данные; 2 — измерено И. И. Шумской на приборе «Блеск», увел. 21, эталон — кремний, встроенный в прибор; 3 — для гудмундита из месторождения Чалкильдак (по Т. Н. Чвилёвой); 4 — данные О. Вершковской и С. Лебедевой (1966)

чески неотличим от арсенипирита и может приниматься в шлифах за этот более обычный минерал (Чвилёва, 1973). Однако под микроскопом в отраженном свете гудмундит довольно хорошо отличается от арсенипирита, что уже неоднократно отмечалось исследователями.

Гудмундит обладает более сильным двуотражением и более яркими и живыми цветами анизотропии: от голубого до малинового (у арсенипирита цветные эффекты более приглушенных блеклых тонов — от голубоватых до желтоватых). Кроме того, гудмундит полируется значительно лучше, чем арсенипирит, и имеет более низкий относительный рельеф, что соответствует его более низкой твердости — 5 против 6 у арсенипирита; в отличие от последнего — царапается стальной иглой (в справочнике «Минералы», (1960) для гудмундита ошибочно указывается твердость 6). Часто под микроскопом у гудмундита наблюдается миметическое строение кристаллов.

Спектры отражения гудмундита, измеренные Л. Н. Вьяльсовым, а также Н. И. Шумской в лаборатории ВСЕГЕИ и имеющиеся в литературе, показаны на рис. 2. Хорошо видно, что имеется большое расхождение

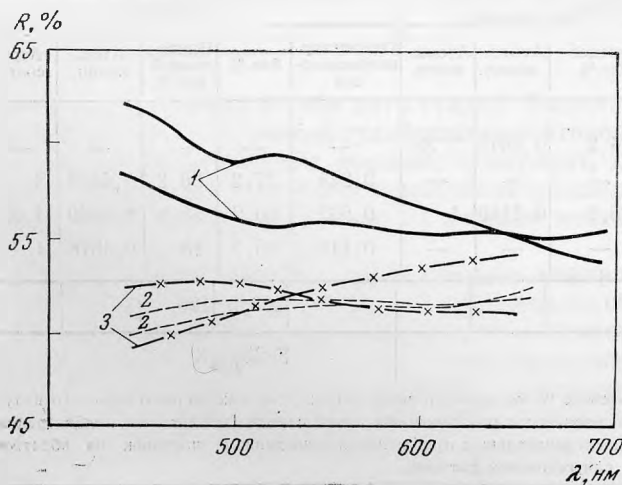


Рис. 3. Кривые дисперсии отражения арсенипирита

Условия обозначения те же, что и на рис. 2

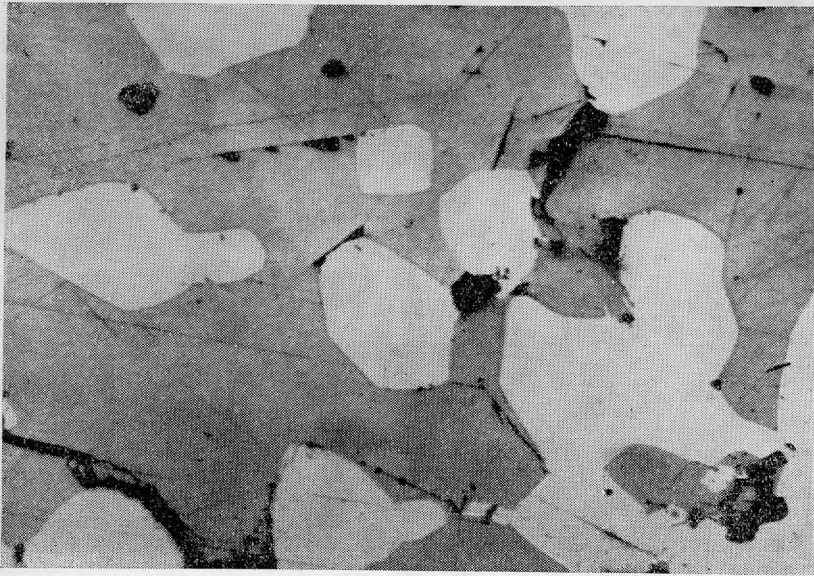


Рис. 4. Самородная сурьма (белое) в галените (серое). Увел. 16

не только в относительных значениях отражения, но и в характере кривых отражения. Данные, приводимые в более ранних работах (Вершковская, Лебедева, 1966), характеризуются двумя параллельными кривыми, поднимающимися в сторону длинноволновой части спектра. В последние годы (Вяльсов, 1970) было установлено наличие пересечения спектров отражения гудмундита в области 580 нм. Этот вывод подтверждается нашими исследованиями, а также измерениями Т. Н. Чвилевой (1973), с той лишь разницей, что по ее данным пересечение наблюдается в области 670 нм. Более близкими к нашим являются данные Н. И. Шумской

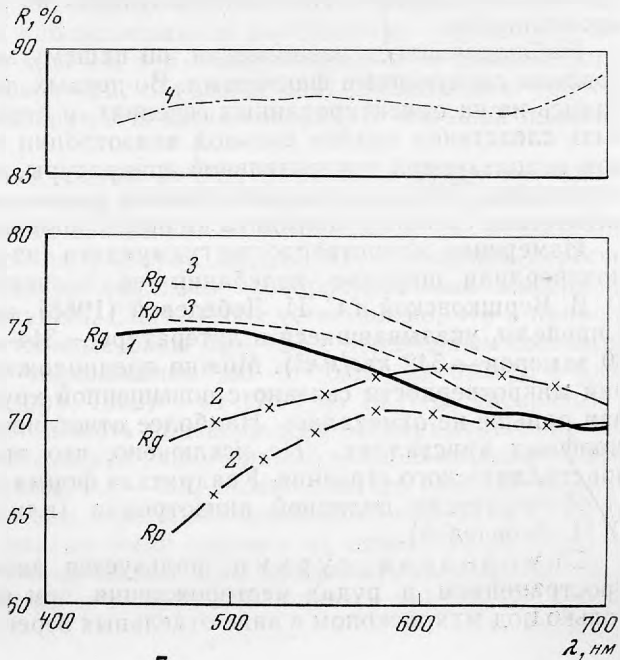


Рис. 5. Кривые дисперсии отражения самородной сурьмы
 1 — наши данные (месторождение Южное); 2 — Gray, Millman (1962); 3 — Intern. tabl. (1970); 4 — И. М. Юдин (1966)

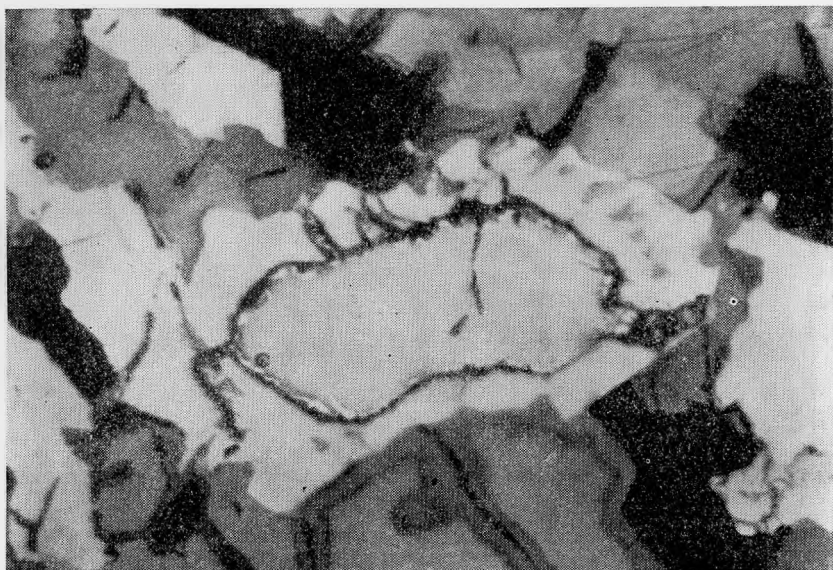


Рис. 6. Зерно дискразита, обрастаемое гудмундитом. Увел. 320

На этом зерне определялся химический состав минерала

(562 *нм*). Для Rg' гудмундита характерен нормальный тип дисперсии, для Rp' , по нашим данным и Т. Н. Чвилевой,— аномальный тип дисперсии, по Н. И. Шумской кривая Rp' также относится к нормальному типу дисперсии.

Значительные расхождения наблюдаются для данных по отражению гудмундита по сравнению с арсенопиритом (рис. 3). Визуальные наблюдения показывают наличие у гудмундита сечений с более высоким отражением, чем у арсенопирита. По Т. Н. Чвилевой более высокое отражение гудмундита характерно для коротковолновой части спектра, измерения Н. И. Шумской констатируют это явление в длинноволновой части. По нашим данным отражение гудмундита во всех случаях ниже, чем у арсенопирита.

Наблюдающиеся разногласия, по нашему мнению, могут быть обусловлены следующими факторами. Во-первых, тем, что измерения проводились не на ориентированных сечениях, и отмеченные колебания могут быть следствием крайне сильной анизотропии минерала. Во-вторых, типом используемой измерительной аппаратуры, а также применявшимися эталонами. Нам кажется необходимой специальная работа по изучению оптических свойств гудмундита на ориентированных срезах.

Измерение микротвердости гудмундита из месторождения Южного подтвердили широкие колебания ее значений, отмечавшиеся ранее О. В. Вершковской и С. И. Лебедевой (1968), но в общем укладываются в пределы, указывавшиеся в литературе — 314—742 *кгс/мм²* (среднее из 30 замеров — 542 *кгс/мм²*). Можно предположить, что колебание значений микротвердости связано с повышенной хрупкостью минерала, которая раньше не отмечалась. Наиболее отчетливо она проявлена на идиоморфных кристаллах. Не исключено, что это вызвано анизотропией кристаллического строения. Квадратная форма отпечатка свидетельствует об отсутствии полярной анизотропии (или анизотропии II рода, по С. И. Лебедевой).

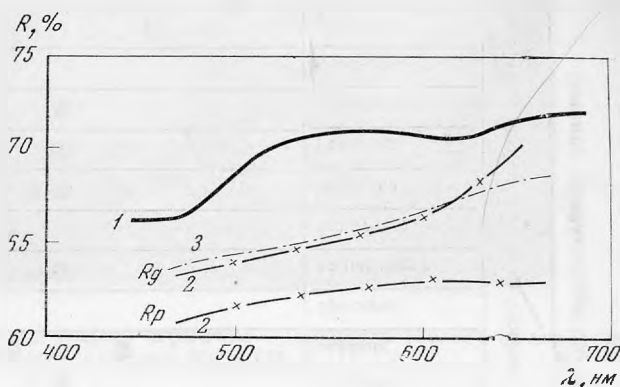
Самородная сурьма пользуется значительно меньшим распространением в рудах месторождения, чем гудмундит. Наблюдается только под микроскопом в виде отдельных зерен округлой, изометричной,

неправильной формы, реже сечений, близких по форме к ромбоэдрическим (рис. 4). Размеры отдельных зерен достигают 0,5 мм, а в среднем составляют 0,2×0,5 мм. Исследованиями на зонде наличие других элементов не установлено.

Самородная сурьма характеризуется высоким отражением и слабым двуотражением, которое при визуальных исследованиях наблюдается только по периферии зерен и несколько увеличивается в масле. Поэтому измерены только максимальные значения. Сопоставление полученных результатов с имеющимися немногочисленными данными (рис. 5) пока-

Рис. 7. Кривые дисперсии отражения дискразита в воздухе

1 — наши данные (месторождение Южное); 2 — Intern. tabl. (1970); 3 — Petruk et al. (1972)



зывает, что форма кривой дисперсии Rg' самородной сурьмы месторождения Южного близка к кривым, построенным по данным, приведенным в Интернациональных таблицах... (Intern. tabl., 1970), и характеризуется широким пологим спадом кривых в области 500—650 нм. Иная форма кривых, построенных по данным Грея и Милмэна (Gray, Millman, 1962), возможно, связана с другим типом аппаратуры и эталонами; данные И. М. Юдина (1966) сильно завышены, что объясняется использованием ОКФ-1, который не обеспечивает достаточной точности измерений высокоотражающих минералов.

Значения микротвердости сурьмы из месторождения Южного изменяются от 60 до 98 кгс/мм², что хорошо согласуется с литературными данными. Характерна часто наблюдающаяся ромбическая форма отпечатков со слегка вогнутыми краями, что свидетельствует о значительной полярной анизотропии твердости, обусловленной проявлением упругих сил. Отсутствие трещин вокруг отпечатка говорит о большой пластичности минерала.

Дискразит, пожалуй, самый редкий минерал в рудах месторождения. Встречается в виде спорадических мелких зерен размером 0,1—0,3 мм (рис. 6). Химический состав его по измерениям на микрозонде (табл. 3) пересчитывается на формулу $Ag_{3,25}Sb$. На основании пересчетов имеющихся в литературе анализов серебрясурьмяных минералов Соманчи и Кларком (Somanchi, Clark, 1966) установлено, что в природе существуют три самостоятельные фазы Ag—Sb с переменным составом: сурьмянистое серебро с содержанием Sb от 5,89 до 6,78%, ε-фаза (алларгентум по П. Рамдору, 1962) — от 11,18 до 16,17%, дискразит — от 22 до 27,88%. Их стабильность подтверждена экспериментально Соманчи (Somanchi, 1966). Учитывая значительные колебания химического состава соединений в системе Ag—Sb, можно считать находку дискразита в месторождении Южном первой находкой этого минерала в СССР, так как более ранние описания были сделаны на основании оптических свойств и качественных микрореакций. Для дискразита характерна неоднородность строения: внутри его зерен наблюдается вкрапленность самородного серебра.

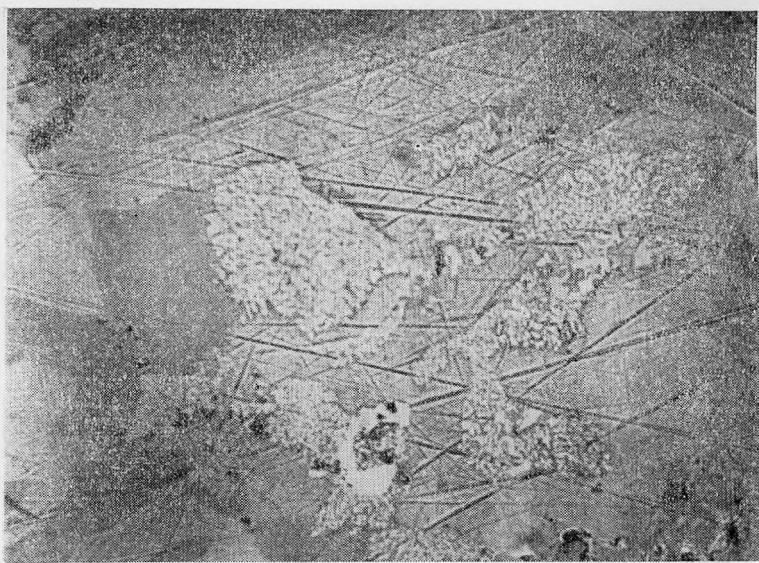


Рис. 8. Замещение тетраэдрита (серое) агрегатом гудмундита (белое) и пирротина. Светло-серое — галенит, ярко-белое — сурьма. Увел. 165

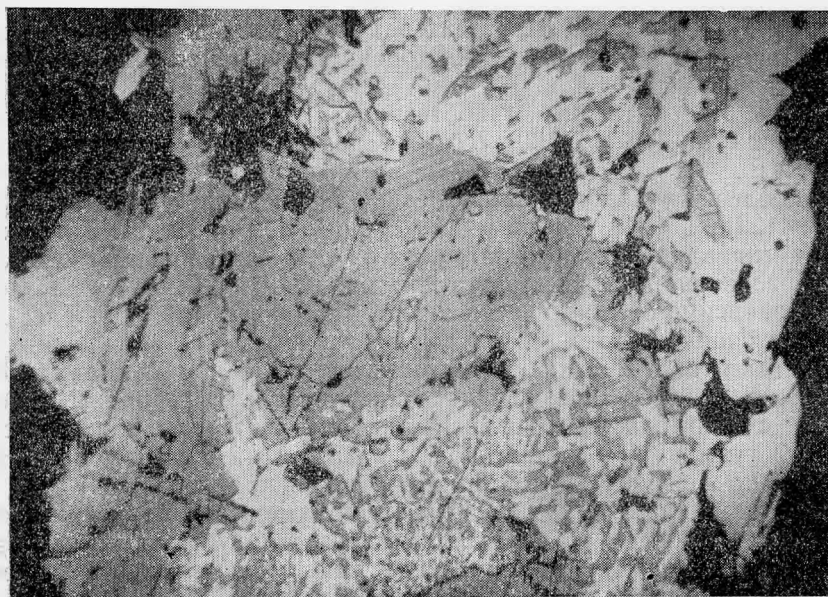


Рис. 9. Замещение джемсонита (серое) агрегатом гудмундита (белое) и галенита (светло-серое). Черное — карбонат. Увел. 165

В отраженном свете дискразит имеет желтоватый оттенок, особенно отчетливый в сравнении с сурьмой. Обычно плохо полируется и быстро покрывается ирризирующей пленкой в результате окисления. Отражение измерено на том же зерне, что и химический состав (в связи с незначительным двукратным измерением лишь максимальный показатель отражения). Форма полученной кривой (рис. 7) имеет тенденцию постепенного подъема в сторону длинноволновой части спектра, что отмечается и



Рис. 10. Решетчатая структура сростания гудмундита (белое), пирротина (темно-серое) и галенита (серое), образующаяся при замещении джемсонита. Увел. 320

для двух других имеющих в литературе кривых дисперсии отражения дискразита. Эта тенденция также хорошо согласуется с желтовато-розоватым оттенком минерала.

Полученные величины микротвердости исследованного дискразита изменяются от 123 до 180 кгс/мм^2 . Средняя величина из 10 замеров 154 кг/мм^2 .

Наиболее изучены парагенетические ассоциации гудмундита (Sampson, 1941, Imai, 1949), менее — для сурьмы и дискразита. Установлено, что эти минералы обычно отлагаются на заключительных стадиях минералообразования и характеризуются довольно устойчивыми парагенезисами независимо от генетического типа месторождений. Наиболее достоверные ассоциации этих минералов в различных месторождениях мира приведены в табл. 4. Так, сурьма характеризуется двумя типами парагенезисов: с одной стороны она ассоциируется с минералами никеля, с другой — с антимонитом. Дискразит наиболее часто ассоциируется с галенитом, а гудмундит с пирротином и различными сульфосолями свинца и меди. В то же время вместе они встречаются крайне редко.

Гудмундит чаще всего образуется при замещении пирротина на контакте с джемсонитом и буланжеритом, в этом случае часто образуются мирмекитоподобные структуры. Кроме того, гудмундит возникает вместе с пирротином или с халькопиритом при замещении тетраэдрита, что отмечалось рядом исследователей (Рамдор, 1962, Sampson, 1941, Imai, 1949).

В месторождении Южном в этом случае образуются также дискразит и сурьма (рис. 8). В рудах широко проявлено не отмечавшееся в литературе ранее замещение сульфoантимонитов свинца, в результате которого возникают закономерные сростания минералов: при замещении джемсонита образуются гудмундит, галенит и пирротин или сурьма, галенит, пирротин; по буланжериту образуется агрегат сурьмы и галенита (рис. 9 и 10). Таким образом, наши наблюдения не подтверждают вывод И. М. Юдина о невозможности нахождения в природе равновесной ассоциации галенит + самородная сурьма. Кроме того, впервые установлены парагенезисы пирротина с сурьмой и сурьмы с гудмундитом, возможные

теоретически (Бетехтин, 1955), но не наблюдавшиеся в природе (Barton, 1971).

Благодаря экспериментальным и теоретическим исследованиям рассматриваемая ассоциация может служить индикатором таких важных факторов рудообразования, как температура, окислительно-восстановительный потенциал и активность серы. Л. Кларком (Clark, 1966) установлено, что ассоциация гудмундит + сурьма может быть устойчива только ниже 285° С. А. Г. Бетехтиным (1955) теоретически, а П. Бартоном экспериментально доказано, что парагенезис пирротин-гудмундит-сурьма образуется при очень низких активностях серы. Разложение сульфосолей свидетельствует о значительном повышении восстановительного потенциала.

ЛИТЕРАТУРА

- Бетехтин А. Г. Гидротермальные растворы, их природа и процессы рудообразования.— В кн.: «Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях». Изд-во АН СССР, 1955.
- Вершиковская О. В., Лебедева С. И. Гудмундит Горевского месторождения.— Докл. АН СССР, 178, № 2, 1968.
- Вяльсов Л. Н. Методы и приборы для измерения отражательной способности рудных минералов.— Автореф. канд. дисс. ИГЕМ АН СССР, 1970.
- Минералы, т. 1. Изд-во АН СССР, 1960.
- Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. ИЛ, 1962.
- Храмцова Л. И., Бусик И. В. К вопросу об особенностях минералогии руд Южного полиметаллического месторождения.— Информ. сб. ПГУ, № 2. Владивосток, 1961.
- Чвилева Т. Н. К оптической характеристике гудмундита (FeSbS) и арсенопирита (FeAsS).— В кн. «Исследования в области рудной минералогии». «Наука», 1973.
- Юдин И. М. Самородная сурьма на Рудном Алтае и некоторые новые данные по диагностике и условиям образования минерала.— В кн.: «Минералы». Сб. ЛГУ, вып. 2, № 20, 1966.
- Barton P. B., Jr. The Fe-Sb-S system.— Econ. Geol., 66, N 1, 1971.
- Clark A. H. Heating experiments on gudmundite.— Mineral. Mag., 35, 1966.
- Gray I. M., Millman A. P. Reflection characteristics of ore minerals.— Econ. Geol., 57, N 3, 1962.
- Imai H. Geology and ore deposits of Nikko mine, South Korea, with special reference to the genesis of gudmundite.— Japan. J. Geol. and Geogr., 29, 1949.
- International Tables for the Microscopic Determination of Crystalline Substances Absorbing in Visible Light. Barcelona, Commission on Ore Microscopy, IMA, 1970.
- Petruk W., Harris D. C., Cabri L. I., Stewart I. M. Characteristics of the silver-antimony minerals.— Canad. Mineralogist, 11, N 1, 1971.
- Sampson E. Notes on the occurrence of gudmundite.— Econ. Geol., 36, 1941.
- Somanchi S. Subsolidus phase relation in the system Ag—Sb.— Canad. J. Earth Sci., 3, 1966.
- Somanchi S., Clark L. A. The occurrence of an Ag₆Sb phase at Cobalt, Ontario.— Canad. Mineralogist, 8, 1966.

А. Я. ВОЛЖЕНКОВА, Г. К. КРИВОКОНЕВА, Л. И. РЫБАКОВА,
Н. К. ФИНЯГИНА

ВТОРИЧНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ГАТЧЕТТОЛИТА

Геологические исследования, проведенные в последнее десятилетие на месторождениях карбонатитовой формации, генетически связанных с массивами ультраосновных-щелочных пород, показали, что эти месторождения в ряде случаев являются промышленно важными не только на ниобий, но и на тантал. Основными концентраторами тантала, ниобия и урана в упомянутом типе месторождений являются тантало-ниобаты группы пирохлора, представленные собственно пирохлором, содержащим от 0,02 до 5% пятиоксида тантала, и его тантало-урановой разновидности — гатчеттолитом, содержащим от 12 до 27% Ta_2O_5 .

На одном из месторождений редкометальных карбонатитов, изученных нами, гатчеттолит является самым ранним тантало-ниобатом. Он характеризуется темно-бурой окраской, сильным смолистым блеском и раковистым изломом. Метамиктен. Удельный вес колеблется от 4,3 до 4,7 г/см³, светопреломление — 2,06—2,09 Å, диэлектрическая проницаемость — 4,8—4,5 см. Форма кристаллов — октаэдры и сочетание октаэдра с гранями куба или ромбододекаэдра; при перекристаллизации гатчеттолита, с переходом его в бестанталовый пирохлор, образуются кристаллы, состоящие из граней октаэдра, куба и ромбододекаэдра.

Подмечено, что гатчеттолиты и пирохлолы образуют морфологические ряды с числом граней в кристалле — 8, 14, 20, 26, где каждая последующая разновидность кристаллов отличается от предыдущей увеличением числа граней на шесть единиц. Размер кристаллов варьирует от сотых долей до 1—3 мм. Гатчеттолит, как правило, образует равномерно-рассеянную вкрапленность, редко прожилковидные скопления. Ассоциирует он в одних случаях с диопсидом, форстеритом, флогопитом, в других — с эгирином, биотитом и пирротинном, но всегда парагенен с апатитом.

Химические анализы различных образцов показывают, что основные компоненты гатчеттолита варьируют в следующих пределах $Nb_2O_5 = 33-44$, $Ta_2O_5 = 12-27$, $U_2O_8 = 11-16$, $CaO = 0-12$, $TiO_2 = 6-12$, $F = 0-2,2$ весовых процентов. Полные анализы наиболее распространенных разновидностей гатчеттолита опубликованы Ю. Л. Калустиним (1971), В. М. Колдиной и А. И. Ходыревой (1971).

Гатчеттолит представляет собой крайне неустойчивую разновидность танталониобатов. Как неоднократно указывалось в работах Van Wambeke L. (1965, 1970), В. С. Гайдуковой, Т. Б. Здорик (1960, 1962), в период образования поздних кальцитовых карбонатитов он, как правило, переходит в пирохлор, а при формировании анкеритовых карбонатитов — в колумбит.

Изменение гатчеттолита в поздней стадии формирования карбонатитов

Гатчеттолит пироксен-кальцитовых и пироксен-биотит-кальцитовых карбонатитов, сформировавшихся при высокой щелочности минералообразующих растворов (Самойлов, 1968), при воздействии на него более поздних растворов пониженной щелочности в процессе формирования кальцитовых карбонатитов подвергался замещению пирохлором. Подобный процесс был отмечен ранее и на других карбонатитовых месторождениях Л. К. Пожарицкой, В. С. Гайдуковой и Т. Б. Здорик. При пирохлоризации гатчеттолита в основном выносились тантал и уран с компенсацией тантала ниобием, а урана — редкими землями и стронцием, что привело к изменению как химического состава, так и физических свойств минерала.

Вынос из гатчеттолита тантала и привнос ниобия прослежен двумя способами: 1) отбором проб и определением содержаний тантала и ниобия в первичных рудах и рудах, измененных поздними растворами; 2) определением содержания тантала и ниобия в монокристаллах, в которых ядро представлено частично измененным гатчеттолитом темно-бурой окраски, а периферия — слабо окрашенным серым пирохлором. Рядом анализов установлено, что при пирохлоризации гатчеттолита в зависимости от интенсивности процесса из последнего выносилось до 80—90% тантала.

Пирохлор, развивающийся по гатчеттолиту, является кристаллическим. Рентгенограммы его довольно четкие, но дебаевские линии расширяются к большим θ . Этот пирохлор характеризуется пониженным, по отношению к первичному гатчеттолиту, удельным весом и повышенной диэлектрической проницаемостью (табл. 1). По физическим свойствам и

Таблица 1

Сопоставление основных свойств гатчеттолитов и замещающих его минералов

Минерал	Цвет	Блеск	Удельный вес, г/см ³	Показатель преломления	Диэлектр. проницаемость	Параметр решетки	Отношение Nb ₂ O ₅ /Ta ₂ O ₅
Гатчеттолит	Темно-бурый	Смолистый	4,73—4,44	2,06—2,09	4,54—4,79	Рентгеноаморфный	1,6—3,6
	Серый	Стеклообразный	4,06	2,09	4,95	10,410	20—25 (до 68)
Пирохлор	Серый до бесцветного	То же	4,14	1,98	5,3	10,425—10,430	20—25 (до 68)
Колумбит	Черный	Матовый	5,1	2,26	—	—	35

рентгенометрическим характеристикам пирохлоры, замещающие гатчеттолит, могут быть разбиты на две группы. Одну группу составляют пирохлоры с удельным весом около 4,06 и параметром решетки 10,410 Å, вторую — пирохлоры — с большим параметром решетки — 10,425—10,430 Å¹. Возможно, что увеличение параметра решетки в пирохлорах второй группы вызвано вхождением стронция в структуру последних; появление пирохлоров, обогащенных стронцием, характерно для поздних стадий карбонатитового процесса (Кривоконева и др., 1967).

В стадию формирования анкеритовых карбонатитов, характеризующихся еще меньшей щелочностью растворов по сравнению с щелочностью кальцитовых карбонатитов и большей их агрессивностью по от-

¹ Параметры решетки пирохлоров и гатчеттолитов определены по дифрактограммам, полученным на Си — излучении на дифрактометре ДРОН-1. Скорость записи дифрактограмм 1/2 град. в мин.; эталон — Si.

ношению к гатчеттолиту, происходит дальнейший вынос из гатчеттолита тантала и урана. Этот процесс характеризуется развитием по гатчеттолиту или пирохлору мелкозернистого колумбита. Образование колумбита происходит псевдоморфно в пределах октаэдров гатчеттолита или пирохлора. Собственной формы кристаллов колумбита в карбонатитах не обнаружено. При детальном исследовании установлено, что псевдоморфозы по пирохлору представлены агрегатом микроскопических обособлений колумбита. Встречаются единичные кристаллы колумбита зонально-строения, как результата избирательного замещения им пирохлора.

Изменение гатчеттолита в стадию гипергенеза

Изменение гатчеттолита в зоне гипергенеза характеризуется интенсивным окислением урана, выносом из гатчеттолита тантала и ниобия и гидратацией минерала. Переход урана в высшую окисную форму сопровождается изменением окраски гатчеттолита. Первичный темно-бурый гатчеттолит (с 20% Ta_2O_5) в зоне гипергенеза приобретает янтарно-желтую окраску. Химические анализы показали, что в зоне окисления четырехвалентный уран в гатчеттолите может полностью перейти в шестивалентный. Окраска минерала остается бурой при окислении до 40% всего урана. В случае окисления урана от 40 до 80% гатчеттолит из бурого переходит в зеленовато-желтый. При окислении урана свыше 80% минералу свойственна ярко-желтая окраска (табл. 2). Изменение окраски гатчеттолита было отмечено и ранее (Walker a. Parsons, 1923), но причина не указывалась.

Таблица 2

Изменение содержания UO_2 , UO_3 , Nb_2O_5 и Ta_2O_5 в гатчеттолитах зоны гипергенеза (в вес.%)

Цвет гатчеттолита	UO_2	UO_3	Nb_2O_5	Ta_2O_5
Бурый	10,5—7,1	2,5—3,9	35,5	20,2
Зеленовато-желтый	3,6	13,1	34,3	18,9
Желтый	0—2,5	14,5—12,0	31,6	17,7

Наряду с окислением урана происходит вынос из гатчеттолита ниобия и тантала (табл. 2). Из химических анализов гатчеттолитов различной степени окисления следует, что вынос ниобия из гатчеттолита в зоне гипергенеза составляет 10%, вынос тантала — 12,4% от содержания его в первичном минерале.

Окисление гатчеттолита в условиях гипергенеза, кроме того, сопровождается гидратацией. Присутствие сорбционной воды в гатчеттолите фиксируется на кривой нагревания: эндотермический эффект в интервале 20—300° с максимумом при температуре от 130 до 170° (рис. 1). Содержание низкотемпературной воды в гатчеттолите возрастает с увеличением степени окисления минерала. Максимальное количество H_2O (12,5%) было установлено в гатчеттолите желтой окраски.

В естественном состоянии и первичные и измененные гатчеттолиты метамиктны. На кривых нагревания этих минералов, кроме вышеуказанного эндотермического эффекта, наблюдается экзотермический эффект (при 590° у первичных гатчеттолитов и при 690—700° у измененных зеленовато-желтых и желтых разностей) (рис. 1) — соответствующий переходу минерала в кристаллическое состояние, что подтверждается рентгено-

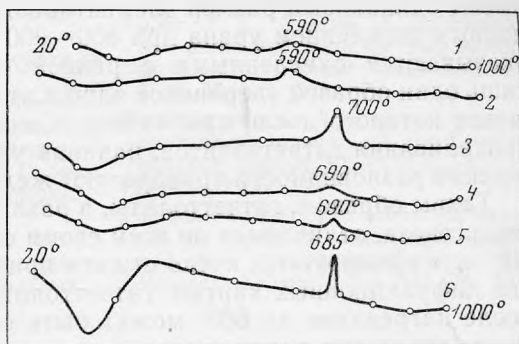
графическим анализом. Интенсивность экзотермического эффекта варьирует в широком интервале (в некоторых образцах экзотермический пик едва различим на кривой), хотя все образцы полностью метамиктны⁴.

По мере гипергенного изменения гатчеттолита происходит уменьшение его удельного веса от 4,74 до 4,01 г/см³ и увеличение диэлектрической проницаемости от 4,75 до 5,65 (и до 6,11 у окисленных разностей) (табл. 3).

На дифрактограммах гатчеттолитов в естественном состоянии наблюдается чрезвычайно широкое дифракционное отражение в области

Типичные кривые нагревания гатчеттолитов

1, 2 — гатчеттолиты бурого цвета; 3 — то же зеленовато-желтого цвета; 4 — 6 — желтого цвета



17—37° с максимумом около 30° (в шкале 20). При переходе от темно-бурых первичных гатчеттолитов к желтым измененным разностям дифракционный максимум сдвигается в сторону меньших углов (от 30 до 29°) и выполаживается (табл. 3). Отжиг образцов в течение получаса при 300°

Таблица 3

Рентгенометрическая характеристика и некоторые свойства гатчеттолитов различной степени окисления

Цвет гатчеттолита	Удельный вес, г/см ³	Диэлектрическая проницаемость	Угловое положение максимума дифракционного гало (20°)	Параметр решетки прокаленных образцов (в Å)	
				600°	750°
Бурый	4,73—4,44	4,54—4,79	30,0—29,8°	10,365—10,360	10,35
Зеленовато-желтый	4,44—4,37	4,95—5,56	29,8—29,7°	10,35	10,34—10,35
Желтый	4,38—4,01	5,56—5,65	29,6—29,2°	10,34—10,35	10,35
Обр. 44 бурый	—	—	29,9°	10,375	10,370
желтый	—	—	29,2°	10,37	10,37

не приводит к изменению дифракционной картины, но отжиг при 360° в течение того же времени вызывает начало рекристаллизации гатчеттолитов, и на дифрактограммах, помимо отмеченного выше диффузного максимума, появляются слабые и широкие дифракционные отражения, характерные для структурного типа пирохлора: 311, 222, 400, 511, 333, 440, 622.

После отжига при 600° в течение двух часов темно-бурые образцы довольно хорошо раскристаллизовываются и дают полную дифракционную картину кристаллического гатчеттолита, образцы желтого цвета и зеленовато-желтого раскристаллизовываются плохо и их дифрактограммы

⁴ Кривые нагревания всех образцов были получены из одинаковых навесок.

мало отличаются от диффратограмм образцов, отожженных при 360°. После прокаливания при 750°/2 часа все гатчеттолиты имеют четкие дифракционные картины, но с несколько расширенными отражениями. Отражения с нечетными *hkl* очень слабые, что позволяет говорить об образовании почти неупорядоченных (в отношении размещения катионов групп А и В) кристаллических структур гатчеттолитов. Параметры решеток исследуемых образцов, прокаленных при 600°, колеблются в пределах 10,34—10,36 Å (табл. 3).

После отжига при 750° гатчеттолиты различной степени окисления имеют одинаковый размер элементарной ячейки (10,35 Å), что связано с полным окислением урана при 800—900°, в результате чего все образцы оказываются окисленными в равной степени. Исключение составлял лишь один образец (первичное ядро и вторичная оторочка), параметр решетки которого после прокаливания оказался равным 10,37 Å. По мере прокаливания гатчеттолитов, начиная уже с 350°, темно-бурые и желто-зеленые разновидности приобретают желтую окраску.

Таким образом, гатчеттолиты, в различной степени измененные в зоне гипергенеза, отличаются по всем своим свойствам в естественном состоянии и унифицируются после отжига при температурах 700—800°. Различие дифракционных картин гатчеттолитов в естественном состоянии и после нагревания до 600° может быть связано только с различной степенью окисления и гидратации.

При наиболее интенсивном процессе гипергенного изменения гатчеттолит переходит в землистый порошкообразный агрегат лимонно-желтого, а затем белого цвета, который при механическом перемешивании зерен истирается, рассыпается в порошок и выносится проточными водами, т. е. в коре выветривания гатчеттолит крайне неустойчив.

Степень изменения пирохлора в зоне окисления и в коре выветривания зависит от содержания в нем урана: чем меньше урана в пирохлоре, тем он устойчивее в зоне окисления.

Выводы

1. Гатчеттолит, являющийся промышленным минералом рудной формации редкометалльных карбонатов, относится к минералам крайне неустойчивым как в процессе последующей более низкотемпературной эндогенной деятельности, так и при гипергенных изменениях.

2. При воздействии на гатчеттолит гидротермальных растворов пониженной щелочности происходит вынос из гатчеттолита урана и тантала и относительное повышение содержания ниобия, в результате чего гатчеттолит переходит в пирохлор, а затем в стадию формирования поздних анкеритовых карбонатов; гатчеттолит и пирохлор полностью или частично замещаются колумбитом (псевдоморфно).

3. В зоне гипергенеза уран в гатчеттолитах окисляется до U^{6+} . Повышение валентности урана обуславливает изменение окраски первичного гатчеттолита от темно-бурой до ярко-желтой. Это явление имеет место и в процессе прокаливания первичных, неизмененных гатчеттолитов.

4. Изменение химического состава гатчеттолитов в зоне гипергенеза сопровождается изменением их физических свойств. Процесс раскристаллизации при прокаливании гатчеттолитов различной степени окисления протекает по-разному, но константы решеток всех гатчеттолитов, отожженных при 800—700°, одинаковы.

5. Гипергенное изменение гатчеттолита (гидратация, окисление урана и вынос тантала и ниобия) приводит в конечном итоге к разрушению минерала. Эту особенность гатчеттолита необходимо учитывать при оценке верхних горизонтов месторождений редкометалльной карбонатной формации.

ЛИТЕРАТУРА

- Барсанов Г. П.* «О вторичном изменении пирохлора».— Докл. АН СССР, т. 40, № 2, 1945.
- Гайдукова В. С.* Процессы изменения пирохлора в карбонатитовых месторождениях.— В кн.: «Минеральное сырье», вып. 1. 1960.
- Гайдукова В. С., Здорик Т. Б.* Минералы редких элементов в карбонатитах. Сб. «Геология месторожд. редких элементов», вып. 17. 1962.
- Капустин Ю. Л.* Минералогия карбонатитов. «Недра», 1971.
- Кривоконева Г. К., Здорик Т. Б., Некрасов И. Я.* Особенности изоморфизма и изменений фазового состава пирохлоров одного карбонатитового массива Сибири.— В кн.: «Рентгенография минерал. сырья», вып. 6. 1967.
- Пожарицкая Д. К., Самойлов В. С.* Факторы, определяющие состав и парагенезисы петрогенных и редкометаллических минералов в карбонатитах Восточной Сибири.— В кн.: «Проблемы геохимии и космологии». «Наука», 1968.
- Колдина В. М., Ходырева А. И.* Тантало-ниобиевая минерализация одного карбонатитового массива.— В кн.: «Вопросы геологии и изучение вещественного состава руд». Научные труды ИРГИРЕДМЕТ, вып. 22, 1971.
- Walker T. L., Parsons A. L.* Ellsworthite and associated minerals from Hybla, Ontario.— Univ. Toronto Studies. Geol. Ser., N 16, 13—20, 1923.
- Wambeke van L.* A study of some niobium-bearing minerals of the Lueshe carbonatite: deposit. EURATOM Publ., EUR, 2110 e., 1965.
- Wambeke van L.* The alteration processes of the complex titano-niobo-tantalates and their consequences.— Neues Jahrb. Mineral. Abhandl., Bd. 112, H. 2, 1970.

И. Е. ВОСКРЕСЕНСКАЯ, Т. Н. ИВАНОВА

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТУРМАЛИНОВ,
ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СИНТЕЗА**

Известно, что в течение последних двух десятилетий в Советском Союзе и за рубежом неоднократно предпринимались попытки получить монокристаллы синтетического турмалина $\text{NaR}_3\text{Al}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot (\text{BO}_3)_3(\text{OH}, \text{F})_4$, где R — Li, Al, Mg, Fe, Ni, Co, Cr, Mn и т. д., обладающие пьезоэлектрическими, пироэлектрическими и другими ценными свойствами.

В этот же период проводилась интенсивная расшифровка структуры этой сложной и чрезвычайно интересной группы минеральных разновидностей и был предложен целый ряд структурных вариантов турмалина. К настоящему времени удалось также провести уточнение некоторых структурных особенностей турмалина.

Так, в результате проведенных совместно с И. И. Плюсниной (Плюснина, Гранадчикова, Воскресенская, 1969) исследований инфракрасных спектров поглощения синтетических и природных разновидностей турмалина удалось показать, что в турмалине, содержащем согласно уточненным структурным данным (Белов, 1962; Vuerger и др., 1962; Белов, 1968) весь алюминий в шестерной, а бор — в тройной координации кислорода, осуществляется также изоморфное замещение Si на Al. Признаки, характеризующие Al→Si замещение, наиболее ярко проявляются в спектрах алюмо-литиевых турмалинов-эльбаитах. Позже к аналогичным выводам приходит в своей работе и Т. А. Зиборова.

Исследования методом электронного парамагнитного резонанса, проведенные совместно с А. И. Новожиловым и М. И. Самойловичем (Новожилов, Воскресенская, Самойлович, 1969), выявили характерное в эльбаите замещение незначительной части кремния на бор.

Гамма-резонансные исследования природных и синтетических железистых турмалинов, выполненные совместно с В. Ф. Беловым и др. (Белов, Химич, Шипко, Воскресенская, Окулов, 1973), обнаружили наличие в них как одной, так и двух и даже трех октаэдрических неэквивалентных позиций ионов железа, хотя согласно структурным данным в турмалине допускается наличие двух неэквивалентных октаэдрических позиций. Эти гамма-резонансные исследования проводились на верделите, Zn-верделите — новой разновидности турмалина (Воскресенская, Окулов, 1974), железистом дравите и сильно железистых синтетических турмалинах.

В самое последнее время наличие в структуре турмалина нескольких неэквивалентных октаэдрических позиций было также подтверждено дальнейшими исследованиями его методом инфракрасной спектроскопии (Плюснина, Воскресенская, 1974).

Таким образом, несмотря на то, что благодаря последним структурным данным, мы все более уверенно относим турмалин к разделу силикатов, содержащих алюминий в шестерной координации (что хорошо согласуется с его физическими свойствами), некоторые аспекты кристаллохимической природы этой разнообразной группы минеральных разновидностей требуют дополнительных уточнений и поправок. При этом значительную ясность привносят исследования различных изоморфных разновидностей синтетического турмалина.

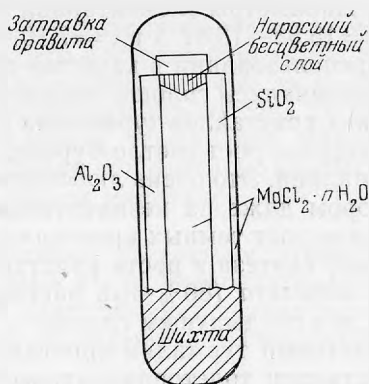
Синтез турмалина

В работе Тейлора и Терреля (Taylor, Terrel, 1967), предпринятой с целью выявления возможных изоморфных замещений в турмалине в структурных позициях Na и октаэдрической позиции наиболее активного изоморфизма — R, новые разновидности турмалина были получены путем гидротермального синтеза из окислов в температурном интервале 400—600° в виде сферолитов диаметром от 20 до 90 мкм.

В результате большой серии экспериментов, проведенных за последние годы в лаборатории гидротермального синтеза Института кристаллографии АН СССР, выявлено, что из пространственно-разделённых труднорастворимых компонентов в высококонцентрированных хлоридных средах путём синтеза можно получить монокристаллы турмалина различного состава как бесцветные, так и окрашенные в самую разнообразную цветовую гамму, пригодные для исследования их физических свойств. Таким путём получены монокристаллы бесцветного магниевого, а также железистого и существенно кобальтового, никелевого, хромового и марганцевого турмалинов.

Все наши опыты по синтезу и росту кристаллов турмалина проводились в медных или платиновых ампулах, объемом до 10 мл, на установках конструкции А. А. Штернберга при $T=750-800^{\circ}\text{C}$ и $P=1000-2000\text{ атм}$ по общей схеме (рис. 1). Кварц и корунд вводились в ампулу

Рис. 1. Разрез ампулы с пространственно разделёнными стержнями Al_2O_3 и SiO_2



в виде разделенных в пространстве монокристаллических стержней, над которыми крепилась затравка природного турмалина, вырезанная по моноэдру. Внизу ампулы помещались остальные компоненты: борная кислота и хлористый натрий, и всё остальное пространство заполнялось средой — кристаллогидратами соответствующих хлоридов: Mg, Fe, Co, Ni, Cr или Mg. Кристаллогидраты частично подвергались вакуумированной просушке, так что концентрация соответствующих хлоридов достигала 70—80%.

Рассмотрим последовательно образование турмалинов в ряде хлоридных сред.

При использовании в качестве среды *хлористого магния* (состава 70% $MgCl_2$ — 30% H_2O) при температуре 750° и давлении 1000—2000 атм удалось получить рост бесцветного монокристаллического магниевого турмалина до 3 мм толщиной с одной стороны моноэдрической затравки природного дравита, а также кристаллизацию отдельных крупных паразитических кристаллов бесцветного турмалина размером до 2 мм. Затравки эльбаита в этих условиях разлагались, покрываясь чехлом тонкочешуйчатого бледно-голубого сапфира. В опытах с $P < 800$ атм затравки дравита также разлагались, покрываясь опаловидным аморфным чехлом.

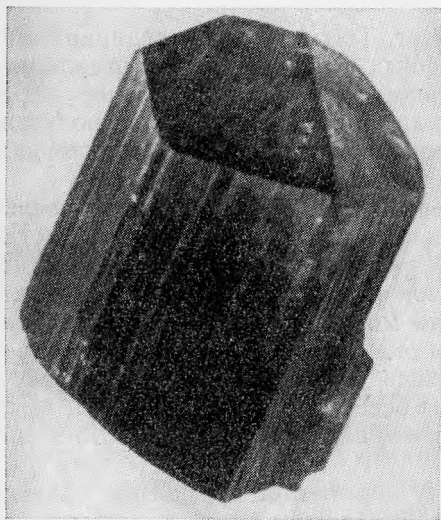


Рис. 2. Нарастание на природную затравку красно-малинового кобальтового турмалина. Увел. 10

Диагностика полученных разновидностей турмалина проводилась на основании дифрактограмм, снятых на дифрактометре УРС-50ИМ (CoK_{α}). Параметры элементарной ячейки полученных магниевых турмалинов $a = 15,83—15,87$ Å и $c = 7,10—7,18$ Å соответственно.

При использовании в качестве среды *хлористого железа* стержни корунда оказывались сплошь покрытыми чехлом светло-бурых тонкопризматических кристаллов турмалина размером до 1 мм. На затравках шерла наблюдался рост светло-бурого, почти бесцветного в отдельных опытах, турмалина. Это очень любопытный факт, так как турмалин является индикатором даже на незначительные количества железа, и следовало бы ожидать рост темных кристаллов.

Процесс синтеза и роста кристаллов кобальтового турмалина в среде *хлорида кобальта* (80%-ный раствор $CoCl_2$) оказался таким же активным, как и в предыдущем случае.

Кобальтовый турмалин кристаллизовался в виде хорошо образованных кристаллов толстопризматического облика, имеющих розово-малиновую цветовую гамму ($a = 15,82$ Å; $c = 7,07$ Å). Удалось также получить с одной стороны моноэдрической затравки природного турмалина нарастание со скоростью 0,2—0,3 мм/сутки однородного монокристаллического слоя Со-турмалина, окрашенного в красно-малиновый тон (рис. 2), причём окраска его настолько интенсивна, что в слоях до 3—4 мм толщиной кажется почти чёрной.

В опытах, где активность Al и Si снижалась искусственно для замедления реакции образования кобальтового турмалина, наряду с ним образовывались интенсивно окрашенные в темно-малиновый цвет, хорошо ограниченные, с блестящими гранями кристаллы Со—Сl борацита, размером до 1,5 мм.

В среде *хлористого никеля* образовывалось сравнительно небольшое количество короткопризматического облика мелких паразитических ярко-зелёного цвета кристаллов никелевого турмалина ($a=15,74 \text{ \AA}$; $c=7,035 \text{ \AA}$). В этих же условиях моноэдрическая затравка природного турмалина обростала с одной стороны слоем ярко-зелёного Ni-турмалина толщиной до 1 мм.

В среде *хлористого хрома* моноэдрическая затравка эльбаита обростала с двух сторон слоями тёмно-зелёного хромового турмалина ($a=15,73 \text{ \AA}$, $c=7,04 \text{ \AA}$) со специфическим шелковистым блеском (со скоростью 0,1 мм/сутки). Хромовым турмалином обростали также боковые грани бесцветной затравки и залечивались трещины.

Следует подчеркнуть, что рост хромового турмалина на затравку не сопровождался образованием паразитических кристаллов и побочных фаз.

И, наконец, в среде *хлористого марганца* в присутствии MgO были получены сноповидные сростки бесцветного, иногда бледно-розового тона кристаллов ($a=15,81 \text{ \AA}$; $c=7,07 \text{ \AA}$) марганцевого турмалина, при этом затравка обесцветившегося рубеллита обростала с одной стороны монокристаллическим слоем бесцветного турмалина (со скоростью 0,2 мм/сутки). Любопытно, что при отсутствии окиси магния в наших условиях марганцевый турмалин практически не образовывался. Вместо него шла массовая кристаллизация борацита — $\text{Mn}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$. Введение окиси магния резко сдвигало процесс в сторону образования бесцветного марганцевого турмалина, который кристаллизовался уже практически без побочных фаз.

Таким образом, в наших условиях не удалось воспроизвести чрезвычайно привлекательную розово-красную цветовую гамму природных марганцевых турмалинов. В работе Тейлора и Терреля марганцевый турмалин образовывался в виде сферолитов также серого цвета.

Спектральные анализы полученных разновидностей турмалина, выполненные на кафедре Геологического факультета МГУ, показали, что, наряду с алюминием, кремнием и бором, магний, железо, кобальт, никель, хром и марганец являются его основными составными частями.

Ниже приводится исследование свойств разновидностей синтетического турмалина, при синтезе его в высококонцентрированных хлоридных средах — 3э. Для сравнения даны результаты исследований турмалинов, полученных в условиях 100%-го выхода турмалиновых фаз за счет синтеза его из окислов и гидроокислов соответствующего состава 2э (Воскресенская, Штернберг, 1973), а также синтеза турмалинов шерлит — эльбаитового состава за счет взаимодействия существенно водных смешанных растворов $\text{H}_3\text{BO}_3\text{—NaCl}$ (F) ¹ с рядом минералов — 1э (Воскресенская, Барсукова, 1968).

Гониометрические исследования выполнены на третьем этапе работ студенткой Геологического факультета МГУ Н. А. Ковыженко. Измерения светопреломления и микротвердости синтетических турмалинов проведены на кафедре Минералогии МГУ Т. Н. Ивановой. Плотности кристаллов определены в ВИМС'е.

Гониометрические исследования

Огранка кристаллов синтетического турмалина изучалась на монокристаллах, выраженных на затравочных кристаллах из природного турмалина в виде шаров, а также спонтанно образованных кристаллах размером 0,5—1 мм.

¹ Концентрация хлоридов не превышала 2—3%.

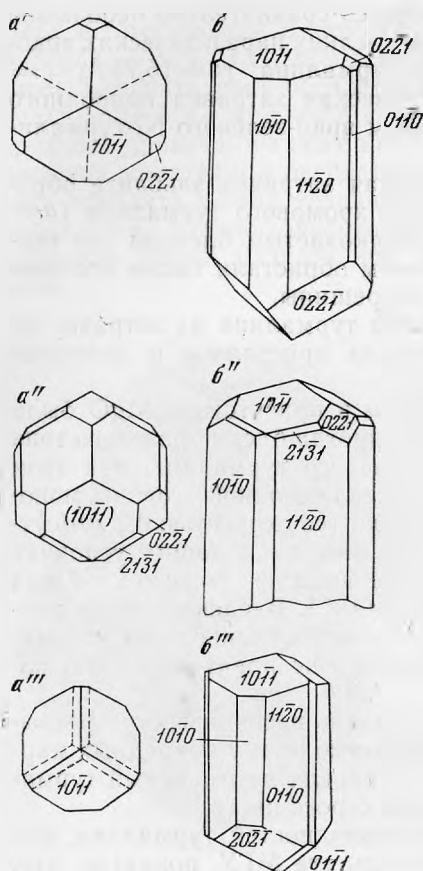


Рис. 3. Ортогональные (a' , a'' , a''') и аксонометрические (b' , b'' , b''') проекции кристаллов синтетического магниевого (1, 2) и кобальтового (3) турмалинов

Измерения проводились на двухкружном отражательном гониометре системы ГД-1. В качестве единичной грани выбиралась грань r — $(10\bar{1}1)$ ($\varphi = 60^\circ$ и $\rho = 27^\circ 37'$).

Результаты представлены в табл. 1 и на рис. 3.

Кристаллы *магниевого* турмалина из опыта VIII — 1 — бесцветные, прозрачные с блестящими гранями размером до 0,8 мм. Грани призм несут вертикальную штриховку. На головке аналогичного полюса кристаллов главенствующее положение занимает тригональная пирамида $r(10\bar{1}1)$, меньше — пирамида $o(02\bar{2}1)$ и дитригональная пирамида $t(21\bar{3}1)$ — в виде узких полосок. Основная форма вертикального пояса — гексагональная призма $a(11\bar{2}0)$, обнаружена простая форма $m(10\bar{1}0)$. Антилогичный полюс этих кристаллов образован очень слабо.

Кристаллы *магниевого* турмалина из опыта С91 более удлиненного гибитуса размером около 0,5 мм. Грани призм также несут вертикальную штриховку, и на головке аналогичного полюса преимущественно развита пирамида $r(10\bar{1}1)$, тригональная пирамида $o(02\bar{2}1)$ занимает подчиненное положение. Вертикальный пояс представлен гексагональной призмой $a(11\bar{2}0)$ и тригональной призмой $m(10\bar{1}0)$, наряду с этим

Морфология синтетических турмалинов, полученных в результате взаимодействия высокотемпературных растворов с рядом минералов, описана достаточно подробно (Воскресенская, 1965; Воскресенская, Барсукова, 1968).

Остановимся подробнее на морфологии кристаллов, полученных на протяжении третьего этапа, т. е. в высококонцентрированных хлоридных средах.

Следует отметить, что во всех случаях проявлялась наиболее характерная морфологическая особенность кристаллов турмалина — их полярность в направлении тройной оси. Рост искусственного монокристаллического турмалина различного состава на затравочных кристаллах в виде шаров осуществлялся также в направлении одного из концов тройной оси — L_3 . Этим объяснялась ориентировка затравочных кристаллов из природного турмалина по (0001) .

Монокристаллы магниевого, железистого, кобальтового, никелевого и марганцевого турмалинов также нарастали лишь с одной стороны монокристаллической затравки, некоторые исключения представляли зеленые хромовые турмалины, обнаружившие тенденцию роста и на противоположной стороне затравки, а также призмы.

Гониометрические исследования проводились для кристаллов двух разновидностей синтетических турмалинов: бесцветного магниевого и темно-розового кобальтового.

Таблица 1

Гониометрические измерения кристаллов синтетического турмалина

Номер эта- па работ	Индекс грани (бук- венные обозначения по Дана)	Ранее известные *		Измеренные		Вычисленные **	
		φ	ρ	φ	ρ	φ	ρ
VIII-1 3э	$a(11\bar{2}0)$	30°00'	90°00'	29°54'	90°00'	30°00'	90°00'
	$m(10\bar{1}0)$	60 00	90 00	60 12	90 00	60 00	90 00
	$o(02\bar{2}1)$	0 00	45 57	0 06	46 17	0 00	46 09
	$n(10\bar{1}1)$	60 00	27 33	60 06	27 44	60 00	27 32
	$t(21\bar{3}1)$	40 53	54 04	40 35	53 40	40 56	53 59
C91 3э	$a(11\bar{2}0)$	30 00	90 00	30 00	90 00	30 00	90 00
	$m(10\bar{1}0)$	60 00	90 00	60 08	90 00	60 00	90 00
	$m(01\bar{1}0)$	0 00	90 00	0 04	90 00	0 00	90 00
	$r(10\bar{1}1)$	60 00	27 33	59 59	27 38	60 00	27 37
	$o(02\bar{2}1)$	0 00	45 57	0 04	46 16	0 00	46 13
	$o(02\bar{2}1)$	0 00	45 57	3 44	46 09	0 00	46 13
C10 3э	$a(11\bar{2}0)$	30 00	90 00	29 56	90 00	30 00	90 00
	$m(10\bar{1}0)$	60 00	90 00	59 38	90 00	60 00	90 00
	$m(01\bar{1}0)$	0 00	90 00	0 29	90 00	0 00	90 00
	$n(10\bar{1}1)$	60 00	27 33	59 41	27 26	60 00	27 27
	$o(20\bar{2}1)$	60 00	45 57	60 24	46 17	60°00'	46 05
	$r(01\bar{1}1)$	0 00'	27°33'	359°55'	27°48'	0 00	27°27

* Тарновский, 1961. ** По-Булаху (Булах, 1971). *** Каждое измерение проводилось на трех мелких, спонтанно образованных кристаллах, размером 0,5—1 мм. Для граней вертикального пояса чрезвычайно характерна штриховка — сигналы размыты.

встречена форма $m(0110)$. На антилогичном полюсе обнаружена тригональная пирамида $o(02\bar{2}1)$. c/a кристаллов из опыта 91—0,4523 (рентгеновские данные 0,453); c/a кристаллов из опыта VIII-1 — 0,4510.

Кристаллы кобальтового турмалина из опыта C10 темно-розового цвета, толстопризматического облика, размером до 0,8 м. В отличие от бесцветных кристаллов магниевого турмалина кобальтовый турмалин довольно часто образуется в виде двуконечных кристаллов. Грани призм несут чрезвычайно характерную для турмалина штриховку. Вертикальный пояс представлен гексагональной $a(11\bar{2}0)$ и тригональной $m(10\bar{1}0)$ призмами, причем последняя развита несколько больше, чем на кристаллах магниевого турмалина, а также узкими гранями тригональной призмы $m(01\bar{1}0)$.

На головке аналогичного полюса развита пирамида $r(10\bar{1}1)$; на антилогичном полюсе — главенствующее положение занимает тригональная пирамида $o(20\bar{2}1)$, притуплённая узкими гранями пирамиды $r(01\bar{1}1)$.

Таким образом, на бесцветных кристаллах магниевого турмалина обнаружено семь простых форм, из которых наиболее развиты $r(10\bar{1}1)$, $o(02\bar{2}1)$ и $a(11\bar{2}0)$; на кристаллах кобальтового турмалина обнаружено шесть форм, главными из которых являются $r(10\bar{1}1)$, $o(20\bar{2}1)$, $m(10\bar{1}0)$ и $a(11\bar{2}0)$. Настоящие результаты подтверждают вывод, полученный ранее, а именно: кристаллы синтетических турмалинов беднее природных простыми формами, причем на них развиваются преимущественно формы, определяющие облик кристаллов, которыми для природных являются формы — ромба (Донней Дж. Д. Г., 1966).

Таблица 2

Оптическая характеристика синтетических турмалинов

Номер опытов, этап работ	Содержание характерных элементов	Цвет	Светопреломление			Плеохроизм		Примечание
			n_o	n_e	$n_o - n_e$	N_o	N_e	
C12 3э	Cr	Темно-зеленый	1,698	1,651	0,047	Темно-сине-зеленый	Светло-желтовато-розовый	Монокристаллический материал Мелкие кристаллы образуют солнцеобразные сростки, чистые
152 1э	Fe	Черный	1,674	1,640	0,034	Густосине-зеленый	Коричневато-бурый	
153 1э	Fe	Черный	1,672	1,640	0,032	Густосине-зеленый	Буровато-коричневый	
194 1э	Fe	Темно-зеленый	1,668	1,636	0,032	Грязно-зелено-синий	Светло-розовато-коричневый	
C5VI 2э	Fe—Li	Синий	1,662	1,631	0,031	Густосине-серый	Светло-голубовато-розовый	Мелкие кристаллические сростки
C5I 2э	Fe	Коричневый	1,658	1,628	0,030	Сине-коричневый	Светло-розово-коричневый	Крупные чистые кристаллы
C1VI 2э	Fe	Коричневый	1,660	1,630	0,030	Сине-серо-коричневый	Светло-розовато-голубой	Крупные чистые кристаллы
C10 3э	Co	Красно-малиновый	1,663	1,630	0,033	Темно-коричневато-красный	Коричневато-розовый	
C11 3э	Ni	Ярко-зеленый	1,658	1,624	0,034	Голубовато-зеленый	Светло-желтовато-розовый, почти бесцветный	Мелкие чистые кристаллы
Рост на затравку	Li, Al с примесью Fe	Сине-голубой	1,648	1,616	0,032	Голубовато-синий	Бледно-голубой	Крупные чистые кристаллы с твердыми включениями по трещинам Крупные чистые кристаллы То же Солнцеобразные сростки Чистые мелкие кристаллические сростки Мелкие чистые кристаллы Мелкие солнцеобразные сростки Сростки тонкопризматических кристаллов, иногда бледно-розового тона
C1VIII 2э	Mg	Бесцветный	1,632	1,608	0,024	Не плеохроирует		
C16IV 3э	Mg	То же	1,631	1,607	0,024	То же		
C9I 3э	Mg	»	1,631	1,607	0,024	»		
C8I 3э	Mg	»	1,630	1,608	0,022	»		
C7I 3э	Mg	»	1,629	1,608	0,021	»		
C7III 3э	Mg	»	1,629	1,609	0,020	»		
C13 3э	Mn	»	1,628	1,605	0,023	Бледно-розовый, почти бесцветный	Бесцветный	

Оптические исследования

Цветовая гамма синтетических турмалинов очень разнообразна: от бесцветных, голубых, зелено-голубых, темно- и ярко-зеленых, коричневых до черных (зелено-бурых и синих в шлифах) и, наконец, красно-малиновых и розовых тонов.

Благодаря кривым спектрального поглощения было обнаружено ранее, что основной причиной окраски синтетических железистых турмалинов буровато-зелёной и зелёно-голубой гаммы следует считать присутствие двухвалентного железа в шестерной координации (Воскресенская, Грум-Гржимайло, 1967).

Интенсивный ярко-зелёный цвет имеют кристаллы существенно никелевого турмалина. Кристаллы хромового турмалина также имеют свой зелёный тон: от салатого до тёмно-зелёного со специфическим шелковистым блеском.

Кристаллы турмалина, выросшие в условиях насыщения среды железом¹, обычно черного цвета, с антрацитовым блеском, и содержат от 15 до 31% $\Sigma\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Как уже упоминалось выше, любопытное исключение представляют кристаллы светло-бурого, почти бесцветного в отдельных опытах, турмалина, выросшие в высококонцентрированной среде хлористого железа. Бесцветными оказались в наших опытах кристаллы алюмолитиевого, магниевое и существенно марганцевого состава; также постоянно обесцвечивалась затравка природного розового рубеллита. Монокристаллы бесцветного турмалина обладают ценными пьезо- и пьезоэлектрическими свойствами, и получение их обычно сопряжено с особыми трудностями.

И, наконец, очень привлекательна с ювелирной точки зрения розово-красная цветовая гамма синтетических кобальтовых турмалинов.

Светопреломление синтетических турмалинов измерялось на приборе ППМ-1 с точностью $\pm 0,002$.

В табл. 2 приведены результаты измерения показателей преломления, двупреломления и плеохроизм синтетических турмалинов в зависимости от условий опытов.

Известно на примере природных турмалинов, что показатели преломления повышаются при вхождении в их состав Cr^{+3} . Резко сказывается влияние Cr_2O_3 и на увеличение двупреломления. Наиболее высокие показатели преломления $n_o = 1,698$, $n_e = 1,651$ и двупреломление $n_o - n_e = 0,047$ у синтетических хромовых турмалинов превышают самый большой показатель преломления, известный для природного хромового турмалина ($n_o = 1,687$ и $n_e = 1,641$).

Высокие показатели преломления также у сильно железистых синтетических турмалинов: $n_o = 1,674 - 1,672$ и $n_e = 1,640$.

Наименьшие показатели преломления по аналогии с природными оказались у бесцветных магниевых турмалинов $n_o = 1,629$ и $n_e = 1,609$. Меньшие показатели преломления для дравита по Г. П. Барсанову и М. Е. Яковлевой равны $n_o = 1,6274$ и $n_e = 1,6075$ соответственно (Барсанов, Яковлева, 1965; 1966). Близкими к ним оказались также показатели преломления марганцевого турмалина $n_o = 1,628$ и $n_e = 1,605$.

Плотность

Резюмируя анализ зависимости удельного веса и светопреломления природных турмалинов от их химического состава, подчеркивая «чрезвычайную сложность этой зависимости», М. М. Сливко (Сливко, 1955)

¹ То есть в опытах, проводимых в железных вкладышах на первом этапе работ.

определяет, что в целом характер зависимости удельного веса и светопре-ломления турмалинов от их состава примерно одинаков.

Это наглядно подтверждается и настоящими исследованиями синтетических турмалинов.

Плотности кристаллов синтетических турмалинов определялись мето-дом микроплавка на единичных кристаллах в тяжелых жидкостях (типа Клеричи) с точностью $\pm 0,02$. Результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3
Плотность синтетических турмалинов

Номер опыта, этап работы		Содержание характерных элементов	Микро-плотность, г/см ³	Номер, опыта этап работы	Содержание характерных элементов	Микро-плотность, г/см ³	
C12	3э	Cr	3,13	194	1э (*)	Fe	3,05
153	1э	Fe	3,12	C91	3э (**)	Mg	3,03
C51	2э	Fe	3,12	C11	3э (***)	Ni	3,02
C10	3э	Co	3,11	Рост на затравку		Mg	3,01
Рост на затравку		Li, Al	3,07	VIII-1 (***)			
	1э	с примесью железа		C13	3э (***)	Mn	2,68

* Бесцветные кристаллы. ** Спонтанно образовавшиеся ярко-зеленые кристаллы. *** Спонтанно образовавшиеся зеленые кристаллы.

Так же, как и в случае светопреломления, наиболее высокой плотностью обладают хромовые синтетические турмалины. При замене Al^{+3} на Cr^{+3} происходит резкое повышение удельного веса, так как при почти равных радиусах катионов атомный вес увеличивается в два раза. Однако на природных хромтурмалинах этого не наблюдается (Сливко, 1955).

Достаточно высокие плотности железистых синтетических турмалинов (3, 12), несколько меньше у кобальтовых (3, 11) турмалинов.

Малыми плотностями обладают бесцветные магниевые турмалины — до 3,01, наименьшей (как и в случае светопреломления) оказалась плотность бесцветных марганцевых синтетических турмалинов — 2,68. Это гораздо ниже известной минимальной плотности природных турмалинов.

Таким образом, в целом плотности синтетических турмалинов оказываются несколько заниженными по сравнению с природными.

Микротвердость

Микротвердость синтетических турмалинов измерялась на приборе ПМТ-3 методом вдавливания алмазной пирамидки (с точностью ± 5 — 10 кг/мм²). Время давления нагруженной алмазной пирамидки на образец составляло — 5 сек. Нагрузка 100—150 г (в основном пользовались нагрузкой 100 г).

Расчет микротвердости производился по формуле и графикам, приведенным в работе Ивановой, Теремецкой (1971); микротвердость пересчитывалась по шкале Мооса.

Измерения проводились на естественных гранях монокристаллов синтетического турмалина. На гранях каждой простой формы было сделано 10—20 отпечатков, по результатам которых вычислялась средняя арифметическая величина микротвердости, значения которой для разных граней приведены в табл. 4.

Таблица 4
Микротвердость (H , $кГ/мм^2$) синтетических турмалинов

Номер опыта, этап работ	Содержание характерных элементов	Грань, на которой производилось измерение	$H_{ср.}$, $кГ/мм^2$	H по шкале Мооса	Цвет
С12 3э Рост на затравку	Cr	Призма	1340	7,8	Темно-зеленый
194 1э Рост на затравку	Fe	Призма	1307	7,7	Черный (темно-зеленый в тонких сколах)
С10 3э Рост на затравку	Co	Призма	1300	7,6	
Рост на затравку	Fe—Li	Призма	1033	6,8	Темно-голубой
С10/II 3э Рост на затравку	Co	Призма	1240	7,3	Темно-розовато-красный
Рост на затравку	Li, Al (с примесью Fe)	Призма	1176	7,2	Голубой
		Призма II	1016	6,7	
		Призма I	998	6,7	
С11 3э Рост на затравку	Ni	Призма	1148	7,1	Ярко-зеленый
С91 3э Рост на затравку	Mg	Призма 1120	1231	7,4	Бесцветный
		Призма 1010	1129	7,0	
		Призма 0221	1115	7,0	
		Призма 1011	986	6,6	
С3II 3э Рост на затравку	Al, Li	Призма	1126	7,0	Бесцветный
		Призма	1099	6,9	
		Призма	966	6,5	

Проведенные исследования показали, что микротвердость монокристаллов синтетического турмалина, измеренная на гранях призмы, значительно выше, чем на гранях пирамиды.

Известно, что микротвердость природных турмалинов соответственно колеблется от 1070 до 1186 $кГ/мм^2$ (Лебедева, 1963).

* * *

Основным результатом проведенных экспериментов следует считать то, что на примере такого сложного объекта как турмалин была продемонстрирована возможность за счёт синтеза в высококонцентрированных хлоридных средах при пространственно разделённых труднорастворимых компонентах получать как бесцветные, так и окрашенные в различную цветовую гамму монокристаллы, позволившие провести сравнительные исследования ряда физических свойств синтетических турмалинов.

Авторы выражают свою искреннюю признательность студентке геологического факультета МГУ Н. А. Ковыженко за помощь при диагностике полученных фаз.

ЛИТЕРАТУРА

- Барсанов Г. П., Яковлева М. Е.* О турмалине шерлового состава. Новые данные о минералах СССР, вып. 16. «Наука», 1965.
- Барсанов Г. П., Яковлева М. Е.* Эльбаит и некоторые редкие разновидности турмалина.— «Новые данные о минералах СССР». Труды Минерал. музея АН СССР, вып. 17. «Наука», 1966.
- Белов Н. В.* Структурные очерки.— Минералог. сб. Львовского геол. об-ва, № 16, 1962.
- Белов Н. В.* Структурные очерки.— Минералог. сб. Львовского геол. об-ва, № 22, вып. 1, 1968.
- Белов В. Ф., Химич Т. А., Шипко М. Н., Воскресенская И. Е., Окулов Е. Н.* Гамма-резонансные исследования железистых турмалинов.— Кристаллография, 1973, т. 18, вып. 1.
- Булах А. Г.* Графика кристаллов. «Недра», 1971.
- Воскресенская И. Е.* О некоторых свойствах искусственного турмалина.— Минералог. сб. Львовского геол. об-ва, № 19, вып. 2, 1965.
- Воскресенская И. Е., Грум-Гржимайло С. В.* Окраска синтетических железистых турмалинов.— Кристаллография, 1967, вып. 2, т. 12, вып. 2.
- Воскресенская И. Е., Барсукова М. Л.* Синтез и свойства железистых и безжелезистых турмалинов.— Сб. «Гидротермальный синтез кристаллов». «Наука», 1968.
- Воскресенская И. Е., Штернберг А. А.* Синтез турмалина в хлоридных средах.— Кристаллография, 1973, т. 18, вып. 4.
- Воскресенская И. Е., Окулов Е. Н.* Редкая разновидность турмалинов из клеветандитовых пегматитов.— Минералог. сб. Львовского геол. об-ва, № 28, вып. 1, 1974.
- Донней Дж. Д. Г.* Морфология кристаллов с ромбоэдрическими пространственными группами.— Тезисы докладов VII Международного конгресса и симпозиума по росту кристаллов. «Наука», 1966.
- Иванова Т. Н., Теремецкая А. Г.* Графики для вычисления величины микротвердости при массовых измерениях на приборе ПМТ-3. Методические минералог. исследования. «Наука», 1971.
- Лебедева С. И.* Определение микротвердости минералов. Изд-во АН СССР, 1963.
- Новожилов А. И., Воскресенская И. Е., Самойлович М. И.* Исследование турмалинов методом электронного парамагнитного резонанса.— Кристаллография, 1969, т. 14, вып. 3.
- Плюснина И. И., Гранадчикова Б. Г., Воскресенская И. Е.* Исследование турмалинов методом инфракрасной спектроскопии.— Кристаллография, 1969, т. 14, вып. 3.
- Плюснина И. И., Воскресенская И. Е.* К вопросу об уточнении некоторых позиций кристаллической структуры турмалина методом ИК-спектроскопии.— Труды МГУ, 1974.
- Сливко М. М.* Исследование турмалинов некоторых месторождений СССР. Изд-во ЛГУ, 1955.
- Сливко М. М., Воскресенская И. Е.* О росте кристаллов турмалина (по природным наблюдениям и экспериментальным данным).— Минерал. сб. Львовского геол. об-ва, вып. 3, 1966.
- Тарновский Г. Н.* Кристаллографическое исследование турмалинов из пегматитовых жил Сибири.— Труды Минерал. музея. АН СССР, вып. 12. Изд-во «Наука», 1961.
- Buerger M. I., Charles W. Burnham, Peacor D. R.* Assessment of the general structures proposed for tourmaline.— Acta crystallogr., 15, 583, 1962.
- Taylor A. M., Terrel B. C.* Synthesis tourmalines, containing elements of the first transition series.— J. Crystal Growth, 1, N 4, 1967.

З. В. ВРУБЛЕВСКАЯ, И. С. ДЕЛИЦИН, Б. Б. ЗВЯГИН,
С. В. СОБОЛЕВА

СТРУКТУРНО СОВЕРШЕННЫЙ КУКЕИТ, ОБРАЗОВАВШИЙСЯ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ БОКСИТОВ

В отличие от широко распространенных в природе триоктаэдрических хлоритов, диоктаэдрические и дитриоктаэдрические хлориты являются сравнительно редкими слоистыми силикатами, в связи с чем они представляют значительный кристаллохимический и генетический интерес. В этом отношении особенно примечателен дитриоктаэдрический Li-хлорит, — кукеит, обнаруженный в бокситах Джалаирского месторождения. Он оказался уникальным по степени совершенства своей кристаллической структуры, что позволило раскрыть его политипное своеобразие, и приурочен к завершающей стадии интересного процесса трансформации вещества в бокситовой породе.

Боксит Джалаирского месторождения залегает в зоне континентального перерыва между нижним и средним карбоном. Известняки, подстилающие боксит, подверглись некоторому закарстованию. Образовавшиеся при этом небольшие карстовые полости впоследствии были заполнены бокситовым материалом, образующим пластоподобные тела с утолщениями в местах карстовых полостей и с полным выклиниванием в местах выступов нерастворенного известняка. После образования бокситовая толща была прикрыта более молодым среднекарбовым известняком.

Вся толща впоследствии подверглась значительному метаморфизму. В результате известняк мраморовался, а боксит частично перешел в наждак. В настоящее время бокситовый пласт образует ряд разобщенных участков мощностью до 3 м. На одном из этих участков, около нижнего контакта (в зоне мощностью до 40 см) боксит оказался раздробленным на блоки размером до 10 см.

Трещины и стыки между этими блоками выполнены пиррофиллитом. В частных случаях развитие пиррофиллита идет столь интенсивно, что блоки боксита, частично превращенного в наждак, оказываются заключенными в ячейках пиррофиллитовой сетки.

В образцах этого участка (боксит бурый, плотный, бобовой структуры), любезно представленных для исследования А. П. Гапеевым, ИГЕМ АН СССР, агрегат чешуек бледно-зеленого пиррофиллита имеет четкую ориентировку — чешуйки пиррофиллита длиной до 4 мм, обычно ориентированные перпендикулярно зальбандам трещин. Согласно электронограммам от текстур, этот пиррофиллит относится к распространенной в природе модификации 2М (Звягин и др., 1969). В образцах обнаружались четко выраженные маломощные поверхности скольжения, развитые в пиррофиллитовом материале. Направление их развития обычно

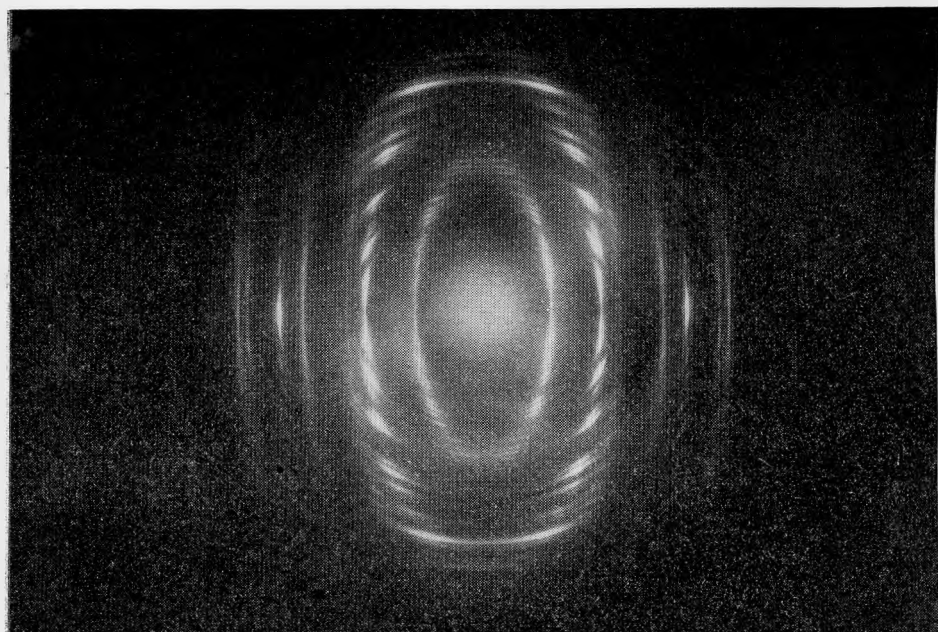
было кососекущим по отношению к закономерной ориентировке длинных осей агрегатов пиррофиллитовых чешуек. Слагающий эти зоны материал достаточно резко отличается от пиррофиллита как цветом (белый — голубовато-серый), так и текстурой (от мелкозернистой до макроскопически скрытокристаллической). При электронографическом изучении этого материала из локальных зон скопления были получены чрезвычайно четкие и богатые рефлексами электронограммы от текстур, расшифровка которых и показала, что данное вещество представляет собой дитриоктаэдрический хлорит с упорядоченной структурой, свойственной определенной политипной модификации этого минерала.

В связи с тем, что в структурах хлоритов чередуются слои двух разных типов (трехэтажные и одноэтажные, условно обозначаемые 2:1 и 0:1), которые могут по-разному смещаться относительно друг друга и иметь разные относительные ориентировки, для этих минералов, в принципе, возможно исключительное разнообразие политипных модификаций. Их подразделяют на шесть групп. В пределах каждой структуры могут различаться смещения слоев и сеток в направлении оси b , кратными $b/3$, и каждая группа характеризуется определенной проекцией на плоскость ac . Если смещения по оси b в них распределены беспорядочно, то такие политипные модификации называются полубеспорядочными (Bailey, Brown, 1962). В действительности, наблюдались, как правило, именно такие модификации, причем из шести возможных чаще всего только одна — из пакетов σ (пакет определяется комбинацией пары смежных слоев 2:1 и 0:1 и задается смещениями двумерных сеток многогранников σ_i , τ_k , относительной ориентировкой слоев пакета и характером наложения их катионов (Звягин, 1964). Некоторые полубеспорядочные политипные модификации (из пакетов σ' , σ' , $|\sigma'|$) встречаются значительно реже, а политипные модификации из пакетов $|\sigma|$, $\sigma|$ не наблюдаются вовсе (в пакетах σ' октаэдры слоев 2:1 и 0:1 имеют одинаковые, а в пакетах σ — противоположные ориентировки; вертикальная черта обозначает такое смещение слоев 2:1 и 0:1 в пакетах, при котором смежные октаэдрические и тетраэдрические катионы находятся на одной вертикали).

Упорядоченные политипные модификации встречаются весьма редко, причем обычно они представлены в монокристаллах и более вероятны для диоктаэдрических и ди-триоктаэдрических хлоритов. В табл. 1 перечислены упорядоченные политипные модификации хлоритов, описанные в литературе, а также и для исследованного в данной работе кукуента.

В практике электронографической лаборатории ИГЕМ АН СССР изучались образцы диоктаэдрических и ди-триоктаэдрических хлоритов из разных месторождений Советского Союза и других стран. Согласно распределению интенсивностей рефлексов с $k=3n$, в большинстве случаев они состояли из пакетов $|\sigma'|$, реже из пакетов σ . Рефлексы с $k \neq 3n$, указывающие на упорядоченность структуры, были видны с различной степенью четкости, однако недостаточной для идентификации политипных модификаций. Образец хлорита, обнаруженный в бокситах Джалаирского месторождения, в этом отношении существенно отличается. Он обладает значительно более упорядоченной кристаллической структурой, и его электронограммы предоставили благоприятную возможность точного анализа геометрии решетки и надежного определения политипной модификации.

На первый взгляд казалось, что геометрия электронограмм (рис. 1) удовлетворяет «моноклинному» закону расположения рефлексов, согласно которому их высоты (расстояния от малых осей эллипсов) $D = hp + lq$ ($p \sim a^* \cos \beta^*$, $q \sim c^*$), причем $p/q \neq 1/3$. В связи с последним об-



Электроннограмма от текстуры кукерита при угле наклона $\varphi = 60^\circ$

стоятельством, на первом эллипсе рефлексы $02l$, $11l$ располагаются неравномерно, а на втором эллипсе рефлексы $20l$, $13l$ сгруппированы в тесные четверки (Звягин и др., 1972). При анализе значений D выяснилось, однако, что отношения p/q , найденные по рефлексам первого и второго эллипсов, имеют разные значения, первое из которых (0,305) меньше, а второе (0,375) больше, чем $1/3$. Из них получаются два разных значения β , противоположным образом отклоняющиеся от идеального значения β , при котором $p/q = 1/3$; $c \cos \beta / a = -1/3$. Это парадоксальное положение было разрешено следующим образом. По значениям p , q , полученным из высот D рефлексов первого эллипса, были вычислены высоты D для рефлексов второго эллипса и сопоставлены с их экспериментальными значениями. Выяснилось, что по степени согласия этих величин существенно различаются внутренние и внешние рефлексы упомянутых четверок. Принимая во внимание, что рефлексы второго эллипса могут иметь индексы hk , равные 20 или 13 (с переменной знаков), можно прийти к заключению, что такой характер расхождения вычисленных и измеренных значений D вызван небольшой триклинностью ячейки, при которой не только p , но и $s \sim b^* \cos \alpha^* \neq 0$ и $D = hp + ks + lq$. Триклинность ячейки не сказывается на позициях рефлексов с $k=0$ и влияет на позиции рефлексов с $k \neq 0$ тем сильнее, чем больше индекс k . Расщепление рефлексов при $k \neq 0$ должно привести к увеличению их числа в интервале $\Delta D = q$. Однако если s мало, оно может и не проявиться. Если при этом $|F_{hkl}| \ll |F_{h\bar{k}l}|$, то неравенство $s \neq 0$ может сказаться лишь в некотором смещении рефлекса относительно теоретического положения для моноклинной решетки. В силу этих причин, анализ высот D рефлексов первого эллипса ($k=1,2$) дал грубые, но приблизительно достоверные (по характеру отношения p/q) значения p , q . Так как отношение $p/q < 1/3$, то в «моноклинных» четверках второго эллипса внешние рефлексы должны иметь индексы $13l$, $1.3.l+1$, а внутренние — $20.l+1$, $20l$. При $s \neq 0$ каждый из рефлексов $13l$ расщепляется на два рефлекса с противоположными по знаку индексами k ,

Таблица 1

Экспериментально идентифицированные политипные модификации хлоридов

Символическая запись	Ди—три	Число слов на период	Симметрия	Обозначение образцов	Источник
$\sigma_6\tau_6\sigma_6$	три	1	$C2/m$	Хлорит В	Brindley et. al., 1950.
	три	1	$C2$	Хлорит	Steinfink, 1958
$ \sigma'_3 \tau_+\tau_- \sigma'_3 $	ди	1	$C2$	Донбассит	Дриц, Александрова, 1968
$\sigma_4\tau_2\sigma_4$	три	1	$C\bar{1}$	Хлорит	Звягин, 1963,
	три	1	$C1$	Хлорит	Brindley et. al., 1950
	три	1	$C1$	Хлорит А	Steinfink, 1958
$ \sigma'_5 \tau_- \sigma'_5 $	три	1	$C\bar{1}$	Сг-хлорит	Bown, Bailey, 1967
$ \sigma'_5 \tau_+\tau_+ \sigma'_5 $	ди-три	1	$C\bar{1}$	Кукцит	Данная работа
$ \sigma'_6 \tau_- \sigma'_6 \tau_+ \sigma'_6 $	три	2	$C2/c$	Кукцит 2	Lister, Bailey, 1967
	три	2	$C2/c$	Вермикулит s	Shirozu, Bailey, 1966
$\sigma_3\tau_1\sigma_3\tau_5\sigma_3$	ди-три	2	$C2/c$	Донбассит	Дриц, Лазаренко, 1967
$ \sigma'_4 \tau_+\tau_+ \sigma'_4 \tau_-\tau_- \sigma'_4 $	ди	2	$C2/c$	Донбассит	Дриц, Лазаренко, 1967
$ \sigma'_1 \tau_- \sigma'_5 \tau_+ \sigma'_1 $	три	2	Cc	Вермикулит q"	Mathieson, Walker, 1954
$ \sigma'_4 \tau_+ \sigma'_6 \tau_+ \sigma'_4 $	ди-три	2	$C1$	Кукцит 1	Lister, Bailey, 1967
$ \sigma'_6 \tau_2\sigma'_6 \tau_3\sigma'_6 $	три	2	$C1$	Сг-хлорит	Lister, Bailey, 1967
$\sigma_3\tau_5\sigma_5\tau_5\sigma_3$	три	2	$C1$	Хлорит С	Brindley et. al., 1950
$\sigma_3\tau_3\sigma_1\tau_5\sigma_1\tau_3\sigma_3$	три	3	$C1$	Хлорит D	Brindley et. al., 1950

причем от исходного положения один из них отдалается, а другой приближается на величину $\Delta D=3s$ по отношению к рефлексам $20l$.

В итоге в каждой группе должно образоваться 6 рефлексов, но чтобы их различить, необходимо достаточное разрешение рефлексов $20l$ и $13l$ $\pm\pm$ приблизившихся к ним внутренних рефлексов $13l$. В противном случае, по-прежнему наблюдаются четверки рефлексов, создавая впечатление о моноклинности решетки. Нетрудно убедиться, что при $p=q/3+\delta$ и $s=\pm\delta$ имеет место полное совпадение указанных рефлексов $20l$ и $13l$. Из высот рефлексов второго эллипса получается достоверное значение q и кажущееся значение $p'=q/3\pm\delta'$, где $\delta'=2\delta$. Как по положениям, так и интенсивностям одиночные рефлексy $13l$ $\pm\pm$ кажутся рефлексами $20l$, а совпадающие рефлексy — рефлексами $13l$.

Поскольку на основании наблюдаемости четверок на втором эллипсе еще нельзя быть уверенным в точном совпадении рефлексов $20l$ и части рефлексов $13l$, за основу дальнейшего расчета электронограмм можно было принять то достоверное обстоятельство, что внешние рефлексy «четверок» являются одиночными, их позиции не искажены, и они имеют индексы $13l$, $1.3.l+1$. По высотам этих рефлексов можно было найти более точные значения q , например, согласно равенству $q=(D_{13l}+D_{1.3l+1})/(2l+1)$. После этого, в результате измерения расщепления рефлексов okl , прилегающих к уровням $D=lq$ (наиболее четко оно выражено рефлексами третьего эллипса $04l$), было найдено значение

Таблица 2

Особенности рефлексов второго эллипса для хлоритов из пакетов $|\sigma'|$, триоктаэдрических и дитриоктаэдрических, при $p=q/3$ и $p=q/3-\delta$, $S=+0,016q$

<i>hkl</i>	D/q ($p/q=1/3$)	$\Sigma F_{\text{три}}^2$	$\Sigma F_{\text{ди-три}}^2$	D/q ($p/q \neq 1/3; s \neq 0$)	<i>d</i>	F^2	<i>I</i>
$\bar{1}\bar{3}0$				0,25	2,563	27	20
$\bar{1}30$	1/3	68	129	0,35	2,566	27	100
$\bar{2}01$				0,40	2,564	75	
200				0,60	2,556	80	100
$\bar{1}\bar{3}1$	2/3	158	152	0,65	2,552	36	
$\bar{1}31$				0,75	2,546	36	30
$\bar{1}\bar{3}1$				1,25	2,506	75	90
131	4/3	135	185	1,35	2,496	75	100
$\bar{2}02$				1,40	2,491	35	
201				1,60	2,461	30	30
$\bar{1}\bar{3}2$	5/3	113	142	1,65	2,459	56	
$\bar{1}32$				1,75	2,448	56	30
$\bar{1}\bar{3}2$				2,25	2,378	3	5
$\bar{1}32$	7/3	1	15	2,35	2,361	3	7
$\bar{2}03$				2,40	1,351	9	
202				2,60	2,323	315	90
$\bar{1}\bar{3}3$	8/3	855	855	2,65	2,312	270	
$\bar{1}33$				2,75	2,258	270	40
$\bar{1}\bar{3}3$				3,25	2 210	9	
133	10/3	23	33	3,35	2,193	9	3
$\bar{2}04$				3,40	2,181	15	
203				3,60	2,147	7	1
$\bar{1}\bar{3}4$	11/3	11	13	3,65	2,138	3	
$\bar{1}34$				3,75	2,120	3	
$\bar{1}\bar{3}4$				4,25	2,029	8	10
134	13/3	56	33	4,35	2,013	8	15
$\bar{2}05$				4,40	2,002	17	
204				4,60	1,969	78	40
$\bar{1}\bar{3}5$	14/3	332	364	4,65	1,956	93	
$\bar{1}35$				4,75	1,941	93	30
$\bar{1}\bar{3}5$				5,25	1,855	3	
135	16/3	3	10	5,35	1,839	3	8
$\bar{2}06$				5,40	1,828	4	
205				5,60	1,797	0,2	5
$\bar{1}\bar{3}6$	17/3	9	8	5,65	1,788	4	
$\bar{1}36$				5,75	1,772	4	
$\bar{1}\bar{3}6$				6,25	1,693	26	20
136	19/3	34	63	6,35	1,679	26	20
$\bar{2}07$				6,40	1,670	11	
206				6,60	1,642	136	40
$\bar{1}\bar{3}7$	20/3	640	504	6,65	1,632	184	
$\bar{1}37$				6,75	1,619	184	30
$\bar{1}\bar{3}7$				7,25	1,548	50	30
137	22/3	146	125	7,35	1,536	50	35
$\bar{2}08$				7,40	1,527	25	

Таблица 2 (окончание)

<i>hkl</i>	$\frac{D/q}{(p/q=1/3)}$	$\Sigma F_{\text{три}}^2$	$\Sigma F_{\text{ди-три}}^2$	$\frac{D/q}{(p/q \neq 1/3; S \neq 0)}$	<i>d</i>	<i>F</i> ²	<i>I</i>
207	23/3	17	21	7,60	1,503	15	5
$\bar{1}38$				7,65	1,495	4	
$\bar{1}38$				7,75	1,482	4	
$\bar{1}38$	25/3	51	44	8,25	1,421	10	15
138				8,35	1,410	10	15
$\bar{2}09$				8,40	1,403	24	
208				8,60	1,381	2	
$\bar{1}39$	26/3	17	8	8,65	1,373	3	10
$\bar{1}39$				8,75	1,363	3	5
139				9,25	1,303	130	20
139	28/3	495	364	9,35	1,299	130	30
$\bar{2}.0.10$				9,40	1,293	104	
209				9,60	1,273	17	
$\bar{1}.3.10$	29/3	73	67	9,65	1,263	25	15
$\bar{1}.3.10$				9,75	1,258	25	5
$1.\bar{3}.10$				10,25	1,211	1	10
$1.3.10$	31/3		3	10,35	1,203	1	5
$\bar{2}.0.11$				10,40	1,196	1	
$2.0.10$				10,60	1,180	7	
$\bar{1}.3.11$	32/3		15	10,65	1,174	4	5
$1.3.11$				10,75	1,166	4	

$s = (D_{\text{окт}} - D_{\text{окт}}) / 2k$. После определения величин q , s не составило труда вычислить p , воспользовавшись достоверно несовпадающими рефлексами второго эллипса. Так разность высот крайних рефлексов каждой четверки составляет $\Delta = q + \sigma_s - 2p$ и $p = (q + 6s - \Delta) / 2$.

В итоге были установлены следующие соотношения: $p = 0,297q$, $\delta = 0,036q$, $s = +0,016q$, $s = -0,45\delta$, которым соответствует элементарная ячейка: $a = 5,14$, $b = 8,90$, $c = 14,15$ А, $\alpha = 90^\circ 35'$, $\beta = 96^\circ 12'$, $\gamma = 90^\circ$. Малые для слоистых силикатов значения a , b и, кроме того, соотношения интенсивностей рефлексов шестого и седьмого эллипсов, указывают на то, что данный однопакетный и триклинный хлорит может быть ди- и дитриоктаэдрическим. И в действительности, при пересчете данных химического анализа (приведенных ниже) для него была получена структурная формула почти дитриоктаэдрического хлорита $(\text{Li}_{0,7} \text{Al}_{2,1})_{2,8} (\text{Al}_{1,88} \text{Fe}_{0,09}^{2+} \text{Fe}_{0,09}^{3+})_{1,99} [\text{Si}_{3,38} \text{Al}_{0,62}]_{4,0} \text{O}_{10,35} (\text{OH})_{7,65}$, состоящего из диоктаэдрического трехэтажного слоя (степень заселения октаэдров 1,99) и почти триоктаэдрического одноэтажного слоя (степень заселения октаэдров 2,8).

Данные химического анализа Джалаирского кукента

SiO ₂	38,26%	FeO	0,48
Al ₂ O ₃	44,28	Li ₂ O	2
Fe ₂ O ₃	1,31	H ₂ O ⁺	$\frac{13}{99,35}$

Аналитик Р. Л. Телешова.

В соответствии с распределением интенсивностей рефлексов второго эллипса, исследованный кукент относится к хлоритам из пакетов $|\sigma'|$. В табл. 2 даны приближенные интенсивности, оцененные

Таблица 4

Дифракционные признаки трех политипных модификаций дитриоктаэдрического хлорита из пакетов $|\sigma'|$

hkl	ΣF^2		$F^2 \bar{C1}$	D/p	d	I
	C2/m	C2				
$\bar{0}20$	580	380	0,2	-0,032	4,450	50
020			0,2	0,032	4,450	
$\bar{1}10$	112	42	0,2	0,28	4,433	90
110			130	0,31	4,428	
$\bar{1}11$	166	72	170	0,69	4,349	90
111			25	0,72	4,340	
$\bar{0}21$	40	127	70	0,97	4,256	85
021			80	1,03	4,231	
$\bar{1}11$	15	86	220	1,28	4,124	90
111			19	1,31	4,109	
$\bar{1}12$	240	420	16,0	1,69	3,926	20
112			12,2	1,72	3,910	
$\bar{0}22$	14	68	18,2	1,97	3,778	90
022			18,5	2,03	3,744	
$\bar{1}12$	32	106	45	2,28	3,609	40
112			58	2,31	3,591	
$\bar{1}13$	84	34	12,2	2,69	3,391	40
113			104	2,72	3,374	
$\bar{0}23$	52	18	0,2	2,97	3,245	30
023			64	3,03	3,198	
$\bar{1}13$	248	152	0,0	3,28	3,088	
113			0,6	3,31	3,071	
$\bar{1}14$	50	18	0,4	3,69	2,897	20
114			43,4	3,72	2,882	
$\bar{0}24$	74	34	6,3	3,97	2,774	2
024			53,3	4,03	2,746	
$\bar{1}14$	6	36	23,0	4,28	2,645	25
114			24,0	4,31	2,631	
$\bar{1}15$	1	18	66,5	4,69	2,489	20
115			3,6	4,72	2,476	
$\bar{0}25$	56	104	1,5	4,97	2,390	2
025			6,0	5,03	2,368	
$\bar{1}15$	3	21	9	5,28	2,285	8
115			42	5,31	2,275	
$\bar{1}16$	12	32	6	5,69	2,161	5
116			13	5,72	2,152	
$\bar{0}26$	16	4,8	29	5,97	2,033	6
026			1	6,03	2,066	
$\bar{1}16$	7	2,0	13	6,28	2,001	2
116			0,5	6,31	1,993	

визуально по 100-балльной шкале. Они представляют собой более детальную дифракционную характеристику хлоритов из пакетов $|\sigma'|$, так как в большинстве других случаев решетка близка к моноклинной с $p/q=1/3$, и рефлексы с индексами hk 13 и 20 не разрешаются.

С периодом в один пакет возможны лишь 3 политипные модификации из пакетов $|\sigma'|$ ди- и дитриоктаэдрического хлорита, удовлетворяющие требованию однородности: $|\sigma'_{33}|\tau_0\tau_0|\sigma'_{33}|$, $|\sigma'_{33}|\tau_+\tau_-|\sigma'_{33}|$ или энантиоморфная ей $|\sigma'_{55}|\tau_+\tau_+|\sigma'_{55}|$, соответственно с симметрией $C2/m$, $C2$, $C\bar{1}$, из которых ранее встречалась только одна с симметрией $C2$ (Дриц, Александрова, 1968: см. также табл. 1). Для этих структур были подсчитаны значения F^2 для рефлексов $01l$, $02l$ (таблица 3) и выяснилось, что с наблюдаемым распределением интенсивностей хорошо согласуется триклинная ($C\bar{1}$) структура.

Обе энантиоморфные структуры симметрии $C\bar{1}$, естественно, дают одну и ту же дифракционную картину. Для них справедливо соотношение $F_{hkl}=F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$, и для энантиоморфной структуры рефлексы имеют противоположный знак индекса k . Это означает, что если для одной структуры $s>0$, то для энантиоморфной $s<0$. Численные значения F^2 показали, что $s>0$ и $\alpha>\pi/2$ относятся к структуре $|\sigma'_{55}|\tau_+\tau_+|\sigma'_{55}|$. Для энантиоморфной структуры $|\sigma'_{11}|\tau_-\tau_-|\sigma'_{11}|$ следовало бы выбрать правую ячейку с $\alpha=89^\circ 25'$.

После идентификации политипной модификации Джалаирского кукеита черты его структуры оказалось возможным узнать и в электронограммах ряда других образцов, хотя и более низкого качества. Это обстоятельство можно расценивать как признак распространенности в природе, кристаллохимического и генетического значения данной политипной модификации дитриоктаэдрического хлорита.

Что касается исследованного кукеита, то его формирование является результатом одного из заключительных этапов переработки боксита, происходившей в бокситовой толще после ее метаморфизма.

Под влиянием более позднего тектонического воздействия в сформировавшейся бокситовой толще возникали локальные зоны интенсивной мелкой трещиноватости. К ним была приурочена циркуляция растворов, обогащенных кремнеземом. Взаимодействием этих растворов с глиноземом бокситов можно объяснить образование пирофиллита по трещинам.

Образование пирофиллита может указывать, во-первых, на достаточно высокие параметры p , T -условий происходившего минералообразования и, во-вторых, на отсутствие в растворах щелочных катионов.

Образование структурно совершенного дитриоктаэдрического хлорита — кукеита происходило в зонах поздних тектонических подвижек среди пирофиллита, в результате взаимодействия с пирофиллитом новых порций растворов, обогащенных литием.

В заключение отметим, что образование пирофиллита наблюдалось не только по макротрещинам, но и непосредственно в самом бокситовом материале по микроослабленным зонам. На последнее указывает наличие кукеита с примесью пирофиллита в боксите (в последнем случае кукеит не столь структурно совершенен, как в тектонически ослабленных зонах). В боксите, согласно петрографическому исследованию и рентгеновским данным, содержится значительное количество гематита и немного корунда. На этом основании можно заключить, что железо, практически, не участвовало в процессах, тем самым было скоплено закономерно, для пирофиллита и кукеита, отсутствие сколько нибудь заметных изоморфных замещений Al на Fe в их структурах.

Авторы благодарны В. П. Петрову за обсуждение данной статьи.

ЛИТЕРАТУРА

- Дриц В. А., Александрова В. А.* Структура минерала из группы донбасситов — диоктаэдрического хлорита с Новой Земли.— Минерал. сб. Львовск. ун-та, № 22, вып. 2, 1968.
- Дриц В. А., Лазаренко Е. К.* Структурно-минералогическая характеристика донбасситов.— Минерал. сб. Львовск. ун-та, № 21, вып. 1, 1967.
- Звягин Б. Б.* К теории полиморфизма хлоритов.— Кристаллография, 8, № 1, 1963.
- Звягин Б. Б.* Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов. Изд-во «Наука», 1964.
- Звягин Б. Б., Мищенко К. С., Соболева С. В.* Структуры пиррофиллита и талька в свете полиптипии слюдоподобных минералов.— Кристаллография, 13, № 4, 1968.
- Звягин Б. Б., Федотов А. Ф., Соболева С. В., Мищенко К. С.* Об отображении в электронограммах от текстур угла моноклинности слоистых силикатов.— Кристаллография, 17, № 4, 1972.
- Bailey S. W., Brown B. E.* Chlorite polytypism: I. Regular and semirandom one-layer structures.— Amer. Mineralogist, 47, 1962.
- Brindley G. W., Oughton B. M., Robinson K.* Polymorphism of the chlorites.— Acta crystallogr., 3, а 3, 1950.
- Brown B. E., Bailey S. W.* Chlorite polytypism: II. Crystal structure of a one-layer Cr-chlorite.— Amer. Mineralogist, 48, N 1—2, 1963.
- Lister J. S., Bailey S. W.* Chlorite polytypism: IV. Regular two-layer structures.— Amer. Mineralogist, 52, N 7—8, 1967.
- Mathieson A. L., Walker G. F.* Crystal structure of magnesium vermiculite.— Amer. Mineralogist, 39, N 3—4, 1954.
- Shirozu H., Bailey S. W.* Chlorite polytypism: III. Crystal structure of orthohexagonal iron chlorite.— Amer. Mineralogist, 50, N 7—8, 1965.
- Steinfink H.* The crystal structure of chlorite. I. A monoclinic polymorph. II. A triclinic polymorph.— Acta crystallogr., 11, N 3, 1958.

М. П. ГЛЕБОВ, М. Г. ПЕТРОВА, В. А. ШИРЯЕВА,
В. А. ГРИГОРЬЕВА

ТУРМАЛИН — КАК МИНЕРАЛ-ИНДИКАТОР РУДНОЙ СПЕЦИАЛИЗАЦИИ ПЕГМАТИТОВ

В 1969 г. в пределах одного из редкометальных пегматитовых полей Сибири был обнаружен новый для этого региона тип лепидолит-альбитовых пегматитов фосфор-фтор-тантал-литиевого ряда (Глебов, 1974). Отличительной чертой упомянутых пегматитов Сибири является развитие вблизи них цезиевых слюдитов (Гинзбург, 1972), что поставило лепидолит-альбитовый тип пегматитов в ряд перспективных источников комплексного тантал-литий-цезиевого сырья (Овчинников, 1972). Главным концентратором цезия в них, при полном отсутствии поллуцита, являются слюды как самих пегматитовых тел, так и их экзоконтактных ореолов. В связи с этим в настоящей статье на основе изучения состава отдельных минералов предпринята попытка выяснить геохимические критерии различия жил с цезиевыми слюдитами от собственно поллуцитных.

В данной работе приводится характеристика типохимических особенностей турмалина, который в редкометальных пегматитах является «сквозным» минералом, обладающим широким диапазоном выделения. Типоморфные и типохимические особенности этого минерала, как отмечается многими исследователями, оказываются весьма информативными при решении различного круга вопросов (Гинзбург, 1955; Барсанов, 1964).

Анализ турмалинов выполнен в лаборатории геохимии пегматитов Института геохимии СО АН СССР по методике, сочетающей в себе два метода: дифференциальной спектрофотометрии (SiO_2 , Al_2O_3) и атомной абсорбции (CaO , MgO , MnO , $\text{Fe}_{\text{общ}}$, K_2O , Na_2O , Li_2O , Rb_2O и Cs_2O) (Ширяева, 1973). В ходе анализа использовался атомноабсорбционный спектрофотометр «Perkin — Elmer — 303». Измерения производились в пламени ацетил — воздух и пропан — бутан — воздух. Достоинства такого подхода: минимальный расход анализируемого вещества, простота и экспрессность. Остальные элементы определены согласно существующим руководствам (Книпович, 1959).

Турмалины жил с цезиевыми слюдитами (поле I). В качестве эталона для сравнения с жилами поллуцитсодержащих пегматитов из пегматитовых жил Сибири (поле I) выбрана одна, строение и состав которой описаны ранее подробно (Глебов, 1974). К числу ее наиболее характерных особенностей относится широкое развитие крупнопластинчатого клеветандита, блоковых обособлений амблигонита, цезийсодержащих слюд (в пегматите — лепидолита, в экзоконтакте — цезиевого флогопита) и отсутствие сподумена и поллуцита. Она уникальна по числу выделенных

в ней генераций турмалина: от верделита через все промежуточные разности до ахроита.

Жила отчетливо зональна, чему способствовало формирование ее в относительно спокойной тектонической обстановке. Каждая из разновидностей турмалина пространственно и генетически связана с определенной зоной.

Обычно в редкометалльных пегматитах наиболее ранним из турмалинов является шерл, который приурочен, как правило, к мелкозернистой эндоконтактной кварц-альбитовой оторочке. В данной жиле он отсутствует, но в пределах рассматриваемого поля встречается в безрудных наименее альбитизированных слабозамещенных существенно микроклиновых телах (обр. 14, табл. 1). Он близок по составу к турмалину из участка перекристаллизации в гранитах (обр. 13, табл. 1), с которыми предположительно генетически связаны все жилы этого пегматитового поля. В шерле из пегматитов лишь содержания алюминия и лития несколько выше, а содержания кальция и титана немного ниже, чем в турмалине из гранита.

Первым из турмалинов в жиле с цезиевыми слюдитами является верделит (обр. 15, табл. 1), слагающий вместе с альбитом, кварцем и мусковитом маломощную, но крупнокристаллическую приальбандовую часть тела. То есть, стадия образования мелкозернистой кварц-полевошпатовой оторочки с характерным для нее шерлом в этой жиле не проявлена. Процесс кристаллизации начинается на качественно ином уровне, свидетельствующем об особом составе исходного расплава. Случаи образования верделита в начальные этапы формирования редкометалльных пегматитов отмечены в литературе (Гарновский, 1961; Окулов, 1973). Основными чертами состава изученных верделитов являются преобладание Fe^{+3} над Fe^{+2} и более высокие, по сравнению с шерлами, содержания марганца, калия, лития, фтора и более низкие — титана.

Разновидность турмалина, переходная от верделита к прозрачному светло-голубому индиголиту (обр. 16, табл. 1), фиксируется в участках существенно кварц-альбитового состава — следующей по времени образования зоны, которая сложена кварцем, клевеландитом, реликтивными блоками микроклина, амблигонитом, петалитом (незначительные количества), лепидолитом и агрегатом онкозина. По сравнению с предыдущим, в этом турмалине еще выше содержание Fe^{+3} , но несколько понижены содержания натрия и лития.

Следующие разновидности турмалина образуются в участках альбитизации, пространственно тяготеющих к границе кварцевого ядра с промежуточными зонами. Последовательность их образования по полевым наблюдениям такова: сначала кристаллизуется необычный светлый серовато-голубой непрозрачный фарфоровидный турмалин (обр. 17, табл. 1), а затем — рубеллит (обр. 18, табл. 1) и сменяющий его ахроит (переход одного в другой наблюдался в отдельном кристалле).

Для этой серии турмалинов характерны преобладание окисного железа над закисным, пониженные содержания титана и магния и повышенные — калия и лития. В рубеллите, кроме того, повышены содержания рубидия и цезия.

В секущих кварц-альбит-лепидолитовых зонах тоже присутствует рубеллит, который (по Макагону; 1973) образуется последним из турмалинов, но его состав отличается незначительно от выше упомянутого.

Турмалины поллуцитоносных жил (поле II). Состав турмалинов собственно поллуцитоносных жил изучен на примере одного из пегматитовых полей Европейской части СССР (поле II, табл. 1), описанного в известных работах (Солодов, 1962; Соседко, 1961). В пределах этого поля, формировавшегося в неспокойной тектонической обстановке, отме-

Таблица 1

Типы жил	Номер образца	Цвет турмалина	X ₂					
			Na	K	Rb	Cs	Ca	Σ
Европейская часть								
Кварц-микроклин-альбитовые со сподуменом	1	Черный	0,493	0,004	—	—	0,016	0,513
То же, с единичными вкраплениями поллуцита	2	Розовый	0,547	0,032	0,002	—	0,040	0,621
	3	Черный	0,580	0,016	—	—	0,052	0,648
	4	Розовый	0,593	0,012	—	0,002	0,044	0,651
	5	Зеленый	0,684	0,012	—	—	0,034	0,790
	6	Розовый	0,596	0,012	—	—	0,046	0,654
	7	Зеленый	0,648	0,008	—	—	0,042	0,700
	8	Розовый	0,550	0,021	0,001	—	0,048	0,620
	То же, с блоковым поллуцитом	9	Черный	0,491	0,012	—	—	0,018
10		Розовый	0,417	0,012	—	0,006	0,074	0,509
Рубеллит-кварц-альбитовые с поллуцитом	11	Розовый	0,465	0,115	0,006	—	0,074	0,560
	12	То же	0,473	0,008	—	—	0,084	0,565
Сибирь								
Зоны перекристаллизации в безрудных пегматитах и гранитах	13	Черный	0,612	0,075	—	—	0,078	0,765
	14	То же	0,465	0,078	—	—	0,050	0,593
Лепидолит-альбитовые жилы с цезиевыми слюдитами	15	Зеленый	0,759	0,145	—	—	0,038	0,942
	16	То же	0,546	0,132	—	—	0,065	0,743
	17	Серовато-голубой	0,388	0,221	—	—	0,036	0,705
	18	Розовый	0,416	0,457	0,001	0,001	0,061	0,936

чается закономерная смена безрудных жил дифференцированными телами с тантал-цезиевой минерализацией со всеми промежуточными типами между ними.

В каждом из типов этих жил, в зависимости от их минерального состава, степени альбитизации и редкометального замещения устанавливаются, практически, все те же основные разновидности турмалина, что и в жилах поля I.

Типичные шерлы участвуют в сложении безрудных пегматитовых жил или фиксируются наряду с кварцем, альбитом и микроклином в мелкозернистых эндоконтактных оторочках (обр. 1, табл. 1) жил, содержащих сподумен.

Ранние турмалины (черновато-синие) с повышенной ролью окисного железа (обр. 3, 9, табл. 1) встречаются в краевых зонах интенсивно альбитизированных жил с редкометальной минерализацией. По сравнению с шерлами им свойственны более высокие содержания Mg, K, Li, F и более низкие — Ti.

Верделиты, следующая по времени образования разновидность, установлены в участках существенно альбитового пегматита в ассоциации с кварцем и сподуменом (обр. 5 и 7, табл. 1).

Рубеллиты во всех жилах фиксируются в зонах редкометального замещения в ассоциации с лепидолитом, сподуменом и поллуцитом (обр. 2, 4, 6, 8, 10, табл. 1).

Y ₈								Z ₈	B ₃	Si ₄	O ₂₇	[O]	(OH,F) ₄
Fe ^{iv}	Fe ⁱⁱⁱ	Mn	Mg	Li	Ti	Al	Σ	Al	B	Si	O	O	(OH,F)

С С С Р (поле II)

1,267	0,379	0,055	0,033	0,047	0,064	1,317	3,120	6	3,150	6,17	27	1,26	2,74
—	0,024	0,220	0,002	0,727	0,006	2,257	3,236	6	3,181	5,962	27	1,07	2,93
0,922	0,757	—	0,044	0,206	0,012	1,461	3,202	6	3,225	5,992	27	2,347	1,653
—	0,003	0,244	0,002	0,913	0,002	1,622	2,791	6	3,414	6,251	27	0,926	3,074
0,321	0,231	0,201	0,002	0,826	0,005	1,473	3,190	6	3,183	5,966	27	0,835	3,165
—	0,018	0,216	0,002	0,900	0,002	2,092	3,330	6	3,149	6,118	27	0,782	2,218
0,260	0,012	0,256	0,009	0,734	0,005	1,659	2,936	6	3,231	6,031	27	1,577	2,423
—	0,012	0,170	0,004	0,848	0,006	2,135	3,175	6	3,414	6,035	27	1,822	2,178
1,178	0,793	0,048	0,104	0,041	0,029	1,185	3,333	6	3,194	5,901	27	2,491	1,509
—	0,012	0,098	0,012	0,985	0,002	2,083	3,190	6	3,214	6,087	27	0,759	3,241
—	0,018	0,226	0,004	0,535	0,003	2,239	3,075	6	3,145	6,170	27	1,627	2,373
—	0,012	0,234	0,007	0,544	0,005	2,472	3,274	6	2,839	6,272	27	2,902	1,038

(поле I)

1,670	0,464	0,027	0,131	0,021	0,072	0,478	2,913	6	3,124	6,194	27	1,445	2,555
1,754	0,033	0,029	0,192	0,068	0,038	0,988	3,102	6	3,153	6,151	27	1,939	2,061
0,074	0,941	0,054	0,223	0,641	—	0,571	2,503	6	3,169	6,332	27	1,904	2,096
0,038	1,290	0,047	0,207	0,334	—	0,676	2,595	6	3,113	6,503	27	3,035	0,965
0,145	0,074	0,004	0,061	0,760	—	1,913	2,953	6	3,002	6,334	27	0,314	3,686
—	0,086	0,004	0,048	0,771	0,003	1,635	2,544	6	3,147	6,370	27	1,968	2,032

В рубеллит-кварцево-полевошпатовых жилах, представляющих собой по составу редкометалльные зоны в чистом виде без предшествующих стадий, залегающие непосредственно в амфиболитах (Куликов, 1974), рубеллит является первым из турмалинов (обр. 11, 12, табл. 1).

Рассмотренная последовательность смены во времени одних разновидностей турмалинов другими (каждая разновидность отвечает определенной зоне пегматитового тела) согласуется со сменой ранних зон более поздними также и в пределах одного кристалла. Но в ряде случаев зональность единичных кристаллов оказывается более сложной. Чаще всего наблюдается чередование зон с окраской зеленая-розовая или розовая — бесцветная. По-видимому, это может свидетельствовать об изменении путей миграции питающих растворов, приоткрывании одной системы трещин и закрывании — другой, а в целом — о некотором нарушении спокойных тектонических условий формирования жильного тела. Поступающие растворы при этом обогащаются или объединяются теми или иными элементами.

Отсутствие кристаллов турмалина со сложной (или обратной) зональностью в пегматитовых жилах поля I является дополнительным подтверждением сохранения относительно спокойного тектонического режима на всем пути их формирования. Наоборот, случаи развития верделита по рубеллиту в ряде жил поля II наталкивают на мысль о пульсирующем характере поступления растворов или даже о существовании

Таблица 2

Номер образца	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Li ₂ O	Rb ₂ O	Cs ₂ O	B ₂ O ₃	F	H ₂ O+	Σ	F ₂ =O	Σ	Mn/Fe	Al ₂ O ₃ /SiO ₂
1	35,75	36,00	8,79	2,92	0,38	0,50	0,09	0,15	0,02	1,48	0,07	—	0,001	10,59	0,08	3,40	100,22	0,03	100,19	0,03	1,00
2	36,25	42,60	—	0,20	1,58	0,05	0,23	0,01	0,16	1,72	1,10	0,015	0,002	11,21	0,44	4,40	99,96	0,19	99,77	8,7	1,17
3	35,00	35,50	6,45	5,87	0,56	0,10	0,15	0,09	0,08	1,75	0,30	—	0,001	10,92	0,13	3,50	100,40	0,05	100,35	0,05	1,00
4	38,75	40,10	—	0,07	1,79	0,02	0,26	0,01	0,06	1,90	1,41	0,001	0,02	11,89	0,83	3,40	100,51	0,35	100,16	35,00	1,03
5	36,25	38,54	2,34	2,27	1,44	0,04	0,27	0,004	0,06	2,15	1,25	0,001	0,001	11,21	0,50	3,40	99,72	0,21	99,51	0,3	1,06
6	36,75	41,25	—	0,15	1,55	0,02	0,26	0,01	0,06	1,87	1,36	0,001	0,002	11,08	0,44	5,20	100,00	0,18	99,82	1,1	1,12
7	36,75	39,61	1,90	0,10	1,85	0,05	0,24	0,004	0,07	2,04	1,19	0,004	0,002	11,81	0,39	3,80	99,80	0,17	99,63	0,9	1,08
8	36,25	42,55	—	0,09	1,24	0,05	0,28	0,020	0,11	1,75	1,30	0,01	0,003	11,89	0,66	3,80	100,00	0,28	99,72	16,0	1,17
9	34,35	35,50	8,21	6,18	0,34	0,23	0,10	0,41	0,06	1,48	0,06	0,001	—	10,78	0,05	3,00	100,75	0,02	100,73	0,02	1,03
10	37,50	42,26	—	0,11	0,72	0,02	0,43	0,05	0,06	1,33	1,51	0,001	0,064	11,48	0,67	3,80	100,00	0,28	99,72	7,0	1,13
11	37,95	43,00	—	0,15	1,65	0,03	0,43	0,02	0,56	1,48	0,82	0,05	0,005	11,21	0,04	2,40	99,79	0,02	99,77	11,6	1,13
12	37,95	43,50	—	0,11	1,68	0,04	0,48	0,03	0,04	1,48	0,82	0,001	0,001	10,13	0,04	3,20	99,50	0,02	99,48	16,2	1,15
13	35,63	31,65	11,49	3,54	0,19	0,55	0,42	0,70	0,34	1,82	0,03	0,001	—	10,42	0,60	2,89	100,27	0,25	100,02	0,01	0,88
14	35,78	34,50	12,21	0,26	0,20	0,30	0,28	0,75	0,36	1,40	0,10	0,001	—	10,64	0,45	2,81	100,04	0,19	99,85	0,01	0,96
15	37,57	32,83	0,53	7,37	0,38	0,004	0,21	0,90	0,67	2,31	0,94	0,001	—	10,82	1,08	4,67	100,28	0,45	99,83	0,05	0,87
16	37,36	32,55	0,61	9,86	0,32	0,002	0,35	0,80	0,60	1,62	0,48	0,001	—	10,37	0,95	4,80	100,67	0,40	100,27	0,03	0,87
17	30,14	41,16	1,07	0,60	0,03	—	0,28	0,25	1,07	1,23	1,16	0,001	—	10,67	0,60	2,86	100,12	0,25	99,87	0,01	1,05
18	38,81	39,47	—	0,70	0,03	0,03	0,35	0,20	2,19	1,31	1,17	0,01	0,01	11,12	0,46	3,82	99,68	0,19	99,48	0,04	1,02

1—12—Европейская часть СССР (поле II); 13—18—Сибирь (поле I)

начало главного этапа рудообразования, с которым может быть связано появление основных количеств редкометалльных минералов в пегматитах.

Оценивая в целом уровень содержаний отдельных компонентов в турмалинах сравниваемых пегматитовых полей и тенденции в изменении их составов от ранних генераций к поздним, можно отметить общие и особенные черты.

Общим для обоих регионов в последовательном по времени образовании ряду шерл — рубеллит является постепенное увеличение содержания алюминия и лития, менее значительное — рубидия и цезия и уменьшение содержаний титана и закисного железа с резким возрастанием роли окисного железа. При этом величина отношения $Al_2O_3 : SiO_2$ в турмалинах поля I изменяется от 0,88 до 1,02, а в турмалинах поля II — от 1,00 до 1,17. Величина отношения $Mn : Fe$ в турмалинах поля I изменяется от 0,01 до 0,06, а в турмалинах поля II от 0,02 до 35 (табл. 2). Немаловажным оказывается сравнение отдельных генераций турмалина двух рассматриваемых пегматитовых полей по абсолютным содержаниям компонентов.

Представляется целесообразным сравнение типохимизма турмалинов редкометалльных и мусковитовых пегматитов.

Наиболее ранними, как уже указывалось выше, в изученных редкометалльных пегматитах являются типичные шерлы. В том и другом районе от турмалинов мусковитовых пегматитов (Ширяева, Шмакин, 1969) они отличаются более высокими содержаниями Li_2O , H_2O^+ , MnO , Al_2O_3 , FeO , Na_2O и более низкими — TiO_2 , CaO и MgO .

В мусковитовых пегматитах (Барсанов, 1964, 1965) турмалины должны быть отнесены к ряду шерл — дравит. Принадлежность их к ряду дравит — бюргерит, установленную Макагоном (Макагон, 1972), следует признать ошибочной. Наш повторный анализ тех же образцов по усовершенствованной методике дал иные результаты в соотношении FeO и Fe_2O_3 (табл. 3).

Таблица 3
Содержание FeO и Fe_2O_3 в турмалинах мусковитовых пегматитов

Номер образца	1973 г.			1969 * г.		
	$Fe_{общ.}$	FeO	Fe_2O_3	$Fe_{общ.}$	FeO	Fe_2O_3
Г-683 ^A	10,60	7,59	12,18	12,84	1,86	10,78
Г-1013	6,66	5,03	1,08	7,05	2,45	4,33
Г-1028 ^A	6,91	4,31	2,13	7,02	1,73	5,12
Г-1367	11,21	7,18	3,24	10,46	2,73	7,43

* Номера образцов и данные анализа из статьи Ширяевой В. А., Шмакина В. М. (Ширяева, 1969).

При зарождении редкометалльных пегматитов роль железа и магния невелика, но генерирующий расплав относительно богат бором. В процессе продвижения через вмещающую толщу расплав мог, по-видимому, избирательно заражаться железом. В результате на начальных этапах кристаллизации редкометалльных пегматитов, благодаря «характерной особенности пегматитового расплава геохимически «самоочищаться» (Барсанов, 1965), образуются типичные шерлы ($FeO \gg Fe_2O_3$) при минимальном содержании MgO . В процессе альбитизации в них затем увеличивается роль окисного железа. Последняя тенденция и образование шерлов в ранних краевых безрудных зонах или в незамещенных жилах являются общими чертами сравниваемых пегматитовых полей.

Наряду с этим, шерлы поля I заметно отличаются от шерлов поля II повышенными содержаниями Ca, Mn, K и пониженными — Mg и Al.

Верделиты сравниваемых полей отличаются по составу наиболее резко. В поле I верделит содержит много окисного железа и ему свойственны повышенные содержания Mn, K, F и H₂O. Важно отметить, что различия в составе верделитов повторяют различия в составе шерлов.

Из сопоставления составов рубеллитов полей I и II отчетливо видно, что первые от вторых отличаются повышенными содержаниями окисного железа, марганца, калия и пониженными содержаниями алюминия и особенно — марганца. Содержания фтора и воды в рубеллитах того и другого поля примерно одинаковы. В рубеллитах поля II несколько выше содержания цезия. Аналогично повышенные содержания цезия отмечаются и в турмалинах другой поллуцитоносной провинции (Филипова, 1971). Наблюдается различие в составе рубеллитов сравниваемых полей по тем же компонентам, что и в случае шерлов и верделитов.

Повышенные в целом содержания кальция, магния, калия, фтора, воды и пониженные — алюминия и марганца во всех разновидностях турмалина поля I удачно подчеркивают геохимические условия образования лепидолит-альбитовых жил с цезиевыми слюдами. Более высокие содержания кальция и магния свидетельствуют о широком проявлении контаминационных явлений, как следствии особой агрессивности расплава. Повышение содержания калия, фтора, воды говорит о первоначальной насыщенности расплава этими компонентами, что является непрерывным условием образования лепидолит-альбитовых жил с новым типом цезиевого оруденения.

Кроме того, значение турмалина как минерала типоморфного для пегматитов заключается в том, что по высокому или напротив низкому уровню содержания в шерлах MnO, Li₂O, Al₂O₃, H₂O⁺, Na₂O, F и пониженным или напротив высоким содержаниям TiO₂, CaO и MgO можно судить о принадлежности пегматитовых жил к редкометалльному или мусковитовому типу. Некоторые вариации в содержаниях CaO, MgO и в меньшей мере TiO₂ связаны и с различной степенью заимствования этих компонентов из вмещающих пород.

Следовательно, составом турмалина фиксируется не только изменение условий минералообразования во времени, но и отражается геохимическая специализация как отдельных отщепившихся порций пегматитового расплава, так и в целом магм гранитоидного состава.

Авторы выражают искреннюю благодарность В. А. Корнетовой за постоянные консультации и помощь в работе.

ЛИТЕРАТУРА

- Барсанов Г. П., Яковлева М. Е. О турмалине дравитового состава.— «Новые данные о минералах СССР».— Труды Минералог. музея АН СССР, вып. 15, 1964.
- Барсанов Г. П., Яковлева М. Е. О турмалине шерлового состава.— Труды Минералог. музея АН СССР, вып. 16, 1965.
- Барсанов Г. П., Яковлева М. Е. Эльбаит и некоторые редкие разновидности турмалина.— «Новые данные о минералах СССР». Труды Минералог. музея АН СССР, вып. 17, 1966.
- Гинзбург А. И. Минералого-геохимическая характеристика литиевых пегматитов.— «Новые данные о минералах СССР». Труды Минералог. музея АН СССР, вып. 7, 1955.
- Гинзбург А. И., Луговой Г. И., Рябенко В. Е. Цезиевые слюдиты — новый тип оруденения.— Разведка и охрана недр, 1972, № 8.
- Глебов М. П., Глюк Д. С., Собаченко В. Н., Шмакин Б. М. Геохимические особенности процесса образования цезиевых слюдитов в амфиболитах.— Геохимия, 1974, № 9.
- Куликов И. В., Петрова М. Г., Ройзенман Ф. М., Глебов М. П. О редкометалльных рубеллит-кварцево-полевошпатовых пегматитовых жилах и их поисковом значении.— Изв. вузов, серия геол. и развед., 1974, № 5.
- Макагон В. М. Изменение химического состава турмалинов в процессах формирования редкометалльных и мусковито-

- вых пегматитов Сибири.— Ежегодник СибГЕОХИ—1972. Иркутск. Изд-во «Наука», 1973.
- Мелентьев Г. Б., Мартьянов Н. Н., Алексеева Е. А.* Новые данные о пегматитовых полях Средней Азии и особенности концентрации в них тантала, цезия и прозрачного турмалина.— Докл. АН СССР, 1971, 200, № 6.
- Книпович Ю. Н., Морачевский Д. В.* Анализ минерального сырья. Госхимиздат, 1956, 1959.
- Овчинников Л. Н., Полетаев И. А., Рябенко В. Е., Солодов Н. А., Хвостова В. А.* О цезиевом биотите как возможном источнике промышленного получения цезия и других щелочных металлов.— Докл. АН СССР, 1972, 206, № 3.
- Окулов Е. Н.* Цинксодержащий турмалин в одном из месторождений пегматитов Средней Азии.— Узбекский геохимический журнал, № 2, 1973.
- Соседко А. Ф.* Материалы по минералогии и геохимии гранитных пегматитов. Госгеолтехиздат, 1961.
- Тарновский Г. Н.* Кристаллографическое исследование турмалинов из пегматитовых жил Сибири.— «Новые данные о минералах СССР». Труды Минерал. музея АН СССР, вып. 12, 1961.
- Филиппова Ю. И.* Геохимия редких элементов в слабодифференцированных поллцитоносных пегматитах Сибири.— Пегматитовые редкометалльные месторождения, вып. 4. М., 1971.
- Ширяева В. А., Шмакин Б. М.* О составе турмалинов из мусковитовых пегматитов Восточной Сибири.— Записки Всесоюзн. минералог. общ-ва, ч. 98, 1969.
- Ширяева В. А., Новиков В. М., Григорьева В. А.* Рациональная схема анализа турмалинов с применением методов дифференциальной спектрофотометрии и атомной абсорбции. Ежегодник СибГЕОХИ—1972. Иркутск, 1973.

М. Д. ДОРФМАН, П. В. САМОРОДОВ, П. В. ОСИПОВ,
Л. В. НИКОЛЬСКАЯ, М. И. САМОЙЛОВИЧ

О ХРИЗОПРАЗЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ САРЫКУЛБОЛДЫ

Хризопраз, разновидность халцедона, яблочно-зеленого цвета принадлежит к числу редких и мало изученных минералов, встречаемых на территории СССР. Просвечивающие его разности относятся к ювелирно-поделочным камням. Одиночные находки хризопраза известны на Кемперсайском месторождении силикатного никеля на Южном Урале и на массиве ультраосновных пород Пстан в пустыне Бетпак-Дала (Михайлов, 1962). Более часто он встречается среди массивов Тектурманского габбро-перидотитового пояса (Центральный Казахстан) на Кенеспайе, Уртын-Джале и Аире. Промышленные скопления хризопраза выявлены лишь недавно на месторождении Сарыкулболды, впервые упоминания о котором находятся в работе Х. Д. Косубаева (1962).

Зарубежные месторождения также немногочисленны. Некоторые из них, такие как Шкляры (Судеты, Польша), Ридл (Орегон, США), уже в начале XX века были отработаны полностью. Основное количество хризопраза, поставляемое в настоящее время на мировой рынок для ювелирных изделий, добывается в Австралии на месторождении Марлборо-Крик, детально изученном Бруксом (Brooks, 1965) и Метисоном (Mathison, 1967).

Сарыкулболдинское месторождение хризопраза приурочено к массиву гидротермально измененных ультраосновных пород, в котором метасоматическая зональность (вертикальный разрез) фиксируется чередованием серпентинитов, карбонатных и тальково-лимонитовых пород, биобиритов — образований существенно кремнистого состава.

Хризопразовые жилы и прожилки расположены преимущественно среди бирбиритов (в нижней части разреза) и реже в тальково-лимонитовых породах, где образуют штокверкообразные зоны северо-западного простирания. Жилы и прожилки в этих зонах представляют собой серию сближенных и сложно ветвящихся тел без видимой закономерной ориентировки между собой по простиранию и по падению. В плане они имеют изменчивую мощность и причудливо извилистые очертания.

Протяженность жил не превышает 5—8 м, а мощность изменяется от долей см до 3—7 см и лишь в редких случаях до 20 см. Контакты с вмещающими породами четкие и резкие. Жилы и прожилки имеют сложное внутреннее строение, обусловленное неоднородным минеральным составом и структурно-текстурными особенностями. В строении жил обычно участвует ассоциация минералов кремнезема: халцедон, опал, опало-халцедон, кварц. В общей массе жил эти минералы не образуют четко обособленных образований, а встречаются в виде неправильных

по форме выделений с расплывчатыми очертаниями в плане и нечеткими границами между собой.

В большинстве случаев присутствующие в жилах минеральные разновидности распознаются только при микроскопическом изучении. Исключением является опал, который, благодаря своеобразным структурным особенностям, легко отличим от других минералов этой группы. На рис. 1 показан прожилок хризопраза, зальбанды которого выполнены опалом. Таких зон на контакте может быть одна, две, три и более. Опал встречается и в общей массе жилы, где образует неправильные по форме выделения с расплывчатыми границами и обычно распознается по светло-белой окраске. Наблюдаются жилы и с более сложным строением, в которых от зальбандов к центру прослеживается последовательная смена мономинеральных зон опала, опала-халцедона, кварца, заканчивающихся щелевидными пустотами, стенки которых инкрустированы мелкими (не более 1,5 мм) кристалликами прозрачного кварца.



Рис. 1. Прожилок хризопраза в бирбиритах. В зальбандах — опал (светлое)

Особый интерес представляют хризопразовые жилы с ритмически-зональным строением, в образовании которых участвуют халцедон, опало-халцедон и опал. Обычно мономинеральные полосы в них не представляют четко обособленных зон, а имеют постепенные переходы и представляют типичные ритмично-полосчатые текстуры. Динамика и физико-химические условия образования подобных текстур подробно рассмотрены в ряде работ (Васильева, 1971,3, Павлов, Васильева, 1971). Следует отметить, что жилы с ритмически зональным строением на месторождении распространены ограниченно.

В качестве примеси в жилах хризопраза изредка присутствует псиломелан в виде дендритов, а также мелкие обломки пород.

Для исследования хризопразов, халцедона и опалов, с целью выяснения в них природы окраски, структуры и фазового состава, были использованы образцы, отличающиеся друг от друга главным образом по цвету. 1 — Хризопраз густоокрашенный с молочно-белым опалом в зальбанде с бирбиритом, 2 — Хризопраз густо-окрашенный в оторочке фисташково-зеленого маршалита. 3 — Хризопраз светло-окрашенный. 4 — Хризопраз густо-зеленый непрозрачный. 5, 6 — Хризопраз светло-окрашенный подобно обр. 3. 7 — Хризопраз зеленый, участками светло-зеленый, с трещинами усыхания с периферии образца. 8 — Хризопраз непрозрачный светло-зеленый постепенно переходит в почти неокрашенный халцедон. 9 — Опал белый стекловатый. 10 — Опал светло-зеленый. 11 — Халцедон полупрозрачный, белый. 12 — Опал бесцветный, участками водно-прозрачный. 13 — Реликт зеленого хризоправа в фисташково-зеленом сыпучем маршалите. 14 — Маршалит фисташково-зеленый, сыпучий.

Наблюдения под микроскопом

При изучении хризопразов установлено, что среди морфогенетических типов текстур, возникших в процессе заполнения пустот и трещин в жилах хризопраза, наиболее распространенными являются: пятнистая,

крустификационная, прожилковая, корковая, реже друзовая. Значительное развитие получили также коррозионные текстуры: зональная, каемочная, нитеобразная, петельчатая или сетчатая и разъедания.

Наблюдения под микроскопом позволили установить, что все разновидности хризопраза и халцедона характеризуются структурной неоднородностью. В них отмечается аллотриоморфная, гранобластовая, зубчатая, а также сферолитовая. По форме зерна изометричных или вытянутых очертаний. Размер их колеблется от 0,1 до 0,008 мм. Хорошо просвечивающий и наиболее густо окрашенный хризопраз ювелирного качества обладает равномерным тонкозернистым сложением (размер зерна около 0,008 мм) и практически лишен пор и пустот. Светло-окрашенные разновидности имеют лишь несколько более крупный размер зерен.

Опало-халцедоновая генерация представлена аморфной опаловой массой, в которой развиты изометричные или волокнистые зерна поляризующего халцедона, содержание которых достигает иногда 50—60%.

Опал наблюдается двух типов. Первый образуется на контакте с вмещающими породами и имеет бледно-зеленую окраску. В условиях дневной поверхности он дегидратирует, растрескивается и иногда переходит в гиалофан. Опал второй распространен более ограниченно и встречается внутри жил хризопраза в виде отдельных полос.

Хризопраз нередко подвергается растворению, что приводит, в результате выщелачивания кремнезема, к образованию в нем микропор скелетных и каркасных форм. Преобразование может идти до полной переработки жил в сыпучую светло-зеленую (фисташкового оттенка) сахаровидную массу — маршалит. В маршалите зерна халцедона коротко-удлиненной формы и участками цементируются микроскопически тонким агрегатом позднего кремнезема. В маршалите наблюдаются пленки, глиноподобного иногда поляризующего вещества. В хризопразе эти образования очень тонки и под микроскопом лишь только угадываются.

Оптическая микроскопия

Для наиболее густоокрашенных разновидностей хризопраза были исследованы оптические спектры отражения на спектрофотометре СФ-4 с приставкой диффузионного отражения ПДО-1, в области 200—1100 нм, а в ряде случаев спектры пропускания на двухлучевом спектрофотометре СФ-8 в области 200—2500 нм (рис. 2). При анализе спектров (рис. 2) можно выделить интенсивную полосу поглощения при 25 000 см⁻¹, осложненную дополнительной максимумом при 26 640 см⁻¹, асимметричную полосу в районе 13 000—15 000 см⁻¹, осложненную тремя максимумами (12 820, 13 890 и 15 150 см⁻¹), широкую полосу в районе 10 000 см⁻¹ с максимумами при 8930, 9434 и 9760 см⁻¹, а также слабую полосу при 32 260 см⁻¹. Судя по положению полос и результатам химических анализов (табл. 1), данный спектр обязан ионам Ni²⁺ в октаэдрическом окружении.

Теоретическую схему электронных уровней иона Ni²⁺ в поле октаэдрической симметрии дали Танабе и Сугано (Tanabe, Sugano, 1957). Другими авторами были рассчитаны электронные уровни Ni²⁺ с учетом спин-орбитального взаимодействия. Основным состоянием Ni²⁺ в октаэдрическом поле является триплет ³A_{2g}. Выше по энергии располагаются триплеты ³T_{2g}, ³T_{1g}(F) и ³T_{1g}(P), которые расщепляются в полях низкой симметрии или в результате спин-орбитального взаимодействия. При этом должны наблюдаться три полосы поглощения, соответствующие переходам ³A_{2g} → ³T_{2g}, ³T_{1g}(F) и ³T_{1g}(P). Кроме этого, могут появляться запрещенные по спину переходы триплет-синглет. В табл. 1 приведены максимумы наблюдаемых полос поглощения с указанием соответствующих переходов в предположении октаэдрического окружения Ni²⁺.



Рис. 2. Спектр оптического отражения хризопраза густо окрашенного, прозрачного. Обр. 1а

Хорошее разрешение тонкой структуры спектра позволило с помощью известных данных приписать все полосы возможным электронным переходам, а также найти, что для Ni^{2+} в исходном состоянии константа $D_e = 860 \text{ см}^{-1}$. Полоса при 10870 см^{-1} может быть объяснена электронным переходом ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ для ионов Fe^{2+} . Интенсивное поглощение при $\lambda < 2500 \text{ Å}$, по-видимому, обязано полосе переноса ионов железа.

Таблица 1
Оптическое поглощение никеля в хризопразе

Положение полос поглощения	Предполагаемая идентификация переходов Ni^{2+}	Примечание
8 930 см^{-1} (из спектра пропускания)	$\Gamma_4 ({}^3T_{2g}, t_{2g} l_g)$	Ni^{2+}
9 430	$\Gamma_3 ({}^3T_{2g}, t_{2g} l_g)$	
9 760	$\Gamma_5 ({}^3T_{2g}, t_{2g} l_g)$	
10 870		$Fe^{2+} ({}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g)$
12 820	${}^1\Gamma_1 ({}^1A_{1g}, t_{2g}^2)$	
13 890 } 15 150 }	$\Gamma_5 ({}^3T_{1g}, t_{2g} l_g)$ $\Gamma_3 ({}^3T_{1g}, t_{2g} l_g)$ $\Gamma_4 ({}^3T_{1g}, t_{2g} l_g)$ $\Gamma_1 ({}^3T_{1g}, t_{2g} l_g)$	
25 000	$\Gamma_1 ({}^3T_{1g}, t_{2g}^2), \Gamma_4 ({}^3T_{1g}, t_{2g}^2)$	
26 640		$Fe^{3+} ({}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g} (t_{2g})^3 (l_g)^2)$
32 260	${}^1\Gamma_3 ({}^2E_g, t_{2g}^2), {}^1\Gamma_5 ({}^1T_{2g}, t_{2g}^2)$	

ИК-спектроскопия

Для 10 образцов хризопраза и двух опалов были сняты ИК-спектры в области $5000-400 \text{ см}^{-1}$. Съемка производилась на спектрофотометре ИК-10 методом таблеток в смеси с КВч. Ниже приводятся описания типичных спектров изученных форм кремнезема.



Рис. 3. ИК-спектр хризопраза густоокрашенного Обр. 1а

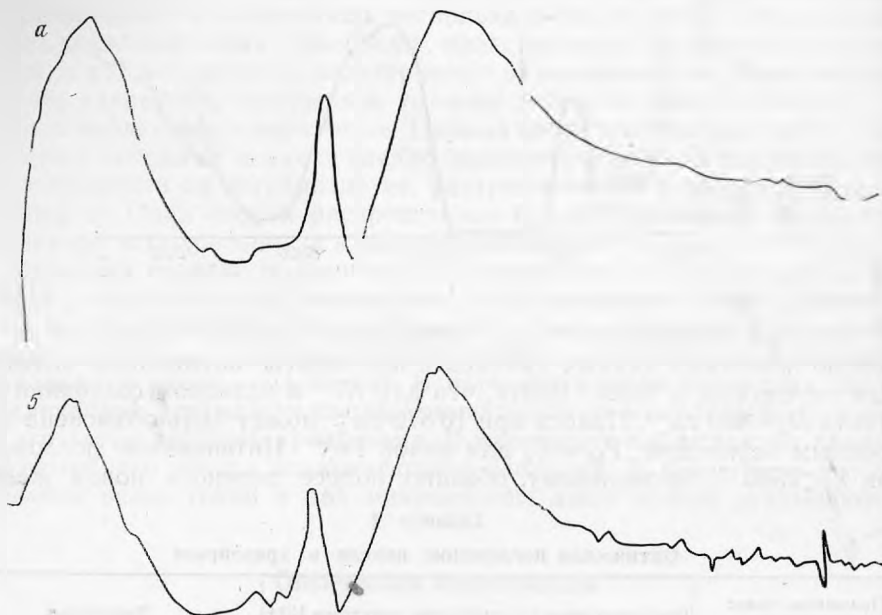


Рис. 4. ИК-спектр опала зеленоватого (а) и молочно-белого (б)

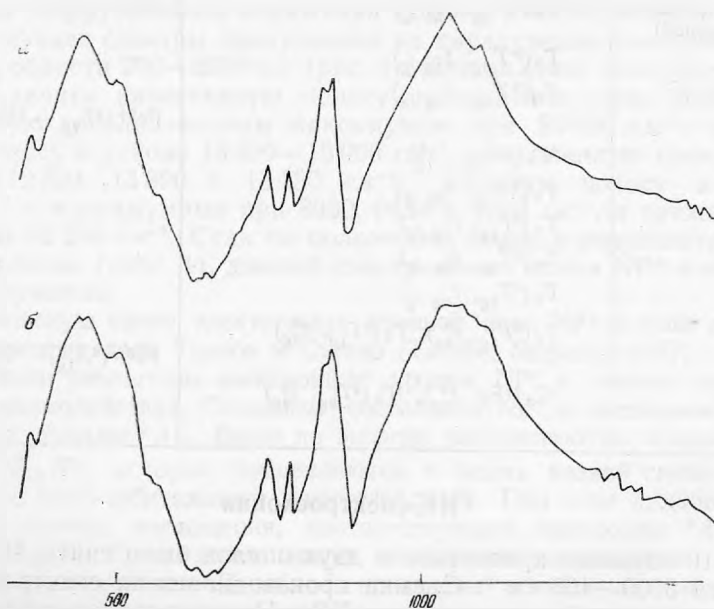


Рис. 5. ИК-спектр зеленого (а) и светло-зеленого непрозрачного хризопраза (б). Обр. 7

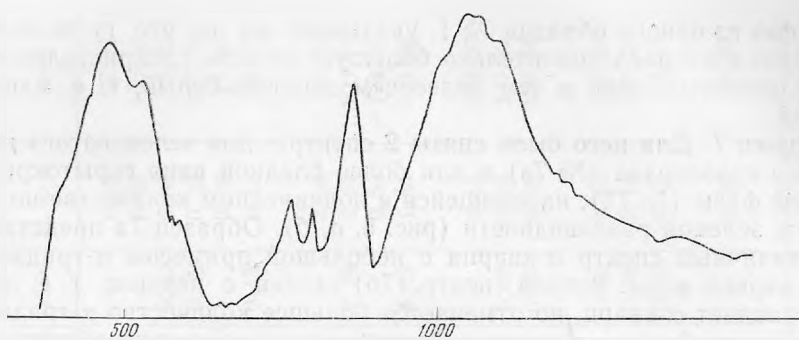


Рис. 6. ИК-спектр халцедона полупрозрачного белого. Обр. 11

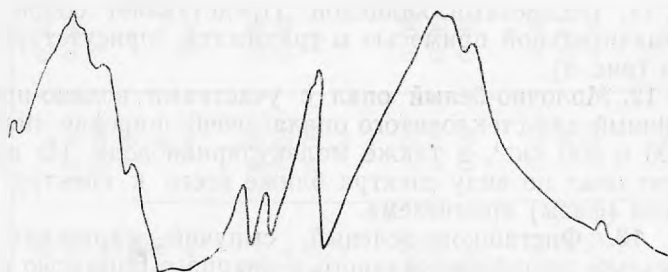


Рис. 7. ИК-спектр маршалита фисташково-зеленого. Обр. 3

Образец 1 (рис. 3). Центральная часть — густо-окрашенный прозрачный хризопраз. Периферическая зона, на границе с вмещающими бирбиритами — опал молочно-белого цвета, небольшие участки которого окрашены в светло-зеленый цвет.

Для спектра ярко-зеленого хризопраза отчетливо выражены все полосы α -кварца (1170, 1095, 800, 785, 690, 510 и 465 см^{-1}) и характерная для α -тридимита полоса при 560 см^{-1} . Кроме того, полоса в области $3700\text{—}3100\text{ см}^{-1}$, обусловленная валентными колебаниями ОН-группы, имеет два максимума при 3600 и 3400 см^{-1} , что свидетельствует о присутствии, помимо молекулярной воды, несвязанных ионов гидроксиллов.

В спектре молочно-белого опала (рис. 4, а) наблюдаются в области основных колебаний широкие расплывчатые полосы в интервале $100\text{—}1200\text{ см}^{-1}$, при 800 и в районе $400\text{—}500\text{ см}^{-1}$. Явное уширение в интервале частот $1200\text{—}1250\text{ см}^{-1}$, перегиб при $625\text{—}630$, а также отсутствие дублета при 800 и почти полное исчезновение полосы при 690 см^{-1} характерно для α -кварца, что свидетельствует о том, что данный образец можно отнести, согласно классификации (Плюснина и др., 1970), скорее к кристобалитовым опалам, чем к стекловатым кварцевым опалам. Кроме этого, в данном образце присутствует молекулярная вода, на что указывают широкая диффузная полоса в районе $3700\text{—}3100\text{ см}^{-1}$ и перегиб в области $1600\text{—}1700\text{ см}^{-1}$.

В спектре зеленоватого опала (рис. 4, б) наблюдаются заметные отличия от спектра молочно-белого опала: исчезают полосы при $625\text{—}630\text{ см}^{-1}$, $1200\text{—}1250\text{ см}^{-1}$, уменьшается интенсивность полосы молекулярной воды. Полоса при 800 см^{-1} разрешается на две компоненты (800 и 792 см^{-1}), яснее выражена полоса при 690 см^{-1} , а также появляется отчетливый перегиб при 560 см^{-1} . Таким образом, спектр зеленоватого опала скорее приближается к спектру халцедона и представляет смесь аморфизированного α -кварца и α -тридимита с незначительным количеством молекулярной воды.

Особенность описанных выше спектров, различных по морфологии и

цвету фаз из одного образца № 1, указывает на то, что густо-зеленый хризопраз претерпел значительно большую степень раскристаллизации, чем зеленоватый опал и тем более чем молочно-белый, т. е. наиболее поздний.

Образец 7. Для него были сняты 2 спектра: для зеленоватого непрозрачного хризопраза (№ 7а) и для более бледной явно скрытокристаллической фазы (№ 7б), находящейся в подчиненном количестве по отношению к зеленой разновидности (рис. 5, а, б). Образец 7а представляет собой типичный спектр α -кварца с небольшой примесью α -тридимита и молекулярной воды. Второй спектр (7б) сходен с первым, т. е. основу его составляет α -кварц, но отмечается большее количество α -тридимита и молекулярной воды, а также небольшая примесь α -кristобалита. Для образцов 1 и 7 были сняты и описаны также спектры оптического отражения.

Образец 11. Бесцветный халцедон. Представляет собой спектр α -кварца со значительной примесью α -тридимита; присутствует молекулярная вода (рис. 6).

Образец 12. Молочно-белый опал с участками водяно-прозрачного. Спектр типичный для стекловатого опала: очень широкие линии в области 1100, 800 и 500 см^{-1} , а также молекулярная вода. Из всех снятых образцов этот опал по виду спектра ближе всего к спектру аморфной разновидности (фазы) кремнезема.

Образец 13. Фисташково-зеленый, сыпучий маршалит (рис. 7). Спектр несколько аморфизированного α -кварца с примесью α -тридимита и молекулярной воды (полосы при 1170, 1100, 805, 780, 690, 520, 460 и 560 см^{-1} соответственно). По-видимому, данная фаза является продуктом позднего процесса выветривания хризопраза.

Обсуждение результатов

Изучение всех разновидностей кремнезема из месторождения Сырыкулболды позволило установить природу окраски хризоплаза.

Приведенные данные по ИК-спектрам хризопразов, а также результаты рентгеновского дифрактометрического анализа показали, что основу хризопразов составляет α -кварц с подчиненным количеством α -тридимита и молекулярной воды. Характерная для хризопраза неоднородность строения подтверждается микроскопическими и электронно-микроскопическими исследованиями.

Полученное по оптической спектроскопии значение D_q 860 см^{-1} близко к значению D_q , имеющемуся в литературе для комплексов $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ($D_q=850 \text{ см}^{-1}$). Это позволило предположить, что для исследуемых образцов характерно вхождение ионов Ni^{2+} в такое соединение, где они гидратированы и имеют искаженную шестерную координацию. С одной стороны имеющиеся в литературе данные по гидратированным ионам Ni^{2+} , входящим в различные силикаты, подсказывают, что соединением никеля в исходных образцах хризопраза могут быть скорее всего обогащенные Ni минералы из групп слоистых силикатов (для бейделита $D_q=877 \text{ см}^{-1}$, для нонтронита $D_q=909 \text{ см}^{-1}$, для гарниерита $D_q=893 \text{ см}^{-1}$ и т. д.). С другой стороны, полученные рентгенограммы в области углов 2—10 θ (рентгеновский дифрактометр ДРОН-1, $\text{Cu}_{K\alpha}$ излучение), где должны находиться главные линии для большинства глинистых минералов (гарниерита при 9,8 Å, нонтронита — 16,6 Å, сапонита — 15,8 Å, бейделита — 15,1 Å и т. д.) показали, что в указанном интервале находится единственная линия в области 14,7—15,5 Å, интенсивность и положение которой варьируют в зависимости от образца. Поэтому присутствие Ni можно связать с наличием в изученных хризопразах мине-

Таблица 2

Химический состав хризопраза и халцедона

Номер пробы *	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	NiO	CoO	Cr ₂ O ₃	ZnO	CuO	H ₂ O	П. п. п.	Сумма
14	94,52	1,84	1,71	0,03	0,24	0,01	0,22	0,25	0,61	0,03	Сл.	0,01	0,03	—	0,48	99,98
15	96,10	2,37	0,29	0,02	0,11	0,01	0,18	0,06	0,58	0,04	0,01	0,02	0,03	—	0,40	100,22
37	93,50	2,11	1,22	0,10	0,43	0,04	0,20	0,25	0,41	Сл.	0,06	Сл.	Сл.	0,07	0,80	99,82
16	96,53	1,32	0,99	0,02	0,07	0,01	0,27	0,07	0,39	—	0,01	—	0,03	0,02	0,28	100,03
13	96,90	0,45	0,23	—	0,29	0,02	0,22	0,25	0,37	0,01	Сл.	Сл.	0,02	—	0,76	99,52
18	94,60	1,98	1,92	0,03	0,21	0,02	0,15	0,17	0,29	Сл.	Сл.	Сл.	0,02	0,12	0,12	99,63
Среднее									0,44							
8	95,00	1,00	0,07	0,02	0,03	Сл.	0,39	0,25	0,83	Сл.	0,01	0,02	0,09	—	2,00	99,71
7	96,84	1,00	0,07	—	0,03	Сл.	0,23	—	0,68	Сл.	0,01	0,02	0,05	0,04	1,04	100,01
9	97,74	1,03	0,03	0,01	0,01	—	0,11	0,10	0,56	0,01	0,02	Сл.	0,05	—	0,50	100,22
19	93,40	1,84	1,34	0,10	0,13	0,01	0,32	0,17	0,17	—	Сл.	С.	0,07	1,44	1,44	100,43
Среднее									0,55							
6	96,00	1,64	0,05	0,01	0,01	—	0,28	0,15	0,72	0,01	0,01	0,06	0,01	—	1,10	100,05
4	95,86	2,03	0,07	0,02	0,01	Сл.	0,22	0,25	0,54	0,01	0,04	0,05	0,09	0,28	0,94	100,42
5	97,20	1,30	0,04	—	0,01	—	0,12	0,07	0,51	Сл.	0,01	0,02	0,03	0,46	0,68	100,53
Среднее									0,59							
1	94,60	3,49	0,06	0,01	0,02	—	0,28	0,06	0,84	0,02	0,07	0,08	0,07	0,06	0,14	99,80
3	92,70	4,62	0,07	0,10	0,01	—	0,28	0,25	0,80	0,01	0,05	0,24	0,17	0,28	0,74	100,32
2	92,28	4,62	0,03	0,10	0,03	—	0,31	—	0,76	0,02	0,05	0,06	0,23	0,28	0,74	99,56
Среднее									0,80							
12	97,86	0,66	0,17	Сл.	0,01	—	0,17	0,25	0,10	—	Сл.	Сл.	0,01	—	0,60	99,83

* 14, 15, 37 — хризопраз луково-зеленого цвета; 16 — хризопраз яблочно-зеленого цвета; 13 — хризопраз травяно-зеленый; 18 — хризопраз голубовато-зеленый; 7, 8, 9 — слабо измененный хризопраз; 4, 5, 6 — хризопраз измененный; 1—3 — хризопраз измененный до сыпучей массы; 12 — светло-серый халцедон. Анализы выполнены в лаборатории экспедиции № 111. Аналитик А. М. Адильханова.

рала из группы монтмориллонита — вермикулита, предположительно Ni-сапонита $(\text{Mg, Ni})_3[(\text{Al, Si})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Но следует отметить известную из литературы (Иванов, 1900) зависимость положения и интенсивности базального рефлекса (001) от количества межпакетной воды в монтмориллоните и других глинистых минералах, что приводит к некоторой неоднородности при интерпретации только по одному отражению. О возможности присутствия силиката Ni типа сапонита указывают также и результаты химического анализа (табл. 2).

На присутствие воды в исходных образцах хризопраза указывает система полос ниже 7000 см^{-1} , наблюдающихся в спектре пропускания (табл. 2) и относящихся, по-видимому, к комбинационным частотам валентных колебаний гидроксила и колебаний решетки.

Изученные образцы опалов по ИК-спектрам заметно отличаются друг от друга. Спектры молочно-белых опалов по виду совпадают со спектрами аморфной формы SiO_2 и могут быть отнесены к типу спекловатых опалов. Кроме этого, встречаются молочно-белые опалы, имеющие спектры, близкие к спектрам кристаболитовых опалов (наличие полосы в районе $1250\text{—}1200 \text{ см}^{-1}$ и неявно выраженной полосы при 625 см^{-1}). Слабо окрашенные в зеленоватый цвет опалы имеют спектр слабо аморфизированного α -кварца с незначительной примесью α -тридимита. Приведенные данные могут быть свидетельством того, что образование встречаемых фаз кремнезема протекало не в один этап.

Первым, наиболее длительным этапом было, по-видимому, образование халцедона, в процессе раскристаллизации захватившего содержащие силикаты. Промежуточная стадия раскристаллизации привела к образованию зеленоватого опала. В завершающую и, по-видимому, наиболее короткую во времени стадию выделился не успевший раскристаллизоваться молочно-белый опал. Не исключено, что различные по морфологии разновидности хризопраза в свою очередь имели несколько стадий жизни.

У фишашково-зеленого маршалита, образующегося в результате изменения хризопраза, наблюдается ИК-спектр α -кварца с примесью α -тридимита. Таким образом, последующие процессы растворения хризопраза, которые привели его к рыхлому состоянию, не изменили состава и структуры исходного минерала.

Именно в этой разновидности кремнезема, где отмечается микроскопически мелкая примесь чужеродного халцедону вещества, содержание никеля увеличивается вдвое.

Выводы

Зеленая окраска хризопраза обусловлена присутствием в нем примеси минерала типа Ni-сапонита.

Наиболее красивый по окраске и хорошо просвечивающий хризопраз обладает равномерной и тонкозернистой структурой и лишен пор и пустот.

Маршалит, образовавшийся в результате последующего изменения хризопраза, не является новой модификацией кремнезема. По структуре и составу он близок хризопразу. В нем несколько аморфизованный α -кварц — главная составная часть, α -тридимит в подчиненном количестве.

Опалы, по данным ИК-спектра, являются конечной стадией раскристаллизации кремнезема: первым образовался зеленоватый, последним — молочно-белый.

ЛИТЕРАТУРА

- Бальхаузен К.* Введение в теорию поля лигандов. «Мир», 1964.
- Васильева А. И.* Динамика формирования ритмических текстур (экспериментальные данные).— Сб. «Физика и физико-химия рудообразующих процессов». Новосибирск, «Наука», 1971₁.
- Васильева А. И.* Явления интерференции диффузионных потоков при образовании ритмических зон в коллоиде (экспериментальные данные).— Сб. «Физика и физико-химия рудообразующих процессов». Новосибирск, «Наука», 1971₂.
- Вахирев Н. П., Мдивнишвили О. М.* Влияние межпакетной воды на интенсивность базального рефлекса (001) в монтмориллоните.— Сб. «Рентгенография минерального сырья», вып. 7, 1970.
- Дэна Дж., Дэна Э. С., Фрондель К.* Система минералогии. т. 3. Минералы кремнезема. «Мир», 1966.
- Костов И.* Минералогия. «Мир», 1971.
- Косубаев Х. Д.* Силикатные никель-кобальтовые месторождения Центрального Казахстана.— Сб. «Материалы по геологии и полезным ископаемым Центрального Казахстана», вып. 2. Госгеолтехиздат, 1962.
- Михайлов Н. П.* Типы и морфология древней коры выветривания на ультраосновных породах Бетпак-Далы.— «Материалы по геологии и полезным ископаемым Алтая и Казахстана». Сб. ВСЕГЕИ, нов. серия, вып. 19, 1956.
- Нюссик Я. М.* Оптические спектры поглощения никельсодержащих минералов.— Изв. АН СССР, сер. геол., 1969, № 3, 108.
- Павлов А. Л., Васильева А. И.* Физико-химические условия образования ритмических текстур (геологические и расчетно-экспериментальные данные).— Сб. «Физика и физико-химия рудообразующих процессов». Новосибирск, «Наука», 1971.
- Плюснина И. Н., Малеев М. Н., Ефимова Г. А.* Исследование скрытокристаллических разновидностей кремнезема методом ИК-спектроскопии.— Изв. АН СССР, сер. геол., 1970, 78, № 9.
- Brooks J. H.* Marlborough Creek chrisoprase deposits.— *Gems and Gemol.*, 11, N 11, 1965.
- Jorgensen C. K.* *Acta chem. scand.*, 9, 1955.
- Lehman G., Moore S.* Optical and paramagnetic properties of ion centers in quartz.— *Chem. Phys.*, 44, 1966.
- Mathison I. D.* Notes on the formation and geological sitting of chrisoprase in the Marlborough deposits.— *Queensland Govt Mining J.*, 67, N 793, 1967.
- Tanabe, S. Sugano.*— *J. Phys. Soc. Japan*, 12, N 556, 1957.

Т. Н. ИВАНОВА, В. Г. ФЕКЛИЧЕВ

К МИНЕРАЛОГИИ КУНЦИТОВ

В 1903 г. американский минералог В. Г. Кунц опубликовал заметку о находке кристаллов прозрачного сподумена сиреневого цвета в литиевых пегматитах месторождения Пала, около Сан-Диего в Калифорнии (Kunz, 1903). Минерал ассоциирует с полихромным турмалином, лепидолитом, наибольшие размеры кристаллов достигают в длину четверти метра. На приведенных в работе фотографиях видны отмечаемые Кунцем двойникование по (100) и растворенная поверхность граней (100), (110) и др. Приводится угол $(110) \angle (110) = 93^\circ 15'$ по измерениям Пенфильда и удельный вес $3,183 \text{ г/см}^3$. Отмечается способность минерала люминесцировать и его хорошие данные для использования в качестве драгоценного камня.

В том же году С. Баскервиль, изучая оптические свойства Mn-содержащих минералов, дал название «КУНЦИТ» этой разновидности сподумена, представляющей новый тип драгоценного камня (Baskerville, 1903). В этой работе Баскервиля и, особенно, в более поздней их совместной с Кунцем дается более подробное описание необычных физических свойств кунцита (Baskerville, Kunz, 1904). У кунцита наблюдался отчетливый дихроизм из бледно-розового (поперек кристаллов) до густо-аметистового (в длину). Описаны результаты исследования люминесценции и фосфоресценции кунцита при нагревании, электрическом воздействии, облучении ультрафиолетовым светом и рентгеновскими лучами, в контакте с радиоактивными препаратами. Особенно сильное оранжево-розовое послесвечение наблюдалось после облучения рентгеновскими лучами.

Первый анализ кунцита из Пала показал 0,11% MnO (табл. 1) и 0,44% ZnO (Davis, 1904). В остальном он мало отличается от анализов обычных сподуменов.

Бледно-розовые непрозрачные сподумены отмечались и в прошлом веке, но выделение кунцита было сделано на основании его уникальных оптических свойств (сиреневая окраска, прозрачность, дихроизм, фосфоресценция), обнаружению и изучению которых благоприятствовала находка крупных прозрачных и чистых кристаллов в полостях пегматитов. Ф. Л. Хесс (1937) отмечает характерность нахождения прозрачных кристаллов кунцита, полихромного турмалина и ростерита в пустотах пегматитов Пала.

Благодаря исследованиям Кунца и, особенно, Шаллера (Schaller, 1903) изучена морфология первой находки кристаллов кунцита. На нем обнаружены формы $a \{100\}$, $b \{010\}$, $e \{320\}$, $m \{110\}$, $n \{130\}$, $A \{350\}$.

Позднее кунцит был обнаружен еще в ряде месторождений, но минералогическое изучение его неполно. Многочисленные работы по кунциту

Таблица 1
Состав и свойства кунцитов по литературным данным

Компонент	Kunz, 1903; Davis, 1904; Bötcher, 1956 Пала, Калифорния*	Соседко, 1961 Европейская часть СССР	Duparc, Sabot, Wun- der, 1910 Антсирабе, Мадагаскар
SiO ₂	64,05	64,99	63,85
Al ₂ O ₃	27,30	27,17	29,87
Fe ₂ O ₃	—	Следы	0,15
FeO	—	0,00	—
MgO	Нет	0,03	0,13
CaO	0,80	0,14	0,52
Na ₂ O	0,30	0,60	0,98
K ₂ O	0,06	0,05	0,13
Li ₂ O	6,83	7,26	3,76
MnO	0,11	0,05	Следы
H ₂ O ⁺	—	0,03	—
H ₂ O ⁻	—	0,10	—
П. п. п.	0,15	—	0,37
Сумма	100,15	100,53	99,76
Цвет	Сиреневый	Лиловый	Розовый
<i>n_p</i>	1,66017—1,66032	1,660	1,6603
<i>n_m</i>	1,66493—1,66536	—	1,6653
<i>n_g</i>	1,67571—1,67605	1,678	1,6753
<i>d</i>	3,183	3,15—3,16	3,177

*: 0,06NiO; 0,44ZnO

посвящены в основном его окраске и люминесценции, обзор которых сделан в работах Е. Клафи (Claffy, 1953) и К. Пшибрама (1959). Отмечаются противоречия в описании кунцита (Вонк, 1969). В табл. 1 сведены литературные скудные данные по минералогическим свойствам и составу кунцита. Обращают внимание узкие пределы колебаний показателей преломления и удельного веса. Анализ из работы Дюпарка, так же как и содержание ZnO в анализе Девиса, сомнительны.

Нами минералогически изучены образцы кунцита других месторождений (56080-образец Минералогического музея АН СССР, из альбитизированного пегматита Забайкалья, М-2-образец Н. Н. Морозовой из пегматита Кольского полуострова, А-Ф-образец В. Д. Панферова из занорышей пегматита Афганистана, 64665а-образец Минералогического музея АН СССР, из занорышей пегматита Синь-Цзяна, Китай). В табл. 2 представлены новые анализы кунцитов, пересчитанные на 6 атомов кислорода, а в табл. 3 — физические свойства изученных образцов. Сопоставление полученных данных позволяет сделать важный вывод: несмотря на то, что образцы кунцита взяты из разных месторождений, разных стран, их состав и физические свойства практически одинаковы.

Специально изучалась микротвердость кунцитов. Получены небольшие колебания микротвердости в зависимости от степени прозрачности кристаллов. В табл. 3, 4 даны значения микротвердости для прозрачных участков и анизотропия микротвердости между гранями (100) ($\perp C$) и гранями (100) (001).

Таблица 2
Новые анализы кунцитов и их пересчеты на формулу *

Окисел	М-2			А. Ф.			56080		
	Вес. %	Атомн. колич.	Форм. колич.	Вес. %	Атомн. колич.	Форм. колич.	Вес. %	Атомн. колич.	Форм. колич.
SiO ₂	63,07	1,04959	1,963	63,57	1,05791	1,987	62,72	1,0438	1,953
Al ₂ O ₃	28,05	0,55022	1,029	27,76	0,54453	1,023	28,26	0,55434	1,040
Fe ₂ O ₃	0,25	0,00313	0,006	0,20	0,00250	0,005	0,21	0,00263	0,005
MnO	0,24	0,00338	0,006	0,03	0,00127	0,002	0,29	0,00403	0,003
CaO	0,23	0,00517	0,010	0,26	0,00464	0,009	0,24	0,00423	0,008
MgO	0,41	0,01017	0,019	0,37	0,00918	0,017	0,22	0,00516	0,010
H ₂ O ⁻	—	—	—	0,30	0,0333	—	—	—	—
H ₂ O ⁺	—	—	—	0,12	0,01332	0,003 (H ₂ O)	—	—	—
K ₂ O	0,27	0,00573	0,011	—	—	—	—	—	—
Na ₂ O	0,27	0,00871	0,016	0,21	0,00378	0,013	0,21	0,00378	0,013
Li ₂ O	7,57	0,50669	0,947	7,53	0,50402	0,947	7,71	0,51606	0,968
Rb ₂ O	—	—	—	0,0079	0,00008	—	—	—	—
Cs ₂ O	0,056	0,00040	0,001	0,031	0,00053	0,001	—	—	—
Сумма	100,47		4,008	100,49		4,012	99,86		4,010

Аналитик Г. Е. Черепивская, ИМГРЭ.

* Обр. М-2. (Li, Na, K, Cs, Ca, Mn, Mg)_{1,010} (Al_{1,029} Fe_{0,006} Si_{1,963})_{2,998} O₆;

• Обр. А. Ф. (Li, Na, Cs, H₂O, Ca, Mn, Mg)_{0,997} (Al_{1,023} Fe_{0,005} Si_{1,987})_{3,015} O₆;

* Обр. 56080. (Li, Na, Ca, Mn, Mg)_{1,007} (Al_{1,040} Fe_{0,005} Si_{1,958})_{3,005} O₆

У всех изученных кунцитов одинаковые углы угасания $C:Ng$ 26—28°, угол $(+)2V=62-63^\circ$, величина двойного лучепреломления $n_g-n_p=0,016-0,017$. Схема плеохроизма в толстых пластинках одинаковая: по Np — сиреневый, по Ng — светло-розовый. Измерения на полированном параллелепипеде кунцита из Китая на установке кафедры кристаллофизики МГУ не обнаружили пьезоэффекта по направлениям $\perp (100)$, $\perp (010)$ и по оси C .

Таблица 3
Физические свойства кунцитов

Номер образца	Цвет	Светопреломление			Размеры	
		n_p	n_m	n_g	a_0	c_2
56080	Розовато-лиловый	1,660	1,666	1,677	9,460	8,404
М-2	Сиреневый	1,660	1,666	1,676	9,482	8,404
А. Ф.	Светло-розовый	1,659	1,665	1,676	9,433	8,397
64665а	Розовато-сиреневый	1,660	1,666	1,676	9,468	8,403

Светопреломление измерено методом «Фокального экранирования» с точностью $\pm 0,001$; параметры эле a_0 , $a_0 \pm 0,008$, $c_0 \pm 0,016$ Å, $\beta \pm 4'$; удельный вес определялся методом гидростатического взвешивания с

Таблица 4

Анизотропия микротвердости на полированных гранях кристаллов кунцита

Грань	Положение диагонали отпечатка	H ($\kappa\Gamma/\text{мм}^2$)		Грань	Положение диагонали отпечатка	H ($\kappa\Gamma/\text{мм}^2$)	
		$\Delta\text{-Ф}$	64665a			$\Delta\text{-Ф}$	64665a
(100)	\parallel [001]	1187	1176	$\perp c$ (110)	45° [001]	1166	1138
	\perp [001]	1164	1143		—	1020	1003
	45° [001]	1164	1140		—	1296	—
(010)	\parallel [001]	1203	1138	ΔH (010)	—	134	132
	\perp [001]	1074	1056	ΔH (100) ($\perp c$)	—	155	154

Микротвердость определена на приборе ПМТ-3 с точностью $\pm 5-10 \kappa\Gamma/\text{мм}^2$; нагрузка 100—150 Г; время выдержки нагрузки 5 сек.

Кроме средней окраски и люминесценции, в раздробленном материале наблюдалась их анизотропия в крупных кристаллах кунцита. Плеохроизм кунцита отмечался и ранее. По К. Пшибраму (1959) вдоль направления распространения света по Np окраска розовая, по Nm — бледно-розовая, по Ng — бесцветная. Плеохроизм наблюдался также при изменении направления распространения света (табл. 5).

На кристаллах кунцита обнаружено явление поляризованной люминесценции: при разной ориентировке кристаллов кунцита цвет люминесценции в ультрафиолетовых лучах менялся (табл. 5). Из минералов поляризованная люминесценция наблюдалась на рубине (Принсгейм, 1951).

В связи с тем, что многие кристаллы кунцита образуются в полостях, особый интерес вызывают морфологические особенности кунцитов. Микроструктурология кунцитов детально изучалась на прозрачных кристаллах из полостей в пегматитах Афганистана (образцы О. В. Кононова и В. Д. Панферова). Размер кристаллов около 3—4 см в длину и 1—2 см в поперечнике. Кристаллы по удлинению ограничены одинаково развитыми формами пинакоидов {100} и {010} и узкими гранями призмы {110}, подвергшихся интенсивному растворению, а с торцов покрыты сплошной скульптурой растворения. На торце кристаллов

элементарной ячейки			Уд. вес	$H_{\text{ср.}}$ ($\kappa\Gamma/\text{мм}^2$) на поляров. грань (100)	Окраска люминесценции при $\lambda=365 \text{ нм}$
c_0	β	$V, \text{ \AA}^3$			
5,222	$110^\circ 06'$	339,3350	3,190 3,185	1165	Розовая с сиреневатым оттенком
5,231	$110^\circ 20'$	390,872	3,195 3,20	1169	Розовато-сиреневая с фиолетовым оттенком
5,229	$110^\circ 20'$	390,433	3,178 3,18	1175	Розовая с лиловым оттенком
5,229	$110^\circ 07'$	390,824	3,186 3,19	1162	Розовая с сиреневым оттенком

элементарной ячейки вычислялись по дифрактограммам, полученным на приборе TuRM-62 с точностью $\pm 0,005$ (первое значение), методом микроплавки с точностью $\pm 0,01$ (второе значение).

Таблица 5
Анизотропия цвета и УФ-люминесценция кунцита

Образец	А-Ф	64665
Окраска		
на (100)	почти бесцветный	светло-розовый
на (010)	светло-розовый	розовато-сиреневый
на ($\perp c$)	розовато-сиреневый	сиреневый
Люминесценция		
на (100)	ярко-розовая с оранжевым оттенком	
на (010)	ярко-сиреневая	
на ($\perp c$)	густорозовато-лиловый	

и грани (010) видны протравленные швы двойникования по пинакoidу (100). Кристаллы интересны своей микроскульптурой растворения.

Реликты скульптуры роста сохранились на грани (010), где она представлена слоями роста и тонкой комбинационной штриховкой. На некоторых гранях (010) наблюдался отпечатковый микрорельеф. Беспорядочно ориентированные на плоскости грани отпечатки пластинчато-удлиненной формы имеют плоское малорельефное дно, параллельное габитусной грани, и пересекаются небольшим количеством штрихов из числа развитых на поверхности грани (рис. 1). Такой характер отпечатков говорит о том, что кристаллы налипали на поверхность грани свободно растущего кристалла в виде присыпки на последней стадии его роста и позднее были растворены.

Грани (010) покрыты большим количеством мелких и крупных (до 1 мм в глубину) фигур растворения с контурной формой параллелограмма (рис. 2). Ориентировка фигур растворения на грани (010) такова, что ось оптической индиктрисы N_g кристалла лежит в остром углу параллелограмма (рис. 3, а).

На грани (100) чередующиеся крупные штрихи-выступы и штрихи-углубления, вытянутые по оси С и обусловленные ростом, покрыты микроскульптурой второго порядка, обусловленной растворением и представленной тонкой слоистостью и удлиненными фигурами растворения с заостренными концами (рис. 4, а). В участках грани около головки кристаллов штрихи-выступы и слои роста растворены наиболее сильно. Здесь развита криволинейная слоистость растворения и заостренные выступы (рис. 4, б).

На гранях (100) и (010) наблюдаются единичные вытянутые каналы растворения, имеющие крутые боковые стенки и глубину до 2 мм. На узких гранях (110) развита односторонне-ступенчатая слоистость растворения и небольшие сегментобразные фигуры растворения, ориентированные выпуклостью к ребру с гранью (100).

Головки кристаллов растворены настолько интенсивно, что покрыты сплошной скульптурой растворения с криволинейными и остроугольными выступами (рис. 5, а). На рис. 5, в изображена головка одного кристалла, занятая криволинейной габитусной гранью растворения, покрытой ступенчато расположенными треугольными выступами. Ось симметрии выступов совпадает с плоскостью симметрии кристалла и габитусной грани. Образующая габитусной криволинейной грани наклонена к оси а и с кристалла соответственно под углами 32° и 78° (рис. 3, а).

По краю головки кристалла на рис. 5, в проходит двойниковый шов, за которым наклон габитусной грани растворения направлен в другую

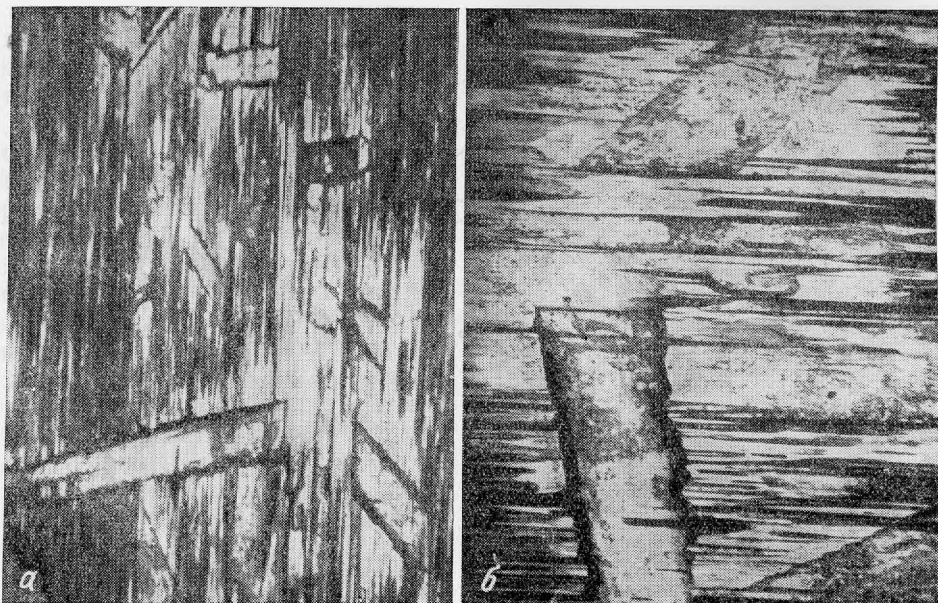


Рис. 1. Отпечатковый микрорельеф на грани (010)

а — беспорядочная ориентировка отпечатков, увел. 20; *б* — взаимоотношения штриховки роста, отпечатков и фигур растворения, увел. 75

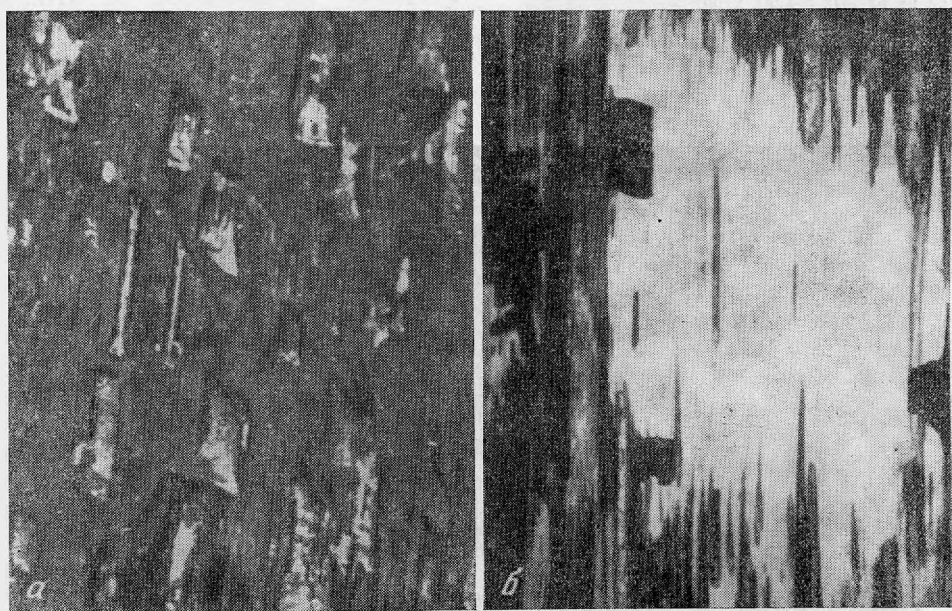


Рис. 2. Скульптуры растворения на грани (010)

а — фигуры травления, увел. 50; *б* — фигуры травления и каналы растворения, увел. 75

сторону. Соответственно меняется и оптическая ориентировка (рис. 3, *б*). Характер распределения и ориентировки микроскульптур растворения на разных гранях кунцита показан на рис. 3, *в*. Симметрия и ориентировка контурных форм скульптур растворения на всех гранях кристаллов кунцита хорошо характеризуют симметрию соответствующей габитусной грани (рис. 6).

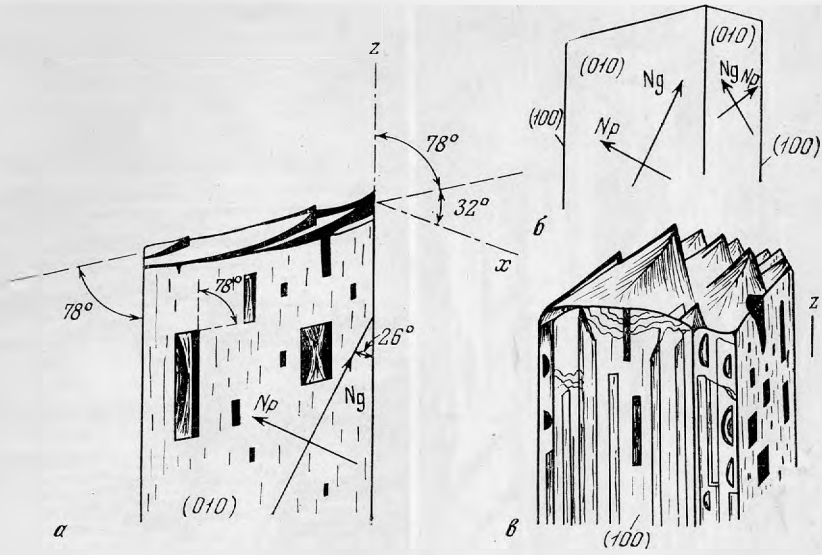


Рис. 3. Ориентировка элементов оптической индикатрисы и форм растворения на кристаллах и двойниках кунцита

a — соотношение между оптической ориентировкой, расположением и формой фигур растворения на грани (010) и положением габитусной грани растворения на головке кристалла кунцита; *б* — оптическая ориентировка в двойнике кунцита; *в* — распределение и ориентировка форм растворения на разных гранях кунцита

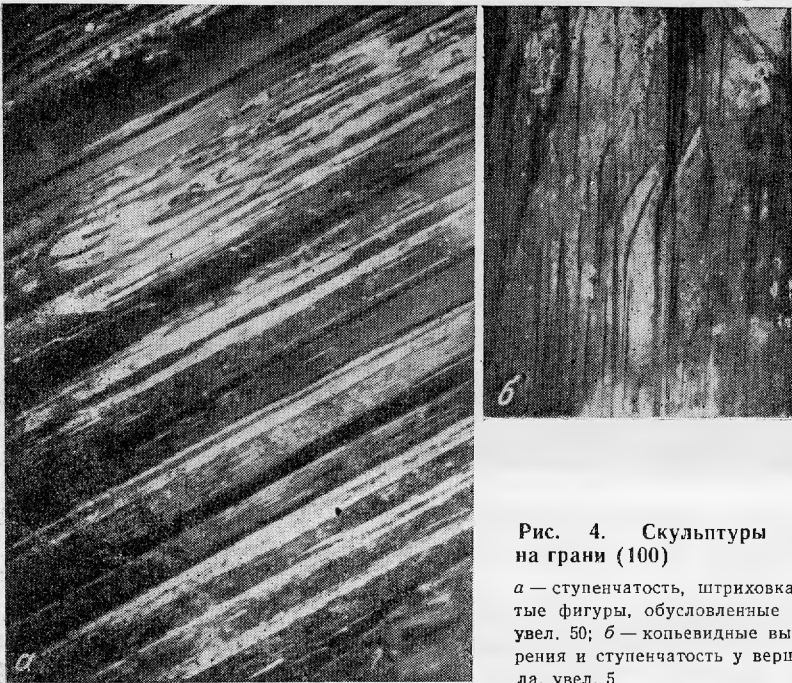


Рис. 4. Скульптуры растворения на грани (100)

a — ступенчатость, штриховка и канальчатые фигуры, обусловленные растворением, увел. 50; *б* — копьевидные выступы растворения и ступенчатость у вершины кристалла, увел. 5

Различие в растворимости разных простых форм кристаллов привлекало исследователей издавна (Федоров, 1908). Как отмечает И. И. Шафрановский (1961), нет единого мнения о причинах различной растворимости разных простых форм кристаллов. Наши исследования показывают, что механизм растворения и его интенсивность находятся в зависимости от особенностей кристаллической структуры сподумена. Наиболее структурно плотные грани (100) и (110) растворяются на небольшую глубину, но сплошь (тонкие слои, параллельные отдельности по (100) и спайности по (110) удаляются при растворении целиком). На гранях (010) растворение идет избирательно. В дефектных участках грани (010) развиты многочисленные фигуры растворения и каналы растворения. Грани головки кристалла, обладающие наименьшей структурной плотностью, растворяются наиболее интенсивно, вплоть до образования самостоятельных габитусных граней растворения.

На прозрачном китайском кунците также наблюдались сходные фигуры и слои растворения. В отполированных пластинках наблюдались каналчатые однофазные включения толщиной около 10 микронов, вытянутые по оси *C*, и тонкие двойники по (100).

Характер процессов растворения кристаллов кунцита из полостей сходен для всех месторождений. Общий облик растворенных кристаллов и фигуры растворения на разных гранях на образцах из Афганистана, Китая, Калифорнии и Мадагаскара похожи. В работе Лакруа (Lacroix, 1922) аналогичные формы растворения приведены на образцах бесцветного сподумена из Махаритры.

На кунците из массивных образцов альбитизированных пегматитов Забайкалья (обр. 56080) нами обнаружены также явления растворения, выраженные в виде развития фигур и слоев растворения (рис. 7).

Сопоставляя все имеющиеся данные по минералогии кунцитов, укажем на постоянство состава, физи-

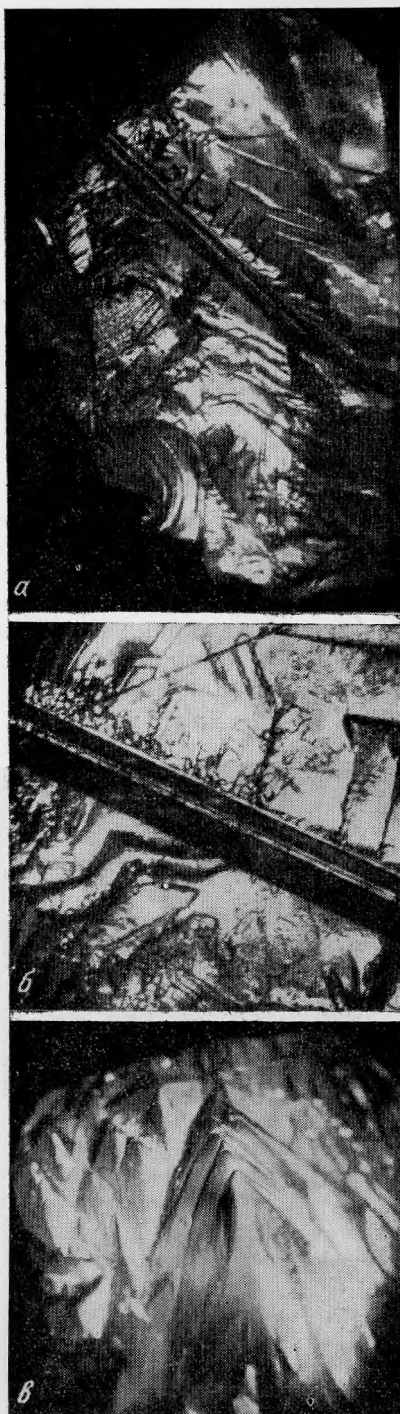


Рис. 5. Микрорельеф на растворенных головках кристаллов кунцита

a — слоистые скульптуры растворения на двойнике кунцита, увел. 5; *б* — каналы растворения вдоль трещин спайности по (110) и двойникового шва, увел. 12; *в* — наклонные конусовидные выступы на габитусной грани растворения, увел. 5

ческих свойств, морфологии, ассоциации для кунцитов всех месторождений. Это позволяет предполагать, что образование кунцита характерно для определенного узкого этапа в процессе формирования Li-пегматитов. Это происходило тогда, когда падала роль железа и возрастала:



Рис. 6. Соответствие симметрии контурных форм растворения и габитусных граней кунцита

a — грань (100), симметрия m ; *б* — грань (110), симметрия 1; *в* — грань (010), симметрия 2; *г* — габитусная грань растворения, симметрия m

роль марганца (кунцит не встречается вместе с шерлом, а только с рубеллитом или полихромным турмалином, содержит повышенное количество Mn и пониженное Fe по сравнению с другими сподуменами), в пегматитовых жилах идут процессы заполнения пустот и замещения зон, при которых кристаллы кунцита растут и растворяются в результате закономерной эволюции флюидного раствора определенного состава. Этот этап, для которого типоморфен кунцит, в классификации А. Е. Ферсмана (1932) для пегматитового процесса более всего соответствует фазе G.



Рис. 7. Треугольные и трапециевидные фигуры растворения на грани (110) кунцита из кварц-лепидолитовой ассоциации. Увел. 50

ЛИТЕРАТУРА

- Иванова Т. Н., Фекличев В. Г.* Исследование микротвердости сподуменов. Новые данные о минералах СССР. Труды минерал. музея АН СССР, вып. 22, 1973.
- Принсгейм А.* Флуоресценция и фосфоресценция. ИЛ, 1951.
- Пишбран К.* Окраска и люминесценция минералов. ИЛ, 1959.
- Соседко А. Ф.* Материалы по минералогии и геохимии гранитных пегматитов. Изд-во АН СССР, 1961.
- Федоров Е. С.* Различная растворимость граней и ее проявление в минеральном царстве.— Записки Горн. ин-та, т. 1, 1908.
- Ферман А. Е.* Пегматиты, т. 1. Изд-во АН СССР, 1932.
- Хесс Ф. Л.* Пегматиты западных штатов.— В кн.: Геология рудных месторождений западных штатов США, 1937.
- Шафрановский И. И.* Кристаллы минералов. Кривогранные, скелетные и зернистые формы. Госгеолтехиздат, 1961.
- Baskerville C.* Kunzite, a new gem.— Science, N. S. 18, N 453, 1903.
- Baskerville C., G. F. Kunz.* Kunzite and its unique properties. Amer. J. Sci. 18, N 103, 1904.
- Bonk H.* Spodumen — seine Varietäten Hiddenit und Kunzit.— Z. Dtsch. Gemmol. Ges., 18, N 4, 1969.
- Böttcher G.* Zur Kenntnis der Kunzits und Hiddenits.— Hamburger Beiträge zur Angewandten Mineralogie und Kristallophysik. Berlin, 1956.
- Claffy E. W.* Composition, tenebrescence and luminescence of Spodumene minerals.— Amer. Miner. 38, N 11—12, 1953.
- Davis R. O.* Analysis of Kunzite.— Amer. J. Sci., 18, N 103, 1904.
- Duparc L., Sabot R., Wunder M.* Les minéraux des pegmatites des environs d'Antsirabe à Madagascar.— Mém. Soc. phys. et natur. Genève, 36, N 3, 1910.
- Kunz G. F.* On a new lilac-colored transparent Spodumene.— Amer. J. Sci., 16, N 93, 1903.
- Lacroix A.* Mineralogie de Madagascar, 1. Paris, 1922.
- Schaller.* Univ. Calif. Bull. Geol., 3, 1903.

Е. В. КОПЧЕНОВА, А. С. АВДОНИН, Г. А. СИДОРЕНКО

**СТАДИЙНОСТЬ ИЗМЕНЕНИЯ
ТОНКОДИСПЕРСНОГО НАСТУРАНА В АЛЬБИТИТАХ**

Гидротермальная урановая минерализация, связанная со щелочными метасоматитами, обычно представлена весьма тонкодисперсными выделениями минералов, детальное исследование которых связано с большими трудностями. Определение химического состава этих минералов является сложной аналитической задачей, так как выделить их в чистом виде практически невозможно. Особенности химического состава тонкодисперсного настурана и продуктов его изменения в альбититах удалось выявить лишь с помощью рентгеновского микроанализатора IXA-3A, позволяющего анализировать мелкие включения без предварительного выделения их из породы.

Геолого-структурная и петрографическая характеристика изучаемых ураноносных альбититов приведена в работе В. И. Казанского и др. (1970). Урановые минералы здесь обычно располагаются в цементе интенсивно катаклазированных альбититов и приурочены к скоплениям темноцветных минералов — хлорита, эгирина, рибекита и др. Представлены они тонкодисперсными выделениями окислов и гидроокислов (настурана, уранинита, гидронастурана, ургита), силикатов (коффинита, болтвудита) и весьма сильно измененных урано-титановых минералов, описание которых приведено в статье Е. В. Копченовой и др. (1970). В незначительных количествах встречаются браннерит и давидит.

При минералогическом изучении ураноносных альбититов наблюдалось замещение колломорфных выделений черного непрозрачного настурана гидронастураном и затем сургучно-красными и желтыми вторичными образованиями. С помощью рентгеновского микроанализатора удалось проследить постепенное изменение химического состава минералов, развивающихся по настурану. Результаты исследований изложены в настоящей статье.

**Методические особенности исследования
урановых минералов на рентгеновском микроанализаторе**

Высокая дисперсность выделений изучаемых урановых минералов, неоднородность и сложность химического состава, включающего воду и элементы, резко отличающиеся по атомному номеру, недостаточная теплопроводность и термостойкость значительно усложняют исследование их с помощью зонда. Основным критерием правильности анализа мелкодисперсных минералов обычно является сумма содержаний замеченных компонентов, близкая к 100%. При анализе изучаемых минера-

лов этим критерием не всегда возможно пользоваться, так как многие минералы содержат воду и другие элементы, неопределяемые микроанализатором используемой модели. Поэтому для контроля правильности и оценки возможности анализа минералов, содержащих воду, с помощью зонда проведено изучение крупных выделений бетауранотила, микрохимический анализ которого точно соответствует его составу. Сравнение данных, полученных с помощью зонда и микрохимическим методом, дано в табл. 1.

Таблица 1

Сравнение результатов анализа с помощью зонда (I) и микрохимическим методом (II)

Определяемый элемент и линия	Настуран			Бетауранотил			Шеелит		
	Iоб/IЭт	С		Iоб/IЭт	С		Iоб/IЭт	С	
		I	II		I	II		I	II
UM _{β1}	0,683	71,5	71,0	0,518	56,7	55,5			
SiK _{α1}				0,031	4,7	4,54			
CaN _{α1}				0,025	4,8	4,66	0,094	13,9	13,8
PbM _{α1,2}	0,057	6,8	6,7						
WM _{α1,2}							0,52	62,5	63,5

Iоб/IЭт — относительная интенсивность, С — концентрация, вес.%; ускоряющее напряжение 20 кВ, угол выхода рентгеновского излучения 20°

Результаты анализа бетауранотила показывают принципиальную возможность исследования с помощью зонда гидратированных урановых минералов. Анализ минерала проводился при токах поглощенных электронов 10, 15, 20, 30 *на*¹. При этом вариации величины относительной интенсивности урана лежат в пределах погрешности измерений.

При исследовании настурана и продуктов его изменения особое внимание обращалось на их однородность.

Каждое выделение минерала, химический состав которого приводится в табл. 2, исследовалось в поглощенных и обратно-рассеянных электронах, проводилась одновременная запись интенсивности рентгеновского излучения двух компонентов и тока поглощенных электронов при линейном перемещении образца под зондом.

Этот способ дает возможность наиболее полно судить об однородности минерала, о характере и взаимозависимости в распределении компонентов.

Измерение интенсивности рентгеновского излучения проводилось в 10—15 точках, одновременно на двух спектрометрах, что позволяло контролировать правильность установки образца в держателе, судить о качестве полировки, исключить ошибки, обусловленные смещением зонда на исследуемом образце с первоначально установленной точки из-за недостаточной электропроводности образца после напыления.

Последнее обстоятельство очень важно при анализе исследуемых минералов, так как мелкодисперсность выделений и неоднородность состава налагают дополнительные ограничения на толщину напыляемого слоя.

В качестве эталонов применялись: для урана — синтетическое соединение состава UO₂ = 43,14%; UO₃ = 46,16%; Na₂O = 10,3%; для свинца — PbS; для кальция — CaF₂; для остальных элементов — чистые металлы.

Расчет концентраций проводился способом гипотетического состава

¹ *на* — наноампер = 10⁻⁹ а.

Таблица 2. Состав и свойства настурана и продуктов его изменения (вес. % %)

Оксиды	Настуран	Стадии изменения								
		I Гидронастуран-ургит	II Ургит		III Силикат урана, кальция и свинца				Среднее из 4 анализов	
	1	2	3	4	5	6	7	8		
UO ₂	71									
UO ₃	71	65	71	69	69,5	66,5	69	71	69,0	
PbO	18,6	16,5	10—16	5—10	3,2	5	4,5	4,2	4,2	
ZrO ₂	3,6	3,3	1,7	2,5		Не обнаружено			—	
CaO	3,1	1,1	2,2	2,6	5,5	5,7	5,8	4,9	5,5	
Fe ₂ O ₃	0,3	0,6	0,4	0,5		Не обнаружено			—	
SiO ₂	0,7	2,5	6,7	6,7	14	16	16,3	15,5	15,4	
TiO ₂	0,3		Не обнаружено			Не обнаружено			—	
Сумма	97,6	89	87,5—93,5	86,3—91,3	92,2	93,2	95,6	95,6	94,1	
Форма выделения	Скопления округлых или кольчатых выделений	Скопления округлых выделений, переходящих в сплошные с сетью мелких трещин	Мелкие трещиноватые неоднородные выделения		Трещиноватые, достаточно крупные (до 0,1 мм) выделения					
Цвет, прозрачность	Черный, непрозрачный, иногда чуть просвечивает по краям	Неоднородный бурый, лимонно-желтый с переходом в красный; полупрозрачный	Желтый, красный, полупрозрачный		Желтый, зеленовато-желтый, прозрачный					
Оптические свойства	В отраженном свете серый; R=12,5—16% %	В проходящем свете изотропный; N=1,70—1,78. В отраженном свете серый; R < 12%	В проходящем свете изотропный; N=1,620—1,680		Анизотропный с аномальными синими тонами интерференции N _{α'} = 1,714; N _{ρ'} = 1,703					
Рентгено-структурные данные	Настуран	Рентгеноаморфный; иногда сильно диффузные линии настурана	Очень слабо раскристаллизованный до рентгеноаморфного		Структура типа болтвудита-казолита					

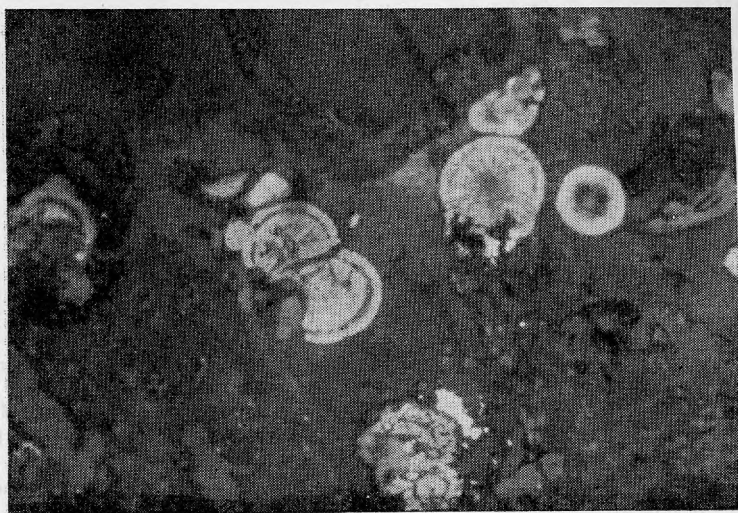


Рис. 1. Настуран и продукты его изменения, аншлиф, увел. 450

(1), с введением теоретических поправок на поглощение и атомный номер (11, 12). Физико-химические свойства и условия определения состава урановых минералов альбититов и контрольных минералов (табл. 1) с точки зрения анализа с помощью зонда принципиально не отличаются, поэтому можно считать, что анализ первых проведен с той же точностью.

Результаты исследований

Урановые минералы в изучаемых альбититах обычно представлены настураном и продуктами его изменения, характеристика которых приведена в табл. 2.

С помощью рентгеновского микроанализатора изучено изменение химического состава минералов в процессе их постепенного замещения.

Настуран образует черные округлые или кольчатые колломорфные выделения (рис. 1). При микроскопическом изучении установлено, что обычно он совершенно непрозрачен, но иногда слабо просвечивает в тонких краях. В отраженном свете серый, $R=12,5-16\%$. Рентгенографические исследования подтверждают принадлежность минерала к настурану.

Основными химическими компонентами настурана являются уран и свинец, в распределении которых наблюдается четкая корреляция (табл. 2, рис. 2). Кремний, цирконий, титан и железо, присутствующие в небольших количествах, по всей вероятности являются механическими примесями.

Постепенно настуран замещается неоднородным полупрозрачным агрегатом бурой, сургучно-красной или желтой окраски (I стадия). Первоначальная колломорфность выделений настурана при этом замещения полностью сохраняется (рис. 1). В проходящем свете эти продукты изменения настурана полупрозрачны; показатель преломления их в более прозрачных светлых участках колеблется от 1,70 до 1,78. В отраженном свете они серые; отражательная способность меньше 12%. По результатам рентгенографического исследования минерал рентгеноаморфен; на дебаеграммах отдельных проб наблюдаются слабые диффузные отражения диспергированного настурана.

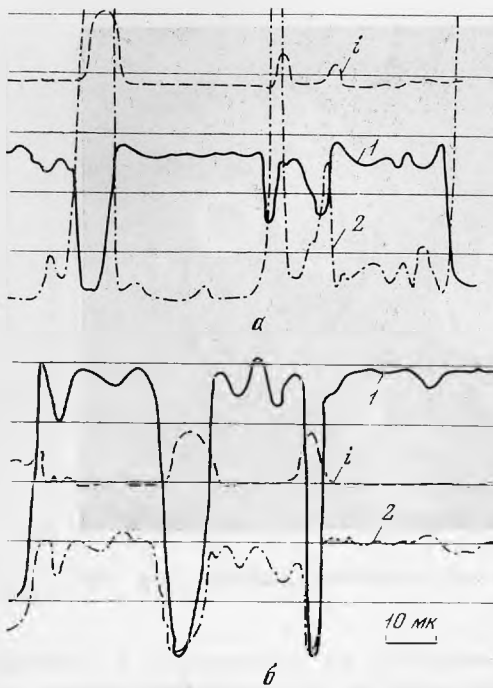


Рис. 2. Характер распределения урана, свинца, кремния и ток поглощенных электронов i в настуране при линейном перемещении образца

a — интенсивность M_{β_1} линии урана (1) и K_{α} линии кремния (2);
 b — интенсивность M_{β_1} урана (1) и M_{α_1} свинца (2)

Химический состав желтого гидратированного настурана близок к составу исходного минерала (табл. 2). Несколько понижается содержание основных компонентов — урана и свинца, но соотношение между ними остается постоянным. Низкую сумму окислов, полученных при анализе (89%), по всей вероятности нужно объяснить сильной гидратацией минерала. По химическому составу и свойствам минерал может быть отнесен к гидронастурану — ургиту.

Следующей, II стадией изменения является неоднородный, трещиноватый агрегат слабо раскристаллизованного гидратированного оксида урана, форма которого уже не соответствует первичным выделениям настурана. Окраска агрегатов минерала неоднородная красновато-бурая, красная или желтая. Минерал полупрозрачный; в наиболее прозрачных светлых участках в проходящем свете изотропный; N колеблется в пределах 1,620—1,680. При рентгенографическом исследовании установлено, что агрегат весьма слабо раскристаллизован, участками рентгеноаморфен.

Химический состав минерала II стадии изменения непостоянен; выявляются особенно резкие колебания содержания свинца и кремния (табл. 2, рис. 3). Не исключена возможность, что острые пики на кривой интенсивности рентгеновского излучения свинца обусловлены реликтами гидронастурана или неравномерным распределением радиогенного свинца, образующегося при разложении настурана.

Конечный продукт изменения настурана (III стадия) представлен трещиноватыми относительно крупными выделениями (до 0,03—0,1 мм) достаточно однородного желтого или зеленовато-желтого минерала, местами образующего радиальные агрегаты вытянутых кристаллов. Минерал прозрачный, анизотропный с темными аномальными зеленоватыми тонами интерференции и низким двупреломлением. $Ng' = 1,714$; $Np' = 1,703$.

По рентгенографическим данным обладает кристаллической структурой типа силикатов урана болтвудита — казолита.

Рис. 3. Характер распределения урана (1), свинца (2) и ток поглощенных электронов i во второй стадии изменения настурана

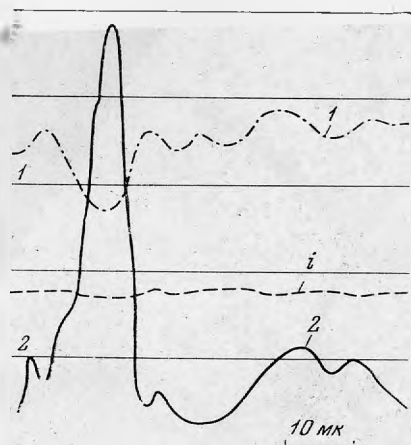
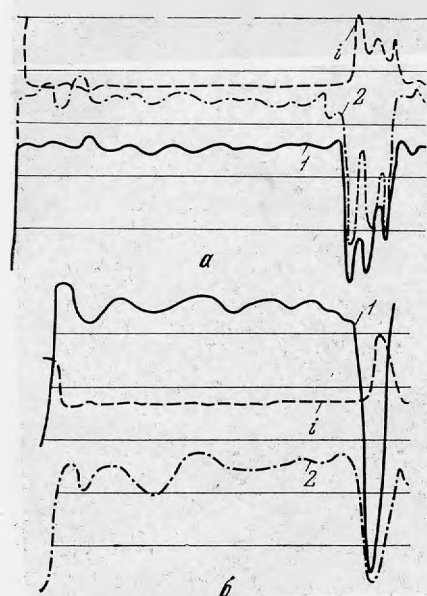
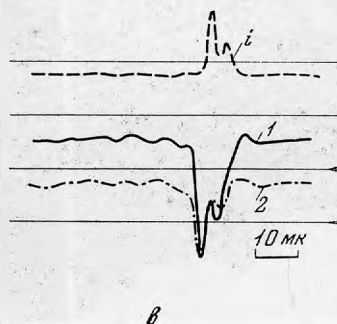


Рис. 4. Характер распределения урана, свинца, кремния, кальция и ток поглощенных электронов i в свинцово-кальциевом силикате урана



а — интенсивность $M\beta_1$ урана (1) и $K\alpha$ кремния (2),
 б — $M\beta_1$ урана (1) и $M\alpha_1$ свинца (2),
 в — $M\beta_1$ урана (1) и $K\alpha$ кальция (2)



По химическому составу конечная III стадия изменения представлена силикатом урана, свинца и кальция (табл. 2, рис. 4, 5), в котором отмечается четкая корреляция в распределении основных компонентов. Совсем исчезают цирконий и железо. Соотношение окислов в минерале, вычисленное по среднему из четырех анализов, равняется $(Ca, Pb)O \cdot 2UO_3 \cdot 2SiO_2$.

Окислы	Средний весовой %	Молекулярное количество $\times 1000$	Молекулярное отношение
UO_3	69	2412	1
CaO	5,5	981	
PbO	4,2	188	0,5
SiO_2	15,4	2563	1

Недостаток суммы свинца и кальция по отношению к урану и кремнию по всей вероятности может восполняться катионами оксония или замещением части O на OH и формулу минерала можно представить

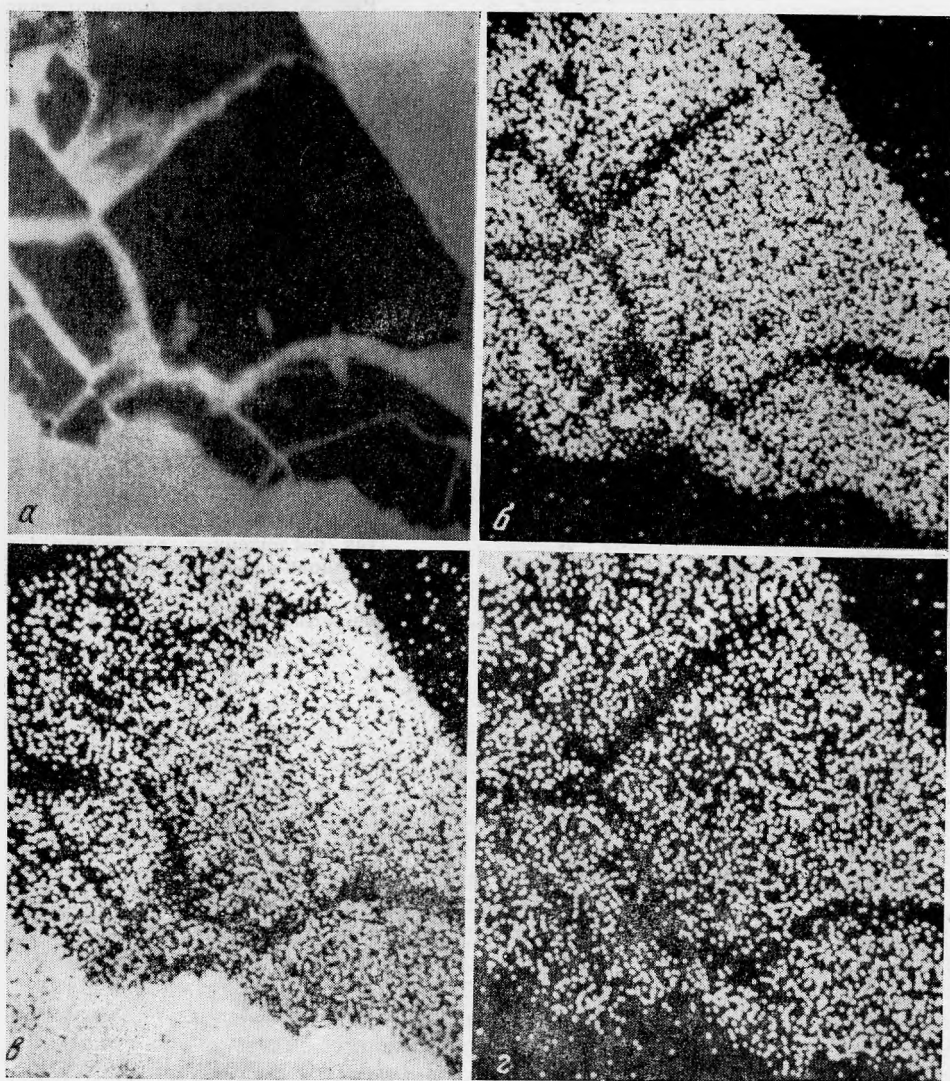


Рис. 5. Силикат урана, свинца и кальция в поглощенных электронах (а) и в характеристическом рентгеновском излучении урана (б), кремния (в) и кальция (г).
Увел. 600

в виде: $(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ca}, \text{Pb})[(\text{UO}_2)(\text{SiO}_4)]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или $(\text{Ca}, \text{Pb})[(\text{UO}_2) \cdot (\text{SiO}_3\text{OH})]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в зависимости от pH среды минералообразования. Судя по формуле, структура минерала должна быть близка к уранофану — бета — уранотилу, однако присутствие в нем крупного катиона Pb^{2+} (1.20 Å) определяет строение, аналогичное силикату крупного катиона калия-болтвудиту, предположительно изоструктурного силикату свинца-казолиту (7, 8, 13, 14).

Учитывая ограниченный изоморфизм между Pb^{2+} и Ca^{2+} , нужно признать, что подобная формула может дать лишь общее представление о составе минерала. Минерал нуждается в дополнительном изучении.

Рентгенографическое изучение вторичных силикатов, развивающихся по настурану, выполнено только порошковым методом (камера РКД и РКУ-114) вследствие высокой степени дисперсности и малых навесок исследуемого вещества. Все проанализированные пробы силиката дают

слабую дифракционную картину, что, по-видимому, обусловлено слабой степенью раскristаллизации и присутствием рентгеноаморфной фазы. Рассчитанные значения межплоскостных расстояний, приведенные в табл. 3 в сопоставлении с литературными данными для болтвудита и казолита, обнаруживают сходство минерала как с болтвудитом, так и с

Таблица 3

Значения межплоскостных расстояний новообразованного силиката в сопоставлении с данными для болтвудита (14) и казолита (7)

Болтвудит Хонеа		Новообразованный силикат						Казолит	
		6		7		8			
<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>
6,81	100	6,79	4	6,48	5	—	—	6,51	20
6,40	50	—	—	—	—	6,19	4	6,15	40
5,45	50	—	—	—	—	—	—	5,32	5
4,74	40	4,74	5	4,66	4	—	—	4,73	5
4,32	40	4,31	6	—	—	—	—	4,21	60
3,91	10	3,90	2	—	—	—	—	—	—
3,75	10	—	—	—	—	3,69	2	—	—
3,54	70	3,51	5	3,49	7	3,49	9	3,52	60
3,40	90	3,26	1	—	—	—	—	—	—
3,14	50	3,13	3	3,17	9	3,20	9	3,24	60
2,95	80	—	—	3,02	3	3,05	2	3,06	80
2,91	70	2,93	10	2,87	10	2,98	10	2,92	100
2,53	30	—	—	—	—	2,61	2	2,65	5
2,45	50	—	—	2,43	1	—	—	2,48	5
2,34	40	2,39	1	—	—	2,36	1	2,35	5
2,26	50	—	—	—	—	—	—	—	—
2,21	40	2,20	4	2,16	4	2,19	3	2,18	20
2,11	20	—	—	—	—	2,03	4	2,11	5
2,05	30	—	—	2,07	1	—	—	2,04	5
1,950	30	—	—	—	—	—	—	1,966	5
1,900	60	1,897	6	—	—	—	—	—	—
1,874	10	—	—	1,870	5	1,864	2	1,879	20
1,820	20	—	—	—	—	—	—	1,829	5
1,780	10	—	—	—	—	1,798	4	—	—
1,764	60	1,746	4	1,723	5	1,741	7	1,741	20
1,653	30	—	—	—	—	1,664	2	—	—

Примечание: для болтвудита по Хонеа (14) не приведены малые значения межплоскостных расстояний, а также несколько слабых дифракционных линий, не наблюдающихся для исследуемого силиката урана.

казолитом, однако он не является прямым аналогом этих минералов. Новообразованный силикат урана, свинца и кальция можно рассматривать как промежуточный член гипотетического изоморфного ряда «болтвудит — казолит» $(\text{H}_3\text{O})\text{K}[\text{UO}_2(\text{SiO}_4)] \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{Ca}[\text{UO}_2(\text{SiO}_4)] \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{Pb}[\text{UO}_2(\text{SiO}_4)] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. По существу он представляет казолит, в котором значительная часть свинца замещена кальцием.

Инфракрасные спектры поглощения минералов последней стадии изменения настурана, полученные в области $60-4000 \text{ см}^{-1}$ (аналитик А. А. Валуева), также позволяют отнести минерал к силикатам ($450-550$ и $990-1030 \text{ см}^{-1}$), содержащим воду ($1640-1645$, 3200 и 3380 см^{-1}). Однако в сравнении с ИК-спектрами болтвудитов Хонеа (14) спектр анализированных образцов (фиг. 6) более размыт, что говорит о струк-

турной разупорядоченности минерала (вполне логично при допущении Са—Pb-замещений) и отсутствии строгой фиксации воды. В форме механических примесей возможны окислы и гидроокислы урана.

Электронная микроскопия продуктов изменения настурана (аналитик В. Т. Дубинчук) подтверждает минеральную (фазовую) неоднородность и выявляет как минимум две фазы: явно кристаллическую со стреловидными кристаллами и коллоидную, которая даже при дифракции электронов дает только порошковую картину (кольцевую), т. е. практически рентгеноаморфная фаза. Расчет этой порошковой картины показывает, что фаза кубическая со структурой типа уранинита, но с элементарной ячейкой размером 5,60 Å, что позволяет идентифицировать ее

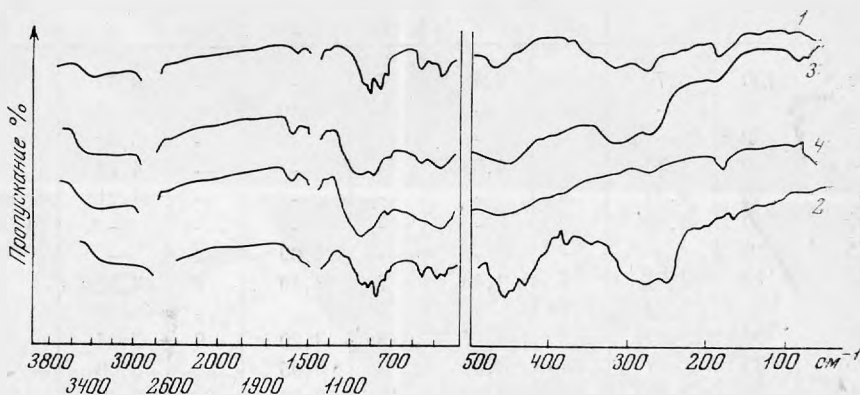


Рис. 6. ИК-спектры казолита (1), болтвудита (2) и силикатов урана, свинца и кальция (обр. 5—3 и обр. 8—4)

как $PbUO_4$. Рентгеноаморфность фазы объясняет «слабость» рентгеновской дифракционной картины, обусловленную тем, что лишь часть образца достаточно хорошо раскристаллизована.

Полученные результаты изучения последовательных стадий изменения настурана показывают, что настуран постепенно гидратируется и окисляется; четырехвалентный уран превращается в шестивалентный, вследствие чего черная окраска минерала замещается бурой, красной и затем желтой. Отобрать чистый настуран для определения UO_2 и UO_3 не представляется возможным ввиду слишком мелких размеров его включений. Во вторичных окрашенных продуктах изменения настурана весь уран находится в шестивалентной форме, что установлено с помощью микрохимического анализа.

При незначительном изменении общего содержания урана в продуктах замещения отмечается резкое снижение свинца (в 3—4 раза), что возможно объяснить образованием растворимых плумбатов в щелочных условиях.

При описании ураноносных альбититов продукты изменения настурана некоторыми исследователями относятся к группе ненадкевита.

По вопросу химической природы и состава силиката урана — ненадкевита — имеется много неясностей, что объясняется большой тонкостью выделений его в метасоматитах и невозможностью получить чистый минерал для исследования. Уже при первом описании ненадкевита (Петров, 1970) отмечалась большая неоднородность минерала; для различных разновидностей его приведены две разные кристаллохимические формулы (Гецева, Савельева, 1956). Указано, что под этим названием объединена группа минералов, различающихся по химическому составу и физическим свойствам.

Последние исследования В. И. Жуковой (1900, 1901) также подтверждают представления о том, что выделить ненадкевит в чистом виде практически невозможно, «на первый взгляд чистые мономинеральные пробы представляют собой смесь ненадкевита, кремнекислоты в форме халцедоноподобного вещества и железа в виде окислов и гидроокислов». Рентгенографические исследования большого числа ненадкевитов всегда отмечают рентгеноаморфное строение вещества. Лишь иногда на порошкограммах наблюдаются линии, соответствующие кристаллической структуре гетита или гематита, обусловленные примесями.

По данным В. И. Жуковой ненадкевит формировался в завершающую фазу высокотемпературного пневмато-гидротермального этапа натриевого метасоматоза и по времени образования близок к малакону, браннериту, апатиту и ураниниту.

Исследование музейных образцов ненадкевитов нескольких месторождений, проведенное авторами настоящей статьи, показало большую неоднородность их по физическим свойствам и химическому составу. Обычно они представляют собой весьма тонкодисперсные смеси гидроокислов или силикатов урана с халцедоном, опалом и минералами группы гидроокислов железа.

Химический состав изученных ненадкевитов, определенный с помощью микроанализатора, колеблется в широких пределах и четкой корреляции в распределении урана и кремния обычно не наблюдается. В отдельных образцах намечаются закономерные соотношения урана и кремния, однако даже эти образцы нельзя с полной уверенностью относить к силикатам. Не исключена возможность наличия в них тончайших механических смесей различных минералов, размеры включений которых ниже разрешающей способности зонда.

Рентгенографические данные для ненадкевитов также весьма непостоянны, многие из них рентгеноаморфны. Реже встречающиеся кристаллические различия имеют структуру, близкую к структуре болтвудита или казолита; нередко порошкограммы этих различий содержат линии, соответствующие кристаллической структуре примесей — гетита, гематита, рутила, галенита и других минералов.

Таким образом, литературное описание и изучение музейных образцов показало, что ненадкевит представляет собой тонкодисперсные смеси нескольких минералов и название это является собирательным подобно названию «гуммит». Пользоваться им для обозначения определенных минералов едва ли рационально.

Выводы

1. Методами микроскопического и рентгенографического изучения и определения изменения химического состава с помощью рентгеновского микроанализатора выявлено постепенное замещение настурана рентгеноаморфными гидроокислами урана — гидронастураном и ургитом, по которым затем развивается силикат урана, кальция и свинца, частично раскристаллизовывающийся с образованием минерала, имеющего кристаллическую структуру типа болтвудита-казолита. Силикат этот можно рассматривать как казолит, обогащенный кальцием.

2. Во вторичных красных и желтых продуктах изменения настурана с помощью микрохимического анализа установлено, что весь уран находится в шестивалентной форме.

При незначительном изменении общего содержания урана в них отмечается резкое снижение количества свинца (в 3—4 раза).

3. Результаты ИК-спектроскопии подтверждают возможность отнесения последней стадии изменения настурана к гидратированным силикатам типа казолита.

4. При электронной микроскопии выявляется минеральная неоднородность продуктов изменения настурана и присутствие кристаллической фазы среди рентгеноаморфных образований.

5. Учитывая, что продукты изменения настурана иногда называют ненадкевитом, для сравнения проведено изучение музейных образцов ненадкевита, которое показало, что он является тонкодисперсными смесями нескольких минералов.

ЛИТЕРАТУРА

- Батырев В. А., Рыдник В. И.* О количественном рентгеноспектральном микроанализе многокомпонентных систем.— Завод. лабор., 1970, № 6.
- Гецева Р. В., Савельева К. Т.* Руководство по определению урановых минералов. Госгеолтехиздат, 1956.
- Жукова В. И.* Новые данные о гипогенных силикатах урана.— Сб. «Вопросы прикладной радиогеологии», вып. 2. Атомиздат, 1967.
- Жукова В. И.* Минералогия и первичная зональность гидротермально-метасоматического месторождения урана в железорудной формации докембрия. Сб. «Месторождения урана: зональность и парагенезисы». Атомиздат, 1970.
- Казанский В. И., Крупенников В. А., Омеляненко Б. И., Прусс А. К.* О структурах и петрологических условиях образования ураноносных альбититов.— Геология рудных месторождений, 1968, № 1, 3—16.
- Копченова Е. В., Авдонин А. С., Сидоренко Г. А., Быков В. П.* К изучению тонкодисперсных урано-титановых минералов из альбититов.— Изв. АН СССР, сер. геол., 1970, № 1, 78.
- Макеева В. И.* О кристаллической структуре казолита. Кристаллография, 1964, 9, № 5.
- Поваренных А. С.* Кристаллохимическая классификация минеральных видов. «Наукова думка», 1966.
- Поликарпова В. А.* Ненадкевит — новый силикат урана.— Атомная энергия, 1956, № 3, 132.
- Поликарпова В. А.* Новые данные о ненадкевите.— Сб. «Вопросы геологии урана». Атомиздат, 1957.
- Adler J., Goldstein.* Absorption tables for electron probe microanalysis. Washington, NASA, 1965.
- Duncumb P., Reed S. I.* Quantitative electron probe microanalysis.— NBS Spec. Publ., N 238, 1968.
- Fron del C., Ito J.* Boltwoodite, a new uranium silicate.— Science, 124, N 3228, 1956.
- Honea R. M.* New data on boltwoodite an alkali uranyl silicate.— Amer. Mineralogist, 46, N 1, 1961.

Р. Д. КУЛИЧИХИНА, А. М. ГУБАНОВ

**КОБАЛЬТИН И ГЕРСДОРФИТ ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЙ
ЧОРУХ-ДАЙРОНСКОГО РУДНОГО ПОЛЯ
(СЕВЕРНЫЙ ТАДЖИКИСТАН)**

В Чорух-Дайронском рудном поле известны скарноворудные проявления халькопирит-молибденит-шеелитовым (Чорух — Дайрон, Хамрабат), шеелит-халькопирит-магнетитовым, молибденит-шеелитовым (Шурале), халькопирит-молибденит-магнетитовым (Южный Янгикан) и сфалерит-галенит-магнетитовым (Янгикан) оруденением. Геологоструктурные особенности и вещественный состав месторождений подробно рассмотрены в работах Н. А. Смольянинова, Д. Д. Мотина, А. К. Полякова, И. Х. Хамрабаева, А. В. Королева, П. А. Шехтмана, Л. К. Яхонтовой, Б. В. Кристального и многих других исследователей.

Скарноворедкометалльные месторождения характеризуются сложным, многокомпонентным составом руд. Главными минералами в них являются шеелит, молибденит, халькопирит, магнетит, из второстепенных примесей часто встречаются пирит, пирротин, галенит, сфалерит, борнит и марказит. При детальном минераграфическом исследовании руд нами впервые для скарноворедкометалльных месторождений района встречены сложные сульфиды кобальта и никеля. Эти минералы ассоциируют в рудных зонах с галенитом, сфалеритом, халькопиритом, борнитом, пиритом, марказитом, гематитом, мушкетовитом, блеклой рудой, виттихенитом, самородным золотом, образование которых происходило после наложенных на скарны шеелитовых, магнетитовых, молибденитовых и пирротин-халькопиритовых руд (Нечелюстов и др., 1969, Зленко и др., 1970, 1971 и др.).

Сульфиды кобальта и никеля встречаются в виде редких мелких (тысячные — первые сотые доли мм) выделений, с трудом различимых под микроскопом. Изучение таких образований обычными методами микроскопического анализа оказалось практически невозможным, поэтому была применена методика определения химического состава минералов в аншлифах на микроанализаторе ИХА-ЗА. Для проанализированных на зонде образцов проводилось рентгенометрическое изучение, определялись оптические характеристики и микротвердость. В результате проведенных исследований установлена принадлежность сложных сульфидов кобальта и никеля к конечным и промежуточным членам ряда кобальтин—герсдорфит: кобальтину, герсдорфиту и кобальтистому герсдорфиту. За исключением кобальтина, ранее отмечавшегося (Вольфсон, 1951) при описании Янгиканского сфалерит-галенит-магнетитового месторождения (рис. 1), находки этих минералов являются оригинальными в районе.

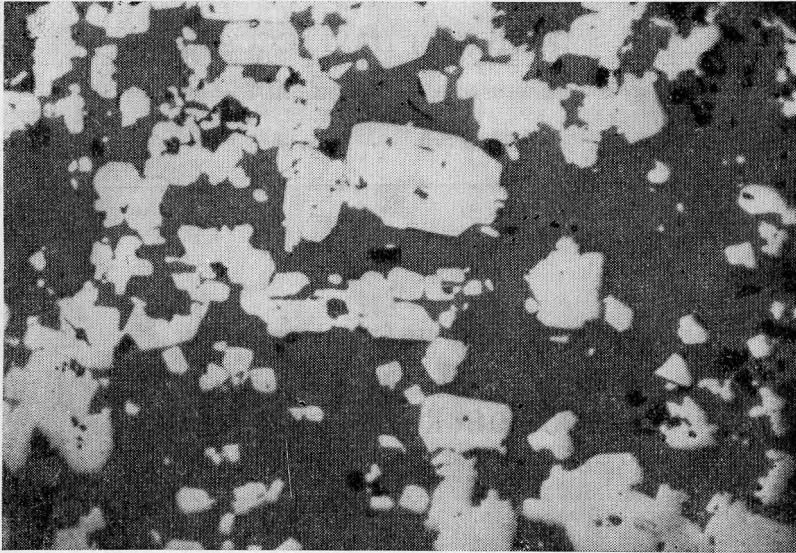


Рис. 1. Кобальтин (белое) из Янгиканского месторождения. Отраж. свет, увел. 250

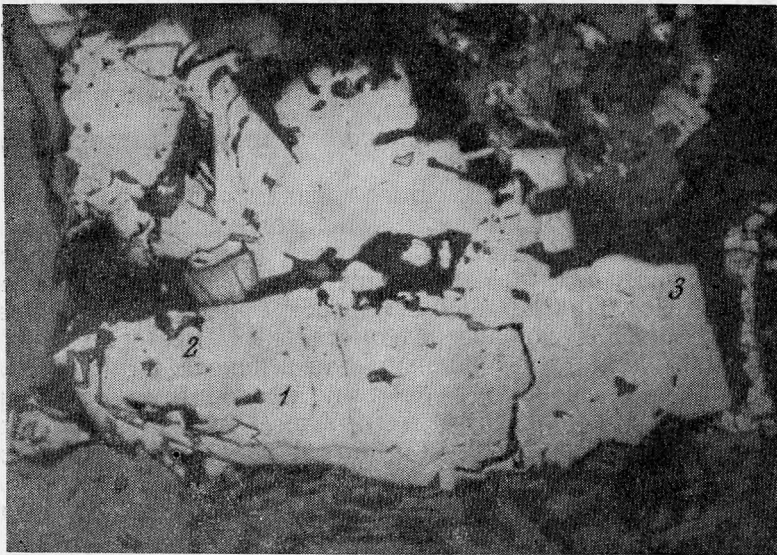


Рис. 2. Зональное строение кристалла

1 — кобальтин, 2 — кобальтистый герсдорфит, 3 — пирит. Месторождение Южный Янгикан. Отраж. свет, увел. 250 (с диафрагмой)

Кобальтин в редкометальных месторождениях встречается в виде очень редких выделений в массивных магнетитовых рудах с метасоматической вкрапленностью пирита, марказита, галенита, сфалерита, халькопирита и кобальтистого герсдорфита (Южный Янгикан). Минерал образует изометричные или неправильной формы зерна, приуроченные к центральным частям (зонам) кристаллов кобальтистого герсдорфита.

Химический состав кобальтина (табл. 1) близок к теоретическому, но отличается от него присутствием небольших количеств железа (3,7%) и никеля (2,3%). Никель, возможно, является типоморфным

Таблица 1
Химический состав и микротвердость сложных сульфидов кобальта и никеля

Минерал	Месторождения	Номер образцов	Состав, вес. %							Микротвердость, кг/мм ²	
			Co	Ni	Fe	As	Sb	S	сумма	предел колебаний	среднее из 3—5 измерений
Кобальтит	Южный Япгикан	242	29,6 ¹⁾	2,3	3,7	40	Не обн.	24,3	99,9	922—1053 ⁴⁾	1000
			(0,5022) ²⁾	(0,0391)	(0,0662)	(0,5339)		(0,7579)			
Кобальтистый герсдорфит	То же	242a	14	16	5,7	39,6	»	25	100,2	756—861	808
			(0,2375)	(0,2725)	(0,1020)	(0,5285)		(0,7797)			
Герсдорфит	Чорух-Дайрон	1060	4,7	24,1	10	38,4	»	20,4	97,6	667—729	696
			(0,0797)	(0,4105)	(0,1790)	(0,5125)		(0,6363)			
Герсдорфит	То же	745	3,8	28	—	42	»	25	98,8	609—765	668
			(0,0645)	(0,4770)		(0,5605)		(0,7797)			
Герсдорфит	»	879	2,7	31	—	43	»	23	99,7	609—712	655
			(0,0458)	(0,5281)		(0,5739)		(0,7174)			
Кобальтин	Япгикан	Кб-1	32,15 ³⁾	Не обн.	2,08	46,30	—	19,30	99,9	948—1085	1028
			(0,5454)		(0,0372)	(0,6179)		(0,6019)			

Формулы:

Кобальтит, обр. 242 (Co_{0,83} Fe_{0,11} Ni_{0,06})_{1,00} As_{0,88} S_{1,24} Герсдорфит, обр. 745 (Ni_{0,88} Co_{0,12})_{1,00} As_{1,03} S_{1,44}

Кобальтистый герсдорфит, обр. 242a (Ni_{0,45} Co_{0,38} Fe_{0,17})_{1,00} As_{0,88} S_{1,27} Герсдорфит, обр. 879 (Ni_{0,92} Co_{0,08})_{1,00} As_{1,00} S_{1,25}

Герсдорфит, обр. 1060 (Ni_{0,61} Fe_{0,26} Co_{0,13})_{1,00} As_{0,77} S_{0,95} Кобальтин, обр. Кб-1 (Co_{0,93} Fe_{0,07})_{1,00} As_{1,06} S_{1,03}

1. Анализы образцов 242, 242a, 1060, 745, 879 выполнены на микроанализаторе ИХА — 3А в ВИМС'е. За счет погрешностей измерений на зонде во многих минералах по сравнению с теоретическими составами отмечаются заметные отклонения в содержаниях серы и мышьяка.

2. Атомные количества.

3. Химический анализ, аналитик А. А. Дубинина (ИМГРЭ). Образец для исследований получен от Б. В. Мамонтова.

4. Измерения микротвердости сделаны С. И. Лебедевой (ИМГРЭ) на приборе ПМТ-3 при нагрузках 70—100 грамм.

признаком минерала, характерным для скарноворедкометалльных месторождений района и не отмечающимся в кобальтине из скарновых рудопроявлений с другим, полиметаллическим типом оруденения (табл. 1).

В отраженном свете кобальтин нежно-кремовый, с розоватым оттенком; изотропный. Характеризующий его спектр отражения близок к эталонной кривой дисперсии показателей отражения чистого кобальтина, но отличается от нее несколько более низким уровнем (рис. 2).

Следует отметить, что кривые дисперсии показателей отражения кобальтина в литературе отсутствуют, имеющиеся сведения по герсдорфиту относятся к образцам неопределенного состава. Нами в качестве эталонных использованы полученные Т. Н. Чвилевой (ИМГРЭ) кривые дисперсии показателей отражения химически проанализированных кобальтина из Янгиканского месторождения, не содержащего никеля (табл. 1), и герсдорфита из Пышмы с небольшими примесями кобальта (1,76%) и железа (2,07%).

В кривых дисперсии показателей отражения минералов наряду с некоторыми общими чертами в видимой области спектра обнаруживаются и заметные различия. Так, по общему уровню величины отражения эталонные кобальтин и герсдорфит близки и характеризуются умеренновысокими значениями R (45—55%). Кривая дисперсии R кобальтина принадлежит к аномальному типу (только в коротковолновой части спектра намечается точка перегиба и кривая приобретает тенденцию к переходу к нормальному типу). В отличие от кобальтина, кривая дисперсии R герсдорфита имеет сложную структуру: левая, более крутая ветвь принадлежит к нормальному типу, от точки перегиба ($\lambda = 590$ нм) спектральный профиль переходит в короткую аномальную ветвь. В связи с различными в характерах кривых дисперсии R находятся и цветовые характеристики минералов в отраженном свете: кобальтин имеет четко выраженный нежно-розовый цвет, а герсдорфит практически бесцветный (белый со слабым, едва различимым лиловатым оттенком).

Из рассматриваемых сложных сульфидов кобальта и никеля у кобальтина наблюдаются наиболее высокий относительный рельеф в аншлифах и микротвердость (табл. 1).

Кобальтистый герсдорфит установлен в одних образцах с кобальтином. Он встречается в виде кристаллов изометричной формы, которые имеют зональное строение с хорошо различающимися под микроскопом (по яркости, цвету, твердости) двумя зонами: центральная представлена кобальтином, а окружающая ее внешняя зона — собственно кобальтистым герсдорфитом (рис. 3). Во внешней зоне при более тонких исследованиях на микрозонде также выявляется зональность в распределении кобальта и никеля (рис. 4).

В кристаллах кобальтистого герсдорфита под микроскопом обнаруживается спайность в трех направлениях и редкие треугольники выкрашивания, как у галенита.

Химический состав минерала, полученный на микрозонде в нескольких сближенных точках, характеризуется высокими содержаниями кобальта и никеля, но с небольшим преобладанием последнего элемента (табл. 1). Минерал аналогичного состава (без детальной его расшифровки) отмечался в Чимбастауском кобальто-никелевом месторождении в Казахской ССР («Минералы», 1960). Кобальтистый герсдорфит близок также к установленному Н. Н. Шишкиным (1958) «джулукулиту» — промежуточному члену ряда кобальтин — герсдорфит, но в отличие от него содержит больше никеля, при отношении в формуле $Ni : Co > 1$. Необходимо отметить, что применяемый нами термин «кобальтистый герсдорфит» в приложении к минералу из Южно-Янгиканского месторождения в значительной мере условен, так как минерал неоднороден по своему составу, и в нем, как уже отмечалось выше, при сканировании

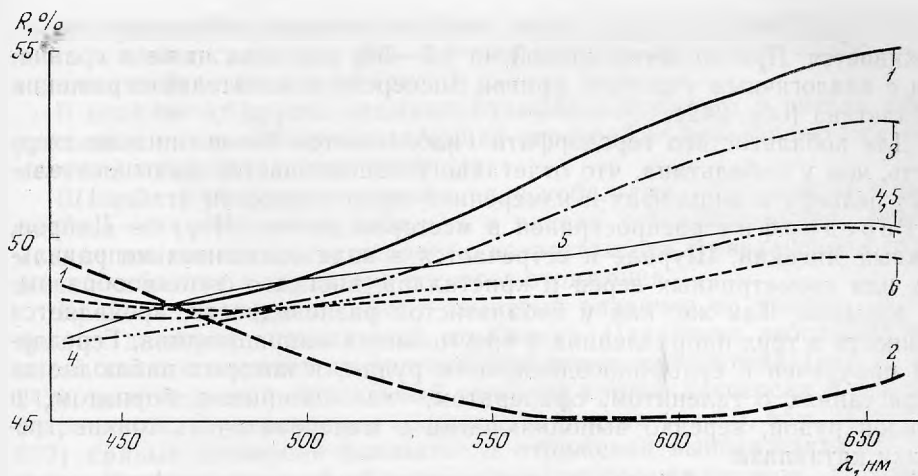


Рис. 3. Спектры отражения минералов ряда кобальтин — герсдорфит

1 — эталонная кривая кобальтина из Янгикана (хим. анализ в табл. 1, обр. Кб-1); 2 — эталонная кривая герсдорфита из Пышмы; 3 — никельсодержащий кобальтин, обр. 242; 4 — кобальтистый герсдорфит, обр. 242а; 5, 6 — кобальтсодержащий герсдорфит, обр. 1060 и 879

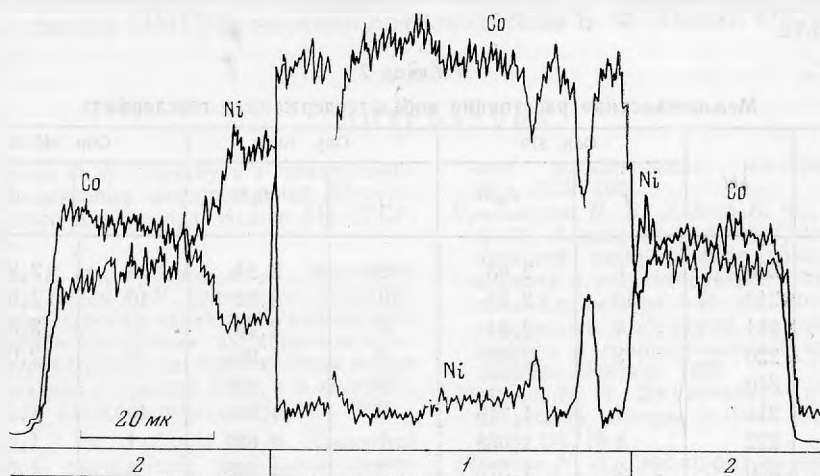


Рис. 4. Профили распределения кобальта и никеля при сканировании зонального кристалла кобальтистого герсдорфита (автоматическая запись на микроанализаторе JXA-3A)

1 — кобальтин, 2 — кобальтистый герсдорфит

на микроанализаторе выделяются отдельные зоны с переменными соотношениями никеля и кобальта (рис. 4). К сожалению, из-за чрезвычайно малых размеров указанных зон, не различимых при микроскопических наблюдениях, нами не были получены для каждой из зон в отдельности количественные характеристики химического состава и других свойств.

Кобальтистый герсдорфит в отраженном свете белый, по сравнению с пиритом темнее, с голубоватым оттенком, в сравнении с галенитом несколько светлее, изотропен. Кривая дисперсии показателей отражения при $\lambda=470-660$ нм находится в «вилке» между эталонными кобальтином и герсдорфитом (рис. 3). В коротковолновой части видимого спектра она близка к исследованному никельсодержащему кобальтину, но

затем с увеличением длины волны света в значительной степени выполаживается. Правая ветвь кривой на 1,5—3% опущена ниже в сравнении с аналогичным участком кривой дисперсии показателей отражения кобальтина (обр. 242).

Для кобальтистого герсдорфита наблюдается более низкая твердость, чем у кобальтина, что отчетливо устанавливается по относительному рельефу в аншлифах и измеренной микротвердости (табл. 1).

Герсдорфит распространен в месторождениях Чорух — Дайрон, Южный Янгикан, Шурале и встречается в виде одиночных неправильных или изометричных зерен и кристаллов, иногда с футлярообразными формами. Так же, как у кобальтистой разновидности, проявляется спайность в трех направлениях и треугольники выкрашивания. Герсдорфит приурочен к сульфидосодержащим рудам, в которых наблюдается в сростаниях с галенитом, сфалеритом, халькопиритом, борнитом и блеклой рудой, нередко выполняющими в минерале очень тонкие трещинки катаклаза.

Характерной особенностью химического состава герсдорфита является присутствие в нем кобальта в количестве 2,7—4,7% (табл. 1).

Дебаграммы минерала и рассчитанные по ним параметры элементарной ячейки сходны с аналогичными характеристиками кобальтсодержащего (2,93%) герсдорфита из Бутрахтинского медного месторождения в Хакасии (табл. 2). Межплоскостные расстояния и параметры элементарной ячейки герсдорфита уменьшаются с увеличением в нем кобальта.

Таблица 2
Межплоскостные расстояния кобальтсодержащего герсдорфита

Номер линий	<i>hkl</i>	Обр. 879		Обр. 1060		Обр. 549/58	
		<i>I</i>	d_{α}/n	<i>I</i>	d_{α}/n	<i>I</i>	d_{α}/n
1	200	6	2,83	5	2,81	5	2,824
2	210	10	2,53	10	2,52	10	2,529
3	211	7	2,31	8	2,29	10	2,302
4	220	3	2,00	2	1,985	5	2,006
5	310			2	1,789		
6	311	7	1,710	7	1,698	10	1,704
7	222	1	1,638	1	1,627	1	1,634
8	320	2	1,573	2	1,558	6	1,567
9	321	3	1,515	3	1,505	6	1,511
10	420			1	1,262	1	1,266
11	421	2	1,238	2	1,230	3	1,238
12	332					3	1,204
13	511,333	3	1,092	2	1,085	6	1,090
14	520,432	2	1,052	2	1,047	3	1,055
15	521	2	1,036	2	1,030	2	1,036
16	440	2	1,002	2	0,9962	5	1,002
17	611,532					6	0,9220
18	533					5	0,8666
19	630,542					6	0,8482
20	631					6	0,8364
a_0 (в Å)		5,67±0,02		5,64±0,02		5,67±0,01	

Условия съемки образцов 879 и 1060: камера РКД, $D = 57,3$ мм, λ — Fe. Аналитик Н. М. Черницова (ИМГРЭ). Образец 549/58 — герсдорфит (2,93% Co) из Бутрахтинского месторождения, по Н. Н. Шишкину, 1961; условия съемки: камера РКД, $D = 57,3$ мм, λ — Cu, Ni — фильтр.

В отраженном свете герсдорфит похож на кобальтистую разновидность и имеет сходные с нею пологие спектры отражения слабо выраженного аномального типа (рис. 3).

В отличие от других сложных сульфидов кобальта и никеля, обнаруженных нами, кобальтсодержащий герсдорфит характеризуется наименьшей микротвердостью (табл. 1).

В серии изученных минералов ряда кобальтин — герсдорфит в зависимости от соотношений кобальта и никеля устанавливаются закономерные изменения микротвердости, возрастающей с увеличением содержания кобальта, и характера спектров отражения.

Крайние члены ряда имеют заметные различия по уровню и типу кривых дисперсии показателей отражения. Появление небольших примесей никеля снижает показатели отражения кобальтина (рис. 3, обр. 242), но отчетливый аномальный характер кривой дисперсии R при этом сохраняется. С увеличением содержания никеля (рис. 3, обр. 242а, 1060, 879) кривые дисперсии показателей отражения выполаживаются и в большей части видимой области занимают промежуточное положение между эталонными спектрами отражения кобальтина и герсдорфита. Отмеченные особенности в изменениях оптических характеристик и микротвердости могут быть использованы при диагностике сложных сульфидов ряда кобальтин — герсдорфит в рудах скарных месторождений района.

Авторы выражают глубокую благодарность за обсуждение работы сотрудникам ИМГРЭ: научному руководителю Б. Ф. Зленко и Т. Н. Чвилевой.

ЛИТЕРАТУРА

- Вольфсон Ф. И. Структура и генезис свинцово-цинковых месторождений Юго-Западного Кармазара. Изд-во АН СССР, 1951.
- Зленко Б. Ф., Губанов А. М., Мамонтов Б. В., Коган Р. И. Взаимоотношения метасоматических изменений вмещающих пород и оруденения на скарном халькопирит-молибденит-магнетитовом месторождении в Средней Азии.— В кн. «Проблемы метасоматизма». «Недра», 1970.
- Зленко Б. Ф., Губанов А. М. Изменение пород, вмещающих молибденит-шеелитовое оруденение, на месторождении Чорух — Дайрон (Северный Таджикистан).— В кн. «Минералогия и геохимия вольфрамовых месторождений». Изд. ЛГУ, 1971.
- Нечелюстов Н. В., Зленко Б. Ф., Губанов А. М., Есимов Б. О. Некоторые закономерности распределения концентраций висмута в скарноворудных месторождениях Кармазара.— В кн. «Форма нахождения и особенности распределения висмута в гидротермальных месторождениях». «Наука», 1969.
- Шишкин Н. Н. Джулукулит — новый кобальтовый минерал.— Докл. АН СССР, 1958, 121, № 4.
- Шишкин Н. Н. Герсдорфит из Бутрахтинского месторождения (Хакасия).— Зап. Всесоюз. минералог. об-ва, ч. 90, вып. 5, 1961.

В. В. ПЛОШКО, Г. А. СИДОРЕНКО, Н. И. СТЕПАНОВА,
Р. Л. ТЕЛЕШОВА, Н. П. ШПОРТ

ПИРОКСЕНЫ ИЗ ЭКЛОГИТОВ И АПАТИТОВЫХ РУД КАВКАЗА

Моноклинные пироксены при петрографическом изучении метаморфических и метасоматических пород Кавказа по оптическим данным обычно диагностировались как диопсид-геденбергиты (некоторые с отклонением в сторону жадеита). Детальное минералогическое исследование пироксена из апатитоносных метасоматитов Кавказа позволило установить принадлежность его к омфацитовому типу, что в свою очередь способствовало открытию в этом регионе эклогитов (Афанасьев и др., 1969). Это побудило нас детально изучить пироксены из гранат- и апатитсодержащих пород Уруштен-Маркопидж-Блыбской апатитоносной полосы, в результате чего эклогиты, помимо ранее изученных выходов, были установлены и в других участках данного района (урочище Красная Скала, р. Маркопидж и др.)¹.

Отмеченная полоса примыкает к Уруштен-Маркопиджскому разлому и размещена в центральной части Блыбской антиклинали структурно-формационной зоны Передового хребта. Гранат- и апатитсодержащие породы встречены на всем протяжении этой полосы от района урочища Красная Скала до бассейна реки Большой Блыб. Они образовались за счет гипербазитов и, вероятно, габброидов под воздействием среднедевонских кислых интрузий (Плошко, 1965). Как правило, пироксен в них — главный породообразующий минерал и чаще всего представлен омфацитом и диопсидом.

При изучении этих пироксенов особое внимание уделено чистоте анализируемого материала и соответствию его во всех проводимых анализах. Для этого в лаборатории разделения минералов ИГЕМ АН СССР пробы горных пород дробились до $(-0,25) - (+0,1 \text{ мм})$, промывались, затем Е. С. Анохиной и А. П. Терегерко разделялись в тяжелых жидкостях и обогащались на электромагните. Необходимое количество материала отбиралось под бинокулярной лупой В. М. Машечковым из более мелкой $(+0,1)$ части обогащенной фракции. Впоследствии весь отобранный материал был проверен В. В. Плошко; часть материала путем квартования отделена для определения удельного веса минералов и для их рентгенографического исследования, остальной материал использован в химическом анализе.

Чистота отборки материала подтверждается также анализом омфацита из эклогитов р. Маркопидж, проведенным на микросонде и оказав-

¹ Результаты изучения формации эклогитов Большого Кавказа публикуются в отдельной работе.

шимся близким к остальным анализам этого минерала, выполненным классическим методом и микрометодом.

Омфациит. Наиболее распространен в эклогитах и апатит-амфибол-пироксеновых породах (рудах), реже в метаамфиболитах и апатит-карбонатных образованиях. В эклогитах омфациит ассоциирует с гранатом, паргасит-гастингситом, рутилом, мусковитом, хлоритом, альбитом, эпидотом, ортитом, апатитом, цирконом, пиритом, иногда кварцем, цоизитом, кианитом. В остальных горных породах помимо отмеченных минералов, в ассоциации с омфациитом встречаются биотит, сфен, редко ильменит. Чаще всего омфациит замещается амфиболом ряда паргасит-гастингсит, содержащим несколько повышенное количество щелочей (Плошко, Сидоренко и др., 1970).

В эклогитах и амфибол-пироксеновых породах омфациит образует мелкие (до 1 мм в длину) индивиды, сросшиеся в сплошной агрегат. Кристаллографические очертания этих индивидов, как правило, выражены неотчётливо. В метаамфиболитах и апатит-карбонатных породах (рудах) омфациит встречается как реликтовый минерал в виде обрывков отдельных зерен.

Цвет омфациита зелёный с просвечиванием в тонких осколках, в шлифах он бесцветен либо слабо окрашен с плеохроизмом (по N_g и N_m очень светло-зелёный, по N_p — бесцветный). Величина угла оптических осей описываемых омфациитов колеблется в пределах 55—70°, $cN_g = 38—45$; светопреломление типичное для этого минерала (табл. 1). Из этой же таблицы видно, что железистость (f_m) омфациита равна 25—37, а удельный вес его не превышает 3,350.

В изученных омфациитах содержится сравнительно большое 5—7% количество Na_2O , омфациит из эклогитов характеризуется более высоким содержанием Al_2O_3 и более низким — MgO по сравнению с омфациитом (см. табл. 1) из апатитовых руд.

Спектральный анализом¹ в омфациитах выявлены микропримеси Sc, Nb, Ga, Cu, Co, Ni, Zr и реже Be, Y, La, в $n \cdot 10^{-3}\%$, P, V, Sr, Ba, Cr в $n \cdot 10^{-2}\%$.

Диопсид — авгит. Это моноклинный пироксен изучался из апатитсодержащих пироксен-амфиболовых и диопсид-флогопитовых пород апатитовых рудопроявлений и в качестве сравнительного материала — из метаморфизованного габбро р. Большой Зеленчук. Он ассоциирует обычно с теми же минералами, что и омфациит, за исключением граната, а в габбро, кроме того, отмечается совместно с бурой роговой обманкой, актинолитом и пренитом.

Описываемый минерал в виде мелких (до 2 мм в длину) зерен нередко призматической формы, из габбро р. Большой Зеленчук он в шлифе бесцветен, а из апатитовых рудопроявлений — светло-зелёный. Физические свойства этих пироксенов близки соответственно со свойствами омфациита, однако железистость первых значительно ниже по сравнению с последними (табл. 1).

Анализируя данные табл. 1 и 2, видим, что среди исследованных образцов имеются разности с различной величиной коэффициента при кальции в формуле этих минералов, а именно: а) пироксены 9, 10, 12 с $Ca = 0,70, 0,74, 0,76$ соответственно и б) № 11 с $Ca = 0,86$. По классификации, предлагаемой И. В. Гинзбург (Гинзбург, 1971; Гинзбург и др., 1972), первые из них являются богатыми кальцием авгитами, последний — диопсидом. Учитывая общность генезиса (apatитовые руды и ассоциирующиеся с ними метасоматиты), почти полную аналогию физических свойств (одинаковая светло-зелёная окраска и др.), ассоциацию пироксена с флогопитом (диопсид-флогопитовые метасоматиты,

¹ Спектральный анализ омфациитов и диопсидов осуществлен А. С. Дудыкиной в спектральной лаборатории ИГЕМ АН СССР.

Таблица 1. Химический состав и физические свойства пироксенов Кавказа и эталонных жадеита и диопсида (вес. %)

Компоненты	I								II				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
SiO ₂	57,68	56,72	55,84	—	54,10	53,89	56,20	52,39	53,36	54,91	55,00	50,23	51,86
TiO ₂	0,03	0,10	0,11	—	0,19	0,20	0,15	0,16	0,30	0,09	Не обн.	0,17	0,20
Al ₂ O ₃	24,59	10,95	11,82	—	9,20	9,34	8,90	7,30	5,35	4,34	2,11	4,38	1,02
Fe ₂ O ₃	0,50	3,50	3,18	—	6,20	6,02	4,30	4,83	3,67	2,91	1,91	1,47	0,99
FeO	—	1,48	1,54	—	2,70	2,81		2,50	3,17	2,30	3,17	6,35	1,73
MnO	0,03	Не обн.	Не обн.	—	0,02	сл.	0,13	0,16	0,15	0,05	0,07	0,19	0,02
MgO	0,46	7,97	7,53	—	8,14	7,79	8,20	11,17	11,67	13,45	14,69	15,77	17,09
CaO	0,87	11,03	11,65	—	12,70	14,00	14,20	14,51	17,71	18,70	21,70	19,11	25,24
Na ₂ O	16,44	6,93	6,91	6,73	6,46	6,37	5,90	5,14	3,32	2,37	1,21	0,33	0,08
K ₂ O	0,02	0,10	0,04	0,22	0,12	0,05	0,02	0,04	0,08	0,38	0,08	0,04	0,06
H ₂ O ⁻	—	0,20	0,15	—	—	—	—	0,21	—	—	—	0,07	—
H ₂ O ⁺	—	0,59	0,78	—	0,49	»	—	1,15	0,92	0,37	0,43	1,47	2,13
Сумма	100,62	99,57	99,55	—	100,32	100,47	98,00	99,56	99,70	99,87	100,37	99,58	100,42
<i>ng</i>	—	1,698	1,699	1,702	1,703	1,702	1,700	1,701	1,702	1,706	1,710	1,696	—
<i>nm</i>	—	1,685	1,686	1,683	1,680	1,686	1,685	1,683	1,678	1,679	1,686	1,675	—
<i>np</i>	—	1,677	1,677	1,680	1,675	1,682	1,678	1,679	1,673	1,674	1,678	1,664	—
<i>ng — np</i>	—	0,021	0,022	0,022	0,028	0,020	0,022	0,022	0,029	0,022	0,022	0,032	—
<i>cNg</i>	—	38—40	40	39—41	40	40	39	37—45	42	40	38	38—40	—
+2V, град.	—	65—70	60—75	65	63	60—75	68	55—70	60	58	57	55—58	—
Уд. вес	—	3,131	3,125	3,157	3,341	3,216	—	3,155	3,147	3,192	3,227	3,154	—
<i>fm</i>	33,3	24,7	25,7	—	37,0	37,2	37,1	26,0	23,9	17,3	15,7	21,3	7,8

1 — жадеит, Калифорния (Prewitt, Burnham, 1966); 2—8 — омфациит, Кавказ (2, 3 — эглогит, урочище Красная Скала, 4 — апатит-карбонатная порода, р. Маркопидж, скважина 13, глубина 168м*), 5-гранатовый метамфиболит, р. Большая Лаба, 6 — эглогит, там же, 7 — то же, р. Маркопидж, 8 — апатит-амфиболпироксеновая порода, там же); 9—11 — диопсид, 12 — авгит, Кавказ (9 — апатит-амфибол-пироксеновая порода, р. Большая Лаба, 10 — диопсид-флогопитовая порода, Третья рота, 11 — альбитизированная диопсид-амфиболовая порода, р. Маркопидж, скважина 9, глубина 140 м*), 12 — метаморфизованное габбро, р. Большой Зеленчук; 13 — диопсид, эглогиты Шикоку, Япония (Seki, Onuki, 1964).
Примечание: Омфациит, авгит и диопсид Кавказа анализировались в Центральной химической лаборатории ИГЕМ АН СССР (2, 8, 9 — Н. И. Степановой, 6 — А. И. Гусевой, 12 — Е. И. Ломейко, остальные — Р. Л. Телешовой и Л. С. Абрамной**), обр. 7 — анализирован на электронном микронзонде Н. В. Троневой в ИГЕМ АН СССР. Показатели преломления определены с точностью ±0,002. Удельный вес минералов №№ 2—4, 6—9, 12 определен микрометодом В. С. Амелиной, 5, 10, 11 — методом гидростатического взвешивания

И. В. Антоновой (ИГЕМ АН СССР) $fm = \frac{2Fe_2O_3 + FeO}{2Fe_2O_3 + FeO + MgO} \cdot 100$.

* Пробурены Краснодарской геологической экспедицией СКГУ.

** Анализ всех пироксенов (за исключением № 6 и № 12) проведен микрохимическим способом из навески 200—300 мг.

слюдиты) сходная с таковой для месторождений флогопита (Алдан и др.), для образцов 9, 10 с $Ca=0,70-0,74$, как и для обр. 11 с $Ca=0,86$, оставляем название «диопсид». Для белого пироксена из габброидов р. Большой Зеленчук обр. 12 с $Ca=0,76$ принимаем название «авгит».

По содержанию Na_2O диопсид из амфибол-пироксеновых пород р. Большой Лабы несколько приближается к омфацитам. У остальных диопсидов и авгита содержание этого компонента низкое (0,33—2,4%, см. табл. 1). С убыванием Na_2O от жадеита к чистому диопсиду уменьшается содержание Al_2O_3 и увеличивается содержание MgO и CaO .

Как показал спектральный анализ, в диопсидах и авгите содержатся почти те же элементы и в тех же количествах, что и в омфацитах. Отличие диопсидов и авгита от омфацитов заключается в отсутствие в первых Nb, наличия Zn (в $n \cdot 10^{-2}\%$) и в меньшем количестве в них Ga. В целом отличительной особенностью всех пироксенов из апатитовых руд является увеличение содержания в них Sr, Ba и Be и появление микропримеси TR.

Разделение изученных кавказских пироксенов на две группы (I—омфацитовую и II—диопсид-авгитовую), обусловленное более высоким содержанием Na, Al и более низким — Mg первых относительно последних, подтверждается и рентгенографически.

Рентгенографические исследования минералов проведены в ВИМСе Г. А. Сидоренко. Рентгенограммы их получены в камерах РКУ-114 при съемке с внутренним стандартом (Si)—Fe K_α -излучение, промер рентгенограммы с точностью $\pm 0,1$ мм.

Расчет дебаеграмм омфацитов показал близость их к ранее опубликованной (Афанасьев и др., 1969а) характеристике кавказского омфацита и отличие их от диопсид-авгитов. По кристаллической структуре омфацит относится к группе щелочных пироксенов. Следует прежде всего отметить определяющую роль в формировании этой структурной разновидности одновалентных ионов в позиции M2 и трехвалентных — в позиции M1, не вызывающее сомнения выделение в структурную разновидность щелочных пироксенов эгирина и жадеита. Значительное содержание Na, Fe^{3+} и Al «удаляют» эту разновидность от кальциевых пироксенов ряда диопсид-геденбергит в сторону натриевых эгирина и жадеита, к которым примыкает омфацит. Именно эти элементы, а в ряде случаев упорядочение двух- и трехвалентных катионов в позиции M1 (Clark, Parke, 1968), определяют особенности структурного мотива этой разновидности, структурных параметров и, как следствие, индивидуальности прочих свойств.

Изученные омфациты и эталонный жадеит могут быть расположены в определенной последовательности соответственно степени убывания в них Na_2O начиная от жадеита (с 1 по 8, табл. 2). В омфацитах в последовательности идет увеличение параметра a_0 и угла моноклинности и уменьшение параметра c_0 . Последнее обычно связывают с уменьшением содержания тетраэдрического Al. Следует отметить, что на параметр c_0 влияет и содержание в октаэдрах Mg, однако прямой корреляции в данном случае не наблюдается. Не зависит от состава тетраэдрических катионов параметр b_0 , определяемый содержанием Mg и Fe^{2+} .

Сопоставление параметров и кристаллохимических формул омфацита с данными эталонных жадеита и диопсида (см. табл. 2) показывает, что замещение в структуре диопсида $Ca+Mg$ на группу катионов Mg, Fe^{2+} , Fe^{3+} вызывает уменьшение всех линейных параметров и увеличение углового, что вполне логично, если считать, что замещается в основном Ca на меньшие по размеру ионы. Кальций естественно считать занимающим позицию натрия, поскольку с одной стороны, по размерам эти ионы практически равны, а с другой — позиции Na, располагающегося в восьмивершинниках, приемлемы лишь для большого иона Ca. Ионы Mg, Fe, Al, как правило, являясь «октаэдрическими», располага-

Таблица 2

Параметры элементарной ячейки и кристаллохимические формулы кавказских пироксенов и эталонных жадеита и диопсида

Группа	Номер обр.	a, Å	b, Å	c, Å	β, град.	V, Å ³	Кристаллохимическая формула
I	1	9,418	8,562	5,219	107°58'	400,402	(Na _{0,98} Ca _{0,02}) _{1,0} (Mg _{0,01} Fe ³⁺ Al _{0,98}) _{1,0} [(Si _{1,99} Al _{0,01}) _{2,0} O ₆]
	2	9,576	8,78	5,28	105 34	427,636	(Na _{0,48} K _{0,01} Ca _{0,43} Mg _{0,08}) _{1,0} (Mg _{0,35} Fe ²⁺ Fe ³⁺ Ti _{0,01} Al _{0,47}) _{0,98} [Si _{2,03} O ₆]
	3	9,574	8,81	5,26	105 44	427,325	(Na _{0,48} Ca _{0,46} Mg _{0,06}) _{1,0} (Mg _{0,35} Fe ²⁺ Fe ³⁺ Al _{0,50}) _{0,99} [Si _{2,01} O ₆]
	4	9,593	8,79	5,29	106 12	428,354	—
	5	9,605	8,801	5,234	106 06	424,732	(Na _{0,46} K _{0,01} Ca _{0,50} Mg _{0,03}) _{1,00} (Mg _{0,41} Fe ²⁺ Fe ³⁺ Ti _{0,01} Al _{0,33}) _{1,00} [(Si _{1,93} Al _{0,07}) _{2,0} O ₆]
	6	—	—	—	—	—	(Na _{0,46} Ca _{0,55}) _{1,0} (Mg _{0,42} Fe ²⁺ Fe ³⁺ Ti _{0,01} Al _{0,33}) _{1,0} [(Si _{1,94} Al _{0,06}) _{2,0} O ₆]
	7	—	—	—	—	—	(Na _{0,42} Ca _{0,56} Mn _{0,01}) _{0,99} (Mg _{0,45} Fe ²⁺ Ti _{0,01} Al _{0,38}) _{0,97} Si _{2,04}
	8	9,655	8,813	5,225	106 53	425,438	(Na _{0,36} Ca _{0,57} Mn _{0,01} Mg _{0,04}) _{1,0} (Mg _{0,56} Fe ²⁺ Fe ³⁺ Ti _{0,01} Al _{0,22}) _{1,00} [(Si _{1,91} Al _{0,09}) _{2,0} O ₆]
II	9	9,751	8,865	5,280	106 25	437,733	(Na _{0,24} K _{0,01} Ca _{0,70} Mn _{0,01} Mg _{0,04}) _{1,0} (Mg _{0,60} Fe ²⁺ Fe ³⁺ Ti _{0,01} Al _{0,19}) _{1,0} [(Si _{1,95} Al _{0,05}) _{2,0} O ₆]
	10	9,746	8,931	5,251	105 43	441,440	(Na _{0,17} K _{0,02} Ca _{0,74} Mg _{0,07}) _{1,0} (Mg _{0,67} Fe ²⁺ Fe ³⁺ Ti _{0,01} Al _{0,19}) _{0,98} [Si _{2,03} O ₆]
	11	9,727	8,928	5,251	105 45	438,913	(Na _{0,04} K _{0,01} Ca _{0,86} Mn _{0,01} Mg _{0,08}) _{1,0} (Mg _{0,78} Fe ²⁺ Fe ³⁺ Al _{0,09}) _{0,98} [Si _{2,0} O ₆]
	12	9,728	8,937	5,249	105 49	439,043	(Na _{0,02} Ca _{0,76} Mn _{0,01} Mg _{0,21}) _{1,0} (Mg _{0,66} Fe ²⁺ Fe ³⁺ Ti _{0,01} Al _{0,09}) _{1,0} [(Si _{1,90} Al _{0,10}) _{2,0} O ₆]
	13	9,75	8,93	5,25	105 30	437,806	Ca _{1,0} (Mg _{0,95} Fe ²⁺ Fe ³⁺) _{1,0} [(Si _{1,93} Al _{0,04} Fe ³⁺) _{2,0} O ₆]

Примечание: Номера образцов соответствуют номерам анализов в табл. 1. Параметры элементарной ячейки обр. 6 и 7 аналогичны параметрам обр. 5.

ясь в позициях M1 на месте Mg в диопсиде, вызывая увеличение объема элементарной ячейки и угла моноклинности. Al в меньшей степени замещает в омфациите Si (Дир и др.; Clark, Parike, 1968) и, располагаясь в позиции M1, вызывает соответствующие изменения параметров. Величина последних и полный набор межплоскостных расстояний ведет омфациит в группу эгирин — жадеита, а не диопсид-геденбергита.

Сравнение порошкограмм кавказских диопсидов и авгита позволяет расположить их в диопсид-авгитовый ряд примерно в такой последовательности: 9—12—10—11 (см. табл. 2). Однако простую корреляцию параметров с содержанием какого-либо элемента установить не удается. Расчет ионного радиуса катионов по позициям (табл. 3) также не

Таблица 3
Значения средних ионных радиусов катионов по позициям

Номер образца	r_i «Na»	r_i «Mg»	r_i (Si, Al)	Номер образца	r_i «Na»	r_i «Mg»	r_i (Si, Al)
1	0,933	0,674	0,420	9	0,973	0,638	0,423
2	0,953	0,584	0,420	10	0,997	0,624	0,420
3	0,961	0,581	0,420	11	0,964	0,640	0,420
5	0,974	0,614	0,423	12	0,911	0,552	0,425
6	0,982	0,613	0,423	13	0,990	0,662	0,425
8	0,967	0,631	0,424				

приводит к значимым зависимостям, что связано с гетеровалентным изоморфизмом катионов и проявлениями его в различных позициях структуры минерала.

Проведенное минералогическое изучение пироксенов имеет прежде всего важное петрогенетическое значение. Изучение структуры пироксенов позволило выявить среди них омфациит, что в свою очередь послужило толчком для детального изучения минералов метасоматитов Уруштен-Маркопидж-Блыбской апатитоносной полосы (граната, пироксена, амфибола, цоизита и др.) и выявления среди них эклогитов, которые состоят, в основном, из омфациита и пироп-альмандин. Относительно широкое распространение этих горных пород в указанном районе позволяет объединить их в формацию эклогитов. Таким образом, детальное минералогическое исследование метасоматитов привело к установлению формации, до последнего времени неизвестной на Кавказе.

Наличие реликтового омфациита в метаамфиболитах позволяет сделать вывод о более широком первоначальном распространении эклогитов в изученной апатитоносной полосе и об образовании первых за счет последних в процессе полиметаморфизма горных пород. Выявление омфациита и диопсида в апатит-карбонатных породах подтверждает высказанную нами ранее (Афанасьев и др., 1971) точку зрения о генезисе некоторой части апатитовых руд за счет эклогитов и диопсидсодержащих метасоматитов. Установление омфациита в амфибол-пироксеновых метасоматитах, образовавшихся при иной, чем эклогиты, физико-химической обстановке, позволяет сделать заключение о возможности кристаллизации отмеченного минерала в условиях, близких условиям амфиболитовой фации метаморфизма. С подобными же условиями связано и появление диопсида в метасоматитах, распространенного более широко, чем омфациит, однако решающую роль здесь играл, видимо, химизм растворов (количество Na в пироксене незначительно).

ЛИТЕРАТУРА

- Афанасьев Г. Д., Плошко В. В., Шпорт Н. П.* Эклогит Передового хребта Северного Кавказа.— Докл. АН СССР, 1969, **187**, № 6.
- Афанасьев Г. Д., Гусева А. И., Плошко В. В., Сидоренко Г. А.* Омфацит из метасоматитов Передового хребта Кавказа.— Докл. АН СССР, 1969, **188**, № 3.
- Афанасьев Г. Д., Плошко В. В., Неговлов Ф. С., Грицкевич В. П., Григоренко В. В., Шпорт Н. П., Некрасова Л. И.* Апатитоносные метасоматиты Северного Кавказа и их генетические особенности.— Изв. АН СССР, сер. геол., № 6, 1971.
- Гинзбург И. В., Телешова Р. Л., Осолодкина Г. А., Унанова О. Г.* Вариации состава одних и тех же пироксенов.— Труды Минералог. музея АН СССР, вып. 20, 1971.
- Гинзбург И. В.* Об алюмосиликатном пироксене-фассаите метасоматических горных пород.— Труды Минералог. музея АН СССР, вып. 21, 1972.
- Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж.* Пороодообразующие минералы, т. 2. «Мир», 1965.
- Плошко В. В.* Уруштенский комплекс Северного Кавказа. «Наука», 1965.
- Плошко В. В., Сидоренко Г. А., Рудницкая Е. С., Клитина В. И.* Амфиболы из метабазитов разновозрастных комплексов Большого Кавказа.— Сб. «Минералы базитов в связи с вопросами петрогенезиса». «Наука», 1970.
- Clark J. R., Papike J. J.* Crystal-chemical characterization of omphacites.— Amer. Mineralogist, **53**, N 5/6, 1968.
- Prewitt C. T., Burnham C. W.* The crystal structure of jadeite, $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$.— Amer. Mineralogist, **51**, N 7, 1966.
- Seki J., Onuki H.* Variation of unit cell dimensions in natural jadeite-diopside minerals series.— J. Japan. Assoc. Mineral., Petrol. and Econ. Geol., **58**, N 6, 1967.

Л. В. РАЗИН

**МИНЕРАЛЫ — ПРИРОДНЫЕ СПЛАВЫ ЗОЛОТА И МЕДИ
В РУДАХ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ
НОРИЛЬСКОГО ТИПА**

В комплексных сульфидных рудах месторождений норильского типа в последнее время нами обнаружены четыре минерала, представляющие собой природные сплавы золота и меди. Первые находки были сделаны в рудном концентрате и в аншлифах вкрапленных руд пикритовых и такситовых габбро-долеритов Норильского месторождения. В них были найдены палладисто-медистый электрум и природный твердый раствор меди, серебра, палладия и родия в золоте (Разин, Боришанская, 1970), названный впоследствии палладисто-родистым аргентокупроауритом (Разин, Юркина, 1971). Вскоре аргентокупроаурит был обнаружен в рудах Талнахского месторождения и описан как твердый раствор $Au_3Cu_1Ag_1$ (Разин, Бегизов, 1973). Ранее в том же месторождении установлено природное интерметаллическое соединение золота, меди и палладия — палладиевый купроаурит (Разин и др., 1971), который в честь выдающегося исследователя месторождений золота и платины члена-корреспондента АН СССР И. С. Рожкова назван рожковитом (rozhkovite)¹. Сейчас этот минерал встречен также в рудах Октябрьского месторождения (Разин, Бегизов, 1973).

В процессе минераграфического изучения аншлифов талнахских руд найдем пропускавшийся прежде минерал — природный твердый раствор золота и палладия в меди с идеализированной формулой $Cu_{1,5}Au_1Pd_{0,2}$ (Разин, Бегизов, 1973). По главным минералообразующим элементам — золоту, превалирующей меди и примеси палладия — этот минерал может быть назван палладистым аурукупронтом.

**Описание минералов золота и меди из месторождений
норильского типа**

Химизм. Исследования методом локального количественного микрорентгеноспектрального анализа на электронном микроанализаторе JXA-3A фирмы JEOL (Япония), проведенные в ВИМС², позволили установить, что общей спецификой химического состава описываемых минералов является абсолютное весовое преобладание в них золота над всеми остальными элементами, вместе взятыми (Au всегда более 50 вес.%, см. табл. 1). Однако при этом золото не во всех рассматриваемых минералах — главный минералообразующий элемент: в ауру-

¹ Рассмотрено и утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциацией 15 мая 1970 г.

Таблица 1

Химический состав природных сплавов золота и меди (по данным локального количественного микрорентгеноспектрального анализа, в вес. %)

Номера образцов	Формула минерала (идеализированная)	Месторождения	Au	Cu	Ag	Pd	Примеси	Сумма
1	Электрум палладисто-медистый: $Au_{43}Ag_{40}Cu_{11}Pd_6$	Норильск	58,4	4,7	29,2	4,4	Rh — 1,5; Pt — 0,9; Pb, Bi — He обн.	99,1
2	$Au_{45}Ag_{37}Cu_{12}Pd_6$	То же	63,0	5,2	28,7	4,3	Rh — 1,4; Pt — 0,8	103,4
3	Аргентокупроаурит палладисто-родистый * $Au_{60}Cu_{21}Ag_{17}Rh_6Pd_6$	Норильск	67,7	9,2	12,8	4,2	Rh — 4,3; Pb — 1,6; Pt — 0,9; Bi — He обн.	100,7
4	Аргентокупроаурит * $Au_{47}Ag_{26}Cu_{24}Pd_3$	Талнах	66,5	11,2	19,4	2,2	Sn — 0,5; Rh, Pt, Bi — He обн.	99,8
5	Рожковит палладиевый: $(Cu, Pd)_{8-x}Au_2$	Талнах	65,6	23,0	0,6	7,1	Rh — 3,4; Ni — 0,15; Bi — 0,6; Pb, Sb — He обн.	100,45
6	То же	То же	60,8	23,4	0,6	8,6	Pt — 1,5; Bi — 0,5; Rh, Sn, Sb, As, Te — He обн.	99,9
7—7	Аурокупроит палладисто-серебристый *: $Cu_{51}Au_{34}Ag_8Pd_7$	Талнах	57,5	26,8	8,3	5,7	Pt — 3,8; Bi — 0,8; Rh, Sn, Sb — He обн.	102,9
8	Аурокупроит палладистый *: $Cu_{53}Au_{36}Pd_9$	Талнах	61,6	28,4	0,9	7,7	Pt — 2,3; Rh — 1,9; Bi — 0,6; Pb — He обн.	103,4
9	$Cu_{63}Au_{39}Pd_8$	То же	64,5	28,0	He обн.	6,9	Pt, Rh, Ni, Bi, Pb, Sn — He обн.	99,4

* Химические разновидности минерала устанавливаются лишь по результатам изучения их состава.

Примечание. Анализы выполнены в ВИМС'е К. В. Юркиной и Л. С. Дубакиной на электронном микроанализаторе JXA-3A (Япония). Приведены среднеарифметические значения по 5—8 точкам исследования каждого образца. Эталоны — чистые металлы, на Pb — галенит. Точность определений $\pm 3\%$ отн. Методику расчета результатов см. Разин и др. (1971).

купроите и рожковите таковым является медь (табл. 7). Минералообразующее значение она имеет и в двух других рассматриваемых минералах — палладисто-родистом аргентокупроаурите и палладисто-медистом электруме, содержание меди в которых не бывает ниже 10 ат.%. В последних двух минералах основным минералообразующим элементом является также серебро (см. табл. 1, 7). Во всех четырех рассматриваемых минералах присутствует палладий, который всегда остается примесным элементом (2,2—8,6 вес.%). В качестве примеси часто присутствуют также родий (максимум до 4,3 вес.%) и платина (до 3,8 вес.%). При содержании этих элементов от 5 до 10 ат.% к названию минералов добавляются определения: «палладистый» и «родистый» — для природных твердых растворов (электрума, аргентокупроаурита, аурупроита) и «палладиевый» — для интерметаллических соединений (рожковита).

В палладистом аурупроите и палладиевом рожковите Талнахского месторождения довольно обычна примесь висмута (0,5—0,8 вес.%). В единичных образцах палладисто-родистого аргентокупроаурита установлены примеси свинца (1,6 вес.% — Норильское месторождение) и олова (0,5 вес.%, Талнахское месторождение). В одном из образцов палладиевого рожковита Талнахского месторождения обнаружена малая примесь никеля (0,15%).

Состав изученных минералов золота и меди переменен. В палладисто-медистом электруме отмечены колебания в содержании золота — 53,7—63,0 вес.%, меди — 4,5—5,2%, серебра — 22,7—29,8% и т. д. (см. табл. 1). В палладистом аргентокупроаурите для золота вариации менее существенные — 66,5—67,7 вес.%, а для меди, серебра, палладия и родия — более значительные: соответственно 9,2—11,2%, 12,8—19,4%, 2,2—4,2%, не обн. — 4,3%. В палладиевом рожковите содержание золота и палладия особенно изменчиво: 60,8—65,6 и 7,1—8,6%. В палладистом аурупроите варьирует концентрация золота 57,5—63,5, меди — 26,8—28,4, серебра — не обн. — 8,3%, палладия — 5,7—7,7%, платины — не обн. — 3,8%. Характеризуемые минералы можно разместить в следующий ряд возрастания концентрации меди: палладисто-медистый электрум → палладисто-родистый аргентокупроаурит → собственно аргентокупроаурит → палладиевый рожковит → палладистый аурупроит (см. табл. 1). Примечательно, что для членов этого ряда в целом отмечается обратная зависимость между содержанием меди и серебра. Модификацию этого ряда представляет распределение палладия в описываемых минералах: концентрация данного платиноида увеличивается от существенно серебряно-золотых к существенно золото-медным природным сплавам, а именно — от палладистого аргентокупроаурита (с 2,2—4,2 вес.% палладия) и палладисто-медистого электрума (4,3—4,5 палладия) к палладистому аурупроиту (5,7—7,7% палладия) и палладиевому рожковиту (7,1—8,6% палладия).

Кристаллохимия. Кристаллохимические особенности мелких, зачастую микроскопических выделений рассматриваемых минералов золота и меди, имеющих в основном неправильную форму и находящихся в тесном срастании с другими минералами благородных металлов и рудообразующими сульфидами, не могли быть изучены никаким иным способом, кроме рентгеновского исследования тончайшей мономинеральной стружки. Эта стружка извлекалась прицельным выщарапыванием на приборе ПМТ-3, закатывалась в шарик из резинового клея и в таком виде подвергалась съемке методом Дебая-Шеррера.

Проведенные рентгеновские исследования показали, что все отражения на рентгенограмме палладисто-медистого электрума имеют нечетные или же четные индексы, указывающие на гранцентрированную кубическую решетку этого минерала, свойственную также всем минералам групп самородного золота, самородного серебра и самородной платины (см. табл. 2). С учетом полной аналогии с последними можно

Таблица 2
Рентгенограммы минералов золота и меди

hkl	Кубическая сингония							Ромбическая сингония			
	Электрум палладисто-медистый		Аргентокупроаурит палладисто-родистый			Аурокупроит палладистый		Рожковит палладиевый		hkl	
	I	d _α эксп.	I	d _α эксп.	d _α расч.	I	d _α эксп.	d _α расч.	I		d _α эксп.
111	10	2,36	10	2,35	2,35	10	2,23	2,23	10	2,23	1.11.1
200	7	2,038	8	2,036	2,036	7ш	1,934	1,931	7	1,943	2.0.0.
—	—	—	—	—	—	—	—	—	7	1,923	0.0.2
—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1,815	(0.21.1)
—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1,734	(2.0.1)
(214)	—	—	1	1,673	1,662	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	4	1,603	(1.10.2)
—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1,577	(1.11.2)
—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	1,544	(1.12.2)
220	7	1,422	8	1,436	1,440	7ш	1,365	1,366	7	1,370	2.22.0
—	—	—	—	—	—	—	—	—	7	1,363	2.0.2
(300, 221)	—	—	3	1,356	1,353	2	1,233	1,287	2	1,293	(2.22.1)
—	—	—	—	—	—	—	—	—	4	1,235	(3.10.0)
(310)	—	—	3	1,295	1,283	3	1,223	1,221	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1,212	(3.12.0)
311	6	1,229	8	1,228	1,223	6ш	1,163	1,164	7ш	1,178	3.11.1
—	—	—	—	—	—	—	—	—	7ш	1,161	1.11.3
222	5	1,178	6	1,176	1,176	5	1,115	1,115	5ш	1,116	2.22.2
—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	1,034	(0.21.3)
—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	1,071	(0.22.3)
(320)	—	—	—	—	—	2	1,070	1,071	—	—	—
a ₀ , Å	4,031±0,002		4,073±0,002			3,862±0,002		3,88±0,01		a ₀ = $\frac{V_0}{11}$	
	—		—			—		3,84±0,01		с ₀ , Å	
М-ние	Норильск-1					Талнах					М-ние
Источник	Данные автора					Разин и др., 1971					Источ-ник

Примечание. Камеры РКД (D = 57,3 мм). Асимметричный метод закладки пленки. Образец рожковита снимался при $Su_{k_{\alpha}} + k_{\beta}$, остальные образцы — при $Fe_{k_{\alpha}} + k_{\beta}$. Аналитик В. И. Мецанкина (ЦНИГРИ). В скобки заключены индексы сверхструктурных линий.

заклЮчить о принадлежности палладисто-медистого электрума к природным твердым растворам. Судя по отсутствию на его рентгенограммах сверхструктурных линий, этот природный твердый раствор серебра, меди и платиновых металлов в золоте обладает неупорядоченной структурой со статистическим распределением атомов серебра, меди и платиновых металлов в кристаллической решетке их растворителя — золота, при изоморфном взаимозамещении атомов каждого из этих металлов. За счет существенной роли в составе палладисто-медистого электрума серебра и меди удельный вес его — 13,80 г/см³ (см. табл. 3) занижен по сравнению с весом чистого золота — 19,28 г/см³.

Рентгенограммы палладисто-медистого электрума по дифракционному рисунку сильных отражений аналогичны с рентгенограммами палладисто-родистого аргентокупроаурита (см. табл. 2). Это говорит о сходстве кристаллических решеток и близости кристаллохимической приро-

Таблица 3

Кристаллохимические характеристики природных сплавов золота и меди

Природа сплава	Сингония	Тип структуры	Пространственная группа	Минерал и его полная формула, в атомн. %	Параметры элементарной ячейки, Å	Объем элементарной ячейки	n	Рентгеновская плотность
Твердый раствор металла в металле	Кубическая	Cu	$Fm\bar{3}m$	Электрум палладисто-медистый $Au_{42,2}Ag_{38,6}Cu_{10,5}Pd_{5,9} \times Rh_{2,1}Pt_{0,7}$	$a_0=4,081$	67,97	4	13,80
				Аргентокупроаурит палладисто-родистый — $Au_{48,6} \times Cu_{20,7}Ag_{17,0}Rh_{6,1}Pd_{5,7} \times Pb_{1,2}Pt_{0,7}$	$a_0=4,073$	67,57	4	14,09
				Аурокупроит палладистый — $(Cu_{50,8}Au_{36,1}Pd_{9,2}Rh_{2,1}Pt_{1,4} \times Ag_{1,0}Bi_{0,4})$	$a_0=3,862$	57,60	4	13,70
Интерметаллическое соединение Курнакова	ромбич.	CuAu II	$Pmm2$	Рожковит палладиевый — $(Cu_{44,9}Pd_{8,3}Rh_{4,1}Ag_{0,7} \times Ni_{0,3})_{58,3} (Au_{41,3}Bi_{0,4})_{41,7}$	$a_0=b_0=3,88$ $c_0=3,84$	57,81	4	14,32

$K = \frac{1,66 \cdot n \cdot M}{V}$, где 1,66 — атомная единица массы; n — число атомов в элементарной ячейке; M — суммарный атомный вес, складываемый из произведений величин атомного веса каждого элемента на содержание этого элемента (в атомн. %); объем элементарной ячейки минерала кубической сингонии — $v = a_0^3$, ромбической — $v = a_0 \cdot b_0 \cdot c_0$.

ды данных минералов, свидетельствует о принадлежности также и палладисто-родистого аргентокупроаурита к природным твердым растворам с гранцентрированной кубической решеткой, унаследованной от главного металла-растворителя (золота).

В отличие от палладисто-медистого электрума на рентгенограммах палладисто-родистого аргентокупроаурита присутствуют от 3 до 5 слабых линий. При индцировании их с учетом принадлежности структуры минерала к типу меди эти линии получают смешанные индексы, что говорит об их сверхструктурном характере и фиксирует начальную стадию упорядочения в расположении атомов «растворенных» металлов — меди, серебра и платиновых металлов в кристаллической решетке растворителя — золота (см. табл. 2). Различия в размере элементарной ячейки обусловлены тем, что в палладисто-родистом аргентокупроаурите по сравнению с палладисто-медистым электрумом значительно больше атомное количество меди и много меньше серебра (см. табл. 3). Более высокое содержание золота объясняет более высокую рентгеновскую плотность рассматриваемого минерала — $14,09 \text{ г/см}^3$.

Если судить по главным минералообразующим элементам, сопоставляемые минералы близки производным непрерывного ряда твердых растворов тройной системы Au — Ag — Cu; палладисто-медистый электрум — той части этого ряда, где серебро существенно преобладает над медью, а палладисто-родистый аргентокупроаурит — участку, где роль серебра и меди примерно одинакова (см. рис. 1).

Индексы почти всех отражений и интенсивность этих отражений на рентгенограммах палладисто-родистого аргентокупроаурита сходны с индексами отражений и их интенсивностями на рентгенограммах палладистого ауокуприта. Отличаются лишь величины межплоскостных

расстояний, характеризующие аналогичные отражения: на рентгенограмме палладистого аурукуприта они меньше (табл. 2). Тем самым подчеркивается аналогия кристаллических решеток данных минералов, принадлежность их к одному структурному типу меди (A — I с кубической плотнейшей упаковкой) и к одной пространственной группе $O_h^5 - Fm\bar{3}m$ ($n=4$, координационное число 12).

По химическому составу палладистый аурукуприт близок к производным бинарной системы Au—Cu, характеризующимся соотношением атомных количеств Au:Cu=2:3. Экспериментально установлено (Johansson, Linde, 1936), что кубической структурой среди этих

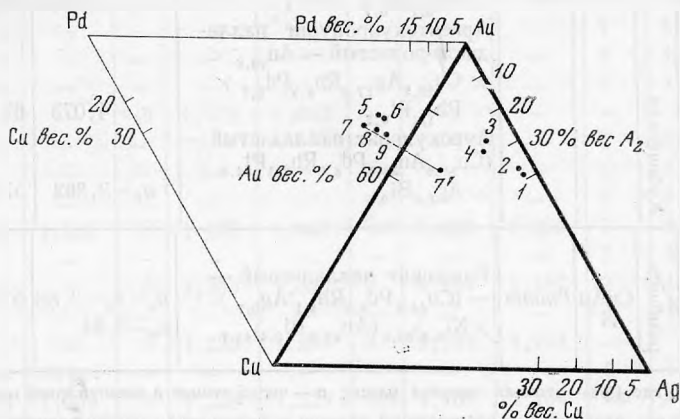


Рис 1. Диаграммы состава (в вес. %) минералов золота и меди месторождений норильского типа

Номера точек на диаграмме соответствуют номерам образцов в табл. 1. На диаграммах с золотом объединены Pt+Pb+Bi, с медью — Ni, с серебром — Pd+Rh+Sn, с палладием — Ag+Rh+Sn

производных обладают только неупорядоченные твердые растворы золота и меди. Из этого можно заключить о принадлежности и палладистого аурукуприта к неупорядоченным твердым растворам меди, золота и примесей других благородных металлов. То, что медь является главным растворителем в структуре этого минерала, подтверждается не только установленным составом аурукуприта, но и уменьшением (за счет меди) размера его элементарной ячейки ($a_0=3,862 \text{ \AA}$). Наличие на дебаграммах палладистого аурукуприта от двух до четырех сверхструктурных линий (слабых, со смешанными индексами) говорит о начальной стадии упорядочения атомов меди, золота, палладия и других благородных металлов в его структуре.

Основные отражения, присутствующие на рентгенограмме палладистого аурукуприта, имеются и на рентгенограмме палладиевого рожковита. Наряду с ними, на последней есть также рефлексы основных расщепленных отражений, характеризующих тетрагональную структуру, а также ряд сверхструктурных линий, обусловленных доменным макростроением рассматриваемого минерала (см. табл. 2). Величина отношения осей $c_0 : a_0$ последнего по сравнению с тем же отношением для палладистого аурукуприта, равного единице, уменьшена до 0,990, что отражает выделение атомов в структуре палладиевого рожковита в дискретные плоскости (Нарои-Сабо, 1969, с. 140). А это указывает на более глубокое упорядочение его структуры по сравнению со структурой палладистого аурукуприта.

Сопоставимость дифракционных рисунков палладиевого рожковита и синтетического соединения Курнакова Cu_3Au_2 (при индентификации рентгенограмм с 11-кратным увеличением периода идентичности вдоль

оси *b*) свидетельствует о принадлежности рассматриваемого минерала к интерметаллическим соединениям Курнакова с ромбической структурой типа $Cu - Au II$ (Разин и др., 1971).

Близость химического состава (см. табл. 1 и рис. 1) и аналогия исходных структур природных сплавов золота в меди (со статистическим распределением атомов у палладистого ауруприта и упорядоченным распределением у палладиевого рожковита) позволяют рассматривать эти два минерала как модификационные разновидности.

Общие физические и химические свойства. В сульфидных медно-никелевых рудах месторождений норильского типа минералы золота и меди обычно представлены очень мелкими, зачастую микроскопическими выделениями размером от единиц до 100 *мк*, а в среднем 10—50 *ммк*. Изредка встречаются частицы до 0,5 *мм* и более. Форма выделений описываемых минералов неправильная, с извилистыми очертаниями, либо овальная, изометричная, нередко прожилковидная (рис. 2—4) и каплевидная, реже мирмекитовая, иногда угловатая в виде кристаллических зерен с несколькими гранями или удлиненная пластинчатая.

Сепарированные частицы минералов золота и меди, как правило, открыты черной тонкой и хрупкой пленкой гидроокислов меди и железа. Очищенные от этой пленки частицы минералов имеют сильный металлический блеск, они немагнитные. Палладисто-медистый электрум по своему цвету почти не отличим от обычного электрума: как и последний, он золотисто-желтый только с чуть заметным красноватым оттенком. Аргентокупроаурит красновато-розовый; палладистый ауруприт медно-розовый; палладиевый рожковит — бледно-розовый, а после светового травления буровато-розовый.

По механическим свойствам характеризуемые минералы ковкие, их зерна расплющиваются в тонкие пластинки. Если судить по квадратной форме отпечатков от алмазной пирамидки ПМТ-3 на их полированной поверхности (в аншлифах), то они механически изотропные. Палладисто-медистый электрум мягкий (табл. 4) и пластичный. Остальные минералы средней твердости и слабо пластичные: уже при нагрузках от 20 *Г* вокруг отпечатков на их поверхности появляются трещинки. На палладиевом рожковите эти трещинки имеют закономерную ориентацию, выявляющую спайность этого минерала в двух направлениях.

Самая высокая твердость у палладисто-родистого аргентокупроаурита — неупорядоченного твердого раствора меди и серебра в золоте (до 239,7 *кГ/мм²*). Ниже она у неупорядоченного раствора золота в медно-палладистого ауруприта (до 213,8 *кГ/мм²*). Твердость этих двух минералов выше, чем у палладиевого рожковита, являющегося упорядоченным твердым раствором меди и золота (см. табл. 3).

Полируются минералы золота и меди с трудом, особенно палладисто-медистый электрум и палладиевый рожковит.

Определенные отличия имеются и в оптических свойствах характеризуемых минералов золота и меди, как по величинам коэффициента отражения, полученным на свежесполированной поверхности (табл. 5), так и по визуальным характеристикам минералов в отраженном свете (табл. 7). Неупорядоченные природные твердые растворы (палладисто-медистый электрум, палладисто-родистый аргентокупроаурит и палладистый ауруприт) оптически изотропны и без двуотражения в то время, как природное интерметаллическое соединение — палладиевый рожковит анизотропен и иногда с ясным двуотражением.

Внутреннее строение индивидов рассматриваемых минералов при скрещенных николях однородное. Исключение составляют индивиды двуотражающего палладиевого рожковита, которые имеют полисинтетически-двойниковое внутреннее строение.



Рис. 2. Сросток палладисто-родистого аргентокупроаурита (1) с поляритом — Pd(Pb, Bi) (2) Цементный полированный шлиф. Запрессовано в полистироле. Увел. 600

Аргентокупроаурит побурел в результате светового травления. Сросток извлечен из концентрата вкрапленных сульфидных руд Норильского месторождения



Рис. 3. Зерно палладиевого рожковита с мирмекитоподобной каймой кустелита (ярко-белое). Цементный полированный шлиф. Запрессовано в эпоксидной смоле. Увел. 110

Извлечено из концентрата сплошных залежных руд Талнахского месторождения

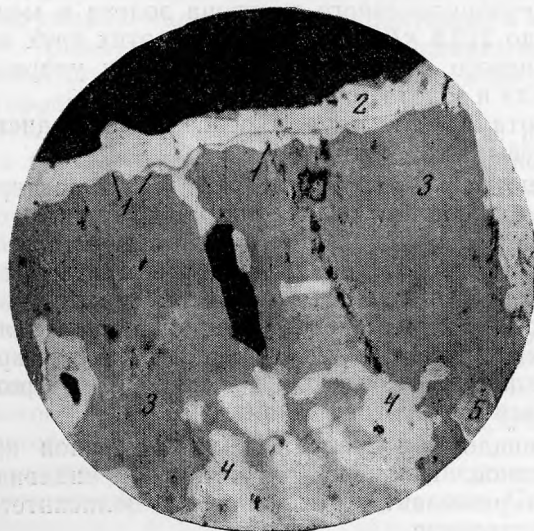


Рис. 4. Прерывистая кайма палладистого аурукуприта (1), вокруг сростка минералов палладия и платины (2—5). Вмещающая среда — кубанит (черное). Аншлиф, увел. 350

- 2 — ферроплатина;
- 3 — минерал $(Pd, Cu, Pt)_{4-x}Sn$;
- 4 — минерал $(Pt, Pd)_{3-x}Sn$;
- 5 — минерал $Pd_{5+x}(Sn, As)_3$. Кубанит-талнахитовая руда залежи, Талнахское месторождение

Таблица 4

Твердость микровдавливания минералов золота и меди

Электрум палладисто-медистый		Аргентокупроаурит палладисто-родистый		Рожковит палладиевый		Аурокупроит палладистый		Нагрузки — Р, Г
Н	Н ₀	Н	Н ₀	Н	Н ₀	Н	Н ₀	
$\frac{58,8-61,7}{60,7(3)}$	$\frac{2,6-2,7}{2,7}$	—	—	$\frac{146,8-157,3}{152,4(3)}$	3,6	—	—	5
$\frac{63,8-68,6}{65,8(3)}$	$\frac{2,7-2,8}{2,7}$	—	—	$\frac{160,5-187,6}{175,2(5)}$	$\frac{3,7-3,9}{3,8}$	$\frac{188,4-198,6}{194,9(5)}$	$\frac{3,8-3,9}{3,9}$	10
62,9 (2)	2,7	$\frac{234,3-239,7}{237,0(2)}$	$\frac{4,1-4,2}{4,2}$	$\frac{159,7-188,7}{176,1(7)}$	$\frac{3,7-2,8}{3,8}$	$\frac{195,4-213,8}{204,6(8)}$	$\frac{3,9-4,0}{4,0}$	20
—	—	$\frac{211,5-216,1}{213,8(2)}$	4,0	$\frac{155,0-190,3}{168,3(9)}$	$\frac{3,6-3,9}{3,7}$	$\frac{188,6-205,9}{198,8(10)}$	$\frac{3,8-4,0}{3,9}$	50
—	—	—	—	—	—	$\frac{184,1-199,5}{193,7(3)}$	$\frac{3,8-3,9}{3,9}$	100

Примечание. 1. Измерения на ПМТ-3, тарированном по свежему сколу кристалла поваренной соли с $N_{5Г}=21 \text{ кг/мм}^2$. Экспозиция 15 сек.

2. Величины твердости микровдавливания — N , кг/мм^2 и класс твердости — $N_0=0,675 \sqrt[3]{N}$ приводятся в виде дроби с числителем из крайних значений и знаменателем — среднеарифметическим из общего количества замеров, приводимого в скобках.

Таблица 5

Дисперсия отражательной способности (R , %) в воздухе минералов золота и меди

Минерал	460	480	500	540	580	620	660	700	750	800	850	900	950 нм
Электрум палладисто-медистый R^1m	59,8	57,8	62,7	70,1	75,6	79,1	81,7	84,2	87,4	90,1	92,4	92,8	94,1
Аргентокупроаурит палладисто-родистый R^1m	50,2	51,1	53,4	53,0	64,3	69,1	72,4	77,2	81,2	82,9	86,7	87,2	87,7
Рожковит R^1p	45,0	43,9	49,0	53,0	53,0	64,0	67,4	72,4	76,2	79,0	81,0	81,0	81,5
палладиевый R^1g	49,6	50,5	52,8	57,1	63,5	68,5	71,6	76,4	80,5	82,1	86,0	86,5	86,9
Аурокупроит палладистый R^1m	47,8	50,2	52,0	53,8	63,1	66,4	71,2	74,6	78,7	81,6	82,1	83,2	84,3

Примечание. Измерения свежеполитрованных шлифов выполнены на ФМЭ — 1 Л. И. Бочек (ЦНИГРИ); объектив 21*; апертура 0,40; эталон — кристалл пирита.

Таблица 6

Диагностическое травление минералов золота и меди в капле реагентов

Минерал	KOH	FeCl ₃	HgCl ₂	KCN	HCl (1:1)	HNO ₃ (1:1)	HCl конц.	H ₂ SO ₄ конц.	HNO ₃ конц.	CrO ₃ + HCl	Царская водка
Электрум палладисто-медистый	—	—+	+	+++	—	—	—	—	+	++	+++
Аргентокупроаурит палладисто-родистый	—	—	—	++	—	—	—	—	—	—	++
Рожковит палладиевый	—	—	—	++	—	—	—	—	—	—	++
Аурокупроит палладистый	—	—	—	++	—	—	—	—	—	—	+

Примечание: — реагент не действует; —+ иногда затравливает; + реагент слабо затравливает; ++ затравливает; +++ сильно травит.

Рассматриваемые минералы химически стойкие (табл. 6). При сравнении их относительной химической стойкости выявляется, что наименее устойчив палладисто-медистый электрум, который травится в капле ряда стандартных реагентов (FeCl₃ 20%, HgCl₂, HNO₃ конц., CrO₃ + HCl), по отношению к которым остальные минералы золота и меди остаются инертными. При наличии в палладиевом рожковите повышенного содержания родия этот минерал слабее травится в капле KCN и царской водки. В парах кислот (конц. и 1:1) и царской водки палладиевый рожковит и палладистый аурокупроит не затравливаются, лишь изредка при травлении в парах царской водки на поверхности зерен палладиевого рожковита образуется стирающийся буровато-желтый налет.

Условия нахождения. Выделения описываемых минералов находятся в сплошных сульфидных рудах жил и залежей и во вкрапленных рудах материнских габбро-долеритов и метасоматически измененных вмещающих пород экзоконтакта рудоносных интрузивов (скарноидов, роговиков, песчаников). В рудах минералы рассеяны крайне неравномерно и являются редкими образованиями. Относительно наиболее распространены палладиевый рожковит, остальные минералы золота и

меди встречаются много реже. Заключены минералы золота и меди главным образом среди рудных минералов — прежде всего сульфидов меди (в халькопирите, кубаните, таллахите), а также в пирротине, магнетите, реже в лентландите. Встречаются они и в нерудной среде — в серпентине, биотите, плагиоклазах, хлоритах и др. Для минералов золота и меди характерны сростания с минералами палладия и платины, золота и серебра (см. рис. 2—4), а также с гипогенными сульфидами — валлеритом, галенитом, сфалеритом и др. Из минералов благородных металлов чаще всего в сростаниях с минералами золота и меди наблюдаются станиды палладия и кюстелит.

Появились рассматриваемые минералы на завершающих стадиях процесса магматогенного сульфидного рудообразования, после резорбируемых ими таллахита и минералов палладия и платины и до корродирующих их кюстелита и гипогенного халькозина. Последовательность их образования характеризуется рядом: палладистый аурупроит → палладиевый рожковит → палладисто-родистый аргентокупроаурит → палладисто-медистый электрум.

К вопросу о номенклатуре природных сплавов золота с медью.

Первыми сведениями о природном сплаве золота с медью, вероятно, является упоминание Дидея (Diday, 1850) о «медистом золоте» из серпентинитов района Генуи в Италии. В нынешнем веке появился целый ряд указаний о находках «медистого золота» на Южном Урале в Карабашской элювиально-аллювиальной россыпи (Николаев, 1908), а также на Среднем Урале в россыпи р. Быньга (Иванов, Переляев, 1941). «Медистое золото» обнаружено в Индонезии в золото-платиновой россыпи реки Риам-Канан на юго-востоке Борнео (Черник, 1912), в ЮАР в сплошных сульфидных рудах медно-никелевого месторождения Инсизва (Scholtz, 1936) и дунитовой трубки Мойхук (Рамдор, 1962). Найдено оно в одном из золото-кварцевых месторождений Австралии и в месторождениях Танквара в Финляндии и Керр — Эдисон в Канаде (Рамдор, 1962).

Наиболее достоверны сведения о «медистом золоте» из гранатовых и кварцевых прожилков золоторудного проявления Карабаш (Ложечкин, 1935) и из россыпи Риам-Канан, генетически связанной с перидотитами. Последняя находка была недавно подтверждена Е. Ф. Штумпфлем и А. М. Кларком (Stumpfl a. Clark, 1964—65), которые методом электронного микронзондирования определили следующий состав розовых (в отраженном свете) зерен природных медно-золотых сплавов, извлеченных из золото-платиновых концентратов:

Номер образца	Содержание, вес. %			
	золото	медь	серебро	сумма
49	86,7	6,4	7,0	100,1
50	89,7	10,7	0,8	101,2
89	87,9	11,4	1,0	100,3
88	52,0	16,6	30,2	98,8
69	77,0	21,2	Не опр.	98,2
106	75,6	23,5	Не опр.	99,1
101	70,8	30,3	0,5	101,6

Среди номенклатурных разновидностей природных сплавов золота с медью, наряду с «медистым золотом», в литературе упоминается «купроаурит» (Ложечкин, 1939) и «аурикуприд» (Рамдор, 1967). «Купроауритом» М. П. Ложечкин (1939) называет природный твердый раствор

Таблица 7
Основные характеристики минералов — природных сплавов золота с медью

Минералы золота и меди	«Лурикуприд»	Медистое золото или «кх проаурид»	Лурукуприит палладистый	Рожковит палладиевый	Аргентокупроаурид палладисто-родистый	Электрум палладисто-медистый
Источник	Рамдор, 1967	Ложечкин, 1939	Данные автора	Разин и др., 1971	Разин, Юркина, 1971	
Формула	Cu_3Au (?)	Близка к $\text{Cu}_{60}\text{Au}_{40}$	$\text{Cu}_{53}\text{Au}_{38}\text{Pd}_9$	$(\text{Cu}, \text{Pd})_{3-x}\text{Au}_2$	$\text{Au}_{50}\text{Cu}_{21}\text{Ag}_{17}\text{Rh}_6\text{Pd}_6$	$\text{Au}_{43}\text{Ag}_{40}\text{Cu}_{11}\text{Pd}_6$
Химическая природа	Интерметаллическое соединение (?)	Твердые растворы золота (и палладия) в меди		Интерметаллическое соединение	Твердые растворы серебра, меди, палладия (и родия) в золоте	
Минералообразующий состав, вес. %/ат. %						
Золото	Состав не определялся		61,6/36,1	65,6/44,3	67,7/48,6	58,4/42,2
Медь			28,4/50,8	23,0/44,9	9,2/20,7	4,7/10,5
Серебро			0,9/1,0	0,6/0,7	12,8/17,0	29,2/38,6
Палладий			7,7/8,2	7,1/8,3	4,2/5,7	4,4/5,9
Родий			1,9/2,1	3,4/4,1	4,3/6,1	1,5/2,1
Сингония	Кубич. (?)	Кубич.	Кубич.	Ромбич.	Кубич.	Кубич.
Параметры элементы ячейки, Å	Не опр.	$a_0=3,83$	$a_0=3,862$	$a_0=b_0=3,88$; $c_0=3,84$	$a_0=4,073$	$a_0=4,081$
Рентг. плотность, г/см ³	Не опр.	Не опр.	13,70	14,32	14,09	13,80
Твердость: Н ₀	»	»	3,9	3,7	4,1	2,7
Н _{ср} , кг/мм ²	»	»	199	170	225	63
Отражение R' нм, %	»	»	63,1	59,0—63,5	64,3	75,6
Цвет в отраженном свете	Фиолетово-розовый	Желтовато-красный	Светло-оранжево-розовый	Светло-сиреневато-розовый	Светло-красновато-розовый	Светло-желтый
Двуотражение	Не отмечено	Не отмечено	Отсутствует	Иногда, от розового до розовато-серого	Отсутствует	
В поляризованном свете	Изотропный?	Слабо анизотропное	Изотропный	Умеренно анизотропный (от желтого до темно-серого)	Изотропный	Изотропный
Световое травление	Не отмечается	Не отмечено	Не подвергается	Буреет (травится)	Буреет (травится)	Не подвергается
Цвет сепарированных частиц	Красный	Красноватый	Медно-розовый	Бледно-розовый	Красновато-розовый	Золотисто-желтый с красноватым оттенком

золота в меди, для которого приводит неполную минераграфическую характеристику (см. табл. 7), указывает сильную затравливаемость в капле KCN и окисляемость при нагреве до 260°С, отмечает участие этого минерала в сложении матрицы пластинчатой микроструктуры типа распада твердого раствора (пластинки данной микроструктуры представлены высокопробным золотом), а главное приводит параметры кубической элементарной ячейки «купроаурида» — $a_0 = 3,83 \text{ \AA}$, отвечающие твердому раствору 40% золота в 60% меди. Сведения о химическом составе характеризующей минеральной фазы отсутствуют: опубликованы только анализы «медистого золота», являющегося, по М. П. Ложечкину (1939), двухфазной смесью высокопробного самородного золота с природным твердым раствором золота в меди.

Предложение М. П. Ложечкина (1939) назвать «купроауридом» изученный им природный твердый раствор золота в меди принять нельзя, так как купроауриды, как известно, являются не твердыми растворами, а интерметаллическими соединениями золота и меди.

«Аурикуприд» П. Рамдора (1967) это фиолетово-розовый минерал; предположительная формула его Cu_3Au . Минерал встречен в серпентинитах Лаксии (Кипр) в ассоциации с розовато-золотисто-желтым минералом без названия, гипотетического состава CuAu . Диагностика обоих минералов основывается на единственном признаке — окраске в отраженном свете; изучение химического состава и рентгеновской структуры их не проводилось (см. табл. 7), т. е. оснований для номенклатурных предложений по этим минералам явно недостаточно. Между тем, один из них назван «аурикупридом», чем подчеркивается принадлежность его к классу интерметаллических соединений и указывается, что медь в этом минерале является квазианионом, а золото — квазикатионом. Многочисленные физико-химические исследования классической бинарной системы $\text{Cu} - \text{Au}$, начиная с первой в этом ряду работы Н. С. Курнакова с сотрудниками (1914), показывают, что интерметаллиды золота и меди бывают только ауридами (CuAu , Cu_3Au и т. д.) с золотом — квазианионом и медью — квазикатионом. «Аурикуприды» в этой системе не существуют. Отсюда ясно, что название «аурикуприд», предложенное П. Рамдором (1967), в принципе неверно.

Таким образом, совершенно очевидно, что номенклатура природных сплавов золота и меди требует разработки. По аналогии с искусственными сплавами мы предлагаем принять для природных сплавов рациональную номенклатуру с учетом состава и кристаллохимических особенностей минералов. К названиям по главным минералообразующим элементам, располагающимся в порядке возрастания их атомных количеств, в твердых растворах следует прибавлять к главному (последнему в названии) минералообразующему элементу окончание «ит», а в интерметаллических соединениях к элементу — квазианиону добавлять окончание «ид». В качестве примера можно привести название недавно описанного нами рожковита, являющегося природным интерметаллическим соединением $(\text{Cu}, \text{Pd})_3\text{Au}_2$ — палладиевым купроауридом (Разин и др., 1971), и охарактеризованного в настоящей статье природного твердого раствора золота в преобладающей (по атомному количеству) меди — аурикупроит.

В сульфидных рудах медно-никелевых месторождений норильского типа установлен своеобразный комплекс минералов — природных сплавов золота и меди. Три из них — палладисто-медистый электрум, собственно аргентокупроаурит и палладисто-родистый аргентокупроаурит являются природными твердыми растворами меди, палладия и других металлов в золоте. Палладисто-медистый электрум представляет крайние (серебряно-золотые) члены изоморфного ряда $\text{Ag} - \text{Au} - \text{Cu}$, а оба аргентокупроаурита — средние (серебряно-медные) члены того же ряда.

Палладистый и палладисто-серебристый аурукупроиты являются кубической модификацией природных сплавов золота с медью, палладием и другими металлами, а палладиевый рожковит — ромбической их модификацией. Аурукупроиты — твердые растворы золота, палладия и т. д. в меди, палладиевый рожковит — интерметаллическое соединение меди и палладия с золотом.

Собственно аргентокупроаурит и палладисто-родистая его разновидность, палладистый и палладисто-серебристый аурукупроиты, как и палладиевый рожковит, являются новыми минералами золота и меди с повышенной примесью палладия. Они существенно отличаются от предварительно изученных минералов золота и меди, упоминающихся в публикациях М. П. Ложечкина (1935, 1939), П. Рамдора (1962, 1967) и Е. Ф. Штумпфля (Stumpfl a. Clark, 1964—65) (см. табл. 7).

ЛИТЕРАТУРА

- Иванов А. А., Переляев А. П. Минералы группы золота. Минералогия Урала, т. 2. М.-Л., Изд-во АН СССР, 1941.
- Курнаков Н. С. и др. Изв. СПб. политехнического института, 1914, 22.
- Ложечкин М. П. Карабашское месторождение медистого золота. — Труды УФ АН СССР, 1935, вып. 4.
- Ложечкин М. П. Новые данные о химическом составе «медистого золота». — Докл. АН СССР, 1939, 24, № 5.
- Минералы, т. 1. Изд-во АН СССР, 1960.
- Нараи-Сабо И. Неорганическая кристаллохимия. Будапешт, Изд-во АН Венгрии, 1969.
- Николаев А. В. Материалы по геологии России, 1908, 23.
- Разин Л. В., Боришанская С. С. Минеральные формы нахождения платиновых металлов и золота во вкрапленных рудах месторождения Норильск I. Труды ЦНИГРИ, вып. 87, 1970.
- Разин Л. В. и др. Новый природный интерметаллид золота, меди и палладия из руд Талнахского месторождения. — Записки Всес. минералог. об-ва, вып. 1, 1971.
- Разин Л. В., Юркина К. В. О составе золотой минерализации вкрапленных руд Норильского месторождения. — Геол. рудн. месторожд., 1971, № 1.
- Разин Л. В., Бегизов В. Д. Золото-серебряная минерализация Талнахского и Октябрьского месторождений. — Геол. рудн. месторожд. № 6, 1973.
- Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. ИЛ., 1962.
- Рамдор П. О широко распространенном парагенезисе рудных минералов, возникающих при серпентинизации. — Геол. рудн. месторожд., 1967, № 2.
- Черник Г. П. К минералогии острова Борнео. — Труды геологического музея АН, 6, вып. 3, 1912.
- Diday. Ann. Mines., 18, 1850.
- Johansson C. H., Linde I. O. Röntgenographische und elektrische Untersuchungen des Cu-Au-Systems. — Ann. Phys., 25, H. 1, 1936.
- Scholtz D. L. The magmatic nickeliferous ore deposits of East Griqualand and Pondoland. — Publ. Univ. Pretoria, ser. II, 1, 1936.
- Stumpfl E. F., A. M. Clark. Electron-probe microanalysis of gold-platinoid concentrates from Southeast Borneo. — Trans. Inst. Mining and Metallurgy, 74, p. 14, 1964—65.

О. Л. СВЕШНИКОВА

**ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И КЛАССИФИКАЦИЯ
СУЛЬФОАНТИМОНИТОВ СВИНЦА И СЕРЕБРА**

Сульфоантимониты свинца и серебра являются одной из наименее изученных групп серебряных сульфосолей. В настоящее время среди них с различной степенью достоверности выделяют: фрейеслебенит, диафорит, броньярдит, андорит, рамдорит, физелиит, овихиит, теремковит и сульфосоль состава $\text{AgPb}_3\text{Sb}_3\text{S}_8$, описанную Шеноном (Shannon, 1922) и не получившую самостоятельного названия. Кроме того, к этой группе должны быть отнесены сундтит — $\text{AgFeSb}_3\text{S}_6$ и наказеит — $\text{Ag}_3\text{SuPb}_4\text{Sb}_{12}\text{S}_{24}$, в состав которых входят также Fe и Cu.

Из перечисленных минералов лишь для четырех: фрейеслебенита, диафорита, андорита и овихиита — строго доказано существование их в качестве самостоятельных минеральных видов. Теремковит и наказеит, по мнению описавших их авторов (Тимофеевский, 1967; Ito and Mugaoka, 1960), следует рассматривать как разновидности основных сульфосолей, соответственно овихиита и андорита. Наиболее спорно положение рамдорита и физелиита. Одни исследователи признают право этих минералов на самостоятельное существование (Hellner, 1958), другие — склонны рассматривать их как разновидности андорита (Nuffield, 1945), третьи — полностью отождествляют рамдорит с андоритом (Uytenboogaardt, 1951; J. D. H. and G. Donnay, 1954). В отношении сульфосоли, описанной Шеноном, следует отметить, что она не упоминается ни в одном из минералогических справочников ни в качестве самостоятельного минерального вида, ни в качестве разновидности, хотя приводимых автором данных вполне достаточно для подобного рассмотрения. Лишь в одной из статей (Williams, 1970), посвященных описанию минерального состава месторождения Мори, в котором Шеноном была установлена эта сульфосоль, высказывается предположение о том, что Шенон проанализировал не новый минерал, а смесь галенита и андорита. И, наконец, последние две сульфосоли рассматриваемой группы: броньярдит и сундтит — давно считаются дискредитированными (Priog and Spencer, 1897, 1898).

При решении вопроса о принадлежности сульфосолей к тому или иному минеральному виду или разновидности важнейшим моментом является исследование их химического состава. Для сульфоантимонитов свинца и серебра этот вопрос является наиболее дискуссионным. Почти для каждого из них в литературе обсуждается несколько вариантов формул. Не вызывает никаких сомнений лишь состав диафорита.

При изучении состава сульфоантимонитов свинца и серебра, минералов весьма редких, были использованы, главным образом, коллекции Минералогического музея им. А. Е. Ферсмана АН СССР, а также других

музеев как отечественных, так и зарубежных (музея МГРИ — Москва, музея Горной академии во Фрейберге, ГДР; Национального музея в Праге, ЧССР и музея в университете в Сегеде, ВНР). Кроме того, небольшой материал был собран автором в 1963 г. на месторождении Усть — Теремки (Восточное Забайкалье) и в 1972 г. на Верхне — Менкеченском месторождении в Якутии. Ряд образцов получен от частных лиц: Н. В. Максимовой (ИМГРЭ), Л. Н. Индолева (ЯФАН) и А. Г. Натарова (ЦНИГРИ), за что автор выражает им свою искреннюю признательность.

Состав сульфосолей изучался с помощью микрорентгеноспектрального метода, обеспечивающего однородность анализируемого материала. Основные исследования выполнены Ю. С. Бородаевым на микрозонде УХА-5 (фирма JEOL, Япония) в лаборатории рудной микроскопии Геологического факультета МГУ. Отдельные определения выполнены в лабораториях физического факультета МГУ и Института кристаллографии АН СССР.

Условия работы на микрозонде УХА-5: ускоряющее напряжение — 25 кВ, диаметр зонда около 1 мкм, угол выхода излучения — 40°, аналитические линии: AgL_{α_1} , PbM_{α} , SbL_{α_1} , SK_{α} ; эталоны — металлические Ag и Sb, галенит (для Pb) и пирротин (для S). Расчет концентраций проводился методом гипотетического состава и последовательных приближений с введением поправок на обратное рассеяние электронов и поглощение фотонов (Батырев, Рыдник, 1970). Принятый метод расчета, хотя и дает иногда завышенные суммы элементов, не искажает правильных соотношений этих элементов (за исключением S, которая частично выгорает).

Измерения на микроанализаторах, как правило, проводились как по точкам, так и путем линейного сканирования с записью на регистрирующем потенциометре. Приведенные в таблицах содержания элементов являются средними, полученными на основе данных 5—10 измерений.

Фрейеслебенит. Результаты исследования состава этого минерала вместе с критическим анализом материалов предыдущих исследователей подробно освещены нами в одной из более ранних статей (О. Л. Свешникова и Ю. С. Бородаев, 1971). Напомним, что для фрейеслебениита в настоящее время дискутируются две формулы: $Ag_3Pb_3Sb_5S_{12}$ (Palache a. o., 1938) и $AgPbSbS_3$ (Hellner, 1957). Хотя последняя формула увязана со структурой минерала, прямой расчет приведенного Хельнером анализа к этой формуле не приводит, и сам автор рассматривает ее как идеализированную.

Шесть рентгеноспектральных анализов фрейеслебениита подтвердили правильность формулы Хельнера. Вместе с тем, они впервые отражают реальный состав этого минерала, поскольку химические анализы фрейеслебениита, как было показано ранее, в действительности принадлежат диафориту, минералу, который в течение 150 лет отождествляли с фрейеслебениитом (Zepharovich, 1871).

Броньярдит впервые описан в 1849 г. Дамуром на материале из Мексики (Damour, 1849). Основанием для выделения броньярдита в качестве самостоятельного минерального вида послужили 3 химических анализа минерала (табл. 1), пересчет которых приводит к формуле $Ag_2PbSb_2S_5$, отличной от диафорита, на который по своим внешним физическим признакам чрезвычайно похож броньярдит.

Более поздние находки броньярдита в Боливии (Damour, 1854) не были подкреплены химическими анализами и справедливо развенчаны (Prior and Spencer, 1898; Berry and Thomson, 1962). Однако дискредитацию броньярдита нельзя считать полной и окончательной, поскольку существование мексиканского броньярдита до сих пор никем не опровергнуто.

Таблица I

Состав броньярдита по данным химического и рентгеноспектрального анализов

Компоненты	Мексика (Datour, 1849)	Месторождение Усть-Теремки		
	Вес.% (среднее из 3 хим. анализов)	Вес.%	Атомные к-ва	Атомные соотношения
Pb	24,91	25,2	0,4246	1
Zn	0,36			
Ag	24,77	26,8	0,2484	2
Cu	0,62	—		
Fe	0,26			
Sb	29,77	31,8	0,2612	2,1
S	19,24	18,0	0,5301	4,3
Сумма	99,93	101,8		

При изучении серебряно-свинцового рудопроявления Усть-Теремки нами установлен минерал, отвечающий по составу броньярдиту. Данные рентгеноспектрального анализа минерала из Усть-Теремков приведены в табл. 1, из которой отчетливо видно, что эти данные близки к результатам химического анализа броньярдита и пересчитываются на формулу, предложенную Дамуром. Некоторый дефицит S вполне обычен при исследовании сульфидов на микрозонде.

Не останавливаясь на результатах проведенного нами изучения физических свойств броньярдита из Усть-Теремков, отметим лишь, что дебаеграмма, а также оптические свойства броньярдита при большом сходстве с таковыми диафорита обнаруживают и заметные различия. Все это, на наш взгляд, дает основание для реабилитации броньярдита как самостоятельного минерального вида. Небезынтересно в этой связи отметить, что согласно данным А. А. Годовикова и С. Н. Ненашевой, изучавшими систему AgSbS_2 — PbS методом пиросинтеза в высокотемпературной части этой системы, существует ряд упорядоченных твердых растворов, состав одного из которых отвечает броньярдиту ($\text{Ag}_2\text{PbSb}_2\text{S}_5$) (А. А. Годовиков, С. Н. Ненашева, 1971).

Рамдорит. Имеющиеся в литературе сведения о составе этого минерала, установленного лишь в одном месторождении земного шара (Потоси, Боливия), исчерпываются двумя химическими анализами и тремя вариантами формул: $\text{Ag}_2\text{Pb}_3\text{Sb}_6\text{S}_{13}$ (Ahlfeld, 1930), $\text{Ag}_4\text{Pb}_6\text{Sb}_{10}\text{S}_{23}$ (Nuffield, 1945) и $\text{Ag}_2\text{Pb}_3\text{Sb}_5\text{S}_9$ (Hellner, 1958).

Недостаточность и малая убедительность этих данных, послуживших основанием для выделения рамдорита в качестве самостоятельного минерального вида, является одной из причин, по которой ряд исследователей отождествляют рамдорит с близким ему по свойствам андоритом или рассматривают его как разновидность последнего.

Проведенным нами исследованием установлена неоднородность рамдорита из Потоси. В обратнорассеянных электронах на микрозонде отчетливо выявляется двухфазовое тонкополосчатое строение образца. Структура этих сростаний полностью совпадает со структурой, наблюдаемой в оптическом микроскопе при скрещенных николях и трактуемой в литературе как двойникование рамдорита (рис. 1). Различие в составе выявленных фаз определенно доказывается разницей в яркости пластинчатых индивидуумов¹.

¹ Чем выше средний атомный вес химического соединения, тем больше оно отражает электронов и тем более светлым получается его изображение на экране прибора.



Рис. 1. Тонкопластинчатая структура сростаний андорита (темно-серое) и минерала состава $\text{AgPb}_2\text{Sb}_3\text{S}_7$ (светло-серое) в образце рамдорита из Потоси. Снято в обратнорассеянных электронах на микрозонде. Увел. 960

Изучение состава выявленных фаз, находящихся примерно в равных количественных соотношениях друг с другом, показало (табл. 2), что одна из них отвечает андориту, вторая ранее неизвестному минералу, состав которого выражается формулой $\text{AgPb}_2\text{Sb}_3\text{S}_7$. Результаты опубликованных химических анализов рамдорита (табл. 2) занимают промежуточное положение между значениями, полученными на микрозонде для этих фаз, а формула Альфельда $\text{Ag}_2\text{Pb}_3\text{Sb}_6\text{S}_{13}$ получается суммированием формул этих фаз: $\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$ и $\text{AgPb}_2\text{Sb}_3\text{S}_7$. Таким образом, формула Альфельда отражает состав смеси андорита и нового сульфоантимонита, за которым предложено сохранить название рамдорит.

Закономерный состав сростаний выделенных фаз, а главным образом, четкие количественные соотношения между формулами этих фаз и формулой Альфельда указывают на то, что последняя, по-видимому,

Таблица 2
Результаты исследования рамдорита из Потоси на микрозонде

Компоненты	Светлая фаза (рамдорит)			Темная фаза (андорит)			Рамдорит по Альфельду (Ahlfeld, 1930)		
	Вес. %	Атомн. к-ва	Атомн. соотн.	Вес. %	Атомн. к-ва	Атомн. соотн.	Вес. %	Атомн. к-ва	Атомн. соотн.
Ag	9,6	0,0390	1	11,2	0,1033	1	11,3	0,1033	2
Pb	35,7	0,1723	1,9	27,3	0,1381	1,3	32,0	0,1544	3
Sb	36,1	0,2365	3,3	41,9	0,3441	3,3	35,5	0,2334	5,6
S	19,4	0,6050	6,8	19,5	0,6031	5,9	21,2	0,6611	12,8
Сумма	100,8			99,9			100,0*		
	Формула $\text{AgPb}_2\text{Sb}_3\text{S}_7$ $\text{Ag}_2\text{S} \times 3\text{Sb}_2\text{S}_3 \times 4\text{PbS}$			$\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$ $\text{Ag}_2\text{S} \times 3\text{Sb}_2\text{S}_3 \times 2\text{PbS}$			$\text{Ag}_2\text{Pb}_3\text{Sb}_6\text{S}_{13}$ $\text{Ag}_2\text{S} \times 3\text{Sb}_2\text{S}_3 \times 3\text{PbS}$		

*После исключения SiO_2 (5,5%) и объединения Cu (0,3%) и в Fe (0,3%) с Ag, а Bi (2,5%) с Sb.

отвечает определенному соединению, в результате распада которого и возникли наблюдаемые фазы — андорит и рамдорит.

Андорит — единственный сульфoантимонит свинца и серебра, для которого известна только одна формула ($\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$), предложенная в 1892 г. Креннером (J. Krenner, 1892). Эта формула, выведенная на основе данных химического анализа, впоследствии была увязана Хельнером со структурной схемой минерала (E. Hellner, 1958). Судя по литературным данным, вопрос о составе андорита не вызывал сомнений у исследователей (J. Krenner, 1892; C. Prior and L. Spencer, 1897; S. Koch, 1923, 1957; E. Shannon, 1922) и считался окончательно решенным (Минералы, т. 1, 1960; H. Strunz, 1970; И. Костов, 1971).

Однако морфологические и рентгеноструктурные исследования андоритов заставляют по-новому взглянуть на эту проблему. Так, Унгемах (H. Ungemach, 1923) в результате гониометрических измерений 24 кристаллов из Оруро пришел к выводу о наличии в них двух минералов, отличающихся особенностями морфологического развития и находящихся в тесных сростаниях друг с другом. Один из минералов Унгемах рассматривал как андорит, другой как сундтит, так как получил для него то же отношение осей $a : b : c$, что и Бреггер для открытого им сундтита ($\text{AgFeSb}_3\text{S}_6$) (Brögger, 1892).

Рентгеноструктурные исследования андоритов, выполненные супругами Донэй (J. D. H. and G. Donnay, 1954), также выявили их неоднородность. Донэй показали, что подавляющее большинство исследованных ими кристаллов андорита представляет собой сростание двух минералов, названных авторами андоритом IV (по Унгемаху — сундтит) и андоритом VI (по Унгемаху — андорит). Показав, что эти андориты отличаются друг от друга лишь величиной параметра c_0 (андорит IV — $c_0 = 4c'$; андорит VI — $c_0 = 6c'$), Донэй оставили открытым вопрос об их составе, отметив, что он может быть как одинаковым, так и неодинаковым.

Исследование семи образцов андорита на микрозонде показало, что большинство из них неоднородно не только в структурном плане, но и в химическом. Однородными оказались лишь два образца андорита, представленные, согласно результатам их рентгеноструктурного исследования (монокристалльная съемка), андоритом VI. Состав андорита VI, по данным микрозонда, отвечает формуле $\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$, принятой для андорита в целом, без учета его структурной неоднородности (табл. 3).

Таблица 3

Состав андорита по данным рентгеноспектрального микроанализа (вес. % и атомные количества)

Месторождение и номер опыта	Характеристика образца		Pb	Ag	Fe	Sb	S	Сумма
	Рентгеновская	В обратнорассеянных электронах на микрозонде						
1. Бая Сприе (Румыния)	Андорит VI	Однороден	21,8 0,1052	12,5 0,1159	0,5 0,0089	45,5 0,3737	23,2 0,7234	103,5
2. Бая Сприе	Не изучен	Неоднороден. Присутствуют 2 фазы. Проанализирована темная фаза	21 0,1014	12,1 0,1122	0,4 0,0072	45,6 0,3745	22,9 0,7143	102

Пересчет анализов на формулу: 1 — $\text{Ag}_1\text{Pb}_1\text{Sb}_{3,2}\text{S}_{6,2}$; 2 — $\text{Ag}_1\text{Pb}_1\text{Sb}_{3,3}\text{S}_{6,4}$.

В неоднородных андоритах при наблюдении их поверхности в обратнорассеянных электронах выделяются две фазы различной яркости.

Преобладающей является темная, более легкая фаза, которая слагает довольно значительные по площади участки однородного строения. Среди этого однородного материала наблюдаются количественно подчиненные участки двухфазного, весьма сложного, порой тонкополосчатого строения, напоминающие картину полисинтетического двойникования. Ширина отдельных полос в таких участках составляет десятитысячные доли миллиметра.

Темная фаза, исследованная в участках ее преобладающего развития, отвечает по составу андориту VI — $\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$ (табл. 3). Определение состава второй светлой фазы, наблюдающейся лишь в участках двухфазного тонкополосчатого строения, представляло значительные трудности из-за чрезвычайно малых размеров ее выделений, лежащих за пределами разрешающей способности микронзонда. Путем линейного сканирования поверхности одного из образцов было выполнено определение среднего состава двухфазного участка, которое показало, что светлая фаза имеет тот же качественный состав, что и темная, но характеризуется более высоким содержанием свинца. Полного химического анализа светлой фазы не удалось выполнить. Но при измерении интенсивностей импульсов Pb и Ag в одном из наиболее крупных выделений светлой фазы для них получено отношение, которое отвечает рамдориту состава $\text{AgPb}_2\text{Sb}_3\text{S}_7$. Таким образом, в неоднородных андоритах выявлены те же фазы, что и в описанном Альфельдом рамдорите из Потоси; разница заключается лишь в количественных соотношениях этих фаз.

Проводить параллель между структурной и химической неоднородностью андорита пока невозможно. Остается неисследованным состав андорита IV. Кроме того, обнаружение в андорите фазы — $\text{AgPb}_2\text{Sb}_3\text{S}_7$, если допустить частое присутствие ее в этом минерале, находится в некотором противоречии с результатами девяти опубликованных химических анализов андорита (Krenner, 1892; Prior and Spencer, 1897; Shannon, 1922; Koch, 1923, 1957; Warren, 1946). Присутствие более богатой свинцом фазы должно приводить к обогащению андорита этим элементом.

Однако для большинства андоритов, как показал пересчет химических анализов, напротив, характерен дефицит свинца. Причем, наибольший дефицит свинца с отношением Pb/Ag в формуле, равным 0,7, наблюдается в тех андоритах, в которых, согласно данным анализов, отмечается необычайно высокое для минерала (>2%) содержание железа. Это андориты из месторождений Опуро (Stelzner, 1894), Оминека (Warren, 1946) и Бая Маре (Koch, 1957). Подмеченная зависимость между содержанием свинца и железа в андоритах наводит на мысль о том, что реальная картина неоднородности природных андоритов, по-видимому, значительно сложнее, чем та, которую удалось выявить на микронзонде, и что в качестве вероятной фазы в них может присутствовать незаслуженно, на наш взгляд, дискредитированный сульфид — $\text{AgFeSb}_3\text{S}_6$.

Изложенные выше данные о составе андорита и рамдорита опровергают мнение сулругов Донэй (J. D. H. and G. Donnay, 1954) о тождестве рамдорита и андорита VI.

Физелиит. Для этого минерала, открытого в 1914 г. (Krenner and Loska, 1926), известен всего один химический анализ и два варианта формул. Первая — $\text{Ag}_2\text{Pb}_5\text{Sb}_3\text{S}_{18}$, выведенная Креннером на основе данных химического анализа, по словам самого автора, лишь приблизительно выражает состав минерала, вторая — $\text{AgPb}_4\text{Sb}_5\text{S}_{12}$, предложенная Хельнером (Hellner, 1958) в соответствии с общими представлениями

Таблица 4

Состав физелиита по данным химического и рентгеноспектрального анализов

Компо- ненты	Химический анализ*			Рентгеноспектральные анализы					
	Вес. %	Атомные к-ва	Атом- ные соотно- шения	№ 1. Микрозонд MS-46			№ 2. Микрозонд JXA-5		
				вес. %	атомные к-ва	атом- ные соот- нош.	вес. %	атомные к-ва	атомные соотнош.
Ag	7,70	0,0716	2,37	7,5	0,0635	2,0	7,3	0,0677	2,0
Fe	0,62	0,0111		He опр.			He опр.		
Pb	37,48	0,1814	5,20	37,5	0,1809	5,2	39,0	0,1832	5,5
Sb	34,02	0,2794	8,13	33,9	0,2717	7,8	35,0	0,2875	8,5
As	0,32	0,0043		He опр.			He опр.		
S	20,10	0,6268	18,0	19,5	0,6032	17,5	19,5	0,6032	17,9
He ост.	0,30								
Сумма	100,54			98,4			100,8		
	Формула $Ag_{2,4}Pb_{5,2}Sb_{8,1}S_{18}$			$Ag_{2,0}Pb_{5,2}Sb_{7,8}S_{17,5}$			$Ag_{2,0}Pb_{5,5}Sb_{8,5}S_{17,9}$		

* Krenner und Loczka, 1926.

автора о структурах сульфидов¹, вовсе не увязана с результатами химического анализа физелиита.

Два рентгеноспектральных анализа физелиита, результаты которых близки к результатам химического анализа минерала (табл. 4), подтвердили формулу $Ag_2Pb_5Sb_8S_{18}$, предложенную Креннером.

О в и х и т. Общепринятой формулой минерала является $Ag_2Pb_5Sb_8S_{15}$. Наряду с минералом такого состава Д. А. Тимофеевский относит к овихииту близкий ему по составу теремковит — $Ag_2Pb_7Sb_8S_{20}$, рассматривая его как бедную серебром разновидность овихиита (Д. А. Тимофеевский, 1967). Однако Бэнди, описавший минерал подобного состава еще в 1846 г., склонен считать различия в химических составах овихиита и теремковита, достаточными для выделения каждого из них в качестве самостоятельного минерального вида (Vandy, 1846).

При изучении состава овихитов на микрозонде (табл. 5) наряду с минералами состава $Ag_2Pb_5Sb_8S_{15}$ и $Ag_2Pb_7Sb_8S_{20}$, нами установлена еще одна разновидность, идеализированная формула которой — $Ag_2Pb_6Sb_7S_{17,5}$ по соотношению компонентов занимает промежуточное положение между овихиитом и теремковитом. Заметим, что к такой же практически формуле приводит и пересчет химического анализа овихиита из Мангазейского месторождения, опубликованный Л. Н. Индолевым (Л. И. Индолев, 1966).

Различия в химических составах разновидностей овихиита становятся особенно наглядными, если их формулы привести к 6 Sb, тому количеству ее, которое характерно для обычного овихиита. В табл. 6 приведены эти формулы и для каждой из них дан соответствующий ей теоретический состав. Из таблицы видно, что отклонения химических составов разновидностей от обычного овихиита невелики и колебанию подвержены лишь содержания свинца и серебра при практически неизменном количестве сурьмы и серы. Вариации в составе овихиита сводятся к изменению соотношения Pb и Ag в отдельных его разновидностях (2,5:1; 3:1 и 3,5:1) при постоянном для всех минералов отношении $RS : Sb_2S_3 = 2:1$.

¹ Структура физелиита не расшифрована.

Таблица 5

Состав минералов группы овихита по данным химического и рентгеноспектрального анализов (вес. % и атомные количества)

Вид анализа	№№ пп	Название минерала	Месторождение и автор	Pb	Ag	Cu	Fe	Sb	As	S	Сумма
Химический	1	Овихит	Пурмен, шт. Айдахо, США (Шаппоп, 1920)	40,77 0,1967	7,40 0,0686	0,75 0,1118	0,46 0,0082	30,61 0,2514	—	20,81 0,6489	100,8
	2	Теремковит	Усть-Теремки, В. Забайкалье, СССР (Тимофеевский, 1967)	44,15 0,2131	6,50 0,0602	0,17 0,0027	0,45 0,0081	29,03 0,2384	0,30 0,0040	19,31 0,6051	99,91
Рентгено-спектральный	3	Теремковит	Усть-Теремки	46,4 0,2239	6,8 0,0630	0,5 0,0079	—	30,3 0,2488	—	18,5 0,5769	102,5
	4	Новая разновидность	Потоси, Боливия	44,1 0,2128	7,8 0,0723	—	—	31,3 0,2571	—	17,5 0,5457	100,7
	5	»	Булатское, Якутия, СССР	44,9 0,2167	7,6 0,0704	—	—	30,6 0,2513	—	19,5 0,6080	102,6

Пересчет анализов на формулу: 1) $Ag_2Pb_{4,57}Sb_{6,25}S_{15,72}$ 2) $Ag_2Pb_{7,00}Sb_{7,77}S_{19,30}$ 3) $Ag_2Pb_{7,1}Sb_{7,9}S_{18,8}$ 4) $Ag_2Pb_{5,9}Sb_{7,1}S_{15,2}$ 5) $Ag_2Pb_{6,1}Sb_{7,1}S_{17,3}$

* При пересчете анализов Fe связывалось в пирит (Тимофеевский, 1967)

Таблица 6

Теоретический состав, формулы и соотношение основных компонентов в составе минералов гр. овихита

Название и формула минерала	Формула в расчете на 6 Sb	Ag	Pb	Sb	S	Pb: Ag	Ag:Sb	RS:Sb ₂ S ₃
Овихит $Ag_2Pb_5Sb_6S_{15}$	$Ag_2Pb_5Sb_6S_{15}$	8,80	42,18	29,41	19,61	5:2 (2,5:1)	1:3	2:1
$Ag_2Pb_6Sb_7S_{17,5}$	$Ag_{1,71}Pb_{5,14}Sb_6S_{15}$	7,42	43,24	29,74	19,60	6:2 (3:1)	1:3,5	2:1
Теремковит $Ag_2Pb_7Sb_8S_{20}$	$Ag_{1,5}Pb_{5,25}Sb_6S_{15}$	6,57	44,20	29,68	19,55	7:2 (3,5:1)	1:4	2:1

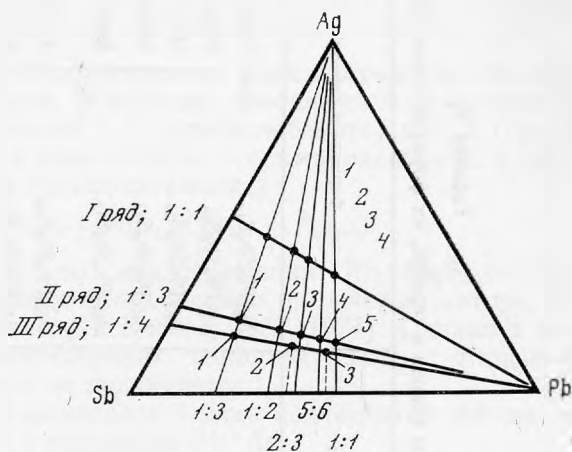
Именно это обстоятельство при чрезвычайной близости свойств овихита и теремковита послужило Д. А. Тимофеевскому основанием для того, чтобы рассматривать последний как разновидность овихита. Выявление еще одного минерала, с промежуточным между теремковитом и обычным овихитом соотношением Pb и Ag, служит, на наш взгляд, лишним доказательством в пользу того, что описанные вариации состава овихита можно рассматривать как вариации в пределах одного минерального вида.

Закономерности в изменении химического состава сульфоантимонитов свинца и серебра

Анализ полученных нами, а также имеющихся в литературе материалов по химическому составу сульфоантимонитов свинца и серебра, включая и искусственные соединения, позволяет выявить для них ряд общих черт и закономерностей. Все сульфоантимониты свинца и серебра имеют качественно одинаковый состав и все разнообразие их определяется различным количественным соотношением основных элементов: Ag, Pb, Sb и S. При рассмотрении этих отношений выявляются определенные закономерности в изменении составов сульфосолей, которые отражены в табл. 7 и на диаграмме (рис. 2).

Рис. 2. Диаграмма составов сульфоантимонитов свинца и серебра

- I ряд:
1 — искусственный минерал,
2 — броньардит,
3 — диафорит,
4 — фрейслевенит;
II ряд:
1 — андорит,
2 — рамдорит Альфельда,
3 — рамдорит,
4 — овихит,
5 — минерал Шенона;
III ряд:
1 — наказеит,
2 — физелинит,
3 — теремковит



На тройной диаграмме Ag—Pb—Sb все сульфоантимониты располагаются в три ряда, в соответствии с величиной отношения Ag : Sb. Для минералов I ряда это отношение составляет 1 : 1, для II — 1 : 3, для III — 1 : 4. В пределах выделенных рядов наблюдается закономерное изменение химического состава сульфосолей, которое наиболее полно выражено для минералов I и II рядов.

1. Из табл. 8, в которой приведены теоретические составы и плотности минералов, видно, что рост весового содержания Pb в сульфосолях сопровождается уменьшением содержания всех остальных элементов (Ag, Sb и S). Плотность минералов растет параллельно увеличению содержания Pb.

2. Сопоставление формул сульфоантимонитов свинца и серебра, приведенных для удобства сравнения к 6Sb (или $3\text{Sb}_2\text{S}_3$), показывает, что изменение составов сульфосолей в ряду определяется лишь изменением содержания Pb.

3. Формула каждого минерала получается сложением формул двух соседних минералов.

Таблица 7

Сульфоантимониты свинца и серебра, их формулы и соотношения основных компонентов

Ряд	Название минерала	Формула	Формула в пересчете на 6 Sb.	Ag:Sb	Pb:Ag	Pb:Sb	RS:Sb ₂ S ₃	
I	Фрейеслебенит	AgPbSbS ₃	Ag ₆ Pb ₆ Sb ₆ S ₁₈	или 3Ag ₂ S · 6SPbS · 3Sb ₂ S ₃	1:1	1:1	1:1	3:1
	Диафорит	Ag ₃ Pb ₂ Sb ₃ S ₈	Ag ₆ Pb ₄ Sb ₆ S ₁₆	3Ag ₂ S · 4PbS · 3Sb ₂ S ₃	1:1	2:3	2:3	7:3
	Броньардит	Ag ₂ PbSb ₂ S ₆	Ag ₆ Pb ₃ Sb ₆ S ₁₅	3Ag ₂ S · 3PbS · 3Sb ₂ S ₃	1:1	1:2	1:2	2:1
	Искусственный	Ag ₃ PbSb ₃ S ₇	Ag ₆ Pb ₂ Sb ₆ S ₁₄	3Ag ₂ S · 2PbS · 3Sb ₂ S ₃	1:1	1:3	1:1	5:3
II	Минерал Шенона	AgPb ₃ Sb ₃ S ₈	Ag ₂ Pb ₆ Sb ₅ S ₁₆	Ag ₂ S · 6PbS · 3Sb ₂ S ₃	1:3	3:1	1:1	7:3
	Овихиит	Ag ₂ Pb ₅ Sb ₆ S ₁₅	Ag ₂ Pb ₅ Sb ₆ S ₁₅	Ag ₂ S · 5PbS · 3Sb ₂ S ₃	1:3	5:2	5:6	2:1
	Рамдорит	AgPb ₂ Sb ₃ S ₇	Ag ₂ Pb ₄ Sb ₆ S ₁₄	Ag ₂ S · 4PbS · 3Sb ₂ S ₃	1:3	2:1	2:3	5:3
	Рамдорит Альфельда	Ag ₂ Pb ₃ Sb ₆ S ₁₃	Ag ₂ Pb ₃ Sb ₆ S ₁₃	Ag ₂ S · 3PbS · 3Sb ₂ S ₃	1:3	3:2	1:2	4:3
	Андорит	AgPbSb ₃ S ₆	Ag ₂ Pb ₂ Sb ₆ S ₁₂	Ag ₂ S · 2PbS · 3Sb ₂ S ₃	1:3	1:1	1:3	1:1
	III	Теремковит	Ag ₂ Pb ₇ Sb ₈ S ₂₀	Ag _{1,5} Pb _{5,25} Sb ₆ S ₁₅	0,75Ag ₂ S · 5,25PbS · 3Sb ₂ S ₃	1:4	7:2	7:8
Физелиит		Ag ₅ Pb ₆ Sb ₈ S ₁₈	Ag _{1,5} Pb _{3,75} Sb ₆ S ₁₃	0,75 · Ag ₂ S · 3,75PbS · 3Sb ₂ S ₃	1:4	5:2	5:8	9:6
Наказеит		Ag ₃ CuPb ₄ Sb ₁₂ S ₂₄	Ag _{1,5} Cu _{0,5} Pb ₂ Sb ₆ S ₁₂	0,75Ag ₂ S · 0,25Cu ₂ S × 2PbS · 3Sb ₂ S ₃	1:4	4:3	1:3	1:1

Таблица 8

Теоретические составы сульфoантимонитов свинца и серебра (вес.%)

Минерал	Формула	Pb	Ag	Sb	S	Уд. вес г/см ³
I ряд Ag:Sb = 1:1						
Фрейеслебенит	AgPbSbS ₃	38,87	20,23	22,84	18,06	6,27
Диафорит	Ag ₃ Pb ₂ Sb ₃ S ₈	30,48	23,78	26,87	18,87	6,04
Броньардит	Ag ₂ PbSb ₂ S ₅	25,06	26,10	29,46	19,38	5,95
Искусственный сульфоантимонит	Ag ₄ PbSb ₃ S ₇	18,48	28,89	32,61	20,02	5,94
II ряд Ag:Sb = 1:3						
Минерал Шенона	AgPb ₃ Sb ₃ S ₈	45,99	7,98	27,05	18,98	—
Овихиит	Ag ₂ Pb ₅ Sb ₆ S ₁₅	42,18	8,80	29,41	19,61	6,43
Рамдорит	AgPb ₂ Sb ₃ S ₇	37,27	9,70	32,85	20,18	5,45 (?)
Рамдорит Альфельда	Ag ₂ Pb ₃ Sb ₆ S ₁₃	31,32	10,87	36,81	21,00	—
Андорит	AgPbSb ₃ S ₆	23,75	12,36	41,87	22,02	5,31
III ряд Ag:Sb = 1:4						
Теремковит	Ag ₂ Pb ₇ Sb ₈ S ₂₀	44,20	6,57	29,63	19,55	—
Физелиит	Ag ₂ Pb ₅ Sb ₆ S ₁₈	37,13	7,74	34,42	20,71	5,56
Наказеит	Ag ₃ CuPb ₄ Sb ₁₂ S ₂₄	22,8	9,3	42,4	23,5	Cu — 2%

4. Отношение Pb : Ag для всех минералов ряда получается суммированием двух соседних значений. Например, отношения 2 : 3 диафорита определяется как сумма значений 1 : 1 (фрейеслебенита) и 1 : 2 (броньардита), а соотношение 1 : 2 в свою очередь — суммированием 2 : 3 (диафорит) и 1 : 3 (искусственный сульфoантимонит)

$$Pb_n : Ag_n = (Pb_{n+1} + Pb_{n-1}) / (Ag_{n+1} + Ag_{n-1}).$$

Подобная закономерность, но для отношения RS : Sb₂S₃ описана И. Костовым для сульфoантимонитов свинца и, по мнению автора, характерна для всех сульфосолей (И. Костов, 1957, 1971). Однако в рассматриваемых нами сульфoантимонитах свинца и серебра отношение RS : Sb₂S₃ этой закономерности не подчиняется.

5. Отношение Pb : Sb для минералов I ряда подчиняется той же закономерности изменения, что и отношение Pb : Ag

$$Pb_n : Sb_n = (Pb_{n+1} + Pb_{n-1}) / (Sb_{n+1} + Sb_{n-1}).$$

Во II ряду из единого ряда минералов, отвечающих этому выражению, выпадает овихиит. Этот минерал по характеру изменения Pb : Sb отношения объединяется в одну группу со своими разновидностями (табл. 6). Для минералов этой группы, в отличие от всех остальных сульфoантимонитов свинца и серебра, характерно непрерывное изменение отношения Ag : Sb = 1 : 3; 1 : 3,5; 1 : 4, в то время, как величина RS : Sb₂S₃, напротив, остается постоянной.

От общей схемы рассмотренных закономерностей несколько отклоняются минералы III ряда (теремковит, физелиит и наказеит). Для всех этих минералов отношение Ag : Sb = 1 : 4, а составы в пересчете на 6 Sb, как видно из табл. 7, характеризуются дробными коэффициентами в формулах. Эти коэффициенты лишь на несколько долей целой величины отличаются от коэффициентов в соответствующих формулах минералов II ряда: овихиита, рамдорита и андорита.

Выше было показано, что теремковит можно рассматривать как бедную серебром разновидность овихиита. Аналогично и другие минералы

III ряда: физелиит и наказеит, по-видимому, также можно считать разновидностями минералов II ряда. При этом наказеит является медьсодержащей разновидностью андорита. Именно вхождение Cu в структуру минерала и вызывает те отклонения в отношении основных элементов (Ag : Sb и Pb : Ag), которые характерны для наказеита по сравнению с андоритом.

Таким образом, в результате анализа количественных соотношений основных элементов в составах сульфоантимонитов свинца и серебра среди них установлено три ряда и три группы минералов, отличающихся по характеру закономерностей в изменении их состава:

1) группа фрейеслебениита (соответствует I ряду),
 2) группа андорита (содержит минералы II ряда, за исключением овихиита),

3) группа овихиита (включает разновидности минерала).

Основными величинами, определяющими такое разделение, как было показано выше, являются отношения Ag : Sb и Pb : Sb. В настоящее время, когда структуры большинства из рассматриваемых сульфосолей не расшифрованы, отношения Ag : Sb и Pb : Sb, на наш взгляд, могут быть положены в основу их классификации. Это тем более правомочно, что выделенные на основе анализа этих отношений группы практически совпадают с теми группами, которые выявляются среди сульфоантимонитов свинца и серебра на основе общности их физических свойств.

Систематика сульфоантимонитов свинца и серебра в соответствии с изложенными выше принципами дана в табл. 9.

Таблица 9
 Классификация сульфоантимонитов свинца и серебра *

Ряд	Ag:Sb	Группа	Минерал	Формула	Pb:Sb
I	1:1	Фрейеслебениита	Фрейеслебениит	$AgPbSbS_3$	1:1
			Диафорит	$Ag_3Pb_2Sb_3S_8$	2:3
			Броньярдит	$Ag_2PbSb_2S_5$	1:2
			Искусственный сульфоантимонит	$Ag_3PbSb_3S_7$	1:3
II	1:3	Андорита	Минерал Шенона	$AgPb_3Sb_3S_8$	1:1
			Рамдорит	$AgPb_2Sb_3S_7$	2:3
			(разновидность — физелиит)		
			Рамдорит Альфельда	$Ag_2Pb_3Sb_6S_{13}$	1:2
		Андорит	$AgPbSb_3S_6$		
		(разновидность — наказеит)			
		Овихиита	Овихиит	$Ag_2Pb_3Sb_6S_{15}$	5—6
			(разновидность — теремковит)		

* Для разновидностей сульфоантимонитов (физелиита, наказеита и теремковита) Ag:Sb = 1:4.

Детальное изучение структур сульфосолей, безусловно, в будущем внесет определенные изменения в предлагаемую классификацию. Но в настоящее время она представляется весьма удобной, так как лежащие в ее основе закономерности изменения химического состава сульфоантимонитов свинца и серебра могут быть использованы как для подтверждения состава, так и для прогноза новых минеральных видов.

В предложенную нами схему укладываются и ранее дискредитированный броньардит, и минерал Шенона, не рассматриваемый ни в одном из минералогических справочников, и рамдорит Альфельда, существование которого не является строго доказанным. В едином ряду минералов группы андорита занял соответствующее ему место, новый минерал — $(\text{AgPb}_2\text{Sb}_3\text{S}_7)$ (рамдорит), установленный нами после того, как были выработаны основные положения классификации.

Подчинение названных минералов общим для сульфоантимонитов свинца и серебра закономерностям в изменении состава может служить подтверждением правильности определения их химического состава и тем самым реальности их существования, так как именно состав этих минералов вызывал основные возражения исследователей.

ЛИТЕРАТУРА

- Батырев В. А., Рыдник В. И. О количественном рентгеноспектральном микроанализе многокомпонентных систем.— Завод., лаборат., 1970, № 6.
- Годовиков А. А., Ненашева С. Н. Система AgSbS_2 — PbS при температуре выше 480° .— Докл. АН, 1969, 285, № 1.
- Индолев Л. Н. Серебро в сульфидных месторождениях северо-востока Якутии.— Геол. и геофиз., СО АН СССР, № 7, 1966.
- Костов И. К. вопросу об изоморфизме среди минералов сульфосолей. ЭВМО, ч. 36, № 3, 1957.
- Костов И. Минералогия. «Мир», 1971.
- Натаров А. Г., Свешникова О. Л., Галюк В. А. Первая находка андорита в СССР.— Докл. АН СССР, 206, 1972, № 1.
- Свешникова О. Л., Бородаев Ю. С. О химическом составе фрейеслебенита.— Новые данные о минералах СССР, 1972, вып. 21, 133.
- Тимофеевский Д. А. Овихит из руд месторождения Усть-Теремки.— Труды ЦНИГРИ, вып. 68, 1967.
- Ahlfeld F. Ramdorit ein neues Mineral aus Bolivien.— Cbl. Mineral, Geol., Paleontol., 1930, A, 365, 160.
- Bandy M. C. Un nuevo mineral de plomboatata de Colquchaca, Bolivia.— Mineral. Mag., 28, N 199, 1947.
- Berry L. G., Thomson R. M. X-ray powder data for ore minerals: the Peacock atlas.— Mem. Geol. Soc. America, 85, 1962.
- Brögger W. Sundtit, ein neues Mineral von Oruro in Bolivia.— Z. Kristallogr., 21, N 193, 1893.
- Damour M. A. Sur la cristallisation de la bronziardite, nouvelle espèce minerale.— Ann. mines, 16, N 227, 1849.
- Damour M. A. Sur la cristallisation de la bronziardite espèce minerale.— Ann. mines, 6, N 146, 1854.
- Donnay J. D. H., Donnay G. Syntactic intergrowths in the andorite series.— Amer. Mineralogist, 39, N 3—4, 1954.
- Hellner E. Über Komplex-Zusammengesetzte sulfidische Erze. II. Zur Struktur des Freieslebenits, Pb—AgSbS_3 .— Z. Kristallogr. 109, 284, 1957.
- Hellner E. A structural scheme for sulphide minerals.— J. Geol., 1958, B, 66, N 5.
- Ito T., Muraoko H. Nakaseite, an andorite-like new mineral.— Z. Kristallogr., 1960, 113, 94.
- Koch S. Neure Beiträge zur Kenntnis des Andorits von Felsobanja.— Cbl. Mineral., 1928, A, 28.
- Koch S. Data on some rare sulphosalts.— Acta Min., Petr., Szeged, 1957, 10, 51.
- Krenner J. Andorite, ein neues ungarisches silbererz.— Z. Kristallogr., 1894, 23, 497.
- Krenner J., Loczka J. Fizelyit, egy új magyar erüstere.— Math. term. tud. Ertes., Budapest, 1926, 42, 18.
- Nuffield E. W. Studies of mineral sulphosalts: andorite, ramdorite, fizelyite.— Trans. Roy. Soc. Canada, 1945, 39, ser. 3, sect. IV, 41.
- Palache C., Richmond W. E., Winchell A. N. Crystallographic studies of sulphosalts: baumhauerite, menegenite, jordanite, freieslebenite.— Amer. Mineralogist, 1938, 23, N 11, 834.
- Prior G., Spencer L. Identity of andorite, sundtite and webnerite.— Mineral. Mag., 1897, 11, N 53, 286.
- Prior G., Spencer L. Stanniferous Argyrodite from Bolivia: The Identity of the so-called «crystallised Brogniardite» with Argyrodite-Canfieldite.— Mineral. Mag., 12, N 54, 1898.
- Shannon V. Notes on an andorite-bearing silver ore from Nevada.— Proc. U. S. Nat. Mus., 60, 1, 1922.
- Stelzner A. Bemerkungen über zinckenite von Oruro in Bolivia.— Z. Kristallogr., Mineral., 24, 125, 1894.
- Ungemach H. Sur les formes cristallines de notation compliquée.— Z. Kristallogr., 53, 1923.
- Uytenbogaadt W. Names of ore minerals, disqualified by röntgenographic and microscopic research.— Geol. Fören. i Stockholm förhandl., 71, 1949.
- Williams S., Miller B. Complex silver ores from Morey, Nevada.— Canad. Mineralogist, 9, 478, 1968.
- Zepharovich V. Über Diaphorite und Freieslebenite.— Ber. Akad. Wiss. Wien, 63, N 1, 1871.

А. П. ХОМЯКОВ, А. А. ВОРОНКОВ, М. Е. КАЗАКОВА,
Е. В. ВЛАСОВА, Н. Н. СМОЛЬЯНИНОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ КЕЛДЫШИТА

В последние годы в Ловозерском и Хибинском массивах А. П. Хомяковым было обнаружено пять близких по свойствам минералов, обладающих тем же типом химической формулы, что и келдышит ($(\text{Na}, \text{H})\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ (Герасимовский, 1962)). Один из них, имеющий формулу $\text{K}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$, описан недавно под названием хибинскит (Хомяков и др., 1974). Данные о других минералах, частично описанных ранее (Хомяков и др., 1969; Воронков и др., 1970; Хомяков, Воронков, 1973), в более полном объеме рассматриваются в настоящей статье. Вопросы систематики и номенклатуры всей группы келдышитоподобных минералов будет посвящена специальная работа.

Среди изученных щелочных силикатов циркония выделены четыре натриевые фазы, обозначенные номерами в порядке обнаружения (табл. 1). Каждая из них обладает индивидуальной рентгенограммой порошка (табл. 2, 3) и другими отличительными особенностями.

Фаза I установлена в керне буровой скважины из северо-западной части Ловозерского массива (гора Аллуайв) и в оригиналах келдышита из того же района (р. Тавайок)¹. Образует в фойяитах нижних горизонтов дифференцированного комплекса скопления мелких (1—5 мм) зерен неправильной формы, ксеноморфных по отношению к порообразующим (калиевый полевой шпат, нефелин, содалит, эгирин) и акцессорным (эвдиалит, рамзаит, ломоносовит, лампрофиллит, апатит, ильменит, сфен) минералам. Наряду с монофазными зернами широко распространены совместные выделения фаз I и II, иногда находящихся в эндотактических сростаниях друг с другом (рис. 1).

Минерал окрашен в снежно-белый цвет, непрозрачен, обладает матовым или шелковистым блеском, совершенной спайностью по (100), (001), $(\bar{1}11)$, $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$. Очень хрупкий, растирается пальцами, при дроблении породы переходит в пылевидную фракцию. В шлифах и иммерсионных препаратах бесцветный, прозрачный, представлен сложными видами, содержащими тончайшие двойниковые вроски по (001) и $(\bar{1}11)$.

¹ В оригиналах келдышита из фондов Минералогического музея АН СССР (обр. 46710) и из личной коллекции В. И. Герасимовского нами обнаружены сростки двух разных силикатов циркония, один из которых (преобладающий) по свойствам и рентгенограмме порошка идентичен фазе I, а второй — фазе II. При этом ни в сростках (чрезвычайно характерных для всех наших находок), ни в самостоятельных выделениях силикатов циркония не удалось встретить минерал, тождественный келдышиту. Очевидно, под названием келдышит в работе В. И. Герасимовского (1962) была описана смесь близких по свойствам фаз I и II, которые первоначально не удалось индивидуализировать.

Таблица 1

Сравнительная характеристика минералов группы кельдышита

Состав (вес. %) и свойства	Хибинскит $K_2ZrSi_2O_7$	Фаза II $Na_2ZrSi_2O_7$	Фаза I	Фаза III $Na_2HZr_2(Si_2O_7)_2 \cdot O, nH_2O$	Фаза IV
ZrO ₂	37,8	38,7	40,5	41,0	40,1
SiO ₂	33,8	33,8	39,8	39,8	33,5
CaO	сл.	3,5	1,4	2,1	5,0
Na ₂ O + K ₂ O	27,0	19,1	14,3	14,2	11,1
H ₂ O	—	0,0	2,6	2,8	4,1
a ₀ , Å	19,22 (9,61)	9,31			
c ₀ , Å	11,10 (5,55)	5,42			
b ₀ , Å	14,10 (7,05)	6,66			
α	90°	94°15'			
β	116°30'	115°20'			
γ	90°	89°35'			
z	16	2			
Сингония	Моноклинная		Триклинная		
Характерные линии порошко- граммы (I и d в ангстремах)	3—4,15 — 3—3,35 7—2,97 — 10—2,76	6,5—4,18 6—3,93 — — 10—2,91 6,5—2,71	8—4,18 10—3,99 3—3,33 5—2,97 3—2,90 2—2,74	79—4,17 100—3,99 88—3,40 72—2,97 28—2,90 33—2,74	21—4,18 42—3,99 100—3,40 40—2,98 8—2,90 27—2,74
Спайность	Совершенная по псевдоморбюэдру (100), (111), (111) и пинакoidу (001)				
Двойникование	Не набл.	Система пересекающихся полисинтетических индивидов			
Уд. вес	3,4	3,33	3,22	3,24	3,23
Твердость, кг/мм ²	363—687	406—687	344—458	—	—
Цвет	Бесцветный		Снежно-белый		
Блеск	Стеклянный		Матовый, шелковистый		
Прозрачность	Водяно-прозрачный		Просвечивает в тонких осколках		
Свечение в у. — ф. лучах	Среднее	Слабое	Интенсивное		
n _g	1,715	1,718	1,710	—	—
n _m	1,715	1,697	1,632	—	—
n _p	1,665	1,670	1,662	—	—
2V	—11°	—83°	+83°	—70°	—70°

Примечание. Для хибинскита в скобках приведены псевдопериоды ячейки. Для фаз III и IV, изученных на дифрактометре, интенсивности линий даны в 100-балльной шкале. Микротвердость измерена С. И. Лебедевой на приборе ПМТ—3. Уд. вес определен В. Ф. Недобой методом гидростатического взвешивания с точностью ±0,02. Показатели преломления определены в иммерсии методом фокального экранирования (точность ±0,002). Углы оптических осей измерены коноскопированием на столике Федорова (точность ±1°).

Из-за отсутствия совершенных монокристаллов детальное рентгеноструктурное исследование этого минерала не проводилось. На основании результатов кристаллооптического исследования (см. ниже) он отнесен к триклинной сингонии.

Фаза III установлена в пегматоидных нефелиновых сиенитах первого восточного цирка горы Тахтарвумчорр (юго-западная часть Хибинского массива). Образует зерна неправильной формы размером до 1—3 мм, мелкозернистые агрегаты и порошковатые массы, развивающиеся в виде частичных или полных псевдоморфоз по фазе II. Указанные псевдоморфозы являются главной составной частью овоидов (диаметром до 1 см), внешняя зона которых сложена эвдиалитом, а цент-

Таблица 2
Расчет дебаеграмм минералов группы келдышита

1		2			1		2		
I	d (Å)	I	d (Å)	hkl	I	d (Å)	I	d (Å)	hkl
2	6,24	3,5	6,14	001	2	1,648	1,5	1,649	411, 113, $\bar{2}23$, $\bar{3}04$, $\bar{2}04$
8	4,18	6,5	4,18	101, 200, $11\bar{1}$	2	1,614	2	1,618	$\bar{5}10$, $\bar{3}23$, $21\bar{4}$
10	3,99	6	3,98	$\bar{1}11$	2	1,575	1,5	1,532	510, 222, $\bar{5}13$
3	3,38	2	3,50	$21\bar{1}$	2	1,547	2,5	1,543	$\bar{3}31$, $\bar{6}02$, 023 , $\bar{3}14$, $\bar{2}14$, $41\bar{4}$, $1\bar{2}3$, $52\bar{2}$
1	3,27	3,5	3,20	$20\bar{2}$, 111					
5	2,97	—	—	—					
3	2,90	10	2,91	$11\bar{2}$, 201	2	1,521	—	—	—
3	2,83	—	—	—	2	1,493	—	—	—
2	2,74	6,5	2,712	020, $\bar{1}12$, $0\bar{1}2$,	2	1,453	2,5	1,450	$\bar{5}20$, $32\bar{4}$, 421
4	2,67	—	—	$31\bar{1}$, $30\bar{2}$	—	—	2	1,330	$\bar{4}30$, $0\bar{3}3$, 412
3	2,62	—	—	—	—	—	2,5	1,345	—
—	—	2,5	2,508	211 , $\bar{3}10$	2	1,323	2	1,315	313 , $62\bar{1}$
3	2,42	2	2,466	310 , $31\bar{2}$	2	1,276	2,5	1,246	$\bar{5}30$, $21\bar{4}$
1	2,33	—	—	—	2	1,233	2	1,230	$2\bar{3}3$, $43\bar{4}$
2	2,26	2	2,292	$\bar{2}21$	—	—	2,5	1,206	332 , 340 , 611 $\bar{5}33$, $71\bar{4}$
2	2,22	4	2,225	301 , 112 , $20\bar{3}$					
3	2,16	2,5	2,110	$30\bar{3}$, $21\bar{3}$, $22\bar{2}$, 400	2	1,195	1,5	1,194	042, $0\bar{1}5$, $\bar{7}14$, 124 $\bar{3}34$, $52\bar{5}$
3	1,998	2	2,006	$\bar{2}22$, 003, $31\bar{3}$, $\bar{1}22$, 311	—	—	2	1,173	710 , $43\bar{2}$, $\bar{7}21$, $\bar{6}31$, $\bar{6}32$
2	1,946	2,5	1,947	$32\bar{2}$, 410	2	1,159	2,5	1,161	$\bar{8}02$, $0\bar{4}3$, $\bar{8}03$
3	1,903	2	1,893	212	3	1,103	—	—	—
1	1,721	2	1,767	401 , $\bar{4}21$, $42\bar{1}$, 122 , $22\bar{3}$, $12\bar{3}$	2	1,049	—	—	—
3	1,708	2,5	1,719	302 , $22\bar{3}$	2	1,023	—	—	—
2	1,683	—	—	—	2	1,016	—	—	—

1 — фаза I (Ловозеро, Алдуайв), Fe — излучение, D=57,3 мм;

2 — фаза II (Там же), Cr — излучение, D=57,3 мм, проиндиферировано с помощью ЭВМ «НАИРИ — 2».

ральная — цирконом. В ассоциации с силикатами циркония находятся эгирин, натролит, канкринит, измененный нефелин, микропертит, энigmatит. Второстепенные и акцессорные минералы представлены апатитом, лампрофиллитом, ловчорритом, ильменитом, флюоритом, молибденитом.

Фаза IV встречается на отроге, разделяющем первый и второй цирки горы Тахтарвумчорр. По морфологии выделений и парагенезису она аналогична фазе III.

Фаза II¹⁾ установлена в виде включений в фазах I, III, IV и хибинските (Хомяков и др., 1974), а также в виде самостоятельных выделе-

¹⁾ В более ранних публикациях обозначалась как «новая кристаллическая фаза» (Хомяков и др., 1969), «новая природная модификация $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ » (Воронков и др., 1970), «Минерал № 1» (Хомяков, Воронков, 1973). Детальное исследование этой фазы проводилось на ловозерском материале. Структурная идентичность ловозерских и хибинских образцов доказана визуальным сравнением дебаеграмм.

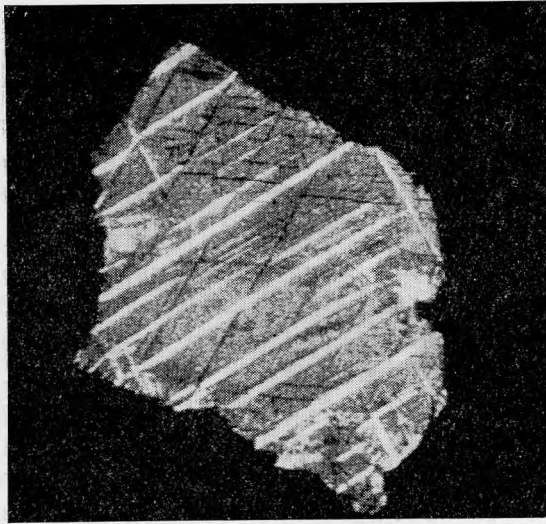


Рис. 1. Закономерные вrostки фазы I (белое) в фазе II. Прозрачный шлиф, с анализатором, увел. 100

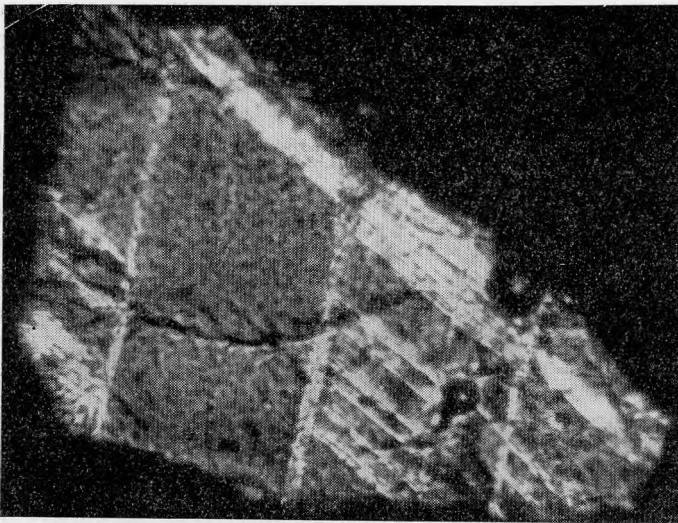


Рис. 2. Пересекающиеся полисинтетические двойники фазы II. Прозрачный шлиф, с анализатором, увел. 300

ний (неограниченные зерна и мелкозернистые агрегаты) размером до 5 мм. Минерал бесцветный, прозрачный или слегка мутноватый. Блеск сильный, стеклянный. Спайность совершенная по (100) и (001), менее совершенная по $(\bar{1}11)$ и $(\bar{1}\bar{1}1)$. Характерны пересекающиеся полисинтетические двойники, представленные одной сильно развитой (А) и двумя угнетенными (В и С) системами индивидов (рис. 2). Индивиды А и В sdвойникованы по закону оси Y, плоскость срастания (001). Индивиды А и С sdвойникованы по закону оси X, плоскость срастания $(\bar{1}32)$. Вростки, подобные полисинтетическим двойникам, отмечаются также по плоскостям $(\bar{1}11)$, (112), (302). На основании оптических свойств $(+2V \approx 80^\circ)$ вrostки по (112) и $(\bar{3}02)$ (см. рис. 1) диагностированы как фаза I.

Таблица 3
Расчет дифрактограмм минералов группы келдышита

1		2		3		4		1		2		3		4	
I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)
—	—	—	—	3	9,80	—	—	13	2,88	25	2,88	—	—	—	—
2	8,91	—	—	3ш	9,06	—	—	15	2,83	19	2,82	7	2,83	—	—
4	8,33	—	—	—	—	8	8,33	—	—	—	—	—	—	13	2,784
6	7,99	—	—	3	8,00	—	—	9	2,745	38	2,744	27	2,745	—	—
2	6,81	10	6,80	17	6,80	—	—	—	—	—	—	—	—	25	2,718
5	6,51	35	6,50	32	6,50	—	—	—	—	33	2,702	12	2,708	35	2,704
4	6,33	—	—	—	—	—	—	35	2,677	38	2,674	11	2,677	36	2,671
15	6,22	30	6,23	8	6,23	—	—	37	2,631	35	2,637	10	2,632	28	2,645
2	6,02	10	6,01	—	—	11	5,99	—	—	—	—	4	2,604	—	—
2	5,88	5	5,88	—	—	—	—	11	2,586	10	2,586	4	2,585	2	2,591
—	—	5	5,51	4	5,49	—	—	5	2,554	5	2,546	3	2,547	2	2,541
2	5,40	8	5,39	—	—	—	—	—	—	27	2,516	—	—	—	—
2	4,87	4	4,89	2	4,87	—	—	3	2,506	14	2,495	10ш	2,500	9	2,499
—	—	4	4,76	—	—	—	—	2	2,459	—	—	2	2,454	—	—
5	4,62	—	—	8ш	4,64	5	4,65	14	2,423	24ш	2,421	11ш	2,414	11	2,444
8	4,53	11ш	4,58	—	—	16	4,59	2	2,394	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	5	4,48	3	3,231	11	2,335	—	—	—	—
15	4,39	28	4,42	8	4,41	9	4,38	6	2,263	32	2,269	27	2,270	12	2,260
—	—	29	4,30	23	4,31	—	—	10	2,217	13	2,216	4ш	2,211	—	—
—	—	38	4,21	—	—	50	4,22	4	2,192	13	2,195	4	2,186	18	2,197
53	4,18	79	4,17	21	4,18	100	4,17	10	2,156	30ш	2,156	24	2,156	7	2,172
49	4,12	68	4,12	23	4,12	13	4,12	6	2,126	5	2,127	3	2,134	5	2,111
100	3,99	100	3,99	42	3,99	70	3,96	3ш	2,083	8	2,037	—	—	14	2,085
12	3,94	67	3,95	33	3,94	—	—	6	2,053	19	2,063	2	2,063	—	—
2	3,86	—	—	—	—	—	—	2	2,034	5	2,034	2	2,036	4	2,036
2	3,74	6	3,75	11	3,75	—	—	4	2,016	7	2,009	—	—	7	2,013
2	3,68	4	3,68	1	3,66	—	—	13ш	1,996	16	1,994	9ш	1,992	—	—
2	3,58	—	—	1	3,57	—	—	2	1,974	12	1,983	4	1,979	19	1,982
2	3,49	5	3,49	4	3,49	13	3,46	2	1,966	8	1,969	—	—	9	1,965
20	3,40	88	3,40	100	3,40	—	—	6	1,945	8	1,948	3	1,948	4	1,942
9	3,37	—	—	13	3,37	—	—	—	—	5	1,924	—	—	11	1,926
—	—	83	3,30	4	3,28	2	3,30	8ш	1,899	10	1,903	6ш	1,903	—	—
13	3,26	13	3,26	—	—	—	—	—	—	10	1,892	—	—	7	1,887
—	—	—	—	—	—	4	3,20	—	—	4	1,849	—	—	—	—
6	3,18	9	3,18	3	3,18	6	3,17	—	—	3	1,828	—	—	—	—
4	3,14	—	—	—	—	—	—	—	—	17	1,794	14ш	1,794	—	—
5	3,12	16	3,12	13	3,12	5	3,13	—	—	—	—	—	—	3	1,782
6	3,03	52	3,03	49	3,04	9	3,05	—	—	—	—	—	—	4	1,767
28	2,97	73	2,97	40	2,98	4	2,93	—	—	—	—	—	—	7	1,756
5	2,91	28	2,90	8	2,90	45	2,91	4	1,749	—	—	4ш	1,744	8	1,746

Таблица 3 (окончание)

1		3		4		1		3		4	
1	d (Å)	1	d (Å)	1	d (Å)	1	d (Å)	1	d (Å)	1	d (Å)
9	1,730	2	1,730	6	1,730	—	—	2	1,531	7	1,523
—	—	—	—	7	1,717	4	1,518	4	1,518	3	1,520
13	1,705	19 _{III}	1,704	12	1,704	—	—	2	1,507	4	1,510
9	1,638	—	—	—	—	—	—	—	—	3	1,499
6	1,630	2	1,630	4	1,673	—	—	2	1,492	3	1,491
—	—	2	1,653	9	1,663	—	—	2	1,465	3	1,476
5	1,648	3	1,644	—	—	—	—	2	1,454	5	1,446
3	1,632	5	1,630	5	1,633	—	—	—	—	5	1,438
4	1,611	2	1,614	12	1,606	—	—	—	—	3	1,424
2	1,597	—	—	—	—	—	—	2	1,403	4	1,413
5	1,579	—	—	10	1,533	—	—	3 _{III}	1,338	3	1,388
5 _{III}	1,570	8 _{III}	1,560	5	1,560	—	—	—	—	1	1,352
8 _{III}	1,546	—	—	5	1,544	—	—	—	—	6	1,337

Условия съемки: камера УРС—50И со сцинтилляционным счетчиком; Fe—излучение, Мп—фильтр, $V=0,5$ град/мин; ш—широкая линия.

1—фаза I, Ловозеро, Тавайок, обр. 46710; 2—фаза III, Хибины, Тактарвумчорр;

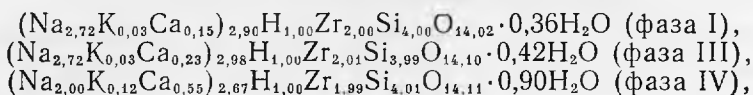
3—фаза IV, там же; 4—фаза II, там же (из ассоциации с фазой IV).

Монокристалльными методами (Лауэ, качания и КФОР) для минерала определена триклинная симметрия, пространственная группа $C_2^1 = P\bar{1}$. При структурном исследовании (Воронков и др., 1970) за основу была принята так называемая приведенная ячейка, выбранная в строгом соответствии с правилами установки триклинных кристаллов (Делоне и др., 1934). Она характеризуется следующими параметрами: $a_0=6,66$, $b_0=8,83$, $c_0=5,42$ Å, $\alpha=92^\circ 45'$, $\beta=94^\circ 15'$ и $\gamma=72^\circ 20'$, $z=2$. В результате расшифровки структуры оказалось, что эта верная по существу, но формально выбранная ячейка, случайно связана с архитектурой кристалла и не отражает некоторых важных особенностей его строения. В связи с этим для дальнейшего использования и занесения в справочники нами предлагается иной аспект ячейки, которую в отличие от «приведенной» можно назвать рациональной. Параметры этой рациональной ячейки имеют значения: $a_0=9,31$, $b_0=5,42$, $c_0=6,66$ Å, $\alpha=94^\circ 15'$, $\beta=115^\circ 20'$, $\gamma=89^\circ 35'$. Обе ячейки характеризуются равным объемом ($302,8$ Å³) и связаны следующими векторными соотношениями: $\bar{a}_{\text{пр}} = \bar{c}_{\text{рац}}$, $\bar{b}_{\text{пр}} = \bar{a}_{\text{рац}} + \bar{c}_{\text{рац}}$, $\bar{c}_{\text{пр}} = \bar{b}_{\text{рац}}$ и, наоборот; $\bar{a}_{\text{рац}} = \bar{b}_{\text{пр}} - \bar{a}_{\text{пр}}$, $\bar{b}_{\text{рац}} = \bar{c}_{\text{пр}}$, $\bar{c}_{\text{рац}} = \bar{a}_{\text{пр}}$. Отметим, что новый аспект ячейки не только логически вытекает из архитектурных особенностей минерала, но и делает явной его связь с другими диортосиликатами Zr, Hf, Sc и TR, обладающими композицией $A_2^+BSi_2O_7$ (Воронков и др., 1973).

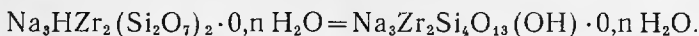
Для полных химических анализов, выполненных М. Е. Казаковой (табл. 4), под бинокулярным микроскопом были отобраны чистые фракции минералов весом от 90 до 200 мг. Составы водосодержащих фаз I, III, IV пересчитаны на 6(Si+Zr). На каждую формульную единицу этих минералов приходится примерно 3(Na, K, Ca), 2Zr, 4Si. Число атомов кислорода, необходимое для компенсации валентностей указанных катионов, составляет 13,5, а при включении в катионную часть одного атома водорода около 14. Результатам пересчета соответствуют эмпири-

¹ Аналог фазы II из Ловозера, изученный И. В. Буссен, Е. А. Гойко и Ю. П. Меньшиковым (1972), имеет близкие размеры ячейки: $a_0=6,60$, $b_0=5,45$, $c_0=8,81$ Å, $\alpha=93^\circ$, $\beta=72^\circ$, $\gamma=96^\circ$, или в рекомендуемой нами рациональной установке: $a_0=9,23$, $b_0=5,45$, $c_0=6,66$ Å, $\alpha=96^\circ$, $\beta=115^\circ$, $\gamma=88,5^\circ$.

ческие формулы:



или обобщенная идеализированная формула



Состав фазы II из Хибинского массива пересчитывается при $\text{Si} + \text{Zr} = 3$ ($z=2$) на эмпирическую формулу $(\text{Na}_{1,81}\text{K}_{0,07}\text{Ca}_{0,19})_{2,07}\text{Zr}_{0,98}\text{Si}_{2,02}\text{O}_{7,13}$, близкую к теоретической $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$. Для фазы II из Ловозера, встреченной в ограниченном количестве, соответствие формуле $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$

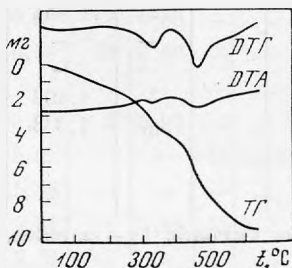


Рис. 3. Термограмма фазы III.
Навеска 323,7 мг. Потеря веса
9,8 мг $\approx 3\%$ (дериватограф ИГЕМ
АН СССР)

было установлено ранее, исходя из тождества дебаеграмм природного и синтетического аналогов¹ и подтверждено успешной расшифровкой атомного строения минерала².

В отличие от фазы II, являющейся безводным соединением, фазы I, III, IV содержат воду в качестве обязательного компонента. В процессе дегидратации при термической обработке все они переходят в новую фазу, близкую по дебаеграмме и ИК-спектру к фазе II. Отметим характерную особенность указанного перехода на примере фазы III, обезвоживающейся при температуре 340 и 460° (сопряженные минимумы на кривых ДТА и ДТГ, рис. 3). Судя по конфигурации ИК-спектров, полученных Е. В. Власовой от одного образца, прогретого при различных температурах (рис. 4), переход минерала в новую фазу происходит лишь после его полной дегидратации, в то время как потеря части воды, менее прочно связанной со структурой, не сопровождается фазовым превращением.

В нашем распоряжении отсутствовали ограненные зерна минералов. В связи с этим на федоровском столике А. П. Хомяковым исследовалась ориентировка плоскостей спайности и двойникового срастания относи-

¹ Искусственный аналог фазы II получен путем спекания смеси NaOH , Na_2CO_3 , ZrO_2 , кварца и циркона, а также при обработке циркона содой при 1100°С (Полежаев и др., 1966; Чухланцев и др., 1968). Соединение плавится incongruently при 1480°. Кипячение в воде при 200° приводит к его разрушению с появлением циркона, кварца, силиката натрия и едкого натра. Прокаливание соединения при 1100—1300° приводит к потере части натрия с сохранением прежней кристаллической структуры. Полученные нами для сравнительного исследования синтетические кристаллы проанализированы М. Е. Казаковой из навески 100 мг (вес. %): ZrO_2 —44,11, SiO_2 —36,98, Na_2O —18,51, сумма 99,60. Эта же фаза экспериментально получена при гидротермальном синтезе эвдиалита (Michel-Lévy, 1961). В указанной работе природа данной фазы (Z_4) не была установлена. Нами она отождествлена с фазой II по совпадению показателей преломления и главных линий дебаеграмм.

² Методами структурного анализа (Воронков и др., 1970) определены координаты атомов и порядковые номера элементов, составляющих рассматриваемую фазу: два катиона ячейки, обладающих наибольшей рассеивающей способностью и октаэдрической координацией, отождествлены с цирконием ($Z=40$), четыре катиона со средней рассеивающей способностью и тетраэдрической координацией — с кремнием ($Z=14$) и еще четыре катиона, рассеивающая способность которых лишь незначительно превышает аналогичную характеристику атомов кислорода, — с натрием ($Z=11$). Всего, таким образом, элементарная ячейка содержит две формульные единицы $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$.

Таблица 4
Химический состав минералов группы келдышита

Компоненты	Фаза I			Фаза III		Фаза IV		Фаза II		Келдышит (по В. И. Герасимовскому, 1962) Вес. %
	вес. %		атомные колич.	вес. %	атомные колич.	вес. %	атомные колич.	вес. %	атомные колич.	
	с примесями	без примесей ¹								
ZrO ₂	40,46	41,30	0,33517	41,00	0,33274	40,10	0,32543	33,70	0,31407	40,35
SiO ₂	39,80	40,27	0,67016	39,80	0,66234	39,50	0,65735	38,80	0,64570	39,33
TiO ₂	0,60	—	—	—	—	0,00	—	Сл.	—	0,60
Fe ₂ O ₃ + FeO	0,09	—	—	—	—	0,23	—	0,29	—	0,31
CaO	1,40	1,43	0,02550	2,10	0,03745	5,03	0,08969	3,50	0,06241	—
Na ₂ O	14,05	14,11	0,45531	14,00	0,45176	10,13	0,32688	17,97	0,57986	16,03
K ₂ O	0,28	0,28	0,00591	0,20	0,00425	0,95	0,02017	1,13	0,02399	0,94
H ₂ O ⁺	2,56	2,61	0,28974	2,75	0,30555	4,14	0,45959	0,00	—	0,95
H ₂ O ⁻	0,00	0,00	—	—	—	—	—	0,00	—	0,35
С у м м а	99,24	100,00		100,05		100,08		100,39		98,92
У д. в е с	3,22			3,24		3,28		3,33		3,3
Местонахождение	Ловозеро, Тавайок, обр. № 46710 (керновый материал)			Штуф из осыпи		Хибины, Тахтарвумчорр Средняя проба однотипных штуфов из осыпи				Ловозеро, Тавайок, керновый материал

¹ Примесь TiO₂ исключена в виде рамзита Na₂Ti₂Si₂O₉.

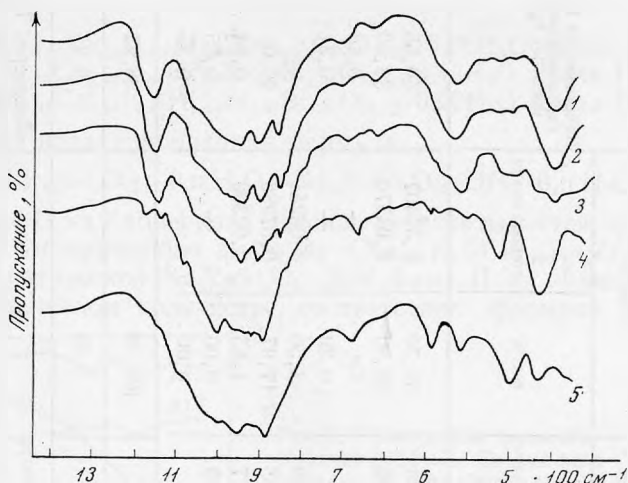


Рис. 4. ИК-спектры поглощения минералов группы келдышита

1 — фаза III в естественном состоянии; 2—4 — то же после прокаливании при температурах 200, 400 и 600°; 5 — фаза II (Ловозеро, Аллуайв). Спектрофотометр UR=10.

Образцы приготовлены методом суспензирования в бутиловом спирте с последующим осаждением на пластике КВг

тельно главных сечений оптической индикатрисы. Измерения выполнялись в специально изготовленных шлифах. Точность не выше $\pm 3^\circ$. Взаимоотношения кристаллографических и оптических элементов, характерные для фазы I, отражены в табл. 5 и на рис. 5, а. Наличие данных о параметрах элементарной ячейки фазы II дало возможность не только успешно проиндицировать плоскости спайности и срастания, но и привязать оптическую индикатрису кристалла к его кристаллографическим осям X, Y, Z. Поскольку такая задача для неограниченных триклинных кристаллов не является тривиальной, остановимся на ее решении несколько подробнее. Исходя из параметров рациональной ячейки минерала, были рассчитаны теоретические значения полярных координат φ и ρ важнейших сеток решетки и на их основе методом развития зон построен более полный комплекс граней, охватывающих все четыре независимых квадранта триклинного кристалла. Так как данные измерений на федоровском столике привязывались к единственно возможной в данном случае системе координат, а именно — к осям оптической индикатрисы, дальнейшая задача сводилась к отысканию таких преобразований

Таблица 5

Взаимоотношения кристаллографических и оптических элементов в кристалле фазы I*

№ пп	Кристаллографические элементы	Символы и буквенные обозначения	Число наблюдений	Углы наклона к осям (град.)		
				N_g	N_m	N_p
1	Плоскость срастания двойников A и B, спайность совершенная	$c(001)$	6	79	53	35
2	Спайность совершенная	$a(100)$	3	84	56	35
3	Плоскость срастания двойников A и C, спайность совершенная	$o(\bar{1}11)$	4	24	68	82
4	Спайность совершенная	$w(111)$	3	59	33	80

* Плоскости спайности и срастания в кристалле фазы I проиндицированы по аналогии с кристаллом фазы II.

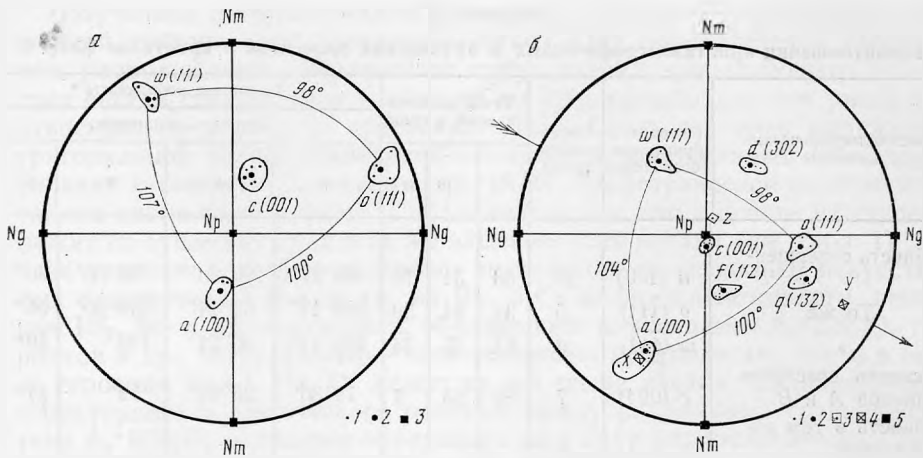
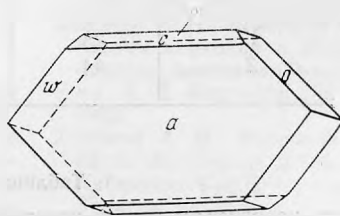


Рис. 5. Кристаллооптические диаграммы фазы I (а) и фазы II (б)

1 — экспериментальные точки; 2 — усредненные положения; 3, 4 — кристаллографические оси (проекции положительных направлений на верхней и нижней полусферах); 5 — оси оптической индикатрисы

(поворотов) экспериментально найденной системы полюсов, которые совместили бы ее с описанным выше комплексом граней в стандартной установке. Опорными при идентификации двух картин служили плоскости спайности a , ω , o , образующие в своей совокупности псевдоромбоэдр, а также плоскость двойникового срастания c . Результаты вычислений и обработки полученных данных с помощью сетки Вульфа отражены в табл. 6 и 7. Рис. 5, б дает графическое представление о расположении основных элементов в кристалле; там же стрелкой обозначена ось вращения, при повороте вокруг которой на угол 13° и последующем повороте вокруг центра проекции на угол 29° (оба поворота против часовой стрелки) вся система полюсов и осей переводится в положение, отвечающее стандартной установке триклинного кристалла.

Рис. 6. Кристалл синтетического аналога фазы II



Н. Н. Смольяниновой на двукружном гониометре Гольдшмидта измерено 6 кристаллов синтетического аналога минерала (табл. 8). Кристаллы таблитчатые по $\{100\}$ и несколько вытянутые по оси Y (рис. 6), очень мелкие ($0,0n-0, n$ мм в поперечнике). Грани дают плохие сигналы, поэтому данные измерений недостаточно точны. На всех кристаллах присутствуют формы $c\{001\}$, $a\{100\}$, $o\{111\}$, $\omega\{111\}$, соответствующие направлениям совершенной спайности в природном аналоге (см. табл. 6). Кроме того, на 4 кристаллах установлена форма $k\{101\}$. Морфологическое отношение осей $a : b : c = 1,706 : 1 : 1,219$ соответствует вычисленному из рентгеновских данных ($a_0 : b_0 : c_0 = 1,7177 : 1 : 1,2287$).

Искусственные кристаллы, помещенные в иммерсионный препарат с канадским бальзамом, исследовались на столике Федорова. Все рассмотренные кристаллы оказались полисинтетически сдвойникованными по закону оси Y , плоскость срастания (001) . Кроме того, в них наблюдались тончайшие двойниковые вросстки по плоскостям $(\bar{1}11)$ и $(\bar{3}11)$.

Таблица 6

Взаимоотношения кристаллографических и оптических элементов в кристалле фазы II

Кристаллографические элементы	Символы и буквенные обозначения	Число наблюдений	Углы наклона к осям в град.			Полярные координаты *			
			Ng	Nm	Np	теоретич. эксперим.			
						φ	ρ	φ	ρ
Спайность совершенная	a (100)	10	63	31	76	88°27'	90°00'	88°30'	90°
То же	o ($\bar{1}11$)	5	32	84	59	346°14'	53°11'	346°30'	54°
»	ω (111)	6	64	47	54	195°17'	50°21'	198°	49°
Плоскость срastания двойников A и B	c (001)	7	89	83	7	79°36'	25°42'	79°	21°
Спайность в том же направлении		2							
Плоскость срastания двойников A и C	q ($\bar{1}32$)	4	34	63	66	2°18'	62°41'	2°30'	65°
Плоскость срastания фаз I и II	f (112)	6	79	54	33	50°36'	48°21'	53°	48°
То же	d ($\bar{3}02$)	4	66	48	52	274°23'	35°36'	276°	38°

* В стандартной установке триклинного кристалла. Координаты φ и ρ осей оптической индикатрисы равны, соответственно: для Ng — 332 и 84°, для Nm — 240 и 79°, для Np — 91 и 13°.

Таблица 7

Углы наклона кристаллографических осей фазы II к осям оптической индикатрисы

Параметр	Ng	Nm	Np
X	63°	31°	77°
Y	23	62	86
Z	84	78	13

Таблица 8

Сферические координаты граней кристаллов синтетического аналога фазы II

Символы и буквенные обозначения	φ		ρ	
	колебания	средние	колебания	средние
c {001}	79°40'—80°10'	80°00'	24°41'—26°00'	25°02'
a {100}	89°05'—89 10	89 09	90 00	90 00
k ($\bar{1}01$)	280°50'—281 20	281 00	17 36 —18 17	18 12
o ($\bar{1}11$)	345°30'—346 40	345 55	52 50 —53 05	53 00
ω ($\bar{1}11$)	195°00'—196°00'	195°48'	50°30'—50°00'	50°10'

Примечание. φ и ρ , вычисленные из рентгеновских данных, приведены в табл. 6; для формы k ($\bar{1}01$) значения этих координат равны соответственно 281°41' и 17°59'.

Изученные диортосиликаты циркония и натрия обладают ярко выраженной тригональной псевдосимметрией. Она проявляется в характерном расположении сферического треугольника, связывающего полюса трех систем совершенной спайности по псевдоромбоэдру (см. рис. 5, а, б) относительно плоскости срастания (001). Столь же ярко выраженной тригональной псевдосимметрией обладает и моноклинный KZr-диортосиликат хибинскит (Хомяков и др., 1974). Геометрическое подобие кристаллов хибинскита и фазы II объясняется тем, что в основе их строения лежит по существу одна и та же элементарная ячейка (см. табл. 1)¹. На базе указанной ячейки оказались построенными несколько искусственных модификаций $K_2ZrSi_2O_7$, их Rb- и Cs-формульные аналоги, некоторые Hf-, Sc- и TR-соединения, обладающие композицией $A_2^+BSi_2O_7$ (Воронков и др., 1973). Поэтому есть основания предполагать, что и в основе строения фаз I, III, IV лежит та же самая ячейка. Наличие тесного структурного и химического родства между различными соединениями типа $A_2^+BSi_2O_7$ позволяет объединить их в одну минералогическую группу, которую мы предлагаем назвать группой келдышита. Вопрос о закреплении названия келдышит за определенной фазой группы требует специального обсуждения. С нашей точки зрения, это название следовало бы закрепить за фазой I, преобладающей в материале В. И. Герасимовского, а фазу II выделить в качестве особого минерального вида с самостоятельным названием. Фазы III и IV, вероятно, также представляют собой самостоятельные минеральные виды. Однако вопрос о закреплении за ними специальных названий следует решать после завершения детального исследования всех водосодержащих членов группы. До завершения такого исследования их можно рассматривать как структурные и химические разновидности фазы I.

Типичные образцы минералов переданы в Минералогический музей АН СССР и музей ИМГРЭ.

ЛИТЕРАТУРА

- Буссен И. В., Гойко Е. А., Меньшиков Ю. П. Исследование келдышита и его «новой фазы». Материалы по минералогии Кольского полуострова, вып. 9. «Наука», 1972.
- Воронков А. А., Сизова Р. Г., Илюхин В. В., Белов Н. В. Кристаллохимия смешанных анионных каркасов. Щелочные боросиликаты циркония и скандия.— Кристаллография, 1973, 18, вып. 1.
- Воронков А. А., Шуляцкая Н. Г., Пятенко Ю. А. О кристаллической структуре новой природной модификации $Na_2Zr[Si_2O_7]$. Журн. структурной химии, 1970, 11, № 5.
- Герасимовский В. И. Келдышит — новый минерал.— Докл. АН СССР, 1962, 142, № 4.
- Делоне Б., Падуров Н., Александров А. Математические основы структурного анализа кристаллов. ОНТИ ГТТИ, М.—Л., 1934.
- Полежаев Ю. М., Чухланцев В. Г., Пивник Л. Я. Получение и свойства цирконо- силиката натрия.— Изв. вузов, Химия и химическая технология, 1966, 9, № 2.
- Хомяков А. П., Воронков А. А. Новые силикаты циркония в Ловозерском и Хибинском массивах. Труды Минерал. муз. им. А. Е. Ферсмана АН СССР, вып. 22, 1973.
- Хомяков А. П., Воронков А. А., Лебедева С. И., Быков В. П., Юркина К. В. Хибинскит $K_2ZrSi_2O_7$ — новый минерал. Записки Всесоюзного минералог. об-ва, ч. 103, вып. 1, 1974.
- Хомяков А. П., Казакова М. Е., Воронков А. А. Новые данные о келдышите. Докл. АН СССР, 1969, 189, № 1.
- Чухланцев В. Г., Полежаев Ю. М., Алямовская К. В. Взаимодействие $ZrSiO_4$ с Na_2CO_3 .— Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 1964, 4, № 5.
- Michel-Lévy Ch. M. Reproduction artificielle de quelques minéraux riches en zirconium (zircon, eudialyte, catapléite, elpidite); comparaison avec leurs conditions naturelles de formation.— Bull. Soc. franç. mineral. et cristallogr., 84, N 3, 1961.

¹ При весьма близких угловых параметрах решеток этих фаз все линейные параметры решетки хибинскита примерно в два раза больше соответствующих констант фазы II; в то же по всем трем осям решетки хибинскита зафиксированы четкие псевдопериоды, равные $a_0/2$, $b_0/2$, и $c_0/2$.

М. Б. ЧИСТЯКОВА, М. Е. КАЗАКОВА

**ИЛЬМЕНИТ И ПРОДУКТЫ ЕГО ИЗМЕНЕНИЯ
ИЗ ХРУСТАЛЕНОСНЫХ ПЕГМАТИТОВ КЕНТА
(ЦЕНТРАЛЬНЫЙ КАЗАХСТАН)**

Ильменит является характерным акцессорным минералом многих хрусталеносных пегматитов. На Кентском месторождении он встречается во всех известных телах, при чем количество его растет пропорционально интенсивности гидротермальной переработке тел. Наибольшего развития он достигает в пегматитах, подвергшихся воздействию не связанных с собственно пегматитовым процессом гидротермальных растворов, деятельность которых привела к образованию самостоятельных грейзеновых проявлений в кентском массиве (Чистякова, 1974).

В пегматитовых телах ильменит располагается, главным образом, в пегматоидной и полевошпатовой зонах и в хрусталеносных полостях. Парагенетические ассоциации минералов, в которых наблюдается ильменит в телах без наложения грейзенозирующих растворов и в телах, испытавших воздействие их, различны. В первых он ассоциирует с колумбитом, цирконом, пирохлором, торитом, магнетитом; во вторых, кроме того, с флюоритом, монацитом, ксенотимом, флюоцеритом, апатитом.

Для ильменита характерно тесное срастание с ассоциирующими с ним минералами. В виде включений в нем наблюдаются мелкие кристаллы колумбита, циркона. Иногда встречаются кристаллы ильменита, периферическая часть которых срастается с кристаллами монацита, ксенотима, флюорита. Индукционный характер поверхности раздела этих минералов свидетельствует об одновременном их росте.

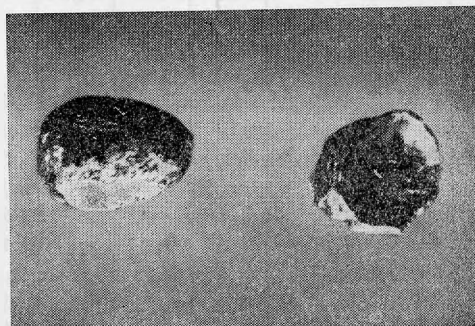
Ильменит образует кристаллы различных размеров и габитуса. В краевых зонах наблюдаются пластинчатые кристаллы. Обычно размеры их невелики, но иногда встречаются выделения до 10—15 см в плоскости {0001}, причем по оси *c* они достигают лишь 0,1—0,2 см. В прожилках образуются таблитчатые, плохо оформленные кристаллы размером до 8—10 см в плоскости {0001} и 1—2 см по оси *c*. В хрусталеносных полостях встречаются хорошо ограненные кристаллы таблитчатого габитуса размером от долей мм до 4—5 см. На наиболее крупных и хорошо образованных кристаллах из полостей с помощью прикладного гониометра обнаружены формы $c\{0001\}$, $n'\{2243\}$, $s\{0221\}$, $\chi\{44\bar{8}3\}$, $\pi\{1123\}$.

Цвет ильменита черный, иногда со стально-серым оттенком. Цвет черты от коричневого до коричневатого и зеленоватого-серого. Непрозрачен. Блеск металлический. Излом раковнистый. Иногда у кристаллов ильменита наблюдается крупнораковнистый излом, участками переходящий в скорлуповатую, а местами и в сферическую отдельность. В таких

кристаллах происходит увеличение «крутизны» скорлуповатых участков, в центре которых располагается сфероид шаровидной или эллипсоидальной формы (рис. 1). Кроме того, для всех ильменитов месторождения характерна обычная для этого минерала отдельность по (0001). Этой отдельностью неизменный или слабоизмененный ильменит обычно бывает разбит на несколько толстых пластин, внутри которых наблюдается скорлуповатая и сферическая отдельность. Удельный вес колеблется в пределах 4,59—4,62. Микротвердость 541—802 кг/мм².

Под микроскопом в полированных шлифах ильменит серовато-белый со слабым коричневатым оттенком. Анизотропен. Двухотражения, практически, нет. Внутренние рефлексы красного цвета наблюдались лишь

Рис. 1. Сфероидальная отдельность в ильмените. Увел. 10



в одном образце. Все просмотренные ильмениты в том или ином количестве содержат включения других минералов. Даже в макроскопически неизменных образцах содержатся мелкие выделения рутила и гематита. Рутил наблюдается либо в виде единичных зерен неправильной формы, либо в виде серии мелких удлиненных включений, ориентированных параллельно друг другу. Гематит образует также включения неправильной формы или присутствует в виде тонких прожилков. В редких случаях наблюдались мелкие включения пирита.

Ильмениты Кента очень разнообразны по составу. По данным спектрального анализа (табл. 1), здесь наблюдаются как близкие к крайним членам железистые ильмениты, так и марганцовистые разновидности этого минерала. Почти все ильмениты Кента характеризуются повышенным содержанием ниобия. Во многих образцах количество его измеряется несколькими процентами. Менее значительны примеси Zr и Pb. Как уже указывалось выше, среди включений в ильмените обнаружены лишь рутил, гематит и пирит.

Химический анализ сделан для двух образцов ильменита из разных пегматитовых тел месторождения (образец № 1 из прожилка в пегматондной зоне и образец № 2 из хрусталеносной полости).

Как видно из данных анализов (табл. 2), состав ильменитов сходен. Отличие заключается, в основном, в высоком содержании в образце 1 ниобия. Соотношения MnO : FeO_{общ} идентичны для обоих анализируемых образцов, отношения же FeO : Fe₂O₃ резко различны. По-видимому, условия кристаллизации образца 2 характеризовались более высоким окислительным потенциалом.

Расчет анализов по формуле велся с учетом возможности вхождения Fe³⁺ в структуру ильменита и положения его как в позиции двухвалентных катионов, так и в позиции титана (Михеев, 1961). При этом были получены близкие к стехиометрическим формулы

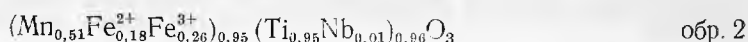
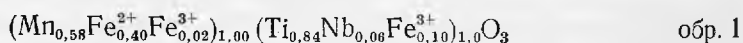


Таблица 1
Спектральные анализы ильменитов *

Элементы	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Be	$1 \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-4}$		$n \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$		$n \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-3}$
As								$n \cdot 10^{-2}$			
Sc	$n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-2}$		$n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-4}$	
P											$0, n^-$
Mn	n^+	n	n^-	3%	n	n^-	n^-	$0, n^-$	$0, n^-$	n^+	$0, n^-$
Pb	$n \cdot 10^{-2}$	$0, n^-$	$n \cdot 10^{-3}$		$0, n^+$			$n \cdot 10^{-3}$		$0, n$	$n \cdot 10^{-3}$
Sn	$n \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-3}$	$0, n$	$0, n$	$n \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-2}$
Nb	n^-	$0, n^-$	$0, n^-$	$0, n$	n^-	$0, n$	$0, n$	$0, 1$	n	n^-	$n \cdot 10^{-2}$
Mo								$1 \cdot 10^{-4}$			
V		$n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-3}$			$n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$		$1 \cdot 10^{-3}$
Cu	$n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-4}$		$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Zn	$0, n^-$	$0, n$	n^+	$0, 1$	1%	$n \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$		n	$n \cdot 10^{-2}$
Ti	n^+	n^+	$n \cdot 10^{-3}$	n^+	n^+	n^+	n^+	n	n^+	n^+	n^-
Mg	$n \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-3}$	$0, n^-$	$n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-3}$
Si	$0, n^-$	$0, n^-$	$0, n^-$	$0, n^-$	$0, n^+$	$0, 10^{-2}$	$0, n^-$	$0, 1$	$0, 1^-$	$0, n^-$	$0, n$
Al	$0, n$	$0, n^-$	$0, n^-$	$0, n$		$0, n^-$	$0, n^-$	$0, n^-$	$0, 3$	$0, n^-$	$0, n$
Fe	n^+	n	n^+	n	n	n^+	n/n^+	n	n/n^+	n/n^+	n^+
Ca	$0, n^-$	$n \cdot 10^{-2}$	$0, n^-$	$n \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-1}$	$n \cdot 10^{-2}$
Ca											
Bi	$n \cdot 10^{-3}$							$n \cdot 10^{-3}$			

Аналитик А. С. Дудыкина (ИГЕМ АН СССР)

* n^+ —7—9; n —4—6; n^- —1—3 в любом знаке.

Таблица 2
Химические анализы ильменита и продуктов его изменения

Оксиды	Ильменит № 5	Ильменит № 2	Продукты изменения ильменита № 2					Анализ
			рутил-I черный	рутил-I красный	рутил-II (лейкоксен)	брукит-I черный	брукит-солом.-желтый	
MnO	26,70	24,37	сл.	0,03	0,11	0,34	0,03	0,08
FeO	18,40	8,68	3,55	4,06	1,70	3,20	4,72	1,48
Fe ₂ O ₃	6,43	14,02			3,84	не обн.		
TiO ₂	43,20	51,60	89,35	92,23	91,54	96,05	91,06	95,53
Nb ₂ O ₅	5,11	0,50	7,13	3,29	2,74	0,50	3,36	2,31
Ta ₂ O ₅	не обн.		0,23	0,01		сл.	0,30	0,27
Сумма	99,84	99,17	100,26	99,67	99,93	100,09	99,47	99,67
MnO:FeO _{общ}	1,07	1,07						
FeO:Fe ₂ O ₃	2,86	0,62						
Уд. вес	4,62	4,59	4,19	4,18	4,11	4,07	4,16	3,98

Аналитик М. Е. Казакэва.

По составу описываемые ильмениты относятся к средним членам ряда ильменит-пирофанит. Ильменит такого состава в литературе не описан. По классификации Дэна (1951) его следует считать железистым пирофанитом, по А. Н. Жердевой и В. К. Абулевич (1964) — манганильменитом.

Как правило, ильменит на месторождении слабо подвергается процессам изменения и в большинстве пегматитовых тел свежий. Однако в некоторых телах, особенно в пегматитах, претерпевших воздействия наложенных гидротермальных растворов, встречаются сильно измененные образцы. Иногда здесь наблюдаются полные псевдоморфозы вторичных продуктов по ильмениту.

В начальный период изменения ильменит обычно теряет блеск и приобретает зернистое строение. Затем начинается развитие по нему вторичных продуктов. Нередки случаи развития новообразований и по совершенно неизменному ильмениту.

Первым из вторичных минералов развивается рутил I. В большинстве случаев он представлен достаточно крупными (до 2—4 мм) кристаллами темно-красного и черного цвета. Реже встречаются мелкие (доли мм по длинной оси), окрашенные в зеленый цвет и нарастающие на крупные кристаллы рутила.

Образование рутила I начинается по трещинам отдельности, параллельным {0001} ильменита. В некоторых случаях он развивается от периферии внутрь кристалла ильменита, причем поверхность кристалла при этом может не нарушаться. Внешне такой кристалл кажется неизменным и лишь на изломе обнаруживается его замещение рутилом. В других случаях рутил развивается непосредственно на поверхности кристаллов ильменита.

В незначительной части изученных образцов процесс замещения на этом заканчивается. Но в основной массе измененных ильменитов он протекал дальше, причем после образования крупнокристаллического рутила происходило, по-видимому, более быстрое замещение ильменита с образованием тонко- и скрытокристаллического рутила (рутилового лейкоксена). Он представляет собой плотную глиноподобную массу светло-коричневого, желтого, охристого, участками черного цвета, сохраняющую оба вида отдельности, присущие ильмениту. Рентгенограммы его дали четкую картину рутила без диффузных линий. Этот рутил (II) присутствует в большинстве псевдоморфоз по ильмениту и часто составляет основную массу продуктов замещения.

В дальнейшем течении процессов изменения ильменита по рутилу I и II образуется брукит.

Как и рутил, брукит на месторождении представлен разностями, отличающимися морфологией и цветом. По кристаллам рутила I развиваются пластинчатые кристаллы брукита, причем ориентация их $\sim \perp$ оси *c* кристаллов рутила. По рутилу черного цвета развиваются кристаллы брукита черного и темно-зеленого цвета. По красному—соломенно-желтого цвета. Рутил II (лейкоксен) также подвергается замещению брукитом. В тех участках, где сохранилась отдельность ильменита, параллельна {0001}, развиваются мелкие (до 0,1 мм) удлиненные кристаллы брукита неправильной формы, вытянутые, главным образом, вдоль трещин отдельности. Размер кристаллов брукита не превышает долей мм. Цвет, преимущественно, черный. Такие участки псевдоморфоз легко расщепляются в направлении {0001}. В других местах, где выражена скорлуповатая и сфероидальная отдельность, брукит развивается преимущественно внутри «сфероидальных» участков псевдоморфозы (рис. 2). Обычно кристаллизация брукита происходит от периферии «сфероида» к центру. При этом возникают сноповидные и радиальнолучистые сростки мелких тонковолокнистых кристаллов брукита. В центре таких образований происходит укрупнение кристаллов брукита. Иногда центральная часть сфероида выполнена более крупными пластинчатыми кристаллами брукита, не имеющими определенной ориентировки (рис. 3).

Гораздо реже образуются концентрически зональные сферолиты, зоны которых сложены радиально-лучистым агрегатом волокнистых кристаллов брукита. Зоны разделяются тонкими прослойками скрыто-

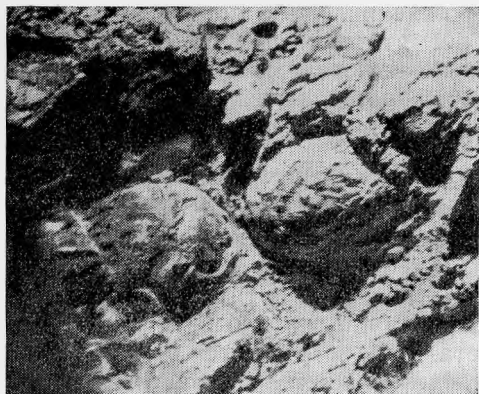
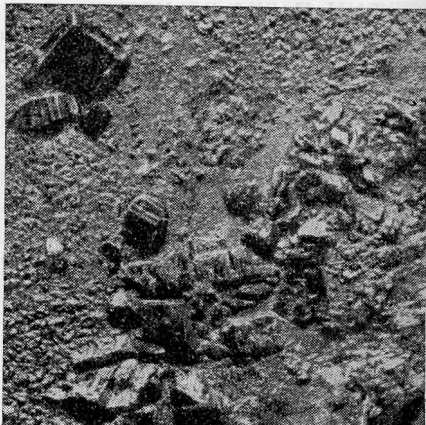
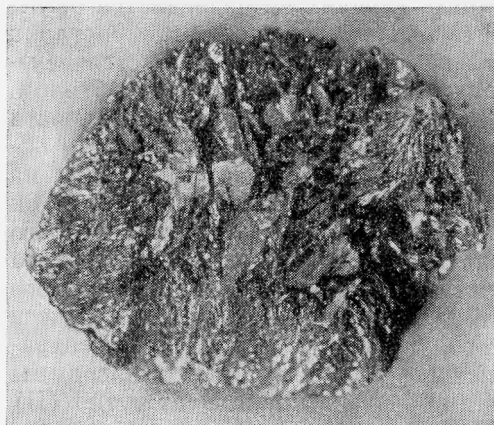


Рис. 2. Сферолиты брукита по ильмениту. Увел. 7

Рис. 3. Строение сферолита брукита, образовавшегося по ильмениту со скорлуповатой и сфероидальной отдельностью. Увел. 15

Рис. 4. Кристаллы анатаза, развивающиеся на поверхности кристаллов ильменита. Увел. 6



кристаллического рутила II, который в этих случаях иногда приобретает серовато-зеленый цвет. В центре некоторых сферолитов наблюдались более крупные кристаллы черного брукита, ориентированные $\parallel (0001)$ замещаемого кристалла ильменита.

Брукит, развивающийся по рутилу II, как правило, окрашен в черный, реже в темно-зеленый цвет. Однако в конечный период процесса кристаллизации брукита псевдоморфозы развиваются сеть тончайших трещин, по которым происходит перекристаллизация брукита, сопровождающаяся в отдельных участках его осветлением. Неправильной формы выделения брукита и мелкие кристаллы его в участках с отдельностью $\parallel (0001)$ в это время укрупняются и приобретают бутылочно-зеленый, а затем соломенно-желтый цвет. При этом кристаллы ориентируются в основном перпендикулярно трещинам, вдоль которых происходит перекристаллизация и осветление. В сферолитах осветление происходит с периферии и не всегда проявляется в центре.

В редких случаях наблюдались псевдоморфозы по ильмениту, нацело сложенные радиально-лучистыми и сноповидными агрегатами тонковолокнистого брукита соломенно-желтого цвета. Лишь участками в таких псевдоморфозах наблюдались скопления пластинчатых кристаллов брукита, также окрашенного в соломенно-желтый цвет. Длина кристаллов волокнистого брукита не превышает 1 мм. Агрегаты такого брукита обладают шелковистым блеском. Соломенно-желтый брукит в псевдоморфозах развивается, по-видимому, не только по ранее образовавшемуся черному брукиту, но и непосредственно по скрыто-кристаллическому рутилу II.

Самым поздним минералом, образующимся в составе псевдоморфоз по ильмениту, является анатаз. Наблюдается он реже, чем рутил и брукит. Обычно он нарастает на пластинчатый брукит, а также наблюдается среди радиально-лучистых агрегатов тонковолокнистого брукита. В очень редких случаях наблюдалось развитие анатаза непосредственно по ильмениту (рис. 4).

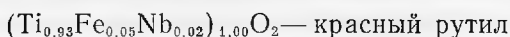
Интересно, что в случае развития анатаза в составе сложных псевдоморфоз, выделения его связаны в большинстве случаев с образованиями соломенно-желтого брукита. Гораздо реже он наблюдается совместно с темными разностями брукита. Так, например, в радиально-лучистых агрегатах брукита анатаз наблюдается только в периферической осветленной части сферолита. Возможно, что при перекристаллизации брукита и осветлении его, красящие компоненты поглощались образующимся вслед за этим процессом анатазом.

Ниже приводятся более подробные описания титановых минералов, развивающихся по ильмениту.

Рутил является наиболее распространенным минералом, образующимся по ильмениту. На месторождении наблюдаются две генерации его.

Рутил I образуется в составе псевдоморфоз по ильмениту и лишь в очень редких случаях наблюдается в виде самостоятельных выделений. Последние наблюдались в виде включений в горном хрустале (кварц IV), а также в ассоциации с радиально-лучистым фенакитом II. Рутил I образует кристаллы призматического и длиннопризматического габитуса. Призматические кристаллы нередко образуют коленчатые двойники. Редко встречающиеся длиннопризматические кристаллы встречены в виде сагенитовых сростков. Размер самых крупных кристаллов достигает 0,8—1,0 см по длинной оси. Цвет кристаллов рутила черный, реже красный. Наблюдались выделения неправильной формы пятнистой окраски. В сагенитовых сростках обнаружены кристаллы зеленого цвета. Блеск рутила алмазный.

Как показал химический анализ (табл. 2), черный и красный рутилы значительно отличаются по составу. Черный рутил содержит гораздо большее количество ниобия и тантала и является по сути ильменорутилом; красный — содержит несколько большее количество железа и марганца и по составу ближе к собственно рутилу, чем к ильменорутилу. Возможно, именно присутствием значительного количества ниобия и обусловлен цвет черного рутила. Пятнистая окраска некоторых выделений рутила, вероятно, связана с избирательной способностью различных граней поглощать изоморфные примеси (Леммлейн, 1948). В результате расчетов получены формулы черного и красного рутизов, близкие к стехиометрическим:



По составу черный рутил близок к ильменорутилу Восточного Коунрада (Чухров, 1960), д. Селянкино («Минералы» II—II, 262), Джиды (Повилайтис, 1960). Красный рутил близок к ильменорутилу из В. Коунрада (Чухров, 1960). Спектральный анализ (табл. 3) показывает значительное число примесей, не превышающих, однако, значений доли процента.

Параметры элементарной ячейки рутила I черного цвета $a_0 = 4,59 \pm \pm 0,005 \text{ \AA}$; $c_0 = 2,95 \pm 0,006 \text{ \AA}$; рутила I красного цвета: $a_0 = 4,59 \pm 0,00 n \text{ \AA}$, $c_0 = 2,96 \pm 0,008 \text{ \AA}$.

Рутил II образуется, по-видимому, сразу после кристаллизации рутила I. От последнего он отличается, главным образом, морфологией. Рутил II образует скрытокристаллический агрегат. Внешне представляет собой плотную глиноподобную массу, сохраняющую отдельность заме-

Таблица 3

Спектральные анализы рутила, брукита и анатаза

Элементы	Рутил I	Рутил II	Брукит			Анализ
	пятнистый	скрыто-кристаллич. (лейкоксен)	черный по ильмениту	черный из сферолитов	желтый из сферолитов	по ильмениту
Be	$n \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-4}$	$n^+ \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-4}$
Sc	$n \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-2}$
Ta	?	$n \cdot 10^{-2}$		$n \cdot 10^{-2}$		$n \cdot 10^{-2}$
Mn	$0 \cdot n^-$	$0, n^-$	$0, n^-$	$n \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-3}$	$0, n^-$
Pb	$n \cdot 10^{-3}$	$0 \cdot n^-$	$n \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-2}$
Sn	$0 \cdot n^-$	$n \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-3}$
Nb	n^-	$0, n^+$	$0, n^-$	$0, n^-$	$0, n^-$	$0, n$
W	$n \cdot 10^{-2}$	n^-	$n \cdot 10^{-2}$	$0 \cdot 10^{-2}$	$0, n^-$	$n \cdot 10^{-2}$
V	$n \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-3}$	—	—	—	—
Cu	$n \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-4}$
Zn	—	$n \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-2}$
Mg	$n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-3}$
Si	$0 \cdot n^+$	$0, n$	$0, n^-$	$0, n^-$	$0, n^-$	$0, n^-$
Al	$0 \cdot n^-$	$0 \cdot n^+$	$0, n^-$	$0, 1$	$0, 1$	$0, n^-$
Fe	n^-	n^-	n^-	n^-	1%	1%
Ca	$n \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-2}$
Ti	n^+	n^+	n^+	n^+	n^+	n^+
Y			$1 \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-2}$	

щаемого ильменита. Рутил II образуется непосредственно по ильмениту и иногда полностью слагает псевдоморфозу. Цвет агрегатов скрытокристаллического рутила II варьирует от черного (редко) до охристого и желто-коричневого. Матовый, однако, в участках, сохранивших скорлуповатую отдельность, и на поверхности отдельных «сфероидов» обладает стекляннм блеском.

Под микроскопом рутил II непрозрачен и не реагирует на поляризованный свет.

Химический анализ приведен в табл. 2. Формула, полученная при расчете его — $(\text{Ti}_{0,92}\text{Fe}^{3+}_{0,04}\text{Fe}^{2+}_{0,02}\text{Nb}_{0,02})_{1,00}\text{O}_2$. По сравнению с рутилом I, он содержит меньшее количество ниобия, приближаясь по составу к собственно рутилу, и несколько большее количество железа и марганца.

Спектральный анализ рутила II (табл. 3) сходен с анализом рутила I. Несколько большие содержания в нем W и Pb не подтвердились химическим анализом. Межплоскостные расстояния идентичны таковым для рутила I. Размер элементарной ячейки не отличается от размеров ее у рутила I ($a_0 = 4,59 \pm 0,00n$ Å; $c_0 = 2,96 \pm 0,010$ Å).

Брукит, так же как и рутил, встречается почти исключительно в псевдоморфозах по ильмениту. В единичных случаях наблюдался в виде включений в мелких кристаллах горного хрусталя вблизи псевдоморфоз. Как и рутил, образуется в виде нескольких морфологических разновидностей, отличающихся по времени образования.

Брукит I развивается как по кристаллам рутила I, так и по тонкозернистой массе рутила II. Образует выделения неправильной формы и пластинчатые кристаллы размером 0,1—0,15 см. Цвет брукита I черный, темно-зеленый и соломенно-желтый. Блеск алмазный. Химический анализ черного брукита приведен в табл. 2. Формула — $(\text{Ti}_{0,96}\text{Fe}_{0,04})_{1,00}\text{O}_{2,00}$. Спектральный — в табл. 3.

Брукит II развивается по рутилу II и по брукиту I в результате перекристаллизации последнего. Образует, так же как и брукит I, пластин-

чатые кристаллы и, кроме того, интересную морфологически тонковолокнистую разность. Пластинчатые кристаллы не отличаются от кристаллов брукита I, развивающихся по ильменорутилу и рутилу I. Они лишь в большинстве своем светлоокрашены и достигают несколько больших размеров. Тонковолокнистая разность брукита развивается исключительно только по скрытокристаллическому рутилу II и образует радиально-лучистые агрегаты. Длина отдельных волокон не превышает 0,1—0,15 см, толщина измеряется микронами. Цвет таких агрегатов, главным образом, соломенно-желтый, реже зеленый и черный. Блеск шелковистый.

Под микроскопом агрегат тонковолокнистого брукита не действует на поляризованный свет (как и тонкокристаллический рутил II).

Химический анализ тонковолокнистого брукита соломенно-желтого цвета приведен в табл. 2. Формула его — $(\text{Ti}_{0,93}\text{Fe}_{0,05}\text{Nb}_{0,02})_{1,00}\text{O}_{2,00}$.

При сравнении состава черного брукита I и соломенно-желтого брукита II оказалось, что последний содержит гораздо больше Nb, Ta и Fe при меньшем количестве Mn.

Следует отметить, что кентские брукиты (особенно волокнистая разность) характеризуются очень высоким содержанием ниобия. До сих пор такое количество Nb_2O_5 отмечалось лишь в брукитах из пегматитов щелочных ультраосновных пород (Магнет-Ков, Арканзас) (Freiklund а. о., 1954).

Результаты спектральных анализов брукитов различного цвета и габитуса приведены в табл. 3. Они весьма сходны.

Межплоскостные расстояния волокнистого брукита аналогичны эталонным.

Анализ — наиболее редкая модификация TiO_2 на месторождении. Так же, как и более ранние, встречается, главным образом, среди продуктов замещения ильменита. В очень редких случаях наблюдается в виде включений в мелких кристаллах горного хрусталя, располагающихся в участках развития псевдоморфоз.

Анализ образуется в виде выделений неправильной формы, а также в виде хорошо ограненных кристаллов. Габитус кристаллов очень разнообразен — от вытянутых вдоль оси с дипирамидальных кристаллов до изометричных и пластинчатых. Часто наблюдаются сростки пластинчатых кристаллов, причем срастание происходит как по пинакоиду (001), так и по граням дипирамиды. Неправильной формы выделения анатаза наблюдаются среди радиально-лучистого брукита II. Хорошо ограненные кристаллы в основном пластинчатого по (001) габитуса, наблюдаются в пустотах в участках пластинчатого брукита, подвергшегося перекристаллизации. В некоторых случаях наблюдалось нарастание кристаллов анатаза на брукит. Однако взаимные прорастания такого брукита и анатаза не дают возможности с уверенностью говорить о более позднем образовании анатаза.

Цвет анатаза черный. Цвет черты темно-серый. Непрозрачен. Блеск алмазный. Иногда наблюдается побегалось в синих и золотистых тонах. Химический анализ приведен в табл. 2.

Как и более ранние модификации TiO_2 , анализ характеризуется присутствием ниобия. Формула минерала — $(\text{Ti}_{0,98}\text{Fe}_{0,01}\text{Nb}_{0,01})_{1,00}\text{O}_{2,00}$.

Спектральный анализ — в табл. 3. Рентгенограмма описываемого анатаза не отличается от эталонной. Размеры элементарной ячейки: $a_0 = 3,79 \pm 0,01$ Å, $c_0 = 9,47 \pm 0,01$ Å.

При сравнении состава ильменита и продуктов его изменения (табл. 2) легко заметить, что при процессе замещения выносятся большое количество Fe и практически весь Mn. Наряду с этим происходит накопление Nb и Ta, которые в различных количествах присутствуют во всех структурных и морфологических разностях TiO_2 и почти не содержатся в ильмените № 2.

Если проследить изменение состава последовательно образующихся продуктов замещения ильменита, то обнаруживается, что от ранних модификаций TiO_2 к поздним уменьшается количество примесей в минералах. При этом среди элементов-примесей несколько увеличивается роль железа и уменьшается ниобия. Возрастает Ta/Nb (табл. 4)

Таблица 4

Соотношения элементов-примесей в различных модификациях TiO_2

Минерал	Ta/Nb	Fe		Минерал	Ta/Nb	Fe	
		Σ (Nb, Ta, Mn)				Σ (Nb, Ta, Mn)	
Рутил I (черный)	0,017	0,92:1		Брукит I (черный)		5,29:1	
Рутил I (красный)	0,016	2,29:1		Брукит II (желтый)	0,051	2,46:1	
Рутил II (лейкоксен)		3,24:1		Анализ	0,070	1,04:1	

Последовательную смену модификаций TiO_2 друг другом в какой-то степени можно объяснить резким снижением давления в конце гидротермального процесса, при котором более плотные модификации сменяются менее плотными: рутил $-\alpha = 4,18-4,59$; брукит $-\alpha = 4,07-4,16$; анатаз $-\alpha = 3,98$ (Щербина, 1967).

ЛИТЕРАТУРА

- Дэна. Система минералогии, т. 1, полутом 2, 1951.
- Жердева А. Н., Абулевич В. К. Минералогия титановых россыпей. Труды ВИМС, 1964, вып. 11.
- Михеев В. И., Калинина А. И. Сопоставление магнитных свойств, удельного веса и параметров элементарной ячейки ильменитов.— Записки Ленинград. горн. ин-та, 1961, 38, вып. 2.
- Повилайтис М. М. Основные черты минералогии Джидинского вольфрамового месторождения. Труды ИГЕМ АН СССР, вып. 24, 1960.
- Чухров Ф. В. Минералогия и зональность Восточного Коунрада. Труды ИГЕМ АН СССР, вып. 50, 1960.
- Щербина В. В. Об изменении химических свойств элементов при высоких давлениях.— Докл. АН СССР, 1967, 173, № 5.
- Чистякова М. Б. Минералогия и генетические особенности хрусталеносных пегматитов Кента. Труды Минерал. музея им. А. Е. Ферсмана, вып. 23, 1974.
- Freyklund V. C., Harner R. C., Keiser E. P. Niobium and titanium at Magnet Cove and Potasch sulfur springs, Arkansas.— U. S. Geol. Surv. Bull., 1954, N 1015-B.

М. Е. ЯКОВЛЕВА

ЯШМЫ АЛТАЯ

Введение

В Алтайском крае месторождения твердых поделочных камней, так называемых «яшм», расположены на территории Рудного Алтая и у западной окраины Горного Алтая. В геологической структуре Алтая (Нехорошев, 1934; Вейц, 1957) основным элементом является Горный Алтай, сложенный главным образом отложениями кембрия и силура и сформировавшийся в период каледонского орогенеза. Более молодые отложения (средний и верхний девон) играют подчиненную роль. Территория Рудного Алтая наращивалась в более позднее время на Горный Алтай. Она сложена в основном девоном и карбоном и сформировалась в период варисийского орогенеза. Девон представлен средним и верхним отделами, сложенными песчано-сланцевыми отложениями, эффузивами и их туфами, причем в среднем девоне отмечается преобладание кислых, а в верхнем — основных эффузивов.

Обращает внимание то, что на описываемой территории Алтая отсутствуют яшмы, подобные уральским. Это обстоятельство, основываясь на детальном исследовании процессов кремненакопления в геосинклинальных областях прошлого (Каледа, 1966; Хворова, 1968), может быть объяснено различными палеогеографическими условиями, которые существовали в этих двух районах в палеозое. Если на Урале и других аналогичных областях эффузивно-яшмовый комплекс формировался в условиях трогового бассейна, лежащего между поднятиями, в пределах которых располагались рифовые постройки, и главным седиментационным процессом было кремненакопление, связанное с широким проявлением «спилитизации», то для района Рудного Алтая, по данным В. П. Нехорошева (1934) характерно то, что близость материка в виде Горного Алтая и бурное проявление вулканизма обусловили крайнее непостоянство фаций в осадочных отложениях. Возможно, что в это время на месте рассматриваемой территории существовал вулканический архипелаг, что и объясняет сравнительно быструю изменчивость фациального состава девонских отложений.

В. С. Кузубный (1964) считает, что древний вулканизм рудноалтайского типа характерен для полуплатформенных областей, расположенных в зонах сопряжения типичных геосинклинальных зон с участками полуплатформ, С. М. Кропачев (1973) допускает существование в девоне на Юго-Западном Алтае коры континентального (шельфовая зона), а не океанического типа.

Интересно отметить, что кремненакопление в девоне происходило в соседней юго-западной части Калбинского хребта. Кремнистые сланцы

и яшмы в этом районе переслаиваются с эффузивами (диабазы, спилиты, порфириты, порфиры, альбитофиры) и их туфами (Елисеев, 1936).

Алтай издавна славился своими поделочными материалами и под именем алтайских яшм объединялось большое количество пород, разнообразных по составу и по происхождению (Ферсман, 1925).

К главным типам алтайских яшм А. Е. Ферсман относит:

1. Порфиры — кварцевые, фельзитовые, частично силифицированные позднейшими гидротермальными и постмагматическими процессами.

2. Метаморфические сланцы, силифицированные, смятые и перекристаллизованные.

3. Кварциты, роговики и проч.

Все эти горные породы названы яшмами в том понимании, что они являются твердыми, содержат большой процент кремнезема и хорошо принимают полировку.

Несмотря на то, что поделочные камни Алтая известны уже около двухсот лет, описания их начали появляться в печати сравнительно недавно. И. С. Камишан описал Белорецкое месторождение кварца (1934), А. Я. Швецов коргонские (1969) и ревневские (1970) яшмы, Э. Д. Фромберг — яшмы риддерского месторождения (1973).

Нами обследованы месторождения Ревневское, Гольцовское, Риддерское, Черепанихинское, Андреевское, Кольванское и Белорецкое. Месторождения же Коргонское, палево́й яшмы и «звоноря» описаны по образцам из фондов Минералогического музея и полученным на Колыванской камнерезной фабрике.

При исследовании поделочных камней Алтая, наряду с микроскопией, широко применены дифрактоскопия и спектроскопия, а также ряд яшм подвергнуты химическому анализу (аналитик Г. А. Осолодкина). Кроме того, порошки всех образцов окрашивались спиртовым раствором ализарина. Необходимость такого комплексного исследования объясняется тем, что описываемые породы являются очень тонкозернистыми.

Ревневское месторождение яшмы

Ревневское месторождение яшмы открыто в 1789 г. Среди всех алтайских яшм оно пользуется наибольшей славой по красоте рисунка, грандиозности своих монолитов и по высоким техническим свойствам (Ферсман, 1920, 1954).

Ревневское месторождение расположено по правому берегу р. Логовушка, в 25 км к востоку от г. Змеиногорска. В районе месторождения широко развиты граниты среднего карбона. Месторождение представлено скалистыми обнажениями высотой до 10 м, протягивающимися вдоль ручья на 180 м при ширине выходов около 50 м. С северо-востока яшмы контактируют с интрузивными кварцевыми альбитофирами, образующими скальные выходы по левому берегу ручья. Юго-западный контакт задернован.

Ревневские яшмы являются роговиками, зажатыми между интрузивными кварцевыми альбитофирами и гранитами. Ю. В. Ясевич, В. В. Пивоваров и др. рассматривают яшмы как ксенолит кровли интрузива. По мнению А. Я. Швецова (1970), первичной породой роговиков являлись известковые сланцы или алевролиты.

О внешнем виде ревневской яшмы можно сказать словами А. Е. Ферсмана (1954): он обуславливается перемежаемостью слоев зеленовато-серого и зеленовато-белого цвета, которые или резко ограничиваются друг от друга или же постепенно переходят друг в друга. Особую красоту камню придают трещины, которые сдвигают и сбрасывают слои один по отношению к другому, создавая сложное строение сводчатых

гор со сбросами и сдвигами в миниатюре. В одних монолитах светло-зеленые и темно-зеленые полосы чередуются в пестром узоре, то сплетаясь, то резко обламываясь, то протягиваясь параллельно друг другу. Это так называемая зеленоволнистая яшма. В других монолитах желто-зеленые пятна образуют причудливые сплетения. Это парчевая яшма. Таким образом на месторождении выделяются две разновидности яшм: зеленоволнистая в юго-восточной части обнажения и парчевая в северо-западной.

Зеленоволнистую яшму Ю. В. Ясевич, В. В. Пивоваров и др. подразделяют на волнистую и прямополосчатую; в отдельных случаях рисунок зеленоволнистой яшмы напоминает рисунок малахита. Для парчевой яшмы наиболее характерен темно-зеленый основной фон, на котором выделяются пятна ярко-желтого, белого, фиштакково-зеленого цвета. Редко встречаются яшмы со светлым основным фоном и контрастными темными пятнами.

Доминирующим развитием пользуется зеленоволнистая яшма, реже встречаются тонкополосчатая и парчевая яшмы (рис. 1—3).

Зеленоволнистая яшма сложена в основном темными зелено-серыми полосками шириной преимущественно от 1 до 10 мм, чередующимися со светлыми с сероватым, зеленоватым и реже розоватым нацветом. Светлые полосы обычно уже, чем темные. Иногда присутствуют светлые линзовидные обособления с четко выраженными поперечными трещинами, напоминающими трещины усыхания. Кроме того, встречаются серовато-зеленые однотонные полосы шириной до 20 см с тупыми окончаниями, напоминающие жилы. Полосы эти резко выделяются на более темном фоне породы.

Минералогический состав ревневской зеленоволнистой яшмы представлен кварцем, альбитом, калиевым полевым шпатом, гр. эпидота, актинолитом, диопсидом, сфеном, гидратами глинозема и редко встречающимися мусковитом, кальцитом, шпинелью, магнетитом и пиритом. Последний хорошо различим на полированной поверхности образцов в виде мелких блестящих точек. В литературе (Швецов, 1970) отмечается также биотит, хлорит и кордиерит. Нами эти минералы не обнаружены.

Химические анализы трех наиболее типичных видов зеленоволнистой яшмы с приближенным пересчетом их на минералогический состав приведены в табл. 1.

Все виды зеленоволнистой яшмы обладают микрокристаллической структурой, переходящей в участках, обогащенных полевыми шпатами, в крипнокристаллическую. Величина зерен редко превышает 0,1 мм. Микроструктура гетеробластовая и реже гранобластовая.

Минералами, слагающими темные полосы зеленоволнистой яшмы, являются в основном полевые шпаты, кварц, эпидоты, актинолит, диопсид, сфен. Кажущееся под микроскопом преобладание кварца среди лейкократовых минералов является ошибочным, что видно из количественного минералогического состава, приведенного в табл. 1, а также из данных дифрактограмм. Кварц присутствует в подчиненном количестве в скоплениях полевых шпатов, более развит в обособлениях актинолита, а также образует линзочки размером до 6×7 мм с небольшим количеством актинолита, эпидота и кальцита; размер зерен кварца, слагающего линзочки, до 0,1 мм, и они резко выделяются в шлифе на фоне микро-крипнокристаллических скоплений полевых шпатов, содержащих призмочки клиноцоизита, а также на фоне скоплений более зернистого актинолита с эпидотом и диопсидом. В полевошпатовых скоплениях зерна альбита иногда хорошо сдвойникованы, более крупные из них имеют угловатые очертания и хорошо распознаются, тогда как калиевый полевой шпат различим с большим трудом. Присутствие его, кроме химического анализа, подтверждено также дифрактограммами.

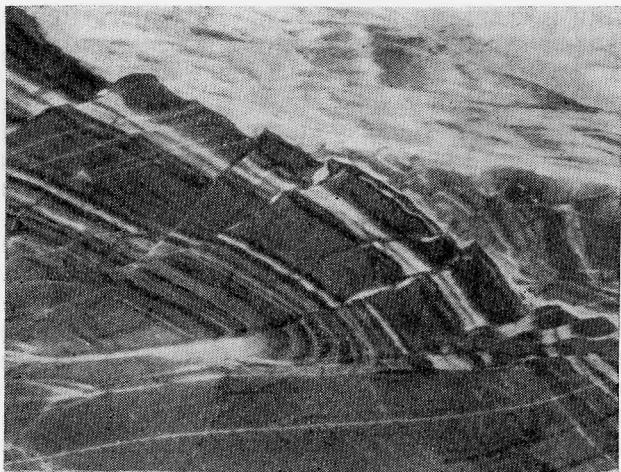


Рис. 1. Ревневская зеленоволнистая яшма. Умен. 1,2 раза



Рис. 2. Ревневская зеленоволнистая яшма. Умен. 1,7 раза

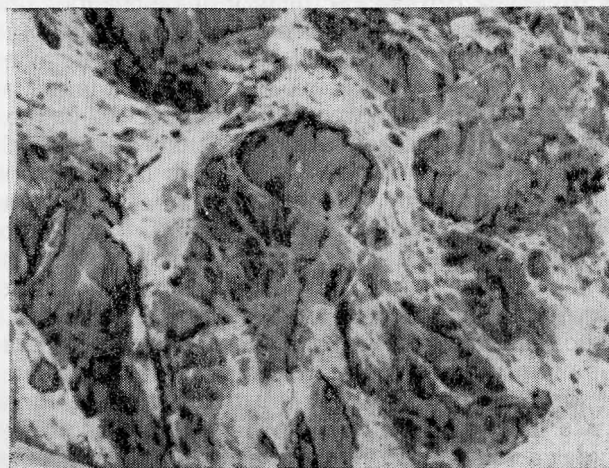


Рис. 3. Ревневская парчевая яшма. Умен. 1,2 раза.

Таблица 1

Химические анализы ревеневской яшмы с приближенным пересчетом их на минералогический состав (вес. %%)

Оксиды					Минералы				
	1	2	3	4		1	2	3	4
SiO ₂	61,40	65,13	77,24	65,19	Кварц	12	8	46	10
TiO ₂	0,40	1,03	0,33	0,20	Альбит	27	55	32	42
Al ₂ O ₃	17,48	18,70	12,20	14,97	Калиевый пол. шпат	32	24	8	17
Fe ₂ O ₃	1,60	Не обн.	Не обн.	1,04	Гр. эпидота	28	9,5	7	12
FeO	0,34	0,51	1,61	2,13	Актинолит				нет
					Диопсид				19
MnO	0,10	следы	0,07	0,34	Сфен	1	2,5	1	есть
MgO	3,90	0,48	1,36	3,12	Гидраты глинозема	Не обн.	1	6	есть
CaO	5,41	2,98	1,37	5,25	Шпинель	есть	есть	не обн.	есть
Na ₂ O	3,21	6,53	3,73	5,11					
K ₂ O	5,43	4,02	1,35	2,88					
П. п. п.	0,88	0,19	1,02	0,41					
Сумма	100,15	99,57	100,28	100,64					

Участки яшмы: 1 — темный зелено-сероватый; 2 — светло-сероватый; 3 — белый с зеленовато-сероватым нацветом; 4 — светлый серовато-зеленый. (обр. 30231 м)

В светлых полосах зеленоволнистой яшмы преобладают лейкократовые минералы, причем в одних случаях это главным образом полевые шпаты, а в других — полевые шпаты и кварц присутствуют почти в равных количествах. Полевые шпаты представлены альбитом и калиевым полевым шпатом. Последний очень редко образует зернышки с различной микроклиновой решеткой, и в основном не распознается под микроскопом, но четко устанавливается дифрактоскопией и химическим анализом. Альбит же хорошо различим в виде сдвойникованных угловатых зерен. Актинолит и эпидот присутствуют всегда, но в переменных количествах. Гидраты глинозема обнаруживаются при окрашивании спиртовым раствором ализарина.

Серовато-зеленые однотонные полосы, наблюдающиеся среди зеленоволнистой яшмы, состоят из альбита, калиевого полевого шпата, кварца, диопсида, эпидота, сфена и шпинели. Кварц и альбит образуют ксеноморфные с зазубренными очертаниями зерна размером до 0,03—0,05 мм. Калиевый полевой шпат под микроскопом распознается с большим трудом. Более или менее изометричные зерна диопсида, размером 0,01—0,04 мм, равномерно рассеяны в породе. Мельчайшие зерна эпидота также распознаются с большим трудом. Химический анализ с приближенным пересчетом на количественный минералогический состав приведен в табл. 1 (4).

Парчевая яшма слагается участками темно-зеленого и серого цвета различной интенсивности от темно-серого до светлого с зеленоватым, зеленовато-сероватым оттенком. Участки темно-зеленого цвета состоят из кварца, альбита, калиевого полевого шпата, актинолита, эпидота, диопсида, примеси магнетита и сфена. Распределение минералов неравномерное, зернистость неоднородная. Беспорядочно перемежаются участки, обогащенные в различных количественных соотношениях актинолитом и эпидотом, актинолитом и диопсидом, кварцем и полевыми шпатами. Преобладают участки, обладающие микрозернистостью, переходящие в

мелкозернистые и микрокриптокристаллические. Форма зерен у альбита и кварца ксеноморфная с зазубренными очертаниями, у диопсида изометрическая, у бледно-зеленоватого актинолита призматическая до волокнистой, у желтоватого эпидота чаще идиоморфная. Величина зерен кварца, альбита и диопсида не превышает 0,06—0,08 мм, эпидота достигает 0,24, а актинолита 0,3 мм.

Участки темно-серого цвета также обладают неоднородностью, состоящей в беспорядочном чередовании кварц-полевошпатовых скоплений со скоплениями актинолит-эпидотового состава. Последние резко преобладают.

Светлые участки с зеленоватым и зеленовато-сероватым оттенком состоят в основном из полевых шпатов и кварца. Темноцветные — эпидот, актинолит и редко диопсид присутствуют в подчиненном количестве и распределены неравномерно. Кварц-полевошпатовая масса является микрокриптокристаллической, а отдельные зерна эпидота и актинолита достигают 0,5 мм.

В заключение необходимо отметить, что минералогический состав вышеописанных видов ревневской яшмы однообразен и все многообразие рисунков и цветовых оттенков зеленого, серого и белого связаны с количественными вариациями лейкократовых и меланократовых минералов. Желтовато-зеленый цвет обусловлен эпидотом, зеленовато-серый актинолитом, серовато-зеленый диопсидом, белый полевыми шпатами и кварцем. Различные количественные соотношения темноцветных и формы их скоплений создали парчевый рисунок породы, а резкая дифференциация лейкократовых и меланократовых составляющих — зеленоволнистый.

В целом для ревневской яшмы характерна неоднородная зернистость, проявляющаяся в относительно более крупных выделениях темноцветных минералов по сравнению с лейкократовыми. Это объясняется (Харкер, 1937) тем, что при термальном метаморфизме осадков их карбонатная и некарбонатная части вступали в реакцию легче, чем глинистая и слюдяная составляющие. За счет первых кристаллизовались амфибол, пироксен, эпидот, а вторые явились источником образования калиевого полевого шпата и частично альбита, который кроме того, вероятно, сохранился также и в исходных осадках, на что указывают зерна альбита угловатой формы.

Гольцовское месторождение яшмы

Гольцовское месторождение яшмы расположено в 13 км к юго-востоку от г. Змеиногорска, против дер. Мошкино, по правому борту ручья. Участок м-ния, по данным Ю. В. Ясевич, В. В. Пивоварова и др., сложен породами березовской (лосишенской) свиты среднего девона. Яшма добывалась в небольшой каменоломне и в ряде мелких закопушек. Она представляет собою плотные серые, зеленовато-серые, голубовато-серые породы. Встречаются яшмы со слабовыраженной извилистой полосчатостью, напоминающей флюиальность, а также с пятнистой окраской. Пятна в последних округлые и неправильной формы размером от 1 до 20 мм более светлоокрашенные, чем окружающая их порода. Иногда пятна сливаются, образуя широкие до 2 см полосы с извилистыми контурами. Текстура яшмы афанитовая.

Минералами, входящими в состав гольцовской яшмы, являются кварц, альбит, адуляр, актинолитовый асбест, эпидот, гранат, пренит, редко встречаются кальцит и магнетит. Кварц образует изометричные зернышки, иногда достигающие 0,4 мм. В связи с тем, что на термограмме яшмы очень слабо проявлен пик модификационного $\alpha - \beta$ превращения кварца при 575°, можно предполагать, что основная масса кремнезема является

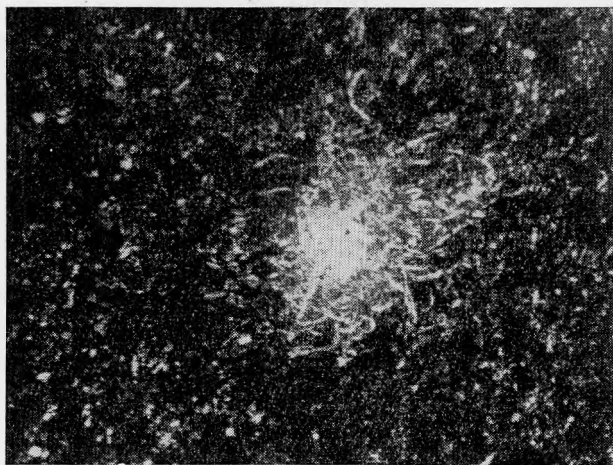


Рис. 4. Гольцовская яшма. Увел. 90; николи скрещены
В центре дендритное образование эпидота

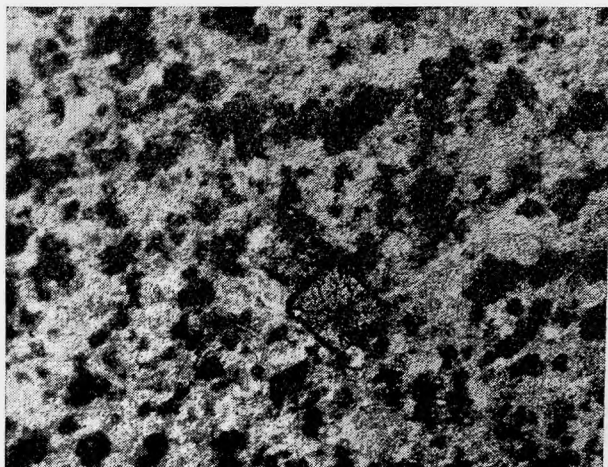


Рис. 5. Гольцовская яшма. Увел. 90, без анализатора
В центре псевдоморфоза эпидота по микровкрапленнику пироксена. Черные пятна — стяжения граната

халцедоном. Альбит и адуляр редко представлены аллотриоморфными зернами величиной до 0,16 мм. Обычно они образуют криптокристаллическую массу, слабо действующую на поляризованный свет; на дифрактограммах всегда присутствуют четкие пики альбита и менее четко проявляются пики адуляра. Актинолитовый асбест развит в виде тонких бесцветных волокон длиной до 8 мк и редко до 30×15 мк. Эпидот образует ксеноморфные и скелетные формы. Последние имеют характер спутанного волокна величиной до 0,5 мм в диаметре (рис. 4), а ксеноморфные зерна иногда создают скопления очень похожие на псевдоморфозы по идиоморфным микровкрапленникам пироксена. Размер таких псевдоморфоз до 0,2 мм (рис. 5). Гранат присутствует не во всех исследованных образцах. Он образует скопления округлой формы до 0,12 мм в диаметре, состоящие из зерен размером до 1 мк. Состав граната тяготеет к гроссуляру ($a_0 = 11,83 - 11,88 \text{ \AA}$). Скопления граната отражены на рис. 5; они очень похожи на выделения граната в яшмах Орской группы (Яков-

Таблица 2

Химические анализы и количественный минералогический состав гольцовской яшмы (вес. %)

Окислы			Минералы		
	1	2		1	2
SiO ₂	69,43	70,64	Кварц (+ халцедон)	36	35
TiO ₂	0,30	1,21	Альбит	20	30
Al ₂ O ₃	11,98	14,03	Адуляр	15	11
Fe ₂ O ₃	1,20	0,33	Актинолит	13	8
FeO	0,56	1,37	Эпидот	3	3
MnO	0,09	0,49	Гранат	10	6
MgO	4,29	2,63	Гидраты глинозема	3	4
CaO	6,92	3,60	Сфен	Не обн.	3
Na ₂ O	2,37	3,53			
K ₂ O	2,45	1,93			
П.п.п.	0,63	0,31			
Сумма	100,27	100,26			

— темно-серая (обр. 42005); 2 — светло-серая.

лева, 1970, 1972), где также присутствуют скелетные образования эпидота, аналогичные рис. 4. Пренит обнаруживается не во всех образцах. Зерна его величиной до 5 мк образуют скопления. Кроме того, совместно с эпидотом, кальцитом и актинолитом, пренит выполняет волосовидные прожилки. Окрашивание порошков спиртовым раствором ализарина показало, что в части образцов присутствуют гидраты глинозема.

Структура породы микробластопорфировая, микрогранатбластовая и микрокриптокристаллическая. Присутствие микробластопорфировых обособлений эпидота наводит на мысль об эффузивном происхождении породы. Вероятно это были стекла среднего состава, подвергшиеся низкотемпературному метаморфизму, что согласуется с присутствием пятнистых разновидностей пород, аналогичных техническим яшмам Урала (Яковлева, 1971, 1974). Пятнистая текстура, названная структурой снежных хлопьев, впервые описана в высокостекловатых породах пепловых потоков (Anderson, 1969), где она рассматривалась как результат первичной девитрификации кислого стекла, вероятно в условиях повышенной концентрации летучих. Под микроскопом гольцовские пятнистые виды характеризуются тем, что светлые пятна менее раскристаллизованы, чем промежутки между ними и, кроме того, создается впечатление будто они обогащены актинолитом и эпидотом. В целом пятнистые разновидности состоят из тех же минералов, что и непятнистые породы, но гранат в них не обнаружен.

Химические анализы гольцовской яшмы с приближенным пересчетом на минералогический состав приведены в табл. 2.

Риддерское месторождение яшмы

Риддерское месторождение расположено в 10 км северо-восточнее города Лениногорска на правом берегу руч. Брексы, впадающего в р. Филлиповку. Яшмы образуют скалистый берег высотой до 20 м. Это монолитные плотные породы с брекчиевидной текстурой, состоящие из обломков белого, светло-сероватого и розового цвета, погруженных в зеленовато-серый цемент (рис. 6). Геологическая позиция месторождения

освещена Э. Д. Фромбергом (1969), который относит породы к интрузивным гиалокластитам, образовавшимся в период девонского вулканизма и подвергшимся полной девитрификации и метасоматозу. Ю. В. Ясевич, В. В. Пивоваров и др. считают, что месторождение связано с субвулканическими образованиями среднего девона и представлено лавобрекчиями кварцевых альбитофиров. Они выделяют на месторождении два типа пород. Одна обладает темным зеленовато-серым цементом, в которой погружены крупные белесые обломки с неправильными остроугольными очертаниями. В другой обломки представлены большим количеством мелких ярких розово-красных и нежнорозовых вытянутой формы образований, а цемент имеет более светлый серовато-зеленый цвет. Эти разновидности связаны постепенными переходами.

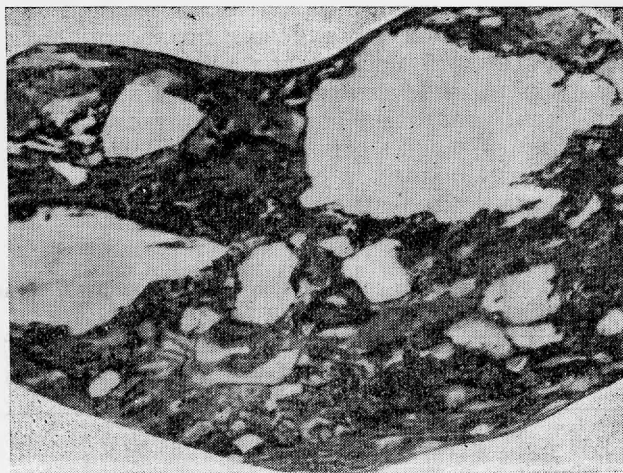


Рис. 6. Риддерская яшма. Умен. 2 раза

Петрографическое изучение с химическими анализами приведено у Э. Д. Фромберга (1973). Нашими исследованиями оно несколько дополнено.

Обломки в яшме являются афанитовыми горными породами, которые по преобладающей окраске можно разделить на две группы белые и светло-серые, с одной стороны, и розовые — с другой. Редко окраска бывает однотонной, чаще к основному тону примешиваются бледно-голубоватые, зеленоватые и серые тона, при этом окраска может быть пятнистой, зональной и в виде полос. Так, встречаются обломки с сероватой центральной частью, постепенно переходящей в белую или розовую к периферии, или розовые обломки, содержащие зеленоватые расплывчатые полосы, или обломки, у которых белые, светло-серые и голубоватые участки чередуются беспорядочно. Форма обломков неправильная, чаще угловатая, пламевидная и реже со сглаженными очертаниями. Границы с цементом обычно резкие и четкие, но иногда расплывчатые. Размеры варьируют широко от нескольких миллиметров до $0,5 \text{ м}^2$. Иногда различима слабая ориентированность крупных обломков. Крупнообломочные породы с преобладанием белым и светло-серым цветом обломков развиты в северном конце каменоломни, а мелкообломочные с розовыми обломками в южном.

Обломки белого и светло-серого цвета обладают афировой и микропорфировой структурой. Вкрапленники встречаются редко и представлены альбитом размером $0,25\text{—}0,7 \text{ мм}$. Основная масса состоит из альбита и кварца с примесью сфена, цоизита, хлорита и чешуек гидратов

глинозема. Размер зерен не постоянен. То он колеблется около 0,01—0,02 мм, то имеет место постепенный переход от криптористаллической массы до зерен величиной 0,1—0,15 мм.

Основная масса обломков характеризуется микрозернистой структурой, переходящей в фельзитовую и микрофельзитовую. Однако иногда в шлифах при одном никеле распознаются очертания крупных выделений в породе, очень напоминающие вкрапленники, но не исключено, что это измененные обломки той же самой горной породы.

Гидраты глинозема в виде кучных скоплений параллельно ориентированных бесцветных чешуек с низким двупреломлением хорошо различимы под микроскопом.

Обломки розового цвета состоят в основном из массы альбита и калиевого полевого шпата афировой и микропорфировой структуры. Вкрапленники представлены в основном альбитом, величиной до 1 мм, причем некоторые окружены каемкой из калиевого полевого шпата. Кварц присутствует только в основной массе и под микроскопом распознается не во всех случаях, хотя на дифрактограмме всегда имеются его характерные пики. Есть сфен, участками развит хлорит светло-зеленого цвета. Преобладающий размер зерен в основной массе 0,02—0,03 мм.

Химические анализы обломков с приближенным пересчетом на минералогический состав приведены в табл. 3.

Таблица 3

Химические анализы обломков из риддерской яшмы с приближенным пересчетом их на минералогический состав (весов. % %)

Окислы	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	73,57	81,46	70,37	65,73	67,35	47,33
TiO ₂	0,16	0,16	0,25	0,30	0,57	2,39
Al ₂ O ₃	16,95	11,87	13,88	19,02	18,83	19,29
Fe ₂ O ₃	0,53	0,46	Не обн.	0,25	0,27	5,96
FeO	Не обн.	Не обн.	0,43	0,16	0,35	7,15
MnO	»	»	Не обн.	Не обн.	Следы	0,13
MgO	»	»	»	0,34	0,24	7,83
CaO	0,52	0,30	0,46	Не обн.	0,77	1,96
Na ₂ O	7,30	5,05	9,40	8,31	8,05	2,10
K ₂ O	Не обн.	Не обн.	0,23	4,82	4,45	2,60
П. п. п.	0,76	0,56	0,11	0,94	0,04	3,44
Сумма	99,79	99,86	100,13	100,87	100,92	100,18
Минералы	1	2	2	4	5	6
Альбит	62,0	42,6	79,5	70,3	67,0	17,8
Калиевый полевой шпат	Нет	Нет	1,0	23,5	26,0	15,6
Кварц	30,3	52,0	14,0	Нет	2,5	Нет
Сфен	0,4	0,4	0,5	Есть	1,4	5,9
Цоизит	2,0	1,0	2,0	Нет	1,6	Нет
Гидраты глинозема	5,3	4,0	3,0	Есть	1,5	Нет
Хлорит	Нет	Нет	Нет	1,2	Нет	60,7

Цвет обломков: 1 — белый (кварцевый альбитофир, обр. 30247 М); 2 — светло-серый (кварцевый альбитофир, обр. 30244 М); 3 — белый со слабо-сиреневатым нацветом (кварцевый альбитофир); 4 — розовый (альбитофир?, обр. 30247 М); 5 — по Э. Д. Фромбергу (1973), 6 — темный серо-зеленый.

Таким образом, основное различие двух групп обломков состоит в том, что наряду с альбитом в розовых видах присутствует калиевый полевой шпат при незначительном содержании кварца, а в белых и серых калиевого полевого шпата или нет или его очень мало, но широко развит кварц.

Реже встречаются обломки серо-зеленого цвета. Форма их от округлой до удлиненной; размеры от нескольких миллиметров до 25 см по длинной оси. Наиболее крупные обломки присутствуют в северной части месторождения. Обломки сложены тончешуйчатым хлоритом ($Nm = 1,633$, одноосный отрицательный, аномальная лавандово-синяя интерференционная окраска), в массе которого распознаются мельчайшие зернышки сфена, полевых шпатов и кварца. Количественные соотношения минералов колеблются от преобладания хлорита до разностей, где хлорит составляет около 20%. Химический анализ обломка, обогащенного хлоритом, с приближенным пересчетом его на количественный минералогический состав приведен в табл. 3 (6).

Основная масса яшмы, как бы цементирующая описанные обломки, характеризуется зеленовато-серым цветом и микрозернистой обломочной структурой. Она состоит из альбита, калиевого полевого шпата, кварца, хлорита, эпидота, сфена и гидратов глинозема. Под микроскопом различимы обломки пород и кристаллов. В цементе широким развитием пользуется хлорит того же самого состава, что и в серо-зеленых брекчиевидных обломках, нередко с субпараллельным расположением чешуек. От количества хлорита и неравномерности его распределения зависит основная окраска цемента. Химический состав цемента с приближенным пересчетом на минералогический состав приведен в табл. 4.

Таблица 4

Химические анализы цемента из ридерской яшмы с приближенным пересчетом их на минералогический состав (вес. %)

Окислы				Минералы			
	1	2	3		1	2	3
SiO ₂	77,41	78,74	73,30	Альбит	33,3	412	34
TiO ₂	0,30	0,70	0,48	Калиевый			
Al ₂ O ₃	12,44	14,87	11,64	полев. шпат	9	11	15
Fe ₂ O ₃	1,28	1,76	0,30	Кварц	40	32	36
FeO	0,36	0,48	2,96	Хлорит	10	10	11
MnO	0,20	0,30	0,10	Эпидот			3
NgO	1,33	2,38	1,75	Сфен	1	2	1
CaO	0,20	0,53	0,99				
Na ₂ O	4,51	4,95	4,00				
K ₂ O	1,49	1,79	2,45				
П. п. п.	1,21	1,47	1,55				
Сумма	100,43	99,97	99,52				

1 — цемент из породы с большим количеством мелких обломков темного серо-зеленого цвета, 2 — цемент с очень небольшим количеством розовых мелких обломков, 3 — цемент (по Э. Д. Фромбергу (1973))

На основании полевых наблюдений и петрографического исследования создается впечатление, что порода является вулканическим агломератом, подвергшимся сильному давлению и низкотемпературному метаморфизму. Метасоматическое взаимодействие между обломками и цементирующей массой проявилось в появлении хлорита в некоторых светлых обломках.

Черепанихинское месторождение сургучной яшмы

Черепанихинское месторождение расположено в 10 км на ЮЮВ от пос. Кольвань. По данным Г. И. Шатулы (1968), район месторождения сложен отложениями силура. Последние на самом месторождении представлены серицит-хлоритовыми сланцами. Яшмы образуют жилу мощностью в 3 м и протяженностью 100 м с северо-восточным простиранием, согласным с простиранием сланцеватости; падение жилы вертикальное. Яшма очень трещиноватая и пронизана причудливо ветвящимися прожилками молочно-белого кварца, иногда содержащими обособления чешуйчатого гематита, который отлагается также по трещинам в самой яшме. Контакт жилы со сланцами резкий. В отвалах иногда встречаются куски гематитизированных вмещающих пород.

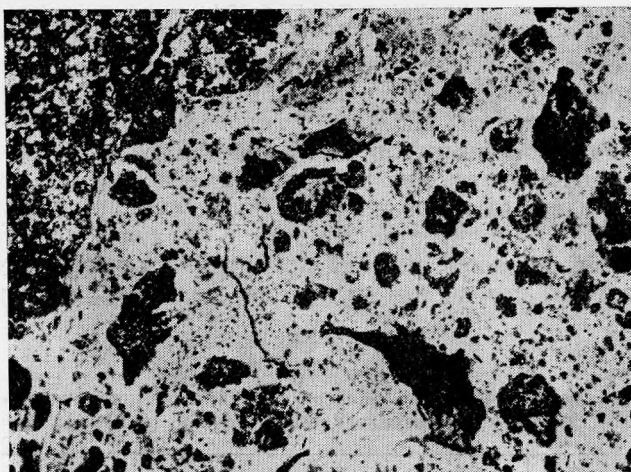


Рис. 7. Сургучная яшма. Увел. 30, без анализатора

Под микроскопом яшма сложена кварцем и гематитом. Кварц неоднороднозернистый, с кучным распределением зерен, размером от 0,01 мм до 0,6 мм. Гематит чаще пылевидный, образует причудливые скопления и неравномерно пропитывает крупные зерна кварца. Он придает породе красный цвет. Присутствует гематит также в виде неправильных зерен макроскопически стально-серого цвета. Реже встречается

Таблица 5
Химический состав сургучной яшмы *

Окислы	Вес %%	Окислы	Вес %%	Окислы	Вес %%
SiO ₂	85,40	FeO	0,46	Na ₂ O ₃	0,09
TiO ₂	0,01	MnO	0,03	K ₂ O	Не обн.
Al ₂ O ₃	1,40	MgO	0,17	П. п. п.	0,57
Fe ₂ O ₃	11,75	CaO	0,49		
Суммы					100,40

* Спектральный анализ чешуйчатого гематита из скоплений показал, что в нем содержатся десятые доли процента Si, Al; сотые — Mn, V, Zn, Ca, Ba; тысячные — Mo, Cu, Ti, Mg, Sr и десятичные — Ga.

в виде чешуек, просвечивающихся в прозрачном шлифе красным цветом. Небольшую примесь в породе составляет хлорит светло-зеленого цвета.

Структура яшмы отражена на рис. 7. Химический анализ приведен в табл. 5.

Белорецкое месторождение кварца — белоречит

Белорецкое месторождение кварцитоподобного кварца расположено в 2,5 км на ЮЗ от поселка Белорецкого. Оно детально изучено И. С. Камишаном (1934), по данным которого кварц образует жилеобразное тело с простиранием близким к меридиональному и с почти вертикальным падением. Вся жила вскрыта выработкой, имеющей в длину 80 м и в глубину от 1,5 м в северном конце жилы до 7 м в южном. Мощность жилы 2—3 м. Вмещающими породами являются граниты. Что касается генезиса, то И. С. Камишан считает месторождение образовавшимся в результате окварцевания линзы известняков, зажатых в гранитах. Нам же представляется, что месторождение является низкотемпературной гидротермальной жилой тем более, что в северном конце жилы появляется молочно-белый кварц, характерный для гидротермальных жил. Белоречит обладает равномерной сплошной или пятнистой окраской. Она разнообразна по количеству оттенков, по интенсивности и по наличию разных переходов. И. С. Камишан отмечает следующие разновидности белоречита: сахарно-белый, молочно-белый, напоминающий каррарский мрамор, светло-медово-желтый, винно-желтый, канифольно-желтый, восково-желтый, телесный, светло-мясо-красный, мясо-красный, густой окраски, серовато-белый, лилово-серый, желтовато-красный, синевато-желтый, синевато-бурый, синевато-серый и др. Расцветки меняются весьма резко на небольших расстояниях, придавая белоречиту пеструю окраску. Вкрапленность пирита придает камню особую красоту. Наиболее густая вкрапленность наблюдается у серых и грязно-серых разностей. Пирит образует кубы, редко пентагональные додекаэдры, а также присутствует в виде пылевидных скоплений.

Так как процесс лимонитизации пирита проявлен очень слабо, то И. С. Камишан делает вывод, что основная окраска белоречита не связана с процессами выветривания и образования окислов железа, а связана непосредственно с процессами кристаллизации кварца. Ко вторичным изменениям окраски он относит «корки выцветания» и вторичное окрашивание окислами железа.

Исследование белоречита в шлифах показало, что он состоит из изометричных зерен кварца в одних разностях с полигональными прямолинейными контурами, а в других со слабозазубренными. Преобладающий размер зерен 0,1—0,3 мм. В скрещенных николях отмечается параллельная оптическая ориентировка зерен кварца, наиболее четко выраженная у просвечивающихся разностей белоречита.

В белоречите красного цвета зерна кварца покрыты тонкими красными пленочками гематита, образующими иногда кружевной узор. Присутствуют также чешуйки гематита красного цвета размером до 0,05 мм. Наиболее интенсивно окрашенный красный белоречит окрасился спиртовым раствором ализарина, что свидетельствует о примеси гидратов глинозема.

В густокрасном белоречите макроскопически иногда хорошо различимы чешуйки серицита и кубики пирита. В белоречите серого цвета на дифрактограмме хорошо проявляются 7 наиболее интенсивных пиков пирита. Следовательно, серая окраска вызывается тонкораспыленной примесью пирита. Однако нередко к скоплениям пирита приурочены желтовато-белые параллельно ориентированные обособления, состоящие из чешуек серицита ($Nm=1,603$; $-2V=20^\circ$) и глинистых продуктов, не окрашивающихся ализарином. В белоречите желтого цвета присут-

ствуют тончайшие бледножелтые или буроватые пленочки по границам кварцевых зерен; встречаются также редкие зерна кальцита до 0,08 мм и зернышки красновато-бурого цвета вероятно гематита.

Андреевское месторождение туфолавы красного кварцевого порфира

Андреевское месторождение расположено в 2 км к северо-востоку от дер. Андреевки. Развалы глыб слагают небольшие возвышенности. Породы в основном сильно выветрелые и реже более свежие, звенящие при ударе. Цвет темный кирпично-красный с редкими, размером от 1 до 5 мм, белыми вкраплениями угловатого полевого шпата, серого кварца и обломков породы до 1,5 см, выделяющихся своей то более светлой, то более темной, чем основной фон, окраской. Присутствуют зерна магнетита до 0,3 мм.

Таблица 6

Химический и минералогический состав туфолавы красного кварцевого порфира

Окислы	Вес. %	Окислы	Вес	Минералы	Вес
SiO ₂	72,20	MgO	0,81	Кварц	37
TiO ₂	0,20	CaO	1,08	Альбит	47
Al ₂ O ₃	15,20	Na ₂ O	5,55	Серицит	8
Fe ₂ O ₃	1,65	K ₂ O	0,92	Карбонаты	3
FeO	0,42	П. п. п.	1,63	Гематит	1,6
MnO	Не обн.			Гидраты глинозема	3,4
		С у м м а	99,66		

Под микроскопом полевые шпаты оказываются замещенными агрегатом альбита, кальцита, серицита и эпидота. В основной массе, подвергшейся интенсивной гематитизации, различимы кварц и кальцит величиной до 0,03—0,05 мм. Гематит преимущественно пылевидный и реже в виде комочков около 0,2 мм. Распределение минералов в основной массе очень неравномерное. Обломочки горных пород состоят из лейт альбита и в различной степени гематитизированы.

Химический анализ с приближенным пересчетом на количественный минералогический состав приведен в табл. 6.

Кольванское месторождение яшмы

Кольванское месторождение расположено у восточной окраины поселка Кольвань, вблизи дороги Кольвань — озеро Белое. Месторождение представлено мелкозернистым темно-серым жильным кварцевым диоритом, секущим роговообманковые граниты. Контакты резкие. Простираание жилы СВ : 20, падение вертикальное, мощность 3,5 м, протяженность 200—250 м. В центральной части жила состоит из зонального андезин — лабрадора, кварца, зеленой роговой обманки, парагонита, апатита, сфена и магнетита. Вблизи контакта кварцевый диорит становится тонкозернистым и в нем появляются микропорфировые выделения зонального плагиоклаза. По простираанию жила переходит в среднезернистые виды, содержащие разложившийся плагиоклаз, скопления эпидота и гематита.

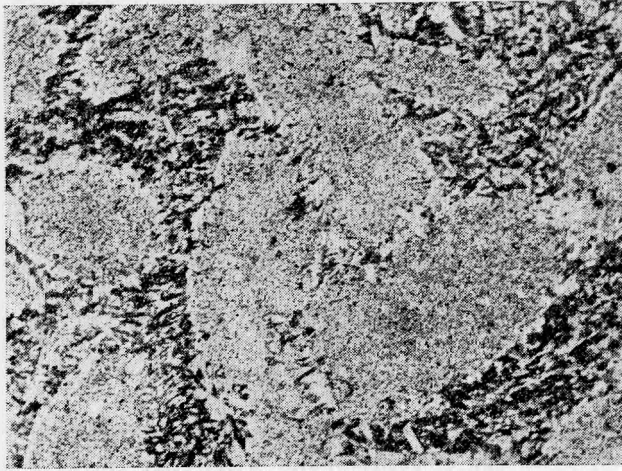


Рис. 8. Звонарь. Увел. 30, без анализатора

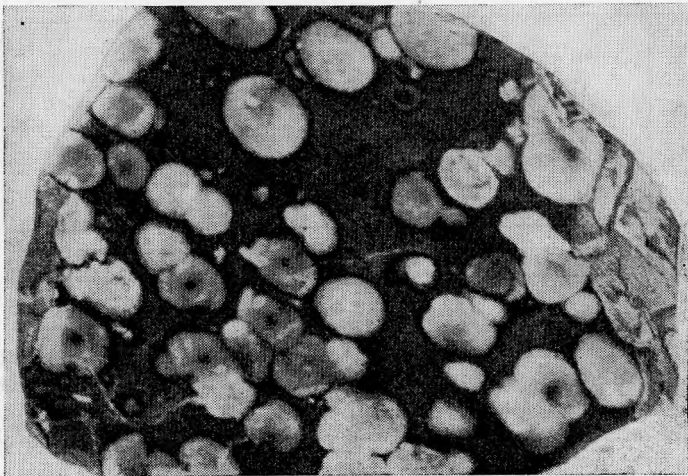


Рис. 9. Копейчатая яшма. Натур. велич.

Звонарь. Под этим названием известна яшмовидная мелкозернистая массивная горная порода черного цвета, сравнительно мягкая (чертится ножом), издающая при ударе звонкий металлический звук. Исследованные нами образцы «звонаря» взяты со склада сырья Колыванской фабрики, а также из коренного обнажения у юго-западного берега оз. Белого.

В первом случае образцы происходят из выходов, расположенных в 30 км к северу от фабрики, где, по устному сообщению директора фабрики А. С. Кускова, они взяты из развалов жилы. Во втором случае образцы взяты нами из коренного обнажения, среди среднезернистых серых песчаников, относящихся, по данным Г. И. Шатулы, к ордовику. Условия залегания «звонаря» нами не выяснены.

При микроскопическом исследовании установлено, что в обоих случаях «звонарь» сложен овальными образованиями лейкократового минерала размером до 1,5 мм по длинной оси, переполненных включениями, принадлежащими или мельчайшим зернам ильменита, или мельчайшим чешуйкам коричневого биотита. Выделения лейкократового

минерала сложены из мелкого агрегата зерен с близкой оптической ориентировкой. Они двуосны, оптически отрицательны. Светопреломление приблизительно около 1,535. Угасание близкое к прямому, удлинение у наиболее вытянутых зерен отрицательное. Присутствие на дифрактограмме пика 8,4 Å позволяет отнести эти зерна к кордиериту. Однако наличие на дифрактограмме хорошо выраженного пика 3,18 Å свидетельствует о том, что в породе есть также альбит, содержание которого по данным химического анализа составляет 13%. Микроскопически альбит не различим. Промежутки между овальными образованиями зернистого кордиерита заполнены биотитом, мусковитом, кварцем и редкими мелкими призмочками турмалина. Размер чешуек слюды до 0,2 мм. Структура породы видна на рис. 8. Химический состав «звоняря» со склада Кольванской фабрики, приведенный в табл. 7, позволяет отнести его к измененному слюдяному лампрофиру.

Таблица 7

Химический состав звоняря с приближенным пересчетом его на минералогический состав (обр. 38228 м)

Окислы	Вес. %	Окислы	Вес. %	Минералы	Вес. %
SiO ₂	55,95	MgO	5,52	Кордиерит	50
TiO ₂	1,32	CaO	1,01	Биотит	26
Al ₂ O ₃	21,56	Na ₂ O	1,54	Альбит	13
Fe ₂ O ₃	0,63	K ₂ O	3,17	Мусковит	6
FeO	7,05	П. п. п.	2,00	Ильменит	3
MnO	Следы			Кварц	2
Суммы			99,81		

А. Е. Ферсман (1920) отмечает, что на Макрушинской сопке, к северу от Кольванской фабрики, а также вблизи фабрики добывался и шел так же под названием звоняря энстатито-авгитовый порфирит мелкозернистая порода с таблицами измененного плагиоклаза и кристаллами энстатита и авгита.

Это показывает, что под названием «звонярь» в литературе и камеральной практике объединялись различные по генезису и минералогическому составу материалы.

Коргонское месторождение яшмы

Коргонское месторождение расположено на р. Коргон, впадающем в р. Чарыш и представлено эйфельскими кислыми эффузивами коргонской свиты. Оно освещено А. Е. Ферсманом (1925) и подробно изучено А. Я. Швецовым (1969).

Наши исследования яшм из этого месторождения ограничиваются двумя видами, имеющимися в коллекции Минералогического музея и, поскольку они дополняют данные А. Я. Швецова, ниже приводятся полученные результаты.

1. **Копейчатая яшма** — кварцевый порфир (обр. 28343). Плотная, очень вязкая литоидная темно-серая порода со светлыми сферолитами размером до 1,6×1 см (рис. 9). Сферолиты обладают слабо выраженным концентрическим строением, причем у некоторых различимо в центре темное включение. Оконтурены сферолиты черными каемочками.

Иногда сферолиты, сливаясь друг с другом, образуют восьмерки. Под микроскопом в сферолитах различимы кварц, альбит, магнетит и сфен. Изометричные зерна кварца с зазубренными очертаниями размером до 0,25 и редко 0,44 мм усыпаны мельчайшими включениями магнетита. Альбит величиной 0,008—0,025 и очень редко до 0,13 мм образует пойкилитовые включения в кварце. Магнетит и сфен присутствуют преимущественно в виде пылевидных частиц; редко магнетит достигает 0,13 мм.

Структура сферолитов неоднороднозернистая, криптокристаллическая или микропойкилитовая. Концентрическое строение их заключается в том, что внешняя зона шириной около 0,4 мм имеет криптокристаллическое строение, а центральная часть сложена либо мелкозернистым агрегатом, либо в ней беспорядочно перемежаются крипто и микрозернистые участки.

Таблица 8

Химический состав коргонской яшмы (обр. 28343) с приближенным пересчетом на минералогический состав *

Оксиды			Минералы		
	1	2		1	2
SiO ₂	82,03	65,89	Кварц	50	5
TiO ₂	0,03	0,03	Альбит	40	79
Al ₂ O ₃	10,35	20,03	Анортит	—	4
Fe ₂ O ₃	0,66	0,59	Калиевый полевой шпат	8	9
FeO	0,34	0,73	Магнетит	1	1
MnO	Не обн.	Не обн.	Сфен	Ед. зерна	Ед. зерна
MgO	Не обн.	Следы	Гидраты		
CaO	0,18	0,83	Глиноземы	1	2
Na ₂ O	4,63	9,33			
K ₂ O	1,23	1,53			
П. п. п.	0,40	0,52			
Сумма	100,00	99,68			

1 — сферолиты, 2 — основная масса.

Химический анализ сферолитов, приведенный в табл. 8, свидетельствует о том, что в породе присутствует калиевый полевой шпат, который не распознается под микроскопом и не улавливается по дифрактограммам. Порода окрашивается спиртовым раствором ализарина и, следовательно, содержит примесь гидратов глинозема.

Черная оболочка вокруг сферолитов у контакта обогащена пылевидными и относительно более крупными зернышками магнетита и постепенно переходит в зону, обогащенную только пылевидным магнетитом.

Основная масса, в которую погружены сферолиты, под микроскопом является микрокриптокристаллической с редкими микровкрапленниками идиоморфного ортоклаза, кварца и сферолитами альбита. Ортоклаз присутствует в виде sdвойникованных единичных кристаллов и кучных скоплений; величина зерен от 0,16 до 1,3 мм. Альбит образует редкие порфиновые выделения до 0,17 мм, а также сферолиты до 0,4—1,7 мм; сферолитовое строение альбита иногда чередуется с микрозернистым. Кварц очень редок; идиоморфные вкрапленники его величиной до 0,05 мм окружены каемкой кварца, шириной около 7 мк, переполненного включениями пылевидных частиц и иглочек. Оптическая ориентировка каймы та же, что и вкрапленника; очертания каймы зазубренные. Микрокриптокристаллическая основная масса состоит, судя по химическому

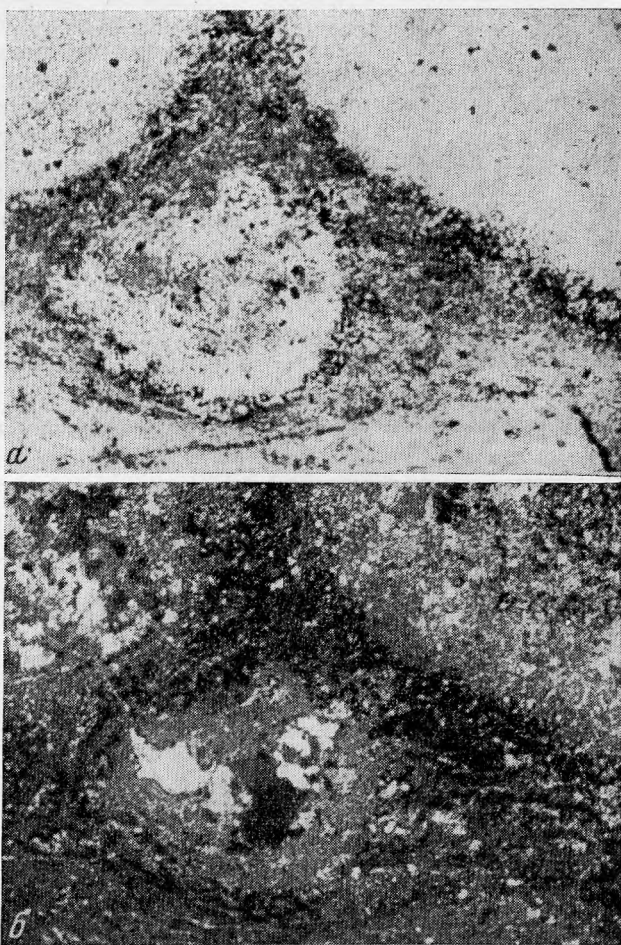


Рис. 10. Копейчатая яшма. Увел. 20. «Копеечки» вверх и в центре
a — без анализатора, *b* — николи скрещены

анализу, в основном из альбита. Кроме того, в ней различимы пылевидные скопления непрозрачного минерала черного цвета в отраженном свете, вероятно магнетита и тончайшие деформированные иголочки со светопреломлением более высоким, чем у альбита, с прямым погасанием и положительным удлинением, возможно принадлежащие муллиту (?)

Структура основной массы микрофлюидальная, характеризующаяся ориентированной вытянутостью зерен альбита и пылевидных скоплений рудного минерала. Порошок основной массы окрашивается ализарином, следовательно, в ней присутствуют гидраты глинозема.

На дифрактограмме основной массы преобладают пики альбита, значительно слабее проявлены пики ортоклаза и кварца (табл. 8).

Структура копейчатой яшмы отражена на рис. 10.

2. Сургучная яшма (обр. ПДК 1819).

Сургучная яшма является **туфоловой санидиновой кварцевой порфира**. Цвет ее буро-красный, на фоне которого различимы редкие вкрапления белого цвета, принадлежащие санидину и кварцу.

Санидин образует то идиоморфные — столбчатые, то угловатые зерна размером 0,5—1 мм; $-2V=0^\circ$. **Кварц** также идиоморфный или угло-

ваты с величиной зерен до 0,5 мм. Серицит тонкочешуйчатый широко развит по санидину. Гематит представлен тонкой пылью, пропитывающей основную массу, комочками размером около 0,01 мм и игольчатыми образованиями до 0,01 мм в длину.

Структура основной массы микрофельзитовая, местами микроэвтакситовая и микрографическая. В составе основной массы различимы серицит, гематит и калиевый полевой шпат. Присутствуют также обломки породы до 2,5 мм аналогичного минералогического состава, но почти лишенные гематита и поэтому четко выделяющиеся на красном фоне. Сургучную яшму рассекают кварцевые прожилки до 1,5 см мощности.

Химический анализ туфолавы с пересчетом на минералогический состав приведен в табл. 9.

Таблица 9

Химический анализ туфолавы санидинового кварцевого порфира с пересчетом на минералогический состав

Оксиды	Вес. %	Оксиды	Вес. %	Минералы	Вес. %
SiO ₂	71,94	MgO	0,56	Кварц	38
TiO ₂	Не обн.	CaO	0,25	Калиевый полевой шпат	33
Al ₂ O ₃	16,21	Na ₂ O	0,24	Альбит	2
Fe ₂ O ₃	1,01	K ₂ O	8,68	Мусковит	26
FeO	0,21	П.п.п.	1,24		
MnO	0,02				
		Сумма	100,36	Гематит	1

Для более полной характеристики минералогического состава и генетического типа материалов, известных как алтайские яшмы, из образцов, хранящихся в коллекции Минералогического музея, были исследованы следующие.

1. **Дендритовая яшма** месторождения Хаир-Кумир, расположенного на руч. Хаир-Кумир (левый приток р. Чарыша, немного выше руч. Коргона). А. Е. Ферсман (1922) описывает ее как яшму белого цвета, с приятным оттенком слоновой кости, иногда слоистую и просвечивающую розово-желтым цветом в тонких пластинках. В ней почти нет однородных участков и она вся проникнута или черными пятнышками, или ржавыми полосками, или великолепными дендритами то же двух цветов: бурого и черного. Эти включения придают камню большую декоративность: она прекрасно полируется, что выдвигает ее на одно из первых мест в ряду алтайских яشم (рис. 11).

Исследованный образец (№ 4029 ПДК) белого цвета, афанитовой текстуры, с черными пятнышками и бурыми полосками. Бурые участки приурочены к плоскостям отдельности и яшма вдоль этих плоскостей окрашена повсеместно, что позволило разделить и подвергнуть исследованию участки белого и бурого цвета.

Под микроскопом яшма состоит из изометричных зерен кварца размером от 0,02 до 0,1 мм, запыленного тончайшими включениями. Кроме того, встречаются редкие зерна топаза и магнетита. Топаз образует изометричные и короткопризматические зерна размером от 5 до 60 мк (удлинение +, погасание прямое, двусный +). Магнетит встречается в виде ксеноморфных зерен до 0,35 мм, обычно окруженный гематитовой каемкой. Присутствует также идиоморфный короткопризматический ближе не определимый минерал красного цвета, размером до 60 мк. Дендриты бурого цвета представлены тончайшими пленочками, проникающими по границам кварцевых зерен и облекающие их. Светопреломление бурых пленочек больше, чем у кварца. Черные пятнышки имеют темно-бурю окраску в шлифе и в отраженном свете. Светопреломление их низкое. Формы выделения причудливые. После прокаливании они

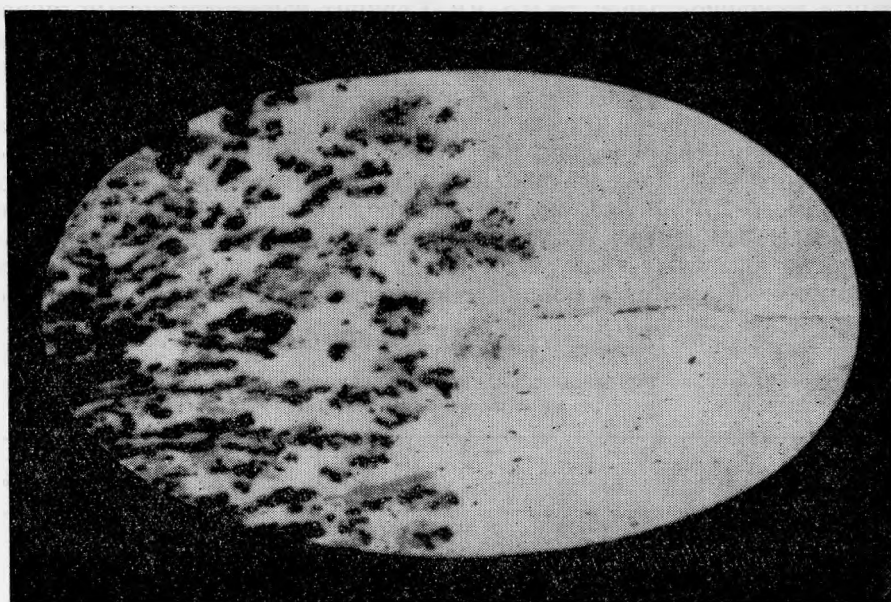


Рис. 11. Дендритовая яшма. Натур. велич.

бледнеют. Вероятно, в их составе присутствует органическое вещество, подобно тому, что наблюдалось в яшмах Аушкуля (Яковлева, 1973).

Структура яшмы гранобластовая. Отмечается параллельная оптическая ориентированность большинства зерен кварца.

На дифрактограмме яшмы, окрашенной в бурый цвет, кроме кварца, присутствуют пики 4,545 и 4,430 Å, расшифровать которые не удалось. Химические анализы 1 — белого и 2 — бурого участков дендритовой яшмы приведены в табл. 10.

Таблица 10
Химические анализы дендритовой яшмы

Окислы	1	2	Окислы	1	2
SiO ₂	98,01	98,02	MgO	Следы	Не обн.
TiO ₂	Не обн.	0,01	CaO	0,42	0,13
Al ₂ O ₃	0,90	0,28	Na ₂ O	0,04	0,05
Fe ₂ O ₃	0,09	0,22	K ₂ O	0,01	0,02
FeO	0,42	0,51	П.п.п.	0,05	0,36
MnO	Не обн.	Не обн.	S	Не обн.	0,72
			Сумма	99,94	100,32

2. Палевая яшма. Месторождение находится в 36 км к востоку от г. Лениногорска на Ивановском белке. Как сообщает Н. Н. Курек (1934), оно расположено на высоте 1500 м. Образование палевой яшмы из верхнедевонских или нижнекаменноугольных пород вероятно сходно с образованием Риддерской брекчии, так как структура палевой яшмы так же часто брекчиевидная. Раскраска палевой яшмы более нежная: обломки бледно-розового цвета, переходящие в палевый, цемент светло-зеленого, иногда фисташкового цвета. Встречаются яшмы, состоящие только из материала цемента, реже только из материала обломков. Палевая яшма благодаря красивой нежной расцветке считается одним из

самых ценных в художественном отношении поделочных камней Алтая. Исследованный нами образец нежного желто-зеленого цвета, однородный, афанитовый. Под микроскопом в его составе различимы эпидот, альбит, калиевый полевой шпат, кварц, флогопит и очень редко гематит. Эпидот образует изометричные зерна от 1 до 40 мк слабожелтоватого цвета. Кварц имеет зазубренные очертания и зерна его не превышают 40 мк. Полевые шпаты имеют обычно около 20 мк и реже до 40 мк, причем альбит иногда сдвойникован. Флагопитовые чешуйки до 70 мк в длину с плеохроизмом от бесцветного до желтовато-зеленого. Чешуйки гематита до 10 мк.

Структура породы микрогранобластовая с четко выраженной флюидальностью.

Таблица 11

Химический и минералогический состав палевой яшмы (обр. 695 ПДК)

Окислы	Вес. %	Окислы	Вес. %	Минералы	Вес. %
SiO ₂	69,40	MgO	0,04	Кварц	35
TiO ₂	0,56	CaO	5,68	Эпидот	24
Al ₂ O ₃	16,57	Na ₂ O	2,38	Альбит	20
Fe ₂ O ₃	2,61	K ₂ O	2,59	Калиевый полевой шпат	15
FeO	Не обн.	П.п.п.	0,65	Гидраты глинозема	4
MnO	0,03	Сумма	100,21	Сфен	1
				Флогопит	1

Порошок породы интенсивно окрашивается ализарином, что свидетельствует о присутствии гидратов глинозема.

Химический анализ породы с пересчетом на минералогический состав приведен в табл. 11.

Заключение

Приведенный выше материал позволяет с полной достоверностью утверждать, что алтайские яшмы объединяют поделочные камни различные по составу и происхождению.

Ревневская яшма — это известково-силикатная порода, роговикового типа, у которой по А. Харкеру (1937) может наблюдаться тонкополосчатое сложение, заключающееся в чередовании прослоев различного состава, а также могут иметь место конкреционные текстуры. Тонкополосчатое сложение характерно для зеленоволнистой яшмы, а конкреционное для парчевой. А. Харкер также отмечает, что на низких ступенях метаморфизма осадков сравнительно бедных известью, известковые силикаты представлены эпидотовыми минералами, а магнезиальные — пироксеном, близким к диопсиду, или зеленой роговой обманкой, т. е. то же, что наблюдалось нами в ревневской яшме. Осадками, давшими при термальном метаморфизме ревневские яшмы, могли быть либо известковистые глины, либо известковистые сланцы.

Гольцовская яшма — первоначально стекловатая лава среднего состава, подвергшаяся низкотемпературному метаморфизму.

Риддерская яшма является метасоматически измененным вулканическим агломератом. К этому типу принадлежит также палевая яшма.

Черепанихинская сургучная яшма — жильное образование, связанное с низкотемпературными гидротермами, обогащенными кремнеземом

и окисным железом. Это месторождение сопоставимо с сургучными яшмами Урала (Уразовское, Старомуйнаковское). Отличие состоит в том, что на Урале аналогичные яшмы связаны с месторождениями марганца, чего не наблюдается на Алтае.

Белорецкий кварц — белоречит также является низкотемпературным гидротермальным жильным кварцем. К этому же типу принадлежит дендритная яшма Хаир-Кумира.

Коргонские яшмы представляют собой частично измененные кварцевые порфиры (копейчатая, красная), фельзиты (древовидная), туфолавы (серо-фиолетовая, сургучная, куличковая). К этому же типу принадлежит Андреевское месторождение красного порфира.

Кольванская яшма представляет собой типичный жильный кварцевый диорит.

Звонарь — слюдяной лампрофир.

Таким образом в группу пород, известных под названием алтайские яшмы, входят известковый роговик, кварцево-гематитовая жила, жильный кварц, слюдяной лампрофир, жильный кварцевый диорит, метаморфизованное стекло, эффузивы, туфолавы и вулканический агломерат кислой магмы. Перечисленные горные породы обладают преимущественно афанитовым сложением и хорошо принимают полировку.

При сопоставлении яшм Алтая и Урала выявляется резко выраженное различие их как в генезисе, так и в составе. Яшмы Алтая объединяют метаморфические, магматические и гидротермальные горные породы. Минералогический состав их характеризуется, с одной стороны, преобладанием кварца (белоречит, дендритная и сургучная яшмы), а с другой — наряду с кварцем широко развиты полевые шпаты, составляющие от трети до двух третей минералов породы; темноцветные: амфибол, эпидот, диопсид, хлорит, биотит присутствуют в значительных количествах.

Яшмы Урала образовались в результате кремненакопления, протекавшего в морских водоемах. Это собственно вулканогенно-осадочные осадки и породы (Страхов, 1966). Основными слагающими их минералами являются кварц и халцедон. В качестве примеси, иногда составляющей около трети минералов яшмы, присутствуют гранат, эпидот, пумпеллит, хлорит, актинолит, гематит, магнетит. Подчиненное значение на Урале имеют яшмы иного генезиса, такие как мулдакаевские роговики, аушкульские гранит-порфиры, калканские туфы и др. (Яковлева, 1970, 1971, 1972, 1973). Общим признаком для Алтая и Урала является то, что в том, и в другом случае яшмы претерпели низкотемпературную стадию метаморфизма.

ЛИТЕРАТУРА

- Вейц Б. И. Краткий обзор представлений о геологическом строении и металлогении Рудного Алтая.— Сб. «Минералогия полиметаллических месторождений Рудного Алтая», т. 1. Алма-Ата, 1957.
- Елисеев Н. А. Геологический очерк Калбы.— Сб. «Большой Алтай». Труды Казахстанской базы АН СССР, в. 5. 1936.
- Каледа Г. А. Основные черты эволюции кремнистого осадконакопления.— Сб. «Геохимия кремнезема». «Наука», 1966.
- Камишан И. С. Белорецкое месторождение кварца (Алтай).— Труды СОПСа, сер. сибирская, вып. 17. 1934.
- Кропачев С. М. Палеозойские формации Юго-Западного Алтая.— Изв. АН СССР, серия геол., 1973, № 9.
- Кузубный В. С. Особенности формирования вулканогенных формаций девона северо-западной части Рудного Алтая.— Советская геол., 1964, № 6.
- Курек Н. Н. Второстепенные полезные ископаемые Прииртышья.— Сб. «Большой Алтай». 1934, вып. 4.
- Нехорошев В. П. Краткий геологический очерк территории Большого Алтая.— Сб. «Большой Алтай». Труды Казахстанской базы АН СССР, вып. 4, 1934.
- Страхов Н. М. О некоторых вопросах геохимии кремния.— Сб. «Геохимия кремнезема». «Наука», 1966.
- Ферсман Е. А. Драгоценные и цветные камни России. т. 1. Изд-во СОПС АН СССР, Петроград, 1920; т. 2, Л., 1925.

- Ферман А. Е.* Очерки по истории камня, т. 1. Изд-во АН СССР, 1954.
- Фромберг Э. Д.* О гналокластитах на Рудном Алтае и их фаціальности.— Бюлл. Московского о-ва исп. природы, отд. геологии, т. XLIV (5), 1969.
- Фромберг Э. Д.* К вопросу о генезисе «Риддерских яшм».— Сб. «Новые данные о минералах СССР». Тр. Минер. музея, в. 22, 1973.
- Харкер А.* Метаморфизм ОНТИ—НКТП Главзолото, М., 1937.
- Хворова И. В.* Кремненакопление в геосинклинальных областях прошлого.— Труды ГИН'а, вып. 195, 1968.
- Швецов А. Я.* Генетические особенности алтайских яшм.— Сб. «Новые данные по геологии и полезным ископаемым Алтайского края». Изд-во НТГО СССР и ТО СССР, г. Прокопьевск, 1968.
- Швецов А. Я.* Геолого-петрографическая характеристика и генезис поделочных камней Коргонского месторождения.— Сб. «Новые данные по геологии и полезным ископаемым Западной Сибири». Изд-во Томского ун-та, вып. 4, 1969.
- Швецов А. Я.* К вопросу о петрологических особенностях и генезисе яшмовидных роговиков Ревневского месторождения поделочных камней.— Изв. Алтайского отд. Географического об-ва СССР, вып. 4, 1970.
- Яковлева М. Е.* Гранатсодержащие пестроцветные яшмы Южного Урала. Докл. АН СССР, 1970, 191, № 5.
- Яковлева М. Е., Путолова Л. С.* О минеральном составе некоторых яшм и о причине их окраски.— Сб. «Новые данные о минералах СССР». Труды Минер. музея им. А. Е. Фермана, вып. 20, 1971.
- Яковлева М. Е.* Минеральный состав некоторых разновидностей пестроцветных яшм Южного Урала.— Сб. «Новые данные о минералах СССР». Труды Минерал. музея, вып. 21, 1972.
- Яковлева М. Е.* Яшмы дер. Старомуйнаково Учалинского района Южного Урала.— Сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 22. «Наука», 1973.
- Яковлева М. Е.* О минералогическом составе Мулдакаевской, Аушкульской и Ташауловской яшмы Башкирской АССР.— Сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 22. «Наука», 1973.
- Anderson J. E.* Development of snowflake texture in a welded tuff Davis Mountains, Texas.— Bull. Geol. Soc. America, 80, 1969.

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

Г. А. АННЕНКОВА

ПОСТУПЛЕНИЯ В МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ МУЗЕЙ
им. А. Е. ФЕРСМАНА АН СССР
В 1972—1973 гг.

За 1972—73 гг. фонды Минералогического музея им. А. Е. Ферсмана АН СССР увеличились на 1600 образцов. Особенно отрадно, что систематическая коллекция пополнилась 86 новыми для Музея минеральными видами.

Ниже следует список этих минералов, большинство которых описаны в последнее десятилетие, в том числе 20 из них открыты советскими исследователями.

Агвиларит	Магаданская обл.
Аминовит	Тувинская АО, Дугду
Армстронгит	Монголия
Астролит	ГДР, Vogtland
Аурорит	США, Mine Aurola
Бертоссаит	Руанда, Buranga
Берцелиит	Швеция, Langban
Бианкит	Норвегия, Modum
Боливарит	Заир, Kobokobo
Борнеманит	Кольский полуостров, Ловозеро
Брунсвигит	ГДР, Radau — Tal
Вайлиит	США, Custer
Ванденбрандеит	Заир, Shinkolobwe
Вейлендит	Заир, Ngussa
Вейшенкит	ГДР, Bayeruth
Велоганит	Канада, Montreal
Вермландит	Швеция, Langban
Вуоннемит	Кольский полуостров, Ловозеро
Гаспеит	Австралия, Kambalda
Гекторит	Франция, Auvergne
Голландит	Норвегия, Hurdal
Гольдичит	Италия, Pozzuoli
Гоуерит	США, California
Даллит	Гренландия, Pimaussaq
Джимбоит	Япония, Higashikanaka
Зорит	Кольский полуостров, Ловозеро
Зусманит	США, Laytonville
Илезит	Япония, Hokkaido
Ильмайокит	Кольский полуостров, Ловозеро
Кайнозит	Норвегия, Hurdal
Калькурмолит	Франция, Mas. d'Allary

Кариннит	Швеция, Langban
Кафарсит	Швейцария, Binnethal
Кафегидроцианит	Красноярский край
Кенияит	Кения, Magadi
Кентролит	Швеция, Langban
Коннелит	Корсика, Fontana Rossa
Коашвит	Кольский полуостров, Хибиньы
Краузит	Италия, Pazzoli
Ктенасит	Норвегия, Modum
Куперит	ЮАР, Transvaal
Кюрьенит	Габон, Moupana
Лантанит	Швеция, Bastnäs
Лешательерит	ФРГ, Steinheim
Ловдарит	Кольский полуостров, Ловдарит
Лонсдэлит	Красноярский край, р. Поппгай
Мекрохивит	Венгрия, Печ
Метастибнит	Таджикская ССР, Джижикрут
Монсмедит	Румыния, Baia Sprie
Монтронидит	США, California
Мунанит	Габон, Moupana
Натриевый бетпакдалит	Казахская ССР
Натролит тетрагональный	Гренландия, Pimaussaq
Натрофосфат	Кольский полуостров, Хибиньы
Нейборит	Восточная Сибирь
Ниссонит	США, San Benito
Парагопсит	Замбия, Kabwe
Пентландит серебросодерж.	Красноярский край, Талнах
Пикротрифрит	Швеция, Langban
Пинакнолит	Швеция, Langban
Плюмбоферрит	Швеция, Jakobsberg
Пэнквилксиг	Кольский полуостров, Ловозеро
Рагинит	Греция, Allchar
Раит	Кольский полуостров, Ловозеро
Ранкамаит	Заир, Mumba
Ранкилит	Аргентина, La Rioga
Роценит	Франция, Bretagne
Рошерит	Бразилия, Minas Gerais
Сабугалит	Португалия, Castelejo
Сидеронатрит	Туркменская ССР, Бодяг
Солонгаит	Бурятская АССР, Сологдо
Стрелкинит	Казахская ССР
Таллиевый ярозит	Таджикская ССР
Тенгерит	Канада, Ontario
Томбаргит	Норвегия, Hogetveit
Умбозерит	Кольский полуостров, Ловозеро
Феррисимплезит	Тувинская АО, Хаву-Аксы
Фидлерит	Греция, Laurium
Филловит	Уганда, Kabiga
Флоренсит	Урал, Таджикская ССР, Венгрия
Хромамезит	Урал, Сарана
Цезий — куплетский	Таджикская ССР
Церотунгстит	Руанда, Bugarama
Цирсиалит	Кольский полуостров, Хибиньы
Черныхит	Казахская ССР, Каратау
Эрикаит	ГДР, Thüringen

В 1972—73 гг. по сравнению с предыдущими годами Музей уделял значительно больше внимания расширению прямых контактов с крупнейшими геологическими организациями нашей страны с целью пополнения своих фондов.

Обширный (более 300 образцов) и очень ценный материал поступил от сотрудников Института геологии АН Таджикской ССР и Памирской экспедиции Геологического управления той же республики. Образцы, переданные отделом полезных ископаемых Института геологии, представляют характерные типы руд сурьмяных, вольфрамовых, молибденовых, олово- и золоторудных месторождений Таджикской ССР.

Привлекает внимание материал С. А. Морозова по хрусталеносным жилам, где наряду с типичными минералами — аксессуориями (гематит,

пальгорскит, клейофан) имеются такие уникальные образцы, как мелкозернистая самородная сера в пустотках неокисленного пирита и кварца, а также кристалл кварца, пронизанный тонкими $0,5 \times 10$ мм иголками скаполита.

В. Д. Дусматов значительно дополнил музейную коллекцию минералов из пегматитов кварцосодержащих сиенитов Тянь-Шаня. О некоторых образцах из этих щелочных пегматитов со специфической редкометаллической минерализацией уже сообщалось в предыдущем обзоре, однако материал 1972 г. характеризуется большим разнообразием минеральных видов (всего 22 названия). В фонды Музея записаны флоренсит, шизолит, астрофиллит, мизерит, псевдоморфозы торита по эканиту и пр.

Коллекция обогатилась хорошо образованными кристаллами стилвеллита (14×15 мм), эвдиалита (30×50 мм), нептунита (12×30 мм), эканита (3×5 мм).

Подобные кристаллы чрезвычайно редки и потому представляют огромную ценность.

Особый интерес вызывает коллекция Э. А. Дмитриева по Восточному Памиру — лейцит и псевдолейцит, прозрачные кристаллы розового и бесцветного скаполита, пироп из трубки «Эклогитовая».

Многие экспонаты были переданы сотрудниками Института геологии вместе с оттисками статей, где приводятся первые описания этих образцов. Такие образцы стали эталонными в музейной коллекции. Например, таллиевый ярозит и баритоцелестин В. В. Могоаровского, валлентинит Т. И. Новиковой, ряд образцов С. А. Морозова, В. Д. Дусматова.

Большой материал передан геологами Памирской экспедиции Геологического управления Таджикской ССР. На месторождении Кухи-Лал Я. А. Гуревичем собраны прекрасные образцы клиногумита и шпинели. Размеры отдельных образований крупнокристаллической шпинели густого розового тона достигают 10×13 см, а светло-коричневого клиногумита 3—5 см.

Сейчас это месторождение, известное еще в средние века, снова разрабатывается, и прозрачные разности шпинели и клиногумита высоко ценятся ювелирами. Удивительны находки на Памире редковстречающихся сульфидов — фрейбергита, лёллингита, пираргирита, висмутина. В том, что от памирских геологов поступили столь редкие образцы, большая заслуга А. С. Червяковой, заведующей музеем Памирской экспедиции.

Разнообразный материал передан научными сотрудниками Института геологии и геофизики СО АН СССР и музеем при этом институте (г. Новосибирск). Обширна коллекция по Талнахскому месторождению Красноярского края: хизлевудит, талнахит, валлериит, кубанит, ковеллин, таумасит, сепиолит, разноокрашенные ангидриты. Редкие минералы — онофрит (первая находка в СССР), гвадалкацарит, сауковит из Горного Алтая — получены от В. И. Васильева. Голубой сапфирин из Горной Шории передан Ю. Н. Колесником, а И. В. Завьяловой — образец и шлиф с грандидьеритом, который был впервые в Союзе обнаружен ею в Забайкалье.

Особо следует отметить помощь в сборе экспонатов со стороны сотрудников отдела экспериментальной минералогии и ее руководителя А. А. Годовикова. Ими переданы не только минералы Сибири, но и ряд прекрасных музейных образцов Урала (бавенит и маргарит), Закарпатья (кристаллы сингенита, синего галита), Грузии (эрионит) и, наконец, два уникальных штуфа — висмутин из Киргизской ССР и колеманит из США. Пополнили экспозицию Музея и различные формы минеральных агрегатов из пещер Горного Алтая, поступившие от И. А. Белицкого.

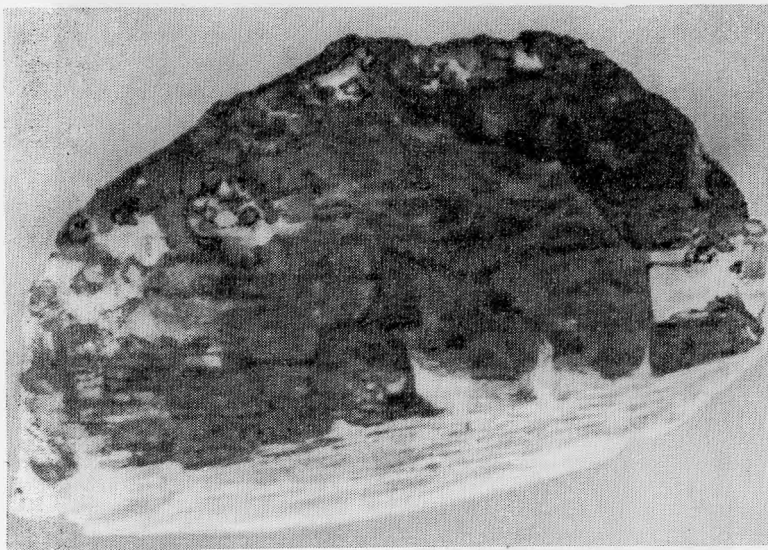


Рис. 1. Бромеллит СССР. Вес 780 г

По-прежнему поддерживаются тесные связи музея с Кольским филиалом АН СССР. Оттуда были получены эффектные штуфы ставролита с кристаллами до 4×10 см и эталонная коллекция минералов, обнаруженных в пегматоидной залежи г. Карнасурт Ловозерского щелочного массива. Среди них новые минералы — ильмаюкит, раит, зорит, ловдарит, вуонемит, пэнквилксит и минералы, впервые найденные на территории СССР — маунтинит и серандит. Все они присланы в музей одним из авторов — И. В. Буссен. Музейная экспедиция на г. Карнасурт летом 1973 г. значительно расширила список минералов этого месторождения, имеющихся в музее и, помимо того, позволила пополнить обменный фонд образцами раита, ильмаюкита, пэнквилксита и других новых минералов.

Как и в прошлые годы, многие выставки музея обогатились новыми примечательными экспонатами, переданными непосредственно исследователями и любителями камня. Так, появились в музее манассеит из Мурманской области и глаукохроит из бассейна р. Нижняя Тунгуска, прозрачный поллуцит из Средней Азии и велериит из Тувы, уникальные по размерам андорит и диафорит из Якутской АССР.

Очень интересны два образца из метеоритных кратеров, где под влиянием ударной волны образовались такие специфические минералы как коэсит с лешательеритом (кратер Стейнхейм, ФРГ) и лонсдэлит с алмазом в импактите (р. Полигай, Красноярский край), переданный В. Л. Массайтесом.

Об оригинальном минералогическом составе метасоматитов Украинской ССР свидетельствуют образцы геолога Е. П. Гурова — веберит, криолит, прозопит, томсенолит, пахнолит, ральстонит.

Любопытные находки были сделаны в последние годы на старых, хорошо известных месторождениях Урала. Так, из Березовского месторождения присланы образцы кристаллов оранжевого шеелита, причем один из кристаллов в виде октаэдра имеет высоту 3,5 см. Из Сарановского месторождения, давно известного своими образцами уваровита, получен хромаезит, который служит яркой иллюстрацией изменения окраски из-за примеси хрома в структуре. Окраска меняется в зависи-

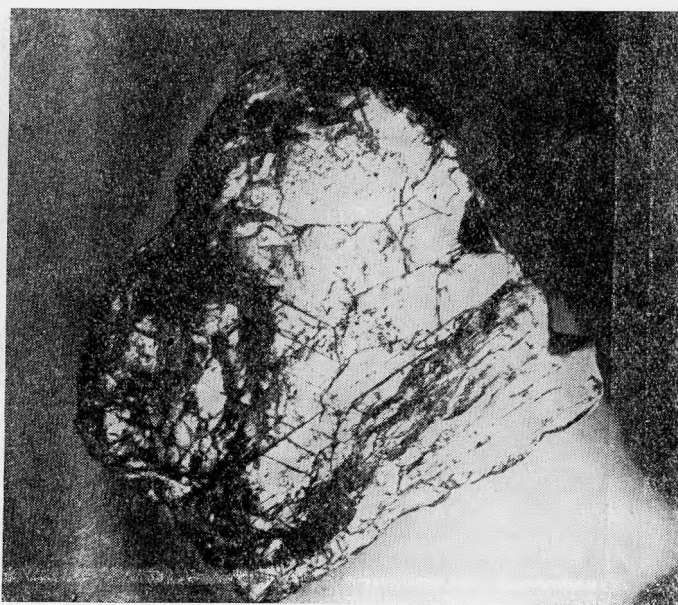


Рис. 2. Полилитионит. Тянь-Шань. Размер пластин 8×10 см

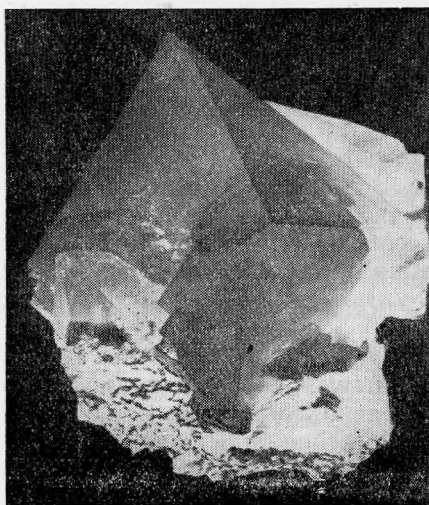


Рис. 3. Кварц. Месторождение Тетюхе Приморского края. Высота кристалла 7 см

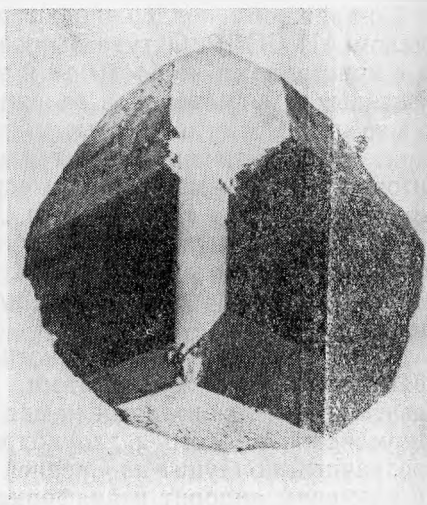


Рис. 4. Сера. Водинское месторождение Куйбышевской обл. Высота кристалла 12 см

мости от характера освещения: при дневном свете — перламутрово-серая, при искусственном — густо-сиреневая. Образец передан в музей любителем Б. Н. Мизериным и экспонируется на выставке «Причины окраски минералов».

На выставке «Минералообразующие процессы» в витрине «Кимберлиты» демонстрируются два образца борта весом 131,4 и 64,4 г. Эта уникальная находка была сделана на первом советском месторождении алмазов — трубке «Мир» в Якутской АССР. К уникальным образцам относится кристалл микроклина 18×25 см, на гранях которого можно

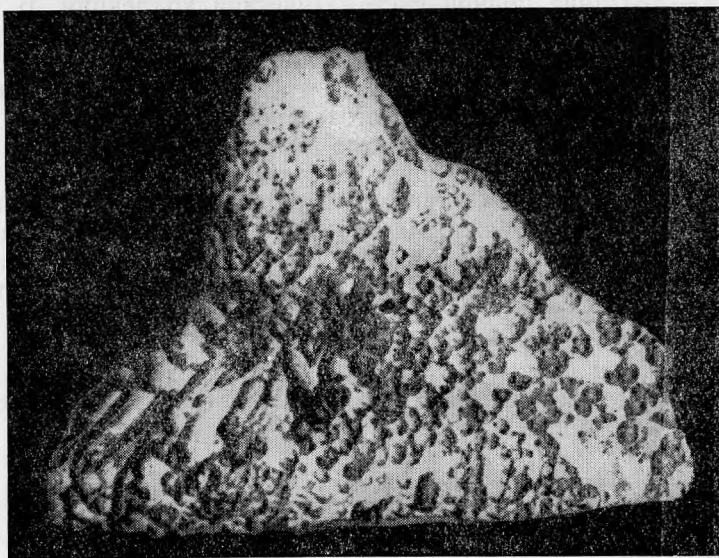


Рис. 5. Пирит. Михайловский карьер Курской магнитной аномалии. Размер 17×23 см

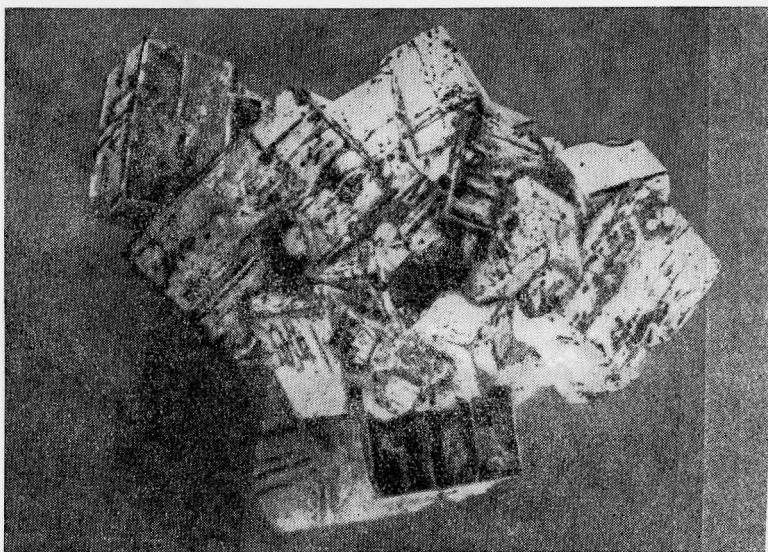


Рис. 6. Пирит. Берзовский завод, Урал. Ребро наибольшего кристалла 3 см

насчитать более 120 ромбоэдрических кристаллов фенакита диаметром от 0,5 до 1,5 см.

В течение 1972—73 гг. из зарубежных месторождений 47 стран мира получено 360 образцов, и, что особенно важно,— каждый шестой образец представляет новый для музея минеральный вид. Резкое увеличение по сравнению с прошлыми годами числа новых минералов связано с созданием и рассылкой многочисленным зарубежным корреспондентам списка «Минералы, отсутствующие в музее». Более целенаправленный обмен позволяет теперь успешно решать одну из основных за-

дач музея — создание полной систематической коллекции. В этом отношении весьма плодотворным был обмен с Францией, Данией, Италией, Норвегией. Помимо новых минералов, музей получил и ряд других коллекционных образцов: друзу церуссита из Конго, кристаллы до 5 см гроссуляра из Мексики, штуп густозеленого хризопраза из Польши. Поражает размерами кристалл светло-желтого вульфенита из Конго — основание тетрагональной дипирамиды составляет 5 см.

Забываясь о дальнейшем укреплении и расширении контактов как с советскими, так и с зарубежными учреждениями, музей активно пополняет свой обменный фонд. Кроме уже упоминавшихся новых минералов г. Карнасурт, в обменный фонд поступили образцы воджинита, голубого франколита, апанайта, кристаллы сингенита и разнообразные минералы Кольского полуострова.

Минералогический музей АН СССР благодарит всех специалистов и любителей камня Советского Союза и других стран, принявших участие в пополнении коллекции.

Е. П. ГУРОВ, Е. П. ГУРОВА

ИТТРОСИНХИЗИТ ИЗ КАМЕРНЫХ ПЕГМАТИТОВ

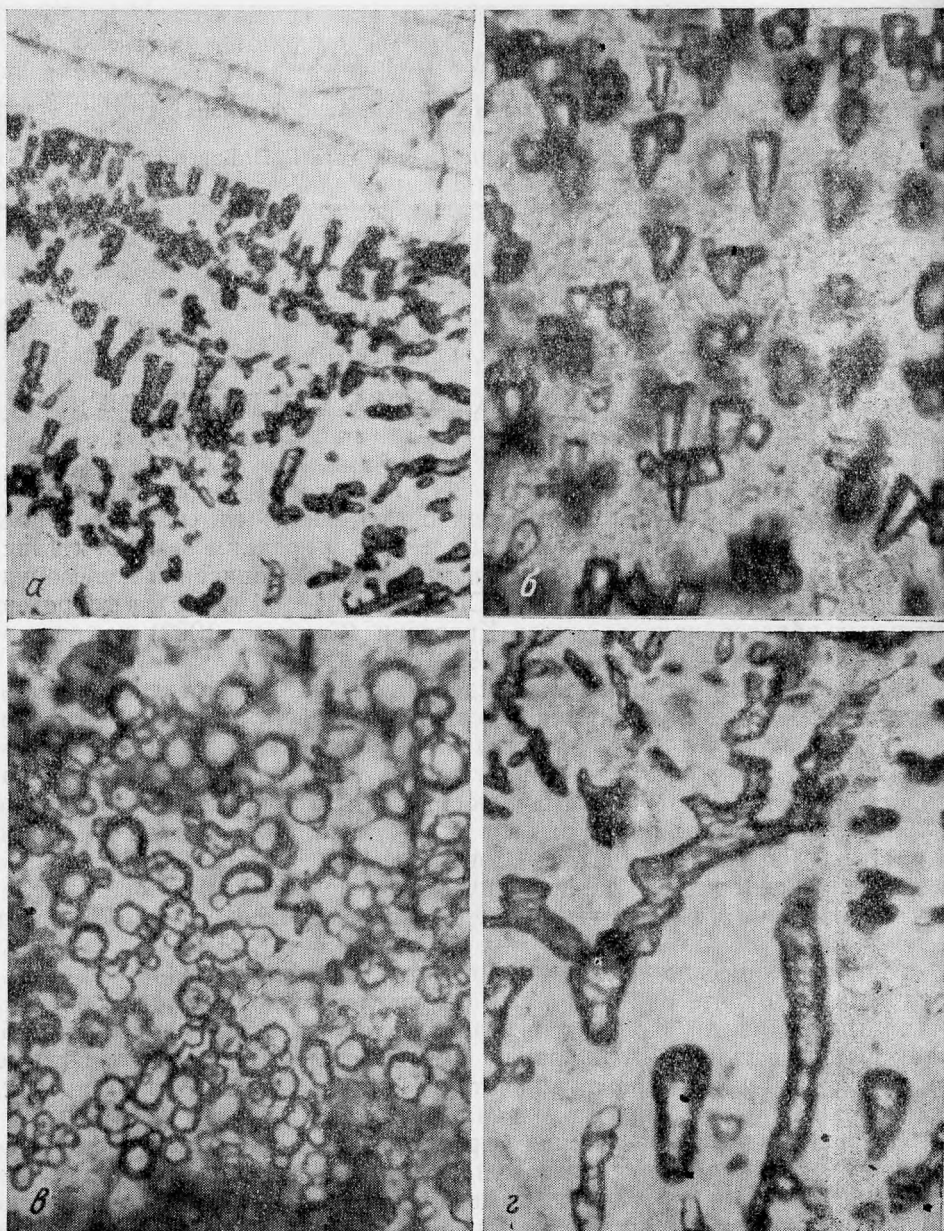
Итросинхизит является разновидностью синхизита, состав которого отличается высоким содержанием иттрия и редких земель иттриевой группы. До последнего времени минерал был описан в железорудном месторождении Скраб Оукс в США (Smith et al., 1960), в гидротермальных образованиях гранитов Киргизии (Семенов, 1959) и в пегматитах Колорадо (Levinson, Vogur, 1962).

Итросинхизит установлен в виде включений в кристаллах зонального флюорита из камерных пегматитов Украины. Флюорит с включениями иттроксинхизита распространен в камере одного из пегматитовых тел, где его кристаллы нарастают на поверхности кристаллов розового микроклина. Кристаллы флюорита имеют октаэдрическую, реже кубоктаэдрическую форму, размер их составляет от 1—2 до 7—10 см. Кристаллы флюорита отчетливо зональны: они имеют непрозрачное ядро, окруженное двумя концентрически расположенными зонами зеленого прозрачного флюорита. Размер непрозрачных ядер колеблется от 1 до 4—5 см.

Микроскопическое изучение внутренней непрозрачной зоны кристаллов показывает, что она состоит из бесцветного флюорита с включениями итросинхизита. Показатель преломления флюорита равен 1,4345, что свидетельствует о содержании суммы редких земель в его составе около 0,5% (Гуров, Гурова, в печати). Параметр элементарной ячейки, вычисленный по дебаеграмме, равен 5,46 Å.

Итросинхизит во включениях представлен удлиненными кристаллами и образованиями неправильной формы. Наблюдается блоковое строение флюорита с включениями итросинхизита. В пределах зон роста и блоков размером от 1×1 до 3×3 мм кристаллы и удлиненные выделения итросинхизита имеют одинаковую ориентировку, при которой они располагаются перпендикулярно зонам роста вмещающего флюорита по плоскости (111). При этом плоскость (001) итросинхизита совпадает с плоскостью (111) флюорита. Отклонение от общего направления для отдельных кристаллов итросинхизита достигает 3—8°, незначительная часть кристаллов имеет беспорядочную ориентировку (рис. 1, а, б). Отдельные зоны роста и блоки флюорита отличаются по содержанию включений итросинхизита, которое колеблется от 3—5 до 12—15% и наиболее часто составляет 7—10%.

Размер выделений итросинхизита составляет от 0,005×0,01 мм до 0,015×0,035 мм, в отдельных случаях встречаются кристаллы итросинхизита размером до 0,050×0,200 мм. Кристаллы итросинхизита имеют призматическую, бочковидную и пулевидную форму с отношением длины к толщине 2:1 до 4:1 (рис. 1, б). Наиболее широким распро-



Включения итросинхизита во флюорите

a — граница внутренней зоны кристалла флюорита с включениями итросинхизита с внешней прозрачной зоной, увел. 120, без анализатора; *б* — призматические и пулевидные кристаллы итросинхизита, увел. 400, без анализатора; *в* — поперечный разрез кристаллов итросинхизита, увел. 400, без анализатора; *г* — удлиненные и ветвящиеся выделения итросинхизита, увел. 550, без анализатора

странением пользуются асимметричные кристаллы пулевидной формы, ориентированные тупым концом по направлению роста. Поперечные разрезы кристаллов итросинхизита имеют гексагональную форму (рис. 1, *в*), для части выделений характерна округлая форма поперечных сечений. Кроме кристаллов призматического габитуса, часто наблюдаются выделения итросинхизита неправильной удлиненной формы, а также дендритоподобные ветвящиеся образования (рис. 1, *г*).

Таблица 1

Межплоскостные расстояния иттрросинхизита из пегматитов Украины

I			II		III		I			II		III		
hkl	I	d/n	I	d/n	I	d/n	hkl	I	d/n	I	d/n	I	d/n	
0002			5	9,0			30 $\bar{3}2$	5	1,833	1	1,83	1	1,827	
			0,5	5,6						2	1,73	2	1,731	
	4	4,49	5	4,50						1	1,70			
	1	4,15					31 $\bar{4}0$	1	1,664	1	1,66	2	1,655	
11 $\bar{2}0$	10	3,47	7	3,47	7	3,46		1*	1,648	0,5	1,64			
11 $\bar{2}1$	2	3,22	1	3,22			22 $\bar{4}2$	2	1,617	6	1,62	3	1,621	
	1*	3,15			5	3,13		1	1,526					
	6	3,02	4	3,00			30 $\bar{3}4$	2	1,499	6	1,49	3	1,496	
					3	2,86				0,5	1,46			
11 $\bar{2}2$	10	2,74	8	2,75	10	2,74	11 $\bar{2}6$	3	1,377	9	1,37	7	1,377	
			1	2,62						1	1,34			
	1	2,43								1	1,31	3	1,315	
0004	2	2,26	3	2,25	5	2,25				0,5	1,28			
					1	2,14				7	1,26	3	1,259	
	3	2,03	0,5	2,04	1	2,03	41 $\bar{5}2$	2	1,264	4	1,20	3	1,201	
30 $\bar{3}0$	8	2,00	9	2,00	10	1,998		2	1,203			2	1,156	
	1*	1,926			6	1,935		1	1,150			2	1,134	
11 $\bar{2}4$	8	1,889	10	1,89	10	1,889		3	1,132					
			1	1,86				2*	1,117					
								1	1,072					
									$a_0 = 6,94 \text{ \AA}$		$a_0 = 6,92 \text{ \AA}$		$a_0 = 6,94 \text{ \AA}$	
									$c_0 = 9,00 \text{ \AA}$		$c_0 = 9,00 \text{ \AA}$		$c_0 = 8,98 \text{ \AA}$	

*—иттрросинхизит из пегматитов Украины. Условия съемки: Fe-излучение, $D=57,3$ мм, $d=0,5$. 2-иттрросинхизит из Колорадо (Levinson, Вогур, 1962). 3-иттрросинхизит из Киргизии (Семенов, 1959; 1963).

1—линии флюорита.

В пределах подобных выделений минерал сохраняет одинаковую ориентировку. Рост подобных образований начинается из одной точки, и разветвление происходит в направлении роста кристаллов. Отношение длины к толщине таких выделений достигает 8 : 1 — 10 : 1.

В шлифах иттрросинхизит бесцветный, часть зерен имеет слабый желтоватый или буроватый оттенок. Показатели преломления для монохроматического света с $\lambda=589$ нм равны: $N_e=1,748$, $N_o=1,650$, двупреломление 0,098. Минерал одноосный, оптически положительный. Наблюдается спайность по (0001). В поперечных разрезах кристаллов иногда наблюдается слабо выраженная зональность, выраженная в небольших колебаниях показателя преломления.

В табл. 1 приведена рентгенограмма изученного иттрросинхизита, и для сравнения рентгенограмма иттрросинхизита из Колорадо и Киргизии. Величины межплоскостных расстояний украинского иттрросинхизита очень близки к межплоскостным расстояниям иттрросинхизита из других месторождений. Рассчитанные по дебаеграмме параметры элементарной ячейки иттрросинхизита составляют: $a_0=6,94$, $c_0=9,00$ А, что соответствует параметрам ячейки эталонного минерала (Семенов, 1959, 1963). Линии с межплоскостными расстояниями 3,15, 1,926, 1,648 и 1,117 А принадлежат примеси флюорита.

Состав редких земель был определен спектральным методом для однородных иттрросинхизитово-флюоритовых агрегатов. Содержание суммы редких земель в этих сростках составляет 4,64%. Содержание суммы

редких земель во флюорите по оптическим данным составляет около 0,5%. Таким образом, состав редких земель в итросинхизитовофлюоритовых агрегатах приблизительно на 90% определяется итросинхизитом. Состав редких земель в сростках приведен в табл. 2. Для сравнения в

Таблица 2
Состав редких земель в итросинхизит-флюоритовых агрегатах

Обра- зец	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
1	14,42	25,81	3,02	15,09	3,45	—	3,0
2	8,01	27	4,3	11	4,5	0,2	4,0

Образец	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
1	—	2,59	0,71	2,16	0,43	3,02	0,47	25,81
2	1	4,8	0,8	2	0,1	1	0,3	31

1 — итросинхизит — флюоритовые агрегаты из пегматитов Украины. Состав редких земель определен спектральным методом в ИМГЭ АН СССР и МГ СССР, аналитик Ю. А. Левницкая; 2 — итросинхизит из Киргизии по Е. И. Семенову (1959).

таблице приведен также состав редких земель в итросинхизите из Киргизии (Семенов, 1959). Отношение суммы редких земель цериевой группы к редким землям иттриевой группы составляет 1,62, для итросинхизита из Киргизии это отношение равно 1,22.

Образование зональных кристаллов флюорита с микровключениями итросинхизита происходило на заключительных стадиях пегматитового процесса. Своеобразные условия образования итросинхизита в виде включений во флюорите при их одновременной кристаллизации привели к формированию асимметричных, искаженных кристаллов и дендритовидных образований этого минерала. Температурные условия образования описываемых минералов по данным определения температур гомогенизации газово-жидких включений во флюорите охватывают интервал в 490—460° С.

ЛИТЕРАТУРА

- Гуров Е. П., Гурова Е. П. Определение состава редкоземельных флюоритов с помощью их показателей преломления. — Докл. АН УССР, в печати.
- Семенов Е. И. О возможном новом фторкарбонате редких земель. Труды ИМГРЭ АН СССР, 1959, вып. 2.
- Семенов Е. И. Минералогия редких земель. М., изд. АН СССР. 1963.
- Smith W. L., Stone J., Ross D. R., Levine H. Doverite, a possible new yttrium fluocarbonate from Dover, Morris County, New Jersey. Amer. Mineralog., 1960, 45, N 1—2.
- Levinson A. A., Borup R. A. Doverite from Cotopaxi, Colorado. Amer. Mineralog., 1962, 47, N 3—4.

В. А. ДРИЦ, Е. И. СЕМЕНОВ

**СТРУКТУРНО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА
ЭФЕСИТА ИЗ ЮЖНОЙ ГРЕНЛАНДИИ**

В центральной гидротермальной зоне одного из пегматитов кодалит — нефелиновых сиенитов (щелочной массив Илимауссак, Южная Гренландия) одним из авторов работы (Семенов, 1969) была обнаружена «белая слюда», которая в ассоциации с цеолитами (натролит, анальцит) образует белые гексагональные пластинки размером до $3 \times 3 \times 1$ мм. Как видно из табл. 1, химический состав и некоторые другие свойства исследуемого минерала близки к эфеситу $\text{NaLiAl}_2(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}) \cdot (\text{OH})_2$, описанному Шеллером (Sheller et al., 1967).

Рентгеновское изучение образца подтвердило его принадлежность к слоистым минералам. Вайсенбергограммы и рентгенограммы вращения монокристаллов содержали целочисленную серию базальных отражений $00l$ с $d(001) = 9,54 \text{ \AA}$ и четкие рефлексы hkl с $k = 3n$. На вайсенбергограммах большей части исследуемых монокристаллов отражения hkl с $k \neq 3n$, как правило, дискретно не наблюдались на фоне сильного диффузного рассеяния, обусловленного «размазыванием» узлов обратной решетки с данными hk ($k \neq 3n$) вдоль оси c^* . Эти результаты свидетельствуют о наличии в структуре минерала нарушений, связанных с

Таблица 1
Химический состав и свойства слоистых алюмосиликатов

Компоненты	1М-эфесит Илимауссак	2М-эфесит Постмас- бург	Полилитионит Илимауссак	Компоненты	1М-эфесит Илимауссак	2М-эфесит Постмас- бург	Полилити- онит Или- мауссак
SiO_2	34,12	30,87	61,40	a_0	5,11	5,12	5,21
Al_2O_3	49,70	51,68	12,99	b_0	8,86	8,85	8,97
Fe_2O_3	0,49	0,47	0,27	c_0	9,69	19,30	10,08
CaO	0,88	0,02	—	β	$100^\circ 12'$	$95^\circ 05'$	$100^\circ 48'$
MgO	—	0,09	0,02	D	2,86	2,96	2,80
MnO	—	0,12	0,09	$2V$	-60°	-43°	-0°
Li_2O	2,61	3,66	7,18	Ng	1,62	1,625	1,56
Na_2O	8,19	7,69	0,19	Np	1,60	1,592	1,53
K_2O	0,21	0,16	10,98				
H_2O	(4,59)	4,98	0,52				
Прочие		0,24	6,73				
Сумма	100,79	99,98	100,36	Авторы: Shaller et. al. Е. И. Семенов (1969) (1967)			

неупорядоченными разворотами последовательных слоев на углы, кратные 120° . Такого рода неупорядоченные структуры слюд принято относить к политипной разновидности $1Md$.

Среди большого числа изученных монокристаллов некоторые из них характеризуются четкими дифракционными картинками с точечными рефлексами hkl и отсутствием диффузного рассеяния. Индицирование отражений показало, что эти кристаллы относятся либо к политипной модификации $1M$ с параметрами ячейки: $a=5.11$, $b=8.86$, $c=9.69$ Å, $\beta=100^\circ 12'$, либо к политипной модификации $2M_1$ с параметрами: $a=5.11$, $b=8.86$, $c=19.14$ Å, $\beta=95^\circ$.

Анализ порошкограммы исследуемого минерала (табл. 2) подтвердил результаты рентгеновского изучения отдельных монокристаллов в том отношении, что основная часть образца представлена модификацией $1Md$. Действительно, на порошкограмме в области межплоскостных расстояний от 4.5 до 2.6 Å отсутствуют рефлексы $11l$ и $02l$, свойственные упорядоченным разновидностям слюд. Все остальные отражения порошкограммы имеют индекс $k=3n$. (табл. 2).

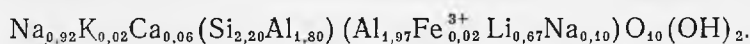
Таблица 2

Межплоскостные расстояния и относительные интенсивности отражений на порошкограмме эфесита

l	d	hkl	$d_{рас.}$	l	d	hkl	$d_{рас.}$
10	9,54	001	9,54	4	2,17	$20\bar{3}, 132$	2,166
5	4,78	002	4,77	5	2,08	$202, \bar{1}33$	2,077
6	4,43	020	4,43	6	1,915	$\bar{2}04, 133$	1,905
10	3,18	003	3,18	2	1,825	$203, \bar{1}34$	1,822
8	2,52	$200, \bar{1}31$	2,512	5	1,671	$\bar{2}05, \bar{1}34$	1,668
8	2,41	$\bar{2}02, \bar{1}31$	2,404	6	1,598	$204, \bar{1}35$	1,596
2	2,33	$201, \bar{1}32$	2,330	10	1,476	$060, \bar{3}31$	0,476

Изучение образца электроннографическим методом косых текстур показало, что на первом эллипсе на фоне непрерывного рассеяния присутствуют дискретные рефлексы, которые были проиндицированы в однослойной моноклинной ячейке с параметрами, близкими к значениям, определенным рентгенографически.

По данным химического анализа рассчитана следующая химическая формула минерала:



Поскольку на половину ячейки приходится лишь одна позиция для межслоевых катионов, то избыток Na пришлось поместить в октаэдрические позиции 2 : 1 слоев. Возможно, однако, что содержание Na_2O в химическом составе минерала завышено. Отсутствие необходимого количества материала не позволило провести повторный анализ химического состава образца.

Таким образом, на основании имеющегося экспериментального материала можно заключить, что изучаемый минерал является триоктаэдрической $Na-Li$ слюдой из группы эфесита. В структурном отношении образец представлен смесью модификаций $1M$, $2M_1$ и $1Md$. В этом, в сущности, и состоит основное отличие исследуемого минерала от эфесита модификации $2M_1$, описанного Шеллером с соавторами (Shaller et al., 1967).

По химическому составу $2M_1$ эфесит (Shaller et al., 1967) ближе к идеальному $\text{Na}(\text{Si}_2\text{Al}_2)(\text{Al}_2\text{Li})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ как в отношении степени замещения Si на Al, так и в отношении содержания Li. Это хорошо видно из сравнения данных химического анализа обоих образцов (табл. 1).

Разный характер наложения последовательных слоев в $1M$ и $2M_1$ поли типах обусловил и их разные оптические свойства. Если в $2M_1$ эфесите угол $2V = -43^\circ$, то в $1M$ поли типе значение этого угла равно -60° . Отсутствие порядка в наложении слоев (в отношении поворотов на углы, кратные 120°) обусловило оптически одноосный характер большинства кристаллов исследуемого образца.

Эфесит существенно отличается от другой литиевой однослойной слюды Илимауссака — полилитнионита составом межслоевых промежутков (Na вместо K), тетраэдров ($\text{Si}_{2.2}\text{Al}_{1.8}$ вместо Si_4) и октаэдров (Al_2Li вместо Li_2Al). По размерам ячейки в плоскости слоя и наблюдаемым значениям $d(001)$ эфесит близок к парагониту и маргариту.

Данных о составе и размерах элементарной ячейки в принципе достаточно для построения идеализированной модели реальной структуры эфесита. Рассмотрим отдельно особенности строения трех основных структурных элементов эфесита: октаэдрических и тетраэдрических сеток и межслоевых промежутков. Известно, что в Al-содержащих диоктаэдрических минералах (например, в маргарите) катионы занимают две из трех независимых октаэдрических позиций. Их распределение в плоскости слоя строго упорядоченное и каждая вакантная октаэдрическая позиция окружена шестью ближайшими катионами Al. Анионы, образующие боковые ребра каждой пары заселенных октаэдров, стремясь экранировать эффект электростатического отталкивания катионов, смещаются навстречу друг другу. Соответственно, удлиняются ребра, общие пустому и заселенному октаэдрам. В результате подобных искажений октаэдрической сетки размеры пустых октаэдров оказываются существенно больше, чем заселенных.

Поскольку в случае эфесита размеры ячейки в плоскости слоя даже несколько меньше, чем a , b параметры маргарита и парагонита, то естественно предположить, что в октаэдрических сетках структуры эфесита реализуется упорядоченное распределение катионов Al и Li, при котором каждый атом Li заселяет положения, которые в случае маргарита и парагонита были вакантными.

Можно показать, что для Al-содержащих диоктаэдрических минералов, состоящих из 2:1 слоев, среднее межатомное расстояние $d(\text{Al}-\text{O})$ зависит от величины параметра следующим образом:

$$d = 0,175b + 0,358.$$

Поскольку для эфесита $b = 8,86 \text{ \AA}$, то $d(\text{Al}-\text{O}) = 1,91 \text{ \AA}$. При заданном d и b в случае упорядоченного распределения катионов можно определить все основные характеристики октаэдрической сетки на основании следующих соотношений (Дриц, 1969, 1971):

$$4d^2(\text{Al}-\text{O}) = (b/3)^2 + t_s'^2; \quad d^2(\text{Al}-\text{O}) = \frac{t_u'^2}{3} + \frac{h_0^2}{4};$$

$$b = 2\sqrt{3}t_u \cos(30 - \varepsilon)$$

$$4\sqrt{2}d(\text{Al}-\text{O}) = 2t_u + t_s' + t_s; \quad d^2(\text{Al}-\text{O}) = \frac{t_u'^2 \cos(30 + \varepsilon)}{3} + \frac{t_s'^2}{4}, \quad t_u' = 2t_u \sin(30 + \varepsilon);$$

$$d(\text{Li}-\text{O}) = \frac{t_u' + t_s'}{2\sqrt{2}}; \quad d^2(\text{Li}-\text{O}) = \frac{t_u'^2}{3} + \frac{h_0^2}{4}.$$

Здесь t_u и t'_u — длина ребер верхних и нижних крышек Al- и Li-октаэдров соответственно, t_s — длина боковых ребер, общих двум Al-октаэдрам, t'_s — длина боковых ребер, общих Al и Li-октаэдрам, ϵ — угол разворота верхних и нижних крышек Al-октаэдров относительно их геометрически правильного расположения, h_0 — высота октаэдрической сетки.

Расчеты показывают, что для эфесита $d(\text{Li—O})=2,156$ Å, $t_u=2,795$ Å, $t'_u=3,309$ Å, $t_s=2,423$ Å, $t'_s=2,787$ Å, $\epsilon=6^\circ 15'$, $h_0=2,046$ Å. Для сравнения приведем параметры ячейки и усредненные характеристики октаэдрической сетки маргарита (Takeuchi, 1965): $a=5,11$, $b=8,87$, $d(002)=9,547$ Å, $d(\text{Al—O})=1,912$ Å, $t_u=2,811$ Å, $t_s=2,421$ Å, $t'_u=2,784$ Å, $h_0=2,069$ Å. Таким образом, для октаэдров 2:1 слоя эфесита получились кристаллохимически оправданные межатомные расстояния.

При неупорядоченном распределении Si и Al по тетраэдрическим позициям структуры, которое обычно для большинства слоистых минералов, как это следует из структурной формулы минерала, усредненный состав тетраэдра равен $\text{Si}_{0,55}\text{Al}_{0,45}$. Для слоистых силикатов среднее расстояние тетраэдрический катион-анион для Si- и Al-тетраэдров равно 1,62 и 1,77 Å соответственно. При выполнении правила аддитивности среднее расстояние тетраэдрический катион-анион в случае исследуемого эфесита равно 1,687 Å, а среднее расстояние анион — анион — 2,755 Å.

Существенной характеристикой тетраэдрических сеток в структурах слоистых силикатов является параметр b_t , т. е. размер сетки в условиях, когда основания тетраэдров образуют гексагональный мотив с углом разворота тетраэдров $\alpha=0$. Можно показать, что для диоктаэдрических минералов, а также структур с упорядоченным распределением октаэдрических катионов выполняется соотношение:

$$b_t = 1,078 \cdot 24 \cdot d_t d_0 / b, \quad (1)$$

где d_t и d_0 — средние расстояния катион-анион в тетраэдрах и октаэдрах (Al-содержащих) структуры, b — наблюдаемый параметр структуры. Подставляя в выражение (1) необходимые данные ($d_t=1,687$ Å, $d_0=1,91$ Å, $b=8,86$ Å), получаем $b_t=9,473$ Å. Зная величину b_t , легко определить длину ребер оснований тетраэдров $l=b_t/2\sqrt{3}=2,752$ Å и угол разворота тетраэдров по формуле (Radoslovich, 1961):

$$\cos \alpha = b/b_t.$$

При $b_t=9,473$ Å угол $\alpha=20^\circ 42'$. Таким образом, разворот тетраэдров в структуре эфесита примерно такой же, как и в случае маргарита ($\alpha=21^\circ$), характеризующегося почти такой же степенью замещения Si на Al в тетраэдрах. В целом упаковка анионов в 2:1 слоях эфесита близка к кубической ($\alpha=30^\circ$).

Из имеющихся данных не трудно определить далее апикальные ребра ($l_a=2,758$ Å) и высоту ($h_t=2,25$ Å) тетраэдров. Сравнение базальных (2,752 Å) и апикальных (2,758 Å) длин ребер показывает, что тетраэдры имеют почти правильную форму.

Специфической особенностью эфесита является то, что положительный заряд в его структуре локализован не только в межслоевых промежутках, но и в октаэдрах 2:1 слоев. Рассчитаем валентные условия, которые получают анионы от окружающих их катионов. Валентное усилие, получаемое базальным кислородом от окружающих его двух тетраэдрических и одного межслоевого катиона в среднем равно

$$P_6 = 2 \frac{0,55 \cdot 4 + 0,45 \cdot 3}{4} + \frac{1,06}{6} = 1,95 \text{ в. е. (валентных единиц)}. \text{ Валентное}$$

усилие, получаемое апикальным анионом от трех октаэдрических и одного тетраэдрического катиона, равно

$$P_a = \frac{0,98 \cdot 3 + 0,77}{6} + \frac{0,55 \cdot 4 + 0,45 \cdot 3}{4} = 2,01 \text{ в. е.}$$

Среднее по четырем анионам $P_{\text{ср.}} = \frac{3P_o + P_a}{4} = 1,965 \text{ в. е.}$

Таким образом, в отличие от всех известных до сих пор слоистых силикатов, для которых $P_{\text{ср.}} \leq P_a$ (Дриц, 1972), в структуре эфесита $P_{\text{ср.}} > P_a$. Другими словами, в данном случае базальные кислороды более недонасыщены положительными валентностями, чем апикальные анионы. Это обстоятельство должно обусловить смещение катиона из центров тяжести тетраэдров в сторону базальных кислородов на величину порядка 0.02 Å (Дриц, 1972). Таким образом, расстояние от апикального аниона до тетраэдрического катиона должно равняться 1.707 Å, а соответствующее среднее расстояние до базальных кислородов — 1,680 Å.

Из полученных выше данных очевидно, что высота 2:1 слоя равна $h_o = 2h_i = 6 \cdot 54 \text{ Å}$ и, следовательно, высота межслоевого промежутка $\eta = 3 \text{ Å}$. Для того чтобы оценить среднее расстояние межслоевой катион-базальные кислороды, рассчитаем расстояние от центра тетраэдрической петли до ближайших трех анионов по формуле (Дриц, 1971):

$$r = \frac{1}{6} [\sqrt{3}b - (b_i^2 - b^2)^{1/2}] = 2 \text{ Å.}$$

Очевидно, что расстояние от межслоевого катиона до ближайших шести базальных кислородов равно:

$$r(\text{Na—O}) = (r^2 + \frac{\eta^2}{4})^{1/2} = 2,50 \text{ Å.}$$

Эта величина близка к ожидаемой (2,45 Å), особенно если учесть присутствие в межслоевых промежутках примеси катионов К.

Небольшие размеры межслоевого катиона обусловили не только максимально возможное закручивание тетраэдров относительно нормали к их основаниям, но и способствовали очень тесному сближению соседних 2:1 слоев ($\eta = 3,0 \text{ Å}$). Это обстоятельство в значительной степени объясняет (наряду с упорядоченностью в распределении Al и Li-катионов) столь небольшие значения a , b и $c \sin \beta$ параметров ячейки эфесита.

Из приведенных выше данных следует, что расстояние между апикальными кислородами тетраэдров, образующих дитригональную петлю, неодинаковы: четыре расстояния равны $t_u = 2,795 \text{ Å}$ и два — $t'_u = 3,309 \text{ Å}$. Как показал Такеучи (Takeuchi, 1965), в этих условиях осуществляется наклон тетраэдров, при котором базальные кислороды, лежащие в плоскости симметрии 2:1 слоев, «смещены» «внутрь» слоя. В результате поверхность, образуемая базальными кислородами, является «гофрированной». В случае 1M политипной модификации эфесита с пр. гр. C2/m наложение слоев осуществляется таким образом, что плоскости симметрии слоя совпадают с плоскостью симметрии структуры в целом. В этих условиях «впадины» поверхности одного слоя располагаются над (или под) «впадинами» поверхности другого слоя. Возможно, что по этой причине столь часто в структуре эфесита происходит нарушение порядка чередования слоев, приводящее к образованию неупорядоченных 1Md политипов. В структуре 2M₁ эфесита в связи с относительно разворотом слоев на $\pm 120^\circ$ возникают уже более когерентно «гофрированные» поверхности смежных слоев, когда «впадины» поверхности одного слоя располагаются над «выступами» поверхности другого слоя.

В заключение отметим, что эфесит может быть продуктом гидротермальной переработки полилитионита, который широко распространен в щелочных пегматитах Илимауссака. Как и в случае обычного процесса цеолитизации нефелина и содалита (с образованием гидроокиси алюминия), при этом происходит существенная концентрация алюминия.

Весьма любопытно, что все три политипные модификации эфесита обнаружены в одном и том же образце размером 5×5 см. Резко преобладает ($\sim 70\%$ всех случаев), особенно в крупных пластинках модификация 1Md. Остальные модификации (особенно 2M₁) встречаются в мелких чешуйках.

ЛИТЕРАТУРА

- Дриц В. А.* О соотношении средних меж-атомных расстояний катион — анион и анион — анион в простейших элементах кристаллической структуры — тетраэдрах и октаэдрах. — Кристаллография, 1969, № 00.
- Дриц В. А.* Закономерности кристаллохимического строения триоктаэдрических слюд. — Сб. «Эпигенез и его минеральные индикаторы». «Наука», 1971.
- Семенов Е. И.* Минералогия щелочного массива Илияусак», «Наука», 1969.
- Bailey S. W.* Status of clay minerals. — In: Clays and Clay minerals. 1966.
- Drits V. A.* Some structural and crystall-chemical features of layer silicates. — Proc. Internat. Clay Conf. Madrid, 1972.
- Takeuchi Y.* Structures of brittle micas. — Proc. 13th Nat. Conf. Clays and Clay Minerals. N. Y., 1—25. 1965.
- Shaller W. T., Carron M. K., Fleisher M.* Ephesite, a trioctahedral member of margarite group and related brittle micas. — Amer. Mineralogist, 52, N 11/12, 1967.

Г. А. ДЫМКОВА, Ю. М. ДЫМКОВ, Е. Г. ПАВЛОВ

ВНУТРЕННЕЕ СТРОЕНИЕ ЗЕРЕН МЕТАМИКТНОГО ЦИРКОНА

Проведено минераграфическое изучение акцессорного метамиктного циркона из двуслюдяных гранитов, содержащих в качестве сопутствующих акцессорных минералов апатит, молибденит, уранинит. Циркон образует слабоудлиненные призматические округлые кристаллы от 0,01 до 0,2 мм в длину. Рентгеноаморфен; инфракрасная спектроскопия (ИКС) подтвердила его метамиктное состояние. Радиографически установлено, что метамиктный циркон содержит уран. Внутреннее строение зерен исследовалось преимущественно в полированных шлифах до и после травления в парах HF минераграфически (в темном и светлом поле) и электронномикроскопически — путем изучения двуступенчатых самооттененных целлюлозо-угольных реплик на микроскопе ЭМ-7.

Травление метамиктных цирконов в парах концентрированной плавиковой кислоты в течение 5 сек. выявило сложное строение зерен (рис. 1, 2). Выделены следующие отличающиеся структурно внутренние области зерен:

- 1) области метамиктного состояния — с признаками раскristаллизации или без них;
- 2) области диффузионного изменения;
- 3) области раскristаллизации и перекristаллизации.

Зерна метамиктного циркона во всех случаях имеют агрегатное многофазовое строение, свойственное и другим метамиктным минералам (Беляева, 1971), и, по существу, представляют собой псевдоморфозы радиоактивного превращения (псевдокристаллы).

Области метамиктного состояния захватывают все зерно или сохраняются в виде реликтов среди участков изменения и регенерации. По объему — это резко преобладающие области, поэтому метамиктное состояние определяемое по ИКС, характеризует в целом весь концентрат циркона.

В ИК-спектрах цирконов, полученных и расшифрованных О. В. Щипановой, наблюдаются полосы поглощения 465, 520, 800, 1100, 1170, 1640, (2860, 2930) и 3300—3500 $см^{-1}$. Присутствие полосы 800 $см^{-1}$, свидетельствующей о наличии SiO_2 , и форма (размытые, широкие) полос валентных колебаний SiO_4 -тетраэдров (сдвиг к 1100—1200 $см^{-1}$) указывает, согласно М. В. Ахмановой (1963), на метамиктность минерала.

Метамиктность циркона подтверждается также сильной гидратацией, на что указывают полосы поглощения 1640, 3300—3500 $см^{-1}$ (деформационные колебания H_2O). Полосы 2800—2930 $см^{-1}$ могут быть связаны с присутствием глинистых минералов или органического вещества, а также с наличием иона оксония — H_3O^+ .



Рис. 1. Агрегатное строение псевдокристаллов метамиктного циркона *I*), расположенного среди хрупких минералов; *2* — молибденит; *3* — полевои шпат. Микрофото протравленного в HF полированного шлифа. Увел. 900

I — зона диффузионного изменения, *II* — «память» о зональности роста граней, *III* — участки частичной раскристаллизации

Наблюдения в проходящем свете также подтверждают метамиктность — изотропизацию цирконов, проявляющуюся в понижении интерференционной окраски.

Интерференционная окраска кристаллов циркона, расположенных в биотите и на контактах с ним, четко зональная, в центральных частях окраска малиновая и синяя, не выше второго порядка, по периферическим частям кристаллов окраска желтая и серая первого порядка. При одном никеле резко неравномерная шагреневая поверхность центральных частей цирконов подтверждает наблюдения в отраженном свете о наличии участков раскристаллизации циркона (образование микрокристаллического агрегата). В полевои шпате и кварце циркон более изотропизирован, интерференционная окраска его ниже; в краевых участках зерен преобладают серые интерференционные тона, в центральных — синие первого порядка. Менее выражена и шагреневая поверхность. Зональность цирконов при одном никеле слабо заметна. Появление зональности и снижение двупреломления при «саморазложении цирконов» было отмечено ранее В. Н. Лодочниковым (1947).

После протравливания в парах HF в отраженном свете участки изотропизации (метамиктизации) кажутся гладкими. Под электронным микроскопом в них отчетливо проступает сетка канавок травления, раз-

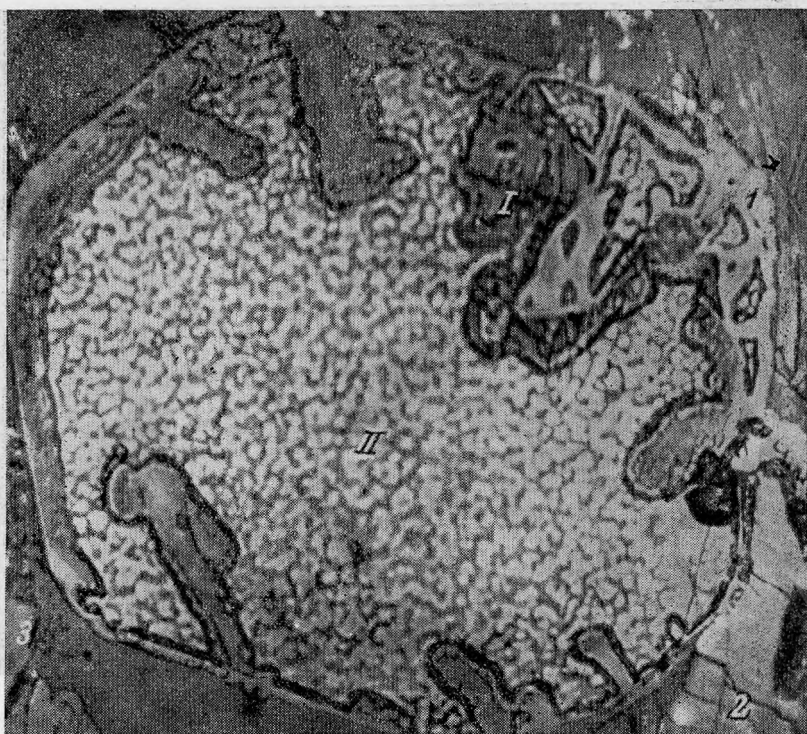


Рис. 2. Агрегатное строение псевдокристаллов метамиктного циркона (1), находящегося в агрегате биотита (2) и полевого шпата (3). Микрофото протравленного в HF полированного шлифа. Увел. 900

I — зона диффузионного изменения, II — область интенсивной раскристаллизации

бывающая изотропизированный циркон на ячейки, достигающие 1 $\mu\text{м}$ в поперечнике. В пределах таких ячеек можно встретить угловатые, реже сферические ядра более протравленной фазы. Аналогичные структуры характерны для метамиктных коффинита и браннерита.

В легко протравливаемой фазе видны цепочки одноименно ориентированных кристалликов, что свидетельствует об эндотаксиальном зарождении и, следовательно, о сохранении кристаллической «памяти» при метамиктном распаде.

Существуют также фазы, в которых видна структура ячеек. Ячейки сложены одним сферокристаллом, образующимся вокруг протравливающегося центров (рис. 3). Сферокристаллы состоят из волокон толщиной 0,1—0,2 $\mu\text{м}$, разделенных, судя по небольшому числу ямок травления, дислокационными субграницами. Длина волокон может достигать десятков микрон, однако общая ориентировка, о чем свидетельствует структурное травление сферокристалла (см. пунктир на рис. 3), сохранена. Интересно, что в коффините и браннерите протравливающиеся границы ячеек возможно также представляют собой срезы индукционных поверхностей не отпрепарированных сферокристаллов.

Сферокристаллическая раскристаллизация метамиктных цирконов объясняет эффекты их оптической «изотропизации» и снижения порядка интерференционной окраски.

В метамиктных участках можно встретить редкие дендриты травящегося в парах HF минерала. Аналогичные дендриты встречены и в изотропизированном коффините с различных месторождений. Предположительно этот минерал может быть отнесен к кварцу. По рельефу он резко

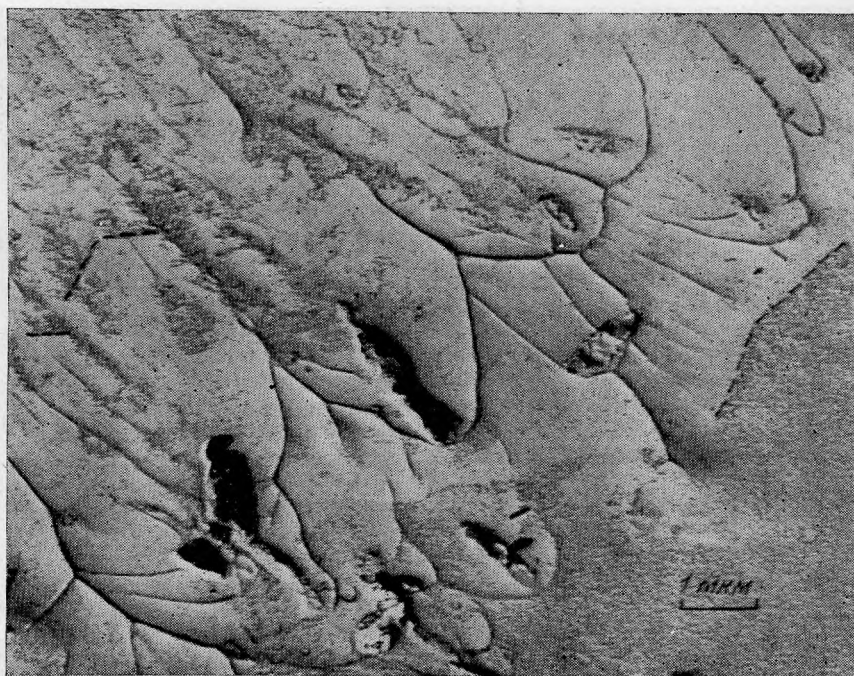


Рис. 3. Сферокристаллическое строение участков слабо раскристаллизованного метамиктного циркона. Электронная микрофотография

Пунктиром отмечены зоны роста сферолитов

выступает над метамиктным цирконом, что объясняется заметным снижением твердости метамиктных областей. Микротвердость метамиктного циркона $H=650-680 \text{ кг/мм}^2$. Для сравнения, по С. И. Лебедевой (1963), микротвердость неметамиктных цирконов $H=810-1468 \text{ кг/мм}^2$. Еще более снижается микротвердость в участках диффузионного изменения ($H=515-580 \text{ кг/мм}^2$).

Области диффузионного изменения. Своеобразные изменения развиваются во внешних зонах зерен циркона (рис. 2), вокруг включений (рис. 1) или вдоль тончайших трещин.

Участки изменения имеют вид сложных односторонних или двусторонних зональных «колломорфных» корок. Такие «структуры метамиктного распада» описаны для тантало-ниобатов Г. П. Барсановым (1957) и известны для настуранов (Дымков, 1973). Ряд деталей морфологии и внутреннего строения участков изменения свидетельствует о том, что изменение происходило путем диффузионных твердофазных процессов. К числу таких признаков относятся:

1) приуроченность участков изменения к трещинам, вокруг которых образуются симметричные полосы, а также обособленные симметричные фигуры (рис. 1, 4);

2) сохранение внутри участков изменения следов первичной зональности цирконов (рис. 1);

3) экранирование участков изменения трещинами и зонами роста (рис. 4).

Диффузионно измененные участки характеризуются более темной окраской по сравнению с основной массой циркона и часто сложены зонами, отличающимися друг от друга по интенсивности окраски. Диффузионные зоны представляют собой зоны распределения равной кон-

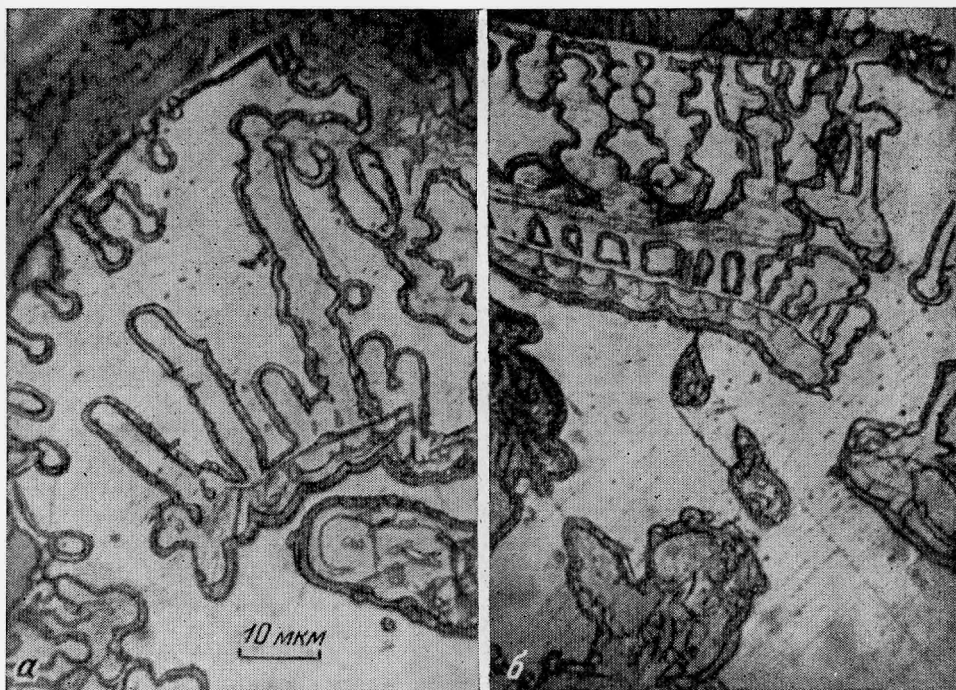


Рис. 4. Детали строения диффузионной зоны изменения в цирконе. Микрофото-полированного шлифа, протравленного в HF. Увел. 1000

Отчетливо заметно экранирующее влияние зон роста

центрации вещества. Известно (Зайт, 1958), что линии равной концентрации будут иметь ту или иную форму в зависимости от соотношения между объемной диффузией и диффузией по границам зерен.

В репликах с диффузионных зон видна крайне слабая раскristаллизация вещества. Зоны изменения сложены однородной фазой с равномерным распределением ямок травления. Отдельные зоны имеют строение, аналогичное метамиктным участкам со сферокристаллической раскristаллизацией.

В ядрах диффузионных фигур циркон имеет тонкозернистое строение; размер зерен не превышает десятых долей микрона. Появляются редкие крупные (1—2 мкм) зерна иной фазы (кварц?). В центре ядер местами можно видеть капиллярную трещину (рис. 5) шириной до 100 мкм. К ней идут перпендикулярные трещины, которые вместе с трещинами по границам зон расшифровываются как трещины усадки. Небольшие размеры трещин свидетельствуют о незначительных объемных колебаниях в метамиктном цирконе в процессе диффузионного изменения. Пространство между зонами выполнено метамиктным либо частично раскristаллизованным цирконом.

Области раскristаллизации и перекristаллизации. Явление природной раскristаллизации отмечалось ранее для метамиктного пироклора Б. В. Чесноковым и С. П. Еремеевым (1962). В изученных цирконах раскristаллизованные участки сложены агрегатом мелких (до 5 мкм) разобщенных или частично сросшихся кристаллов минерала более устойчивого по отношению к травлению и с более высокой твердостью (микротвердость агрегата $H = 680\text{--}820 \text{ кг/мм}^2$).

По формам кристаллов (удлиненные призмы, срезанные дипирамидой, квадратные сечения) и по рисунку травления (признаки последую-

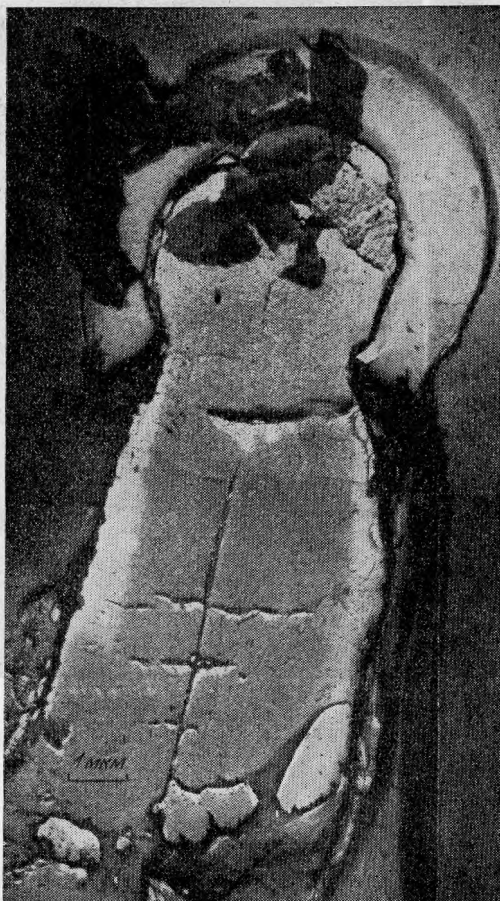


Рис. 5. Трещины усадки в фигуре диффузионного изменения в массе метамиктного циркона. Электронная микрофотография

В основании фигуры видны включения новой фазы неизвестного состава

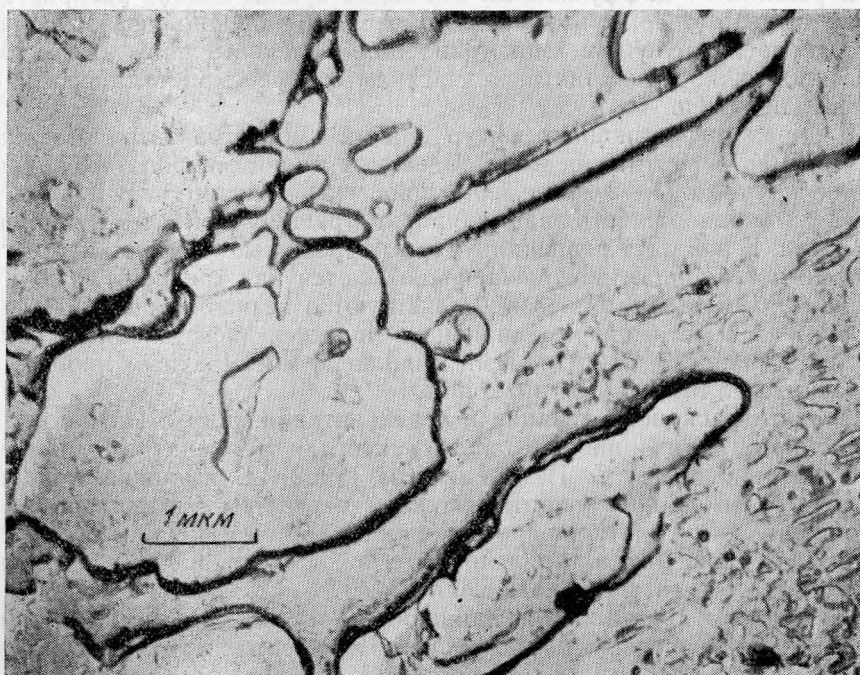


Рис. 6. Участки раскристаллизации метамиктного циркона. Электронная микрофотография

щего вторичного метамиктного распада), этот минерал может быть отнесен и к циркону и к бадделиту.

Микродифракционное изучение извлеченных на реплику частиц показало высокую степень метамиктности циркона. Так, на одной из электронограмм (№ 3221) удалось замерить всего 4 дифракционных кольца, отвечающие межплоскостным расстояниям 4,41; 3,28; 2,51; 2,07 Å в решетке циркона. На этой же электронограмме наблюдаются четкие монокристалльные рефлексы с $d_1=3,67$ и $d_2=1,21$ Å, которые можно отнести к бадделиту. Бадделитовая линия 1,21—1,22 Å неоднократно отмечалась и на рентгенограммах метамиктных цирконов (Swanson, 1955).

На электронных микрофото (рис. 6) изображены участки с регулярно расположенными вторичными кристаллами, но встречаются и зерна с дезориентированными кристаллами — свидетельство полной разупорядоченности таких участков циркона, претерпевших метамиктный распад.

Взаимоотношения циркона с другими минералами. В минералах, окружающих зерна метамиктного циркона, можно видеть оба типа деформаций, установленных Б. В. Чесноковым (1956, 1954). В хрупких минералах, таких как кварц и уранинит, вокруг циркона появляются радиальные трещины. В уранините такие трещины часто выполнены галенитом. В пластических средах, в нашем случае в слюдах, вокруг метамиктного циркона образуются зоны смятия. Оба вида деформаций вызваны увеличением объема минералов при метамиктном распаде.

Параметр уранинита $a_0=5,46$ Å, микротвердость $H=780-870$ кг/мм². Вблизи зерен циркона микротвердость понижается до 730 кг/мм². Микротвердость полевого шпата вблизи циркона снижается от 885 до 350 кг/мм², кварца от 1030 до 780 кг/мм².

Подмечается и обратная связь: влияние окружающих минералов на процессы изменения метамиктного циркона. Так, например, в зернах циркона среди хрупких минералов области диффузионных изменений занимают заметно больший объем (рис. 1). Хрупкая среда благоприятна для образования трещин. В деталях ширина зон диффузионного изменения увеличивается на контакте с уранинитом в результате более интенсивного радиационного облучения. С другой стороны, в зернах циркона среди пластических минералов увеличиваются области раскристаллизации (рис. 2).

Последовательность явлений. Образование регенерированного циркона в результате раскристаллизации метамиктного циркона, как это отчетливо видно на рис. 1 и 2, началось позже диффузионных изменений. Сферокристаллическая раскристаллизация произошла еще позже вокруг мельчайших кристаллических центров в метамиктном цирконе (рис. 3).

Метамиктно распавшийся циркон, если не произошло его полное разложение до ZrO_2 и SiO_2 , можно рассматривать как стекло с многочисленными точечными реликтами кристаллической структуры, сохранившими первоначальную ориентировку кристаллического зерна. Такие «островки» (реликты) согласно И. М. Липовой и др. (1965), сохраняются даже в наиболее метамиктных цирконах.

Наблюдаемые явления подтверждают и иллюстрируют представления К. К. Жирова (1952) о связи между интенсивностью метамиктного распада циркона и особенностями его консервации, регулирующей влияние поздних метасоматических процессов на метамиктный распад.

Диффузионные процессы по аналогии с другими минералами могут иметь гидротермальный генезис. При снижении температуры скорость диффузии уменьшается и начинается рост реликтовых ядер. При дальнейшем снижении температуры начинается сферокристаллический рост. Полного восстановления кристаллической структуры циркона не происходит, так как часть вещества необратимо распалась с образованием ZrO_2 и SiO_2 .

ЛИТЕРАТУРА

- Ахманова М. В., Леонова Л. Л.*—Труды Минерал. музея АН СССР им. А. Е. Ферсмана, вып. 14. 1963.
- Барсанов Г. П.* Структурные особенности строения метамиктных ниоботанталатов.—Труды Минерал. музея АН СССР, вып. 8. 1957.
- Беллева И. Д.* Электронномикроскопическое исследование метамиктных минералов. «Наука», 1971.
- Дымков Ю. М.* Природа урановой смоляной руды (вопросы генетической минералогии). Атомиздат, 1973.
- Жиров К. К.* О переходе циркона в метамиктное состояние.—Докл. АН СССР, 1952, 85, № 4.
- Зайт В.* Диффузия в металлах. ИЛ, 1958.
- Лебедева С. И.* Определение микротвердости минералов. Изд-во АН СССР, 1963.
- Липова И. М., Кузнецова Г. А., Макаров Е. С.* Изучение метамиктного состояния цирконов и циртолитов.—Геохимия, 1965, № 6.
- Лодочников В. Н.* Главнейшие породообразующие минералы. Госгеолиздат, 1947.
- Чесноков Б. В.* Определение приращения объема минерала при метамиктном распаде.—Зап. Всес. Минерал. об-ва, сер. 2, ч. 85. 1956.
- Чесноков Б. В.* Находка бетафита в легматитах нефелино-полевошпатового состава.—Зап. Всес. Минерал. об-ва сер. 2, ч. 93, 1964.
- Чесноков Б. В., Еремеев С. П.* Раскristализация метамиктного пироклора в природных условиях.—Докл. АН СССР, 1962, 146, № 3.
- Swanson N. E., Fuyat R. K., Ugrinic G. M.* Standard X-ray Diffraction Powder Patterns. NBS Circ. 539, IV, 1955.

С. В. МАЛИНКО

О НОВОЙ НАХОДКЕ УРАЛБОРИТА

До последнего времени кальциевый метаборат уралборит $\text{Ca}_2[\text{B}_4\text{O}_4(\text{OH})_8]$ был известен лишь в Новофроловском контактово-метасоматическом месторождении Урала, по которому этот минерал и получил свое название¹. Новая находка уралборита установлена при изучении боратовых руд контактово-метасоматического месторождения Солонго в Бурятской АССР, геологическая позиция и минеральный состав которых описаны ранее (Малинко, Цыденова, 1970).

Уралборит здесь обнаружен в керне скважины на глубине около 200 м от дневной поверхности, пройденной по боратовым рудам, сложенным марганцево-магниево-кальциевыми боратами — курчатовитом, саханитом и Mg роуитом. Выделения уралборита приурочены к прожилкам Mg роуит-пентагидроборит-фроловитового состава, мощностью около 1 см, пересекающих боратовые руды. В этих прожилках Mg роуит слагает линзовидные участки, цементируемые фроловитом и пентагидроборитом. Уралборит образует мелкие листоватые агрегаты размером 0,2—0,4 мм в массе фроловита, имеющие неупорядоченное сложение, либо характеризующиеся ориентированностью индивидов в определенном направлении. От фроловита выделения уралборита выделяются более высоким рельефом, благодаря чему хорошо отличимы в шлифах без анализатора, а также более низким двупреломлением (рис. 1).

Серые интерференционные окраски уралборита и включающего его фроловита, а также листоватое сложение обоих минералов затрудняют их диагностику при скрещенных николях. Листоватые агрегаты уралборита в Mg роуит-пентагидроборит-фроловитовых прожилках Солонго очень похожи на выделения этого бората в фроловитовых обособлениях боратовых руд Новофроловского месторождения, отличаясь от них лишь отсутствием радиально-лучистого сложения листоватых агрегатов. Оптические свойства и порошокграмма уралборита Солонго аналогичны таковым для этого минерала в Новофроловском месторождении.

Установление уралборита в боратовых рудах месторождения Солонго, также как и ранее обнаруженных здесь других метаборатов кальция — фроловита, пентагидроборита и вимсита, впервые открытых в боратоносных породах Новофроловского месторождения Урала, показывает устойчивость минеральных форм проявления низкотемпературной гид-

¹ Малинко С. В. Новые минералы бора — уралборит и пентагидроборит. Записки Всес. Минер. об-ва, ч. 90, вып. 6, стр. 674—681, 1961.

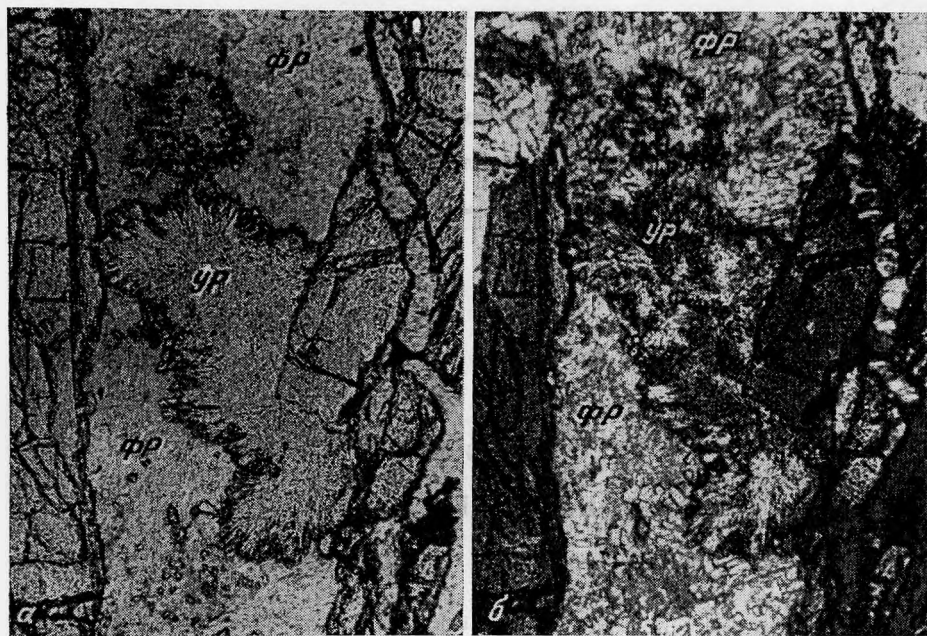


Рис. 1. Выделения уралборита (ур) в Мдроунт-пентагидроборит-флоровитовом (ф) прожилке. Увел. 72

а — без анализатора, б — николи скрещены

ртермальной минерализации бора в месторождениях, связанных с известковоскарновым комплексом, независимо от различий химического состава ранее образованных минералов бора, определяющих химическую специфику боратовых руд. Обнаружение водных метаборатов кальция в различных регионах, по-видимому, свидетельствует также о вероятности широкого распространения этих минералов в природе.

А. С. НАЗАРОВА, Л. С. СОЛНЦЕВА, К. В. ЮРКИНА

О БАБЕФФИТЕ

В 1962 г. в элювиальных отложениях одного флюорит-редкометалльного месторождения Сибири был обнаружен и изучен новый бериллиевый минерал-бариево-бериллиевый фторид-фосфат (бабеффит) (Назарова и др., 1966; Шашкин и др., 1967). Позднее удалось найти этот минерал в коренных рудах, дополнительно исследовать и выяснить основные черты его генезиса, чему и посвящена статья.

Месторождение, в рудах которого встречен бабеффит, располагается в ядре антиклинальной складки, сложенной известняками, переслаиваемыми с маломощными пропластками карбонато-углестослюдистых сланцев верхнепротерозойского возраста. Осадочные породы прорваны штокообразными и дайкообразными телами лейкократовых кварцевых сиенитов и сиенит-порфиров, относящихся к формации субщелочных малых интрузий мезозойского возраста. Типичными контактными изменениями вмещающих пород является сканирование известняков, приводящее к образованию скарноидов актинолит-диопсидвезувианового состава, и ороговикование сланцев (Назарова, 1970).

Рудные тела залегают, главным образом, в карбонатных породах в экзоконтакте интрузивных образований. Они представляют собой линейновытянутые минерализованные зоны дробления и жильные тела, приуроченные к сериям субпараллельных тектонических нарушений, оперяющих крупный локальный разлом.

Внутреннее строение рудных тел весьма неоднородно, находится в зависимости от состава вмещающих пород и характеризуется чередованием по простирацию и падению прожилково-вкрапленных образований и гнезд с участками брекчиевой и полосчатой текстуры.

Наиболее распространенными минералами в рудах являются флюорит, микролин, альбит, кварц, кальцит, сидерит; в небольших количествах присутствуют циркон, ферриторит, касситерит, шеелит, апатит, ильменорутит, сульфиды, а из бериллиевых минералов — фенакит, берtrandит и бабеффит.

Бабеффит обнаружен в незначительных количествах, причем чаще наблюдается в рудах брекчиевой текстуры в виде скоплений около обломков слабо измененных карбонатных пород, пространственно ассоциируя с микролином, флюоритом и апатитом. Выделения его обычно имеют форму тетрагональных призматических кристаллов длиной 0,1—0,5 мм (чаще до 0,3 мм) при ширине 0,05—0,2 мм. В шлифе кристаллы образуют прямоугольные и квадратные сечения с реликтовыми включениями кальцита, флюорита и калиевого полевого шпата (рис. 1). В крупнокристаллических скоплениях этих минералов бабеффит иногда присутствует в виде цепочек мелких кристалликов, приуроченных к трещи-

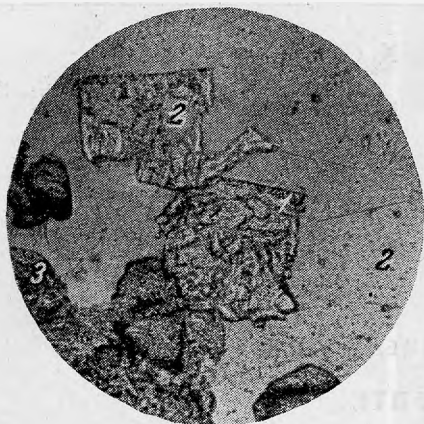


Рис. 1. Бабеффит (2) сверху, слева) в микроклине (2) с реликтовыми включениями последнего; 3 — флюорит. Увел. 72

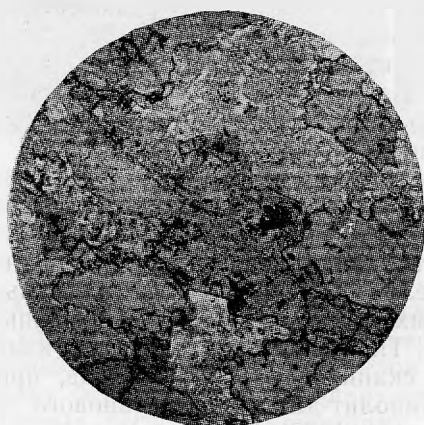


Рис. 2. Включение бабеффита (1) в берtrandите (2); 3 — флюорит; 4 — кварц. Увел. 72

Рис. 3. Замещение бабеффита (1) апатитом (2) 3 — флюорит, 4 — агрегат микроклина и кварца. Увел. 30

пам. По отношению к бабеффиту апатит, кварц, фенакит, берtrandит, альбит и другие минералы являются более поздними (рис. 2). Интересны агрегативные и зональные образования апатита (до 1,5—2 мм длиной) с реликтовыми включениями бабеффита, кальцита, флюорита, которые обычно встречаются в рудах вблизи ксенолитов известняков (рис. 3). Изучение состава включений в таких образованиях апатита методом электронного микрозондирования¹ подтвердило данные микроскопического исследования. В частности оно показало, что интенсивность аналитических линий бария в исследуемых барийсодержащих включениях и в эталонном бабеффите одинаковы (с точностью 2—4%). Из этого следует, что наблюдаемые субмикроскопические включения, которые практически нельзя диагностировать оптическим методом, являются бабеффитом (рис. 4). Неровные контуры изученных в апатите включений свидетельствуют о метасоматическом замещении им бабеффита, кальцита и флюорита.

Бабеффит макроскопически белого цвета, прозрачен; блеск его стеклянный до жирного. Удельный вес равен 4,31. Оптически одноосный, положительный; удлинение по таблитчатости отрицательное. Показатели преломления: $N_o = 1,629 \pm 0,002$; $N_e = 1,632 \pm 0,002$; $N_e - N_o = 0,004 - 0,003$. Отмечается нечеткая спайность в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Иногда наблюдается неровное пятнистое угасание, вероятно,

¹ Исследования производились на рентгеновском микроанализаторе УХА-3А.

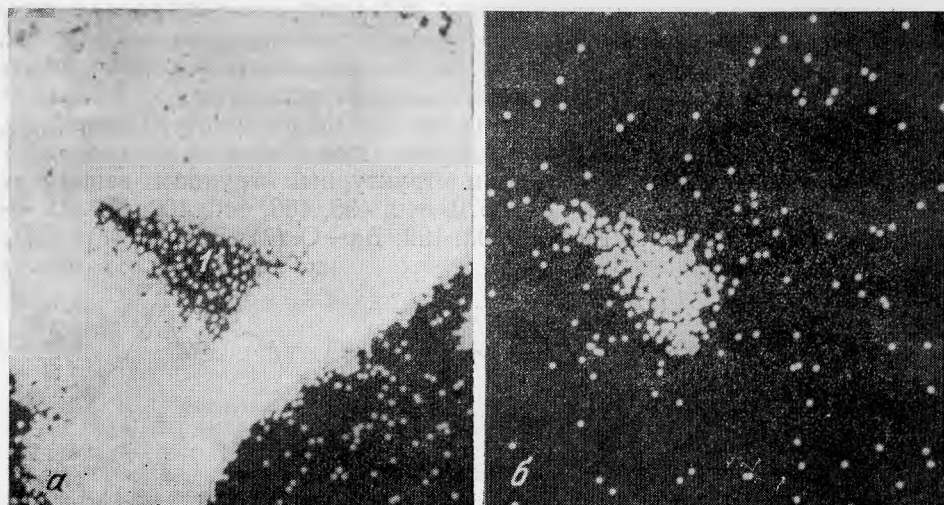


Рис. 4. Зерно апатита с реликтовыми включениями бабеффита (1). Фото в рентгеновском излучении. Увел. 1200

a — распределение кальция; *b* — распределения бария

вследствие зонального строения кристаллов и присутствия мельчайших реликтовых включений более ранних минералов, что отражает неоднородность строения некоторых выделений. В образовании этого минерала принимали участие элементы, заимствованные из вмещающих осадочных пород (барий и фосфор), концентрация которых в рудных телах с увеличением интенсивности метасоматоза уменьшалась или оставалась на уровне первичных пород (первые десятые доли процента). Кроме этих элементов, в состав бабеффита входят фтор и бериллий, которые привносились гидротермальными растворами, ибо концентрация их возрастала по мере развития продуктивных стадий рудоотложения. По данным химического анализа, выполненного Н. Н. Кузнецовой (табл. 1), бабеффит является бариево-бериллиевым фторид-фосфатом (Назарова и др., 1966).

Таблица 1

Компоненты	Содержание вес. %	Компоненты	Содержание, вес. %
BeO	11,63	P ₂ O ₅	26,55
BaO	56,50	F	7,27
Fe ₂ O ₃	0,3	H ₂ O _{110°} ⁺	0,64
CaO	Не обн.	H ₂ O _{110°} ⁻	Не обн.
		С у м м а	102,89
		— O = F ₂	3,05
		С у м м а	99,84

В результате пересчета химического анализа формула минерала была написана следующим образом: Be₃Ba₄(PO₄)₄OF · *n*H₂O, где *n*=0,3—0,4.

Исследование бабеффита методом ИК-спектроскопии обнаружило некоторые детали уточняющие структуру этого минерала (Шашкин, 1967): 1) следы воды в формуле H_2O , по-видимому, адсорбционного типа, о чем свидетельствует широкая полоса поглощения $\sim 3470\text{ см}^{-1}$ и узкая — 1650 см^{-1} (рис. 5); 2) гидроксил OH в структуре минерала не установлен; 3) ИК-спектр бабеффита имеет полосы поглощения (в см^{-1}), относящиеся к следующим структурным группам вещества: $P-O_4$ — 1120, 1100, 1030, 615, 595, 570, 540, 495, 463, 440, 400; $Be-O_4$ — 760, 295, 265, 240; $Ba-O$, $Ba-F$ — 208, 192; $Ba-O$ (?); $Ba-Fe$ (?) — 125,

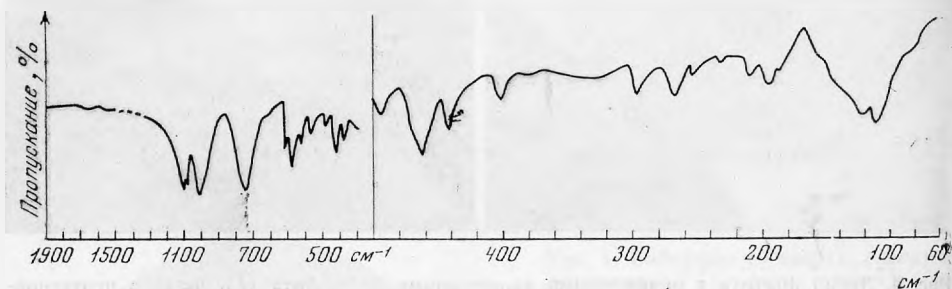


Рис. 5. ИК-спектры поглощения бабеффита

110; 4) Положение и количество полос, относящихся к колебаниям $P-O_4$, свидетельствуют о том, что тетраэдры PO_4 соединены между собой (в цепочки). Количество и характер полос, относящихся к колебаниям $Be-O_4$, позволяют предполагать, что бериллий занимает позиции, не равноценные положению фосфора, то есть в структурных цепочках Be и P занимают позиции не статически, а упорядоченно.

Положение бабеффита в рудном процессе и распределение его определяется особенностями формирования месторождения.

Судя по взаимоотношениям минералов и их ассоциаций, образование руд происходило, в основном, в три стадии в результате воздействия на карбонатные породы существенно фтористых растворов.

Первая стадия фиксировалась образованием микроклин-флюоритовой породы с бабеффитом, кварцем и фенакитом, причем микроклин не обогащен барием, хотя спектральным анализом фиксируется в нем около 0,03% бария. Вторая стадия выразилась выделением альбит-кварц-берtrandитовой минеральной ассоциации и третья — образованием карбонато-кварцевых прожилков с сульфидами. При этом более поздние минеральные ассоциации накладывались на ранние при широком развитии метасоматического замещения.

Бабеффит в процессе формирования рудных тел является самым ранним бериллиевым минералом, чем отличается от известных гипогенных фосфатов бериллия (бериллонит, харлбутит, гердерит и другие), выделявшихся позднее силикатов бериллия. Это можно объяснить некоторыми особенностями метасоматического рудоотложения в карбонатных породах. Вероятно, имело значение то обстоятельство, что выделение рудных минералов в карбонатной среде начинается с момента окончания замещения кальцита флюоритом (при дефиците объема около 30%), то есть с момента нейтрализации первично кислых растворов и отложения остаточными растворами избыточного продукта — микроклина, компенсировавшего дефицит объема (Назарова, 1970). Таким образом, формирование микроклин-флюоритовой минеральной ассоциации обусловило повышение концентрации бария и фосфора (остаточных элементов первичных осадочных пород) и резкую смену геохимических условий, необходимую для выделения собственных минералов бария

(Щербина, 1972), а слабокислая -- нейтральная реакция остаточного раствора благоприятствовала осаждению бария и бериллия что, вероятно, и привело к образованию двойного фосфата-бабеффита.

Ограниченность распространения в рудах бабеффита определяется, главным образом, количеством бария и фосфора, а распределение его -- характером проявления микроклин-флюоритовой минеральной ассоциации. Раннее выделение бабеффита в рудах интересно в геохимическом плане. Оно позволяет предположить, что в гидротермальном процессе при определенных условиях барий может отлагаться в раннюю стадию, а не только в поздние -- в виде барита и бариевых цеолитов.

ЛИТЕРАТУРА

- Назарова А. С., Кузнецова Н. Н., Шашкин Д. П. Бабеффит-бариево-бериллиевый фторид-фосфат. -- Докл. АН СССР, 1966, т. 167, № 4.
- Назарова А. С. Особенности метасоматоза при образовании флюорит-фенакит-берtrandитовой минерализации. -- Сб. «Проблемы метасоматоза» (Труды II конференции по окolorудному метасоматизму). «Недра», 1970.
- Назарова А. С. О генетической связи бериллиевой минерализации с субщелочными гранитоидами. -- Минеральное сырье, вып. 20. «Недра», 1970.
- Шашкин Д. П., Смирнов М. А., Белов Н. В. Кристаллическая структура бабеффита. -- Докл. АН СССР, 1967, т. 176, № 6.
- Щербина В. В. Геохимия элементов средней распространенности. -- Сб. «Очерки современной геохимии и аналит. химии». «Наука», 1972.

Г. Н. НЕЧЕЛЮСТОВ, Е. Б. ХАЛЕЗОВА, А. С. АВДОНИН,
Н. Г. ШУМКОВА

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ЛИНДСТРЕМИТЕ

Линдстремит редкий и недостаточно изученный сульфид меди, свинца и висмута впервые был выделен в качестве минерального вида К. Юханссоном (Johansson, 1924) на месторождении Гладхаммар (Швеция). Позднее минерал аналогичного состава был обнаружен Ю. С. Бородаевым и др. (1970) на месторождении Северный Коунрад.

Описываемый минерал долгое время рассматривался в качестве промежуточного члена изоморфного ряда висмути-айкинит (Padega, 1956; Чухров и др., 1961; Рамдор, 1962). Однако Е. Велин (Welin, 1966) проводя монокристалльные исследования образцов, отвечающих составу гладита, хаммарита, а также минералу состава — $\text{Cu}_3\text{Pb}_3\text{Bi}_7\text{S}_{15}$, обнаружил, что они при близких параметрах b_0 и c_0 существенным образом отличаются между собой по параметру a_0 , кратному величине $\sim 11,1 \text{ \AA}$. Отличались также и пространственные группы. Так, два исследованных минерала имели пространственную группу Pbmm , а третий — Pbmm . На основании полученных результатов Е. Велин пришел к выводу об отсутствии непрерывного ряда твердых растворов в рассматриваемой группе.

При изучении Северо-Коунрадского молибден-вольфрамового месторождения одним из авторов (Г. Н. Нечелюстовым) был обнаружен сложный сульфид меди, свинца и висмута, детальные исследования которого показали идентичность его с линдстремитом. В рудах этого месторождения линдстремит встречается довольно часто и, по-видимому, является одним из самых распространенных висмутовых минералов. Он образует крупные (до 3—5 см) удлиненно-призматические кристаллы, располагающиеся совместно с вольфрамитом или пиритом в приальбановых частях кварцевых жил.

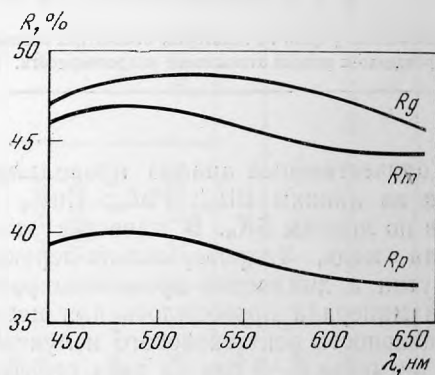
Макроскопически линдстремит, как большинство сульфидов висмута, имеет свинцово-серый цвет и сильный металлический блеск. Нередко отмечается желтовато-зеленая побежалость. Параллельно удлинению кристалла наблюдается ясная спайность, а на гранях призмы штриховка. Излом раковистый. Плотность минерала (обр. СК-5) определена В. Ф. Недобой методом гидростатического взвешивания из навески 0,35 г и оказалась $7,04 \text{ г/см}^3$, что очень близко к плотности этого минерала из месторождения Гладхаммар — 7,01.

В отраженном свете линдстремит белый с чуть заметным желтоватым оттенком. Двуотражение в воздухе слабое, в иммерсии — отчетливое со слабым цветным эффектом: бледно-желтый (\parallel удлинению) и фиолетово-серый (\perp удлинению). Максимальное отражение параллельно удлинению кристалла. В скрещенных николях отчетливо анизотропный

с прямым погасанием относительно ребер призматических сечений. Для получения наиболее достоверных данных по отражательной способности и микротвердости линдстремита нами были приготовлены ориентированные шлифы (вскрыты плоскости, перпендикулярные кристаллографическим осям a , b и c). Замеры отражательной способности по спектру проводились на приборе ПООС-1. Измерения велись в воздухе с объективом 21^+ ; апертура 0,40. Эталоном служил кремний. Результаты измерения приведены в табл. 1.

На рис. 1 показаны кривые дисперсии по спектру главных показателей отражения R_g , R_m и R_p . Анализ колориметрических кривых подтвердил качественные оценки минерала: подъем кривой дисперсии R_g линдстремита на участке спектра 440—540 нм и приуроченность максимума кривой к желто-зеленой области спектра хорошо согласуются с

Кривые дисперсии отражательной способности линдстремита



визуальным восприятием цветового тона минерала как бледножелтого в положении просветления. Колориметрическая кривая R_p в фиолетовой области спектра имеет слабо выраженный аномальный характер, переходящий в нормальный на участке 480—660 нм, что соответствует наблюдавшемуся в положении затемнения фиолетово-серому цвету. Из приводимой фигуры видно также, что двуотражение минерала более

Таблица 1

Значение дисперсии главных показателей отражения линдстремита

λ , нм	440	460	480	500	520	540	560	580	600	620	640	660
R_g	47,4	48,1	43,6	48,8	48,9	43,7	48,5	43,3	47,8	47,2	46,5	46,0
R_m	45,9	46,5	46,7	46,6	46,3	45,9	45,4	44,8	44,4	43,9	43,6	43,5
R_p	39,3	39,8	40,0	39,9	39,6	39,2	38,6	38,1	37,8	37,5	37,3	37,0

отчетливо будет фиксироваться в желто-зеленой части спектра. Измерение микротвердости, так же как и отражательной способности осуществлялись на ориентированных сечениях (см. табл. 2).

Как видно из этих данных микротвердость линдстремита, измеренная в различной ориентировке относительно кристаллографических осей, характеризуется сравнительно близкими значениями.

Химический состав линдстремита изучался на двух образцах, взятых на разных участках месторождения, из кварц-вольфрамитовой жилы № 1 (обр. СК-4, гор. 80 м; обр. СК-5, гор. 100 м). Для большей надежности диагностики линдстремита, для которого в литературе, кроме химического состава, отсутствуют четкие характеристики необходимые для определения минерала, нами проведено его изучение также с помощью электронного микроанализатора типа JXA-3A.

Таблица 2

Характеристика микротвердости линдстремита * (при нагрузке 20Г)

Плоскость измерения	Направление измерения	Микротвердость /Н/ кг/мм	Число измерений
(100)	спайность	224—243 (233)	8
	⊥спайности	202—231 (215)	8
	под $\angle 45^\circ$ к спайности	(221)	5
* (010)	удлинение	179—205 (192)	8
	⊥удлинение	202—214 (206)	8
(001)	не ориентировано	184—243	10

* На плоскостях || (100) на некоторых отпечатках наблюдалось расщепление по направлению к спайности, что приводило к резким занижениям микротвердости. Подобные значения нами не учитывались.

Количественный анализ проводился при ускоряющем напряжении 30 кВ по линиям ViL_{α} ; PbL_{α} ; CuK_{α} и при ускоряющем напряжении 20 кВ по линиям SK_{α} . В качестве эталонов использовались химически чистая медь, гидротермально-перекристаллизованный искусственный висмутин и химически проанализированный галенит. Определение состава минерала проводилось для нескольких зерен, причем измерение интенсивности рентгеновского излучения (I) в каждом из них повторялось не менее 6—8 раз на двух спектрометрах. Для расчета концентрации брались средние значения. Расчет концентрации элементов проводился методом гипотетического состава (Батырев, Рыдник, 1970) с введением поправок на поглощение, атомный номер. Результаты анализов и их пересчет подтвердили принадлежность исследованного минерала к линдстремиту (табл. 3). При изучении образцов линдстремита на микроанализаторе методом линейного сканирования была обнаружена фаза, близкая по составу к линдстремиту, но отличающаяся от него более высоким содержанием свинца и более низким содержанием висмута. В связи с тем, что содержание висмута и свинца в этой фазе и линдстремите отличаются незначительно (5% относительных), то для увеличения точности определения химического состава в качестве эталона использовался линдстремит. В этом случае поправки на разницу условий возбуждения и поглощения рентгеновского излучения в эталоне и образце практически равны 1, поэтому точность анализа при измерении интенсивности на двух каналах будет определяться только воспроизводимостью микроанализатора и будет находиться в пределах 0,4—0,7% относительных.

Пересчет данных микрорентгеноспектрального анализа привел к формуле минерала как $Cu_{2,1}Pb_{2,2}Vi_{5,8}S_{12,3}$, т. е. он по своему составу отвечает одному из членов ряда висмутино-айкинит. Визуальное сравнение его рентгенограммы с эталонными рентгенограммами минералов ряда висмутино-айкинит подтвердили принадлежность исследованного минерала к этому ряду.

В связи с тем, что в литературе отсутствуют сведения о пространственной группе и размере элементарной ячейки линдстремита, нами из материала подготовленного для химического анализа (обр. СК-5) были отобраны кристаллические осколки, которые использовались Е. Б. Халезовой для монокристалльных исследований. Параметры элементарной ячейки линдстремита определены методом качания в камере РКОП (λ_{Cu} , λ_{Fe}), которые затем уточнялись по порошкограмме. При анализе рентгенограмм качания были обнаружены вставные плоскости,

Таблица 3
Результаты химических анализов линдстремита

Состав линдстремита по данным химического анализа *							Состав линдстремита по данным микрозонда						
Обр. СК=4, аналитик И. Г. Шумкова				Обр. СК=5, аналитик Н. Г. Шумкова			Обр. СК=5, аналитик А. С. Авдоин						
Элементы	Вес. %	Атомные колич.	Отношение атомных кол-в	Вес. %	Атомные колич.	Отношение атомных кол-в	Вес. %	Атомные колич.	Отношение атомных кол-в	Вес. %	Атомные колич.	Отношение атомных кол-в	
Bi	57,10	0,2732	3,01	54,90	0,2627	2,84	56,9	0,2723	2,93	56,2	0,2689	2,93	
Sb	Следы			0,22	0,0018	0,02	Не обн.			Не обн.			
Pb	18,75	0,0905	1,00	19,30	0,0931	1,00	19,7	0,0951	1,02	19,0	0,0917	1,00	
Cu	6,14	0,0966	1,06	5,21	0,0820	0,89	6,5	0,1023	1,10	6,1	0,0960	1,05	
Ag	0,18	0,0017	0,02	0,75	0,0070	0,08	Не обн.			Не обн.			
Fe	0,23	0,0041		0,48	0,0087		»			»			
S	17,45	0,5442	5,91	18,87	0,5885	6,17	17,8	0,5513	5,94	17,7	0,5520	6,02	
Сумма	99,85			99,73			100,9			99,0			
Формула (Cu, Ag) _{1,08} Pb _{1,00} Bi _{3,01} S _{5,91}				(Cu Ag) _{0,97} Pb _{1,00} (Bi, Sb) _{2,86} S _{6,17}			Cu _{1,10} Pb _{1,02} Bi _{2,93} S _{6,04}			Cu _{1,05} Pb _{1,00} Bi _{2,93} S _{6,02}			

* Присутствие железа в анализах, как показали минераграфические исследования, связано с примесью пирита, поэтому при расчете анализов железа и соответствующее количество серы были исключены.

подтверждающие предполагаемую Е. Велином (Welin, 1966) сверхструктуру. В результате параметр a_0 увеличился, по сравнению с таковым основной псевдоячейки минералов висмутин — айкинитовой серии, в два раза. Полученные параметры ячейки линдстремита в сопоставлении с аналогичными данными для других минералов ряда висмутин-айкинит приведены в табл. 4.

Таблица 4
Размеры элементарных ячеек минералов ряда висмутин-айкинит

Минерал	Параметры элементарной ячейки			Исследователь
	a_0	b_0	c_0	
Висмутин	11,15	11,29	3,98	Berry, Thompson, 1962
Гладит	33,66	11,45	4,02	Welin, 1967
Линдстремит	22,38	11,51	4,005	Данные авторов
Минерал Е. Велина	56,07	11,57	4,01	Welin, 1967
Хаммарит	33,45	11,53	4,01	То же
Айкинит	11,32	11,63	4,01	Berry, Thompson, 1962

На основании полученных параметров и приведенной выше формулы рассчитано число формульных единиц в элементарной ячейке, которое оказалось равным 4, а без учета сверхструктуры 2. Вычисленная теоретическая плотность линдстремита — 7,02, хорошо согласуется с экспериментальной — 7,04.

Поликристаллические рентгеновские исследования линдстремита проводились на камере РКУ-114 (λFe) и на дифрактометре ДРОН-1 ($\lambda\text{CuK}\alpha$, скорость движения счетчика 1 град/мин). Результаты расчета дебаеграммы и дифрактограммы приведены в табл. 5.

Индицирование проводилось как с использованием параметров псевдоячейки ($a=11,19$), так и истинной ячейки ($a=22,38$). Анализ индицированных отражений по псевдоячейке привел к пространственной группе $Pb\bar{3}m$, в которой согласно закону погасания в отражениях типа okl присутствуют только те, где $k=2$.

В то же время анализ индицированных отражений на основании ячейки сверхструктуры с удвоенным параметром a_0 , привел к другому дифракционному классу. Помимо закона погасаний, характерного для пространственной группы основной ячейки ($Pb\bar{3}m$; в okl , $k=2n$), в отражениях типа hol присутствуют отражения только с $h=2n$, что позволило определить возможную пространственную группу линдстремита как: $D_{2h}^9 = Pbam$ или $C_{2v}^8 = Pba^2$. Эту группу, выведенную по индицированным отражениям порошкограммы подтвердил анализ погасаний на инфраграммах разверток слоевых линий okl и hol . Истинную пространственную группу сверхструктуры подтверждает также присутствие отражений ($d=1,693$; 1,658) не индицируемых в основной ячейке.

Таким образом, проведенные исследования подтвердили теоретические предположения Е. Велина о том, что линдстремит является самостоятельным минеральным видом с удвоенным по отношению к айкиниту параметром a_0 .

Таблица 5
Межплоскостные расстояния линдстремита в А

№ п/п	I_i	$d_{\text{экс}}$		$d_{\text{вычисл.}}$	hkl	
		ДРОН-1	РКУ-114		$a'=11,9$ пр. г. Pbam	$a=22,38$ пр. гр. Pbam
1	1	—	5,74	5,75	020	020
2	2	5,12	5,12	5,12	120	220
3	7	4,02	3,96	4,01	220	420
4	2	3,77	3,75	3,77	101	201
5	9	3,63	3,60	3,59	111	211
6	5	3,54	3,51	3,54; 3,53	310	610; 520
7	3	3,29	3,25	3,26	201	401
8	10	3,14	3,13	3,13; 3,13	211; 320	411; 620
9	<1	2,88	—	2,88	040	040
10	8	2,84	2,82	2,83	221	421
11	2	2,73	2,71	2,73; 2,72	301; 410	601; 810
12	5	2,65	2,64	2,67; 2,69	330; 131	630; 231
13	6	2,56	2,55	2,56	240	440
14	2	2,51	2,50	2,51	420	820
15	3	2,48	2,47	2,43; 2,47	231; 321	431; 621
16	4	2,34	2,33	2,34	041	041
17	3	2,29	2,28	2,29; 2,28	141; 340	241; 640
18	3	2,25	2,24	2,25; 2,25; 2,26	150; 411; 430	250; 811; 830
19	2	2,156	2,154	2,256	241	441
20	5	2,130	2,126	2,127	250	450
21	1	2,090	2,030	2,034	520	10.2.0
22	4	2,002	1,998	2,005	440	840
23	7	1,965	1,966	1,964	151	251
24	4	1,923	1,929	1,931	531	10.3.1
25	1	1,882	1,881	1,879; 1,880	251	451; 940
26	1	1,865	1,865	1,866; 1,865	600	12.0.0; 750
27	<1	1,814	1,815	1,813	260	460
28	2	1,789	1,791	1,793	222	422
29	4	1,763	1,762	1,765; 1,762	540	10.4.0; 560
30	4	1,739	1,738	1,729	081	081
31	2	1,713	1,714	1,709	161	2.6.1.
32	<1	1,686	1,693	1,688	—	950
33	1	1,672	1,671	1,676	630	12.3.0
34	1	1,657	1,653	1,660	—	11.4.0
35	2	1,626	1,638	1,629; 1,626	402; 142	802; 242
36	<1	1,609	1,604	1,604; 1,605	550	10.5.0; 370
37	4	1,578	1,579	1,578; 1,581	242; 460	442; 860
38	2	1,567	1,566	1,564	640	12.4.0
39	1	1,539	1,536	1,539	720	14.2.0
40	4	1,529	1,525	1,523; 1,520	— 071	11.5.0; 071
41	1	1,473	1,470	1,472; 1,467	271	13.4.0; 471
42	2	1,455	1,457	1,455	560	10.6.0
43	2	1,437	1,437	1,438; 1,435	080	180; 180
44	2	1,418	1,417	1,417	470	870
45	1	—	1,413	1,412	—	380
46	4	1,391	1,389	1,391; 1,388	532; 810	10.3.2; 16.1.0

ЛИТЕРАТУРА

- Батырев В. А., Рыдник В. И.* О количественном рентгеноспектральном микроанализе многокомпонентных систем.— Западская лаборатория, 1970, № 6.
- Бородаев Ю. С., Мозгова Н. Н.* Изоморфный ряд висмутинов — айкинита.— Вестн. Моск. ун-та, 1970, серия IV, геол., № 1.
- Рамдор П.* Рудные минералы и их сростания. ИЛ, 1962.
- Чухров Ф. В., Сендерова В. М., Янченко М. Т.* О содержании свинца и меди в висмутинах из Северо-Коунрадского месторождения.— Труды Мин. музея АН СССР, вып. 2. «Наука», 1961.
- Johansson K. H.* Bidrag Till Glandhammergruvornas mineralogie. — Arkiv kemi, 1924, 9, N 8.
- Padera K.* Beitrag zur Revision der Mineralien aus der Gruppe von Wismutglanz und Aikinit.— Chem. Erde, 18, H. 1—2, 1956.
- Welin E.* Notes on the mineralogy of Sweden. 5. Wismith-bearing sulfosalts from Gladhammar, a revision.— Arkiv mineral och. geol., 4, 1966.

А. М. ПОРТНОВ, Г. А. СИДОРЕНКО

НОВЫЕ ДАННЫЕ О РОМБИЧЕСКОМ ЛОВЕНИТЕ

В 1966 г. одним из авторов настоящей заметки была описана новая разновидность ловенита — ромбический ловенит. Этот минерал заметно отличался от ловенита по химическому составу, оптике и данным монокристалльного исследования, показавшим наличие ромбической сингонии (Портнов и др., 1966). В том же году появились критические замечания Е. Никела (Nickel, 1966), отметившего, что дебаеграмма ромбического ловенита не проиндцирована и не указана его пространственная группа. Е. Никел ссылался также на свой опыт работы с ниокалитом, давшим (при наличии полисинтетического двойникования) ромбическую элементарную ячейку, аналогичную той, что получена для ромбического ловенита.

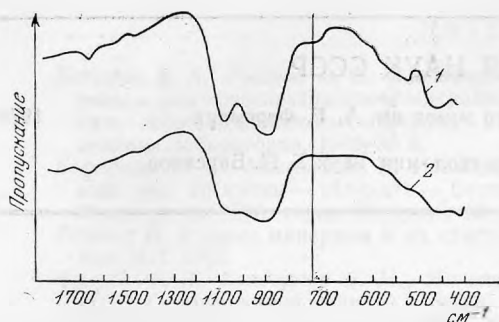
В результате при рассмотрении данных о ромбическом ловените Международной комиссией по новым минералам голосование сложилось не в его пользу — 5 : 7 (Бонштедт-Куплетская, 1970).

Вышеизложенное заставило нас проделать дополнительные исследования минерала, а именно, получить его дебаеграмму в камере с большим разрешением (РКУ-114) и проиндцировать дебаеграмму. Результаты индцирования, монокристалльного исследования, оптики, а также ИК-спектры поглощения свидетельствуют о несомненном существовании ромбической модификации, свойства которой позволяют выделить ее в самостоятельную минеральную разновидность.

В табл. 1 приводятся данные о химическом составе, оптическим свойствам и параметрам элементарной ячейки ромбического и моноклинного ловенита. Как следует из приведенных данных, ромбический ловенит заметно отличается от известных минералов этой группы. Как отмечалось ранее, его химический состав отвечает натриево-кальциево-циркониевому миналу с незначительным содержанием железа, марганца, титана и ниобия. Двупреломление минерала низкое, также резко уменьшены показатели преломления.

Ромбическая симметрия (наряду с произведенной ранее монокристалльной съемкой) подтверждается успешным индцированием его дебаеграммы в полученных ранее (Портнов и др., 1966) монокристалльных параметрах элементарной ячейки на ЭВМ «Наири». Дебаеграмма для индцирования получена с помощью камеры РКУ на $\text{Fe}-\text{K}\alpha\beta$ -излучении и промерена с точностью $\pm 0,1$ м. Интенсивность отражений оценивалась визуально по 10-балльной шкале. Проиндцированная дебаеграмма дала уточненные размеры ромбической элементарной ячейки: $a=20,97$; $b=10,10$; $c=7,21 \text{ \AA}^\circ (\pm 0,01 \text{ \AA}^\circ)$.

В параметрах моноклинной ячейки индцирование дебаеграмм менее успешно (заметно возрастает величина Δd). В табл. 2 приведены экспе-



ИК-спектр поглощения титаноловненита Бурпалы (1) и ромбического ловненита (2)

риментальные и вычисленные значения межплоскостных растений и hkl -отражений ромбического ловненита.

Повышение симметрии в исследованном минерале подтверждается также исчезновением расщепления основных полос ИК-спектров погло-

Таблица 1
Сравнительная характеристика минералов группы ловненита

Ромбический ловненит (Бурпала) *	Ловненит (Южная Норвегия)	Титаноловненит (Лопозеро)	Титаноловненит (Средне-Татарский массив)
Сингония	Ромбич.	Моноклин.	Моноклин.
a_0 (Å)	20,97	10,54	—
b_0	10,10	9,90	—
c_0	7,20	7,14	—
β	90°	103°12'	—
$-2v$	86°	80°	73°
Ng	1,656	—	1,760
Nm	1,652	1,750	1,746
Np	1,645	—	1,720
$Ng-Np$	0,011	0,030	0,040
SiO_2	32,02 (30,96)	29,17	30,92
TiO_2	1,88 (1,97)	2,00	11,30
SrO_2	29,00 (30,54)	23,90	16,72
$(Nb, Ta)_2O_5$	0,68 (0,71)	4,13	3,01
ΣTR	1,20 (1,36)	—	—
Al_2O_3	1,09 (—)	—	—
Fe_2O_3	0,92 (0,97)	0,78	0,12
FeO	0,36 (0,33)	3,02	4,89
MnO	1,52 (1,60)	7,30	10,34
CaO	14,80 (16,60)	6,93	10,92
Na_2O	11,00 (11,00)	11,23	10,70
K_2O	0,09 (—)	—	—
H_2O^+	1,29 (1,35)	0,65	—
H_2O^-	0,15 (—)	—	—
F	6,00 (6,32)	3,82	1,55
$-O=F$	2,52 (2,65)	1,60 (+3,03 % н.о.)	0,65
MgO	—	—	—
SrO	—	—	—
Сумма	99,48 (100,00)	99,41	99,82
			99,95

Аналитики Г. П. Синюгина, 1964 Клеве, 1890. Т. А. Булова, 1940. Т. А. Булова, 1972.

* В скобках — анализ, пересчитанный по Al_2O_3 без 4,36% смеси альбита и нефелина в соотношении 1:1.

** Количественным спектральным анализом установлены также 0,52% HfO_2 и в составе TR_2O_3 — резкое преобладание иттрия и иттербия.

Таблица 2

Значение межплоскостных расстояний ромбического ловенита и результаты индцирования по монокристалльным параметрам элементарной ячейки

I	$d_{\text{экс.}}$	Ромбическая ячейка; $a=2,97$, $b=10,10$; $c=7,21$			Моноклиная ячейка: $a=10,54$; $b=9,90$; $c=7,14$; $\beta=108^{\circ}12'$			Данные XРДС, ASTM 14-586: $a=10,95$; $b=10,01$, $c=7,19$ $\beta=110^{\circ}18'$		
		hkl	$d_{\text{выч.}}$	Δd	$d_{\text{выч.}}$	Δd	hkl	l	d	hkl
1	6,79	101	6,84	0,05	6,78	0,01	001	30	6,79	001, $\bar{1}01$
3	5,24	400	5,25	0,01	5,00	0,24	200	20	5,11	200
3	4,57	220	4,53	0,04	4,45	0,12	020	20	4,42	111
4	4,03	320	4,03	0	4,00	0,03	021	30	3,99	021
2	3,55	321	3,55	0	3,52	0,03	220	20	3,57	220, $\bar{1}02$
2	3,42	202	3,42	0	3,39	0,03	002	20	3,36	002, $\bar{1}12$
								10	3,13	
								10	3,09	
5	3,330	610	3,306	0,024	3,30	0	030	50	3,22	310, $\bar{2}12$
10	2,960	402	2,977	0,017	2,957	0,003	$\bar{1}31$	100	2,98	221
7	2,881	710	2,875	0,006	2,877	0,004	221	90	2,89	112, $\bar{2}22$
5	2,846	412	2,835	0,011	2,832	0,014	$\bar{3}21$	30	2,77	131, $\bar{2}31$
1	2,621	800	2,626	0,005	2,630	0,009	$\bar{4}01$	10	2,69	301
2	2,569	422	2,561	0,008	2,588	0,019	311			
5	2,525	602; 040	2,515; 2,513	0,010	2,531	0,006	122	20	2,49	040, 410
3	2,336	900	2,334	0,002	2,336	0	$\bar{4}12$	10	2,44	140, 331
								30	2,41	$\bar{4}21$
		820	2,327					200	2,37	331, 032
6	2,242	622	2,249	0,007	2,234	0,008	420	10	2,27	$\bar{3}03$
1	2,145	413	2,140	0,005	2,141	0,004	401	30	2,20	
2	2,030	812	2,078	0,002	2,031	0,001	331	10	2,18	
1	2,053	142	2,053	0	2,056	0,003	023	10	2,14	
3	2,043	513	2,046	0,003	2,032	0,011	312	30	2,01	
4	2,027	242	2,024	0,003	2,027	0	113	20	1,99	
								10	1,97	
								10	1,95	
4	1,934	350	1,932	0,002	1,939	0,005	$\bar{5}21$	10	1,92	
6	1,820	840	1,815	0,005	1,823	0,003	213	10	1,90	
7	1,791	832	1,794	0,003	1,796	0,005	431	10	1,79	
								30	1,76	
1	1,748	12.0.0	1,750	0,002	1,748	0	511	30	1,74	
2	1,721	12.1.0	1,724	0,003	1,723	0,002	314	20	1,71	
7	1,680	224	1,678	0,002	1,679	0,001	$\bar{2}24$	20	1,68	
		060	1,674					30	1,64	
								10	1,61	
3	1,600	11.2.2	1,600	0	1,603	0,003	024	20	1,53	
3	1,559	461	1,558	0,001	1,561	0,002	$\bar{2}61$	10	1,55	
4	1,538	153	1,539	0,001	1,537	0,001	$\bar{5}14$	20	1,53	
1	1,523	661	1,521	0,002	1,525	0,002	$\bar{6}23$	10	1,52	
2	1,473	814	1,472	0,001	1,474	0,001	333			
3	1,459	462	1,459	0	1,453	0,001	$\bar{5}43$			
3	1,422	270	1,422	0	1,421	0,001	305			
3	1,397	662	1,399	0,002	1,399	0,002	044			
2	1,367	10.0.4	1,370	0,003	1,372	0,005	262			

Таблица 2 (окончание)

I	$d_{\text{экс.}}$	Ромбическая ячейка; $a=20,97$, $b=10,10$; $c=7,21$			Моноклинная ячейка; $a=10,54$; $b=9,90$; $c=7,14$; $\beta=108^{\circ}12'$			Данные ХРДС. ASTM 14-586: $a=10,95$; $b=10,01$; $c=7,19$; $\beta=110^{\circ}18'$		
		hkl	$b_{\text{выч.}}$	Δd	$d_{\text{выч.}}$	Δd	hkl	l	d	hkl
1	1,246	280	1,247	0,001	1,246	0	471			
1	1,228	034	1,228	0	1,228	0	180			
2	1,180	630	1,182	0,002	1,179	0,001	642			
2	1,166	18.0.0	1,167	0,001	1,166	0	363			
2	1,130	555	1,130	0	1,136	0,006	321			
2	1,110	18.0.2	1,110	0	1,109	0,001	480			
2	1,056	18.4.0	1,053	0,002	1,054	0,002	10.0.2			

щения (рис. 1), характеризующих моноклинные ловенит и титан-оловенит (ИК-спектры поглощения сняты Л. С. Солнцевой).

Исходя из экспериментальной плотности минерала ($d=3,25$) и выведенной на основе химического анализа (за вычетом примесей) формулы число формульных единиц на элементарную ячейку $z=4$, а рентгеновская плотность $\rho=3,30$, т. е. несколько выше экспериментальной, что обычно и наблюдается. Кристаллохимическая формула ромбического ловенита $(\text{Na}_{2,75}\text{Ca}_{2,16}\text{TR}_{0,09}\text{Mn}_{0,17})_{5,17}(\text{Zr}_{1,92}\text{Ti}_{0,19}\text{Fe}^{3+}_{0,09}\text{Fe}^{2+}_{0,04}\text{Nb}_{0,04})_{2,28}[\text{Si}_2\text{O}_7]_2(\text{Fe}_{2,58}\text{OH}_{1,16}\text{O}_{0,46})_{4,20}$, что приближается к составу минерала $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{Zr}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]_2(\text{F}, \text{OH})_4$, в отличие от формулы ловенита $(\text{Na}, \text{Ca Mn})_6\text{Zr}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]_2(\text{O}, \text{F}, \text{OH})_4$.

Таким образом, ромбический ловенит представляет собой стерильный (практически без железа, марганца и титана) ромбический минерал. Снижение симметрии до моноклинной у обычного ловенита и титаноловенита при вхождении железа, марганца и титана в решетку минерала свидетельствует об упорядоченном размещении этих ионов и несимметричности изоморфных замещений в его структуре.

Индивидуальность структурной характеристики (симметрия, параметры элементарной ячейки) химизма и оптических констант свидетельствуют в пользу самостоятельности ромбического ловенита.

Авторы выражают глубокую признательность И. Д. Борнеман-Старынкевич и Э. М. Куплетской за ряд ценных замечаний.

ЛИТЕРАТУРА

- Бонтедт-Куплетская Э. М. О деятельности комиссии по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации (1967—1969).— Зап. Всесоюз. минералогич. общ-ва, № 4, 1970.
- Кутукова Е. И. Титаноловенит Ловозерских тундр. Труды ИГН АН СССР, вып. 3, 1940.
- Портнов А. М., Симонов В. И., Синюгина Г. П. Ромбический ловенит — новая разновидность ловенита. — Докл. АН СССР, 1966, 166, № 5.
- Свешникова Е. В., Бузова Т. А. Минералы группы велерита и Тi — розенбушит из щелочных пород Заангарья. Труды Мин. музея АН СССР, вып. 22, 1972.
- Brögger O. B. Lavenit. — Z. Krist., 16, 1890.
- Nickel E. H. — Amer. mineralog., 15, N 9—10, 1966.

**Б. П. РОМАНЧЕВ, Л. Н. КОГАРКО, Е. А. КАМЕНЕВ,
И. Д. ШЕВАЛЕЕВСКИЙ**

ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ТИПЫ АПАТИТА КОАШВИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Апатитовым месторождениям Хибинского щелочного массива посвящена обширная литература. Однако вопросы генезиса этих пород до сих пор не решены. Предлагаются гипотезы магматического, метасоматического и гидротермального происхождения апатита. Т. Н. Иванова (1963) и О. Б. Дудкин (1964) рассматривают апатитовые месторождения как результат расслоения магматического расплава на две несмешивающиеся жидкости. И. П. Тихоненков (1963) объясняет образование апатит-нефелиновых пород процессами метасоматического характера. По мнению Л. Л. Солодовниковой (1959), апатит отлагался из гидротермальных растворов, замещая нефелин.

Для оценки физико-химических условий формирования апатитовых месторождений нами был выбран метод исследования микровключений в минералах. С целью выяснения температурного режима кристаллизации апатитовых руд проводился термометрический анализ включений в апатите и нефелине — пороодообразующих минералах месторождений Хибинского массива.

Объектом исследования было выбрано Коашвинское апатитовое месторождение.

По данным Ф. В. Минакова (1968), (1967) и Е. А. Каменева (1966), (1968) продуктивный комплекс ийолит — уртитов сформировался в результате трех последовательных интрузий — дорудной, рудной, пострудной.

На Коашвинском месторождении дорудные трахитоидные уртиты, ийолиты и малиниты образуют пологопадающее тело мощностью до 400 м, залегающее в основании ийолит-уртитового комплекса.

Строение рудной субфазы характеризуется четырехкратным переслаиванием апатит-нефелиновых руд и массивных полевошпатовых уртитов. Рудные горизонты имеют мощность от 12 до 40 м. В этом состоит главная особенность структуры Коашвинского месторождения и ее отличие от структуры месторождений юго-западного рудного поля, где апатитовая залежь мощностью 100—200 м. подстилается уртитам.

Верхнюю часть комплекса слагают породы пострудной субфазы. Они представлены дифференцированными пачками трахитоидных уртитов, ийолитов, мельтейгитов и якупирангитов, которые сменяются выше по разрезу массивными ювитами. В ювитах выявлена локальная апатитовая минерализация (вкрапленность, ветвящиеся прослои, гнезда).

Нами исследовались микровключения в апатите и нефелине пород рудной и пострудной субфаз. Определение температур гомогенизации

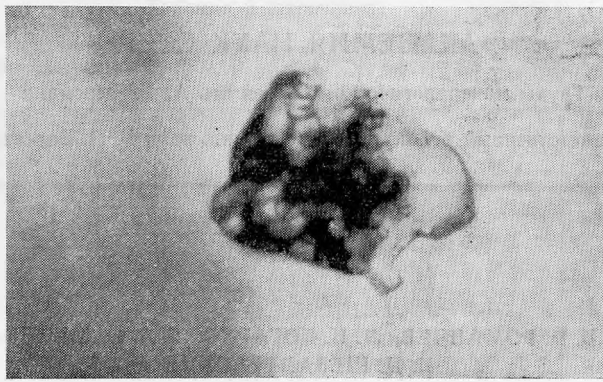


Рис. 1. Включение в апатите богатой руды. Увел. 530

включений в минералах осуществлялось в воздушной термокамере с платино-родиевым нагревателем с точностью до 1% от замеряемой температуры. Данные по термометрии включений в обоих минералах сведены в табл. 1.

Таблица 1
Температуры гомогенизации включений в минералах*

Разновидности руд и пород	Тип включений	Апатит		Нефелин	
		$T^{\circ}\text{C}$	n	$T^{\circ}\text{C}$	n
Пятнистая	Раскристаллизованные	780—840	13	820—890	27
Полосчатая	То же	760—815	24	790—840	10
Линзовидно-полосчатая	»	770—790	14	780—830	10
Уртит	»	890—910	7	900—920	5
Полосчатая	Газово-жидкие	270—310	9		
Линзовидно-полосчатая	То же	290—400	9		
Брекчия	»	300—400	28		
Пегматит	»	360—380	6		
Ювит	Раскристаллизованные	750—860	20	770—870	22

* $T^{\circ}\text{C}$ — температуры гомогенизации, n — количество гомогенизаций, 1—7 — породы и руды рудной субфазы, 8—9 — породы пострудной субфазы. Проанализировано 20 образцов из 7 скважин.

В процессе исследования было обнаружено два типа первичных включений. Принципиальные различия между этими включениями заключаются в том, что одни из них (в нефелине и апатите) раскристаллизованные, многофазные, причем, объем, занимаемый в полости включений твердыми фазами, заметно преобладает над объемом, заполненным летучими компонентами (рис. 1). Другие включения — газово-жидкие. Газово-жидкие включения встречаются в кристаллах апатита. Расположение этих включений по зонам роста апатита дает право отнести их к разряду первичных, т. е. захваченных в момент образования кристаллов апатита.

При нагревании многофазные, раскристаллизованные включения гомогенизируются в расплав, по-видимому, существенно силикатного состава, так как закалка расплавленных включений приводит к образованию стекла. Газово-жидкие включения гомогенизируются в раствор. Этот факт говорит об их гидротермальной природе.

Различие в фазовом составе обусловило и различие в температурах гомогенизации раскристаллизованных и газовой-жидких включений.

В результате термометрических исследований включений в апатите рудной субфазы по скважинам 340, 343, 382, 426 и 450 получены два интервала температур гомогенизации. Многофазные, раскристаллизованные включения расплавляются при температурах 760—840° С, газовой-жидкие гомогенизируются от 270 до 400° С. В некоторых образцах обнаружены обе генерации апатита, содержащие первичные включения и расплава, и гидротермального раствора.

Раскристаллизованные включения в нефелине гомогенизируются в расплаве в интервале температур 820—920° С. Для каждой разновидности руд и уртитов порядки температур магматогенных включений в апатите и в нефелине совпадают, хотя по апатиту они и ниже на 10—20° С (табл. 1).

Термометрический анализ образцов пород пострудной субфазы ийолит-уртитового комплекса проводился по керну скважин 526 и 105. Включения исследовались в апатите и нефелине ювита, обогащенного апатитом. Гомогенизация многофазных, раскристаллизованных включений в апатите зафиксирована при температурах 750—860° С, в нефелине — в интервале температур 770—870° С.

В крупном кристалле апатита из пегматита, встреченного среди дифференцированных пострудных ийолит-уртитов, многофазные газовой-жидкие включения с двумя-тремя минералами-узниками гомогенизируются в жидкость при температурах 360—380° С.

Таким образом, термометрическими исследованиями включений в минералах установлено, что в породах рудной и пострудной субфаз присутствуют две генерации апатита: магматическая и гидротермальная. Для рудной зоны Коашвинского месторождения Е. А. Каменевым (1968) приведены диагностические признаки апатита обеих генераций по их физическим и химическим особенностям.

Помимо температур гомогенизации определялся химический состав твердых фаз включений в апатите. Анализ проводился на рентгеновском микроанализаторе JXA-5/GEОI (Япония).

Химический состав включений в апатите руд Юкспорского, Кукисвумчоррского и Расвумчоррского месторождений определялся В. М. Валяшко и Л. Н. Когарко (1968). Ими во включениях обнаружены содалит калиевый полевой шпат, пироксен (эгирин) и виллиомит. Нами анализировались твердые фазы первичного включения, типичного для апатита богатых руд Коашвинского месторождения (рис. 1).

Перед анализом кристалл апатита сошлифовывался алмазным порошком М-3 до вскрытия твердых фаз включения, после чего вскрытая область опылялась в вакууме тонким слоем углерода. Твердые фазы — минералы-узники подвергались сканированию. Электронный пучок фокусировался на площадь до 1 микрона. Применение алмазного порошка обеспечило чистоту препарата и, следовательно, надежную точность анализа.

Сканированием было выявлено распределение Al, Mg, Fe, Si, K, S, Ca, Na, Cl по площади включения, первоначальный вид которого (до вскрытия) приведен на рис. 1. Распределение первых семи элементов приведено на рис. 2 (2102—2108). Распределение Na и Cl не приводится, так как интенсивность этих элементов очень невелика. Однако необходимо отметить, что Na и Cl ассоциируют друг с другом и располагаются в интерстициях крупных — до 20 мк твердых фаз включения.

Идентификация твердых фаз включения производилась методом наложения отпечатков распределения элементов по площади вакуоли. Таким методом во включениях были определены калиевый полевой шпат, пироксен, биотит, сульфид железа (рис. 2—2101). Поскольку электронному микроанализу подвергалось типичное для рудообразующего апати-

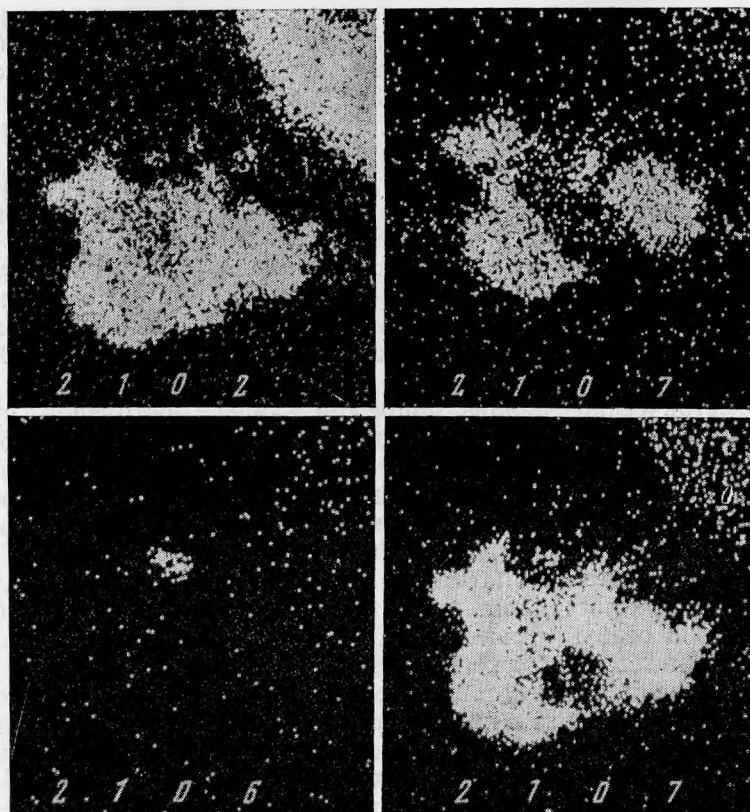


Рис. 2. Распределение химических элементов по площади включения в апатите: 2102—Si, 2103—Al, 2104—Mg, 2105—Fe, 2106—S, 2107—K, 2108—Ca, 2101 — идентификация твердых фаз включения: PУ — пироксен, S — сульфид железа, Вi — биотит, Fs — калиевый полевой шпат

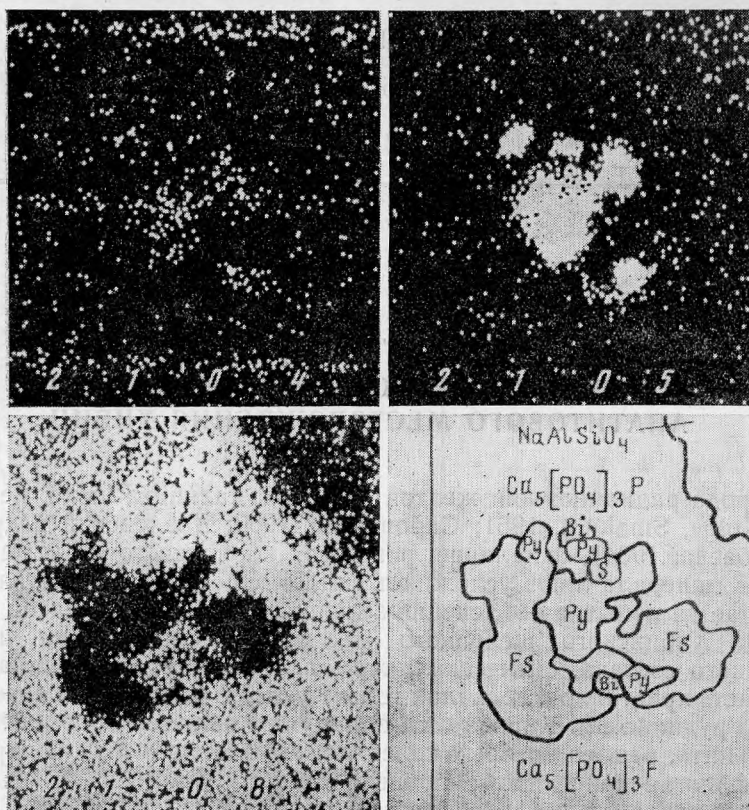
та включение, можно считать, что основная масса апатита Коашвинского месторождения кристаллизовалась из существенно силикатного расплава.

Из проведенного исследования вытекают следующие выводы.

1. Кристаллизация апатита из апатит-нефелиновых руд и ийолит-уртитов рудной и пострудной субфаз Коашвинского месторождения осуществлялась, по крайней мере, двумя путями и в различной физико-химической обстановке. В соответствии с этим необходимо различать две генерации апатита.

2. Апатит первой генерации, слагающий основную массу апатит-нефелиновых руд и встречающийся в качестве акцессорного минерала в ийолит-уртитах, образовался в магматическую стадию в интервале температур 910—750° С совместно с нефелином. Включения в апатите I многофазные, раскристаллизованные. Располагаются они в центральных частях кристаллов и имеют размеры от первых микрон до 80 мк. Основной объем включений занимают минералы-узники: калиевый полевой шпат, пироксен, биотит, сульфид железа и, возможно, содалит и виллит. Газово-жидкие компоненты имеют подчиненное значение.

3. Апатит второй генерации, присутствующий в некоторых разновидностях апатит-нефелиновых руд, в апатитовой брекчии, а также в пегматитах, кристаллизовался на высокотемпературных гидротермальных растворах при температурах до 400° С. По фазовому составу включений в апатите II можно выделить высокотемпературный апатит (360—400° С).



содержащий многофазные газово-жидкие включения (газ, жидкость, кристаллы), и низкотемпературный апатит (270—320° С) с двухфазными газово-жидкими включениями.

4. На основании термометрических исследований и определения вещественного состава микровключений установлено, что основная масса апатита Коашвинского месторождения сформировалась в магматическую стадию из существенно силикатного расплава. Гидротермальные процессы, приведшие к мобилизации и перетолжению апатита, имели подчиненное значение на завершающих этапах становления рудной зоны.

ЛИТЕРАТУРА

- Иванова Т. Н. Апатитовые месторождения Хибинских тундр.— Госгеолтехиздат, Л., 1963.
- Дудкин О. Б., Козырева Л. В., Померанцева Н. Г. Минералогия апатитовых месторождений Хибинских тундр. М.—Л., «Наука», 1964.
- Тихоненков И. П. Нефелиновые сиениты и пегматиты Хибинского массива.—Изд-во АН СССР, 1963.
- Солодовникова Л. Л. Полевые шпаты Кукисвумчоррского апатитового месторождения.— Сб. «К минералогии постмагматических процессов». Изд. ЛГУ. 1959.
- Минаков Ф. В. Связь апатитовых месторождений с ийолит-уртитовой интрузией Хибинского массива.— Сб. «Апатиты», «Наука», 1968.
- Минаков Ф. В., Каменев Е. А., Калинин М. М. Об исходном составе и эволюции ийолит-уртитовой магмы Хибинского щелочного массива.— Геохимия, № 8, 1967.
- Каменев Е. А. Особенности структуры Коашвинского апатитового месторождения.— Сб. «Щелочные породы Кольского полуострова». М.—Л., «Наука», 1966.
- Каменев Е. А. О позднем апатите Коашвинского месторождения.— Сб. Материалы по минералогии Кольского полуострова, вып. 6. «Наука», 1968.
- Валляшко В. М., Козарко Л. Н., Лидер В. В., Рожанский В. Н. Исследование включений в хибинских апатитах.— Сб. Минералогическая термометрия и барометрия, т. 1, «Наука», 1968.

В. М. СЕРГЕЕВ, М. Д. ДОРФМАН

**О ЗЕЛЕНОВАТО-ЖЕЛТОЙ ОКРАСКЕ КАЛЬЦИТА
АПАТИТОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ХИБИН**

Природа радиационной желтой окраски кальцита пока не совсем ясна (Kolbe, Smakula, 1961; Скронышев, 1960; Козловский и др., 1969; Сарсембаева, 1964), а наличие розового, коричневого и зеленоватого оттенков минерала лишь усложняет ее интерпретацию. В настоящей работе делается попытка объяснения зеленоватого оттенка желтой окраски кальцита Хибинского щелочного массива, основанная на изучении химического состава, оптических, термолюминесцентных и парамагнитных свойств кристаллов. В свалах горы Кукисвумчерр, близ карьера апатитового рудника им. Кирова был обнаружен обломок сростка кристаллов кальцита, размер которых колебался от 0,66 до 3 см в поперечнике.

Морфология кристаллов определяется комбинацией простых форм ромбоэдра (1011), призмы (1010) и пиканоида (0001), получивших более или менее одинаковое развитие. На поверхностях граней пиканоида и призмы наблюдаются треугольные фигуры растворения, параллельные направлению спаянности кристаллов.

Грани кристаллов часто покрыты тончайшей пленкой зернистого апатита, а на стыке сростков кальцита, на поверхности пленки, также и одиночными выделениями игольчатого натролита (размером до 0,5 мм). Эти минералы являются более поздними чем исследуемый кальцит. Землисто-подобный апатит, покрывающий кристаллы кальцита, делает их непрозрачными. Однако в сколах видны как полупрозрачные, так и прозрачные участки. Минерал имеет зеленовато-желтую окраску с преобладанием желтизны. Кристаллы кальцита с желтой окраской распространены на многих месторождениях (Июффе, 1960; Васильева, 1970; Андрусенко, 1971; Сергеев, 1973) и, как правило, имеют коричневый, розовый и лимонный оттенки. Зеленовато-желтая окраска встречается чрезвычайно редко и до сих пор в литературе не описана. Нужно заметить, что в Хибинах наиболее распространен молочно-белый кальцит, обычно завершающий этап цеолитизации — конечную стадию гидротермального процесса. Для него характерны уплощенные ромбоэдры или кристаллы призматического облика в комбинации с ромбоэдром. Таким образом, кальцит с зеленовато-желтой окраской является необычным, что вызвано кристаллизацией его из растворов, обогащенных, по-видимому, гадолинием (см. ниже).

Спектральный анализ зеленовато-желтого кальцита Хибинского щелочного массива

Mn	Cu	Na	Mg	Al	Si
$n \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-4}$	$1-3 \cdot 10^{-1}$	$n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-1}$
Sr	Ca	Fe	Ba	Yb	Gd
$n \cdot 10^{-1}$	n^+	$n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-2}-n \cdot 10^{-3}$

Иные чем у позднего кальцита условия генезиса одновременно приводят не только к изменению морфологии его кристаллов, являющейся в настоящее время надежным типоморфным признаком, но и к окраске.

Для установления природы зеленовато-желтой окраски исследуемого минерала были изучены химический состав, спектры поглощения ЭПР и термолюминесценция. Минералы, покрывающие и цементирующие кальцит, установлены рентгеновскими и оптическими методами. Химический состав кристаллов определялся полуколичественным спектральным анализом и методом ЭПР. Спектры поглощения записаны на японском

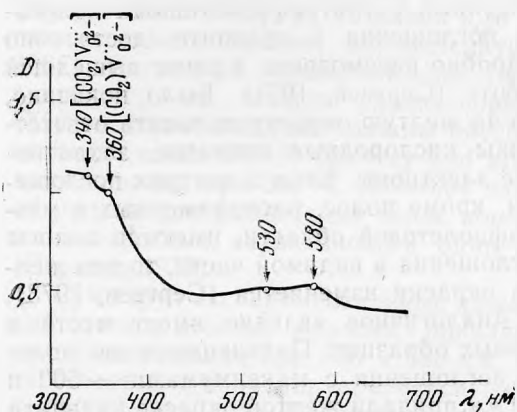


Рис. 1. Спектр поглощения зеленовато-желтого кальцита

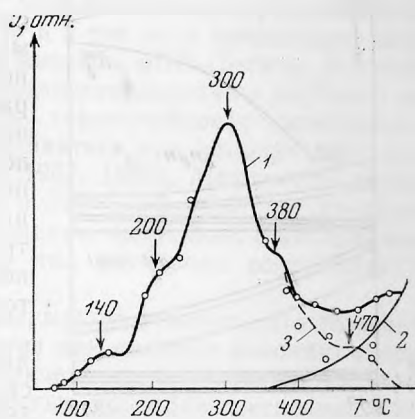


Рис. 2. Кривая термовысвечивания зеленовато-желтого кальцита

1 — кривая термовысвечивания образца и свечения нагревателя,
2 — кривая свечения нагревателя, 3 — разница между 1 и 2

спектрофотометре фирмы «Хитачи», а спектры термолюминесценции — на установке, собранной В. М. Сергеевым в МГУ.

Результаты экспериментального исследования зеленовато-желтой окраски кальцита. Отмеченная необычность морфологии и окраски изученных кристаллов сопровождается и необычным составом примесей. Если для большинства кристаллов кальцита различных месторождений наиболее распространенными примесями являются марганец и железо (Андрусенко, 1971; Васильева, 1970; Иоффе, 1966; Сергеев, 1973), то здесь марганец практически отсутствует, а железо и гадолиний находятся не в двухвалентном, а в трехвалентном состоянии, как обнаружено методом ЭПР. Кроме того, кальцит содержит в заметных концентрациях достаточно редкие в нем примеси натрия, стронция и бария. Специально проведенное изучение состава и свойств кальцита из многих месторождений (Велихова, 1973) показало, что последние примеси наиболее характерны для субщелочных и ультраосновных — щелочных пород. На рис. 1 дан спектр поглощения зеленовато-желтого кальцита из Хибин, в котором, кроме ранее изученных полос (Медлин, 1971; Сергеев, 1971, 1973), наблюдается новая, не обнаруженная до сих пор полоса поглощения с максимумом 50 нм. При нагревании зеленовато-желтых кристаллов они обесцвечиваются, в результате чего наблюдается их термолюминесценция (рис. 2). Спектр термолюминесценции состоит из пяти пиков, расположенных при T_{\max} 140, 240, 300, 380, 480°С соответственно. Нужно заметить, что последний пик термовысвечивания появляется не у всех из исследованных образцов, а лишь у тех, которые имеют наиболее интенсивную окраску. При нагрева-

нии в процессе термовысвечивания кристаллы растрескиваются, начиная с $T=220^{\circ}\text{C}$.

В образцах с интенсивной зеленовато-желтой окраской, кроме спектров ЭПР, принадлежащих трехвалентному гадолинию и железу, имеются интенсивные полосы поглощения, связанные с электронными центрами CO_2^- и CO_3^{3-} . При уменьшении интенсивности окраски поглощение этими центрами становится незначительным.

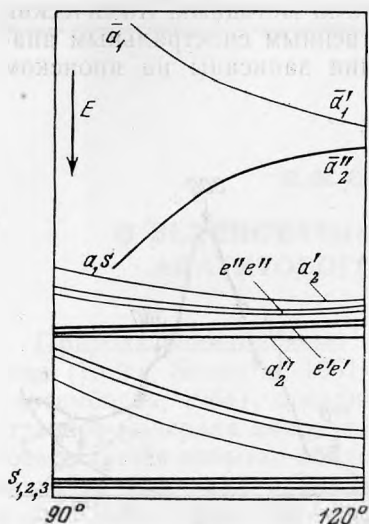


Рис. 3. Зависимость энергии молекулярных орбиталей комплексов AB_3 (по данным Уолша)

Однако их интенсивность не коррелирует с интенсивностью сигнала ЭПР Fe^{3+} и Gd^{3+} , а связана с интенсивностью сигнала CO_3^{3-} . Спектр ЭПР CO_3^{3-} -центров впервые наблюдали Сервей и Маршалл с Мак-Милланом (1967, 1968) в облученном кальците с примесью иттрия. Они показали, что в нем существуют два типа CO_3^{3-} -центров с аксиальной и ромбической симметрией ближайшего окружения. Для одного из них был определен максимум полосы поглощения, расположенный при 485 нм.

В зеленовато-желтом Хибинском кальците нами обнаружено две полосы поглощения, расположенные в области 500—530 и 580 нм. Для рассмотрения природы полос поглощения воспользуемся богатым материалом, накопленным в результате спектроскопических исследований неорганических радикалов типа AB_3 (Walsh, 1953). Энергии молекулярных орбиталей комплексов AB_3 представлены на рис. 3. Наблюдаемый нами молекулярный ион CO_3^{3-} имеет двадцать пять валентных электронов. Как показал Уолш, такие комплексы занимают промежуточное положение среди молекулярных ионов с планарной симметрией D_{3h} (комплексы с числом электронов до 24) и пирамидальной симметрией C_3 (комплексы с числом валентных электронов выше 26). Двадцать пятый валентный электрон может занимать орбиталь $a_{1s}-\bar{a}_2''$ или a_1' . Энергия первой орбитали растет с уменьшением угла $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ -связи, энергия второй — уменьшается. Изоморфное замещение ионов кальция другими ионами, вероятно, приводит к изменению угла $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ -связи. Причем, ионы с различными радиусами по-разному влияют на угол данной связи, в результате чего мы должны наблюдать столько полос поглощения, сколько видов искажения будет испытывать CO_3^{3-} центр. Кроме того, переход в возбужденное состояние может осуществляться с помощью участия в нем орбитали \bar{a}_2'' или \bar{a}_1' . В первом случае энергия перехода будет падать, во втором случае — расти при уменьшении угла $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ -связи. Таким

Обсуждение экспериментальных данных. Природа центров, связанных с ультрафиолетовыми полосами поглощения в кальците, достаточно подробно рассмотрена в ранее вышедшей работе (Сергеев, 1971). Было показано, что за желтую окраску кальцита ответственны кислородные вакансии, захватившие электроны. Если в центрах поглощения, кроме полос, расположенных в ультрафиолетовой области, имеются полосы поглощения в видимой части, то тон желтой окраски изменяется (Сергеев, 1973).

Аналогичное явление имеет место в данных образцах. Появившиеся две полосы поглощения с максимумами ~ 500 и 580 нм придали желтой окраске кальцита зеленый оттенок. Прежде всего необходимо указать на тот факт, что эти полосы поглощения существуют в кристалле всегда, когда наблюдается примесь трехвалентных ионов железа и гадолиния.

образом, наблюдаемые две полосы поглощения, вероятно, соответствуют CO_3^{3-} -центрам, стабилизированным зарядом Gd^{3+} и Fe^{3+} .

При исследованиях термообесцвечивания кальцита с фиолетовой окраской (Sterzel, Choginsky, 1968) было замечено, что интенсивность полосы поглощения с максимумом 510 нм сильно уменьшается при нагревании до 150°С. Имеются данные, что аксиальные CO_3^{3-} -центры при комнатной температуре имеют период полураспада 10 часов (Marshall and all., 1968). Пик термолюминесценции в области 140°С может быть связан с процессом освобождения электронов с уровня захвата CO_3^{2-} аксиальной симметрии. Глубина данного уровня захвата, определенная по формуле Рао (1961), 21 кТ равна 0,39 эв и в три раза превосходит энергию активации (0,12 эв), определенную методом ЭПР (Serway, Marshall, 1967). Последний (четвертый) пик термолюминесценции с глубиной ловушки 1,1 эв, может удовлетворять термостойкости ромбических CO_3^{3-} -центров, которые должны обеспечиваться при температурах значительно выше 500°К (Serway and all., 1967, 1968). Максимумы термообесцвечивания при 300°С ($E=0,84$ эв) и 220°С ($E=0,67$ эв) являются обычными для выцветания полос поглощения, связанных с кислородными вакансиями, захватившими один и два электрона соответственно (Сергеев, 1973).

Суммируя экспериментальные данные, можно отметить, что зеленоватый оттенок желтой окраски появляется при наличии дополнительных полос поглощения при 530 и 580 нм, причем последняя является более интенсивной и коррелирует с интенсивностью термолюминесценции в пике 380°С (рис. 1, 2). Поглощение обязано возбуждению электронных переходов в CO_3^{3-} -центрах, имеющих различное локальное искажение тригонального кристаллического поля. Стабилизаторами заряда данных центров являются трехвалентные ионы железа и гадолиния, которые могли появиться в растворах, имеющих повышенный окислительный потенциал (Eh), что в свою очередь сказалось на необычных морфологии и окраске кальцита Хибинского щелочного массива.

ЛИТЕРАТУРА

- Андрусенко Н. И. Минералогия и генезис исландского шпата в траппах Сибирской платформы. «Наука», 1971.
- Васильева М. С. Минералогия и генезис исландского шпата в базальтовых покровах Сибирской платформы. Автореф. канд. дисс. М., 1970.
- Велихова Н. А. Связь состава и некоторых физических свойств кальцита с условиями его образования. Автореф. канд. дисс. М., 1973.
- Июффе Л. И. Геология и петрология докембрия Алданского щита. «Наука», 1966.
- Козловский В. Х., и др. Исследование природы желтой окраски кристаллов исландского шпата и механизма их обесцвечивания. Труды ВНИИСИМС, т. 10, 1969.
- Медлин У. Природа ловушек и эмиссионных центров в термолюминесцирующих горных породах.— В сб. «Физика минералов». «Мир», 1971.
- Сарсембаева Х. К. Исследование природы окраски и люминесцентных свойств кристаллов оптического кальцита. Канд. дисс., Алма-Ата, 1964.
- Сергеев В. М., Барсанов Г. П., Кононов О. В., Погодин Ю. В.— Докл. АН СССР, серия физ.-химия, 201, № 4, 1971.
- Сергеев В. М. Природа и типоморфность дефектной окраски кальцита. Автореф. канд. дисс., М., 1973.
- Скрябин А. В. Природа окраски исландского шпата месторождений Сибирской платформы.— Труды ВНИИГ, т. 4, вып. I, 1960.
- Marshall S. A., McMillan I. A., Serway R. A. EPR Absorption Spectra of Y^{3+} -stabilized CO_3^{3-} molecule-ions in single-crystal calcite.— J. Chem. Phys., 48, N 11, 1968.
- Rac K. V. On the dielectric loss and thermal bleaching of calcite irradiated by X-rays.— J. Phys. Chem. Solids, 20, N 193, 1961.
- Serway R. A., Marshall S. A. EPR Absorption Spectra of CO_3^- and CO_3^{3-} molecule-ions in irradiation single-crystal calcite.— J. Chem. Phys., 46, N 5, 1967.
- Sterzel W., Chorinsky E. Farbzentrumbildung in plastische verformten Calcit.— Z. Naturforsch., 23a, 1968.
- Walsh A. D. Spectra of polyatomic molecule. Part. V.— J. Chem. Soc., 1953.
- Kolbe W. F., Smakula A. Anisotropy of colour centers in calcite.— Phys. Rev., 124, N 6, 1961.

Б. И. СРЕБРОДОЛЬСКИЙ, М. МАХУС**КРИСТАЛЛОМОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ
САМОРОДНОЙ СЕРЫ СИРИИ**

Месторождение самородной серы Аль-Шахери расположено в Центральной Сирии в 12 км севернее г. Пальмира.

В структурном отношении месторождение приурочено к сводовой части антиклинальной складки, находящейся в зоне Пальмиро-Мугдадского глубинного разлома. В центральной части зоны выступают различные горизонты юрских гипсо-карбонатных пород, погружающихся в западном и восточном направлениях. Антиклинальная структура четко прослеживается на дневной поверхности. Выходы известняков образуют выдержанные горизонты и свидетельствуют о значительном протяжении сероносной структуры в южном и северном направлениях вдоль горной гряды Пальмирид.

Серовмещающими породами являются отложения юрской системы, представленные чередованием мергелей, известняков, доломитов, гипсов и аргиллитов.

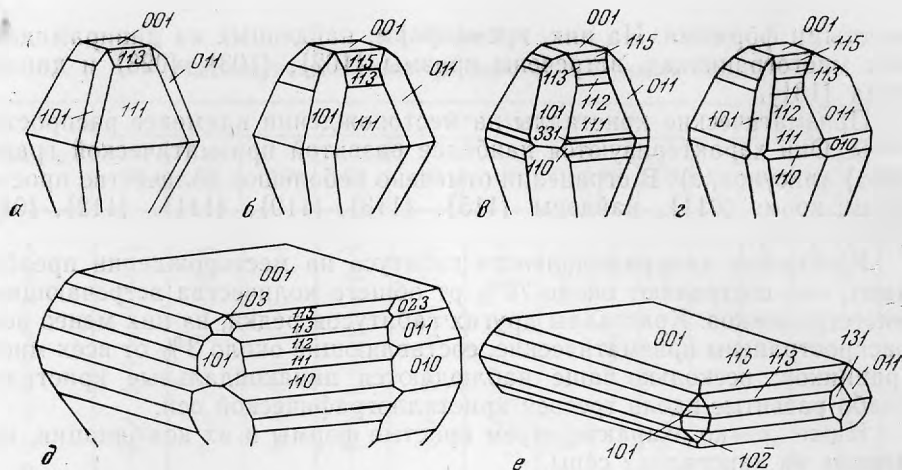
Сера представлена скрытокристаллической, порошокватой, кристаллически-зернистой и крупнокристаллической разностями. Наиболее распространены гнездово-прожилковые скопления кристаллически-зернистой и крупнокристаллической серы, покрывающие стенки пустот. В трещинах мощностью до 2 см они образуют друзовые скопления или прожилки. Максимального развития такая сера достигает в трещиноватых зонах карбонатных пород, а также в окисленных породах, сменяющих по простирацию осерненные известняки. В мергелях преобладают прожилки кристаллически-зернистой серы.

Кристаллы самородной серы и их агрегаты отмечены на стенках пустот и трещин, на поверхности образцов гипсо-ангидритовых пород. В исследованном материале обнаружены два типа сростков. Обычны для серы незакономерные сростки, когда множество индивидов серы, сростаются в разнообразном положении. Менее распространены параллельные сростки с плоскостью сростания $\{001\}$.

Кристаллы серы полупрозрачны с алмазным блеском и неровным до полураковистого изломом. Средний размер их вдоль $\{001\}$ достигает 4 мм. Цвет кристаллов от соломенно-желтого до зеленовато- и светло-зеленого.

В результате просмотра значительного количества кристаллов представилось возможным выделить три габитусных типа: дипирамидальный, пинакоидальный и призматический. Для измерения на гониометре было отобрано 20 наиболее совершенных кристаллов. Центрировка производилась по грани пинакоида $\{001\}$. Результаты гониометрических измерений кристаллов приведены в табл. 1.

Дипирамидальные кристаллы на месторождении резко преобладают.



Морфология кристаллов серы

Габитусными формами, т. е. формами, определяющими облик многогранников, являются дипирамиды $\{111\}$ и $\{113\}$. Двухконечные кристаллы встречаются редко, поэтому приведенные в табл. 1 и на рисунке формы характеризуют только одну головку. В пустотах кристаллы серы располагаются так, что третья ось занимает примерно перпендикулярное к субстрату положение. На кристаллах обнаружены такие простые формы: $\{111\}$, $\{001\}$, $\{113\}$, $\{110\}$, $\{011\}$, $\{103\}$, $\{010\}$, $\{101\}$, $\{112\}$, $\{115\}$, $\{331\}$ (рисунок, *a—e*)

Среди пинакоидальных кристаллов серы отмечено два подтипа: а) толстотаблитчатые индивиды с отношением длины к толщине и ширине 3:1:1,5 (рисунок, *д*) и б) тонкотаблитчатые с преимущественным развитием пинакоида $\{001\}$ (рисунок, *е*). Располагаются кристаллы беспорядочно, без определенной ориентировки. Размеры их достигают 4 мм в длину и 0,5 мм вдоль $\{001\}$. Пинакоидальные кристаллы богаче

Таблица 1
Результаты измерения кристаллов серы на гониометре

Буквенные обозначения и индексы граней	Измеренные колебания, среднее				Вычисленные		Число измерений	Качество сигнала по 10-балльной шкале
	φ	ρ	φ	ρ	φ	ρ		
<i>p</i> $\{111\}$	50°48—50°58	71°28—71°47	50°50	71°38	50°53	71°40	80	10
<i>c</i> $\{001\}$...	0 00—0 06	...	0 02	...	0 00	20	10
<i>s</i> $\{113\}$	50 48—50 58	45 01—45 17	50 50	45 07	50 53	45 10	80	10
<i>n</i> $\{011\}$	0 01—0 07	62 05—62 20	0 03	62 10	0 00	62 17	40	10
<i>e</i> $\{101\}$	89 47—90 05	66 49—69 58	89 50	66 50	90 00	66 52	38	10
<i>m</i> $\{110\}$	50 48—50 58	89 48—90 02	50 50	89 57	50 53	90 00	56	9
<i>t</i> $\{115\}$	50 48—50 58	31 00—31 10	50 50	31 00	50 53	31 06	56	9
<i>b</i> $\{010\}$	0 01—0 07	89 47—90 05	0 03	89 58	0 00	90 00	26	9
<i>y</i> $\{112\}$	50 48—50 58	56 20—56 37	50 51	56 26	50 53	56 28	32	9
<i>q</i> $\{131\}$	22 07—22 20	80 35—80 55	22 15	80 45	22 17	80 48	16	9
<i>r</i> $\{331\}$	50 46—50 57	83 36—83 51	50 49	83 39	50 53	83 42	8	9
<i>u</i> $\{103\}$	89 46—90 04	37 41—38 02	89 57	37 56	90 00	37 58	4	5
<i>л</i> $\{102\}$	89 46—90 03	49 21—49 41	89 57	49 25	90 00	49 30	2	5
<i>ш</i> $\{023\}$	0°01—0°04	51 40—51 55	0 02	51 41	0 00	51 47	2	5

простыми формами. На них, кроме форм, найденных на дипирамидальных многогранниках, встречены призмы $\{102\}$, $\{103\}$, $\{023\}$ и дипирамида $\{131\}$.

Призматические кристаллы на месторождении наименее распространены. Они характеризуются наиболее развитой призматической гранью $\{011\}$ (рисунок, *з*). В огранении отмечено небольшое количество простых форм; кроме $\{011\}$, найдены $\{115\}$, $\{113\}$, $\{110\}$, $\{111\}$, $\{112\}$, $\{010\}$, $\{001\}$, $\{101\}$.

Кристаллы дипирамидального габитуса на месторождении преобладают, они составляют около 70% от общего количества встречающихся многогранников. Кристаллы других габитусов редки, из них менее всего распространены призматические, составляющие около 3% от всех многогранников; несколько чаще наблюдаются пинакоидальные кристаллы, слабо развитые вдоль третьей кристаллографической оси.

Ниже кратко охарактеризуем простые формы и их комбинации, найденные на кристаллах серы.

Дипирамида *s* $\{111\}$ встречена на всех кристаллах. Ее величина зависит от количества соседних граней и степени их развития. Часто покрыта аксессуориями роста.

Пинакоид *c* $\{001\}$ по своей величине часто больше предыдущей грани. Он, как правило, покрыт разнообразными аксессуориями роста.

Дипирамида $\{113\}$ — третья по величине форма. Неравномерно развита на обеих головках. Зафиксирована в виде небольших треугольных и трапецидальных площадок, которые при гониометрических измерениях дают хорошие сигналы.

Призма *n* $\{011\}$ представлена различными полосками — от едва уловимых до широких. Особенность формы состоит в том, что она почти всегда сопровождается пинакоидом $\{010\}$. Это присуще только кристаллам серы данного месторождения.

Призма *e* $\{101\}$ встречена почти на всех кристаллах. Присутствие ее на многогранниках является характерной особенностью серы данного месторождения. Представлена различными по величине полосками.

Призма *m* $\{110\}$ отмечена на большинстве кристаллов. Обычно выражена небольшими гранками, образующими узкий пояс в средней части кристалла.

Дипирамида *t* $\{115\}$ в отличие от кристаллов серы других месторождений встречается довольно часто. Наблюдается в виде узких полосок вокруг грани пинакоида $\{001\}$.

Пинакоид *b* $\{010\}$ — средняя по частоте встречаемости форма. Представлен различными гранями: от едва уловимых полосок до широких площадок. Последние обычно встречаются на пинакоидальных многогранниках.

Дипирамида *y* $\{112\}$ отмечена на немногих кристаллах. По своей величине равна грани $\{115\}$.

Дипирамида *q* $\{131\}$ встречена только на четырех кристаллах. Представлена небольшими трапецидальными гранками, дающими хорошие сигналы.

Дипирамида γ $\{331\}$ обнаружена только на двух кристаллах. Выражена узкими полосками, уступающими по своей величине соседней с ней грани $\{110\}$.

Дипирамида *u* $\{103\}$ — редкая форма. Отмечена в виде узких гранок и небольших площадок на двух кристаллах.

Призмы π $\{102\}$ и ω $\{023\}$ — наиболее редкие формы на кристаллах. Наблюдаются в виде небольших граней, дающих сигналы средней отчетливости и яркости.

Комбинационная частота простых форм на кристаллах серы данного месторождения отличается от таковой других залежей. 30% кристаллов

Таблица 2
Частота встречи простых форм на кристаллах серы

Кристаллы	Простые формы													
	111	001	113	011	101	110	115	010	112	131	331	103	102	023
1	+	+	+	+	+	+	+	+			+	+		
2	+	+	+	+	+	+	+	+	+					
3	+	+	+	+	+		+							
4	+	+	+	+	+	+		+	+					
5	+	+	+	+	+									
6	+	+	+	+	+	+	+	+					+	+
7	+	+	+	+	+	+	+	+	+					
8	+	+	+	+	+	+	+	+	+					
9	+	+	+	+	+	+	+	+						
10	+	+	+	+	+	+	+	+	+					
11	+	+	+	+	+	+	+	+	+					
12	+	+	+	+	+	+	+	+		+	+	+		
13	+	+	+	+	+				+	+				
14	+	+	+	+	+		+							
15	+	+	+	+	+	+		+		+				
16	+	+	+	+	+	+		+		+				
17	+	+	+	+		+	+	+						
18	+	+	+	+										
19	+	+	+	+	+	+	+		+					
20	+	+	+	+	+	+	+							
Частота встречи в %	100	100	100	100	90	70	70	65	40	20	10	10	5	5

серы образовано комбинацией восьми форм. Кристаллы, образованные комбинацией десяти форм, составляют 20%, девяти форм — 18%, семи форм — 15%, шести форм — 10%, пяти и четырех форм — по 5%. Частота встречи простых форм на кристаллах серы приведена в табл. 2.

Исследование кристалломорфологии сирийской серы позволило выявить некоторые моменты, связанные с ростом многогранников. На кристаллах серы выявлены различные скульптурные узоры. Они обычно покрывают габитусные грани и по существующей классификации относятся к аксессуариям роста. Последние преимущественно представлены линиями слоев роста.

На грани пинакоида слои извилистые или эллипсоидные. Менее обычны полукруглые веерообразные слои, разделяющие пинакоидальную грань на участки. Прямолинейные слои роста на этой грани зазубрены. Иногда слои роста имеют вид тонких пластинок, черепитчато перекрывающих друг друга.

Оригинальны по своей форме правильные аксессуарии роста, сложенные концентрическими слоями, которые конусовидно сходят вглубь грани вдоль {001}.

На грани дипирамиды {113} аксессуарии роста отмечены реже. Здесь наиболее распространены эллиптические впадины роста, сложенные тонкими криволинейными слоями. В отличие от подобных фигур на грани {001} они имеют в центре отверстие, глубоко внедряющееся в кристалл. Менее обычны на этой грани веерообразные и полукруглые слои роста, а также впадины, грубо повторяющие ее контур.

На призме $\{011\}$ аксессуарии роста представлены хорошо выраженными воронками, образованными тонкими концентрическими слоями.

Наиболее разнообразны по внешнему виду аксессуарии роста на грани дипирамиды $\{111\}$. Они имеют вид плоских блюдцеподобных углублений с концентрическим положением тонких слоев роста. Впадины роста располагаются на различных уровнях: в центре грани они самые глубокие, по краям — мелкие с широким дном. Иногда на грани находится только одна впадина или ее часть. На одном кристалле были отмечены штрихи роста, они имели вид тонких разорванных рамок, постепенно сходящих к центру грани. В одном случае на развитой грани дипирамиды $\{111\}$ была встречена тонкая спиральная линия с правым заворотом.

Исследование скульптурных узоров на кристаллах сирийской серы позволяет заключить, что наиболее характерными среди них являются конусовидные впадины роста с концентрическим положением слоев. Такой рост, являющийся разновидностью скелетного, присущий многогранникам серы только месторождения Аль-Шахери.

Кристаллогенетическое значение проведенных исследований состоит в следующем.

1. Отличие огранения кристаллов серы Сирии от такового известных месторождений (в частности серных залежей СССР) указывает на какие-то особые условия их образования. По-видимому, это связано с кристаллизацией серы в окисленных сульфатных породах.

2. Широкое распространение на данном месторождении скелетных кристаллов с оригинальными конусовидными углублениями свидетельствует о том, что сера кристаллизовалась из вязких растворов. Скелетная кристаллизация серы отличалась от таковой в других месторождениях. Значительного притока углеводородов в процессе кристаллизации серы не было.

3. Преобладание правильных многогранников серы на месторождении говорит о том, что питающий материал поступал к ним в процессе роста со всех сторон.

ЛИТЕРАТУРА

- Алявдин В. Ф. Кристалломорфологическое изучение серы на месторождении Шорсу.— Зап. Всесоюз. минер. об-ва, вып. 4, 1938.
- Лазаренко Е. К., Главатских С. Ф., Сребродольский Б. И.— Сб. К морфологической характеристике самородной серы Приднестровья.— Минералог. сб. Львовского геол. об-ва, № 11, 1959.
- Сребродольский Б. И. Особенности морфологии и парагенезис самородной серы Прикарпатья, Карпатско-Балканск. геол. ассоц. Матер. комиссии минералогии и геохимии, № 1. Львов, 1961.
- Сребродольский Б. И., Юшкин Н. П. Сравнительная кристалломорфологическая характеристика прикарпатской и среднеазиатской серы.— Зап. Всесоюз. минер. об-ва, вып. 3, 1966.
- Юшкин Н. П. Морфология и рост реальных кристаллов самородной серы в Шорсу.— Минералог. сб. Львовского гос. ун-та., № 20, вып. 3, 1966.
- Юшкин Н. П. Минералогия и парагенезис самородной серы в экзогенных месторождениях. «Наука», Л., 1968.

В. Г. ФЕКЛИЧЕВ

ГРАННАЯ МИКРОСКУЛЬПТУРА РОМБОДОДЕКАЭДРОВ ГРОССУЛЯРА С р. АХТАРАНДЫ КАК ОТРАЖЕНИЕ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛА И СТРУКТУРЫ СРЕДЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

В бюро минералов Минералогического музея АН СССР были приобретены кристаллы гроссуляра из месторождения на р. Ахтаранде. Кристаллы имели размеры в среднем около 1 см в поперечнике и формы ромбододекаэдра и тетрагон-триоктаэдра, в различной степени комбинирующиеся друг с другом. На некоторых кристаллах наблюдалось заметное отступление от идеальной симметрии, выражающееся в искаженных формах с пониженной симметрией, детально разобранных в работе В. В. Готовцева и И. И. Шафрановского (1970).

Макроскопическое изучение гранных поверхностей обнаружило на них разнообразные гранные микроскульптуры. Среди них наблюдались микроскульптуры правильной формы, меандровые микроскульптуры разного типа вплоть до ярко выраженных петельчатых микроскульптур. Микроскульптуры «правильной» и «неправильной» формы развиты в различной степени на кристаллах и отдельных гранях.

Формы ромбододекаэдра полно представляют все наблюдаемые закономерности и ниже мы не будем касаться форм тетрагон-триоктаэдра.

На отдельных гранях ромбододекаэдра наблюдались ромбовидные вичинали и слоистые ромбовидные выступы, занимающие значительную часть грани, иногда симметрично, но большей частью асимметрично построенные (рис. 1, а). Контуры ромбовидных микроскульптур параллельны габитусной грани. Грани, имеющие микроскульптуры этого типа, весьма гладкие, с расчлененностью микрорельефа около 0,00п мм.

При сильно асимметричном разрастании ромбовидных выступов возникают меандры (рис. 1, б). Выступы и меандры образуют неравномерные, иногда цепочковидные скопления. Нередко меандры и отдельные мелкие выступы осложняют более крупные слоистые ромбовидные выступы, занимающие значительную часть габитусной грани.

На некоторых гранях наблюдались петельчатые микроскульптуры, в различной степени сочетающиеся со скульптурами типа ромбовидных выступов. Все петельчатые выступы возвышаются на несколько сотых мм над остальной поверхностью грани; пересекая контуры более тонких ромбовидных выступов и создавая впечатление сети, наброшенной на грань кристалла (рис. 1, в).

Отдельные ячей этой сети имеют разные размеры и форму. Извилистые и ровные контуры ячеек развиты в неодинаковой степени. Извили-

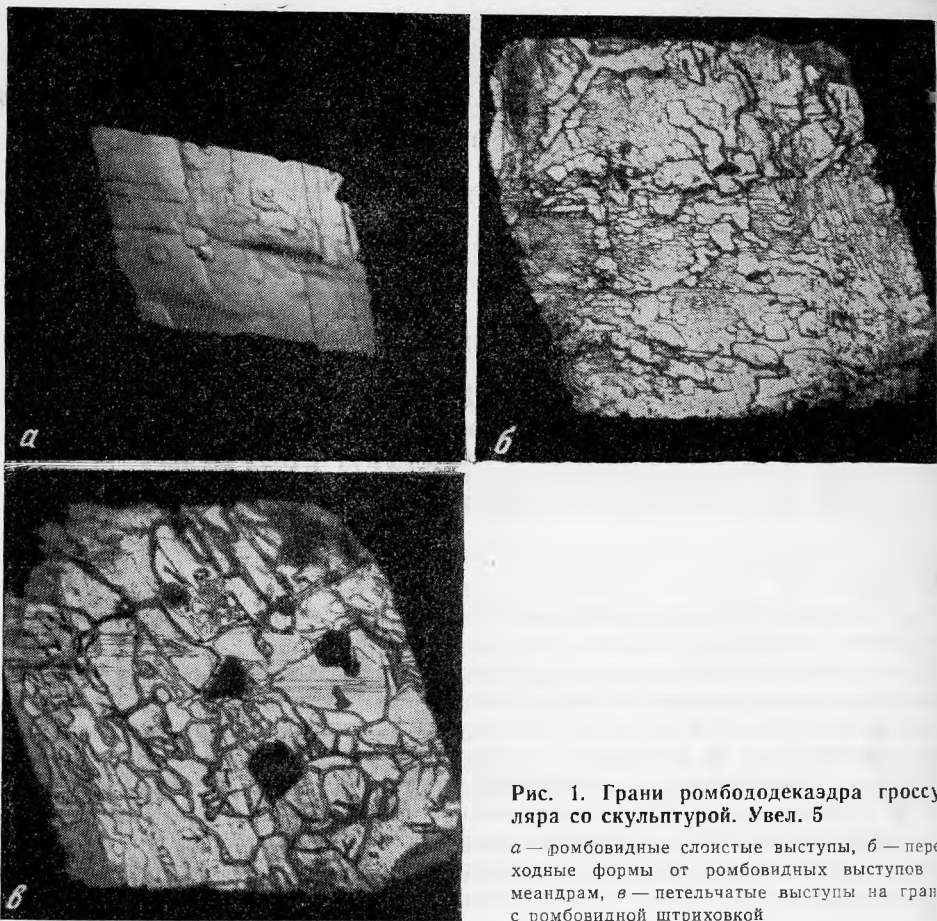


Рис. 1. Грани ромбодекаэдра гроссуляра со скульптурой. Увел. 5

a — ромбовидные слоистые выступы, *b* — переходные формы от ромбовидных выступов к меандрам, *v* — петельчатые выступы на грани с ромбовидной штриховкой

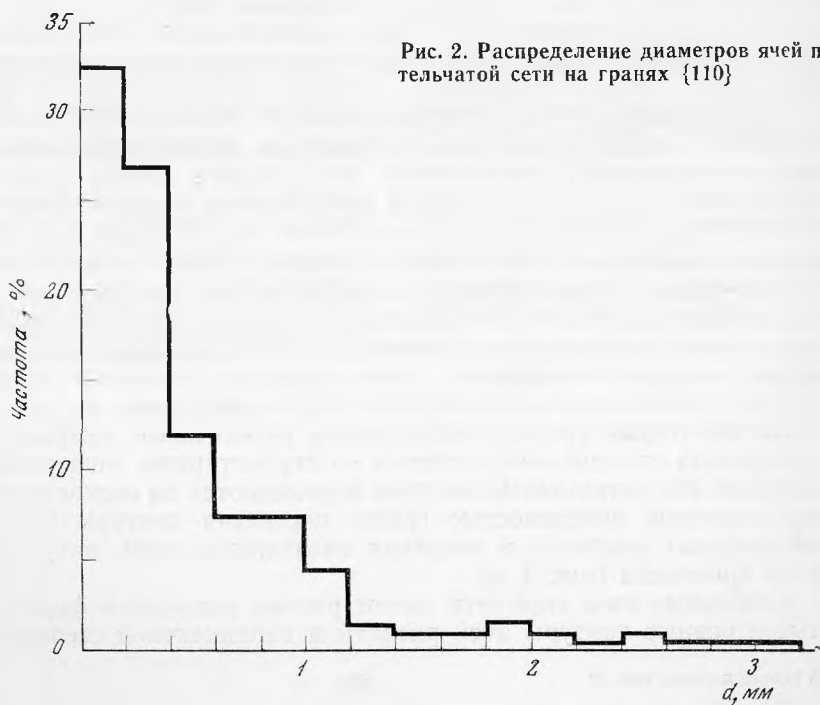


Рис. 2. Распределение диаметров ячеек петельчатой сети на гранях {110}



Рис. 3. Петельчатые выступы на грани (110). Увел. 75

a — однослойные на гладкой грани, *b* — многослойные на рельефной грани

стые контуры преобладают. Наблюдаются скопления из более мелких ячеек. Углубления — отпечатки правильной формы на грани обрамлены выступами такой же высоты, что и выступы в пределах петель.

На многих гранях массово подсчитывался средний поперечник ячеек петельчатой сети. Распределение размеров ячеек сходно с распределением размеров зерен мелкозернистой породы (рис. 2). По-видимому петельчатые выступы развиваются главным образом на месте границ зерен породы, в которой росли кристаллы гроссуляра.

Петельчатые выступы имеют в среднем ширину около 0,1 мм. Они однослойны, когда поверхность грани внутри ячеек относительно ровная, имеет слабо развитую комбинационную ромбовидную штриховку и ступенчатость (рис. 3, *a*). В более рельефных участках граней, где в

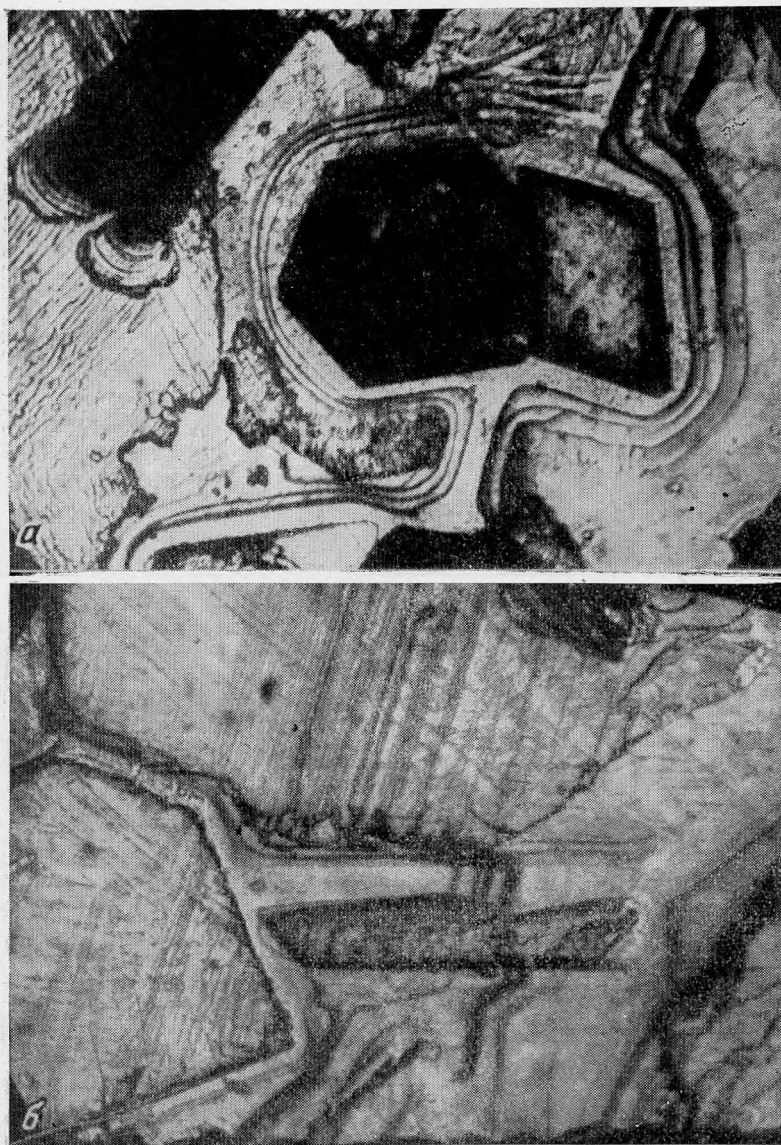


Рис. 4. Детали строения петельчатых выступов. Увел. 75

a — многослойные односторонне-ступенчатые выступы вокруг вростков кристалликов граната; *б* — параллельность линий штриховки внутри ячеек и на поверхности петельчатых выступов

пределах ячеек наблюдаются ромбовидные выступы с асимметрично развитой ступенчатостью скатов, петельчатые выступы состоят из 2—3 видимых слоев (рис. 3, б).

Наиболее высокие, многослойные и односторонне-ступенчатые петельчатые выступы образуются вокруг глубоких отпечатков от зерен правильной формы (рис. 4, *a*). У многих отпечатков наблюдаются формы параллелограмма с углами $\sim 70^\circ$ и $\sim 110^\circ$, тетрагона с одной плоскостью симметрии. В этом случае у отпечатков плоское дно. Треугольные и шестиугольные отпечатки имеют наклонные к центру отпечатки стенки. Внутри некоторых петель правильной формы наблюдались вместо отпечатков вростки мелких кристалликов гроссуляра.

У многослойных петельчатых выступов наблюдаются геометрические элементы скульптуры, соответствующие таковым на поверхности грани внутри ячеек. Линии ромбовидной штриховки внутри ячеек и на петельчатых выступах параллельны (рис. 4, б).

В морфологии гранных микроскульптур на гранях ромбододекаэдра гроссуляра определяющее значение имели структурные особенности граната и структурные особенности породы, в которой росли кристаллы гроссуляра. Линии штриховки и контуры ромбовидных выступов отвечают наиболее сильным связям в структуре граната по направлениям $\{111\}$, совпадающим с тройными осями, вдоль которых вытянуты бесконечные колонки, в которых Al -октаэдр (точнее тригональные антипризмы) расположены с наибольшей частотой. В огранении ромбовидных выступов и комбинационной штриховке участвуют микрограницы с формой $\{110\}$. Линии же петельчатых выступов следуют направлениям границ зерен (возможно, направлениям трещин) на срезе породы, а также контурам отпечатков от вросших в грань мелких кристалликов граната, т. е. следуют структурным неоднородностям вмещающей кристаллы гроссуляра среды.

Микрокристалломорфологический анализ позволяет проследить постепенные переходы в кристалломорфологических особенностях ромбовидных микроскульптур, меандров и петельчатых выступов на гранях $\{110\}$ гроссуляра (Фекличев, 1966, 1970). Непостоянство плотности и зернистости (трещиноватости) породы приводило к возникновению метасоматического микрорельефа разной степени кристаллографического совершенства. В плотных, однородных и очень мелкозернистых породах росли метакристаллы гроссуляра с гладкими гранями и правильно оформленными микроскульптурами. При большей зернистости, в неоднородных по плотности (трещиноватых) породах возникали меандровые и петельчатые скульптуры, неравномерно распределенные по разным граням метакристаллов и даже в пределах отдельной грани. Границы между зернами породы, грани вростков (трещины) являлись подводящими каналами для питающих растворов. Поэтому на их месте рост кристаллов наиболее интенсивен, что приводит к образованию петельчатых выступов. В меньшей степени, чем структурными неоднородностями породы, неравномерное распределение микроскульптур на разных гранях $\{110\}$ гроссуляра, можно объяснить направленной (нешаровой) симметрией движения питающей среды, которая в значительной степени определяет габитусную форму всего кристалла (Готовцев, Шафрановский 1970). Величина гранных микроскульптур близка к величине структурных неоднородностей среды кристаллизации.

ЛИТЕРАТУРА

- Готовцев В. В., Шафрановский И. И. Искажение формы кристаллов гроссуляра.— В сб. «Онтогенетические методы изучения минералов». «Наука», 1970.
- Фекличев В. Г. Микрокристалломорфологический анализ. «Наука», 1966.
- Фекличев В. Г. Микрокристалломорфологические исследования. «Наука», 1970.

М. Б. ЧИСТЯКОВА, М. Е. КАЗАКОВА

**НАХОДКА МАРИНЬЯКИТА В ХРУСТАЛЕНОСНЫХ ПЕГМАТИТАХ
(КЕНТ, ЦЕНТРАЛЬНЫЙ КАЗАХСТАН)**

Мариньякит — редкая разновидность пирохлора — впервые обнаружен в хрусталеносных пегматитах. Найден он был лишь в двух телах месторождения в пегматоидной зоне, подвергшейся гидротермальной переработке (Чистякова, 1974). Ассоциирует с ильменитом, пиритом, цирконом. Наблюдается как в виде выделений неправильной формы, так и в виде хорошо ограненных кристаллов октаэдрического габитуса (рис. 1). Размер выделений не превышает 3—4 мм. Цвет минерала черный. В тонких сколах просвечивает коричневым цветом. Блеск смоляной. Излом раковистый. Уд. вес 4,28 (метод гидростатического взвешивания).

Под микроскопом в мелких зернах прозрачен. Цвет коричневый. Химический анализ мариньякита помещен в таблице 1.

Спектральным анализом обнаружены примеси As, Sc, Pb, Zn, Sn, Na, Al — 0,1% ; Be, Zr, Mg, Ba — 0,01% ; Ag — 0,001% .



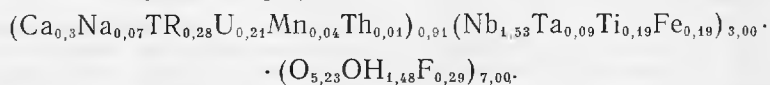
Кристаллы мариньякита (М) и циркона в кварце. Увел. 22

Таблица 1
Химический состав мариньякита

Оксиды	Кент	Висконсин (США) (Weidmann, 1907)	Сибирь (Скоро- богатова, 1961)	Обручевит	
				Карелия, Калита, 1956	Европ. часть (Куприянова, 1964)
Na ₂ O	0,52	2,52	0,71	2,43	—
K ₂ O	0,03	0,57	0,17	0,31	—
MgO	—	0,16	0,35	0,26	0,17
CaO	3,82	4,10	4,52	2,82	5,06
SrO	—	—	0,19	—	—
MnO	0,63	сл.	—	0,35	0,36
FeO	—	0,02	1,03	—	—
Fe ₂ O ₃	3,33	0,50	3,81	4,30	3,52
Y ₂ O ₃	10,91	5,07	14,03	11,34	10,18
Ce ₂ O ₃		13,33		0,66	
SiO ₂	—	3,10	4,77	3,78	2,51
TiO ₂	3,45	2,88	8,75	6,29	3,63
ZrO ₂	—	не обл.	4,33	—	0,10
ThO ₂	0,85	0,20	1,34	0,26	4,12
UO ₂	не обл.	не обл.	3,21	—	—
UO ₃	13,73	—	—	9,72	—
U ₃ O ₄	—	—	—	—	9,87
Nb ₂ O ₅	45,80	55,22	43,76	37,54	45,21
Ta ₂ O ₅	4,56	5,86	4,52	5,47	2,19
H ₂ O ⁺	6,06	5,95	2,74	7,77	6,53
H ₂ O ⁻	3,03	0,45	0,43	6,43	4,99
F	1,23	не обл.	1,97	—	0,60
П. п. п.	—	—	—	—	0,42
Сумма	98,00	99,93	100,69	99,78	100,29
F=0	— 0,52				
	97,48				

По составу кентский мариньякит отличается от описанных в литературе. Он характеризуется очень высоким содержанием редких земель при еще более высоком содержании урана (табл. 1). Более всего он приближается к обручевитам из пегматитов района Алакуртти в Северо-Западной Карелии (Калита, 1957, 1961) и из молибденового месторождения Европейской части СССР (Куприянова и др., 1964), но отличается от них составом редких земель. Состав лантаноидов характеризуется очень высоким содержанием церия и почти полным отсутствием иттрия и иттриевой группы редких земель (табл. 2).

Расчет анализа производился на 2 катиона группы В, так как состав катионов группы А очень непостоянен, и в ней, как правило, отмечается дефицит катионов (Л. С. Бородин и др., 1957; С. А. Горжевская, 1960). В результате получена формула:



Как видно из формулы, минерал характеризуется дефицитом катионов в группе А, обусловленным вхождением в структуру пирохлора, большого количества высоковалентных элементов (TR; U, Th). Этим же обстоятельством вызвано замещение кислорода одновалентными F и группой (OH).

Таблица 2
Состав TR в мариньякитах (в пересчете $\Sigma TR = 100\%$)

Элементы	Кент	Сибирь (Скоробогатова, 1961)	Элементы	Кент	Сибирь (Скоробогатова, 1961)
La	8,6	14	Ho		1
Ce	66,3	31	Er		2
Pr	5,1	5	Tu		1
Nd	11,8	12	Yb		0,3
Sm	3,1	4	Lu		0,3
Gd	1,9	3	Y	2,4 (+Tb)	23
Dy	0,5	4			

Аналитик Г. И. Павлуцкая.

Таблица 3
Межплоскостные расстояния прокаленного мариньякита λ -Fe; 35 кВ—10 ма

<i>l</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>	<i>d/n</i>
0,5	3,31	1	2,17	3	1,727	8 p	1,191
1	3,19	0,5	2,09	9	1,562	0,5	1,183
0,5	3,15	2	2,03	4	1,518	0,5	1,169
3	3,03	1	1,871	4—5	1,499	7	1,161
8	2,98	10	1,831	2	1,313	3	1,103
1	2,84	2	1,789	5	1,289	6—7 p	1,061
5	2,53	1	1,759	1	1,282		

Рентгеновский анализ выполнен О. Л. Свешниковой.

Имеющиеся в литературе анализы мариньякита и обручевита, рассчитанные на формулу, характеризуются таким же дефицитом катионов группы А и повышенным количеством воды (Скоробогатова, 1961; Калита, 1957).

Непрокаленный мариньякит рентгеноаморфен. Прокаленные до 900° образцы дают четкие рентгенограммы.

Межплоскостные расстояния мариньякита приведены в табл. 3. Размер элементарной ячейки анализированного образца: $a_0 = 10.385 \pm 0.008 \text{ \AA}$.

ЛИТЕРАТУРА

- Калита А. П. О составе обручевита — гидратированной уранотриевой разновидности пирохлора.— Докл. АН СССР, 1957, 117, № 1.
- Калита А. П. Редкоземельные пегматиты Алакургты и Приладожья. Изд-во АН СССР, 1961.
- Куприянова И. И., Волкова М. И. Горощенко З. И. Редкоземельные минералы одного молибденового месторождения Европейской части СССР.— Труды Минералог. музея им. А. Е. Ферсмана, вып. 15, 1964.
- Бородин Л. С., Назаренко И. И. Химический состав пирохлора и изоморфные замещения в молекуле $A_2B_2X_2$.— Геохимия, 1957, № 4.
- Горжевская С. А. Пересчеты химических анализов кубических титано — тантало — ниобатов.— Сб. Геол. мест. редких элементов, в. 10, 1960.
- Чистякова М. Б. Минералогия и генетические особенности хрусталоносных пегматитов Кента (Ц. Казахстан). «Новые данные о минералах СССР», в. 23, 1974.
- Weidmann S., Lehner V. Marinjacite a new variety of pyrochlore from Wausau, Wisconsin.— Amer Journ. Sci., 1907, 23.

М. Б. ЧИСТЯКОВА, М. Е. КАЗАКОВА
ИЛЬМЕНОРУТИЛ ИЗ КЕНТА
(ЦЕНТРАЛЬНЫЙ КАЗАХСТАН)

Камерные пегматиты Кентского массива богаты соединениями титана. Почти все известные тела содержат такой характерный для хрусталеносных пегматитов минерал как ильменит и развивающиеся по нему рутил, брукит и анатаз. Кроме того, здесь найден редко встречающийся в этом типе пегматитов ильменорутил. Он обнаружен в пегматоидной зоне тел, подвергшихся интенсивной гидротермальной переработке и в настоящее время сложенной кварц-слюдистым агрегатом. Помимо дымчатого кварца и слюды, ильменорутил ассоциирует с монацитом, цирконом и флюоритом. Ассоциация минералов и взаимоотношения с ними свидетельствуют об образовании ильменорутила в гидротермальный этап становления пегматитов.

Ильменорутил наблюдается в виде выделений неправильной формы и сростков кристаллов до 2 см в длину. Образуется в тесном сростании с мелкочешуйчатым мусковитом. Цвет минерала черный. Блеск металлический. Черта серо-черная. Непрозрачен. Уд. вес. 4,63 (метод гидростатического взвешивания).

Под микроскопом ильменорутил серый. Однороден. Включения других минералов не обнаружены. Химический состав помещен в табл. 1.

Таблица 1
 Химический состав ильменорутила и пересчет его на формулу

Окислы	Вес в %	Молек. коллч.	Атомн. коллч. катионов	Отношение атомных количеств
TiO ₂	65,00	0,81351	0,8135	2,142
FeO*	11,15	0,15518	0,1552	0,403
MnO	Сл.	—	—	—
MgO	Не обн.	—	—	—
CaO	Не обн.	—	—	—
Nb ₂ O ₅	21,37	0,08039	0,1603	0,423
Ta ₂ O ₅	2,13	0,00482	0,0096	0,025
Сумма	99,65			

Общий делитель: 1,1391 : 3 = 0,3797

* Получено путем пересчета из Fe₂O₃

Аналитик М. Е. Казакова.

Таблица 2
Межплоскостные расстояния ильменорутила $\lambda\text{Cu}(\text{Ni})$; 35 кв — 12 ми

l/l_i	d_d/n	l/l_i	d_d/n	l/l_i	d_d/n	l/l_i	d_d/n	l	d_d/n	l	d_d/n
155	3,38	32	2,20	20	1,490	30	1,358	15	1,120	18	1,045
115	2,50	155	1,699	32	1,461	17	1,178	15	1,038	12	1,033
25	2,23	70	1,632	40	1,363	17	1,175	18	1,048		

Рентгеновский анализ выполнен О. Л. Свешниковой.

Спектральным анализом обнаружены примеси Sn (десятичные доли %): V, Ca (сотые), Sc, Mg (тысячные), Be (десятитысячные доли процента).

Как следует из данных анализа, ильменорутил отличается большой чистотой состава. Среди ильменорутитов, описанных в известной нам литературе, не оказалось аналогов кентскому ильменорутилу в этом смысле. По соотношению же основных компонентов он несколько сходен с ильменорутилом из сиенитовых пегматитов Вишневых гор («Минералы» II—II, 262, ан. № 8), отличаясь от последнего Ta/Nb отношением.

Расчет анализа дает формулу: $(\text{Ti}_{2,14}\text{Nb}_{0,42}\text{Fe}_{0,41}\text{Ta}_{0,03})_{3,00}\text{O}_6$

Избыток Fe против Nb (не отвечающий замещению 3Ti на $2\text{Nb} + \text{Fe}$) говорит, по-видимому, о присутствии в TiO_2 не только раствора FeNb_2O_6 , но и FeTiO_3 или Fe_2O_3 . Ильменит, как уже говорилось, широко распространен на месторождении и кристаллизуется тоже в гидротермальный этап. Присутствие Fe_2O_3 также очень вероятно, хотя распространение гематита в пегматитах незначительно.

Межплоскостные расстояния ильменорутила помещены в табл. 2. Параметры элементарной ячейки — $a_0 = 4,62 \pm 0,00 \text{ п \AA}$; $c_0 = 2,98 \pm 0,00 \text{ п \AA}$. Увеличение параметров элементарной ячейки, как и удельного веса минерала, по сравнению с рутилом связано, как известно, с входением в минерал значительного количества ниобия.

Кентский ильменорутил, характеризующийся очень высокой чистотой состава, может служить эталоном этого минерала при изучении его на других месторождениях.

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Бортников Н. С., Бородаев Ю. С., Вьяльсов Л. Н., Мозгова Н. Н.</i> Редкие минералы сурьмы и их парагенезисы в рудах месторождения Южного (Тетюхинский район, Южное Приморье)	3
<i>Волженкова А. Я., Кривоконева Г. К., Рыбакова Л. И., Финягина Н. К.</i> Вторичные изменения гатчеттолита	14
<i>Воскресенская И. Е., Иванова Т. Н.</i> Исследование турмалинов, полученных методом гидротермального синтеза	20
<i>Врублевская З. В., Делицин И. С., Звягин Б. Б., Соболева С. В.</i> Структурно совершенный кукент, образовавшийся при изменении бокситов	31
<i>Глебов М., П., Петрова М. Г., Ширяева В. А., Григорьева В. А.</i> Турмалин — как минерал-индикатор рудной специализации пегматитов	40
<i>Дорфман М. Д., Самородов П. В., Осипов П. В., Никольская Л. В., Самойлович М. И.</i> О хризопразе месторождения Сарыкулболды	48
<i>Иванова Т. Н., Фекличев В. Г.</i> К минералогии кунцитов	58
<i>Копченова Е. В., Авдонин А. С., Сидоренко Г. А., Куличихина Р. Д., Губанов А. М.</i> Стадийность изменения тонкодисперсного настурана в альбититах	68
<i>Куличихина Р. Д., Губанов А. М.</i> Кобальтин и герсдорфит из месторождений Чорух-Дайронского рудного поля (Северный Таджикистан)	79
<i>Плошко В. В., Сидоренко Г. А., Степанова Н. И., Телешова Р. Л., Шпорт Н. П.</i> Пироксены из эклогитов и апатитовых руд Кавказа	81
<i>Разин Л. В.</i> Минералы — природные сплавы золота и меди в рудах медно-никелевых месторождений норильского типа	93
<i>Свешникова О. Л.</i> Химический состав и классификация сульфоантимонитов свинца и серебра	107
<i>Хомяков А. П., Воронков А. А., Казакова М. Е., Власова Е. В., Смольянинова Н. Н.</i> Исследование минералов группы келдышита	120
<i>Чистякова М. Б., Казакова М. Е.</i> Ильменит и продукты его изменения из хрусталеносных пегматитов Кента (Центральный Казахстан)	132
<i>Яковлева М. Е.</i> Яшмы Алтая	141

Минералогические заметки

<i>Анненкова Г. А.</i> Поступления в Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана АН СССР в 1972—73 гг.	164
<i>Гуров Е. П., Гурова Е. П.</i> Итросинхизит из камерных пегматитов	171
<i>Дриц В. А., Семенов Е. И.</i> Структурно-минералогическая характеристика эфесита из Южной Гренландии	175
<i>Дымкова Г. А., Дымков Ю. М., Павлов Е. Г.</i> Внутреннее строение зерен метамиктного циркона	181
<i>Малинко С. В.</i> О новой находке уралборита	189
<i>Назарова А. С., Солнцева Л. С., Юркина К. В.</i> О бабеффите	191

<i>Нечелюстов Г. Н., Халезова Е. Б., Авдонин А. С., Шумкова Н. Г.</i> Новые данные о линдстремите	196
<i>Портнов А. М., Сидоренко Г. А.</i> Новые данные о ромбическом ловените	203
<i>Романчев Б. П., Когарко Л. Н., Каменев Е. А., Шевалеевский И. Д.</i> Генетические типы апатита Коашвинского месторождения	207
<i>Сергеев В. М., Дорфман М. Д.</i> О зеленовато-желтой окраске кальцита апатитового месторождения Хибин	212
<i>Сребродольский Б. И., Махус М.</i> Кристалломорфологические особенности самородной серы Сирии	216
<i>Фекличев В. Г.</i> Гранная микроскульптура ромбододекаэдров гроссуляра с р. Ахтаранды как отражение структуры кристалла и структуры среды кристаллизации	221
<i>Чистякова М. Б., Казакова М. Е.</i> Находка мариньякита в хрусталеносных пегматитах (Кент, Центральный Казахстан)	226
<i>Чистякова М. Б., Казакова М. Е.</i> Ильменорутил из Кента (Центральный Казахстан)	229

Новые данные о минералах СССР

Утверждено к печати Минералогическим музеем им. А. Е. Ферсмана

Редактор издательства *Л. М. Бекасова*

Художественный редактор *С. А. Литвак*

Технические редакторы *Р. Г. Грузинова, Ю. В. Рылина*

Сдано в набор 25/IV 1975 г. Подписано к печати 26/IX 1975 г.

Формат 70×108¹/₁₆. Бумага типографская № 1. Усл. печ. л. 20,65.

Уч.-изд. л. 18,9. Тираж 750. Т-14953. Тип. зак. 4530. Цена 1 р. 68 к.

Издательство «Наука». 103717 ГСП, Москва, К-62, Подсосенский пер., 21

2-я типография издательства «Наука». 121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10.

УДК 549.1.324.3.63.327.4.2.242

Редкие минералы сурьмы и их парагенезисы в рудах месторождения Южного (Тетюхинский район, Южное Приморье). Бортников Н. С., Бородаев Ю. С., Вьяльсов Л. Н., Мозгова Н. Н.—В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 24. Изд-во «Наука», 1975.

Приводятся новые данные по химическому составу, отражательной способности и микротвердости самородной сурьмы, дискразита и гудмундита. Табл. 4. Илл. 10. Библ. 17 назв.

УДК 549.552.321-322

Вторичные изменения гатчеттолита. Волженкова А. Я., Кривоконева Г. К., Рыбакова Л. И., Финягина Н. К.—В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 24. Изд-во «Наука», 1975.

Сообщаются состав и физические свойства гатчеттолита и продуктов его гипергенного изменения — пирохлора и колумбита. При гипергенезе гатчеттолит гидратируется; U^{4+} окисляется до U^{6+} ; частично выносятся Ta и Nb, его окраска из темно-бурой становится янтарно-желтой и снижается прочность. Различно окисленные гатчеттолиты после отжига имеют одинаковые параметры элементарной ячейки. Табл. 3. Илл. 1. Библ. 10 назв.

УДК 549.07

Исследование турмалинов, полученных методом гидротермального синтеза. Воскресенская И. Е., Иванова Т. Н.—В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 24. Изд-во «Наука», 1975.

В статье резюмируется ряд кристаллохимических особенностей турмалинов, выявленных с помощью инфракрасной спектроскопии, электронного парамагнитного резонанса и эффекта Мессбауэра. Приводятся данные по синтезу и росту монокристаллов магниевых, железистых, кобальтовых, никелевых, хромовых и марганцевых разновидностей турмалина в высококонцентрированных хлоридных средах. Также приводятся гониометрические исследования светопреломления, удельные веса и твердости монокристаллов полученных разновидностей турмалинов. Табл. 4. Илл. 3. Библ. 22 назв.

УДК 549.623.7

Структурно совершенный кукент, образовавшийся при изменении бокситов. Врублевская З. В., Делицин И. С., Звягин Б. Б., Соболева С. В.—В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 24. Изд-во «Наука», 1975.

С использованием электроннограмм от текстур идентифицирована своеобразная структурно совершенная политипная модификация ди-триоктаэдрического хлорита $[O_{55}^{I}T_{11}^{II}O_{55}^{I}]$ из Джалаирского месторождения бокситов. Параметры элементарной ячейки: $a=5,14$, $b=8,90$, $c=14,15$ Å, $\alpha=90^{\circ}35'$, $\beta=96^{\circ}12'$, ф. гр. $C1$. Образование данного кукента явилось результатом заключительного этапа переработки метаморфизованного боксита через промежуточную стадию пирофиллита. Табл. 4. Илл. 1. Библ. 13 назв.

УДК 549.612;552.322.2

Турмалин как минерал-индикатор рудной специализации пегматитов. Глебов М. П., Петрова М. Г., Ширяева В. А., Григорьева В. А.—В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 24. Изд-во «Наука», 1975.

На основе результатов полного силикатного анализа восемнадцати образцов турмалинов из редкометалльных пегматитов проведено сопоставление типохимических особенностей турмалинов из ленинит-альбитовых пегматитов с цезиевыми слюдитами (Сибирь, поле I) и поллудитносных пегматитов (Европейская часть СССР, поле II). Сравниваются шерлы редкометалльных и мусковитовых пегматитов. В составе турмалинов отражены не только изменения условий минералообразования во времени, но и геохимическая специализация пегматитовых расплавов. Табл. 3. Библ. 18 назв.

УДК 548.471;549

О хризопразе месторождения Сарыкулболды. Дорфман М. Д., Самородов П. В., Осипов П. В., Самойлович М. И., Никольская Л. В.—В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 24. Изд-во «Наука», 1975.

Исследовались особенности природы окраски зеленой разновидности халцедона — хризопраза. По данным ИК и оптической спектроскопии (спектры отражения), микроскопических и рентгенодифрактометрических измерений установлено, что причиной окраски хризопраза являются включения минерала типа Ni сапонита. Табл. 2. Илл. 7. Библ. 16 назв.

УДК 549.642.27

К минералогии кунцитов. Иванова Т. Н., Фекличев В. Г.—В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 24. Изд-во «Наука», 1975.

Исследование состава и физических свойств кунцитов из различных месторождений показало их большое сходство. Это заставляет предполагать образование кунцита в определенном узком этапе в процессе формирования Li — пегматитов. Детальное изучение микроструктурной морфологии кунцитов выявило характерность для всех них стадий растворения. Табл. 5. Илл. 7. Библ. 16, назв.

УДК 549.514.87

Стадийность изменения тонкодисперсного настурана в альбититах. Копченова Е. В., Авдонин А. С., Сидоренко Г. А.— В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 24. Изд-во «Наука», 1975.

При детальном минералогическом изучении ураноносных альбититов выявлено замещение настурана вторичными минералами. С помощью рентгеновского микроанализатора JXA-3A установлено постепенное изменение химического состава минералов, развивающихся по настурану. Настуран замещается гидронастураном, ургитом и затем силикатом урана, свинца и кальция, имеющим кристаллическую структуру типа болтвудита-казолита. Табл. 3. Илл. 6. Библ. 14 назв.

УДК 553 : 549.324.41'42(575.3)

Кобальтин и герсдорфит из месторождений Чорух-Дайронского рудного поля (Северный Таджикистан). Куличихина Р. Д., Губанов А. М.— В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 24. Изд-во «Наука», 1975.

Приводятся результаты исследования сульфидов кобальта и никеля в рудах скарноворедкометалльных месторождений Чорух-Дайронского рудного поля. В результате исследований установлена принадлежность сложных сульфидов никеля и кобальта к конечным и промежуточным членам ряда кобальтин-герсдорфит: кобальтину, герсдорфиту и кобальтистому герсдорфиту. Находки этих минералов являются оригинальными в районе. Табл. 2. Илл. 4. Библ. назв. 7.

УДК 552.48+549.642.2+549.642.3

Пироксены из эклогитов и апатитовых руд Кавказа. Плоско В. В., Сидоренко Г. А., Степанова Н. И., Телешова Р. Л., Шпорт Н. Н.— В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 24. Изд-во «Наука», 1975.

Изученные пироксены рентгенографически; четко разделяются на омфацитовую и диопсид-авгитовую группы, что обусловлено высоким содержанием Al и низким — Mg в омфацитах. Определены структурной принадлежности пироксена к омфацитовому типу в некоторых пироксеносодержащих образованиях Кавказа (с одновременным изучением гранатов) способствует выявлению новых местонахождений эклогитов и установлению формации этих горных пород. Наличие реликтового омфацита в гранатовых метаамфиболитах позволяет сделать вывод о более широком первоначальном распространении эклогитов и об образовании за счет них этих метаамфиболитов. Выявление омфацита и диопсида в апатитовых рудах подтверждает вывод об образовании некоторой части их за счет эклогитов и диопсидсодержащих метасоматитов. Табл. 3, Библиогр. 11 назв.

УДК 549.283

Минералы — природные сплавы золота и меди в рудах медно-никелевых месторождений норильского типа. Разин Л. В.— В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 24. Изд-во «Наука», 1975.

В сульфидных рудах Норильского, Талнахского и Октябрьского медно-никелевых месторождений обнаружены своеобразный комплекс минералов золота и меди: палладисто-медистый электрум, палладисто-ролестый и собственно аргентокупроауриты, являющиеся неупорядоченными твердыми растворами серебра, меди, палладия и других металлов в золоте; палладистый и палладисто-серебристый аурукуприты — неупорядоченные твердые растворы золота и палладия в меди; палладиевый рожковит — интерметаллическое соединение меди и палладия с золотом. Приводятся характеристики химического состава, рентгеноструктурных особенностей и общих физических свойств обнаруженных минералов золота и меди. Описываются условия их нахождения в рудах. Обсуждается номенклатура природных медно-золотых сплавов. Табл. 7. Илл. 4. Библ. 18 назв.

УДК 549.335

Химический состав и классификация сульфоантимонитов свинца и серебра. Свешникова О. Л.— В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 24. Изд-во «Наука», 1975.

С помощью рентгеноспектрального микрометода получены новые данные о составе минералов. Подтверждены считавшиеся сомнительными формулы фрейслебенита ($AgPbSbS_3$) и физелинита ($Ag_2Pb_5Sb_4S_{12}$), реабелитирован броньярдит ($Ag_2PbSb_2S_5$), установлены новые минералы и разновидности, выявлена химическая неоднородность большинства природных андритов и рамдорита из Потоси, формула которого ($Ag_2Pb_5Sb_4S_{12}$) отвечает смеси андрита ($AgPbSb_2S_6$) и нового минерала ($AgPb_5Sb_4S_7$), находящихся в закономерных сростаниях друг с другом. В изменении химического состава сульфоантимонитов свинца и серебра установлены определенные закономерности, которые положены в основу их классификации. Табл. 9. Илл. 2. Библ. 32 назв.

УДК 549.6

Исследование минералов группы келдышита. Хомяков А. П., Воронков А. А., Казачова М. Е., Власова Е. В., Смольянинова Н. Н.— В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 24. Изд-во «Наука», 1975.

Новые диортоосиликаты циркония и натрия из Ловозерского и Хибинского массивов представлены соединениями $Na_2ZrSi_2O_7$ и тремя модификациями $Na_2HZr_2(Si_2O_7 \cdot 0,1 H_2O)$. Приводятся результаты детального исследования (рентгеноструктурного, химического, кристаллооптического, термического, спектроскопического) природных фаз, синтетических аналогов, а также результаты дополнительного изучения оригиналов келдышита. Все природные и искусственные соединения, обладающие композицией $A_2+BSi_2O_7$, предлагается объединить в одну минералогическую — группу келдышита. Табл. 8. Илл. 6. Библ. 11 назв.

УДК 549.523.5;514.61—63;552.514.8

Ильменит и продукты его изменения из хрусталоносных пегматитов Кента (Ц. Казахстан). Чистякова М. Б., Казакова М. Е.—В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 24. Изд-во «Наука», 1975.

Описаны ильмениты среднего состава в ряду ильменит — пирофанит. В процессе гидротермальной переработки ильмениты замещаются рутилом, брукитом и анатазом. Описываются формы выделения, физические свойства минералов, приводится химический состав. Дается последовательность выделения, а также взаимоотношения с сопутствующими минералами. Табл. 4. Илл. 4. Библ. 8 назв.

УДК 549.553.89 : 235.222

Яшмы Алтая. Яковлева М. Е.—В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 24. Изд-во «Наука», 1975.

Группа алтайских яшм объединяет поделочные камни метаморфического, магматического и гидротермального генезиса, преимущественно афанитового сложения, которые хорошо принимают полировку. Приведены минералогическо-петрографическое описание и химические анализы яшм. Табл. 11. Илл. Библ. 24 назв.

УДК 549(1)

Поступления в Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана АН СССР в 1972—73 гг. Анненкова Г. А.—В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 24. Изд-во «Наука», 1975.

Дан обзор поступлений в фонды в 1972—73 гг. Приводится список новых для музея минеральных видов и разновидностей из советских и зарубежных месторождений. Илл. 6.

УДК 549.744.12(477)

Итросинхизит из камерных пегматитов. Гуров Е. П., Гурова Е. П.—В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 24. Изд-во «Наука», 1975.

Итросинхизит развит в виде микровключений в составе зональных кристаллов флюорита из пустот в пегматитах. Итросинхизит представлен призматическими, бочонковидными и пулевидными кристаллами, а также удлинненными, часто ветвящимися, образованиями. Их размеры колеблются от $0,005 \times 0,012$ до $0,015 \times 0,035$ мм. Минерал оптически положительный, одноосный. Показатели преломления равны: $n_e = 1,748$, $n_o = 1,650$. Параметры элементарной ячейки: $a_0 = 6,94$, $c_0 = 9,00$ Å. По своим свойствам описываемый итросинхизит близок к итросинхизиту из других месторождений. Табл. 2. Илл. 1. Библ. 5 назв.

УДК 548.763.5

Структурно-минералогическая характеристика эфесита из Южной Гренландии. Дрид В. А., Семенов Е. И.—В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 24. Изд-во «Наука», 1975.

Изучено подтипное разнообразие эфесита $\text{NaLiAl}_2(\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_{10})(\text{OH})_{10}$ из центральной гидротермальной зоны пегматитов кодалит-нефелиновых снейитов щелочного массива Илмиаусака, Южная Гренландия. Показано, что слюда из одного и того же образца представлена тремя модификациями 1M, 2M₁, 1Md. Предложена модель структуры эфесита. Табл. 2. Библ. 7 назв.

УДК 549.514.893

Внутреннее строение зерен метамиктного циркона. Дымкова Г. А., Дымков Ю. М., Павлов Е. Г.—В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 24. Изд-во «Наука», 1975.

Минераграфически и электронномикроскопически в зернах метамиктного циркона из двуслюдяных гранитов выделены и изучены участки метамиктного состояния (стекла), участки диффузионного изменения, а также участки зернистой и сферолитовой природной раскристаллизации. Илл. 6. Библ. 13 назв.

УДК 549.73 : 553.637.064.32(571.54)

О новой находке уралборита. Малинко С. В.—В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 24. Изд-во «Наука», 1975.

Приводятся описание второй находки уралборита $\text{Ca}_2\text{V}_4\text{O}_{14}(\text{OH})_8$, установленного в контактово-метасоматическом месторождении Солонго в Бурятской АССР. Илл. 1. Библ. 1 назв.

УДК 549.752/757

О бабеффите. Назарова А. С., Солнцева Л. С., Юркина К. В.—В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 24. Изд-во «Наука», 1975.

Бабеффит встречен в коренных рудах. Произведено дополнительное изучение этого минерала. Установлено место его в рудном процессе и особенности распределения. Табл. 1. Илл. 5. Библ. 5 назв.

УДК 549.313

Новые данные о линдстремите. Нечелюстов Г. Н., Халезова Е. Б., Авдонин А. С., Шумкова Н. Г.—В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 24. Изд-во «Наука», 1975.

Детальное исследование (минераграфическое, химическое и рентгеновское) линдстремита из месторождения Северный Коунрад (Центральный Казахстан) показало, что линдстремит является самостоятельным минеральным видом с удвоенным по отношению к айкиниту параметром a_0 . Табл. 5. Илл. 1. Библ. 7 назв.

УДК 549.655

Новые данные о ромбическом ловените. Портнов А. М., Сидоренко Г. А.— В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 24. Изд-во «Наука», 1975.

Индицирование и ИК-спектры подтверждают принадлежность ранее описанной новой разновидности — ромбического ловенита — к ромбической сингонии. Табл. 2. Илл. 1. Библ. 6 назв.

УДК 549.753.1

Генетические типы апатита Коашвинского месторождения. Романчев Б. П., Когарко Л. Н., Каменев Е. А., Шевалеевский И. Д.— В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 24. Изд-во «Наука», 1975.

На основании исследований микровключений в минералах Коашвинского месторождения Хибинского массива установлен интервал кристаллизации нефелина — 920—770° С. Выделены две генерации апатита: магматическая (910—750° С) и гидротермальная (400—270° С). Определен состав микровключений с применением рентгеновского микроанализатора. Основная масса апатита кристаллизовалась из существенно силикатного расплава. Табл. 1. Илл. 2. Библ. 9 назв.

УДК 548.471;549

О зеленовато-желтой окраске кальцита апатитового месторождения Хибин. Сергеев В. М., Дорфман М. Д.— В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 24. Изд-во «Наука», 1975.

Рассмотрены кристалломорфология и генезис зеленовато-желтого кальцита, изучены химический состав, спектры поглощения и термосвечения. Сделано предположение, что полосы поглощения с максимумом 500—530 и 580 нм возникают в кальците при образовании в местах локального искажения тригонального кристаллического поля CO_3^{2-} — центров стабилизированных зарядов трехвалентных ионов примесей (в данном случае ионами гадолиния и железа). CO_3^{2-} — группы, находящиеся в местах локального искажения симметрии внутрикристаллического поля кальцита, являются центрами захвата, глубина которых зависит от величины локального искажения поля. Пики термолюминесценции с $T_{\text{макс}}$ равной 140 и 380° С, связаны с этими центрами захвата. Табл. 1. Илл. 3. Библ. 16 назв.

УДК 548.0:546.22(569.1)

Кристалломорфологические особенности самородной серы Сирий. Сребродольский Б. И., Махус М.— В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 24. Изд-во «Наука», 1975.

Приведена кристалломорфологическая характеристика кристаллов серы Сирий. Выделены три габитусных типа: дипирамидальный, пинакоидальный и призматический, а также охарактеризованы простые формы и их комбинации, найденные на кристаллах серы. Все это позволило выяснить некоторые моменты, связанные с ростом многогранников. Отличие строения кристаллов серы Сирий связано, по-видимому, с кристаллизацией серы в окисленных сульфатных породах, а широкое распространение скелетных кристаллов с оригинальными конусовидными углублениями свидетельствует о том, что сера кристаллизовалась из вязких растворов. Табл. 2. Илл. 1. Библ. 6 назв.

УДК 549.621

Гранная микроскульптура ромбододекаэдров гроссуляра с р. Ахтаранды как отражение структуры кристалла и структуры среды кристаллизации. Фекличев В. Г.— В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 24. Изд-во «Наука», 1975.

На гранях ромбододекаэдра гроссуляра обнаружено два типа микроскульптур: ромбовидные выступы, реберные формы которых параллельны контурам габитусной грани (110), и своеобразные меандровые петельчатые микроскульптуры. Первый тип микроскульптур отражает кристаллическую структуру граната, второй — зернистую с трещинами структуру породы, в которой росли метакристаллы гроссуляра. Илл. 4. Библ. 3 назв.

УДК 549.641;552.322.2

Находка мариньякита в хрусталеносных пегматитах (Кент, Центральный Казахстан). Чистякова М. Б., Казакова М. Е.— В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 24. Изд-во «Наука», 1975.

Мариньякит впервые обнаружен в хрусталеносных пегматитах. Образуется в пегматоидной зоне совместно с ильменитом, торитом и цирконом. Найден в виде октаэдрических кристаллов и выделений неправильной формы. Химический состав характеризуется высоким содержанием урана и редких земель цериевой группы. Уд. вес 4,28. Рентгеноаморфен. Приведены межплоскостные расстояния прокаленного образца, $a_0 = 10,385$. Табл. 3. Илл. 1. Библ. назв. 7.

УДК 549.514.8;522.322.2

Ильменорутил из Кента (Центральный Казахстан). Чистякова М. Б., Казакова М. Е.— В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 24. Изд-во «Наука», 1975.

Описан ильменорутил из пегматоидной зоны хрусталеносных пегматитов, подвергшихся воздействию наложенных извне гидротермальных растворов. Образуется метасоматически по полевоому шпату совместно со слюдой и кварцем. Химический состав характеризуется отсутствием элементов-примесей, в связи с чем кентский материал может использоваться как эталонный. Уд. вес 4,63. $a_0 = 4,62 \pm 0,001$ Å, $c_0 = 2,98 \pm 0,001$ Å. Табл. 2.