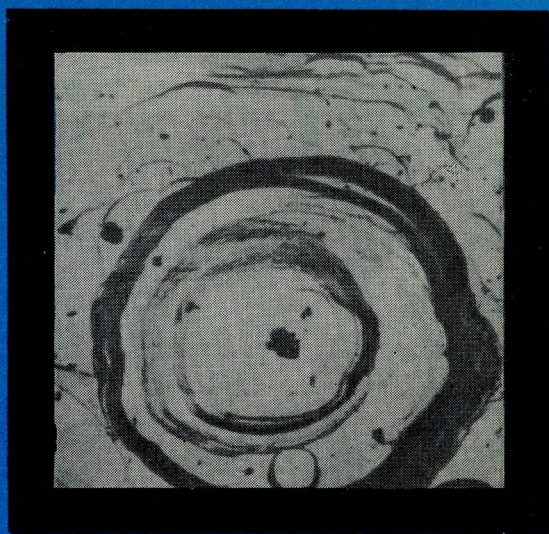
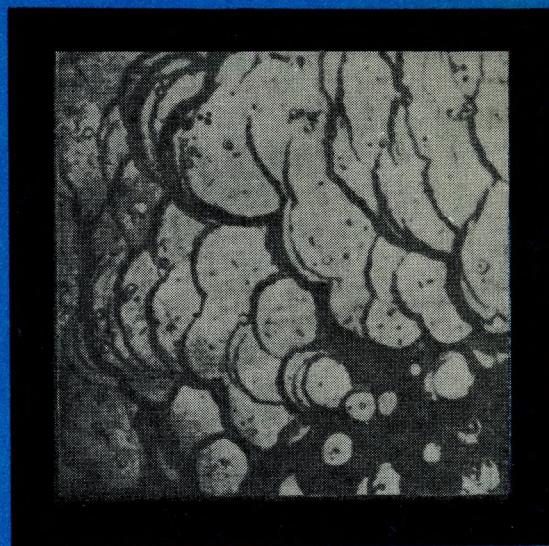


Академия наук СССР



Новые данные о минералах СССР



ИЗДАТЕЛЬСТВО • НАУКА •

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ МУЗЕЙ им. А. Е. ФЕРСМАНА

Труды, вып. 25

ЛАБОРАТОРИЯ
МИНЕРАЛОГИИ
Л. ПАУТОВА И К^о

НОВЫЕ ДАННЫЕ
О МИНЕРАЛАХ
СССР



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

МОСКВА 1976

Статьи сборника посвящены различным вопросам минералогии, генезису минералов и особенностям их химизма. Описаны минералогия и парагенезис гранатов из кимберлитов Сибири, сообщаются новые данные о минералах магнезиально-железистых боратов, даны содержания рубидия в полевых шпатах, приводятся структурные разновидности болтвудита, новые данные о минералах группы келдышита, гониометрические исследования кристаллов ловозерита и др. Сборник представляет интерес для минералогов, геохимиков, петрографов, геологов.

Редакционная коллегия:

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

С. М. АЛЕКСАНДРОВ

МАГНЕЗИАЛЬНО-ЖЕЛЕЗИСТЫЕ БОРАТЫ, ИХ ПРИРОДНЫЕ МОДИФИКАЦИИ И АНАЛОГИ

Рассматриваемые минералы принадлежат к ромбической или моноклинной сингониям и объединены химической формулой $M_2^{2+} (M_{0,5x}^{2+} M_{0,5x}^{4+} M_{1-x}^{3+})_n (VO_3)_n O_2$ ($n=1$, но 2 в варвиките), указывающей на широкие пределы изо- и гетеровалентного изоморфизма магния, марганца, железа, алюминия, титана и олова (но не бора) в их природных разностях. Переменный состав боратов отражает физико-химическую обстановку образования скарных месторождений бора и олова.

Наиболее распространенными являются минералы серии людвигита — вонсенита, принадлежащие к ромбической сингонии. Они установлены на месторождениях Карелии, Урала, Казахстана, Узбекистана, Таджикистана, Киргизии, Горного Алтая, Горной Шории, Прибайкалья, Центрального и Восточного Забайкалья, Южной и Полярной Якутии, Приморья, Дальнего Востока и Чукотки. За рубежом они описаны в США, Канаде, Перу, Англии, Франции, Испании, Италии, Болгарии, Румынии, ГДР, Швеции, Афганистане, КНР, КНДР и Японии. Людвигит диагностирован в хромитовых рудах Полярного Урала и в пироксеновых породах со дна Индийского океана (36-й рейс «Витязя», Л. В. Дмитриев, личное сообщение). Акцессорный вонсенит известен в пустотах лав и их туфов вулканов Италии. Менее распространены их титансодержащие и марганцевые аналоги, найденные в Прибайкалье и Швеции соответственно. Малораспространенным ромбическим боратом является варвикит, известный в скарнах Южной и Полярной Якутии, КНДР, Японии и США.

В меньшей мере изучены моноклинные магнезиально-железистые бораты серии гулсита — пайгеита, распространенные в скарнах горы Брукс и Из на Аляске (США) и сопредельных регионах Чукотки и Якутии; вероятно, что гулсит и пайгеит есть в Афганистане и Канаде, соответственно. Их природным марганцевым аналогом является пинакиолит месторождения Лонгбан (Швеция).

Обобщающие работы по минералогии и геохимии магнезиально-железистых боратов немногочисленны (Александров, 1961, 1968; Шабынин и др., 1964; Александров и др., 1968; Перцев, 1971), а справочная литература содержит устаревшие и даже неверные сведения.

Людвигит впервые был обнаружен на месторождении Окна де Фер в Румынии; его состав, определенный Э. Людвигом, отвечал формуле $(Fe_{0,19}^{2+} Mg_{0,81})_2 Fe^{3+} VO_3 O_2$. Позднее в шт. Юта (США) установлен магнезиолюдвигит (Schaller, Butler, 1917) — $(Fe_{0,02}^{2+} Mg_{0,98})_2 Fe^{3+} VO_3$, а в карьере Норт-Хилл (Риверсайд, Калифорния) найден умеренножелезистый

Таблица 1

Химический состав ромбических магнезиально-железистых боратов серии людвигита—вонсенита

Компоненты	Магнезиолюдвигит, $f=0-25\%$														
	Коротковское, Забай- калье (Канищев, Перцев, 1969)	падь Токовая, Забай- калье (Александров, 1961)	Тажеран, Прибайкалье (Конов и др., 1970)	Лемхи, Айлахо, США, (Shannon, 1921)	хр. Тас-хаяхта, Якутия, СССР (Александров, 1961)	Крестмор, Калифор- ния, США (Schaller, Viltsids, 1961)	Даван, Киргизия, СССР (Александров, 1961)	Корколле, Италия (Bacchetti а. о, 1966)	Хольгон, КНДР (Маракучев, Лагов- ская, 1965)	Рад, Вашингтон, США (Schaller, Viltsids, 1962)	Хольгон, КНДР (Nagada, 1938)	Тажеран, Прибай- калье, СССР (Конов и др., 1970)	Жолдыбай, Казахстан, СССР (Лисицын и др., 1966)	Никольское, Забай- калье, СССР (Смирнов, 1955)	Покровское, Забай- калье, СССР (Александров, 1961)
SiO ₂	Не опр.	0,37	1,35	0,90	1,19	Не опр.	1,00	0,45	0,49	—	0,46	—	1,92	0,31	1,62
TiO ₂	1,39	0,06	14,78	Не опр.	0,11	1,50	0,08	0,25	0,20	0,10	Не опр.	7,35	0,02	Не опр.	0,07
SnO ₂	Не опр.	Не опр.	0,00л	»	Не опр.	0,24	Не опр.	0,14	Не опр.	0,20	»	Не опр.	Не опр.	»	Не опр.
Al ₂ O ₃	12,70	0,47	0,33	2,08	11,14	10,97	3,04	4,02	7,49	2,00	3,02	1,30	1,88	0,94	0,10
Fe ₂ O ₃	21,72	34,64	15,37	35,90	25,88	22,53	35,95	32,68	27,32	36,77	28,92	23,18	36,49	36,25	39,96
B ₂ O ₃	18,58	15,91	18,30	14,59	16,89	18,15	16,78	17,79	17,10	16,84	16,30	18,28	14,26	16,16	13,62
FeO	0,70	3,32	5,04	5,14	4,74	5,60	5,46	6,38	7,42	8,16	8,52	10,80	10,58	11,57	16,03
MnO	Не опр.	0,04	0,11	Следы	0,10	0,02	0,02	0,17	0,10	0,16	0,14	0,30	0,09	Не опр.	0,20
MgO	44,91	35,25	45,09	36,42	40,13	40,67	32,17	37,95	37,81	35,77	29,69	37,39	32,59	34,86	28,12
CaO	—	5,09	0,35	Следы	—	—	2,24	—	—	0,14	4,48	0,43	1,15	1,01	—
CO ₂	—	4,00	—	—	—	—	1,76	—	—	—	5,53	—	1,11	1,29	—
Прочие	—	0,30	—	5,40	0,12	0,60	0,20	0,20	1,97	0,02	2,45	1,12	0,99	—	—
Сумма	100,00	99,27	100,77	100,43	100,20	100,34	98,60	100,13	99,90	100,26	99,61	100,15	100,08	99,39	99,87
Содержание, мол. %:															
железистого минала	0,9	5	6	7	7	7	9	9	10	11,5	14	14	16,5	17	20
марганцевого минала	Нет данных	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
алюминиевого минала	44,7	1,5	1	5	40	40	12	16	30	8	14	5	9	3	0
титанового минала	3,2	0	65	Нет данных	0	3,8	0	0,5	0	0	Нет данных	39	0	Нет данных	0

Примечание. Знак «—» соответствует «Не обнаружен».

Таблица 1 (окончание)

Компоненты	Магнезиолюдвигит, f=0-25%				Людвигит, f=25-75%				Восенигит, f=75-100%						
	Хутанкоу, КНР (Asano, 1942)	Чингатайское Забайкалье, СССР (Александров, 1961) 4	хр. Джугджур, Сибирь, СССР (Граменицкий, 1966)	Лебединое, Якутия, СССР (Маракушев, 1959)	Бродфорд, Англия (Tilley, 1951)	хр. Джугджур, Сибирь, СССР (Граменицкий, 1966)	Аранасское, Якутия, СССР (Волосатов, 1947)	хр. Тас-хаятах, Якутия, СССР (Александров, 1961)	Риверсайд, Калифорния, США (обр. РК-01 Норт-Хилл)	Инское, Горный Алтай, СССР (Александров, 1961)	хр. Тас-хаятах, Якутия, СССР (обр. В-0350)	хр. Тас-хаятах, Якутия, СССР (Александров, 1961)	Камаиши, Япония (Watanabe a. o., 1954)	Джейвилл, Нью-Йорк, США Leonard (Vlitsidis, 1961)	Монки, Бургиллос, Испания (Ruiz, Salvador, 1971) 1
SiO ₂	1,64	1,26	—	0,60	1,28	0,46	0,23	1,81	1,26	Не опр.	0,37	0,70	1,16	—	—
TiO ₂	Не опр.	0,16	0,31	Не опр.	0,30	0,31	—	0,26	0,01	»	0,01	0,66	0,11	0,13	—
SnO ₂	»	0,15	Не опр.	0,002	Не опр.	Не опр.	0,30	Не опр.	0,001	—	0,46	0,25	Не опр.	0,07	0,07
Al ₂ O ₃	2,36	2,90	1,37	1,26	2,25	2,62	—	1,18	4,62	—	1,74	—	Не опр.	1,45	0,22
Fe ₂ O ₃	32,02	33,83	36,20	39,05	35,31	33,56	37,67	32,61	30,65	35,57	31,62	32,94	29,84	29,59	29,51
B ₂ O ₃	15,52	14,05	16,20	17,74	15,74	16,50	13,80	14,10	13,54	12,67	12,80	13,54	13,24	13,13	12,40
FeO	13,22	15,32	15,80	15,17	16,36	17,60	20,73	32,31	35,24	40,92	43,89	45,52	48,72	53,06	54,14
MnO	0,11	0,42	2,78	0,24	0,29	4,20	—	0,29	0,46	0,23	2,88	1,91	0,62	0,27	0,20
MgO	31,55	27,76	27,90	29,03	28,33	25,20	27,00	17,21	13,99	6,29	6,15	4,73	1,51	0,55	0,28
CaO	0,31	—	—	—	0,07	—	—	0,35	0,48	1,70	0,08	0,36	1,60	—	0,05
CO ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,14	—	—
Прочие	—	—	—	—	0,63	—	0,10	0,10	—	0,09	0,36	0,10	1,60	1,80	—
Сумма	96,73	96,15	100,56	99,09	100,56	100,47	98,43	100,15	100,58	97,47	100,36	100,71	99,54	99,98	96,87
Содержание, мол. %:															
железистого минерала	20	21	23	23,5	25	26	27	55	62	78,5	76	85	95	98	100
марганцевого минерала	0	1	6	0	0	8	Нег данных	0	2	0	8	5	1,5	0	0
алюминиевого минерала	10	14	6	6	10	11	То же	5	15	Нег данных	5	0	Нег данных	7	0
типанового минерала	Нег данных	0	1	Нег данных	1	1	»	0	0	То же	0	2	0	0	Нег данных

Таблица 2

Состав марганецсодержащих магнезиально-железистых боратов серии людвигита—вонсенита

Месторождение, регион	Содержание MnO, %	Fe ²⁺ Fe ³⁺ BO ₃ O ₂ , %	Автор
Акба и Джума, Средняя Азия, СССР	0,55	0	Отрощенко, 1967
хр. Джугджур, Дальний Восток, СССР	2,32	12	Граменицкий, 1966, обр. ДЖ-47
То же	2,78	23	он же, обр. ДЖ-170
» »	4,20	26	» » , обр. ДЖ-48
Солонго, Забайкалье, СССР	6,76	30	С. В. Малинко, обр. 3086
хр. Тас-хаяхта, Якутия, СССР	1,57	57	Л. И. Шабынина, обр. Г-5Д-64
То же	2,14	63	Перцев, 1971, обр. В-500
» »	3,45	76	Александров, обр. В-0360
» »	2,88	76	он же, обр. В-0350
» »	3,25	83	» » , обр. В-0257
» »	1,91	85	Александров, 1961
вулкан Чимино, Италия	1,44	87	Federico, 1957
Камаиши, Япония	0,62	95	Watanabe, Ito, 1954
Джейвилл, США	0,27	98	Leonard, Vlisidis, 1961

людвигит, $(Mg_{0,37}Fe_{0,63}^{2+})_2Fe^{3+}BO_3O_2$, названный вонсенитом (Eakle, 1920). Высоко и собственно железистые их различия обнаружены лишь в настоящее время (Александров, 1961; Federico, 1957; Leonard a. o., 1961, 1962; Ruiz, Salvador, 1971). Оловосодержащие гулсит и пайгеит установлены в скарнах Аляски в 1908 г. Проведенные исследования (Кпорф, Schaller, 1908; Schaller, 1911) позволяли утверждать подобие химического состава гулсита и людвигита, при явном кристаллографическом их различии, но это не было очевидным в отношении пайгеита без рентгенометрического изучения, так и не законченного В. Т. Шаллером.

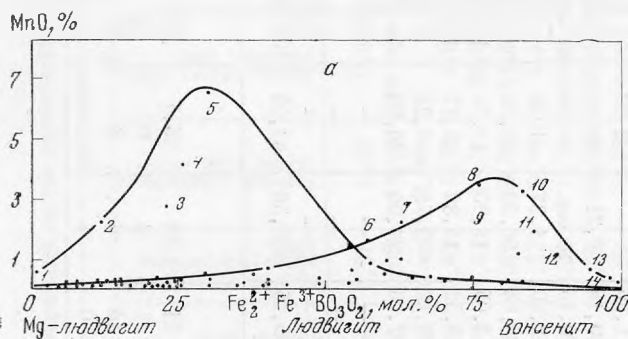
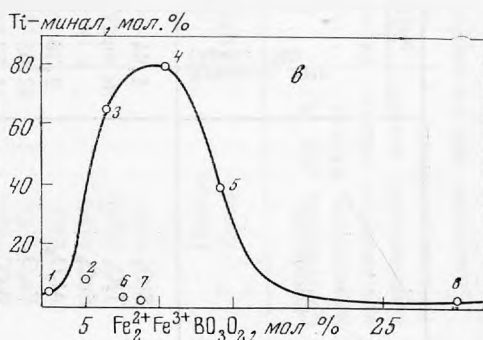
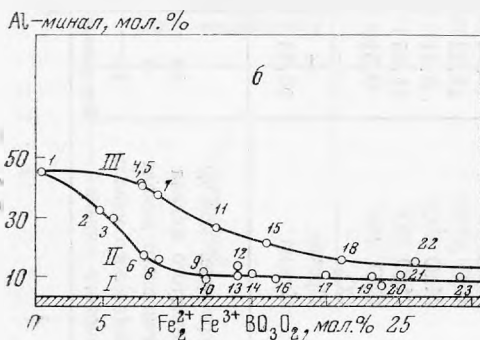


Рис. 1. Изменение содержания марганца (а), алюминия (б) и титана (в) в боратах серии людвигита — вонсенита. Цифры соответствуют месторождениям (табл. 2, 3)



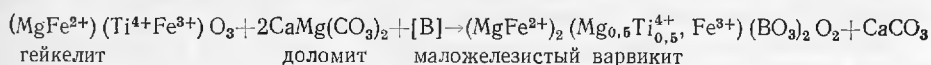
В 1929 г. им было предложено разделение магнезиально-железистых боратов на подгруппы людвигита и вонсенита по преобладанию магния или железа в их составе (Schaller, 1929), но затем по его же рекомендации эта минеральная серия подразделяется на людвигит и пайгеит (Дэна и др., 1953). В 1962 г. В. Т. Шаллер в письме вновь подтверждает правильность разделения серии на подгруппы людвигита и вонсенита и пишет о принадлежности пайгеита к оловосодержащим боратам. Все это не могло не сказаться на терминологии рассматриваемых минералов и во многих публикациях советских и зарубежных исследователей их названия не отражают состава и структурной принадлежности магнезиально-железистых боратов. Приведенные в настоящей работе данные о составе, кристаллохимии и минеральных ассоциациях боратов серии людвигита — вонсенита, серии гулсита — пайгеита и о выделяемых в их пределах подгрупп требуют соблюдения точности в названиях на основании их реальных составов, наблюдаемых закономерностей упорядоченного замещения двухвалентных катионов, принадлежности к моноклинной или ромбической сингониям и физико-химической обстановки их образования, отраженной в минеральных ассоциациях этих боратов (Александров, 1961; Александров, Перцев, 1968; Александров, 1975_{1, 2}).

По количеству находок и описанию новых разновидностей магнезиально-железистых и иных эндогенных боратов СССР занимает первое место; советским исследователям принадлежит и установление практической ценности руд скарных месторождений для извлечения из них бора, олова и других элементов. В нашей стране магнезиолюдвигит впервые найден академиком С. С. Смирновым в 1927 г. на Никольском месторождении близ с. Доно в Восточном Забайкалье (Смирнов, 1955), затем последовали находки оловосодержащих людвигитов в междуречье Яны и Индигирки (Вакар и др., 1934, Волосатов, 1947) и многие другие, частично указываемые в настоящей работе. Вонсенит обнаружен в 1958 г. на Инском месторождении в Горном Алтае и в скарнах Северо-Востока СССР (Александров, 1961, Бровкин и др., 1963, Шабынин и др., 1964).

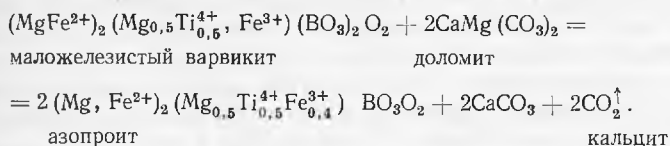
В настоящее время в мире известно более 230 местонахождений боратов серии людвигита-вонсенита, состав которых определен более чем 150 химическими анализами или изучен с применением физических методов его диагностики. Имеющиеся данные позволяют утверждать наличие в природе не только собственно железистых и собственно магнезиальных, но и всех промежуточных по железистости разновидностей рассматриваемых боратов, т. е. имеет место неограниченный изоморфизм магния и двухвалентного железа в минералах серии людвигита-вонсенита (табл. 1), состав которых в простейшем случае выражается как $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2\text{Fe}^{3+}\text{VO}_3\text{O}_2$ или через содержание в них железистого минала, $\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{VO}_3\text{O}_2$ (f), %. Кристаллохимическими исследованиями установлен упорядоченный, а не статистический характер замещения магния железом и изменения структурных параметров, единообразные не для серии в целом, а лишь в пределах подгрупп магнезиолюдвигита ($f=0-25\%$), людвигита ($f=25-75\%$) и вонсенита ($f=75-100\%$). Справедливость такого разделения подтверждается и анализом минеральных парагенезисов боратов каждой из подгрупп (Александров, 1961, Бровкин и др., 1963, Александров и др., 1965, Александров, Перцев, 1968). В минералах этой серии проявлен изоморфизм марганца, алюминия, титана и олова.

Изоморфное вхождение марганца в состав боратов с замещением магния или двухвалентного железа является распространенным, но в количествах до 0,2%. Содержания марганцевого минала, $\text{Mn}_2^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{VO}_3\text{O}_2$, составляет менее 1% и лишь регионально достигает 5—10% в людвигите и вонсените (рис. 1, а, табл. 1, 2). Только на месторождении

борсодержащих щелочных растворов с ранними минералами титана в этих породах (гейкелитом), но невозможностью существования варвикита в высокомагнезиальных парагенезисах:



замещаемый в высокомагнезиальных парагенезисах азопроитом:



Отсутствие на Тажеране котоита может означать, что образование азопроита происходило при непосредственном замещении гейкелита и доломита, что подтверждается его ассоциацией с реликтовым гейкелитом, но новообразованиями кальцита. Более полно приведенным реакциям отвечают парагенезисы полихромных магнезиолюдвигитов в кальцифирах ручья Кид в хр. Тас-хаяхтах и г. Брукс (Аляска) (обр. В-01156 и АС-0255, соответственно), в которых титансодержащие ядра кристаллов бората на периферии сменяются почти безжелезистыми ($f=3-5\%$) оторочками магнезиолюдвигита; такие титанистые магнезиолюдвигиты ассоциируют с их алюминийсодержащими разностями и котоитом в мраморах. Варвикит на первом месторождении установлен только в скарных клиногумитового состава с суанитом (Перцев, 1971), что подтверждает правильность приведенных реакций.

Характерной особенностью боратов серии людвигита-вонсенита является постоянное присутствие в них олова, количества которого обнаруживают региональную изменчивость. Наименьшая оловоносность установлена в магнезиолюдвигитах из Окна де Фер (Румыния) и Крумово (Болгария), в которых содержания олова не превышают тысячных и десятитысячных долей процента. Подобные содержания отмечены в людвигите из месторождения Большая Гора в Горной Шории и в вонсените Инского месторождения в Горном Алтае (обр. МР-01, КР-01, БГ-0,24, ИН-5-01).

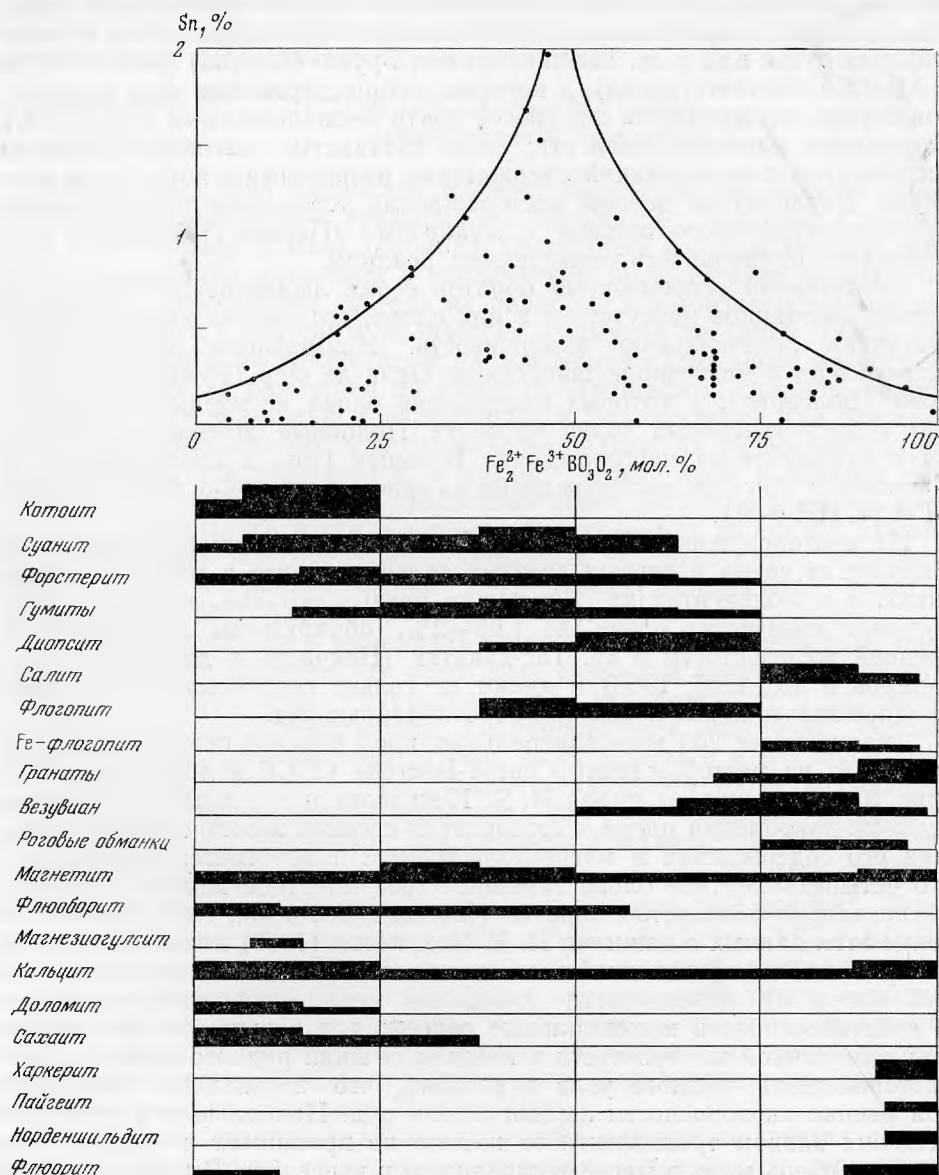
На месторождениях Восточного Забайкалья содержания олова возрастают до сотых и первых десятых долей процента в магнезиолюдвигитах, а в людвигитах хр. Джугджур превышают эти значения. Наибольшие количества олова, до 1,65—2%, обнаружены в людвигитах средней железистости в хр. Тас-хаяхтах (Некрасов и др., 1965, Александров и др., 1967, 1968) и имеют не только генетическое, но и прикладное значение как новый тип борооловянных руд.

Анализ более 200 мономинеральных проб боратов серии людвигита-вонсенита из месторождений Северо-Востока СССР и других регионов (рис. 2) подтверждает вывод И. Я. Некрасова и его коллег об избирательном накоплении олова в людвигитах средней железистости и меньших его содержаниях в магнезиолюдвигите и вонсените; установлено, что четырехвалентное олово замещает трехвалентное железо в составе магнезиально-железистых боратов (Александров и др., 1967). Сопоставление этих данных с данными И. Я. Некрасова (1966) показывает идеализированность приведенной им и его коллегами зависимости содержания олова от железистости минералов серии людвигита-вонсенита. В действительности максимальные содержания варьируют для разностей идентичной железистости в каждом сечении рудного тела, залежи, месторождения, рудного узла и региона, что необходимо учитывать при оценке оловоносности людвигитовых руд. Наибольшая степень замещения оловом трехвалентного железа не превышает в людвигитах 2—4% и очень мала в магнезиолюдвигите и вонсените. Высокооловонос-

ные разности людвигита являются наиболее высокотемпературными, ассоциируют с форстеритом (оливином), диопсидом, флогопитом и суанитом (рис. 2), замещающая скарны и руды указанного состава, и их железистость близка к 50% (Александров, Перцев, 1968).

Приведенные данные свидетельствуют о сложности химического состава минералов серии людвигита — вонсенита, общая формула которых $(Mg, Fe^{2+}, Mn^{2+})_2(Mg_x, Ti_x^{4+}, Sn_x^{4+}, Ti^{3+}, Fe_{1-2x}^{3+})BO_3O_2$ учитывает рассмотренные виды изо- и гетеровалентного изоморфизма катионов. Изучение ИК-спектров поглощения алюминийсодержащих и безалюминиевых магнезиально-железистых боратов этой серии (Александров и др., 1965) показало отсутствие замещения бора алюминием, предполагаемого некоторыми исследователями (Shannon, 1921 и др.).

Рис. 2. Изменение оловоносности боратов серии людвигита — вонсенита и их минеральные ассоциации с породообразующими и рудными минералами



Кристаллическая структура боратов серии людовигита - вонсенита изучена сравнительно недавно (Takeuchi а. о., 1950, Takeuchi, 1957), а затем уточнена в отношении конкретных по составу разновидностей (Silva а. о., 1955, Federigo, 1957, Leonard а. о., 1962, Бровкин и др., 1963, Мокеева, 1968, Мокеева, Александров, 1969). Ранними исследованиями были установлены принадлежность боратов к ромбической сингонии с пространственной группой $P_{bam}D_{2h}^9$ и расположение двухвалентных катионов в элементарной ячейке по трем позициям с кратностью 2 : 4 : 2, обозначаемым далее M_1 , M_2 и M_3 (рис. 3). Последующее рентгенометрическое изучение выявило не статистический, а строго упорядоченный характер замещения магния двухвалентным железом

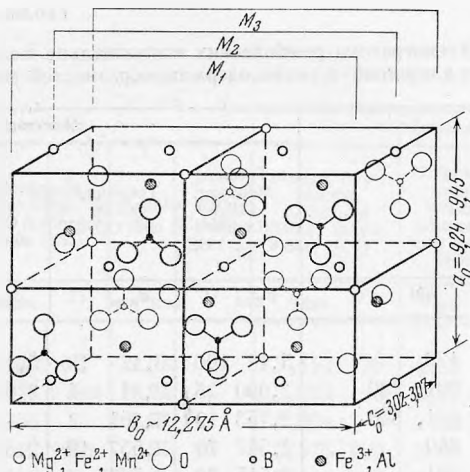


Рис. 3. Кристаллическая структура ромбических магниально-железистых боратов серии людовигита — вонсенита

Указаны позиции M_1 , M_2 и M_3 двухвалентных катионов

в ячейке боратов по позициям M_1 , M_2 и M_3 в пределах подгрупп магниолюдовигита ($f=0-25\%$), людовигита ($f=25-75\%$) и вонсенита ($f=75-100\%$), отраженный в ступенчатом, а не линейном изменении их структурных параметров (Бровкин, Барсуков, Александров, Некрасов, 1963).

Применение рентгенометрического исследования монокристаллов (Мокеева, 1968, Мокеева, Александров, 1969) и порошков боратов методами ИК- и ГР-спектроскопии (Александров и др., 1965, 1968, Ермаков и др., 1969, Кураш и др., 1972) уточнили закономерности замещения магния двухвалентным железом (рис. 4—7, табл. 4—7). Этими методами подтверждена упорядоченность замещения в пределах выделенных в серии людовигита — вонсенита подгрупп, но в последовательном заполнении позиций магния двухвалентным железом как M_3 , M_2 , M_1 . Действительно, если в магниолюдовигите это замещение проявлено только в позиции M_3 , то в людовигитах преимущественно замещается позиция M_2 и частично M_1 , а в вонсените замещение магния осуществляется преимущественно в M_1 и частично в M_2 (рис. 8). Изменения частот поглощения в ИК-спектрах минералов выделяемых подгрупп наиболее четко отражают упорядоченный характер замещения, но только исследование монокристаллов позволило количественно определить структурное положение конкретных позиций замещения в ячейке боратов. Сочетание этих методов обуславливает определение железистости рассматриваемых боратов с точностью химического анализа.

Закономерности в изменении физических свойств боратов серии людовигита — вонсенита (удельного веса, твердости, отражающей способности, прозрачности и т. п.) рассмотрены в ряде работ (Александров, 1968, Александров и др., 1968); установлено их линейное изменение для всей серии в целом. Не рассматривая их детально, отметим, что прозрачность магниолюдовигита ($f=0-15\%$) и изменение окраски плеохроизма железистых, алюминиевых и титановых разновидностей являются надежными диагностическими признаками визуальной оценки его состава, тем более при изучении его полихромных кристаллов.

Образование магниально-железистых боратов серии людовигита-вонсенита характеризует высокотемпературный этап постмагматического преобразования магниальных скарнов, а изменение их состава

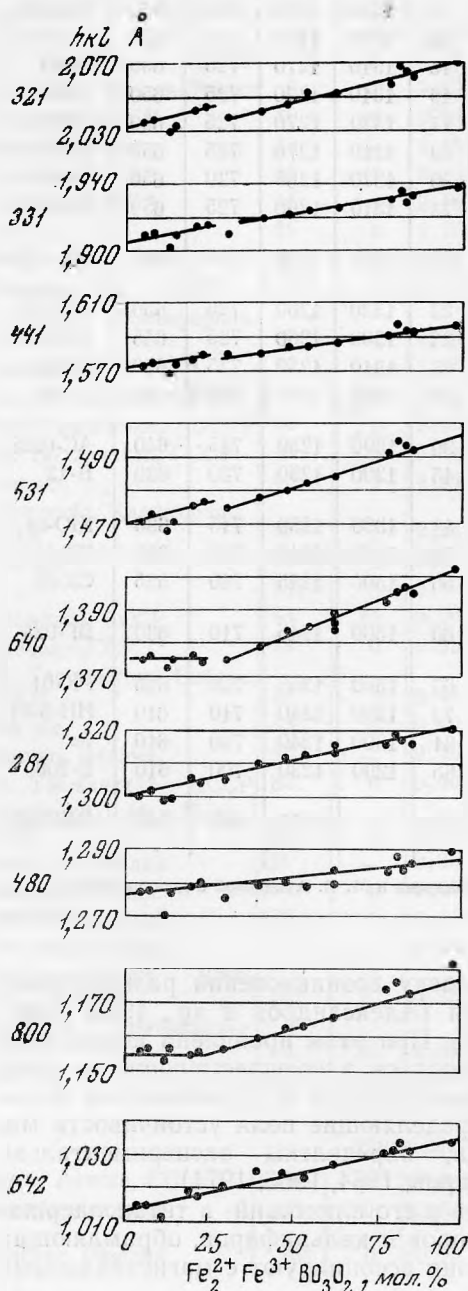
Таблица 4

Рентгенограммы ромбических магнизиально-железистых боратов серии людовигита—вонсенита и их алюминий- и титансодержащих разностей магнизиолюдвигита и рентгенограмма варвикита

hkl	Магнизиолюдвигит						Людовигит	
	Трешер, Монтана, США (Leonard а. о., 1962)	Токовая, СССР обр. СО-03	хр. Тас-хатяхтах, СССР обр. В-195	Тажеран, СССР (Конов и др., 1970)	Покровское, СССР обр. П-02	Аранасское, СССР обр. А-1		
	$d_{изм}$ I	$d_{изм}$ I	$d_{изм}$ I	$d_{изм}$ I	$d_{изм}$ I	$d_{изм}$ I	$d_{изм}$ I	$d_{изм}$ I
120	5,12 100	5,12 10	5,13 10	5,07 8	— —	5,09 6		
001, 230	2,990 25	3,01 4	3,010 3	2,99 4	3,02 3	3,020 6		
021, 320	2,753 9	2,761 2	— —	2,77 5+β	— —	2,729 1		
240	2,547 70	2,557 10	2,547 10ш	2,52 10дв	2,556 10	2,547 10		
201	2,515 70	2,527 5	— —	— —	2,532 5	— —		
131	2,363 2	2,345 2	2,335 3	2,37 2	2,371 2	2,350 3		
400	2,327 9	— —	— —	2,32 3	— —	2,26 1		
250	2,167 35	2,169 7	2,157 7	2,16 6	2,167 5	2,165 5		
321	2,027 50	2,034 6	2,029 7	2,021 6	2,041 7	2,037 7		
160	1,995 18	1,998 4	— —	1,988 2	— —	1,995 3		
241	1,946 6	1,952 3	— —	1,940 2	— —	— —		
331, 350	1,903 25	1,907 5	1,902 8	1,900 5	1,914 5	1,909 6		
520, 421	1,757 9	1,767 4	1,765 4	1,757 3	1,771 5	1,767 4		
161	1,664 6	1,660 4	— —	1,658 3+β	1,671 3	— —		
351	1,619 2	1,616 4	— —	1,618 2	1,619 2	— —		
441	1,579 25	1,574 8	— —	Далее линии не приведены	1,578 6	1,579 7		
521	1,534 6	1,530 6	1,524 5	— —	1,531 4	1,529 5		
171	1,492 18	1,495 8	1,492 10	— —	1,496 3	1,497 5		
361	— —	— —	— —	— —	1,482 7	— —		
531	1,478 2	1,470 6	1,467 6	— —	1,475 5	1,474 4		
640	1,377 18	1,375 8	1,372 10	— —	1,376 9	1,375 6		
281, 242	1,309 2	1,308 2	— —	— —	1,306 6	1,305 5		
332	1,294 13	1,296 6	1,287 6	— —	— —	— —		
480	1,279 3	1,277 5	1,270 1	— —	1,279 3	1,275 2		
390	1,247 2ш	1,245 2	— —	— —	1,251 1	1,254 4		
162	1,204 1ш	— —	1,198 1	— —	1,206 1	— —		
291	1,200 2	1,199 4	— —	— —	— —	— —		
481	1,183 2ш	— —	— —	— —	1,179 1	1,177 1		
800	1,157 4	1,155 4	1,152 6	— —	1,154 5	1,155 2		
3.10.0	1,139 1	— —	1,136 1	— —	1,141 1	1,139 2		
4.10.0	1,084 4	1,083 6	1,078 5	— —	1,085 3	1,084 4		
3.11.0	— —	1,047 3	— —	— —	— —	— —		
1.11.1	1,039 2	— —	— —	— —	— —	1,0418 3		
690	1,022 2	1,021 3	1,0162 2	— —	— —	— —		
642	1,018 2	1,014 6	1,0111 10ш	— —	1,0187 10ш	1,0193 10ш		
—	1,015 3	— —	— —	— —	1,0095 2	— —		
—	0,998 1	1,0032 2	— —	— —	0,9994 2	— —		
771	0,996 4	0,9941 10ш	0,9913 10ш	— —	0,9960 5ш	0,9966 5ш		
652	0,985 1	0,9871 3ш	— —	— —	0,9876 4ш	0,9891 4ш		
722	— —	0,9830 2ш	— —	— —	— —	— —		
—	— —	— —	— —	— —	— —	— —		
Fe ²⁺ Fe ³⁺ BO ₃ O ₂ , %	2,5	5	7	6	20	30		
Mg ₂ AlBO ₃ O ₂ , %	5	1,5	40	1	0	0		
Mg ₂ (Mg _{0,5} Ti _{0,5} ⁴⁺)·BO ₃ O ₂ , %	3	0	0	65	0	0		

Людвигит		Вонсенит						Варвикит					
Риверсайд, Калифорния, США обр. РК-01		Инское, Горный Алтай, СССР обр. ИН-5-01	хр. Тас-хаях, СССР обр. В-206	Джейвилл, Нью-Йорк, США (Leonard а. о., 1962)	Аляска, США обр. АС-0208	Монки, Бургиллос, Испания (Ruiz, Salvador, 1971)	Чхенгян-чхен, КНДР (Маракушев и др., 1960)						
$d_{изм}$	I	$d_{изм}$	I	$d_{изм}$	I	$d_{изм}$	I	$d_{изм}$	I				
5,17	6	5,14	5	5,14	6	5,16	50	5,03	4	5,152	30	4,23	2
3,050	2	—	—	3,061	1	3,061	3ш	3,04	1	3,070	3	2,97	3
2,730	3	2,751	5	2,742	2	2,753	9	2,72	2	2,804	7	2,84	2
2,554	10	2,568	10	2,570	10	2,580	100	2,55	10	2,575	100	2,56	10
—	—	—	—	—	—	2,494	0,5	—	—	2,496	3	2,20	2
2,362	6	2,371	5	2,371	5	2,372	25ш	2,35	6	2,363	7	2,10	2
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,170	7	2,174	7	2,170	6	2,171	25ш	2,16	10	2,180	5	1,98	4
2,053	7	2,058	6	2,064	6	2,074	16	2,06	1	2,070	7	1,83	1
2,004	2	2,007	1	1,998	1	2,001	4	1,994	2	2,002	5	1,79	1
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,600	6
1,926	8	1,931	8	1,934	7	1,937	18	1,929	7	1,937	12	1,547	4
1,777	5	1,785	4	1,786	4	1,793	4	1,783	4	1,791	3	1,505	4
—	—	—	—	—	—	1,678	1	1,668	0,5	1,677	1	1,381	4
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,610	1	1,325	4
1,586	7	1,593	8	1,594	7	1,602	13	1,595	7	1,603	3	Далее	линии
1,528	8	1,533	8	1,533	8	—	—	1,533	6	1,536	17	не	приведе-
1,500	8	1,499	8	1,501	6	1,507	13	1,501	6	1,505	5	ны	
—	—	—	—	—	—	1,499	13	—	—	1,498	5		
1,483	6	1,491	5	1,493	5	—	—	—	—	—	—		
1,385	6	1,396	6	1,395	6	1,403	9	1,399	5	1,402	15		
1,313	9	1,315	8	1,316	8	1,321	9	1,316	6	1,319	8		
—	—	—	—	1,285	5	1,289	4	1,289	5	1,288	7		
1,280	4	1,283	4	1,285	5	1,289	4	1,289	5	1,288	7		
1,250	3ш	1,252	2	1,253	2	1,258	1	1,254	2	1,256	1		
1,215	3	—	—	1,218	1	1,221	0,7	1,229	1	1,218	1		
1,197	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
1,180	2	—	—	1,182	3	1,182	3	1,181	4	Далее	линии	не	приведе-
1,165	4ш	1,174	3	1,173	3	1,171	0,5	—	—	не	приведе-	ны	
—	—	—	—	—	—	1,147	0,7ш	—	—				
1,084	6	1,086	6	1,086	4	1,087	2	1,086	2				
1,050	2	—	—	1,051	2	1,054	1ш	1,059	0,5				
1,041	3	—	—	1,043	3	1,045	2ш	—	—				
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—				
1,025	10ш	1,032	10ш	1,0312	10ш	1,036	4	1,037	7				
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—				
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—				
1,0010	8ш	1,0071	4ш	1,0061	5ш	—	—	—	—				
0,9939	6ш	0,9995	2ш	0,9989	5ш	1,000	1	—	—				
—	—	0,9952	2	0,9950	4ш	0,997	1	—	—				
0,9812	7ш	0,9864	3	0,9843	4ш	0,988	2ш	—	—				
62		78		85		98		98		100		6	
15		0		5		7		?		0		12	
0		0		2		0		?		0		80	

боратами (котоитом, суанитом и сахаитом) в зависимости от фации глубинности и иных факторов. Для людвигита, особенно его мономинеральных форстеритовых и, частично, диоксидовых скарнов, их преобразованных разностей, суанитовых и регионально магнетитовых руд, в которых он ассоциирует с форстеритом, оливином, диоксидом, гумитами, флогопитом, суанитом, магнетитом; регионально, например, в хр. Тас-хаяхтах форстеритовые скарны, а в Восточном Забайкалье и ряде штатов США и магнетитовые руды замещаются магнезиолюдвигитом ($f=15-25\%$). Вонсениты обнаруживают отчетливую приуроченность к наложенным на магнезиальные известковым скарнам салитового, амфиболового, везувианового и гранатового составов при подчиненном развитии турмалина и магнетита и замещают людвигит (см. рис. 2) (Александров, 1961, Александров и др., 1968).



Относительно редкой ромбической модификацией магнезиально-железистых боратов является варвикит, обнаруженный в бездоломитовых кальцифирах США, КНДР, Якутии и Японии (Дэна и др., 1953, Watanabe, 1954, Шабынин, Перцев, 1956, Маракушев и др., 1960, Watanabe a. o., 1963, Перцев, 1971) и в титанклиногумитовом скарне Наледного месторождения (Перцев, 1971), в доломитсодержащих кальцифирах которого встречен полихромный магнезиолюдвигит (обр. В-01156) в ассоциации с замещаемым периклазом, но в клиногумитовом кальцифире со шпинелью ассоциирует варвикит (обр. В-01112). На проявлении Эфкачан, Селенняхский кряж, обильный варвикит ассоциирует с суанитом в клиногумитовом скарне (обр. В-01395).

Рис. 4. Зависимость межплоскостных расстояний от состава (железистости) минералов серии людвигита — вонсенита

Рис. 5. Зависимость параметров элементарной ячейки от состава (железистости) минералов серии людвигита — вонсенита

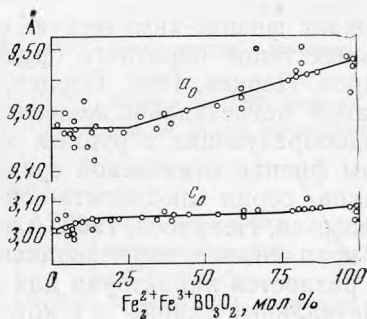


Таблица 7

ГР-спектры поглощения ромбических боратов серии людвигита—вонсенита

Минерал	f, %	Величина химического сдвига			Величина квадрупольного расщепления			Образец
		Fe ²⁺ (M ₃)	Fe ²⁺ (M ₁ +M ₂)	Fe ³⁺ , мм/сек	Fe ²⁺ (M ₃)	Fe ²⁺ (M ₁ +M ₂)	Fe ³⁺ , мм/сек	
Магнезио-людвигит	5	1,077	—	0,451	2,24	—	1,31	СО-03
	7	1,092	—	0,456	2,190	—	1,31	В-195
	23	1,092	1,120	0,500	2,06	2,29	1,340	ТК-01
Людвигит	30	1,055	1,125	0,528	1,775	2,17	1,275	В-0666
	48	1,075	1,162	0,529	1,74	2,175	1,235	КЮ-01
	58	1,030	1,145	0,532	1,66	2,11	1,170	В-048
Вонсенит	80	1,035	1,184	0,557	1,500	2,085	1,04	В-0270
	92	1,033	1,202	0,565	1,42	2,015	1,00	В-0264

Примечание. По данным В. В. Кураша и др., 1972.

Приведенные в литературе анализы позволяют выразить формулу варвикита как $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2(\text{Mg}_{0,5x}\text{Ti}_{0,5x}^{4+}\text{Fe}_{1-x}^{3+}\text{Al}_{1-x})_2(\text{BO}_3)_2\text{O}_2$. Исследования Ф. Берто (Bertaut, 1950) установили изоструктурность слагающих формулу минералов $\text{Mg}_2\text{Fe}_2^{3+}(\text{BO}_3)_2\text{O}_2$, $\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{BO}_3)_2\text{O}_2$ и $\text{Mg}_2(\text{MgTi}^{4+})(\text{BO}_3)_2\text{O}_2$. Для полного выражения состава варвикита необходим алюминиевый минерал, $\text{Mg}_2\text{Al}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}_2$, который не изоструктурен с сингалитом, MgAlBO_3 (Перцев, 1971): структуры варвикита и куспидина идентичны (Мамедов, Белов, 1964), но сингалит изоструктурен с форстеритом. Исследования И. Такеучи и его коллег (Takeuchi a. o., 1950) показали эквивалентность позиций разновалентных катионов в минерале, а, следовательно, компенсация зарядов определяется статистическим соотношением двух-, трех- и четырехвалентных катионов. Формулы $(\text{Mg}_{0,94}\text{Fe}_{0,06}^{2+})_2(\text{Mg}_{0,41}\text{Ti}_{0,39}^{4+}\text{Al}_{0,12}\text{Fe}_{0,06}^{3+})_2 \cdot (\text{BO}_{0,96}\text{O}_3)_2\text{O}_2$ и $(\text{Mg}_{0,79}\text{Fe}_{0,21}^{2+})_2(\text{Mg}_{0,19}\text{Ti}_{0,17}\text{Al}_{0,26}\text{Fe}_{0,34}^{3+})_2(\text{BO}_3)_2\text{O}_2$ близко соответствуют составам варвикита из КНДР и Якутии (Перцев, 1971), обнаруживая те же изоморфные замещения, что рассмотрены для титансодержащих разновидностей магнезиолюдвигита.

Сравнение объемов элементарной ячейки варвикита из Эденвилла (США) ($a_0=9,20$, $b_0=9,45$, $c_0=3,01$ Å, $v_0=258$ Å³, $z=4$, пространственная группа $P_{\text{нат}}D_{2h}^{16}$ и азопроита (табл. 5, $v_0=341$ Å³) указывает на их большое различие. Но это не может быть причиной распространенности варвикита в абиссальных, а титансодержащих магнезиолюдвигитов в гиабиссальных метасоматитах, ибо противоречит наблюдаемым фактам и тому, что обрастание людвигита варвикитом проявлено и в скарнах абиссальной фации. Большее значение имеет магнезиальность замещаемых парагенезисов и химический потенциал бора: в бездоломитовых и безпериклазовых мраморах и скарнах (с форстеритом, диопсидом, клиногумитом, а тем более с суанитом) образуется варвикит, а не титансодержащий магнезиолюдвигит, как показано в ранее приведенных реакциях образования последнего с учетом реальных парагенезисов (ассоциаций).

Моноклинные аналоги магнезиально-железистых боратов серии людвигита-вонсенита изучены в меньшей мере, что, в частности, определялось их отсутствием до настоящего времени на месторождениях СССР (Александров и др., 1968, стр. 41, Александров, 1974, 1975₂), и представлены боратами серии гулсита-пайгеита и пинакиолитом, которые изоструктурны и имеют почти одинаковые физические свойства (табл. 8).

Это определяет возможность их сравнения с учетом различия в химических составах и намечает дальнейшие пути их исследования. Литературные данные (Takeuchi а. о., 1950, Randmets, 1961, Clark, 1965) устанавливают принадлежность гулсита и пинакиолита к моноклинной сингонии (рис. 10) и пространственным группам $P2$, $P2/m$, C_{2v}^2-P2/m соответственно. Химический состав этих минералов недостаточно изучен и в приведенных исследованиях постулируется для пинакиолита по данным Флинка (1980 г., см. Дэна и др., 1953), а для гулсита по данным В. Т. Шаллера (Schaller, 1911). Пайгеит ранее рентгенометрически не исследовался, и это название сохранено нами для обозначения высокожелезистых разновидей безводных ортоборатов в единой изоморфной серии гулсита-пайгеита (Александров, 1975₂).

Исследование моноклинных оловосодержащих боратов из месторождений Аляски, Чукотки и Якутии показано, что их железистость изменяется в различных парагенезисах от 10 до 95% при сохранении класса

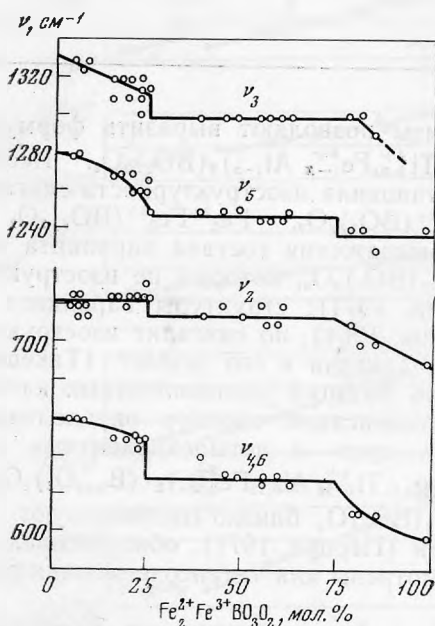


Рис. 6. Зависимость ИК-спектров поглощения от состава (железистости) минералов серии людовгита — вонсенита

$\nu_{3,5}$ — ассиметричное валентное колебание,
 ν_2 — симметричное неплоское колебание,
 $\nu_{4,6}$ — ассиметричное деформационное колебание

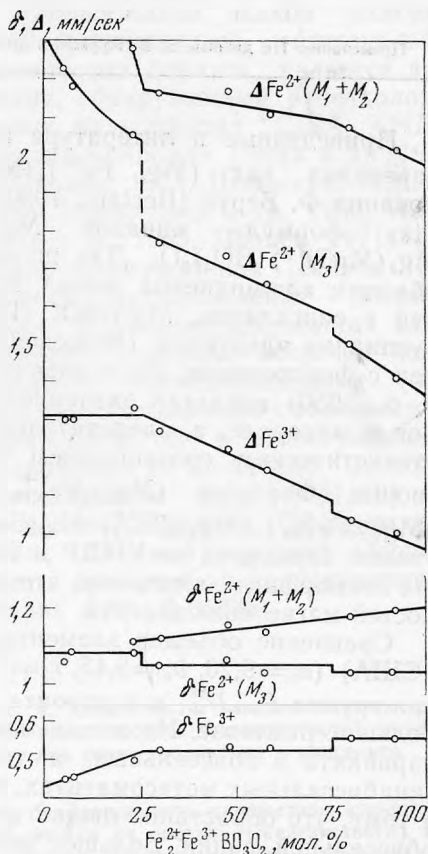


Рис. 7. Зависимость ГР-спектров поглощения от состава (железистости) минералов серии людовгита — вонсенита в отношении двух- и трехвалентного железа

Δ — величина квадрупольного расщепления,
 δ — величина химического сдвига относительно линии поглощения в нержавеющей стали

Рис. 8. Нестатистический (упорядоченный) характер замещения катионных позиций магния двухвалентным железом в минералах серии людовгита — вонсенита по данным кристаллохимических и мессбауэровских исследований

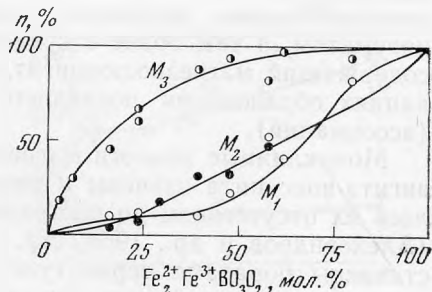


Таблица 8

Рентгенограммы минералов серии гулсита — пайгеита и пинакиолита, моноклинных аналогов боратов серии людвигита — вонсенита

Mg-гулсит		Гулсит				Пайгеит				Пинакиолит	
Чукотка, обр. ЧД-08		г. Брукс, Аляска, США				обр. АС-0465		хр. Тас-хаяхта, обр. В-0262		Лонгбан, Швеция (Randmets, 1961)	
		обр. АС-0521		Clark, 1965							
I	d _{изм}	I	d _{изм}	I	d _{изм}	I	d _{изм}	I	d _{изм}	I	d _{изм}
0,5	5,52	—	—	—	—	—	—	1	5,47	8	5,39
—	—	5	5,17	70	5,35	4	5,19	4	5,19	—	—
0,5	4,74	—	—	35	4,99	2	4,62	1	4,65	2	4,94
1	3,68	1	3,49	10	3,68	0,5	3,65	0,5	3,67	2	3,61
—	—	2ш	2,95	15	3,10	2	2,87	0,5	2,92	4	3,00
4	2,68	10	2,63	100	2,65	10	2,63	10	2,75	10	2,75
2	2,57	2	2,57	70	2,59	10	2,54	8	2,55	8	2,55
3	2,51	1	2,49	35	2,49	3	2,47	4	2,47	—	—
10	2,49	1	2,29	20	2,37	6	2,34	5	2,34	3	2,31
3	2,19	1	2,20	10	2,18	0,5	2,23	4	2,16	7	2,16
3	2,141	6	2,119	10	2,131	4	2,112	5	2,105	3	2,07
6	1,985	8	2,017	50	2,039	2	2,057	6	2,024	—	—
5	1,958	—	—	10	1,972	3	2,024	6	1,961	7	1,990
7	1,892	—	—	5	1,942	5	1,929	3	1,929	—	—
4	1,849	—	—	10	1,861	4	1,849	4	1,849	3	1,837
2	1,813	—	—	—	—	—	—	—	—	2	1,807
6	1,779	—	—	5	1,777	2ш	1,793	—	—	—	—
3	1,750	2ш	1,755	—	—	3ш	1,760	3	1,764	—	—
5	1,658	1	1,648	10	1,641	4	1,636	4	1,632	6	1,631
2	1,573	3	1,584	10	1,579	4	1,591	1	1,595	—	—
1	1,533	5	1,556	10	1,560	0,5	1,559	1	1,573	4	1,548
—	—	—	—	20	1,549	7	1,534	8	1,529	6	1,520
5	1,498	—	—	5	1,506	7	1,502	7	1,496	4	1,504
6	1,428	2	1,420	10	1,437	5	1,442	7	1,437	2	1,433
6	1,322	4	1,329	—	—	3	1,333	3	1,327	—	—

симметрии. Учитывая факт синтеза моноклинного соединения $\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{VO}_3$ (Некрасов и др., 1970), оказывается возможным полагать неограниченный изоморфизм магния и двухвалентного железа в минералах серии гулсита-пайгеита, подобно тому как это имеет место в боратах серии людвигита-вонсенита. Содержания марганца, алюминия и титана в гулситах средней железистости составляют доли процента (Р. Эрд, личное сообщение, 1973 г.). Существенной особенностью моноклинных боратов является их высокая оловоносность вследствие замещения трехвалентного железа четырехвалентным оловом (Александров и др., 1967, Александров, 1975₂), количество которого в гулсите достигает 11—15% SnO_2 (рис. 11, табл. 9). Закономерное изменение содержания олова в зависимости от железистости минералов серии гулсита-пайгеита позволяет разделить ее на подгруппы магниогулсита ($f=0-25\%$), гулсита ($f=25-75\%$) и пайгеита ($f=75-100\%$), содержания окиси олова в которых изменяются от 0 до 5% (в магниогулсите), возрастают до 15% в боратах средней железистости и затем снижаются до 8% (в гулсите) и продолжают снижаться от 8 до 0% (в пайгеите). Сопоставление содержаний олова в разностях аналогичной железистости моноклинных и ромбических боратов (рис. 11) показывает их различие почти в 10 раз, при этом степень замещения трехвалентного железа достигает 45% против 2—4% в людвигите идентич-

ной железистости, что близко соответствует формуле: $(Mg_{0,5}Fe_{0,5}^{2+})_2(Mg_{0,25}Sn_{0,25}^{4+}Fe_{0,5}^{3+})BO_3O_2$. Содержание окиси олова в таком гулсите составляет 17%. Железистость изученных моноклинных боратов определялась по удельному весу, а принадлежность к моноклинной сингонии устанавливалась по рентгенограммам (табл. 8), ИК-спектрам поглощения и габитусу кристаллов. Высокомагнезиальные разновидности гулсита диагностировались и по степени их прозрачности. Ранее магнезиогулсит не был известен (Schaller, 1911, Александров, 1975₂).

Изложенный материал позволяет представить состав моноклинных боратов как гомогенный твердый раствор миналов $Mg_2Fe^{3+}BO_3O_2$, $(Mg, Fe^{2+})_2Mg_{0,5}Sn_{0,5}^{4+}BO_3O_2$ и $Fe_2^{2+}Fe^{3+}BO_3O_2$, в которых трехвалентное железо замещается оловом при компенсации различия зарядов эквивалентным количеством магния. Возможность такого изоморфизма осуществляется в отношении титана в ромбических боратах и как вариант предполагается Е. Н. Диманом по данным синтеза гулсита (Некрасов и др., 1970). Следовательно, общая формула минералов серии гулсита — пайгеита соответствует $(Mg, Fe^{2+})_{2+0,125x}(Sn_x^{4+}Fe_{1-2x}^{3+})BO_3O_2$.

Существование магнезиогулсита и магнезиолюдвигита в магнезиальных скарнах Якутии, а высокожелезистых разновидностей пайгеита, вонсенита в наложенных на магнезиальные известковых скарнах Аляски и Якутии (Александров, 1975₂) определяет близость условий возникновения и стабильности моноклинных и ромбических магнезиально-железистых оловосодержащих боратов, а также их взаимопревращения, по крайней мере, в отношении высокомагнезиальных и высокожелезистых их разновидностей. Главным фактором отличия класса симметрии боратов серии гулсита-пайгеита является гетеровалентный изоморфизм олова и проявление неполного заполнения структурных позиций трехвалентного железа по сравнению с минералами серии людвигита-вонсенита. Причины моноклинности пинакиолита из месторождения Лонгбан не столь очевидны, тем более что там известен и его ромбический аналог — ортопинакиолит. Не исключено, что исследование состава пинакиолита может выявить присутствие в нем олова. Это предположение основано на

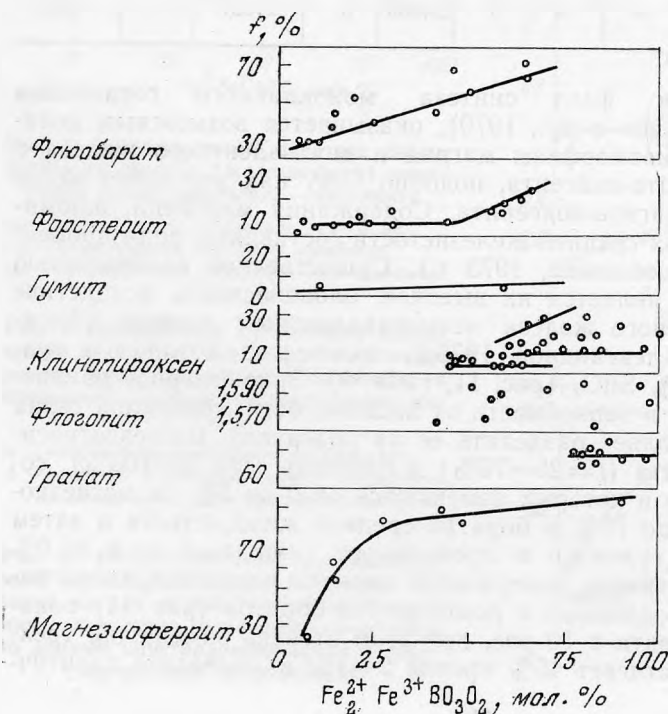


Рис. 9. Корреляция составов рудных и породообразующих минералов с составом боратов серии людвигита—вонсенита на месторождениях формации магнезиальных скарнов

замещении гулсита шoenфлайситом, $MgSn(OH)_6$ (Faust, Schaller, 1971), а на месторождении Лонгбан известен викманит, $MnSn(OH)_6$. Формула пинакиолита напоминает формулу магнезиолюдвигита: $(Mg_{0,75}Mn_{0,20}^{2+}Fe_{0,05}^{2+})_2(Mn_{0,95}^{3+}Fe_{0,05}^{3+}) \cdot BO_3O_2$.

Исследование структуры пинакиолита (Takeuchi а. о., 1950) показало, что двухвалентные катионы занимают не три, как в людвигите, а четыре позиции в элементарной ячейке, но данные об упорядоченном или статистическом их замещении отсутствуют; параметры элементарных ячеек пинакиолита и гулсита приведены в табл. 5.

Минеральные парагенезисы боратов серии гулсита — пайгеита коррелируются с их составом. Во всех известных месторождениях бораты развиваются с замещением магнезиальных скарнов и кальцифиоров на высокотемпературном этапе постмагматического минералообразования и сингенетичны как процессу преобразования скарнов магматической стадии, сопровождаемому возникновением клиногумита по форстериту, или флогопита по шпильсодержащим форстеритовым и диопсидовым парагенезисам, так и

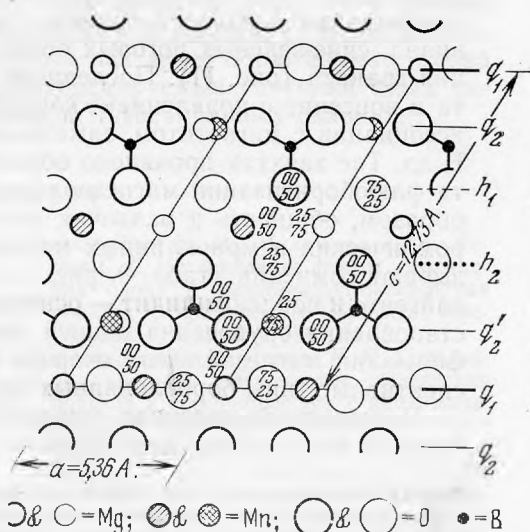


Рис. 10. Кристаллическая структура моноклинных магнезиально-железистых боратов на примере пинакиолита, в котором зафиксировано четыре позиции двухвалентных катионов

Таблица 9

Зависимость содержаний олова от состава моноклинных магнезиально-железистых боратов серии гулсита — пайгеита и сосуществующих с ними ромбических боратов серии людвигита—вонсенита

Минерал и его железистость, %	Содержание SnO_2 , %	Регион	Номер образца, автор	
Магнезиолюдвигит	15	0,18	хр. Тас-хаяхта	B-0672
Магнезиолюдвигит	14	0,91		B-0674
	17	1,23		B-0236
	16	1,37		B-0325
	20	2,28	г. Брукс, Аляска	AC-0503
Гулсит	25	5,05	Восточная Чукотка	ЧД-08
	56	15,0	г. Брукс, Аляска	Clark, 1965
	71	11,85		AC-0521
	78	7,70		Schaller, 1911
	84	5,76		Smith, Zuckerman, 1967
Пайгеит	87	3,91		AC-0468
	88	3,89		AC-0489
	89	2,97		Schaller, 1911
	91	3,18		Там же
	92	1,82		AC-0467
	94	1,56	хр. Тас-хаяхта	B-0262
Вонсенит	86	0,30		B-0259

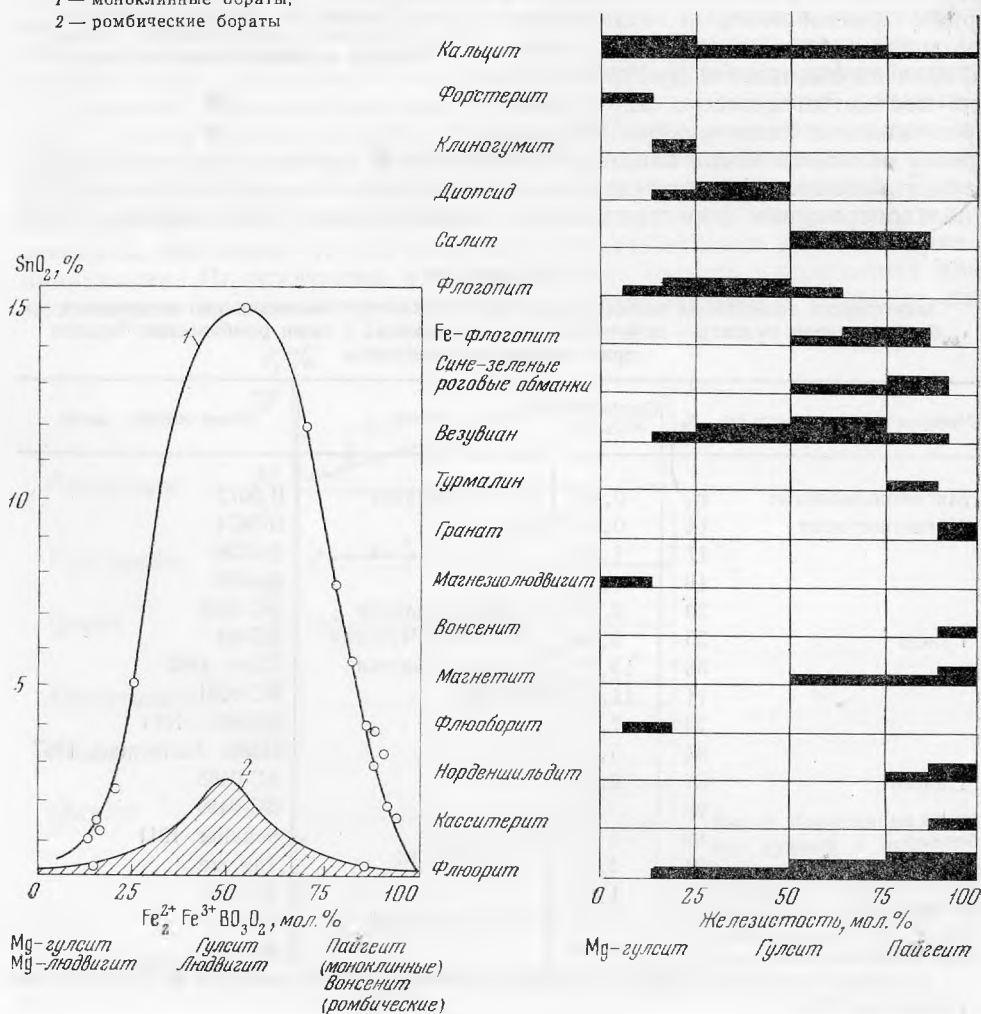
Примечание. Железистость боратов (содержание железистого минала) определена по удельному весу с точностью = 5%.

процессам известковоскарнового замещения магниальных скарнов, проявленных в новообразованиях железистого флогопита, салита, везувиана, сине-зеленых роговых обманок и турмалина, вплоть до появления граната (рис. 11). Последнему сопутствует преобразование пайгеита в вонсенит с появлением норденшильдита и касситерита в тесной ассоциации с магнетитом, замещающим железистые бораты (вонсенит). В хр. Тас-хаяхта проявлено образование магниогулсита как продукта флюоборитизации магниолюдовигита (Александров, 1975_{1,2}). Таким образом, общность и различия минеральных ассоциаций оловоносных ромбических и моноклинных магниально-железистых боратов не вызывают сомнения (табл. 9, рис. 2 и 11). Минералы серии гулсита — пайгеита и норденшильдита — **основные концентраторы олова** в процессе становления оруденения ранней щелочной стадии на месторождениях формации магниальных скарнов и рассматриваются как новые, перспективные типы борооловянных руд.

Изложенный материал минералого-геохимического изучения магниально-железистых боратов лишь частично характеризует широко рас-

Рис. 11. Закономерности изменения оловоносности моноклинных боратов серии гулсита — пайгеита и их сравнение с аналогичными закономерностями в ромбических боратах серии людовигита — вонсенита. Справа приведено изменение минеральных ассоциаций минералов серии гулсита — пайгеита на месторождениях формации магниальных скарнов Чукотки, Якутии и Аляски

- 1 — моноклинные бораты,
2 — ромбические бораты



пространенные, но недостаточно исследованные минеральные формы нахождения бора, олова, титана, алюминия и марганца, представляющие значительный практический интерес как руды бора, железа, олова или как сопровождающие и легкодиагностируемые спутники иных типов эндогенного боратного оруденения в магнезиальных скарнах.

ЛИТЕРАТУРА

- Александров С. М. Геохимические особенности вторичных изменений лодвигитовых руд.— *Геохимия*, 1959, № 2.
- Александров С. М. Некоторые геохимические особенности процесса ашаритизации магнезиально-железистых боратов.— *Геохимия*, 1961, № 6.
- Александров С. М. Гидротермальный синтез магнезиально-железистых боратов.— Тезисы докладов VIII Всес. сов. по эксперимент. минералогии и техн. петрографии. Львов, 1964.
- Александров С. М. Некоторые геохимические особенности образования эндогенных боратов по данным экспериментального исследования.— В кн. «Исследование природного и технического минералообразования». Изд-во «Наука», 1966.
- Александров С. М. Некоторые вопросы минералогии и диагностики магнезиально-железистых боратов (серия лодвигита — вонсенита).— «Минеральное сырье», 1968, № 18.
- Александров С. М. Геохимические условия формирования боратного оруденения в свете экспериментальных исследований.— В кн. «Геохимия гидротермального рудообразования». Изд-во «Наука», 1971.
- Александров С. М. Некоторые черты геохимии олова на месторождениях бора магнезиально-скарновой формации.— Труды I Международ. геохимического конгресса. ВИНТИ, 1973.
- Александров С. М. Геохимические особенности образования борооловинной минерализации в магнезиальных скарнах Восточной Чукотки.— *Геохимия*, 1974, № 5.
- Александров С. М. Геохимические особенности проявления эндогенной боратной минерализации в Италии.— *Геохимия*, 1974, № 10.
- Александров С. М. Геохимические особенности проявления стадии кислотного выщелачивания на месторождениях бора и олова магнезиально-скарновой формации.— *Геохимия*, 1975, № 3.
- Александров С. М. Геохимические особенности образования борооловинных руд на месторождениях Аляски, США.— *Геохимия*, 1975, № 4.
- Александров С. М., Ахманова М. В., Карякин А. В. Исследование с помощью ИК-спектров боратных минералов серии лодвигита — вонсенита.— *Геохимия*, 1965, № 9.
- Александров С. М., Барсуков В. Л., Щербина В. В. Геохимия эндогенного бора. Изд-во «Наука», 1968.
- Александров С. М., Малышева Т. В., Родин С. С. Исследование формы нахождения олова в магнезиально-железистых боратах с применением эффекта Месбауэра.— *Геохимия*, 1967, № 10.
- Александров С. М., Перцев Н. Н. Корреляция составов магнезиально-железистых боратов и ассоциирующих с ними минералов в магнезиальных скарнах.— *Геохимия*, 1968, № 11.
- Барсуков В. Л., Курильчикова Г. Е. Об условиях образования эндогенного ашарита.— *Геохимия*, 1957, № 4.
- Бровкин А. А., Александров С. М., Некрасов И. Я. Рентгенометрическое изучение минералов лодвигит — вонсениговой серии.— «Рентгенография минерального сырья», 1963, № 3.
- Вакар В. А., Книпович Э. В., Шафрановский И. И. Лодвигит из Полярной Якутии.— Записки Всес. мин. об-ва, 1934, № 2.
- Волосатов А. А. Геологическое строение северо-восточных цепей хребта Черского.— Труды ГГУ ГУСМП Сов. Мин. СССР, 1947, вып. 31.
- Граменицкий Е. Н. Анализ парагенезисов флюоборита.— *Геология рудн. местор.*, 1966, № 1.
- Григорьев А. П., Некрасов И. Я. Гидротермальный синтез минералов лодвигит — вонсенитового ряда.— Докл. АН СССР, 1963, 151, № 3.
- Дэна Дж. Д., Дэна Э. С., Пэлач Ч., Берман Г., Фрондель К. Система минералогии. т. 2, полутом 1. ИЛ, 1953.
- Ермаков А. Н., Александров С. М., Кураш В. В., Малышева Т. В. Исследование изоморфизма магния и железа в боратах серии лодвигита — вонсенита методом ГР-спектроскопии.— *Геохимия*, 1969, № 10.
- Канищев А. Д., Перцев Н. Н. Котонитовое и алюмолодвигитовое оруденение в Коротковском магнезиально-скарновом месторождении (Центральное Забайкалье).— *Геология рудн. местор.*, 1969, № 2.
- Конев А. А., Лебедева В. С., Кашаев А. А., Уцаповская Э. Ф. Азопронт — новый минерал из группы лодвигита.— Записки Всес. мин. об-ва, 1970, ч. 99, № 2.
- Кураш В. В., Урусов В. С., Малышева Т. В., Александров С. М. О причинах упорядочения магния и железа в изоморфном ряду лодвигит — вонсенит.— *Геохимия*, 1972, № 2.
- Лисицын А. Е., Малинко С. В., Панова М. А. Эндогенные бораты из Казахстана.— «Минеральное сырье», 1966, № 14.

- Мамедов Х. С., Белов Н. В.* О структурной аналогии (изоструктурности) между ортосиликатами и ортоборатами.— *Геохимия*, 1964, № 11.
- Маракушев А. А.* Гипогенные бораты в кембрийских доломитах Алданского шита.— *ДАН СССР*, 1959, 124, № 4.
- Маракушев А. А.* Парагенезисы людвигита.— В сб. «Генетические проблемы руд» (Труды Междунар. геол. конгресса, XXI сессия, доклады советских геологов). Госгеолтехиздат, 1960.
- Маракушев А. А., Хетчиков Л. Н., Ефимова М. И., Ким Мин Себ, Ким Чан Вон, Ким Хак Дзе.* О находке варвикита и пайгента в докембрийских доломитовых мраморах Северной Кореи.— *ДАН СССР*, 1960, 134, № 1.
- Мишкин М. А., Рязанцева М. Д.* О находке магнетит — людвигитовых скарнов в Ханкайском кристаллическом массиве.— В кн. «Геохимия и минералогия магматогенных образований». Владивосток, 1966.
- Мокеева В. И.* Уточнение структуры алюминийсодержащего магнезиолюдвигита и распределение Mg^{2+} и Fe^{2+} по катионным позициям структуры.— *Геохимия*, 1968, № 8.
- Мокеева В. И., Александров С. М.* Распределение магния и железа в структуре боратов серии людвигита — вонсенита.— *Геохимия*, 1969, № 4.
- Некрасов И. Я.* Геохимия олова и редких элементов Верхояно-Чукотской складчатой области. Изд-во «Наука», 1966.
- Некрасов И. Я., Григорьев А. П., Григорьева Т. А., Бровкин А. А., Диман Е. Н., Новгородов П. Г., Сукнев В. С., Никишева Л. В.* Изучение высокотемпературных боратов. Изд-во «Наука», 1970.
- Некрасов И. Я., Диман Е. Н., Бровкин А. А., Комар Л. В.* О новом типе оловянного оруденения в магнезиальных скарнах Северо-Востока СССР.— *Геология рудн. местор.*, 1965, № 2.
- Отрощенко В. Д.* О гипогенной боратной минерализации в скарнах Средней Азии.— *Записки Узб. отд. Всес. минерал. об-ва*, 1967, № 19.
- Перцев Н. Н.* Парагенезисы борных минералов в магнезиальных скарнах. Изд-во «Наука», 1971.
- Перцев Н. Н., Александров С. М.* Людвигит с высоким содержанием глинозема.— *Записки Всес. мин. об-ва*, 1964, № 1.
- Смирнов С. С.* Избранные труды. Изд-во АН СССР, 1955.
- Шабьин Л. И., Перцев Н. Н.* Варвикит и серендит из магнезиальных скарнов Южной Якутии.— *Записки Всес. мин. об-ва*, 1956, ч. 85, № 4.
- Шабьин Л. И., Перцев Н. Н., Малинко С. В.* Условия нахождения и диагностические признаки борных минералов скарновых месторождений. Изд-во «Недра», 1964.
- Asano G.* Occurrence and properties of some boric minerals of the Tahsicha and Tahuangkou regions, Kuantien prefecture,antung province, Manchuria.— *Bull. Geol. Surv. of Manchuria*, 108, 1943.
- Bachechi F., Federico M., Fornaseri M.* La ludwigite e i minerali che l'accompagnano nelle geodi delle «pozzone nere» di Corcolle, Tivoli, Colli Albani. *Period. Mineral.*, 1966, 35, N 3.
- Bertaut E. F.* Structures des boroferrites. *Acta Cryst.*, 1950, 3, N 6.
- Clark J. R.* Crystallographic data for the iron borate mineral, hulsite.— *Amer. Mineral.*, 1965, 50, N 1—2.
- Eakle A. S.* Vonsenite — a preliminary note on a new mineral.— *Amer. Mineral.*, 1920, 5, N 8.
- Faust G. T., Schaller W. T.* Schoenfliesite, $MgSn(OH)_6$.— *Zeitschr. Cryst.*, 1971, 134.
- Federico M.* Sulla breislakite. *Period. Mineral.*, 1957, v. 26, n. 1.
- Federico M.* Vonsenite nel Piperno di Pianura, Campi Flegrei, Napoli. *Period. Mineral.*, 1969, 38, N 1.
- Harada Z.* Beiträge zur kenntnis der chemischen eigenschaften des ludwigites von Hol-Kol bei Suan, Korea. *J. Fac. Sci. Hokkaido Imp. Univ.*, ser. 4, 1938, 4, N 1—2.
- Leonard B. F., Hildebrand F. A., Vlisidis A. C.* Members of the ludwigite-vonsenite series and their distinction from ilvaite. *Petr. studies: a volume to honor A. F. Buddington*, 1962.
- Leonard B. F., Vlisidis A. C.* Vonsenite at the Jaywill magnetite deposit, St. Lawrence county, New York.— *Amer. Mineral.*, 1961, 46.
- Knopf A., Schaller W. T.* Hulsite and paigeite — two new minerals of contact-metamorphic origin.— *Amer. J. of Sci.*, 4 ser., 1908, 25.
- Moore P. B., Smith J. V.* Wickmanite, $MnSn(OH)_6$, a new mineral from Langban. *Arkiv Mineral. och Aeol.*, 1967, 4, N 16.
- Randmets R.* Orthopinakiolite, a new modification of $Mg_3Mn^{2+}Mn^{3+}B_2O_{10}$ from Langban, Sweden.— *Arkiv Mineral. och Geol.*, 1961, 2, N 6.
- Ruiz J. L., Salvador P. S.* Chemical and crystallographic data for vonsenite from Burgillos del Cerro, Badajoz, Spain.— *Amer. Mineral.*, 1971, 56, N 9—10.
- Schaller W. T.* Chemical composition of hulsite and paigeite.— *U. S. Geol. Surv.*, 1911, bull. 490.
- Schaller W. T.* The ludwigite group.— *Amer. Mineral.*, 1929, 14, N 3.
- Schaller W. T., Butler B. S.* Magnesioludwigite, a new mineral.— *Wash. Acad. Sci. J.*, 1917, 7.
- Schaller W. T., Vlisidis A. C.* Composition of aluminian ludwigite from Crestmore, California.— *Amer. Mineral.*, 1961, 46, N 3—4.
- Schaller W. T., Vlisidis A. C.* Ludwigites from the Read magnetite deposits, Stevens county, Washington.— *Econ. Geol.*, 1962, 57, N 6.
- Shannon E. V.* Ludwigites from Idaho and Korea.— *Proc. U. S. Nation Museum*, 1921, 49.
- Silva J. C., Clark J. R., Christ C. L.* Crystal structure of ludwigite, $Mg_3Fe^{3+}BO_3O_2$.— *Bull. Geol. Soc. of America*, 1955, 66, N 12, pt. 2.

А. П. ГРУДЕВ, Л. К. ЯХОНТОВА

**НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО ПРОЦЕССАМ
ГИПЕРГЕННОГО ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФОАРСЕНИДОВ Co и Ni**

Сульфоарсениды кобальта и никеля (содержащие также изоморфную примесь Fe) — кобальтин, глаукодот, данаит, герсдорфит — типичны для мышьяково-кобальтовых рудных жил (в том числе пятиэлементной формации). Они сопровождаются здесь шмальтином-хлоантитом, кобальтпиритом, скуттерудитом, саффоритом, леллингитом, арсенопиритом, блеклой рудой, а из нерудных минералов — сидеритом, анкеритом, кварцем, хлоритом, турмалином, биотитом, гранатом. В зоне окисления таких месторождений обычно отмечаются эритрин-аннабергит, ховахсит, смольяниновит, гетерогенит, асболан, а также ряд других, совместно с гипергенными минералами железа, меди и серы (Andrusovova, 1957; Баженов, 1958; Крутов, 1959; Яхонтова, 1960; Varček, 1963; Rojkovič, 1971).

Аллоклазит, которому приписывается (Kingston, 1971) идеализированная формула высококобальтистого глаукодота $Co_{0,75}Fe_{0,25}AsS$, не относится к числу распространенных минералов. Тем не менее его присутствие отмечается в кобальт-никель-мышьяковых рудах, а в Южно-Дашкесанском месторождении в качестве одного из главных выделяется аллоклазит-кобальтиновый тип руды (Боришанская, Крутов, Махмудов, 1965). На основании только литературных минералогических данных (которые скудны и сводятся к констатации факта образования эритрина по рудам, содержащим аллоклазит) выяснить все детали процессов, протекающих при участии этого минерала в зоне окисления, затруднительно.

Имеющиеся в литературе данные носят слишком общий характер, не позволяют составить представление о закономерностях развития зоны окисления этих месторождений и ограничивают возможности практического использования их при оценке оруденения по выходам.

Экспериментальная часть

Для установления возможного механизма гипергенного преобразования сульфоарсенидов кобальта и никеля применялось оправдавшее себя для арсенидов (Яхонтова, Грудев, 1966; Яхонтова, Грудев, Пономарева, 1966) и арсенопирита (Яхонтова, Грудев, 1973) исследование электродных потенциалов (ЭП) первичных минералов в различных условиях. Каждый эксперимент повторялся 2—4 раза для проверки воспроизводимости получаемых результатов. Измерение ЭП, а также окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) и pH среды осуществлялось в специальном стеклянном контейнере потенциометром ЛПУ-01 с использованием магнитной мешалки и соответствующих измерительных электродов. Для контроля состояния стеклянного электрода периодически использовались буферные растворы, соответствующие по величине pH диапазону измерений.

Таблица 1
Характеристика минеральных электродов

Минерал	Месторождение	Состав	Примечания
Аллоклазит	Оравица, СРР	$Co_{0,9}Fe_{0,2}Ni_{0,0}As_{0,9}S_{1,0}$ (Дэна и др., 1951)	Строго мономинерален. Рентгенограмма соответствует данным Берри и Томпсона (Kingston, 1971)
Герсдорфит	Добшина, ЧССР	$Ni_{0,8}Fe_{0,4}Co_{0,0}As_{1,2}S_{0,8}$ (аналитик Д. И. Габелева, МГУ)	Строго мономинерален. Уд. вес 5,45. Тверд. 5,5. Отражательная сп. 46.
Кобальтин I	Дашкесан, АзССР	$Co_{0,9}Fe_{0,0}Ni_{0,0}As_{1,0}S_{1,0}$ (аналитик Т. И. Стоярова, ВИМС)	Практически мономинерален. Крупнокристаллический. Анизотропен. Уд. вес 6,02. Дырочная проводимость (по данным А. Д. Ракчеева)
Кобальтин II	Дашкесан, АзССР	$Co_{0,9}Fe_{0,1}Cu_{0,0}As_{1,0}S_{1,0}$ (аналитик Т. И. Стоярова, ВИМС)	Практически мономинерален. Корочки мелких кристаллов на роговике. Анизотропен. Отражательная способность около 50. Твердость 5,7—6,0. Дырочная проводимость (по данным А. Д. Ракчеева)

Таблица 2
Усредненные данные по стабилизации ЭП сульфоарсенидных минералов в дистиллированной воде (непроточный контейнер)

Минерал	Стабилизация ЭП			Стабилизация ОВП			Стабилизация pH		
	Время в час.	ЭП, в		Время в час.	ОВП, в		Время в час.	pH	
		1	2		1	2		1	2
Аллоклазит	0,8	0,33	0,40	1,5	0,33	0,50	1,5	6,2	5,6
Герсдорфит	0,6	0,27	0,25	2	0,33	0,44	1,0	5,4	6,2
Кобальтин I	1,2	0,40	0,42	1,8	0,53	0,54	1,8	6,1	6,0
Кобальтин II	1,5	0,32	0,30	2	0,48	0,52	1,6	6,1	6,8

1 — начальная, 2 — конечная.

Характеристика минеральных электродов приведена в табл. 1. Эксперименты проводились в трех направлениях.

Первая группа экспериментов сводилась к измерению ЭП минералов при выдерживании их в непроточной дистиллированной воде. Известно, что все электроды, ЭП которых менее положительны, чем ЭП так называемого кислородного электрода (OH^-/O_2 , Pt), термодинамически неустойчивы в контакте с воздухом и водой (Леонов, Баранов, 1973). В этих случаях наблюдается самопроизвольное окисление минерала и восстановление кислорода с превращением последнего в воду или перекись водорода. При этом во всех экспериментах ЭП в течение первого часа менялся сравнительно быстро, затем заметно медленнее. По истечении нескольких часов ЭП практически стабилизировался с устойчивостью до погрешности измерения. Характеристики стабилизации ЭП сульфоарсенидов и сопряженных с ним параметров даны в табл. 2.

Таблица 3

Установившиеся потенциалы сульфосаренидов и кислотность электролита в условиях пространственно разобленных и контактирующих зерен двух минералов

Присоединяемый минерал	Аллоклазит	Арсенопирит	Герсдорфит	Кобальтин I	Кобальтин II	Леллингит	Пирит
	0,40 6,2 — 5,6	0,34 5,5 — 5,9	0,24 5,7 — 6,4	0,42 5,8 — 5,4	0,32 6,3 — 6,7	0,19 5,6 — 5,8	0,50 4,8 — 4,6
Аллоклазит	0,33 5,7 — 5,6	0,24 5,7 — 5,8	0,40 5,4 — 5,6	0,32 5,6 — 5,7	0,18 5,5 — 5,6	0,46 5,4 — 5,7	
Арсенопирит	0,34 5,7 — 5,6	0,24 4,8 — 5,6	0,40 5,3 — 5,6	0,32 5,4 — 5,7	0,24 5,4 — 5,8	0,44 5,2 — 5,5	
Герсдорфит	0,28 5,7 — 5,8	0,31 4,8 — 5,6	0,30 6,2 — 6,4	0,27 5,8 — 6,0	0,16 5,8 — 6,0	0,36 5,8 — 6,2	
Кобальтин I	0,39 5,4 — 5,6	0,36 5,3 — 5,6	0,25 6,2 — 6,4	0,36 5,2 — 5,7	0,18 5,2 — 5,5	0,45 5,4 — 5,6	
Кобальтин II	0,36 5,6 — 5,7	0,33 5,4 — 5,7	0,25 5,8 — 6,0	0,38 5,2 — 5,7	0,18 5,5 — 5,6	0,45 5,4 — 5,6	
Леллингит	0,25 5,5 — 5,6	0,24 5,4 — 5,8	0,24 5,8 — 6,0	0,29 5,2 — 5,5	0,22 5,5 — 5,6		
Пирит	0,44 5,4 — 5,7	0,37 5,2 — 5,5	0,25 5,8 — 6,2	0,41 5,4 — 5,6	0,38 5,4 — 5,6		

Примечательно, что кобальтин I, аллоклазит и арсенопирит (Яхонтова, Грудев, 1973), т. е. сульфоарсениды с содержанием Fe, приближающимся к простым кратным соотношениям с Co (0 : 100 — кобальтин, 25 : 75 — аллоклазит и 100 : 0 — арсенопирит) стабилизируют ЭП повышением от исходного, в то время как у других сульфоарсенидов (кобальтин и герсдорфит) возможно также снижение от исходного значения ЭП. Должна быть отмечена также относительно длительная стабилизация ЭП кобальтина обоих электродов.

Обращает на себя внимание заметный разброс значений стабилизовавшегося ЭП кобальтина — от 0,30 (II) до 0,42 В (I), что, видимо, связано с различной электронной конституцией минерала (различная глубина положения уровня Ферми и различная ширина запрещенной зоны). Герсдорфит, как и арсениды никеля (Яхонтова, Грудев, Пономарева, 1966), отличается существенно низким значением установившегося ЭП. В соответствии с полученными данными в дистиллированной воде (рН 5,5—6) исследованные сульфоарсениды образуют следующий ряд повышения ЭП: герсдорфит (0,25 В) — кобальт II (0,30 В) — аллоклазит (0,40 В) — кобальтин I (0,42 В). Практически это ряд стойкости сульфоарсенидов в обстановке слабо минерализованных вод зоны гипергенеза. Арсенопирит в нем занимает место между кобальтином и аллоклазитом (0,32 В) (Яхонтова, Грудев, 1973).

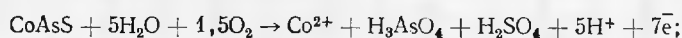
Вторая группа экспериментов имела целью изучение зависимости ЭП сульфоарсенидов от рН среды, которое регулировалось добавлением к воде, находящейся в контейнере, необходимого количества концентрированной серной кислоты с последующей постепенной нейтрализацией и переходом в область высоких рН при добавлении концентрированного раствора едкого натра. Объем жидкости в контейнере, а также количество добавленных реактивов не контролировалось. Тем не менее, ЭП для каждого конкретного значения рН воспроизводился с точностью 0,03 В, т. е. проявил мало существенную зависимость от активности ионов в растворе.

Получаемая эмпирическая зависимость ЭП от рН соответствует уравнению Нернста, описывающему окисление минерала в данном диапазоне рН. При этом ЭП для фиксированного значения рН определяется соотношением произведений активностей реагирующих и образующихся компонентов, которые в конкретных условиях определить практически трудно. Напротив, уклон графика ЭП — рН для данного типа реакции представляет собой величину довольно стабильную и сравнительно легко определяемую. Поскольку она непосредственно связана с характером протекающей реакции окисления-восстановления (определяется соотношением количеств образующихся протонов и электронов), то имеется реальная возможность существенно сузить круг уравнений, описывающих окисление данного минерала.

Еще более выведенные уравнения конкретизируются диаграммами состояния химических элементов, входящих в состав окисляющихся минералов (Pourbaix, 1963). Эти диаграммы помогают определить теоретически возможные валентные состояния элементов в начальных продуктах реакций (Павлов, 1973). Наконец, важнейшим критерием правильности расчетов служат минералогические данные, контролирующее представления о протекании природных процессов окисления.

Установленные при помощи описанной методики вероятные уравнения окисления высококобальтистых сульфоарсенидов в среднем (на примере кобальтина) могут быть записаны в следующем виде (коэффициенты приведены к единице окисляющегося минерала и округлены до десятых долей):

1) для интервала рН 2—5



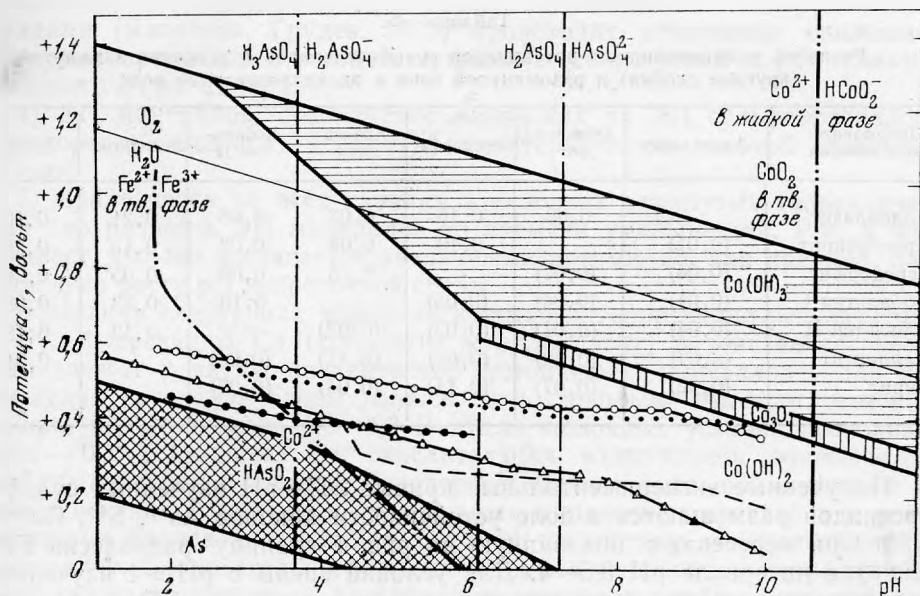


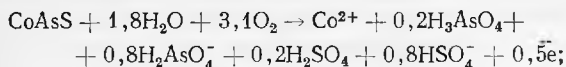
Рис. 1. Диаграмма состояния As, Fe и Co, для некоторых промежуточных значений активностей ионов и температуры $+25^{\circ}\text{C}$, совмещенная с результатами измерения ЭП во второй группе экспериментов

— изменение валентности, - - - изменение характера иона при неизменной валентности

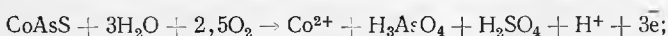
Графики ЭП-рН для сульфоарсенидов:

○—○ — кобальтин I, ··· — аллоклазит, △—△ — арсенопирит, - - - герсдорфит,
●—● — кобальтин II

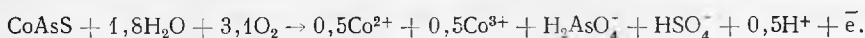
2) для интервала рН 5—6,5



3) для интервала рН 6,5—8



4) для интервала рН 8—10



В третьем и четвертом случаях ЭП сульфоарсенидов, в особенности кобальтина I, на диаграмме состояния (рис. 1) довольно близко подходит к шпинелевому полю (Co_3O_4). Однако экспериментально полученные величины углового коэффициента формулы Нернста исключают возможность составления такого уравнения реакции, где одним из непосредственных продуктов была бы указанная шпинель.

Естественно, в приведенных вероятных уравнениях коэффициенты в дальнейшем могут быть уточнены. Однако целесообразность расчета их в первом варианте не вызывает сомнений. Действительно, с одной стороны, они, как показано выше, помогают «стехиометрическому» отбору возможных уравнений, а с другой — создают представление о балансе химических элементов. В частности, интересно отметить, что при повышении рН не наблюдается монотонного увеличения расхода кислорода на окисление минерала, что установлено для норильских сульфидов (Яхонтова, Грудев, 1974). В кобальтовых сульфоарсенидах наибольший расход кислорода на окисление единицы минерала имеет место в области рН 5—8, т. е. в близонейтральной среде.

Таблица 4

Разность установившихся потенциалов сульфоарсенидов в условиях замкнутой (круглые скобки) и разомкнутой цепи в дистиллированной воде

Присоединяемый минерал	Аллоклазит	Арсенопирит	Герсдорфит	Кобальтин I	Кобальтин II	Леллингит	Пирит
Аллоклазит		0,06	0,16	0,02	0,08	0,21	0,10
Арсенопирит	(0,01)		0,10	0,08	0,02	0,15	0,16
Герсдорфит	(0,04)	(0,07)		0,18	0,08	0,05	0,26
Кобальтин I	(0,01)	(0,04)	(0,05)		0,10	0,23	0,08
Кобальтин II	(0,04)	(0,01)	(0,02)	(0,02)		0,13	0,18
Леллингит	(0,07)	(0,00)	(0,08)	(0,11)	(0,04)		0,31
Пирит	(0,02)	(0,07)	(0,11)	(0,04)	(0,07)		

Полученные экспериментальные кривые ЭП—рН изученных сульфоарсенидов размещаются в поле устойчивости анионов As^{5+} , S^{6+} , Co^{2+} и Ni^{2+} . Они пересекают показанную на рис. 1 границу равновесия Fe^{2+} (Fe^{3+}) в интервале рН 3,5—4. Для условий среды с рН > 4 изученные сульфоарсениды образуют следующий ряд понижения ЭП: кобальтин I — аллоклазит — кобальтин II — герсдорфит, практически соответствующий ряду в дистиллированной воде. В кислой среде (рН < 4) герсдорфит становится устойчивее кобальтина II. Следует отметить, что арсенопирит, зависимость ЭП—рН для которого также показана на рис. 1, в этом ряду занимает место между аллоклазитом и кобальтином II.

Особый интерес представляет изучение электрохимического взаимодействия сульфоарсенидных минералов, участвующих в гальванических парах с другими сульфоарсенидами, а также с пиритом и некото-

рыми арсенидами (леллингитом и др.). С этой целью было изучено большое количество пар минералов, соответствующих природным ассоциациям сульфоарсенидов. В качестве среды в этих опытах была использована дистиллированная вода. Результаты представлены в табл. 3 и 4, а также на рис. 2.

Данные таблиц позволяют сделать следующие основные выводы:

1) сульфоарсениды, спаренные друг с другом, за небольшим исключением (пара герсдорфит - аллоклазит) практически не изменяют как собственного ЭП, так и партнера;

2) в парах с пиритом (сульфидом) наблюдается повышение ЭП сульфоарсенидов с соответственным приближением к ЭП пирита;

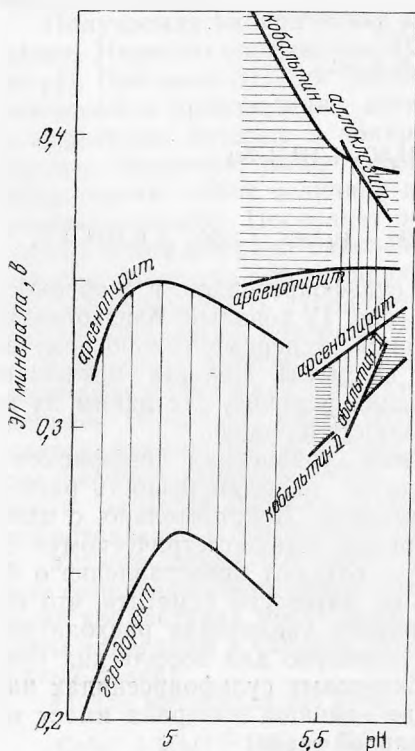


Рис. 2. Изменение ЭП сульфоарсенидов в дистиллированной воде при объединении их в гальванические пары. Показаны области, определяющие разность потенциалов для соответствующих пар

3) в парах с герсдорфитом, а также с леллингитом и другими арсенидами (Яхонтова, Грудев, 1973) происходит отчетливое снижение ЭП сульфоарсенидов с соответствующим приближением к ЭП присоединяемого к ним минерала;

4) ЭП минералов, существенно влияющих на ЭП сульфоарсенидов (герсдорфит, леллингит и пирит), характеризуются высокой стабильностью;

5) практически во всех случаях в условиях замкнутых гальванических пар разность ЭП минералов во времени уменьшается. Рис. 2 показывает, что это достигается различными путями, но, как правило, параллельно росту рН непроточной среды.

Возможна следующая минералогическая интерпретация результатов.

Сульфоарсениды Со (кобальтин и аллоклазит) в зоне гипергенеза принадлежат к числу сравнительно устойчивых минералов — для их окисления потенциал среды должен быть довольно высоким: для интервала рН 2—6 около 0,6—0,3 В и для щелочных условий несколько ниже — 0,2 В и менее. Их окислительная возможность оказывается приближающейся к пириту. Герсдорфит значительно более уязвим в зоне окисления (особенно в нейтральных и щелочных средах) и в этом отношении близок к арсенидам Со и Ni-шмальтину, раммельсбергиту и никелину. Следовательно, в одних и тех же условиях герсдорфитовые руды должны окисляться раньше, интенсивнее и глубже, чем кобальтин-аллоклазитовые.

Обычное содержание в сульфоарсенидных кобальтовых рудах пирита способствует анодному разложению кобальтина и аллоклазита, особенно в начале процесса. Однако в ходе гальванического взаимодействия этих минералов разность их потенциалов существенно уменьшается за счет повышения ЭП сульфоарсенидов и снижения ЭП пирита, в связи с чем интенсивность процесса должна несколько понижаться.

Наоборот, присутствие в рудах арсенидной (леллингит, никелин и др.) и герсдорфитовой минерализации в соответствии с результатами экспериментов в начальной стадии окисления должно стабилизировать сульфоарсениды, занимающие катодное положение. Но в последующем они могут окисляться легче, поскольку при гальваническом взаимодействии с арсенидами их ЭП снижается.

Следует заметить, что контактирование сульфоарсенидов с другими минералами существенно меняет их способность к окислению: в первом отмеченном примере (кобальтин-пирит) процесс окисления оставшегося кобальтина должен осуществляться при более высоком окислительном уровне среды, а во втором (кобальтин-леллингит, кобальтин-герсдорфит) — при более низком.

Проделанная работа позволяет прогнозировать состав начальных растворов зоны окисления и в данном случае свидетельствует о возможности формирования сульфатно-арсенидных вод с преимущественно закисной формой Со, Ni и с окисным железом. Что касается конкретных гипергенных минералов, то условия их образования выходят далеко за рамки электрохимических характеристик сульфоарсенидов.

Результаты, полученные в настоящей работе, показывают, что приуроченность продуктов окисления к конкретным сульфоарсенидам и их сочетаниям, заслуживают несомненно гораздо более детального минералогического исследования, чем принято до сих пор. Вскрытые закономерности электрохимического механизма окисления сульфоарсенидов могут оказаться полезными при оценке месторождений и рудопроявлений по окисленным выходам.

ЛИТЕРАТУРА

- Баженов А. И.* Минералогия и геология Карагемского месторождения кобальта. Автореф. канд. дисс. Томск, 1958.
- Боришанская С. С., Крутов Г. А., Махмудов А. И.* Аллоклазит Южно-Дашкесанского месторождения.— ДАН СССР, 161, 1965.
- Дэна Д. Д.* и др. Система минералогии, т. 1, полутом 1, ИЛ, 1951.
- Крутов Г. А.* Месторождения кобальта. Госгеолтехиздат, 1959.
- Леонов С. Б., Баранов А. Н.* О термодинамической оценке устойчивости ксантогенатов в водных растворах.— Сб. «Физико-химические и технологические исследования процессов переработки полезных ископаемых». Изд-е Иркутского политехнического ин-та, 1973.
- Павлов А. Л.* Тиосульфидные и гидросульфидные комплексы как возможная форма переноса тяжелых металлов и серы в гидротермальных системах.— Сб. «Физическое и физико-химическое моделирование рудообразующих систем». Новосибирск, изд-во «Наука», 1973.
- Яхонтова Л. К.* Поведение кобальта в зоне окисления Дашкесанского месторождения.— Сб. «Минералы СССР», в. III, 1960.
- Яхонтова Л. К., Грудев А. П.* Изучение электрохимического взаимодействия арсенидов, контактирующих друг с другом.— Вестник МГУ, серия Геология, № 3, 1966.
- Яхонтова Л. К., Грудев А. П., Пономарева И. А.* Электрохимическое изучение арсенидных минералов. Сб. «Минералы СССР», в. 17, 1966.
- Яхонтова Л. К., Грудев А. П.* О механизме окисления арсенопирита.— Новые данные о минералах СССР, вып. 22, 1973.
- Яхонтова Л. К., Грудев А. П.* Проблема электрохимического фактора в зоне гипергенеза рудных месторождений.— Изв. АН СССР, серия Геол., 1974, № 6.
- Andrusovova G. H.* Mineralogia a Paragenéza Co—Ni—žil v Dobšiney.— Geol. práce, zošit, 46, 1957. Bratislava.
- Kingston P. W.* On alloclasite, a Co—Fe sulpharsenide.— Canadian mineralogist, 10, pt. 5, 1971.
- Pourbaix M.* Atlas d'équilibres électrochimiques a 25° C. Paris, 1963.
- Rojkovič I.* Cobal-nickel arsenides and sulpharsenides of some U—Co—Ni—Bi—Ag veins at Great Bear Lake, Canada.— Geol. Zb. 1971, 22, N. 1.
- Varček C.* Ni-minerály z Nižney Slanej. Acta geolog.— Universitatis Comanianaе, N. 8, 1963.

И. Г. ЖИЛЬЦОВА, Г. А. СИДОРЕНКО, Л. Н. КАРПОВА,
Г. А. ТАРХАНОВА, А. А. ВАЛУЕВА

О ДВУХ СТРУКТУРНЫХ РАЗНОВИДНОСТЯХ БОЛТВУДИТА

Болтвудит впервые описан Фронделем (Frondel, 1956) как калиевый силикат уранила и детально изучен Хонеа (Honea, 1961) на материале из 21 месторождения США. Хонеа, кроме того, синтезировал натриевый, калиевый, натрий-калиевый и аммонийный аналоги природного минерала, порошкограммы которых отличались крайне незначительным набором отражений и характеристических значений межплоскостных расстояний (табл. 1).

За последние годы в зоне окисления урановых месторождений Советского Союза обнаружены силикаты уранила типа болтвудита, однако в ряде случаев они содержат значительную примесь натрия и по характеру дебаеграммы отличаются от описанного Хонеа К-болтвудита, тогда как синтетически полученные им калиевый, натриевый и натрий-калиевый аналоги имели совершенно идентичные порошкограммы, если судить по бедному набору межплоскостных расстояний, которыми они охарактеризованы.

Привлечение большого количества образцов из коллекций Черникова А. А., Бунтиковой А. Ф., Колченовой Е. В. подтвердило наличие среди природных болтвудитов двух разновидностей.

Болтвудиты, имевшиеся в нашем распоряжении, образуют рыхлые агрегаты, корочки, налеты, выполняют трещинки и находятся в теснейшем прорастании с другими, в том числе и урановыми минералами: ураноспинитом, уранофаном, бетауранотилом, фосфуранилитом, гидроокислами железа и глинистыми минералами. Это чрезвычайно затрудняет выделение чистого материала. Исследованные образцы представляли две разновидности болтвудита, причина структурных различий которых оставалась неясной.

В связи с этим нами были синтезированы К, Na и Na-K-болтвудиты по несколько видоизмененной методике Хонеа для сопоставления с природными разновидностями и выяснения влияния того или иного катиона на структуру минерала.

Синтез болтвудита различного катионного состава сводился к осаждению его при последовательном приливании к сантимолярному раствору ацетата уранила растворов соответствующих щелочных силикатов и едких щелочей при температуре 22° с последующим прогреванием полученной твердой фазы с водой в автоклаве при 200°.

Отступления от условий, характерных для зоны гипергенеза, связаны с необходимостью ускорения естественного процесса старения кремневого геля.

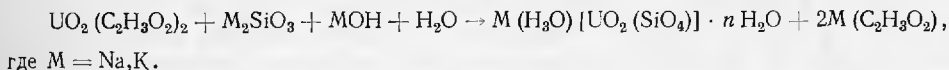
Таблица 1
Значения межплоскостных расстояний болтвудитов

К-болтвудит						Na-болтвудит				Na-K-болтвудит				
обр. 1, синтетический			(Нопеа, 1961) природный		(Нопеа, 1961) синтетический		обр. 2, синтетический		обр. 4959, природный		обр. 3 синтетический		обр. 970, природный	
hkl	d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n	J
—	—	—	7,53	20	—	—	6,93	1	—	—	—	—	—	—
100	6,76	10	6,81	100	6,84	100	6,64	10	6,70	10	6,751	10	6,751	6
012	6,30	4	6,40	50	6,35	50	6,45	3	—	—	6,296	4	—	—
102	—	—	—	—	—	—	5,875	5	5,90	4	—	—	—	—
103	5,42	3	5,45	50	5,47	40	—	—	—	—	5,444	3	5,341	3
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5,146	2	—	—
111	4,70	7	4,74	40	4,74	30	—	—	4,757	4	4,717	8	4,757	5
—	—	—	4,32	40	4,35	20	4,417	5	—	—	4,493	1	4,659	3
113	4,27	3	4,11	20	4,11	10	4,044	1	—	—	4,306	3	4,217	3
114	3,90	3	3,91	10	3,88	20	3,864	6	3,869	3	3,780	4	3,927	6
115	3,74	3	3,75	10	3,75	10	—	—	—	—	—	—	3,671	1
020	3,49	8	3,54	70	3,55	80	3,553	1	—	—	3,525	9	3,595	2
200	3,39	6	3,40	90	3,41	60	3,457	1	3,482	4	—	—	3,493	4
—	—	—	—	—	—	—	3,417	8	3,401	5	3,401	7	3,381	2
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3,342	4
120	3,11	9	3,13	50	3,16	80	3,040	7	3,069	3	3,126	10	3,211	4
—	—	—	3,07	10	3,09	10	—	—	—	—	—	—	—	—
123	2,945	8	2,95	80	2,96	70	2,962	7	2,975	3	2,953	9	2,883	3
213	2,888	6	2,91	70	2,91	60	2,903	10	2,902	10	2,902	8	2,983	10
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,779	1	—	—
0,0.10	2,703	3	2,69	10	—	—	2,552	2	2,575	1	2,715	2	2,709	2
216	2,531	3	2,53	30	—	—	2,521	2	2,500	2	2,531	3	2,643	2
0,28	2,434	4	2,45	50	—	—	2,484	3	—	—	2,439	6	2,515	1
—	—	—	2,34	40	—	—	—	—	—	—	2,349	2	—	—
301	2,238	1	2,26	50	—	—	—	—	—	—	2,258	3	2,292	2
131	2,202	6	2,21	40	—	—	2,216	1	—	—	2,206	8	2,206	6
—	—	—	—	—	—	—	2,177	2	2,182	5	—	—	—	—
219	2,141	1	2,16	20	—	—	2,162	4	—	—	2,160	2	—	—
—	—	—	2,14	30	—	—	—	—	—	—	2,130	1	2,134	1
226	2,101	2	2,11	20	—	—	2,100	1	—	—	—	—	2,105	4
—	—	—	2,08	10	—	—	2,059	4	—	—	—	—	—	—
0,0.11	2,033	3	2,05	30	—	—	2,035	3	—	—	2,037	4	—	—
136	1,985	1	1,994	20	—	—	—	—	—	—	1,992	3	1,985	2
—	—	—	1,983	20	—	—	1,959	2	—	—	—	—	—	—
315	1,941	2	1,950	30	—	—	—	—	—	—	1,952	3	1,955	1
—	—	—	1,935	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
229	1,892	8	1,900	60ш	—	—	—	—	—	—	1,900	7ш	—	—
2,1.12	—	—	1,874	10	—	—	1,862	7	1,875	4	1,870	1	—	—
—	—	—	—	—	—	—	1,844	2	1,854	2	—	—	—	—
—	1,828	1	1,820	20	—	—	1,816	2	—	—	1,820	4	1,823	3
—	—	—	1,780	10	—	—	1,771	2	—	—	1,783	4	1,779	3
0,40	1,760	6ш	1,764	60	—	—	1,744	2	1,732	2	1,762	6	1,762	1
—	1,726	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,732	2
—	1,712	4	1,700	30	—	—	1,719	3	—	—	1,708	5	—	—
—	1,656	3	1,658	30	—	—	1,664	3	—	—	1,656	5	1,660	2
—	—	—	1,627	20	—	—	1,642	3	1,650	1	1,627	1	—	—
—	1,613	1	1,602	20ш	—	—	1,607	2	—	—	—	—	—	—
—	—	—	1,580	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	1,573	2	1,566	10	—	—	1,569	1	—	—	1,556	2	—	—

Таблица 1 (окончание)

К-болтвудит						Na-болтвудит						Na-K-болтвудит			
обр. 1. синтетический			(Хонеа, 1961) природный		(Хонеа, 1961) синте- тический		обр. 2, синте- тический		обр. 4959, природный		обр. 3, синте- тический		обр. 970, природный		
hkl	d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n	J	
—	—	—	1,550	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	1,530	20	—	—	1,533	2	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	1,515	30ш	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	1,504	5	1,502	30ш	—	—	—	—	—	—	1,502	4	—	—	
—	—	—	1,455	10	—	—	1,458	2	1,469	2	1,476	3	1,466	2	
—	1,437	2	1,438	10	—	—	—	—	—	—	1,447	2	1,442	1	
—	—	—	1,411	30	—	—	—	—	—	—	1,403	1	—	—	
—	—	—	1,393	10	—	—	1,389	1	—	—	1,393	1	—	—	
—	1,372	1	1,378	20	—	—	—	—	—	—	1,380	3	1,376	4	
—	1,360	3	1,356	10ш	—	—	1,352	2	—	—	1,358	2	—	—	
—	—	—	1,335	20	—	—	—	—	—	—	1,333	1	—	—	
—	—	—	1,311	20	—	—	1,301	1	—	—	—	—	—	—	
—	1,291	5	1,297	40ш	—	—	—	—	—	—	1,294	6	1,291	3	
—	—	—	1,270	5	—	—	1,270	3	—	—	—	—	—	—	
—	1,239	3	1,242	20ш	—	—	—	—	—	—	1,240	2	1,246	3	
—	—	—	—	—	—	—	1,226	1	—	—	1,227	2	—	—	
—	1,195	3	—	—	—	—	1,198	1	—	—	1,193	4	—	—	
—	1,176	3	—	—	—	—	1,180	2	—	—	1,176	3	1,188	4	
—	—	—	—	—	—	—	1,157	2	—	—	1,160	2	1,156	6	
—	1,148	2	—	—	—	—	—	—	—	—	1,151	5	—	—	
—	1,131	1	—	—	—	—	1,136	2	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	1,121	1	—	—	1,122	1	—	—	
—	1,112	2	—	—	—	—	1,104	1	—	—	1,115	4	—	—	
—	1,088	1	—	—	—	—	—	—	—	—	1,087	3	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,074	2	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,052	2	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,045	3	—	—	
—	1,041	1	—	—	—	—	—	—	—	—	1,040	2	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,031	2	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,025	1	—	—	

Расчет исходных компонентов проводился по следующей схеме реакций:



Рентгенографически среди синтетических болтвудитов также устанавливаются две разновидности, каждая из которых идентифицируется с двумя разновидностями природных болтвудитов.

В табл. 1 даны значения межплоскостных расстояний (камера РКУ-114, Fe-излучение) образцов, представляющих эти разновидности. При сопоставлении с результатами химического анализа (табл. 2) можно установить, что в первую группу входит синтетический натриевый болтвудит и природный болтвудит обр. 4959, содержащий по данным спектрального анализа больше 1% натрия. Вторая группа включает в себя синтетические калиевый и калий-натриевый болтвудиты, имеющие идентичные дебаеграммы. В эту же группу попадают природный калиевый болтвудит, описанный Хонеа, и имеющийся в нашем распоряжении природный натрий-калиевый болтвудит обр. 970.

Таблица 2
Химический анализ болтвудита

Компоненты	К-болтвудит			Na-болтвудит						Na-K-болтвудит					
	обр. 1, синтетический			(Нопеа, 1961), природный			обр. 2, синтетический			обр. 3, синтетический			обр. 970 — природный		
	вес. %	мол. кол.	мол. отн.	вес. %	мол. * кол.	мол. отн.	вес. %	мол. кол.	мол. отн.	вес. %	мол. кол.	мол. отн.	вес. %	мол. ** кол.	мол. отн.
UO ₃	66,23	2320	2,2	58,68	2430	2,4	66,98	2340	2,2	65,52	2230	1,9	57,07	966	1,9
SiO ₂	14,99	2490	2,3	12,74	2460	2,4	14,32	2380	2,3	13,67	2280	1,9	18,80	1216	2,3
Al ₂ O ₃	Нет			Нет			Нет			Нет			4,55		
Fe ₂ O ₃	»			»			»			»			0,28		
CaO	»			»			»			»			2,80		
MgO	»			»			»			»			0,66		
PbO	»			»			»			»			0,32		
CuO	»			9,61			»			»			Нет		
Na ₂ O	»			0,33			6,43	1040	1	2,14	346	0,3	2,59	418	0,8
K ₂ O	11,32	1210	1	8,03	1000	1	Нет			8,42	865	0,7	1,62	103	0,2
SO ₃	Нет			2,12			»			Нет			Нет		
CO ₂	0,72			Нет			»			»			»		
H ₂ O ⁻	4,89						4,00			4,55					
H ₂ O ⁺	2,40	4050	3,4	7,33	3730	3,8	8,36	6750	6,8	5,47	5560	4,6	10,90	1903	3,6
H. ост.	Нет			0,53			Нет			Нет			Нет		
Σ	100,55			99,37			100,09			99,47			99,69		
Формула	K (H ₃ O) UO ₂ (SiO ₄) · 0,2H ₂ O			K (H ₃ O) UO ₂ (SiO ₄) 0,4H ₂ O			Na (H ₃ O) UO ₂ (SiO ₄) 1,9H ₂ O			(Na _{0,3} K _{0,7}) (H ₃ O) UO ₂ (SiO ₄) 0,8H ₂ O			(Na _{0,8} K _{0,2}) (H ₃ O) UO ₂ (SiO ₄) 0,3H ₂ O		

Аналитик Сгибнева А. Ф.

* — за вычетом бропантита — Si₄SO₄(OH)₄.

** — за вычетом уранофана, каолинита и серицита.

При очень большом сходстве рентгенограмм установленных разновидностей, что свидетельствует об однотипности их кристаллических структур, данные таблицы обнаруживают определенные черты различия, которые выражаются в изменении значений межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей отражений. Это может быть связано с особенностями состава и с определенной структурной перестройкой, что, естественно, изменяет размеры элементарной ячейки и, возможно, ее симметрию. Однако последнее можно лишь предполагать, поскольку кристаллическая структура болтвудита не решена.

Шашкиным Д. П. и Черешковым А. А. определены размеры ромбической элементарной ячейки и пространственная группа калий-натриевого болтвудита одного из отечественных месторождений. Эти данные позволили нам провести индифференцирование порошкограмм изучаемого К-болтвудита и оценить параметры его элементарной ячейки, которые оказались равными $a=6,77 \text{ \AA}$; $b=7,00 \text{ \AA}$; $c=27,03 \text{ \AA}$; ($v=1280,95$). Сопоставляя « $hkl-d$ » различных болтвудитов, можно констатировать увеличение d_{100} , d_{020} от Na через Na—K к К-разновидности, что связано с большим ионным радиусом калия равным $1,33 \text{ \AA}$ по сравнению с $0,97 \text{ \AA}$ — у натрия. Однако дальнейшее сопоставление структур затруднено отсутствием монокристалльных характеристик Na-разновидности и неоднозначностью индифференцирования порошкограмм при таких больших параметрах.

Изучение природных и синтетических болтвудитов показало близость их физических и оптических характеристик. Цвет соломенно-желтый, желтый, блеск стеклянный, матовый. Удельный вес природного болтвудита равен $3,49-4,20$, синтетического — $3,68-3,82$. Люминесценция в ультрафиолетовых лучах у природного болтвудита отсутствует, у синтетического — слабая желтовато-зеленая. Под микроскопом в природном болтвудите наблюдаются агрегаты мелких зерен, призматические кристаллики размером в сотые и тысячные доли мм. Плеохроизм слабый от желтого до светло-желтого, $n_g=1,702-1,706$, $n_m=1,694$ (?), $n_p=1,662-1,666$. Погасание прямое, двупреломление низкое. Синтетический болтвудит под микроскопом представлен агрегатом призматических зерен желтого цвета размером в тысячные доли мм; $n_{cp}=1,662-1,666$ — для натриевого болтвудита, $n_{cp}=1,658$ — для калиевого, $n_{cp}=1,666-1,670$ — для натрий-калиевого болтвудита.

Пересчет химических анализов болтвудитов приводит к формуле минерала, аналогичной полученной Хонеа (1961) с соотношением K (Na) : U : Si = 1 : 1. Синтетический и природный болтвудиты смешанного катионного состава имеют обратное соотношение натрия и калия — синтетический $\text{Na}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O} = 3 : 7$, а природный $\text{Na}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O} = 8 : 2$.

Принимая кристаллохимическую формулу Хонеа — $\text{K}(\text{H}_2\text{O})(\text{UO}_2) \cdot (\text{SiO}_4)\text{H}_2\text{O}$, что дает молекулярный вес $438,2$, и найденные параметры элементарной ячейки, которые позволяют оценить ее объем равным $1280,95 \text{ \AA}^3$, можно определить число формульных единиц в элементарной ячейке; оно равно ~ 8 , но при $d=4,3-4,4 \text{ \AA/cm}^3$. Это несколько выше экспериментально найденного, что вполне естественно, так как по существу это значение удельного веса относится к величине рентгеновской плотности ρ , которая практически всегда выше экспериментальной, подверженной влиянию ряда факторов (пузырьки, трещинки и прочие механические дефекты). Целочисленность Z подтверждает правильность найденных параметров и формулы минерала. При формуле $\text{K}(\text{UO}_2) \cdot (\text{SiO}_3\text{OH})\text{H}_2\text{O}$ ($M=420,2$) Z еще ближе к 8.

Пока структура болтвудита не решена, можно лишь с некоторой долей достоверности, следуя Штруппу, говорить о его кристаллохимическом родстве с казолитом, что подтверждается однотипным характером фазового превращения при прокаливании: и тот, и другой минералы переходят в уранаты, в то время как уранофан и бетауранотил разрушаются

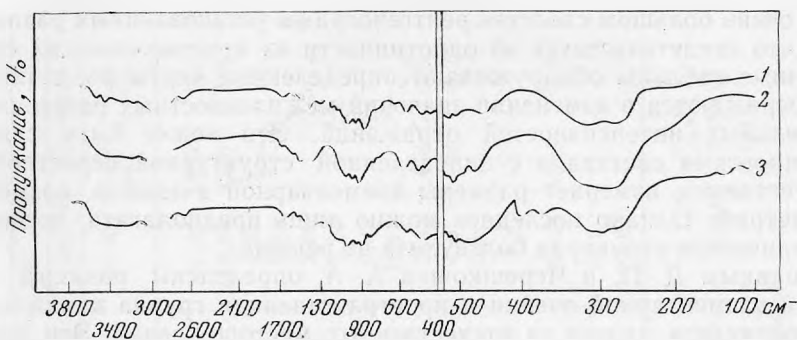


Рис. 1. ИК-спектры болтвудитов

1 — Na-болтвудит синтетический, обр. 1; 2 — K-болтвудит синтетический, обр. 2; 3 — Na—K-болтвудит природный, обр. 970 (с механической примесью кварца)

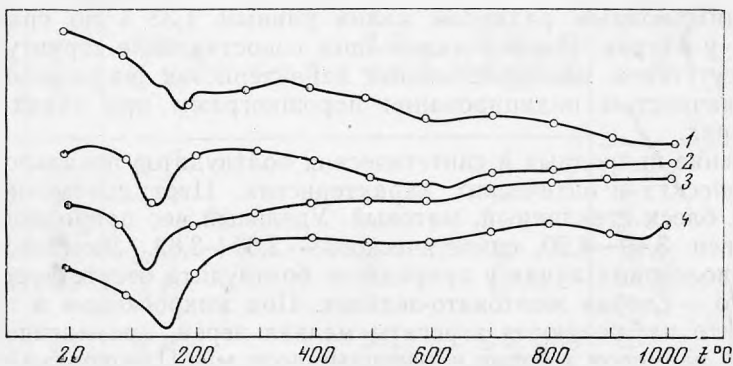


Рис. 2. Кривые нагревания болтвудитов

1 — Na-болтвудит синтетический, обр. 1; 2 — K-болтвудит синтетический, обр. 2; 3 — Na—K-болтвудит синтетический, обр. 3; 4 — Na—K-болтвудит природный, обр. 970

ся с образованием U_3O_8 , что свидетельствует о более прочной связи $(UO_2)^{2+}$ с катионом в болтвудите и казолите, чем в уранофане и бета-уранотиле. Следует особо отметить, что образованные при прокаливании уранаты также отражают особенности состава двух выделенных разновидностей болтвудита: прокалывание Na разновидности приводит к образованию $Na_2U_2O_7$, K и Na-K-разновидностей — к образованию фазы со структурой $K_2U_2O_7$ (ASTM, 13—80).

Поскольку структура казолита имеет слоистый характер, можно предположить, что в структуре болтвудита имеются также $(UO_2)(SiO_4)$ -слои, заряд такого слоя равен 2. Компенсировать его не может один катион калия или натрия, поэтому в формулу, по предложению Хонеа, вводится оксоний. Наличие его не подтверждается данными ИК-спектроскопии (рис. 1), но, если связь между H^+ и H_2O недостаточно сильна, она может и не проявляться в ИК-спектре. Однако возможен и другой состав слоя, допускающий замещение одного из ионов кислорода (SiO_4) -тетраэдра на (OH) -группу. Это снижает общий заряд слоя, который вполне компенсирует один ион K^+ . Присутствие в структуре иона $(OH)^-$ более оправдано химически.

В области поглощения $400-4000\text{ см}^{-1}$ ИК-спектр характеризуется колебаниями ионов уранила и $(SiO_4)^{4-}$ с учетом влияния на них катионов решетки, а также колебаниями водных группировок. Судя по ИК-спектрам, болтвудит является ортосиликатом уранила с кристаллизационной молекулярной водой. Длинноволновая область ($500-600\text{ см}^{-1}$) отража-

ет взаимосвязь катиона с другими элементами структуры. Спектры поглощения K- и Na-болтвудитов индивидуальны, вследствие различий строения уранил-силикатных слоев, которые определяются характером катиона. Структура Na-K-болтвудита является производной по структуре K-болтвудита.

Таким образом, рентгенографически доказано и подтверждено методом ИК-спектроскопии существование среди болтвудитов двух разновидностей. Первая образуется при натриевом составе катионной части минерала. Замещение натрия на калий ведет к изменению кристаллической структуры (полиморфизм или политипия — без решения структур сказать трудно), вследствие большой разницы величин ионных радиусов этих элементов и весьма ограниченного изоморфизма между ними вообще. Болтвудит смешанного натрий-калиевого катионного состава имеет такую же структуру, как и чисто калиевый, независимо от соотношения Na : K, т. е. даже незначительная примесь калия меняет характер структуры натриевого болтвудита.

Кривые ДТА (рис. 2) обнаруживают довольно «легкий» уход воды из природных и синтетических болтвудитов: уже при 150°, что свидетельствует о слабости связи воды в структуре. Образование ураната, обнаруженное рентгенографически по продуктам прокаливания, не фиксируется при 600° на термических кривых, что можно объяснить постепенным характером этого превращения без значительных изменений потенциальной энергии фаз.

* * *

1. Болтвудит — водный ортосиликат уранила и щелочного катиона встречается в природе в двух структурных разновидностях, имеющих различный катионный состав — натриевый и калиевый или натрий-калиевый.

2. Структурные разновидности болтвудита, подтвержденные данными ИКС, относятся, вероятно, к одному структурному типу, но различаются параметрами элементарной ячейки и, как следствие, набором межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей отражений порошковых диаграмм, что позволяет проводить их рентгенографическую диагностику.

3. Наиболее вероятная формула болтвудита — $(\text{Na}, \text{K})(\text{UO}_2)(\text{SiO}_3 \cdot \text{OH}) \cdot \text{O} - 2\text{H}_2\text{O}$; связь воды в структуре слабая, наличие оксония или гидроксила требует дополнительных подтверждений.

ЛИТЕРАТУРА

- Fron del Clifford, Ito. Lun. Boltwoodite a neu uranium silikate mineral.*— Science, 124, 931, 1956. alkali uranyl silicate.— Amer. Mineral., 46, N 1, 1961.
- Honea R. M. New data on boltwoodite an* ASTM — Американская рентгенометрическая картотека, вып. 13, Филадельфия, 1963.

Т. Н. ИВАНОВА, В. Г. ФЕКЛИЧЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ СОСТАВА
И СВОЙСТВ СПОДУМЕНОВ

Предыдущими исследованиями (Соседко, 1961, Гордиенко, Каленчук, 1936, Иванова, Теремецкая, 1969, Фекличев, Иванова, 1969) установлено, что в сподуменах недостаток Li восполняется ионами оксония $(H_3O)^+$. Эти результаты получены как расчетом анализов, так и измерением ИК-спектров. Отмечалось заметное замещение Li на Na (Гинзбург, 1959, Дир и др., 1965).

По связи оптических свойств с составом данные противоречивы. Дир и другие (1965) указывают на увеличение двупреломления и уменьшение показателя преломления n_p сподуменов в связи с замещением Li на Na, в работе А. И. Гинзбурга и М. Е. Яковлевой (1961) обогащенный Fe сподумен имеет большее двупреломление и меньшее среднее светопреломление, чем сподумен, обогащенный Na.

Для того чтобы выявить разновидности сподуменов с индивидуальной химической характеристикой, были изучены фундаментальные физические свойства разнообразных образцов (более 40) сподумена: светопреломление, удельный вес, микротвердость. Материалом послужили образцы из Минералогического музея АН СССР и личные сборы. Кроме того, изучены синтезированные в Институте кристаллографии АН СССР образцы сподумена. Результаты измерения микротвердости большинства этих образцов сообщались ранее (Иванова, Фекличев, 1973). Результаты измерения светопреломления и удельного веса сподуменов представлены на рис. 1.

Эти свойства позволили выявить сподумены с аномальной характеристикой и сделать из соответствующих образцов полные химические анализы, которые выполнялись в лабораториях ИМГРЭ, МГУ и ИГЕМ (табл. 1). Кроме этого, на проанализированных образцах были измерены другие важные свойства: магнитная восприимчивость, параметры элементарной ячейки, дополнительные оптические характеристики ($2V$, $C : Ng$). Из литературы собраны все сведения по составу и свойствам сподуменов.

Особенности проанализированных образцов

В работе использованы как совершенно новые анализы сподуменов, так и опубликованные в других работах авторов (Штернберг, Иванова, Кузнецов, 1972; Иванова, Филипенко, Фекличев, 1974; Иванова, Фекличев, 1975; Иванова, Теремецкая, 1971; Самсонова, Фекличев, 1962).

Искусственные сподумены: № 27 — обычный, № 213 — гидденит. Природные сподумены из гранитных пегматитов: кунциты № М-2 (с. — з.

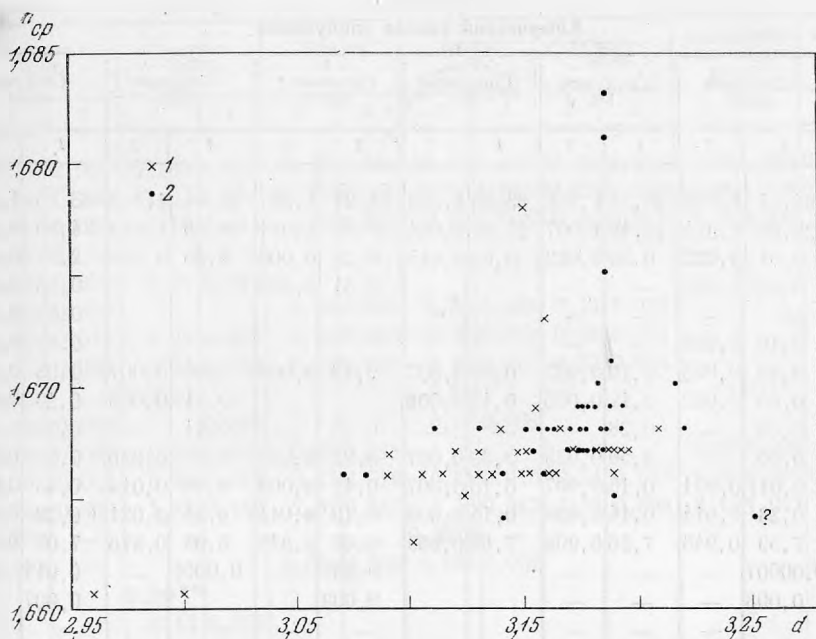


Таблица 1
Химический состав сподуменов

Окисел	Сподумен 56055		Сподумен 174		Сподумен 75		Сподумен * 68716		Сподумен 219		Сподумен 15537	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
SiO ₂	64,21	1,993	63,73	1,981	63,36	1,966	64,21	1,997	62,84	1,959	63,05	1,992
Al ₂ O ₃	26,63	0,974	27,49	1,007	27,98	1,024	27,86	1,021	28,55	1,049	24,86	0,926
Fe ₂ O ₃	0,51	0,022	0,53	0,012	0,64	0,015	0,25	0,006	0,65	0,015	2,75	0,065
FeO	0,44	0,011	—	—	—	—	0,31	0,008	—	—	0,58	0,015
TiO ₂	сл.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,06	0,001
MnO	0,10	0,003	—	—	—	—	—	—	—	—	0,09	0,002
CaO	0,10	0,003	0,70	0,023	0,20	0,007	0,18	0,006	0,20	0,007	0,08	0,003
MgO	0,05	0,002	0,12	0,005	0,13	0,006	—	—	0,11	0,005	0,20	0,009
H ₂ O ⁻	0,33	—	0,28	—	—	—	0,25	—	0,41	—	0,25	—
H ₂ O ⁺	0,00	—	0,50	0,035	0,39	0,027	0,81	0,056	0,52	0,036	0,80	0,056
K ₂ O	0,017	0,001	0,18	0,007	0,18	0,007	0,11	0,004	0,36	0,014	0,45	0,018
Na ₂ O	0,23	0,014	0,14	0,008	0,14	0,008	0,19	0,011	0,34	0,021	0,28	0,017
Li ₂ O	7,59	0,948	7,26	0,908	7,63	0,959	6,62	0,828	6,99	0,876	7,09	0,901
Rb ₂ O	0,00007	—	—	—	—	—	0,002	—	0,0001	—	0,014	—
Cs ₂ O	0,003	—	—	—	—	—	0,009	—	—	—	0,007	—
П.п.п.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cr ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
V ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Сумма	100,21	—	100,93	—	100,87	—	100,801	—	100,979	—	100,561	—
Аналитики:	Е. Я. Бондарева		Т. Н. Иванова		Т. Н. Иванова		Е. Я. Бондарева, Г. Е. Каленчук		Т. Н. Иванова		Е. Я. Бондарева, Г. Е. Каленчук	

* Содержания Na₂O, K₂O, Li₂O, CaO взяты как средние двух определений.

** Из них ~ 1% CO₂ за счет включений графита и остаток H₂O⁺.

наружено микронеоднородное распределение этих элементов при большом увеличении (рис. 2). Na и K приурочены к одним и тем же извилистым полосам, но участки, занятые Na, шире тех, которые заняты K. Наблюдается на микронзонде пятнистая катодолюминесценция зеленым и розовым цветом у этого образца.

В результате приходим к заключению, что Na и K в образце № 258 частично замещают Li, а частично образуют криптокристаллическую вкрапленность других фаз. Это согласуется с проведенными нами опытами (Иванова, Фекличев, 1973) и изучением свойств образца измененного сподумена № 10 с низким удельным весом и светопреломлением из Казахстана (табл. 2). Обязательно для низкого светопреломления повышенное содержание H₂O⁺. Образцы № 258 и 10 нуждаются в дополнительном изучении для установления пределов вхождения Na, K и (H₂O)⁺¹ в структуру сподумена. Однако первый этап их изучения показал, что понижение светопреломления и удельного веса и повышение размеров элементарной ячейки сподумена обусловлены дефицитом Li и повышенным содержанием H₂O⁺ и щелочей.

Это учитывается в дальнейшем рассмотрении зависимостей состав — свойства, но для количественных построений зависимостей данные для обр. 258 не используются.

Закономерности в химическом составе. Полные химические анализы сподуменов пересчитывались на формулу на 6 атомов кислорода

Сподумен * 62405		Гидденит ФС-5		Кунцит М-2		Кунцит А. Ф.		Кунцит 56080		Искусствен- ный споду- мен 27		Искусствен- ный гид- денит 2Г3	
1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
63,85	2,005	61,60	1,963	63,07	1,963	63,57	1,937	62,72	1,953	63,80	1,980	63,85	1,997
25,63	0,946	27,62	1,041	27,05	1,029	27,76	1,023	28,26	1,040	27,84	1,018	26,72	0,985
1,61	0,043	0,18	0,004	0,25	0,006	0,20	0,005	0,21	0,005	0,10	0,002		
0,35	0,009												
0,26	0,006	0,05	0,001										
0,22	0,006			0,24	0,006	0,03	0,002	0,29	0,003				
0,46	0,015	0,93	0,032	0,29	0,010	0,26	0,009	0,24	0,003				
0,13	0,006	0,33	0,016	0,41	0,019	0,37	0,017	0,22	0,010				
0,32	—	0,20	—			0,30							
0,79	0,055		0,078			0,12	0,008						
0,18	0,007	0,57	0,002	0,27	0,011					0,02	0,001	0,04	0,002
0,26	0,016	0,28	0,017	0,27	0,016	0,21	0,013	0,21	0,013	0,03	0,002	0,003	—
6,56	0,823	5,82	0,748	7,57	0,947	7,53	0,947	7,71	0,968	8,15	1,017	8,10	1,019
0,003	—					0,0079	—						
0,008	—			0,056	0,001	0,031	0,001						
		2,10 **											
		0,14	0,003									0,50	0,012
		0,31	0,006										
100,631		100,13		100,47		100,49		99,86		99,94		99,24	
Е. Я. Бондарева, Г. Е. Каленчук		С. И. Федорчук		Г. Е. Черепивская		Г. Е. Черепивская		Г. Е. Черепивская		В. А. Молева, Л. С. Абрамова, Г. Е. Каленчук		В. А. Молева, Л. С. Абрамова, Г. Е. Каленчук	

Примечание. 1 — вес. %, 2 — формульное количество.

(табл. 1, 3). Сопоставление формульных количеств главных и примесных компонентов показало на удовлетворительную компенсацию дефицита Li примесями Na, Ca, K, Cs, $(H_2O)^+$ и замещение Al примесями Fe, Mg, Mn, Cr, V (рис. 3). Обращает внимание постоянно наблюдающийся избыток Al (с учетом замещения) и недостаток Li, что заставляет предположить нахождение части Al в шестерной координации на месте Li.

Связь состава и оптических свойств. Выявлено закономерное увеличение показателей преломления n_p , n_m , n_g с увеличением суммы $(Fe_2O_3, FeO, MnO, Cr_2O_3, V_2O_5) + Li_2O\%$ или с увеличением разности $[(\Sigma Fe_2O_3, FeO, MnO, Cr_2O_3, V_2O_5) - H_2O]\%$. При этом заметно параллельное уменьшение двупреломления $n_g - n_p$ (табл. 4, рис. 4). Комплексный химический показатель $\Sigma = Fe_2O_3 + FeO + MnO + Cr_2O_3 + V_2O_5 + Li_2O\%$ хорошо (линейно) характеризует изменение светопреломления сподуменов, так как увеличение содержания «цветных» компонентов, замещающих алюминий, увеличивает светопреломление, а дефицит лития уменьшает светопреломление сподуменов. Дефицит лития компенсируется содержанием воды. Другой комплексный химический показатель $\Delta = (Fe_2O_3 + FeO + MnO + Cr_2O_3 + V_2O_5) - H_2O\%$ также линейно связан со светопреломлением. Примеси переходных элементов: Fe, Mn, Cr, V повышают светопреломление сподуменов, так как по сравнению с Al обладают большей поляризующей способностью. Гидратация сподумена как и у большинства силикатов приводит к снижению светопреломления. По мате-

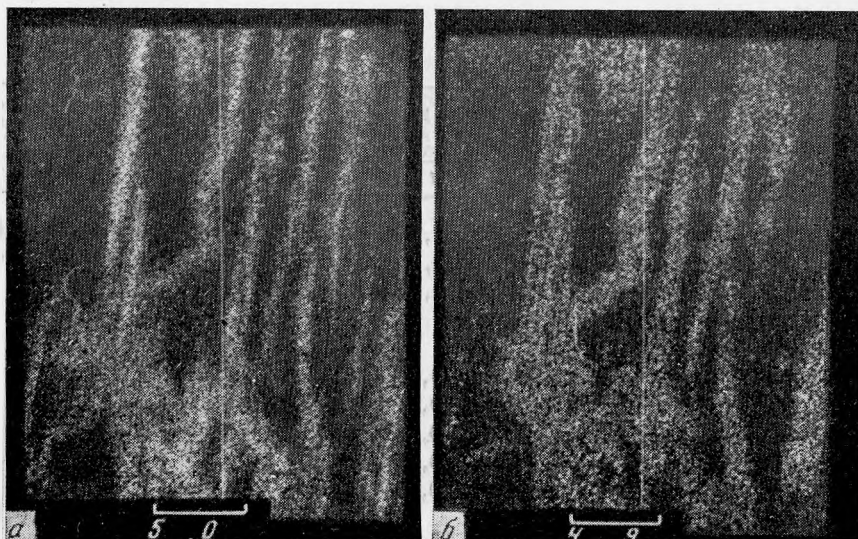


Рис. 2. Распределение щелочных элементов в измененном сподумене, обнаруженное на рентгеновском микрозонде, увел. 800

а — распределение $K K_{\alpha}$. б — распределение $Na K_{\alpha}$

риалам таблицы 4 построен график (рис. 5) изменения среднего светопреломления сподумена в зависимости от соотношения в формуле $\Sigma F = (Fe^{+3} + Fe^{+2} + Mn + Cr + V)$ и $(H_2O)^{+1}$.

В связи с разбросом данных на зависимостях оптических свойств сподуменов от состава применялась методика статистической обработки. По составленной нами программе на ЭВМ «Наири-2» вычислялись по методу наименьших квадратов параметры вероятнейших прямых для функций n_p (состав), n_m (состав), n_g (состав). Для зависимостей от состава главных показателей преломления положительный знак коэффициента

Таблица 2
Сопоставление свойств измененных сподуменов

Свойство	№ 75 до опыта	№ 8 (№ 75 после опыта)	№ 258	№ 10
Li_2O	7,68	7,36	4,30	4,31
Na_2O	0,14	0,12	3,44	0,38
K_2O	0,18	0,87	1,86	0,12
H_2O^+	0,33	0,54	1,22	2,30
n_g	1,678	1,673	1,670	1,670
n_p	1,660	1,655	1,651	1,652
d	3,165	3,12	2,94—2,93	3,00—3,08
a_0	9,466	9,475	9,524	9,513
b_0	8,405	8,413	8,413	8,405
c_0	5,221	5,216	5,265	5,260
β	$110^{\circ}04'$	$110^{\circ}08'$	$110^{\circ}49'$	$110^{\circ}43'$
V	390,1773	390,3796	394,3877	393,3615

Примечание.

1. Анализы щелочей выполнены методом пламенной фотометрии Г. Е. Каленчук, Т. Н. Ивановой.
2. Опыт № 8 заключался в пятидневной обработке сподумена № 75 в водном растворе KF при $t = 400^{\circ}$ и $P = 1200$ атм.

Таблица 3

Состав сподуменов для анализов из литературы

Окисел	Гордиенко, Каленчук, 1966						Quensel, 1938		Grip, 1941		Angel, 1933		Böttcher, 1956		The Tanco pegmatite, 1972			
	1033a		1033e		1341к		1	2	1	2	1	2	1	2	SPD-1		SPD-2A	
	1	2	1	2	1	2									1	2	1	2
SiO ₂	62,94	1,971	62,48	1,955	63,30	1,986	64,34	2,008	65,05	2,002	63,21	1,998	64,32	1,989	63,45	1,984	63,20	1,979
Al ₂ O ₃	27,21	1,004	27,76	1,024	26,69	0,987	27,01	0,997	26,70	0,969	26,92	1,003	27,79	1,013	27,40	1,010	27,63	1,022
Fe ₂ O ₃	0,38	0,009	1,18	0,028	0,78	0,018	0,24	0,006	0,04	0,001	1,58	0,038	—	—	0,053	0,001	0,087	0,002
FeO	He обн.	—	He обн.	—	0,22	0,006	0,00	—	—	—	—	—	0,67	0,017	—	—	—	—
TiO ₂	0,05	0,001	0,06	0,001	0,03	0,001	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
MnO	0,10	0,007	0,11	0,003	0,15	0,004	0,01	—	—	—	сл.	—	—	—	—	—	—	—
CaO	0,40	0,013	0,18	0,006	0,15	0,005	0,00	—	0,09	0,003	сл.	—	0,17	0,006	0,16	0,005	0,00	—
MgO	0,35	0,016	0,21	0,010	0,12	0,006	0,00	—	—	—	сл.	—	—	—	0,012	0,001	0,013	0,001
H ₂ O ⁻	He обн.	—	He обн.	—	0,42	—	0,07	—	0,17	—	—	—	0,12	0,008	0,11	—	0,03	—
H ₂ O ⁺	0,30	0,021	0,20	0,014	0,70	0,049	0,24	0,017	—	—	0,77	0,054			0,30	0,021	0,36	0,025
K ₂ O	0,10	0,004	0,08	0,003	0,25	0,010	0,08	0,003	0,21	0,008	0,52	0,021	—	—	0,038	0,001	0,019	0,001
Na ₂ O	0,43	0,026	0,20	0,012	0,53	0,032	1,04	0,063	1,68	0,100	1,16	0,071	0,55	0,033	0,114	0,007	0,125	0,003
Li ₂ O	7,45	0,938	7,57	0,953	7,12	0,893	7,00	0,879	6,35	0,786	5,83	0,741	7,45	0,927	7,87	0,987	7,80	0,333
Rb ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,002	—	0,001	—
Cs ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,001	—	0,001	—
Сумма	99,805		99,096		100,44		100,03		100,29		99,99		101,07		99,53		99,40	
Прочие	P ₂ O ₅ 0,04	BeO 0,005	P ₂ O ₅ 0,006	BeO 0,06														

1 — вес. %, 2 — формульное количество.

Таблица 4
Физические свойства сподуменов

Источник, образец	56055	174	75	68716	219	15537	62405	ФС-5	М-2	А-Ф	56080
Цвет	светло-зеленый	серый	светло-серый	серый	серый	зеленый	зеленый	светло-зеленый	сиреневый	светло-розовый	розовато-лиловый
n_p	1,661	1,660	1,660	1,656	1,658	1,670	1,665	1,664	1,660	1,659	1,660
n_m	1,667	1,667	1,668	1,665	1,667	1,676	1,670		1,666	1,665	1,666
n_g	1,678	1,678	1,678	1,677	1,676	1,687	1,680	1,678	1,676	1,676	1,677
$n_{ср.}$	1,668	1,668	1,668	1,666	1,667	1,678	1,673	1,671	1,666	1,667	1,667
$n_g - n_p$	0,017	0,018	0,018	0,021	0,016	0,017	0,015	0,014	0,016	0,017	0,017
$c:Ng$	26,5		25,5	26		28	26		29		28,5
$+2V_{изм.}$	62,5		61,5	66	65	55	63,5		63	62	63
$d_{выч.}$	3,203	3,213	3,206	3,211	3,218	3,239	3,238		3,209	3,210	3,215
$d_{изм.}$	3,21	3,14	3,165	3,137	3,12	3,155	3,160	3,08	3,195	3,18	3,185
$\mu/10^{-6}$	1,90	0,62	1,41	1,80	0,75	5,90	5,24	3,88	0,27	0,32	0,89
a_0	9,459	9,474	9,466	9,467	9,466	9,488	9,466		9,482	9,483	9,460
b_0	9,413	8,405	8,405	8,413	8,405	8,413	8,413		8,404	8,397	8,404
c_0	5,219	5,222	5,221	5,220	5,2206	5,234	5,216		5,231	5,229	5,222
β	109°58'	110°06'	110°04'	110°00'	110°04'	110°08'	109°52'		110°20'	110°20'	110°06'
V	390,3498	390,4994	390,1773	390,6822	390,1773	392,2640	390,6734		390,8721	390,4383	339,3850
M	188,3689	188,9448	188,4006	188,8778	189,0931	191,3571	190,5365	189,9348	188,9248	188,7292	188,5103

Примечание. В наших измерениях светопреломление n_D измерялось методом «фокального экранирования» и на приборе ППМ-1 с точностью $\pm 0,001-0,002$; удельный вес d определялся методом гидростатического взвешивания и методом микроплавки с точностью $\pm 0,005-0,01$; точность определения параметров элементарной ячейки $a_0, b_0 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c_0 \pm 0,001 \text{ \AA}$; точность определения магнитной восприимчивости $\mu \pm 0,01 \cdot 10^{-6}$.

Таблица 4 (окончание)

Источник, образец	27	213	Гордиенко, Каленчук, 1966			Quensel, 1938	Grip, 1940	Angel, 1933	Böttcher, 1956	The Tanco Pegmatite, 1972	
			1033a	1033e	1341					SPD-1	SPD-2A
Цвет	бесцветный	голубовато-зеленый	белый	зеленый			бесцветный	зеленый	голубовато-зеленый	бесцветный	бесцветный
n_p	1,661	1,663	1,659	1,663	1,662	1,661	1,653	1,663	1,663	1,660	1,661
n_m	1,666	1,668	1,665	1,667	1,667	1,666	1,659	1,668	1,667	1,666	1,667
n_g	1,674	1,677	1,675	1,677	1,677	1,676	1,677	1,679	1,678	1,675	1,677
n_{cp}	1,667	1,669	1,666	1,669	0,669	1,668	1,663	1,670	1,669	1,667	1,668
$n_g - n_p$	0,013	0,014	0,016	0,014	0,015	0,015	0,024	0,016	0,015	0,015	0,016
$c:Ng$	27	28	24	23	24		25	26		26	25
$+2V_{изм}$	64	62	60	58	58		66	67,5			
$d_{выч}$	3,197	3,198								3,198	3,207
$d_{изм}$	3,146	3,155	3,161	3,193	3,15	3,130	3,140	3,216	3,174	3,153	3,156
$\mu \cdot 10^{-6}$	-2,0	2,72									
a_0	9,466	9,463		9,442	9,450					9,465	9,467
b_0	8,390	8,391		8,229	8,227					8,392	8,393
c_0	5,2184	5,2193		5,228	5,224					5,227	5,213
β	110°10'	110°10'		110°20'	110°20'					110°05'	110°09'
V	339,0386	389,1928								389,8146	388,8573
M	187,3298	187,4063								187,7016	187,8117

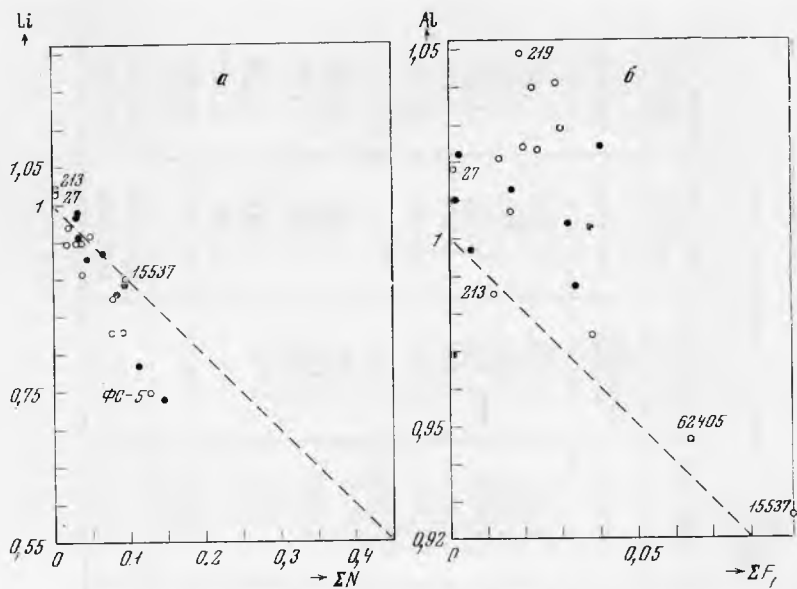


Рис. 3. Зависимость между количествами атомов в формуле сподумена
 а — Li и $\Sigma N = Na + Ca + K + Cs + (H_2O)^{+1}$; б — Al и $\Sigma F_1 = Fe^{+2} + Fe^{+3} + Mn + Cr + V + Mg$

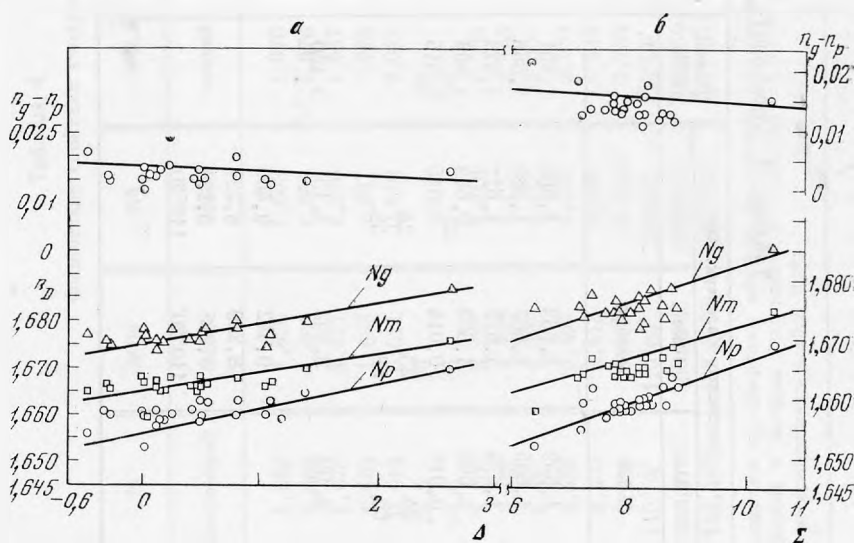


Рис. 4. Зависимость светопреломления сподумена от комплексных химических показателей
 а — $\Sigma = Fe_2O_3 + FeO + MnO + Cr_2O_3 + V_2O_5 + Li_2O\%$; б — $\Delta = (Fe_2O_3 + FeO + MnO + Cr_2O_3 + V_2O_5) - H_2O\%$

корреляции, для двупреломления — отрицательный. Данные из работы А. И. Гинзбурга и М. Е. Яковлевой (1961) резко выпадают из этой зависимости.

Связь состава и удельного веса. Удельный вес в наших образцах определялся достаточно точно (метод микроплавка и гидростатический), и это позволяет его использовать для сопоставлений. Наблюдается корреляция удельного веса со средним светопреломлением, правда с большим разбросом (рис. 1). Экспериментальный удельный вес самый большой у образцов, содержащих много железа и других примесей, наимень-

ший у гидратированных образцов. Матовые образцы имеют меньший экспериментальный удельный вес, чем прозрачные.

Вычисленный удельный вес по объемам элементарных ячеек и молекулярному весу (табл. 4) находится в лучшей корреляции с составом, чем экспериментальный. Он систематически больше экспериментального удельного веса, что обычно. Вычисленный экспериментальный вес теоретически чистого $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ с помощью объема элементарной ячейки синтетического сподумена (обр. № 27) оказался 3,191. Это объясняет то, что вычисленный вес сподуменов с примесями Fe вместо Al и Na вместо Li еще больше. Объемы элементарных ячеек сподуменов ближе, чем молекулярные веса, которые и определяют, в основном, разницу в удельном весе. Молекулярный и вычисленный удельный вес у железистого сподумена (обр. № 15537) наибольшие.

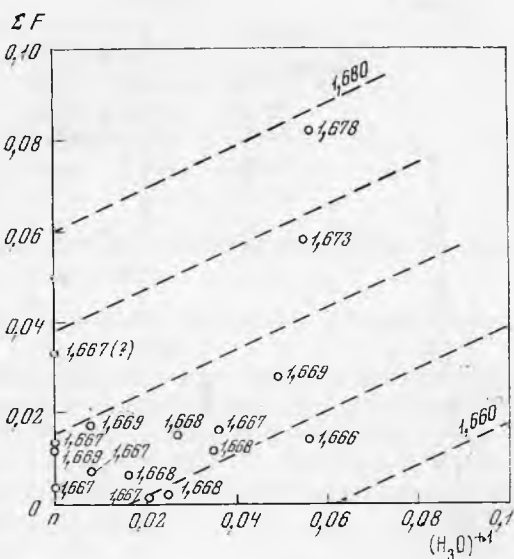


Рис. 5. Зависимость среднего светопреломления сподуменов от соотношения величины $\Sigma F = \text{Fe}^{+3} + \text{Fe}^{+2} + \text{Mn} + \text{Cr} + \text{V}$ и количества $(\text{H}_2\text{O})^{+1}$

Связь состава и магнитных свойств. Магнитная восприимчивость сподуменов измерялась М. Н. Лисуновой на установке в МГУ (Геологический факультет) по методу Фарадея.

Атомные веса, значения эффективных магнитных моментов ионов переходных элементов V^{+3} , Cr^{+3} , Mn^{+3} , Mn^{+2} , Fe^{+3} , Fe^{+2} различаются значительно меньше, чем на порядок. Поэтому можно предположить в первом приближении аддитивную зависимость магнитной восприимчивости силикатов, содержащих примеси этих ионов, от суммы весовых процентов окислов этих переходных элементов. Ниже сопоставляются атомные веса A и теоретические значения эффективных магнитных моментов M_B (в магнитонах Бора) ионов переходных элементов (Селвуд, 1958), входящих в состав сподуменов:

Ион	V^{+3}	Cr^{+3}	Mn^{+3}	Mn^{+2}	Fe^{+3}	Fe^{+2}
A	50,94	51,99	54,94	54,94	55,85	55,85
M_B	2,83	3,87	4,90	5,92	5,92	4,90

Влияние примесей V и Cr, с одной стороны, и Mn и Fe, с другой стороны, все же несколько различно. Построенная зависимость магнитной восприимчивости (ее функции) и суммы окислов рассматриваемых элементов подтвердила сделанные предположения (табл. 4, рис. 6).

Сподумены, содержащие Fe и Mn, и гиддениты образуют две разные зависимости. Расчеты с учетом формульных содержаний ионов и их магнитных моментов обнаружили близкие закономерности.

Железистый сподумен № 15537, содержащий 2,75% Fe_2O_3 и 0,58 FeO, подвергался термомагнитному исследованию на той же установке. Измерения велись в вакууме при напряженности магнитного поля 8900 эрстед в температурном интервале 25—700°С. На рис. 7 показаны термомагнитные кривые железистого сподумена. Кривая охлаждения располагается выше кривой нагревания.

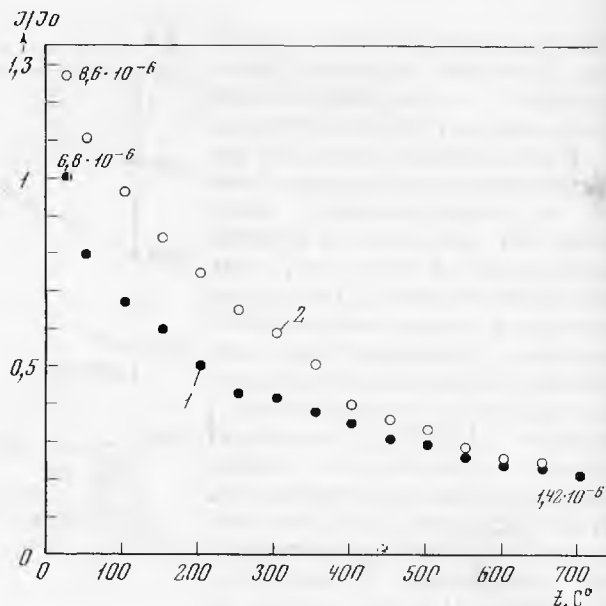
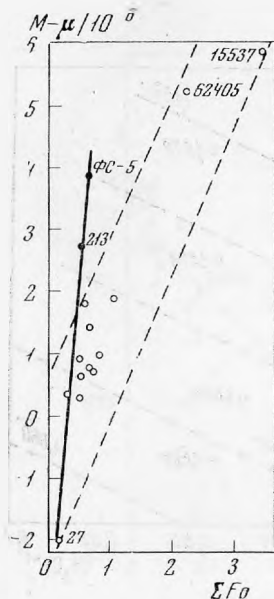


Рис. 6. Зависимость от $\Sigma F_0 = Fe_2O_3 + FeO + MnO + Cr_2O_3 + V_2O_5$ величины $M = \mu / 10^{-6}$, где μ — магнитная восприимчивость

Рис. 7. Термомагнитные кривые железистого сподумена (обр. 15537)

1 — кривая нагревания; 2 — кривая охлаждения; I/I_0 — отношение магнитных восприимчивостей

Магнитная восприимчивость образца после нагревания до $700^\circ C$ и охлаждения изменилась, что говорит о том, что железо частично перешло в другое состояние (окисление $Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3}$, выделение Fe_3O_4).

Связь состава и размеров элементарной ячейки. Параметры элементарной ячейки сподуменов рассчитывались в Институте экспериментальной минералогии АН СССР из измерений угловых положений максимумов отражений (020), (021), (310), (111), профили которых записывались по точкам с шагом $0,01^\circ$ (в шкале θ) на дифрактометре TuRM62 с $CuK\alpha$ излучением. В качестве внешнего стандарта использовался кремний с $a_0 = 5,43005 \text{ \AA}$. Проиндцированная дебаграмма взята из ASTM.

Полученные размеры элементарной ячейки сопоставлялись с химическим составом (табл. 4, рис. 8). Объем элементарной ячейки сподуменов имеет тенденцию к увеличению по мере замещения Al на Fe, Cr и т. п. (возрастание величины ΣF_0), а Li на Na, H_2O и т. п. (уменьшение Li_2O).

Сопоставление размеров элементарной ячейки жадеита $NaAlSi_2O_6$ (Дир и др., 1965), искусственного соединения $LiFeSi_2O_6$ (Strunz, 1970), искусственного сподумена (обр. № 27), измененного сподумена (обр. № 258) и железистого сподумена (обр. № 15537) позволяет качественно оценить изменение первых.

соединения $LiFeSi_2O_6$ (Strunz, 1970), искусственного сподумена (обр. № 27), измененного сподумена (обр. № 258) и железистого сподумена (обр. № 15537) позволяет качественно оценить изменение первых.

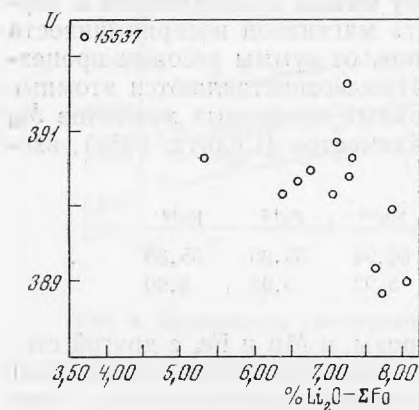


Рис. 8. Зависимость объема элементарной ячейки V сподуменов от величины $Li_2O - \Sigma F_0$, где $\Sigma F_0 = Fe_2O_3 + FeO + Mn + Cr_2O_3 + V_2O_5$

образец	a_0	b_0	c_0	β
NaAlSi ₂ O ₆	9,50	8,61	5,24	107°26'
N 258	9,524	8,413	5,266	110°49'
LiAlSi ₂ O ₆	9,466	8,390	5,2184	110°10'
N 15537	9,483	8,413	5,234	110°08'
LiFeSi ₂ O ₆	9,66	8,67	5,29	110°09'

При замещении и Li и Al все параметры увеличиваются. Однако параметр c_0 ведет себя значительно постояннее.

Состав и свойства сподуменов довольно постоянны и колеблются в незначительных пределах.

Кроме разновидности, можно выделить еще железистый сподумен с замещением Al на Fe (повышенное светопреломление, удельный вес, размеры элементарной ячейки и магнитная восприимчивость) и измененный сподумен с замещением Li на Na и (H₂O)⁺, обладающий пониженными светопреломлением, удельным весом, микротвердостью, повышенными размерами элементарной ячейки.

ЛИТЕРАТУРА

- Гинзбург А. И. Сподумен и процессы его изменения.— Труды Минер. музея АН СССР, вып. 9, 1959.
- Гинзбург А. И., Яковлева М. Е. О некоторых явлениях перетолжения сподумена в пегматитах.— Труды Минер. музея АН СССР, вып. 11, 1961.
- Гордиенко В. В., Каленчук Г. Е. О химической природе сподумена.— Зап. Всес. минер. общ-ва, 1966, ч. ХСУ, в. 2.
- Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы, т. 2, «Мир», 1965.
- Иванова Т. Н., Теремецкая А. Г. Исследование сподуменов, подверженных изменению и псевдоморфизации в одном из пегматитовых месторождений Восточной Сибири.— Сб. «Методические минералогические исследования». Изд-во «Наука», 1971.
- Иванова Т. Н., Фекличев В. Г. Исследование микротвердости сподуменов.— Новые данные о минералах СССР, вып. 22, 1973.
- Иванова Т. Н., Фекличев В. Г. К минералогии кунцитов. Труды Минер. музея АН СССР, вып. 24, 1975.
- Иванова Т. Н., Фекличев В. Г. Опыты по гидротермальному изменению сподумена.— IX Всес. совещание по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. Тезисы докладов, 1973.
- Иванова Т. Н., Филипенко О. С., Фекличев В. Г. О минералогии и кристаллографии искусственного α -сподумена и гидденита.— Новые данные о минералах, СССР, вып. 23, 1974.
- Калита А. П. Особенности минерализации гранитных пегматитов редкоземельного ряда восточной части Балтийского щита.— Сб. «Новые данные по геологии, геохимии и генезису пегматитов». Изд-во «Наука», 1965.
- Латыш И. К., Зарицкий А. И., Корниченко Т. Г. Аксессуарный сподумен в Западном Приазовье.— Минер. сб. Львовского ун-та, 1968, № 22, вып. 3.
- Самсонова Н. С., Фекличев В. Г. Гидденит из гранитных пегматитов Сибири.— Труды ИМГРЭ, 1962, вып. 8.
- Селвуд П. Магнетохимия. ИЛ, 1958.
- Соседко А. Ф. Материалы по минералогии и геохимии гранитных пегматитов. Госгеолтехиздат, 1961.
- Фекличев В. Г., Иванова Т. Н. Закономерности химического изменения сподумена в пегматитах.— Сб. «Методические минералогические исследования». Изд-во «Наука», 1971.
- Штернберг А. А., Иванова Т. Н., Кузнецов В. А. Сподумен — минерал-профундометр.— ДАН СССР, 1972, 202, № 1.
- Angel F. Spodumen und Beryll aus dem pegmatiten von St. Radegund bei Graz.— Min. Petr. Mitt. (Tschermak), 43, 1933.
- Böttcher G. Zur Kenntnis des Kunzits und Hiddenits.— Hamburger Beiträge zur Angewandten Mineralogie und Kristallophysik. Berlin, 1956.
- Doelter C. Handbuch der Mineralchemie. Bd. 11/2, 1917.
- Grip E. A lithium pegmatite on Kluntarna in the archipelago of Pitea.— Geol. För. Förh. Stockholm, 62, 1941.
- Lacroix A. Les mineaux des fiboux de pegmatites à tourmaline lithique di Madagascar.— Bull. de la Soc. franc. de Mineralogie. Paris, 1908, 31.
- Mäkinen E. Die Granitpegmatite von Tamela, Finland.— Bull. de La Com. Geol. de Finlande. 1913, N 53.
- Quensel P. Minerals of the Varuträsk pegmatite. X. Spodumene and its alteration products.— Geol. For. Förh. Stockholm 1938, 60.
- Rao B. R., Rao M. D. R. Spodumene and its associated minerals from the Oregum mine, Kolar gold field.— Rec. Mysore Geol. Dept. 1939, 37.
- Schaller W. T. Spodumene from San Diego, California.— Bull. Univ. California. Dep. Geol., 1903, 3, № 13.
- The Tanco pegmatite at Berniclake. Manitoba.— Canadian Mineralogist, 1972, 11, part 3.
- Strunz H. Mineralogische Tabellen. Leipzig, 1970.

Е. Е. ЛАЗЬКО, В. П. СЕРЕНКО

**МИНЕРАЛОГИЯ, ПАРАГЕНЕЗИС
И НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОИСХОЖДЕНИЯ ГРАНАТОВ
ИЗ КИМБЕРЛИТОВЫХ ТРУБОК СИБИРИ**

Исследования, связанные с изучением вещественного состава и строения верхней мантии Земли по ксенолитам ультраосновных пород и эклогитов, вынесенных к поверхности различными типами основных и ультраосновных магм, имеют большое значение для построения правильной петрологической модели верхней мантии и понимания происходящих в ней процессов. Среди глубинных пород особенный интерес представляют парагенезисы, содержащие гранат, так как состав этого минерала является своеобразным индикатором тех физико-химических условий, которые существовали в среде его кристаллизации. Поэтому гранатам глубинного, предположительно мантийного происхождения (это распространенное мнение разделяют и авторы настоящей статьи), в особенности гранатам из кимберлитовых тел, уделяется пристальное внимание: выяснению состава, физических свойств и генезиса этого минерала из основной массы кимберлита и различных типов ксенолитов, вынесенных из глубин Земли, посвящено большое количество работ советских и зарубежных исследователей.

Целью настоящей статьи является изложение новых данных, полученных при изучении гранатсодержащих пород из кимберлитовых трубок Якутии. Мы также попытались получить на обширном материале новые факты, которые свидетельствовали бы в пользу той или иной гипотезы происхождения граната в кимберлитах, так как проблема эта до сих пор окончательно не решена (Лазько, 1971).

Опыт показывает, что такой сложный вопрос, как генезис минералов кимберлитов, лучше рассматривать на примере конкретных месторождений, а не обширных алмазоносных районов, в которых отдельные трубки резко различаются по химическому и минералогическому составу. Поэтому в качестве объектов исследования были избраны две хорошо изученные кимберлитовые трубки Якутской алмазоносной провинции: «Удачная» и «Мир». В распоряжении авторов имелись представительные коллекции образцов для каждой из этих трубок, что позволило получить статистически достоверный материал.

Для решения проблемы генезиса граната в кимберлитах наиболее просто было бы сопоставить химические характеристики гранатов из различных типов ксенолитов с химическим составом гранатов из основной массы кимберлитов. Однако, из-за специфических особенностей последних (небольшой размер большинства зерен минералов-вкрапленников и высокая степень вторичного изменения пород), классический подход к изучению состава отдельных фаз с помощью химических методов

анализа является непригодным. Ранее было показано (Лазько, 1971), что хорошие результаты в большинстве случаев дает косвенное решение проблемы, а именно, определение компонентного состава гранатов по физическим характеристикам (размеру ребра элементарной ячейки a_0 и показателю преломления N_g) с использованием диаграмм состав—свойство. Так как исследование состава минералов с помощью локального рентгеноспектрального анализа до сих пор не получило широкого распространения в практике минералогических исследований, мы воспользовались уже проверенной упомянутой методикой косвенного определения химизма гранатов оптико-рентгеновским способом с помощью известной диаграммы Х. Винчелла (Winchell, 1958).

Известно, что большинство гранатов из кимберлитовых и встречающихся совместно с ними иных пород по составу чаще всего отвечает пироп — альмандину с примесями либо уваровита, либо гроссуляра, при незначительном участии остальных компонентов, из которых главную роль играет андрадит (Соболев, 1964а). Эти две большие группы разделяются и по физическим характеристикам, причем гранаты первой группы, как правило, окрашены в фиолетовый, малиновый и вишневый цвет, а второй — в оранжевый и красный. Подобное разделение имеет глубокий генетический смысл, так как гранаты первой группы (хромовые) относятся в подавляющем большинстве случаев к ассоциациям резко ультраосновного типа, а гранаты второй группы часто наблюдаются в породах, имеющих более основной характер. При пересчетах близость физических свойств андрадита и уваровита позволяет объединять их в один компонент (Rickwood *a. oth.*, 1968) без внесения значительной погрешности в окончательный результат.

Таким образом, большинство гранатов, встречающихся в кимберлитовых породах, в первом приближении можно рассматривать как трехкомпонентные смеси, для которых определение состава по диаграмме Винчелла дает вполне удовлетворительные результаты. Вместе с тем необходимо отметить, что детальное исследование гранатов из концентратов обогащения кимберлитов Сибири и Африки в последние годы (Харьков, 1970; Nixon, Hornung, 1968; Sobolev *a. oth.*, 1973; Gurney, Switzer, 1973), наряду с исследованием включений в алмазах, позволило обнаружить образцы с чрезвычайно высоким содержанием кноррингитового компонента (до 50 мол. % и более). Определение состава таких гранатов по диаграмме Винчелла не может быть удовлетворительным, ввиду того, что они являются четырехкомпонентными. Поэтому для подобных гранатов Н. В. Соболевым (Соболев и др., 1973) предложена специальная диаграмма, учитывающая приблизительно одинаковую железистость гранатов перидотитов и позволяющая определять содержание в гранате пироба, уваровита и кноррингита.

Методика определения физических характеристик гранатов детально изложена в предшествующей работе одного из авторов (Лазько, 1971). Всего нами определены a_0 и N 271 отдельного зерна граната из различных типов ксенолитов и из основной массы кимберлита трубки Удачная и те же константы для 193 зерен гранатов из трубки Мир, также из различных типов включений и гранатов — ксенокристаллов в кимберлитовой основной массе.

Полученные результаты мы нанесли на диаграмму Винчелла и получили точки компонентного состава гранатов (рис. 1—4). Анализ и сопоставление картин распределения точек составов гранатов из кимберлитов и различных типов ксенолитов дали возможность высказать суждения о генезисе граната в кимберлитах. Той же цели служила статистическая обработка результатов проведенных измерений.

Среди разнообразных гранатсодержащих пород, встреченных в кимберлитовых трубках Сибири, наибольшим распространением пользуется обширная группа ксенолитов ультрабазитов. По структурно-текстурным

признакам они прежде всего подразделяются на равномернозернистые и породы порфирового облика. В свою очередь, среди равномернозернистых ультрабазитов выделяются содержащие и не содержащие хромшпинелиды породы. В ультрабазитах порфирового облика хромшпинелиды нами не наблюдались. В качестве отдельной разновидности можно выделить гранатизированные шпинелевые перидотиты со сложной историей кристаллизации (Соболев, 1968).

Таким образом, все гранатосодержащие ксенолиты ультрабазитов по структурно-текстурным признакам и составу можно разделить на следующие типы (выделены курсивом).

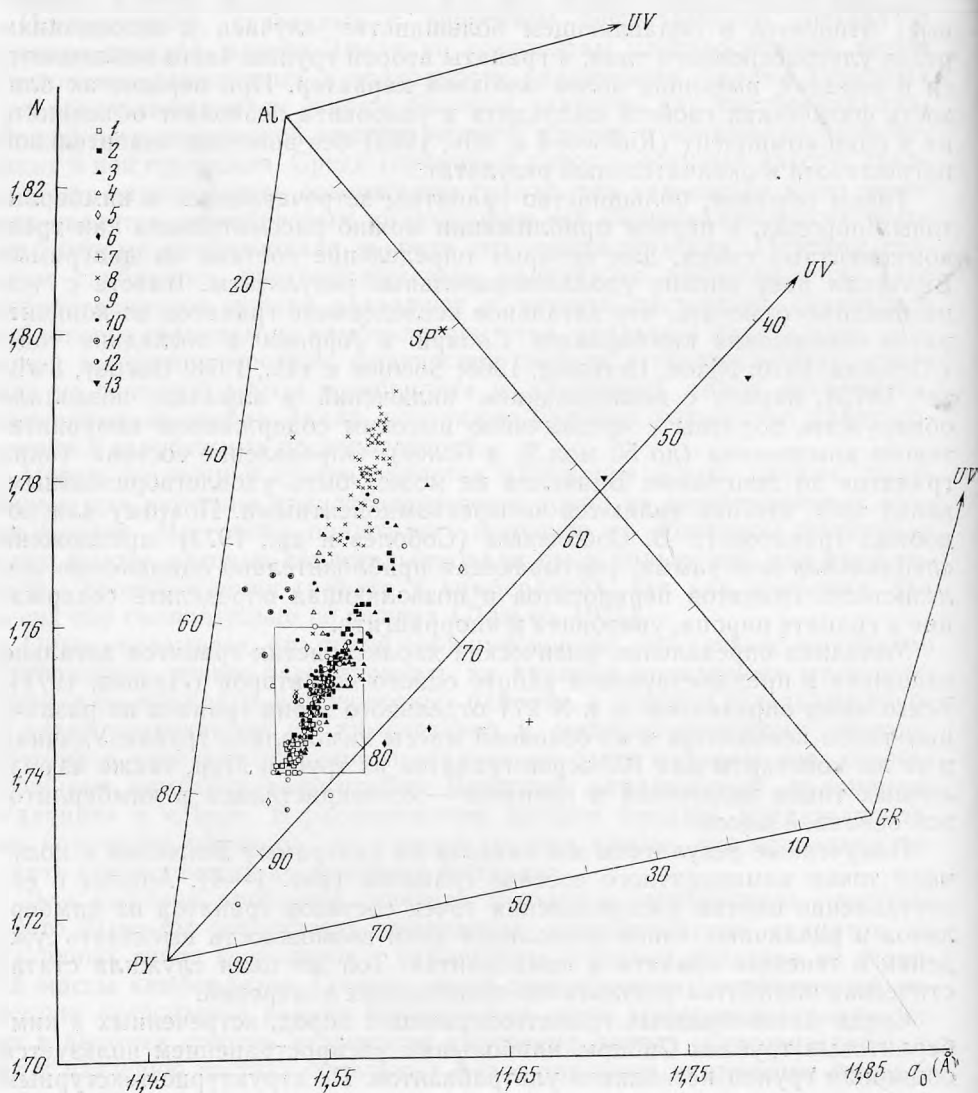
I. Равномернозернистые оливинсодержащие ультрабазиты.

A. Содержащие хромшпинелиды:

- а) дуниты;
- б) перидотиты;
- в) гранатизированные шпинелевые перидотиты.

Б. Не содержащие хромшпинелиды:

- а) оливиниты;
- б) перидотиты.



II. Порфириновые оливинсодержащие ультрабазиты.

III. Безоливиновые ультрабазиты (пироксениты).

Равномернозернистые гранатовые ультрабазиты с хромшпинелидом представлены ассоциациями гранат+хромшпинелид+оливин (дуниты), гранат+хромшпинелид+оливин+клинопироксен (верлиты), гранат+хромшпинелид+оливин+ортопироксен (гарцбургиты), гранат+хромшпинелид+оливин+клинопироксен+ортопироксен (лерцолиты). Гранат наблюдается в виде скоплений и отдельных зерен размером 0,6—4,0 мм, окруженных тонкими келифитовыми оболочками. Отдельные мелкие зерна почти нацело замещаются черным и темно-бурым агрегатом неопределимых под микроскопом минералов. Внешняя кайма почти всегда прерывистая и сложена мелкочешуйчатым бледно-коричневым флогопитом. В некоторых гранат-шпинелевых гарцбургитах вокруг зерен энстатита наблюдаются реакционные каймы граната, которые образованы, вероятно, в соответствии с реакцией $4 \text{ энстатит} + \text{шпинель} \rightleftharpoons \text{форстерит} + \text{гранат}$ (Мак-Грегор, 1968), хотя хромшпинелид и не имеет непосредственного контакта с зернами энстатита. Гранат перидотитов изредка включает хромшпинелид, клинопироксен, рудный минерал.

Гранатизированные шпинелевые перидотиты, состоящие из хромшпинелида, энстатита, клинопироксена, граната и оливина, распространены преимущественно в кимберлитовых телах севера Сибирской платформы (Соболев, 1968). По данным В. А. Милашева (1960, 1972), содержание граната, форма его выделений, состав и физические свойства

←
Рис. 1. Распределение гранатов из различных типов ксенолитов и из основной массы кимберлита трубки «Удачная» на диаграмме Винчелла

- 1 — оранжевые и красные из порфириновых перидотитов;
- 2 — малиновые и фиолетовые из порфириновых перидотитов;
- 3 — из равномернозернистых оливинсодержащих ультрабазитов;
- 4 — из пироксенитов;
- 5 — из биминеральных эклогитов;
- 6 — из алмазосных эклогитов;
- 7 — из дистенового эклогита;
- 8 — из кристаллических и эклогитоподобных пород;
- 9 — оранжевые и красные из кимберлита;
- 10 — малиновые и фиолетовые из кимберлита;
- 11 — гранаты-включения в оливине из кимберлита;
- 12 — оранжево-красные крупные (>10 мм) желваки из кимберлита;
- 13 — зеленые гранаты из кимберлита

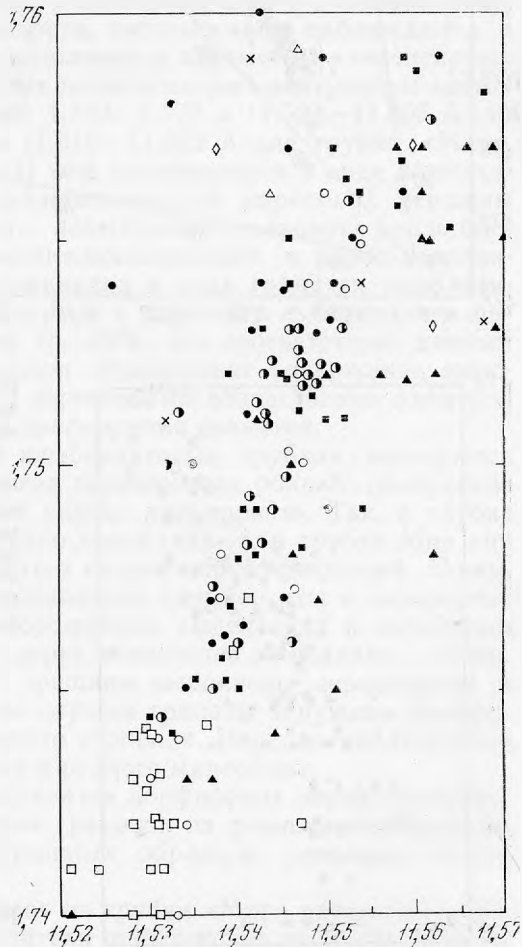


Рис. 2. Деталь рис. 1. Условные обозначения см. рис. 1

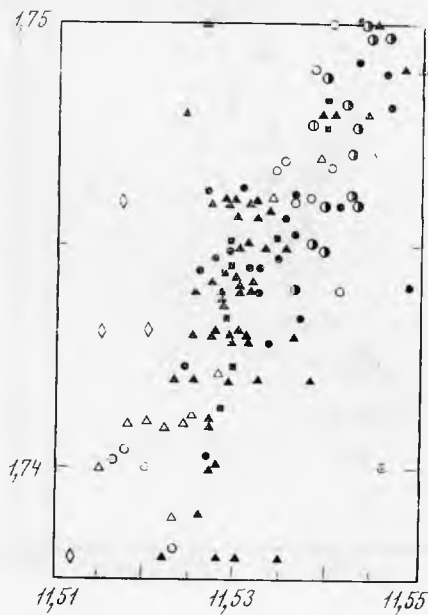
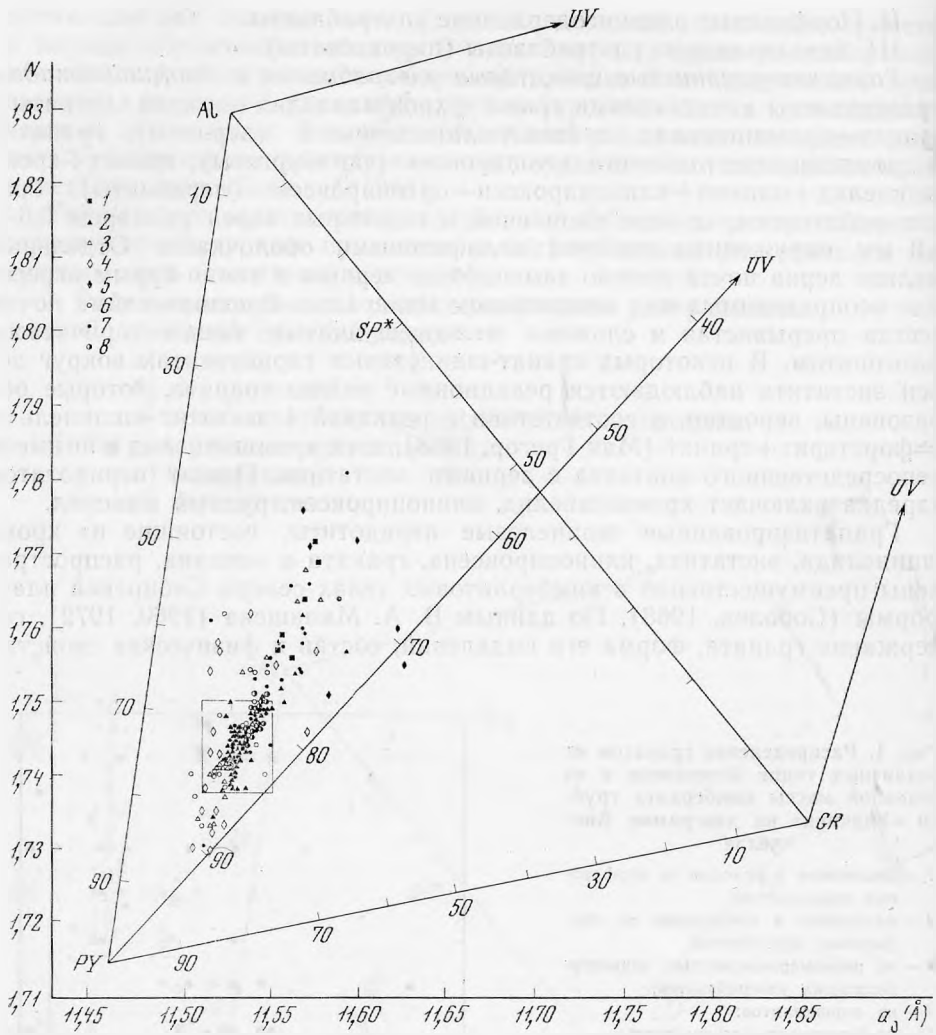


Рис. 3. Распределение гранатов из различных типов ксенолитов и из основной массы кимберлита трубки «Мир» на диаграмме Винчелла

1 — из перидотитов порфиروهоблика; 2 — из равномернозернистых оливинсодержащих ультрабазитов; 3 — из пироксенитов; 4 — из биминеральных эклогитов; 5 — из алмазосных эклогитов; 6 — оранжевые и красные из кимберлита; 7 — малиновые и фиолетовые из кимберлита; 8 — оранжево-красные крупные (10 мм) желваки из кимберлита

Рис. 4. Деталь рис. 3. Обозначения см. рис. 3

в ксенолитах гранатизированных шпинелевых перидотитов различны. Гранат представлен как изометричными выделениями, так и прожилками между зернами оливина, пироксенов и хромшпинелида. Гранат изометричных выделений окрашен в фиолетовый цвет и содержит 70—75% пиропового компонента ($N=1,737-1,746$).

Красный и оранжево-красный гранат прожилков является значительно более железистым и кальциевым при уменьшающейся роли пироба ($N=1,740-1,757$).

Бесшпинелевые гранатсодержащие оливиновые породы подразделяются на оливиниты и перидотиты. Гранатовые оливиниты сложены преимущественно оливином с небольшим количеством граната (1—10%). Гранат оливинитов представлен зернами овальной формы размером 1—3 мм в поперечнике. Вокруг зерен развиты келифитовые каймы, имеющие зональное строение. Гранатовые перидотиты образуют те же три парагенетические ассоциации (верлиты, гарцбургиты и лерцолиты), что и ксенолиты с хромшпинелидом. Верлитовый парагенезис встречается редко, но является наиболее богатым гранатом (до 30%), в то время как в гарцбургитах и лерцолитах содержание граната не превышает 5—10%. Гранаты перидотитов наблюдаются в виде изометричных и неправильной формы зерен размером 1—7 мм или образуют скопления из нескольких зерен. Гранат интенсивно трещиноват и почти всегда окружен келифитовой каймой толщиной 0,1—0,2 мм. Изредка в нем присутствуют включения клинопироксена.

Гранаты полнокристаллических оливинсодержащих ультрабазитов окрашены в фиолетовый, малиновый и вишневый цвет с различными оттенками. Нередки дихроичные разности, которые чаще наблюдаются в трубке «Удачная». Показатели преломления и параметры элементарных ячеек гранатов равномернозернистых оливинсодержащих ультрабазитов колеблются в следующих пределах: 1,740—1,778 и 11,521—11,605 Å для трубки «Удачная»; 1,734—1,763 и 11,516—11,592 Å для трубки «Мир». На диаграмме Винчелла (рис. 1—4) они группируются в виде компактной полосы, протягивающейся приблизительно от пироповой вершины треугольника PY—AL—UV (пироп — альмандин — уваровит) вдоль биссектрисы угла, образованного пироп-альмандиновой и пироп-уваровитовой сторонами. Содержание альмандина в этих гранатах приблизительно постоянное, количества же пироба и уваровита изменяются в широких пределах. Пироп составляет 75—60%, что соответствует данным опубликованных химических анализов. Уменьшение содержания пиропового компонента сопровождается постепенным возрастанием размеров элементарных ячеек и показателей преломления гранатов.

Широким распространением в кимберлитовых трубках пользуются ксенолиты *гранатовых ультрабазитов порфиривого облика* (Бобриевич и др., 1964). Количество их может сильно варьировать. Так, в трубке «Удачная» порфириновые разности явно преобладают, в трубке Мир они играют подчиненную роль и являются скорее порфиривидными. По минеральному составу выделяются гранатовые гарцбургиты и лерцолиты.

Гранат встречается только в порфириновых выделениях и составляет 5—8% объема породы. Размер его зерен изменяется в пределах 1—8 мм. Гранат обычно катаклазирован и трещины выполнены серпентином и рудным минералом. В большинстве случаев гранаты окружены келифитовыми каймами радиально-лучистого строения. Нередко наблюдаются включения моноклинного пироксена и рудного минерала.

На диаграмме Винчелла поле гранатов порфиривых перидотитов совпадает с областью распространения гранатов из равномернозернистых ультрабазитов, т. е. химизм изученных образцов довольно близок (рис. 1—4).

Гранаты порфиривых перидотитов из трубки «Мир» окрашены в фиолетовый и малиновый цвет. Показатели преломления их изменяются от

1,741 до 1,771, что соответствует 80—50% пироба; параметры элементарных ячеек колеблются от 11,527 до 11,576 Å.

В пределах группы порфировых перидотитов из трубки Удачная четко выделяются две цветовые разновидности граната (рис. 1—2): оранжевые и красные, с одной стороны, фиолетовые и малиновые — с другой. Между этими окрасками наблюдаются непрерывные переходы, так что иногда оказывается затруднительным отнести гранат к той или иной разновидности¹.

У оранжевых гранатов a_0 и N изменяются в незначительных пределах: 11,521—11,541 Å и 1,740—1,747 соответственно, что свидетельствует о близости их химической конституции. Содержание пироба в этих гранатах выше 74% (определение по диаграмме). Фиолетовые гранаты характеризуются повышенными значениями a_0 и N : 11,530—11,587 Å и 1,744—1,774 соответственно; пироба в них не более 74%. Смена окраски от оранжевой через красную к малиновой и фиолетовой происходит в области, соответствующей ~74% пиробовой молекулы; это явление связано с возрастанием роли хрома в структуре граната, что сопровождается увеличением параметров элементарных ячеек и показателей преломления.

Химизм гранатов из оливиновых ультрабазитов детально рассмотрен в ряде работ (Соболев, 1964а, 1968; Францессон, 1968; Frick, 1972). Согласно опубликованным к концу шестидесятых годов данным, все гранаты из оливиновых ультрабазитов (лерцолитов) характеризуются сходным составом. Они являются существенно пиробовыми, иногда со значительной (до 5%) примесью Cr_2O_3 (5—10% Cr-компонента). Содержание кальциевого компонента в гранатах всех разновидностей пород колеблется в пределах 9—17%, железистость составляет 10—20% (табл. 1, ан. 1—2).

Новые данные (Соболев и др., 1969; Соболев, Кузнецова, 1972; Nixon, Hognung, 1968; Sobolev a. oth., 1973; Gurney, Switzer, 1973) значительно расширили прежние представления о колебаниях химического состава гранатов ультрабазитов, в первую очередь, о вариациях их хромистости и кальциевости.

Установлено, что примесь Cr_2O_3 в гранатах порфировых перидотитов трубки «Удачная» доходит до 13%, что соответствует 40—45% хромового компонента. Содержание CaO в гранатах ультрабазитов колеблется в еще более широких пределах: от 1,93 до 19,0 вес.%. Железистость увеличивается с возрастанием в гранатах кальция приблизительно от 13 до 30%.

Исходя из зависимости кальциевости граната от минерального парагенезиса, для ксенолитов оливинсодержащих ультрабазитов в кимберлитах доказано (Соболев и др., 1973) присутствие трех парагенетических ассоциаций: лерцолитовой, дунит-гарцбургитовой и верлитовой. Основная масса ксенолитов гранатсодержащих ультрабазитов, изученных в настоящей работе, относится к лерцолитовой ассоциации. К ней принадлежит подавляющее большинство ксенолитов порфировых и значительная часть равномернозернистых включений. Гранаты из пород этой ассоциации характеризуются положительной корреляцией содержания Cr_2O_3 с их кальциевостью.

Кальциевость гранатов дунит-гарцбургитового парагенезиса изменяется от очень низких величин до кальциевости лерцолитов. Недостаток Ca в них четко фиксируется пониженными размерами элементарных ячеек при высоких показателях преломления.

Гранаты из ксенолитов верлитов характеризуются очень высоким содержанием хромового и кальциевого компонента, высокими значения-

¹ Далее в тексте и таблицах мы именуем гранаты первой разновидности оранжевыми, а второй — фиолетовыми.

ми a_0 и N и ярко-зеленым цветом. Для некоторых гранатов этой ассоциации кальциевость может снижаться, что сопровождается изменением окраски до малиновой (Соболев и др., 1973).

Сказанное позволяет уточнить область применения диаграммы Винчелла в целях настоящего исследования. Высокая хромистость гранатов, относящихся к дунит-гарцбургитовому парагенезису, обуславливает появление в их составе значительных количеств кноррингитового компонента. Определение компонентного состава таких гранатов по диаграмме становится ошибочным из-за того, что кноррингитовый компонент определяется как альмандин. Вместе с тем, эта диаграмма пригодна для определения парагенетической принадлежности граната. Так как в гранатах лерцолитов рост хромистости происходит параллельно с возрастанием их кальциевости, именно эти гранаты и группируются в виде компактной полосы на треугольнике пироп-альмандин — уваровит. Точки составов гранатов дунит-гарцбургитового парагенезиса, благодаря пониженной кальциевости при сохранении высокой хромистости, будут располагаться слева от области точек составов гранатов из лерцолитов. Чрезвычайно высокая кальциевость гранатов верлитов приводит к смещению точек составов этих гранатов вправо от поля гранатов лерцолитов, к пироп-уваровитовой стороне треугольника; определение компонентного состава этих гранатов достоверно и по диаграмме Винчелла.

Большинство гранатов, изученных нами, относится к лерцолитовому парагенезису. Лишь отдельные образцы принадлежат дунит — гарцбургитовой и, возможно, верлитовой ассоциациям.

В работах последних лет детально изучена еще одна группа гранатов, часть из которых тесно примыкает по свойствам к гранатам оливковых ультрабазитов, а именно, *гранаты — включения в алмазах* (Соболев и др., 1969, 1970, 1971; Meyer, 1968; Meyer, Boyd, 1972). Они, в свою очередь, разделяются на две большие подгруппы. К одной относятся гранаты фиолетовой и лиловой окраски, с высоким содержанием хрома и переменной кальциевостью — от очень низкой (1,09% CaO) до весьма высокой (13,5% CaO). Все эти гранаты относятся к ассоциациям ультраосновного характера. Гранаты другой разновидности характеризуются оранжево-желтым цветом, очень низкими концентрациями Cr_2O_3 и переменными железистостью и кальциевостью; они близки к гранатам алмазонасных эклогитов, рассмотренных далее.

Большинство изученных до настоящего времени гранатов-включений в алмазах обладает высокой хромистостью при низкой кальциевости и относится к дунит-гарцбургитовому парагенезису. К этим гранатам близки по свойствам изученные нами *гранаты-включения в оливинах* из кимберлита трубки «Удачная» (Лазько, Афанасьев, 1974). Они характеризуются фиолетовой окраской, высокими показателями преломления и переменными размерами элементарных ячеек. На треугольнике пироп-альмандин — уваровит гранаты-включения в оливинах образуют небольшое поле слева от области распространения гранатовых перидотитов (лерцолитов), частично перекрывающееся с последней (рис. 1). Такое расположение точек составов на диаграмме говорит о том, что гранаты этого типа занимают по химизму промежуточное положение между гранатами дунит-гарцбургитового и лерцолитового парагенезисов, что подтверждается данными определения их состава (табл. I, ан. 3—6). Действительно, гранаты-включения в оливине являются пиропами с повышенными содержаниями хрома, что обуславливает появление в этих гранатах заметного количества кноррингитового компонента (до 13 мол. %).

Особую группу ультрабазитов образуют *гранатовые пироксениты*, представленные ассоциациями гранат + диопсид + энстатит (вебстериты), гранат + диопсид + энстатит + флогопит (слюдяные вебстериты), гранат + диопсид + энстатит 1—2% (диопсидиты, приближающиеся по ми-

Таблица 1

Химический и компонентный состав гранатов из некоторых типов ксенолитов и кимберлитов грубки «Удачная»

Компоненты	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
	203/279	221/196	Л-6-д	Л-6/1	ОУ-8/1	ОУ-76/1	221/437	217/167	203/293	ТУВ-91	388	952	217/71	217/106	221/337	203/176	203/831
SiO ₂	43,46	42,97	42,0	41,3	42,1	42,1	40,10	43,92	39,0	40,82	33,80	41,84	44,10	40,64	40,22	43,24	43,19
TiO ₂	0,47	0,25	0,04	0,03	0,00	0,08	0,09	0,31	0,26	0,28	0,80	0,51	0,54	0,17	0,22	1,03	0,87
Al ₂ O ₃	21,32	22,43	17,9	17,4	17,3	17,0	22,00	23,10	21,7	21,03	22,60	21,10	20,77	20,63	20,15	19,22	19,88
Cr ₂ O ₃	0,75	1,08	6,74	6,89	8,51	8,72	0,52	0,21	0,02	0,05	0,01	0,01	0,08	0,02	сл.	2,29	1,63
Fe ₂ O ₃	0,93	Не обн.	7,98*	7,94*	7,23*	7,27*	21,50*	0,90	19,4*	2,50	1,87	2,75	0,82	3,35	4,14	2,36	2,25
FeO	8,08	8,03	—	—	—	—	—	8,27	15,83	10,73	10,95	10,12	20,84	22,96	6,63	6,78	6,78
MnO	0,10	0,32	0,45	0,45	0,43	0,35	0,42	0,30	0,33	0,43	0,20	0,28	сл.	0,52	0,75	0,31	0,27
MgO	19,97	20,51	19,6	19,2	19,8	19,9	12,00	19,23	7,15	9,03	11,95	14,02	3,12	7,76	5,03	19,53	13,75
CaO	4,09	3,72	5,82	6,35	5,18	5,50	5,22	3,81	11,6	8,97	12,25	8,67	14,34	5,73	6,12	4,44	4,26
Na ₂ O	0,17	0,14	—	—	—	—	—	—	—	0,27	—	—	0,26	0,14	0,17	0,13	0,20
K ₂ O	0,12	0,13	—	—	—	—	—	—	—	0,23	—	—	0,32	0,34	0,35	0,33	0,33
Сумма	99,51	99,63	100,53	99,56	100,55	100,92	101,85	100,05	99,52	99,69	100,21	100,13	91,47	100,17	100,14	93,53	93,54
+SiO ₂	0,030	0,025	0,011	0,005	0,003	0,009	—	0,212	—	0,020	—	0,020	0,032	0,015	0,018	0,029	0,029
Si	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	2,974	3,000	2,990	3,000	2,928	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000
Ti	0,026	0,013	0,002	0,002	0,000	0,004	0,004	0,021	0,018	0,019	0,044	0,026	0,033	0,006	0,010	0,056	0,047
Al	1,853	1,903	1,530	1,503	1,467	1,444	1,928	1,938	1,963	1,926	1,963	1,845	1,947	1,902	1,838	1,641	1,678
Cr	0,044	0,061	0,335	0,397	0,518	0,495	—	0,012	—	—	—	—	—	—	—	0,129	0,036
Fe ³⁺	0,076	—	0,083	0,098	0,015	0,057	0,063	0,054	0,019	0,055	0,055	0,129	0,010	0,034	0,033	0,129	0,121
Fe ²⁺	0,478	0,483	0,399	0,390	0,419	0,381	1,266	0,515	1,225	1,122	0,710	0,713	0,701	1,479	1,708	0,337	0,404
Mn	0,004	0,017	0,027	0,028	0,026	0,022	0,027	0,017	0,028	0,033	0,013	0,018	—	0,037	0,051	0,019	0,017
Mg	2,134	2,196	2,112	2,093	2,118	2,136	1,330	2,035	0,815	1,052	1,303	1,547	0,962	0,905	0,606	2,087	2,108
Ca	0,324	0,286	0,452	0,497	0,339	0,424	0,415	0,301	0,954	0,745	0,963	0,636	1,237	0,486	0,526	0,336	0,327
f, %	17,9	18,6	18,6	18,2	17,0	17,0	48,8	21,1	60,0	51,6	35,2	31,5	42,2	62,0	73,9	16,0	16,1
Ca-комп.	10,8	9,5	15,1	11,7	13,3	14,1	12,6	10,2	31,1	25,5	32,9	24,0	44,3	19,8	21,3	16,6	15,6
Cr-комп.	2,2	3,0	19,2	19,9	25,9	24,8	—	0,5	—	—	—	—	—	—	—	6,4	4,8

Таблица 1 (окончание)

Компоненты	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
	203/279	221/196	Л-6-д	Л-6/1	ОУ-8/1	ОУ-76/1	221/437	217/167	203/293	ТУВ-91	388	952	217/71	217/106	221/337	203/176	203/831
Пироп	73,1	73,2	62,3	61,2	58,4	58,8	44,3	71,5	27,2	35,5	43,6	51,6	32,2	30,0	20,0	69,6	70,3
Альмандит	15,9	16,3	13,3	13,0	14,0	12,7	42,2	17,6	40,8	37,9	23,1	23,8	23,5	49,2	56,6	13,2	13,5
Спессартин	0,4	0,6	0,9	0,9	0,9	0,7	0,9	0,7	0,9	1,1	0,4	0,6	—	1,0	1,8	0,6	0,6
Гроссуляр	4,9	5,0	—	—	—	—	9,0	7,2	29,3	23,1	30,8	16,2	42,3	15,0	17,0	4,4	2,4
Андрадит	4,8	1,3	4,2	4,9	0,8	2,8	3,4	1,5	0,9	1,5	—	6,5	0,5	4,5	4,3	3,0	6,0
Уваровит	2,2	3,0	10,8	6,7	12,5	11,1	—	0,5	—	—	—	—	—	—	—	6,4	4,8
Ti-андрадит	1,3	0,6	0,1	0,1	—	0,2	0,2	1,0	0,9	0,9	2,1	1,3	1,5	0,3	0,5	2,8	2,4
Кноррингит	—	—	8,4	13,2	13,4	13,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
a_0 , Å	11,533	11,521	—	—	—	—	11,545	11,516	11,624	—	11,606	11,531	11,661	11,572	11,587	11,549	11,544
N	1,742	1,740	1,762	1,763	1,767	—	1,770	1,736	1,768	—	1,746	1,744	1,747	1,777	1,792	1,752	1,749

* Все железо в форме FeO.

1, 2 — равномернозернистые перидотиты; 3—6 — включения в оливине из кимберлита; 7 — пироксенит; 8—10 — биминеральные эклогиты; 11, 12 — алмазоносные эклогиты; 13—дистоновый эклогит; 14, 15 — кристаллические породы; 16, 17 — крупные желваки оранжево-красного цвета из кимберлита.

Анализы 1 и 2 выполнены Л. И. Соловьевой (ЦАЛ ЯТГУ, Якутск); 3—7 и 9 — на рентгеновском микроанализаторе Ю. Г. Лаврентьевым (ИГиГ СО АН СССР, Новосибирск); 8 — Г. Ф. Помазовой (ЦАЛ ЯТГУ, Якутск); 10, 14—17 — Т. М. Саблиной (НИИГА, Ленинград); 11, 12 — Г. С. Гормашевой (СибГЕОХИ СО АН СССР, Иркутск); 13 — А. Н. Бондаревой (ИЗК СО АН СССР, Иркутск).

неральному составу к эклогитам), гранат+энстатит+диопсид 1—2% (энстатититы). Две первых разновидности пород обладают равномерной зернистой структурой. В диопсидитах и энстатититах гранат наблюдается либо в виде очень мелких зерен, заполняющих интерстиции между выделениями пироксенов, либо образует цепочки вокруг зерен клинопироксена, напоминающие реакционные каймы. Иногда гранат и клинопироксен находятся в тесном пойкилитовом сростании.

Своеобразную разновидность представляют гранаты гранатизированных шпинелевых пироксенитов из трубки «Обнаженная» (Милашев, 1960), аналогичные по свойствам вышеописанным гранатам перидотитовой серии.

Гранаты из пироксенитов трубки «Удачная» содержат незначительные количества хрома. Цвет их оранжевый, иногда с розоватым оттенком. Очень редко в них наблюдаются включения рутила. Показатели преломления гранатов из пироксенитов изменяются в пределах 1,756—1,773, в отличие от параметров элементарных ячеек, которые у этих гранатов очень близки: 11,542—11,548 Å. Это гранаты пироп-альмандинового ряда с существенной постоянной примесью гроссуляра (~15%), а не уваровита. Железистость отдельных гранатов из флогопитсодержащих вебстеритов достигает 50% (табл. 1, ан. 7). На диаграмме Винчелла гранаты из пироксенитов трубки «Удачная» образуют самостоятельное поле в виде узкой полосы на треугольнике PY—AL—GR (пироп-альмандин-гроссуляр), несколько отклоняющейся влево и вверх от области гранатов из перидотитов (рис. 1). Пироп и альмандин в этих гранатах содержатся примерно в равных количествах (40—50%), изменение их соотношений резко влияет на величину *N*.

Пироксениты трубки «Мир» более многочисленны и содержат, как правило, фиолетовый и малиновый гранат, что свидетельствует о значительной роли хрома в их составе. Оранжевые разновидности очень редки. *N* и *a₀* гранатов варьируют в следующих пределах: 1,733—1,768 и 11,508—11,577 Å соответственно. На диаграмме их поле практически совпадает с полем равномернозернистых гранатовых ультрабазитов (рис. 3).

Компонентный состав гранатов из пироксенитов определяется по физическим константам недостаточно точно, так как обычно они содержат примерно одинаковые количества гроссуляра и уваровита (Соболев, 1964а), представляя собой четырехкомпонентные смеси; ввиду этого недостаточно надежно определяется и пироповый компонент. Ошибки для гранатов этого типа могут достигать 7—8% содержания одной из составляющих.

Ксенолиты эклогитов в целом распространены в кимберлитовых трубках несравненно реже, чем гранатовые ультрабазиты. По минеральному и химическому составу эклогиты подразделяются на несколько типов, важнейшими из которых являются магнезиально-железистые (гранат+клинопироксен), алмазонасные (гранат+клинопироксен+алмаз), корундовые (гранат+клинопироксен+корунд), дистеновые (гранат+клинопироксен+дистен) эклогиты (Соболев, 1964а, б, 1968). К последней группе нами отнесены также гроспидиты, вследствие сходного химизма (Лазько и др., 1973). Во всех ассоциациях могут присутствовать рутил и графит. Гранат и клинопироксен являются главными породообразующими минералами. Количественные соотношения их сильно варьируют: от 20—30% (объемных) до 80% граната. Структура эклогитов аллотриоморфнозернистая, часто пойкилитовая; отмечаются полосчатые текстуры.

Гранаты из всех групп эклогитов представлены зернами округлой или неправильной формы размером 1—6 мм. Обычно они разбиты сетью трещин, выполненных кальцитом, хлоритом, флогопитом. Нередки включения в гранате моноклинного пироксена, рутила, рудного игольчатого минерала, а в дистеновых эклогитах — дистена (Sobolev a. oth., 1968).

Цвет гранатов преимущественно оранжево-желтый, иногда с розовым оттенком. Показатели преломления в гранатах эклогитов являются, как известно, функцией железистости, а параметры элементарных ячеек — функцией кальциевости. Измеренные физические свойства наших образцов варьируют очень широко, что говорит о значительных колебаниях как железистости, так и кальциевости.

По химизму гранаты эклогитов первого типа являются пироп — альмандин — гроссуляровыми, с переменным содержанием железистой и кальциевой составляющих: от 9 до 34 и от 17 до 55% соответственно.

Разновидностью глубинных эклогитов магнезиального характера (табл. 1, ан. 8) являются эклогиты с гранатом резко повышенной железистости (табл. 1, ан. 9—10), возможно, имеющие коровое происхождение. Эти эклогиты образуют постепенные (по составу) переходы к эклогитоподобным породам.

Характерной особенностью гранатов алмазоносных эклогитов является высокая железистость (33—57%), что сближает их с гранатами эклогитов, ассоциирующихся с основными породами (Coleman a. oth., 1965), однако переменные высокие содержания Са-компонента (10—35%) делают их уникальными по составу. В то же время отличия алмазоносных эклогитов от магнезиально-железистых в целом не настолько велики, чтобы не допускать возможности кристаллизации алмазов в обоих типах пород в зависимости от концентрации углерода, при наличии достаточных давлений и температур.

Химические анализы гранатов из алмазоносных эклогитов, впервые обнаруженных в трубке «Удачная» (Пономаренко и др., 1973), показывают их принадлежность к пироп-альмандин-гроссулярам (табл. 1, ан. 11—12), причем низкая железистость отличает эти гранаты от большинства изученных гранатов алмазоносных эклогитов из других районов.

Корундовые эклогиты относятся к наиболее экзотическим образованиям в кимберлитах. Состав граната одного из подобных ксенолитов весьма своеобразен: магнезиальный гранат ($f=24\%$) содержит 42% гроссулярового компонента (Соболев, 1964б).

Гранаты дистеновых эклогитов характеризуются сходной железистостью: 30—55%, что хорошо видно по значениям показателей преломления (Sobolev a. oth., 1968). Элементарные ячейки этих гранатов, образующих непрерывный ряд пироп — гроссуляр, — самые крупные (a_0 достигает 11,850 Å), что свидетельствует о чрезвычайно высокой кальциевости: до 94% Са-компонента. Наблюдающиеся в дистеновых эклогитах зеленые обогащенные хромом гранаты с вростками дистена являются особенно редкими (Соболев и др., 1966).

Впервые описанный в трубке Удачная ксенолит дистенового эклогита (Лазко и др., 1973) содержал гранат стандартного для таких пород состава (табл. 1, ан. 13), характеризующийся ординарной для них железистостью и кальциевостью.

К отдельному типу, резко отличающемуся от всех остальных, относятся **гранаты из кристаллических и эклогитоподобных пород**, представленных ассоциациями граната с моноклинным пироксеном, плагиоклазом, амфиболом, гиперстеном, биотитом, скаполитом. Размеры зерен гранатов в этих породах обычно не превышают 2—3 мм, содержание минерала варьирует в широких пределах. Форма зерен преимущественно округлая, но нередко встречаются мелкие идиоморфные кристаллы. В эклогитоподобных породах отмечается реакционный гранат вокруг зерен ортопироксена, особенно, если последний контактирует с плагиоклазом.

Породы этого типа пользуются широким распространением в трубке «Удачная» и почти не встречаются в трубке «Мир». Гранаты окрашены в оранжево-красный цвет. При средних значениях a_0 (11,550—11,590 Å) они характеризуются повышенными показателями преломления (до

1,790 и выше), что свидетельствует о высокой железистости образцов (табл. 1, ан. 14—15). Содержание альмандина в большинстве случаев равно 53—65% (Лазыко, 1971). Лишь в некоторых эклогитоподобных породах показатель преломления граната опускается до значений 1,750—1,755, соответствующих уже существенно магнезиальному гранату. На треугольнике пироп—альмандин—гроссуляр большинство этих гранатов образует компактное поле вблизи Al-вершины диаграммы, четко отделяющееся от полей гранатов из других типов пород (рис. 1).

По своим свойствам и составу гранаты кристаллических и эклогитоподобных пород параллелизуются с гранатами докембрийских метаморфических серий Алданского и Анабарского щитов (Лутц, 1964; Макарушев, 1965).

Недавно была выделена еще одна группа гранатосодержащих глубинных пород: *ильменитовые гипербазиты* (Пономаренко и др., 1971). Находки последних пока немногочисленны и сделаны главным образом в трубке «Мир». Гранаты из ильменитовых гипербазитов характеризуются оранжево-красным цветом и физическими свойствами, близкими к свойствам желваков граната так называемой «второй генерации» из основной массы кимберлита (Бобриевич и др., 1964).

Гранаты из основной мелкозернистой серпентин-кальцитовый массы кимберлитов обладают рядом специфических черт, делающих дискуссионным происхождение этого минерала в кимберлитовых породах. В предыдущей работе одного из авторов (Лазыко, 1971) обсуждались современные гипотезы, касающиеся генезиса гранатов в кимберлитах. Новые данные заставляют нас вернуться к освещению этой проблемы и позволяют несколько иначе трактовать некоторые ее аспекты.

Как известно, в основной массе кимберлита по морфологии, размерам, окраске и химическому составу зерен целесообразно выделение двух обширных групп граната («генераций»), резко различающихся между собой (Бобриевич и др., 1964). К первой относятся небольшие зерна преимущественно угловатой формы, окрашенные в фиолетовый и малиновый цвет с различными оттенками. По химизму эти гранаты идентичны гранатам ультраосновных оливинсодержащих ксенолитов и содержат значительные количества хромового компонента.

Вторая группа характеризуется оранжево-красным цветом и большими, по сравнению с первой, размерами зерен. Отличительной особенностью этих гранатов является повышенное содержание титана (табл. 1, ан. 16—17). Оранжево-красный гранат установлен в сростках с ильменитом, чего не наблюдается для гранатов первой группы.

Для гранатов обеих групп характерны большие колебания значений N и a_0 . Последние были нанесены на ту же диаграмму Винчелла (рис. 1—4). Расположение точек в основном повторяет картину распределения гранатов из различных типов ксенолитов. Фиолетовые, малиновые и вишневые зерна граната первой группы с большой точностью соответствуют по свойствам гранатам из ксенолитов оливинсодержащих ультрабазитов лердолитовой ассоциации. Это дает основание для вывода о том, что первые, по всей вероятности, попадают в кимберлит за счет дробления ксенолитов. Несколько отдельных зерен граната из кимберлита обеих трубок с характерным малиновым цветом попали в область высокохромистых малокальциевых гранатов дунит-гарцбургитового парагенезиса. Небольшие зерна оранжевого граната с низкими значениями N (до 1,745), вероятно, происходят за счет дробления порфириковых перидотитов (трубка «Удачная») или эклогитов и, возможно, пироксенитов (трубка «Мир»).

Среди гранатов ксенолитов не обнаружено аналогов для образца из трубки «Удачная», который характеризуется чрезвычайно низкими значениями a_0 и N , вследствие необычно высокого содержания пиропового компонента ($\sim 85\%$). Вероятно, этот бледно-розовый гранат с по-

Таблица 2

Средние значения \bar{x} и дисперсии S показателей преломления и параметров элементарных ячеек a_0 гранатов из основной массы кимберлита

Цвет граната	Фиолетовые гранаты		Оранжевые гранаты		Крупные оранжево-красные желваки		
	\bar{x}	S	\bar{x}	S	\bar{x}	S	
1	2	3	4	5	6	7	
Тр. «Удачная»	К-во	n = 34		n = 28		n = 28	
	N	1,759	0,009	1,748	0,010	1,751	0,003
	$a_0, \text{Å}$	11,550	0,016	11,541	0,018	11,544	0,007
Тр. «Мир»	К-во	n = 38		n = 20		n = 18	
	N	1,748	0,009	1,748	0,009	1,748	0,002
	$a_0, \text{Å}$	11,543	0,019	11,533	0,019	11,541	0,003

казателем преломления 1,722, что является самой низкой величиной, известной для гранатов сибирских кимберлитов, происходит из ксенолита какой-то редкой экзотической породы. Не обнаружено нами также ксенолитов с гранатом зеленого цвета (Харьков, 1970), характеризующимся высокими значениями N и a_0 . Однако гранат с подобными свойствами найден Н. П. Похиленко в ксенолитах (Соболев и др., 1973) в редком верлитовом парагенезисе, из которого, по-видимому, происходят и наши образцы.

Наиболее спорным представляется происхождение крупных (>10 мм) желваков граната оранжево-красного цвета, нанесенных на диаграммы отдельным значком (так называемые гранаты второй генерации). Они характеризуются очень близкими свойствами. К этой же группе относится значительное число мелких (<10 мм) зерен граната, образовавшихся за счет дробления более крупных выделений. N и a_0 большинства желваков изменяются незначительно: 1,746—1,753 и 11,540—11,550 Å для трубки «Удачная»; 1,745—1,751 и 11,536—11,544 Å для трубки «Мир». Точки их составов группируются в тесное поле в пределах полосы гранатов из ультрабазитов, однако в отличие от последних описываемые гранаты являются пироп-альмандин-гроссуляровыми (рис. 1—4), с примесью уваровита (табл. 1, ан. 16—17). По расположению на диаграмме эта группа гранатов не имеет себе аналогов, за исключением редких гранатов ильменитовых гипербазитов и некоторых эклогитов.

Для более достоверного суждения о генезисе гранатов в кимберлите проведено сравнение констант выделенных разновидностей кимберлитовых гранатов (табл. 2) с константами гранатов различных типов ксенолитов (табл. 3) с помощью методов математической статистики. Величиной, показывающей наличие или отсутствие различий между сравниваемыми физическими характеристиками гранатов, служил t -критерий согласия Стьюдента (различия средних \bar{x} и их дисперсии S по выделенным группам). Результаты сравнений приведены в табл. 4. Из нее следует, что между фиолетовыми гранатами из основной массы кимберлита и гранатами той же окраски из равномернозернистых и порфировых оливинсодержащих ультрабазитов не устанавливается значимых различий с вероятностью 99—99,9% как по параметрам элементарных ячеек, так и по показателям преломления для обеих трубок. Кроме того, не устанавливается также различий между фиолетовыми гранатами кимберлитов и гранатами ксенолитов пироксенитов трубки «Мир».

Таблица 3
Средние значения (\bar{x}) и дисперсии (S) показателей преломления N и параметров элементарных ячеек a_0 гранатов из некоторых типов ксенолитов

Тип породы, цвет граната	Равномернозер- нистые ультрабазиты		Порфиновые перидотиты, оранжевые		Порфиновые перидотиты, фиолетовые		Пироксениты		Эклогиты		Алмазоносные эклогиты		Эклогитоподобные и кристаллические породы		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
	\bar{x}	S	\bar{x}	S	\bar{x}	S	\bar{x}	S	\bar{x}	S	\bar{x}	S	\bar{x}	S	
Тр. «Удачная»	К-во	n = 31		n = 20		n = 42		n = 7		n = 5		n = 2		n = 67	
	N	1,755	0,009	1,743	0,002	1,755	0,008	1,765	0,007	1,754	—	1,745	—	1,780	0,008
	$a_0, \text{Å}$	11,558	0,016	11,531	0,005	11,556	0,016	11,545	0,002	11,560	—	11,594	—	11,570	0,011
Тр. «Мир»	К-во	n = 60		—		n = 14		n = 19		n = 17		n = 7		—	
	N	1,745	0,005	—	—	1,752	0,010	1,745	0,010	1,744	0,011	1,763	0,009	—	—
	$a_0, \text{Å}$	11,533	0,012	—	—	11,545	0,018	11,532	0,019	11,526	0,020	11,588	0,027	—	—

Таблица 4

Рассчитанные значения t -статистики Стьюдента для параметров элементарных ячеек a_0 и показателей преломления N различных групп гранатов

Пары разновидностей	Трубка «Удачная»		Трубка «Мир»	
	a_0	N	a_0	N
$t_{1,4}$	2,02 (—)	1,79 (—)	2,01 (—)	1,88 (—)
$t_{2,6}$	2,89 (+)	2,50 (+)	—	—
$t_{3,6}$	7,51 (+)	10,69 (+)	—	—
$t_{1,5}$	0,32 (—)	1,33 (—)	0,34 (—)	1,35 (—)
$t_{1,7}$	—	—	2,06 (+)	1,10 (—)
$t_{2,8}$	—	—	1,06 (—)	1,21 (—)
$t_{3,8}$	—	—	2,97 (+)	4,46 (+)

1 — фиолетовые гранаты из основной массы кимберлита; 2 — оранжевые гранаты из основной массы кимберлита; 3 — крупные желваки оранжево-красного цвета; 4 — гранаты из равномернозернистых оливин-содержащих ультрабазитов; 5 — фиолетовые гранаты из перидотитов порфиривого облика трубки «Мир» и порфириковых перидотитов трубки «Удачная»; 6 — оранжевые гранаты из порфириковых гранатовых перидотитов трубки «Удачная»; 7 — гранаты из пироксенитов; 8 — гранаты из эклогитов.

(+) — различия значимые

(—) — различия незначимые

На рис. 5 и 6 видно, что во всех случаях (a , b) распределения величин a_0 и N не носят нормального характера, а состоят из нескольких сближенных максимумов, частично накладывающихся друг на друга. Это говорит о том, что существует по крайней мере несколько генетических групп ультрабазитов, различающихся между собой по условиям образования.

Статистические выводы о генезисе оранжевых гранатов в кимберлите следует считать предварительными. Картина распределения констант для этих гранатов является еще более сложной (рис. 5—6, $в$). Лишь для крупных желваков гранатов оранжево-красного цвета распределение приближается к нормальному (рис. 5—6, $д$). Из табл. 4 видно, что для большинства пар выделенных групп оранжевых гранатов из кимберлитов и ксенолитов по t -критерию устанавливаются значимые различия средних величин физических констант с вероятностью 99—99,9% для обоих кимберлитовых тел (не устанавливается таких различий только для пары кимберлит — эклогит из трубки «Мир»). Это, по нашему мнению, объясняется большим количеством разных групп ксенолитов с оранжевым гранатом, ни одна из которых не играет ведущей роли в «засорении» кимберлита. В целом же можно считать, что распределение оранжевых гранатов из кимберлитов соответствует распределению гранатов ксенолитов, содержащих такие гранаты — эклогитов, пироксенитов и порфириковых перидотитов трубки «Удачная» (рис. 5, $г$) и эклогитов из трубки «Мир» (рис. 6, $г$), с учетом влияния на форму распределения раздробленных остатков (<10 мм) гранатов «второй генерации».

Таким образом, статистическая обработка результатов измерения физических констант подтверждает выводы настоящего исследования о ксеногенном характере большинства гранатов в кимберлите. Неясным остается только генезис крупных оранжево-красных гранатов. В табл. 5 приведен их средний состав по данным опубликованных химических анализов из трубок Мало-Ботуобинского и Далдыно-Алаkitского районов. Из табл. 5 видно, что колебания составов таких гранатов даже из удаленных друг от друга алмазонасных районов крайне незначительны, что подтверждается их физическими свойствами. Необходимо отметить, что близость составов и свойств свидетельствует о сходных условиях кристаллизации желваков.

литов. Это заключение не касается только крупных желваков граната оранжево-красного цвета, а также их осколков. Последние, вероятно, происходят из другого источника, причем некоторые их особенности позволяют предположить генетическую связь желваков с ильменитовыми гипербазитами.

Авторы считают своим долгом выразить признательность А. А. Бровкину, Н. Б. Голевой и Ю. А. Кудриной-Абагинской за содействие при проведении экспериментальной части работы, а также Н. П. Похиленко за участие в обсуждении результатов.

ЛИТЕРАТУРА

- Бобревич А. П., Илупин И. П., Козлов И. Т., Лебедева Л. И., Панкратов А. А., Смирнов Г. И., Харьков А. Д.* Петрография и минералогия кимберлитовых пород Якутии. Изд-во «Недра», 1964.
- Лазько Е. Е.* К вопросу о происхождении граната в кимберлитах трубки Удачная.— Зап. Всес. минер. об-ва, ч. 100, вып. 6, 1971.
- Лазько Е. Е.* Особенности структуры некоторых минералов кимберлитов как индикатор процессов глубинной эволюции ультрабазитового расплава.— Изв. АН СССР, серия геол., 1974, № 3.
- Лазько Е. Е., Афанасьев В. П.* Минералы-включения в оливинах из кимберлитов трубки Удачная (Якутия).— Зап. Всес. минер. об-ва, ч. 103, вып. 1, 1974.
- Лазько Е. Е., Серенко В. П., Пономаренко А. И.* Дистеновый эклогит из кимберлитов трубки Удачной (Якутия).— Сов. геология, 1973, № 12.
- Лутц Б. Г.* Петрология гранулитовой фации Анабарского массива. Изд-во «Наука», 1964.
- Мак-Грегор И. Д.* Реакция $4\text{энстатит} + \text{шпинель} \rightleftharpoons \text{форстерит} + \text{пироп}$.— Сб. «Петрология верхней мантии». Изд-во «Мир», 1968.
- Маракушев А. А.* Проблемы минеральных фаций метаморфических и метасоматических горных пород. Изд-во «Наука», 1965.
- Милашев В. А.* Родственные включения в кимберлитовой трубке Обнаженная.— Зап. Всес. минер. об-ва, ч. 89, вып. 3, 1960.
- Милашев В. А.* Физико-химические условия образования кимберлитов. Л., Изд-во «Недра», 1972.
- Пономаренко А. И., Пономаренко Г. А., Харьков А. Д., Илупин И. П.* Включения ильменитовых гипербазитов в кимберлитах Якутии.— Сов. геология, 1971, № 10.
- Пономаренко А. И., Пономаренко Г. А., Харьков А. Д., Соболев Н. В.* Новые данные по минералогии включений ильменитовых гипербазитов из кимберлитовых трубок. Зап. Якутии.— ДАН СССР, 1972, 207, № 4.
- Пономаренко А. И., Серенко В. П., Лазько Е. Е.* Первые находки алмазоносных эклогитов в кимберлитовой трубке Удачная.— ДАН СССР, 1973, 209, № 1.
- Смирнов Г. И.* Протомагматическая стадия минералообразования в кимберлитах.— Геология и геофизика, 1970, № 12.
- Соболев Н. В., Най Б. С., Соболев Н. В., Лаврентьев Ю. Г., Поспелова Л. И.* Ксенолиты алмазоносных пироповых серпентинитов из трубки Айхал, Якутия.— ДАН СССР, 1969, 188, № 5.
- Соболев Н. В.* Парагенетические типы гранатов. Изд-во «Наука», 1964а.
- Соболев Н. В.* Ксенолит эклогита с рубином.— ДАН СССР, 1964б, 157, № 6.
- Соболев Н. В.* Ксенолиты эклогитов из кимберлитовых трубок как обломки вещества верхней мантии.— В сб. «Кора и верх. мантия», «Наука», 1968.
- Соболев Н. В., Кузнецова И. К.* Хромовые пиропы из перидотитовых ксенолитов кимберлитовой трубки Удачная (Якутия).— В сб. «Пробл. петрологии ультраосн. и осн. пород», «Наука», 1972.
- Соболев Н. В., Кузнецова И. К., Зюзин Н. И.* Хромсодержащие минералы из гроспидитов и новые данные о хромдистене.— Геология и геофизика, 1966, № 10.
- Соболев Н. В., Лаврентьев Ю. Г., Поспелова Л. Н., Соболев Е. В.* Хромовые пиропы из алмазов Якутии.— ДАН СССР, 1969, 189, № 1.
- Соболев Н. В., Бартошинский З. В., Ефимова Э. С., Лаврентьев Ю. Г., Поспелова Л. Н.* Ассоциация оливин — гранат — хромдиопсид из якутского алмаза.— Докл. АН СССР, 1970, 192, № 6.
- Соболев Н. В., Гневушев М. А., Михайловская Л. Н., Футергендлер С. И., Шеминина Е. И., Лаврентьев Ю. Г., Поспелова Л. Н.* Состав включений гранатов и пироксенов в уральских алмазах.— Докл. АН СССР, 1971, 198, № 1.
- Соболев Н. В., Похиленко Н. П., Зюзин Н. И.* Хромсодержащие гранаты из ксенолитов ультраосновных пород в кимберлитах Якутии.— Геология и геофизика, 1973, № 7.
- Францессон Е. В.* Петрология кимберлитов. Изд-во «Недра», 1968.
- Харьков А. Д.* Гранат уваровит-пиропового состава из кимберлитов Якутии.— Минер. сб. Львовск. ун-та, вып. 4. 1970.
- Coleman R. D., Lee D. E., Beatty L. B., Brannock W. W.* Eclogites and eclogites: Their differences and similarities.— Geol. Soc. Amer. Bull., 76, 1965.
- Frick C.* The garnets in kimberlite and in

- the associated griquaitite and ultramafic nodules. *Contribs Mineral. and Petrol.*, **35**, N 1, 1972.
- Gurney J. J., Switzer G. S.* The discovery of garnets closely related to diamonds in the Finch pipe, South Africa. *Contribs Mineral. and Petrol.*, **39**, N 2, 1973.
- Meyer H. O. A.* Chrome pyrope: an inclusion in natural diamond. *Science*, **160**, N 3835, 1968.
- Meyer H. O. A., Boyd F. R.* Composition and origin of crystalline inclusion in natural diamonds.—*Geochym. et cosmochym. acta*, **36**, N 11, 1972.
- Nixon P. H., Hornung G.* A new chromium garnet end member, knorringite.—*Amer. Miner.*, **53**, N 11—12, 1968.
- Rickwood P. C., Mathias M., Siebert J. C.* A study of garnets from eclogite and peridotite xenoliths found in kimberlites.—*Contribs Mineral. and Petrol.*, **19**, N 4, 1968.
- Sobolev N. V., Kuznetsova I. K., Zyuzin N. I.* The petrology of grosspyrite xenoliths from the Zagadochnaya kimberlite pipe in Yakutia.—*J. Petrol.*, **9**, N 2, 1968.
- Sobolev N. V., Lavrent'ev J. G., Pokhilenko N. P., Usova L. V.* Chrome-rich garnets from kimberlites of Yakutia and their paragenesis.—*Contribs Mineral. and Petrol.*, **40**, N 1, 1973.
- Winchell H.* The composition and physical properties of garnet.—*Amer. miner.*, **43**, N 7—8, 1958.

В. И. ЛУДИКОВ, Г. А. СИДОРЕНКО, И. Г. ЖИЛЬЦОВА,
А. А. ВАЛУЕВА

К ВОПРОСУ О КАЗОЛИТЕ

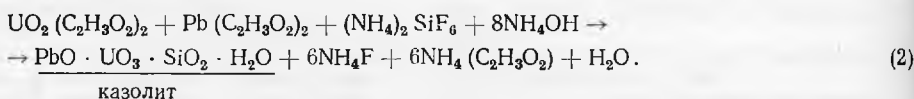
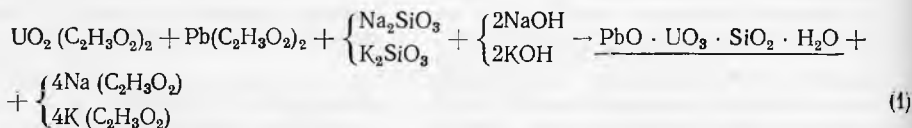
Казолит — единственный известный в природе свинцовый силикат уранила — $Pb(UO_2)SiO_4 \cdot H_2O$ впервые описан Скупом (Schoep, 1921), как минерал зоны окисления месторождения Казоло (Катанга, Конго), где он ассоциирует с торбернитом, кюритом и девиндитом. В дальнейшем казолит был обнаружен на многих месторождениях Франции (Branche A. O., 1961), Канады (Hogarth, 1951), описан как один из вторичных минералов, слагающих гуммит — своеобразное гидроокисно-силикатное гипергенное образование, создаваемое при постепенном замещении первичных урановых минералов (Frondel, 1958).

Синтез казолита осуществлен более двух десятилетий назад Грюнером (Gruner, 1952) при нагревании в стальных бомбах раствора нитрата уранила с борсиликатным стеклом и свинцом до 200° в атмосфере H_2S . В последующих опытах Грюнера (Gruner, 1953) казолит был получен при 180° , причем кремний извлекался из стеклянных контейнеров, в которых проводился эксперимент.

При всей несхожести условий этих синтезов с природными они доказали возможность искусственного получения минерала аналогичного казолиту по составу и свойствам.

Итак, единственным пробелом в изучении казолита можно считать отсутствие низкотемпературных синтезов этого типично гипергенного минерала. Результаты подобного рода исследований, которые открыли некоторые ранее неизвестные свойства казолита, и послужили основанием для написания настоящей статьи.

Синтез казолита проводился при осаждении щелочами смеси растворов, содержащих уранил, свинец и кремний, в стандартных условиях по схематическим реакциям:



Применение ацетатных соединений давало возможность осуществлять синтез в наиболее вероятных для природных условий близнейтральных средах, которые в естественной обстановке могут реализоваться и при другом анионном составе раствора за счет его большого разбавления.

Таблица 1
Условия синтеза казолита

Номер образца	Исходный раствор					Син. твердая фаза	
	щелочные реагенты	порядок приливания	pH	продолжительность прогрева	Pb : U : Si	Pb : U : Si	фазовое состояние
<i>Казолит-I</i>							
C-1	$\begin{cases} \text{Na}_2\text{SiO}_3 \\ \text{NaOH} \end{cases}$	U, Si, Pb, OH	5,95	7	1 : 1 : 1	1 : 1 : 1	казолит-I
C-2a	»	»	6,00	10		»	»
C-3a	»	»	5,95			»	»
C-4a	»	$\begin{cases} \text{U, Pb} \\ \text{Si, OH} \end{cases}$	6,10			»	»
C-5a	»	U, Si, Pb, OH	5,90	7	2 : 1 : 1	»	»
C-6a	»	»	5,95	10		»	»
C-7a	$\begin{cases} (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 \\ \text{NH}_4\text{OH} \end{cases}$	$\begin{cases} \text{U, Pb,} \\ \text{Si, OH} \end{cases}$	7,20	7	1 : 1 : 1	»	»
C-8a	»	U, Si, Pb, OH	8,52	10		»	»
<i>Казолит-II</i>							
C-9a	$\begin{cases} \text{Na}_2\text{SiO}_3 \\ \text{NaOH} \end{cases}$	U, Si, Pb, OH	5,30	10	1 : 2 : 1	0,8 : 1 : 0,8	казолит-II
C-10a	»	»	5,28		2 : 2 : 1		»
C-11a	Na_2SiO_3	U, Si Pb	5,30		1 : 1 : 1		
<i>Казолит-III</i>							
C-12a	$\begin{cases} \text{Na}_2\text{SiO}_3 \\ \text{NaOH} \end{cases}$	U, Si, Pb, OH	5,30	7	1 : 2 : 1	0,8 : 1 : 0,8	казолит-III
C-13a	»	»	5,25		2 : 2 : 1		»
C-14a	Na_2SiO_3	U, Si, Pb	5,25		1 : 1 : 1		»

Изменение щелочной составляющей реакции позволило выяснить возможность образования казолита в присутствии разных щелочных катионов и при различных pH раствора.

При постановке синтезов менялся порядок приливания растворов и соотношение исходных реагентов, что определяло влияние избытка или недостатка одного из элементов, входящих в состав казолита, в момент его образования.

Получение идентичных результатов при трехкратном повторении первого синтеза доказало его воспроизводимость.

В результате синтезов образовывался аморфный гель, который начинал слабо раскристаллизовываться, обретая структуру казолита, после выстаивания в течение 1—2 лет. Для компенсации этого времени был использован прогрев высушенного осадка с водой в запаянных стеклянных ампулах при $t^\circ = 200^\circ$ в течение 7—10 дней.

Принципиальное отличие от ранее описанных в литературе синтезов состоит во времени воздействия температурного фактора. Если по Грюнеру, казолит формировался при повышенной температуре, то в проводившихся нами синтезах термальному воздействию подвергался уже сформировавшийся аморфный осадок, по химическому составу аналогичный природному минералу, т. е. температурный фактор играл роль только ускорителя естественного процесса раскристаллизации кремневого геля.

Рентгенографическое изучение серии синтетических образцов, полученных в результате вариаций условий, после прогрева (табл. 1) позволило выявить структурные различия этих образований, условно

Таблица 2
Значения межплоскостных расстояний казолита

Казолит (эталон)		Синтетический казолит					
d/n	J	I группа		II группа		III группа	
		d/n	J	d/n	J	d/n	J
		7,421	2				
		7,229	2				
		6,026	3	6,192	6	6,226	8
		5,217	1			4,757	1
				4,475		4,511	4
				4,306	3	4,306	2
4,14	5	4,165	6	4,149	4	—	—
		4,075	3	4,061	3		
3,83	2	3,869	3	3,767	2	—	—
				3,648	6	3,659	5
3,50	6	3,504	7	3,472	10	3,472	10
3,32	3	3,332	4	3,323	4	3,323	4
		3,221	7				
3,19	10	3,186		3,195	10	3,195	9
		—	—	3,101	5	3,101	3
		3,069	2				
3,03	6	3,045	9	3,037	5	3,037	3
2,866	10	2,895	10	2,898	10	2,880	6
2,696	2	2,740	2	2,703	4	2,703	4
		—	—	2,558	3	2,558	4
2,433	2	2,444	3	2,479	4	2,484	6
2,375	2	2,345	4	2,354	2	—	—
2,158	6	2,171	9	2,167	5	2,163	2
2,092	1	2,087	3	2,084	7	2,030	10
2,045	2ш	2,057	4			2,007	2
1,950	5	1,952	6	1,955	5	1,970	3
1,909	2	1,911	3	1,926	6	1,923	6
1,860	5	1,870	6	1,893	6	1,883	6
1,823	3ш	1,818	2	1,810	2		
		—	—	1,793	4	1,788	5
1,728	10	1,734	9	1,737	8	1,732	6
1,668	8	1,672	8	1,670	4	1,676	3
		1,652	4	1,656	4	1,652	2
		—	—	1,628	3	1,628	3
		1,591	4			1,595	3
		1,575	2	1,572	1		
1,559	1	1,563	2	1,565	3	—	—
1,522	1	1,528	2				
1,497	2	1,495	3	1,497	6	1,497	7
1,452	6	1,456	6	1,455	6	1,449	2
				1,416	2		
1,391	1	1,394	3	1,376	1	1,385	1
1,364	6	1,364	4	1,364	3	1,351	3
1,321	6	1,324	6	1,346	3	1,332	3
				1,326	3	1,324	4
		1,315	2			1,317	2
1,300	4	1,298	4	1,296	2ш	1,297	2
						1,283	1
		1,262	3	1,269	2	1,271	2
						1,261	1

Таблица 2 (окончание)

Казолит (эталон)		Синтетический казолит					
d/n	J	I группа		II группа		III группа	
		d/n	J	d/n	J	d/n	J
1,243	3	1,246	4	1,246	2		
1 228	2ш	1,235	3	1,234	3	1,232	3
		1,223	3	1,225	3	1,224	4
1,179	5	1,178	6	1,177	2		
				1,166	2	1,164	3
1,146	6	1,154	6	1,148	1		
1,110	3	1,112	4	1,114	3	1,111	2
		1,101	2	1,103	5	1,100	4
1,084	4	1,037	5	1,086	5	1,035	3
		1,078	3				
		1,069	2	1,069	4		
				1,061	2		
1,050	2ш			1,052	4		
1,035	2ш	1,037	3ш				
		1,019	3ш				
1,004	3ш	1,006	4ш	1,006	5ш		

названных казолит I, казолит II, казолит III, и разделить их на три группы, члены которых характеризуются:

Казолит I — стандартными структурными параметрами казолита;

Казолит II — несколько измененной структурой казолита;

Казолит III — значительно измененной структурой казолита.

Структуры казолита II и III являются производными по казолиту I, причем для последнего можно говорить лишь о сходстве со стандартным казолитом, что видно из табл. 2, в которой приведены значения

Рис. 1. ИК-спектры поглощения

природного:

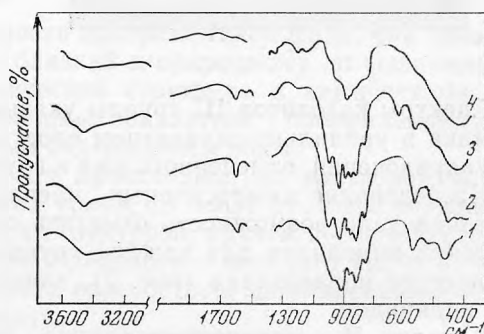
1 — казолита, обр. 1/66;

синтетического:

2 — казолита I, обр. С-1а;

3 — казолита II, обр. С-10а;

4 — казолита III, обр. С-13а



межплоскостных расстояний синтетических образцов всех трех групп в сопоставлении с эталонным казолитом.

По ИК-спектрам поглощения синтетические казолиты также можно разделить на те же 3 группы (рис. 1). Спектры казолитов I группы наиболее близки спектрам природных образцов, причем для синтетических характерна даже более высокая степень упорядоченности в структуре. Узкие полосы поглощения с четкими максимумами свидетельствуют о строгой позиции молекулярной воды в решетке.

Для казолитов II группы наблюдается уменьшение интенсивности и размытость полос, обусловленных колебаниями $[\text{SiO}_4]$ группировок, что отражает нарушения в силикатных тетраэдрах слоя из-за недостатка кремнезема. Взаимосвязано с этим положение молекул воды в структуре, которое отлично от их позиций в казолитах I группы.

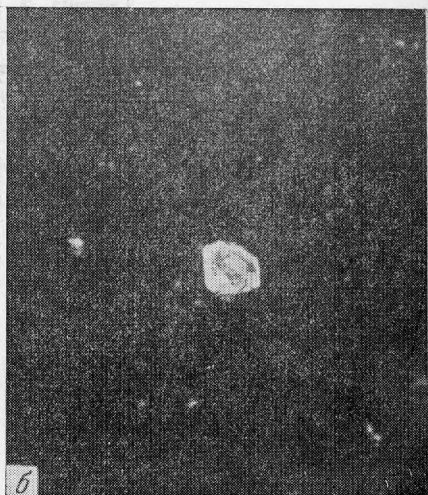


Рис. 2. Кристалл казолита I в иммерсионном препарате. Увел. 320

а — без анализатора,
б — николи скрещены

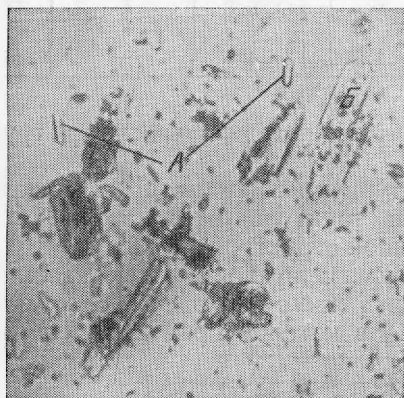


Рис. 3. Короткие иглы казолита—I (А) среди таблитчатых образований казолита — III (Б). Увел. 400, без анализатора

Спектры казолитов III группы указывают на дальнейшее нарушение порядка в уранильно-силикатном слое в целом, т. е. развитие процесса разупорядочения, отмеченного уже в группе II.

Исследование иммерсионных препаратов прогретых синтетических образцов дало возможность отметить следующие особенности кристаллических индивидов для каждой группы: казолит I — единичные призматические образования (рис. 2), значительное преобладание игольчатых индивидов.

Казолит II — удлиненные тонкие пластинки и короткоигольчатые индивиды.

Казолит III — многочисленные изометрические призмы, редкие короткоигольчатые индивиды (рис. 3).

Сравнительная характеристика этих синтетических разновидностей и природных казолитов, взятых с разных месторождений, приведена в табл. 3. Выборочные пересчитанные анализы всех трех синтетических разновидностей в сравнении с теоретическим составом казолита сведены в таблице 4.

Обсуждение результатов. Сопоставление всех приведенных данных показывает, что при нормальных условиях из растворов, содержащих U (VI), Pb и Si легко образуется аморфный осадок, который после длительного выстаивания или прогрева превращается в казолит с совершенной или модифицированной структурой.

Таблица 3

Сравнительная характеристика синтезированных и природных казолитов

Свойства	Природный		Синтезированный		
	обр. 1/66 (Казахстан)	обр. 6897а (Вост. Сибирь)	I группа	II группа	III группа
Характер выделений	игольчатые кристаллы	игольчатые кристаллы	призматические и игольчатые кристаллы	удлиненные тонкие пластинки	изометричные призмы
Размер, мм	0,1—0,3	0,5—1	0,01—0,03	0,01—0,03	0,3—0,5
Цвет	ярко-оранжевый	оранжево-желтый	желтый	желтый	оранжево-желтый
Блеск	смолистый	смолистый	—	—	смолистый
Люминесценция в у/ф лучах	отсутствует				
Плеохроизм	не плеохроирует	не плеохроирует	по N_p желтый по N_m бледно-желтый	по N_p бесцветный по N_m желтый	по N_p светло-желтый по N_m желтый
Оптический знак	положительный	положительный	положительный и отрицательный	отрицательный	отрицательный
Знак удлинения	положительный и отрицательный	положительный и отрицательный	положительный и отрицательный	положительный	положительный
n_q	—	—	—	—	—
n_m	1,925	1,925	1,904	>2,1	>2,1
n_p	1,855	1,876	1,734—1,743	2,1	2,1
Характер угасания	косое (15—21°)	косое (~9°)	прямое и косое (15°)	прямое	косое (5—10°)

Формирование аморфного осадка, имеющего состав со стехиометрией казолита, обнаруживается при широких вариациях условий: изменение состава и порядка приливания растворов, стехиометрическое соотношение исходных компонентов и избыток свинца, интервал рН от 5,90 до 8,52.

Независимо от продолжительности прогрева такой фазы, она превращается в синтетический казолит, близкий к природному по физическим, оптическим свойствам, кристаллической структуре и химическому составу. Некоторое понижение величины показателя преломления (n_p) может быть объяснено повышенным содержанием воды.

Если осаждение аморфного геля происходило из растворов, с рН ниже 5,30 или содержащих избыток урана, то после прогрева образовывался казолит с модифицированной структурой, причем после 10-дневного прогрева — казолита II, а после 7-дневного — казолита III, т. е. увеличение продолжительности прогрева способствует формированию фазы структурно более близкой к казолиту.

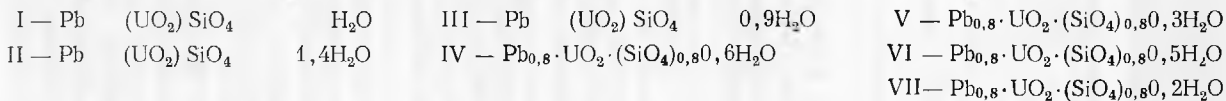
Образование кристаллических разновидностей, с производной по казолиту структурой сопровождается и изменением их кристаллического облика. Так, если казолит I представлен в основном короткоигольчатыми индивидами размером до 0,01—0,03 мм, то казолит III состоит преимущественно из таблитчатых кристаллов, достигающих размера 0,3—0,5 мм.

Как известно (Наупен, 1963), кристаллическая структура казолита построена уранил-силикатными слоями состава $(\text{UO}_2\text{SiO}_4)^{2-}$, заряд которых компенсирует межслоевой катион Pb^{2+} . В слое — непрерывная вязь координационных полиэдров урана — пентагональных дипирамид, образующих бесконечные цепочки, связанные между собой в слой одичными ортокремнекислородными тетраэдрами (SiO_4) . Принимая при расчете формулы минерала содержание (UO_2) в формульной единице,

Таблица 4
Химический анализ синтетического казолита

Компо- ненты	Теоретический состав			Казолит						Казолит II						Казолит III					
				обр. С-1*			обр. С-1а**			обр. С-10			обр. С-10а			обр. С-13			обр. С-13а		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
PbO	37,54	1680	1,00	37,70	1690	0,99	37,81	1700	0,99	34,02	1520	0,80	34,30	1530	0,80	34,21	1530	0,80	34,40	1540	0,80
UO ₃	49,26	1700	1,00	49,00	1710	1,00	49,16	1720	1	54,20	1900	1	55,02	1920	1	54,41	1900	1	54,58	1920	1
SiO ₂	10,17	1700	1,00	10,02	1700	0,99	10,13	16,90	0,98	9,00	1500	0,79	9,20	1530	0,80	9,12	1520	0,80	9,21	1540	0,80
H ₂ O ⁻				1,33			0,80			1,20			0,80			1,02			0,60		
H ₂ O ⁺	3,03	1680	1,00	2,80	2290	1,36	2,07	1590	0,93	2,21	1900	1,00	1,60	1330	0,69	1,92	1630	0,86	1,42	1120	0,58
Na ₂ O				0,13			нет			0,20			нет			0,12			нет		
Сумма	100,00			100,98			99,97			100,83			100,92			100,80			100,21		

Формула I II III IV V VI VII



* До прогрева.

** После прогрева.

1 — вес. %, 2 — молек. количество, 3 — молек. отношение; Аналитик А. Ф. Сгибнева.

равным 1, выявляется определенный дефицит кремния, который может быть замещен на $(OH)_4$, причем ИК-спектры обнаруживают нарушение порядка именно в «силикатной области» спектра, однако не устанавливая в минерале (OH) -групп, что может быть связано с низким содержанием гидроксила. Дефицит кремния ведет к снижению заряда уранил-анионного слоя и, следовательно, к уменьшению содержания компенсирующего его межслоевого катиона, что и отражают кристаллохимические формулы синтетического казолита. Дефицит кремния и свинца ведет к изменению характера связей между слоями, строения самого слоя, межатомных расстояний. Следствием является модификация кристаллической структуры казолита, ранее считавшейся весьма стабильной, что может являться следствием изменения физико-химических условий формирования минерала.

ЛИТЕРАТУРА

- Branch G., Chervet J., Guillemin C.* Nouvelles especes uraniferes francaises.— Soc. Fr. Mineral, Bull., 1951, 74.
- Fronzel C.* Systematic mineralogy of uranium and thorium.— Geol. Surv. Bull., USA, 1958, 1064.
- Gruner J. W.* New data of syntheses of uranium minerals.— U. S. Atomic energy Comm. 1952, RMO-983.
- Gruner J. W.* Syntheses of uranium minerals at room and elevated temperatures.— Amer. Miner., 1953, 38.
- Hogarth D. D.* Studies of radioactive compounds, II, Meta-zeunerite, uranophane kasolite, and cuprosklodowskite in Canada — Am. Mineral., 1951, 36.
- Huynen A. M., Piret Meunier J., Van Meerssche M.* Structure de la kasolite.— Bull. Cl. Sci. Acad. Roy. Belgique, 1963, 5-е ser., 49.
- Schoep A.* Sur la kasolite, nouveau minéral radioactif Acad.— Sci. Paris Comptes rendus, 1921, 173.

В. В. МОРОШКИН

О ГЕНЕЗИСЕ АГРЕГАТОВ
КРИСТАЛЛИКТИТОВОГО ТИПА

В естественных карстовых пещерах часто наблюдаются различного рода корки, пучки и розетки кристаллов, покрывающие стены и потолки пещер, иногда на значительных площадях (пещеры Дивья на Урале, Озерная в Подолии и др.) Особенно широко подобные образования распространены в некоторых пещерах Ср. Азии, для которых предполагается гидротермальное происхождение, например п. Бахарденская в Туркмении (Ротко, 1958). Кальцит и арагонит из пещер месторождения Хайдаркан (Ю. Фергана), образцы которых послужили материалом для данной работы, также, вероятно отложились из гидротерм (Поярков, 1936).

Подобного рода формы дают различные эпигенные минералы — гипс, кальцит, арагонит, целестин, барит, галит. При достаточном развитии такие корки переходят в пучки, а те, в свою очередь — в агрегаты дендритов — так называемые кристаллититы¹. Так как типовые структурно-текстурные признаки у всех этих агрегатов одинаковы, то целесообразно объединить их в один особый тип минеральных агрегатов под одним названием кристаллититов. Дендритные их формы состоят из отдельных ветвей, являющихся дендритными кристаллами, и внешне напоминают кусты или кораллы (рис. 1). Величина их достигает первых дециметров, а отдельных ветвей дендритов — нескольких сантиметров. Дендриты обычно имеют неправильную форму; ветви их — различной величины и сростаются под разными углами, лишь в некоторых случаях наблюдается правильная взаимная ориентация, соответствующая кристаллической решетке минерала. Габитус ветвей дендритов чаще всего удлинённый (так, для кальцита основная кристаллографическая форма — ветви — скаленоромбоэдр); при их расщеплении получают особые разновидности кристаллититов, в том числе кораллиты. Они образуются, очевидно, при более быстрой кристаллизации. Часто наблюдается также переход одной разновидности в другую.

В строении агрегатов описываемого типа есть свои особенности, отличающие их от других агрегатов, также возникающих на стенках полостей, например, крустификационных друз. Нарастание индивидов на субстрат происходит нормально к его поверхности (изначально). Обращение агрегатов субстрата, в отличие от крустификационной друзы, неравномерное: толщина корки, т. е. величины индивидов оказывается

¹ Термин введен М. Щербан, М. Фридман и Д. Команом в 1961 г. Авторы рассматривают эту форму как частный случай кораллитов. На самом же деле кораллиты являются кристаллититами, где роль ветвей дендритов играют сфероидолиты.

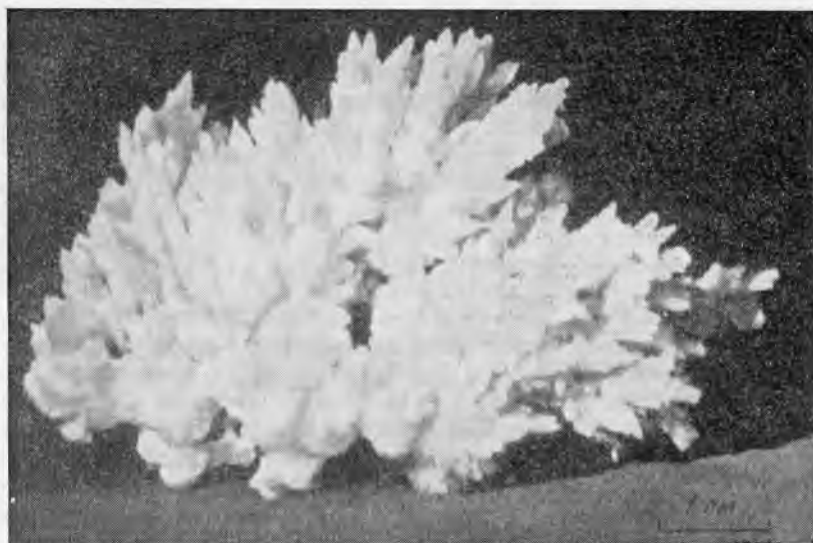


Рис. 1. Кристаллитит кальцита (месторождение Хайдаркан)

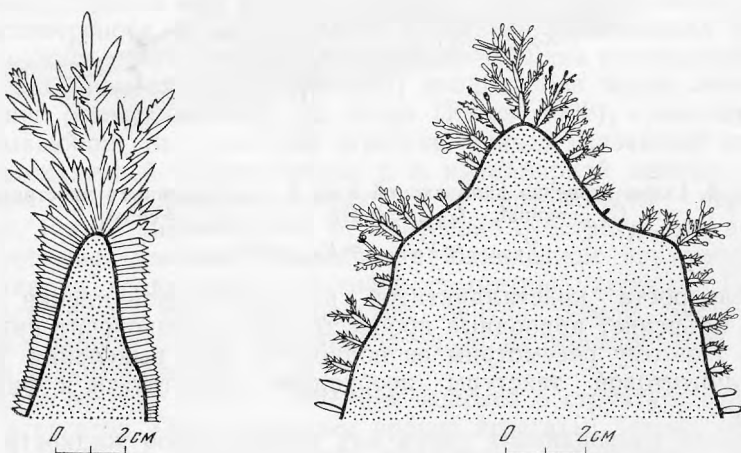


Рис. 2. Кристаллититовый агрегат кальцита (месторождение Хайдаркан)

Рис. 3. Искусственные дендриты калийной селитры, выращенные на фильтровальной бумаге

прямо пропорциональными кривизне поверхности субстрата в соответствующих точках (рис. 2). Характерно также отсутствие срастания между дендритами — между ветвями соседних дендритов есть зазоры. В литературе вопрос генезиса кристаллититов освещен слабо. Некоторые исследователи (Максимович, 1965) связывают их рост с коррозией стенок карбонатных пещер конденсационными каплями или с выпадением вещества из этих капель («аэрозольный эффект»). Согласно другой точке зрения (Степанов, 1971), кристаллизация идет из капиллярной пленки раствора, покрывающей стенки и сами кристаллититы и возникающей за счет растекания раствора под слабой каплейю или при конденсации (возможно также питание ее из капилляров слагающей стенки породы). Против первого объяснения есть существенные возражения: во-первых, стены пещер гидротермального типа часто сложены

некорродирующимися кремневыми и метаморфизованными породами — в этом случае нет источника вещества, нужного для роста кристаллов. Во-вторых, этой модели противоречит текстура агрегатов: так как конденсация преимущественно происходит в местах наименьшего давления пара, т. е. на поверхности с отрицательной кривизной в различных углублениях стены, кавернах и т. п., то естественно, что при выпадении кристаллизующегося вещества непосредственно из конденсационных капель (до их растекания в капиллярную пленку) наибольшая величина кристаллов должна быть именно там. Однако в действительности наблюдается обратное: в углублениях стен кристаллитовая кора имеет наименьшую мощность.

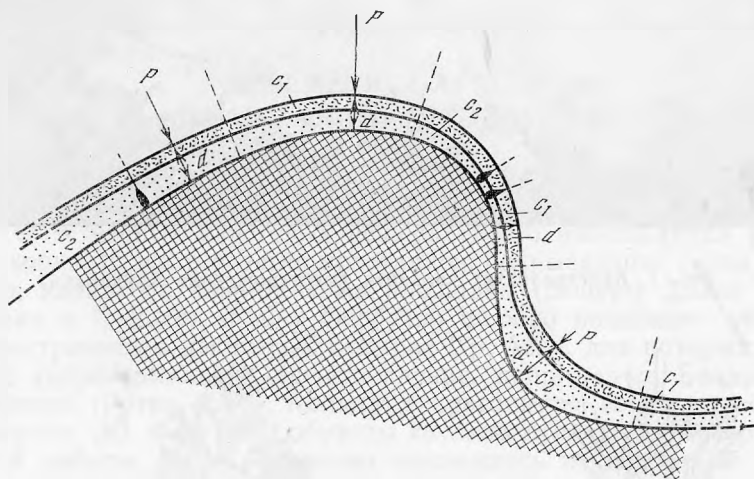


Рис. 4. Схема строения капиллярной пленки и окружающего пространства
 $C_{1,n} = \text{const}$, $C_{2,n} = \text{const}$, $C_{1,n} + C_{2,n} \neq \text{const}$,
 $V_{\text{крис}} \approx V_{\text{испар}} \approx P_{\text{пар}} \approx 1/R_{\text{крив}}$

Модель роста кристаллитов из капиллярной пленки гораздо удачнее объясняет природные процессы и не противоречит имеющимся фактам. Поэтому рассмотрим ее подробнее. Для выделения генезиса кристаллитовой текстуры необходимо обратиться к физическим данным.

Давление насыщающих паров над поверхностью жидкости зависит от ее кривизны в данной точке (рис. 4). Вследствие этого происходит более интенсивное испарение растворителя, а следовательно и кристаллизация растворенного вещества в тех местах стены, покрытых пленкой раствора, где кривизна поверхности стены больше — на выступах (в начале процесса, затем на поверхности покрывшей выступ кристаллической корки). Ввиду неровности стен пещер обрастание их происходит неравномерно; большие величины кристаллов на выступах, меньшие — в углублениях и создают своеобразную текстуру агрегатов описываемого типа.

Для подтверждения важности роли капиллярных пленок при образовании кристаллитов был поставлен ряд опытов по их искусственному получению. Схема этих опытов следующая: на дно кристаллизатора наливался насыщенный водный раствор соли (брались растворы KNO_3 , NH_4NO_3 , $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), затем туда помещался, частично погружаясь в жидкость, кусок какой-либо породы (известняка, кремния, туфа) или фильтровальной бумаги, служащей субстратом. Поверхность его, находившаяся выше уровня раствора, скоро покрывалась капиллярной пленкой раствора за счет смачивания; затем началась кристаллизация, при этом наблюдалось образование кристаллик-

титовой коры и переход ее в дендриты; при особо быстром ходе процесса получались дендриты с расщепленными ветвями. Весь процесс протекал при обычных условиях от нескольких дней до нескольких месяцев.

По своей морфологии полученные агрегаты принципиально ничем не отличаются от природных (рис. 3). Это несомненно указывает на единый способ их образования.

Для проверки конденсационной гипотезы Максимовича проводился также опыт выращивания кристаллитов в условиях, исключающих испарение с пленки, но допускающих конденсацию жидкости из паров (в закрытом сосуде). При этом никакой видимой кристаллизации не происходило. Осаждение вещества из конденсационных капель очевидно все же имеет место, как об этом свидетельствуют опыты Ф. Черы и Л. Муча (1961), но эффект его по объему ничтожно мал по сравнению с результатами роста кристаллов непосредственно из капиллярной пленки; кроме того, теоретически этот процесс должен порождать агрегаты другой (обратной) текстуры, чем кристаллитовая.

Из изложенного выше вытекают следующие выводы.

1. Рост кристаллитовых агрегатов происходит путем кристаллизации вещества из тонкой капиллярной пленки раствора, покрывающей стенки карстовых полостей, при испарении растворителя или удалении углекислого газа, образующегося при распаде бикарбонатов.

2. Фактором, определяющим формирование данной текстуры агрегатов, является интенсивность испарения растворителя или удаления газа с поверхности пленки в разных точках. Согласно В. И. Степанову (Степанов, 1970), та или иная текстура агрегата определяется симметрией массопереноса, а следовательно и сил, его вызывающих. В данном случае текстура отчетливо диссимметрична: толщина кристаллитовой коры и отдельных слоев (концетров) неодинакова вдоль поверхности нарастания. Значит, согласно П. Кюри (Кюри, 1966), существует фактор, вызывающий диссимметрию агрегата, причем связанный со свойствами порождающей агрегат среды, т. е. капиллярной пленки. Это неравномерность испарения жидкости с поверхности переменной кривизны. Кроме диссимметрии относительно субстрата, для агрегатов существует диссимметрия, связанная с наложением на процесс агрегации влияния гравитации (имеющей симметрию конуса). Подобной пространственной, т. е. относительно центра Земли, диссимметрии текстуры в данном случае нет, следовательно, на формирование кристаллитов гравитация не влияет.

Сложнее обстоит дело с решением вопроса о структуре рассматриваемых агрегатов. Они, как и все прочие агрегаты, характеризуются двумя следующими особенностями структуры: ориентацией индивидов относительно поверхности нарастания и пространственными взаимоотношениями индивидов. Как указывалось выше, на образцах кристаллитов, естественных и искусственных, видно нормальное нарастание кристаллов на субстрат (рис. 2 и 3).

Попытаемся отыскать причину этого факта в особых свойствах капиллярной пленки. На поверхности раствора существует тонкий адсорбционный слой (Мелвин-Хьюз, 1962), содержащий повышенную концентрацию растворенного вещества по сравнению с массой раствора. Вследствие диффузии его граница размыта, и в тонкой поверхностной пленке существует градиент концентрации вдоль нормали к поверхности, т. е. радиуса кривизны в случае капиллярной пленки (рис. 4). Рост кристалла должен происходить быстрее всего именно по этому направлению, так как головка растущего кристалла будет входить во все более и более концентрированные слои тем быстрее, чем ближе вектор максимальной скорости роста к радиусу кривизны. Но градиент концентрации непрерывен по всей толщине пленки, а толщина эта весьма мала, поэтому рост кристалла изначально определится этим фактором.

По-видимому, именно этим и можно объяснить ортотропическую ориентацию индивидов относительно субстрата в кристалликтитах, а также тот факт, что кристаллы в пучках того же типа имеют обычно удлинённый габитус. Действительно, вследствие резкой анизотропии скоростей роста, вызванной диссимметрией массораспределения среды (концентрация наружного слоя пленки выше, чем в внутренних) кристаллы могут приобретать габитус удлинённый, вплоть до игольчатого.

Вследствие малой толщины капиллярной пленки она сравнима с толщиной адсорбционного слоя, так как концентрация в последнем выше, чем в массе раствора, то суммарная концентрация в пленке выше,

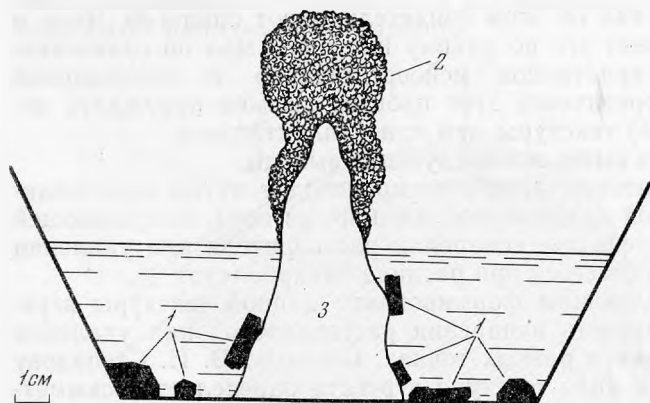


Рис. 5. Искусственные агрегаты аммонийной селитры. Друза перекристаллизации (1) в кристаллизаторе и кристалликтит (2), выросший на известняке (3)

чем в растворе сообщаемся с ней (за счет избыточной концентрации адсорбционного слоя). Поэтому кристаллизация в капиллярной части системы должна происходить быстрее, чем в массе раствора, и туда должна стягиваться основная часть выкристаллизовывающегося вещества. Это, видимо, и имеет место в действительности (рис. 5). Таким образом, кристаллизация из капиллярной пленки является энергетически более выгодной по сравнению с кристаллизацией в массе раствора.

Второй структурной особенностью кристалликтитов является несорастание дендритов, точнее ветвей соседних дендритов, между собой. Это можно объяснить тем, что при сближении двух растущих индивидов, покрытых пленкой питающего раствора достигается некоторое критическое расстояние, когда прекращается испарение растворителя с пленки: молекулы, вырвавшись с одной поверхности, почти тотчас попадают на другую. Это приводит к тому, что рост кристаллов прекращается еще до их непосредственного соприкосновения.

Интересным представляется вопрос о росте дендритовых кристаллов из капиллярной пленки. Как известно, дендриты различных солей часто образуются из пересыщенных растворов в очень неравновесных условиях. Таковы, например, дендриты хлористого аммония (рис. 6). Сходные с ними по строению дендриты самородных элементов, арсенидов и т. д. встречаются в некоторых типах гидротермальных жил (Дымков, 1960). Интересно сравнить строение дендритов с дендритами, растущими из капиллярной пленки. Прежде всего видна резкая разница между соотношениями величины основных и побочных ветвей у этих двух типов дендритов. У первых, растущих в массе раствора, рост происходит как за счет увеличения ветвей первого порядка, так и за счет остальных. Поэтому они обладают развитым основным стволом и менее развитыми побочными. Для них существует правило: ветвь более высокого порядка имеет меньшую величину. Другими словами, рост всех ветвей происходит независимо друг от друга (конечно, при гомогенной диффузии). Рост дендритов из капиллярной пленки идет иначе: растущие ветви

достигают определенной величины, после чего увеличение их прекращается, и продолжается только разветвление. Поэтому при достаточном развитии дендрита величины всех его ветвей близки между собой. Таким образом, развитие дендрита идет в основном за счет ветвления. Причины такого механизма роста не ясны.

Интересен также следующий факт. Дендритная форма кристаллов, как известно, является наиболее неравновесной вследствие наибольшего отношения ее поверхности к объему. Из-за этого она оказывается неустойчивой при равновесии ее с насыщенным раствором соответствующего вещества и в этих условиях перекристаллизовывается (Ломмлейн,

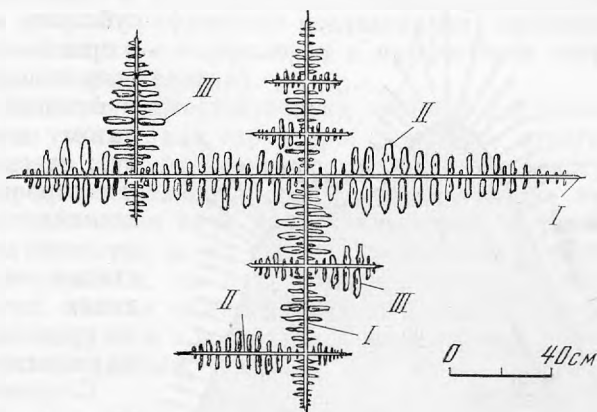


Рис. 6. Дендрит хлористого аммония

I — ветвь первого порядка,
II — второго,
III — третьего

1958; Чернов, 1963). В природе дендриты сохраняются, видимо, только в случае консервации их другими минералами или же при быстром осушении полости, в которой они образовались.

При росте за счет питания капиллярной пленкой дендриты, напротив, являются формами вполне устойчивыми, на что указывает их медленный рост в этих условиях, а также следующий опыт. В изображенной на рис. 5 системе на дне кристаллизатора первоначально находилось некоторое количество мелкозернистой соли NH_4NO_3 . Одновременно с ростом кристаллитового агрегата из пленки, покрывавшей поверхность субстрата (известняка), которая находилась над уровнем налитого в кристаллизатор раствора, происходила кристаллизация и перекристаллизация вещества на дне кристаллизатора. В результате образовалось несколько крупных кристаллов до 4 см длиной, тогда как в кристаллите величина индивидов (доли мм) оставалась неизменной. Тот же результат был получен в случае, когда вся система и отдельные ее части (кристаллизатор с осадком под слоем раствора и кристаллит, покрытый пленкой раствора) находились в закрытом сосуде в течение нескольких недель. Будучи опущен в массу раствора, кристаллит перекристаллизовался за несколько дней. Заслуживает внимания также резкая разница между весьма совершенным строением дендритов, растущих в массе раствора, и неправильным — дендритов, растущих из капиллярной пленки.

Медленный рост последних в почти равновесных условиях не позволяет применить для этого случая теорию роста дендритных кристаллов, введенную Д. Д. Саратовкиным (Саратовкин, 1957). Здесь нужно искать иной механизм. Таким образом, вопрос о росте кристаллов из капиллярных пленок требует дальнейшего изучения.

По результатам исследования можно сделать некоторые выводы общеметодологического характера.

При рассмотрении в настоящей работе агрегатов особенно наглядно виден тот факт, что типоморфные признаки агрегата не зависят от

типа слагающих его индивидов. В самом деле, существует несколько агрегатов, составляющих один тип — кристаллитовых агрегатов. Разница между ними состоит только в том, что они сложены различными индивидами — полиэдрическими, расщепленными кристаллами, дендритами и др., но структуры и текстуры их одинаковы, что позволяет выделить их в один тип. В процессе роста таких агрегатов происходит развитие индивидов (разветвление, расщепление ветвей и т. д.), а строение самого агрегата остается неизменным. В других случаях, как например, при росте крустификационных друз (Григорьев, 1961), происходит преобразование строения агрегата по мере роста (смена зон: беспорядочного нарастания кристаллов на субстрат, упорядочения структуры в процессе геометрического отбора и упорядоченного роста, приводящего в пределе к параллельно — шестоватому или сферолитовому агрегату); здесь все три зоны имеют разное строение, но являются неотъемлемыми частями крустификационного агрегата, запечатлевшими три стадии его роста. Изменение слагающих агрегат индивидов может и не происходить — во всяком случае, на развитие агрегата оно не влияет¹.

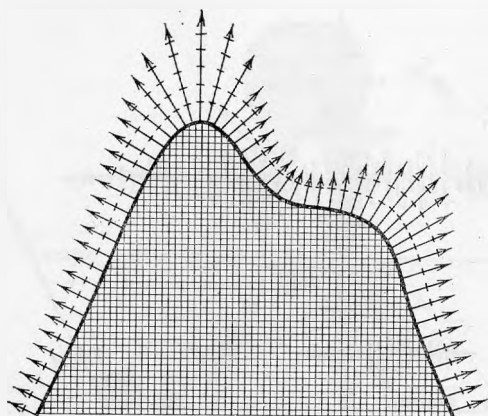


Рис. 7. Общая векторная схема (двумерная) строения агрегатов кристаллитового типа

Следовательно, как показывают эти примеры, возможно проводить изучение морфологии минеральных агрегатов независимо от изучения слагающих его индивидов. При таком подходе, по существу, проводится исследование данных минеральных образований на разных уровнях — на уровне индивида и на уровне агрегата. Это особенно удобно делать в том случае (например, в случае кристаллитов), когда сложность строения индивидов затрудняет определение строения агрегата. Поэтому целесообразно изучение агрегатов без осложнения его изучением индивидов (которое непосредственно не требуется), и наоборот. В пределе можно вовсе абстрагироваться от конкретных индивидов, заменив их векторами наибольшей скорости роста. Этот метод изображения агрегатов с помощью векторов и поверхности нарастания позволяет создать простые и наглядные картины их строения. В согласии с реальным содержанием понятия структуры агрегата последняя будет определяться в векторной схеме положениями векторов (символов индивидов) друг относительно друга и субстрата в пространстве. Аналогично текстура определяется отношением их модулей, т. е. величин структурных элементов агрегата. Применяя векторные схемы, легко будет построить систематику минеральных форм, необходимую для их целенаправленного изучения; эти схемы также легко поддаются математической обработке. Пример векторного изображения дан на рис. 7.

При морфологическом изучении индивидов и агрегатов для выявления общих физико-химических причин и закономерностей генезиса определенных форм удобно также абстрагироваться от конкретных веществ, образующих данные формы. Это возможно в силу того, что в общих чертах форма выделения твердого вещества не зависит от его состава, а определяется порождающей ее средой, ее свойствами, симметрией в согласии с универсальным принципом П. Кюри. Это позволяет

¹ Такой прием использован Г. Г. Леммлейном в 1945 г.

проводить изучение исследования в чисто структурно-геометрическом плане, что и составляет сущность морфологоонтогенетического подхода, и совмещать данные по морфологии природных образований и опытных наблюдений за генезисом аналогичных искусственных форм, не вдаваясь в тонкости химизма процессов (что составляет задачу филогении в случае минералов). Следует заметить, что принципиальной разницы между генезисом, как заполнением геометрического пространства твердой фазой, различных форм выделения минералов и искусственных веществ нет. Поэтому изучение морфологии — строения и форм кристаллов и агрегатов, и морфогенеза — причин и механизмов генезиса этих форм, для минералов и различных веществ в лабораториях, промышленном процессе и т. д. (в том числе металлографические исследования) проходит по существу в рамках одной науки — морфологии и морфогенеза твердого вещества (или физической морфологии).

Морфогенез вещества является самостоятельной научной дисциплиной, имеющей свои понятия такие, как структура, текстура, агрегат кристаллов и другие (например, законы, зависимости симметрии текстуры от симметрии массопереноса питающей среды), связывающие эти понятия между собой и с понятиями наук других категорий, а также свои методы исследования. Несмотря на то, что эта дисциплина — чисто физическая, разработка ее является, на наш взгляд, первоочередной задачей работы минералогов, так как ее законы лежат в основе онтогенетического метода изучения минералов и воссоздания хода геологических процессов по морфологическим данным.

Автор благодарит доктора геол.-мин. наук А. Г. Жабина за помощь при подготовке данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

- Григорьев Д. П. Онтогенез минералов. Изд-во Львовского ун-та, 1961.
- Дымков Ю. М. Урановая минерализация Рудных гор. Атомиздат, 1960.
- Кюри П. Симметрия в физических явлениях. Избр. труды. Изд-во «Наука», 1966.
- Леммлейн Г. Г. Морфология и генезис кристаллов. «Наука», 1973.
- Максимович Г. А. Генетический ряд натечных отложений пещер.— Сб. «Пещеры», вып. 5, Пермь, 1965.
- Мелвин-Хьюз Э. А. Физическая химия. кн. 2. ИЛ, 1962.
- Поярков В. Э. Структура и генезис ртутно-сурьмяных месторождений Киргизии.— «Научные итоги Таджикско-Памирской экспедиции». М.— Л., 1936.
- Ротко М. А. Бахарденская пещера. Ашхабад, 1958.
- Саратовкин Д. Д. Дендритная кристаллизация.— Металлургиздат, 1957.
- Степанов В. И. О происхождении так называемых «колломорфных агрегатов минералов».— В кн. «Онтогенетические методы изучения минералов». «Наука», 1970.
- Степанов В. И. Периодичность процессов кристаллизации в карстовых пещерах.— Новые данные о минералах СССР, вып. 20, 1971.
- Чернов А. А. О кинетике образования форм роста кристаллов.— Кристаллография, 1963, 8, вып. 1.
- Щербан М., Фриман М., Коман Д. Пещеры Румынии. Бухарест, «Меридианы», 1961.
- Cser F., Maucha L. Contribution to the origin of «excentric» concretions. Proc. 4-th Intern. congress of speleology in Jugoslavia, III. Lyubljana, 1968.

А. П. ХОМЯКОВ

НОВЫЕ ДАННЫЕ О МИНЕРАЛАХ ГРУППЫ КЕЛДЫШИТА

Группа келдышита включает щелочные силикаты циркония с типовой формулой $A_2^+ZrSi_2O_7$, известные пока лишь в Ловозерском и Хибинском массивах (Герасимовский, 1962; Хомяков и др., 1969; 1974; 1975; Хомяков, Воронков, 1973; Буссен и др., 1972). В предыдущей работе (Хомяков и др., 1975) в этой группе были выделены четыре близкие по составу и свойствам натриевые фазы, обозначенные номерами в последовательности обнаружения (табл. 1). Основанием для их индивидуализации послужили различия в рентгенограммах порошка, однако вопрос о степени структурного родства между различными фазами остался открытым из-за отсутствия данных о параметрах элементарных ячеек. Первоначально лишь для фазы II, образующей прозрачные зерна с небольшим числом двойниковых вростков, были определены параметры элементарной ячейки и расшифрована кристаллическая структура (Воронков и др., 1970; 1973). Получить аналогичные данные для фаз I, III, IV до последнего времени не удавалось из-за присущего им тонкого полисинтетического двойникования.

Недавно (Халилов и др., 1975) удалось определить параметры элементарной ячейки фазы I. Ниже на основе этих данных и результатов дополнительных рентгенографических, термографических и спектроскопических исследований обсуждается соотношение между фазами.

Материалом для детального рентгенографического анализа послужили отобранные с помощью методов оптического контроля монокристаллы фазы I с минимальным количеством двойниковых вростков (не более 10% от общего объема образца). Параметры элементарной ячейки, определенные по рентгенограммам качания, вращения и кфорограммам (камеры РКОП, РКВ-86, КФОР-4, нефилтрованное медное излучение), имеют значения¹: $a_0 = 9,24 \pm 0,1 \text{ \AA}$, $b_0 = 5,34 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $c_0 = 6,96 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $\alpha = 92^\circ \pm 1^\circ$, $\beta = 116^\circ \pm 1^\circ$, $\gamma = 88^\circ \pm 1^\circ$, $V_0 = 308,3 \text{ \AA}^3$, $z = 1$. Сингония триклинная. Пространственная группа P1 или P1. Рентгеновская плотность для состава $Na_3HZr_2(Si_2O_7)_2 \cdot 0,5 H_2O$: $\rho_{\text{рент}} = 3,26 \text{ г/см}^3$.

Как показывает сопоставление (табл. 1), фаза I и ее безводный аналог фаза II характеризуется значительным геометрическим подобием и близостью объемов элементарных ячеек. Но одновременно обе фазы значительно отличаются друг от друга:

1) существенные различия периода решетки вдоль оси c ($0,30 \text{ \AA}$) не могут быть связаны с неточностью эксперимента, так как при определении параметра фазы I диаметр камеры РКВ-86 был уточнен по моно-

¹ Оси ячейки обозначены в соответствии с рациональной установкой кристаллов, принятой для фазы II (Хомяков и др., 1975).

Таблица 1

Сравнительная характеристика NaZr-диортосиликатов группы келдышита

Состав (вес. %) и свойства	Фаза II $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$	Фаза I	Фаза III	Фаза IV
		$\text{Na}_3\text{HZr}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$		
ZrO ₂	38,7	40,5	41,0	40,1
SiO ₂	38,8	39,8	39,8	39,5
CaO	3,5	1,4	2,1	5,0
Na ₂ O+K ₂ O	18,0	14,0	14,0	10,1
H ₂ O	0,0	2,6	2,8	4,1
$a_0, \text{Å}$	9,31	9,24		
$b_0, \text{Å}$	5,42	5,34		
$c_0, \text{Å}$	6,66	6,96		
α	94°15'	92°		
β	115°20'	116°		
γ	89°35'	88°		
$V_0, \text{Å}^3$	302,8	308,3		
Z	2	1		
Сингония	Триклинная			
Характерные линии дифрактограммы (l и d в ангстремах)	100—4,17	53—4,18	79—4,17	21—4,18
	70—3,96	100—3,99	100—3,99	42—3,99
	13—3,46	20—3,40	88—3,40	100—3,40
	2—3,30	—	83—3,30	4—3,28
	4—2,98	28—2,97	73—2,97	40—2,98
	45—2,91	5—2,91	28—2,90	8—2,90
	—	9—2,745	38—2,744	27—2,745
Слайность	Совершенная по псевдоромбоэдру (100), ($\bar{1}11$), ($\bar{1}\bar{1}1$) и пинакoidу (001)			
Двойникование	Системы пересекающихся двойниковых пластинок в теле кристалла с исходной решеткой			
Удельный вес	3,33	3,22	3,24	3,28
Твердость, кг/мм ²	406—687	344—458	—	—
Цвет	Бесцветный	Снежно-белый		
Блеск	Стеклоанный	Матовый, шелковистый		
Прозрачность	Прозрачный	Просвечивает в тонких сколах		
n_g	1,718	1,710	1,710	1,719
n_m	1,697	1,682	1,693	1,704
n_p	1,670	1,662	1,661	1,670
$2V$	—83°	+83°	—70°	—70°

кристаллу химически чистого NaCl с точностью до 0,01 Å, а параметр c_0 двух образцов фазы II¹ различается лишь на 0,06Å;

2) визуальное сопоставление кфорограмм этих минералов показывает, что ряд общих рефлексов по интенсивности резко различен.

¹ Аналог фазы II, изученной И. В. Буссен и др., (1972), имеет параметры $a_0=6,60$, $b_0=5,45$, $c_0=8,81$ Å, $\alpha=93^\circ$, $\beta=72^\circ$, $\gamma=96^\circ$ или в принятой нами установке: $a_0=9,23$, $b_0=5,45$, $c_0=6,60$ Å, $\alpha=96^\circ$, $\beta=115^\circ$, $\gamma=88,5^\circ$.

Таблица 2
Расчет дифрактограммы природных NaZr-диортосиликатов

1		2		3		4		1		2		3		4	
<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)
2	6,81	10	6,80	17	6,80	—	—	12	3,94	67	3,95	33	3,94	—	—
5	6,51	35	6,50	32	6,50	—	—	2	3,74	6	3,75	11	3,75	—	—
4	6,38	—	—	—	—	—	—	2	3,49	5	3,49	4	3,49	13	3,46
15	6,22	30	6,23	8	6,23	—	—	20	3,40	28	3,40	100	3,40	—	—
2	6,02	10	6,01	—	—	11	5,99	9	3,37	—	—	13	3,37	—	—
2	5,40	8	5,39	—	—	—	—	—	—	83	3,30	4	3,28	2	3,30
2	4,87	4	4,89	2	4,87	—	—	13	3,26	13	3,26	—	—	—	—
—	—	4	4,76	—	—	—	—	6	3,18	9	3,18	3	3,18	6	3,17
5	4,62	—	—	8ш	4,64	5	4,65	4	3,14	—	—	—	—	—	—
8	4,53	11ш	4,58	—	—	15	4,59	5	3,12	16	3,12	13	3,12	5	3,13
15	4,39	28	4,42	8	4,41	9	4,38	6	3,03	52	3,03	49	3,04	9	3,05
—	—	29	4,30	23	4,31	—	—	28	2,97	40	2,98	4	2,93	4	2,98
—	—	38	4,21	—	—	50	4,22	5	2,91	28	2,90	8	2,90	45	2,91
53	4,18	79	4,17	21	4,13	100	4,17	13	2,88	25	2,88	—	—	—	—
49	4,12	68	4,12	23	4,12	13	4,12	15	2,83	19	2,82	7	2,83	13	2,784
100	3,99	100	3,99	42	3,99	70	3,96	9	2,745	33	2,744	27	2,745	25	2,718
—	—	33	2,702	12	2,708	35	2,704	4	2,192	13	2,195	4	2,186	18	2,197
35	2,877	38	2,674	11	2,677	36	2,671	10	2,156	30ш	2,156	24	2,156	7	2,172
—	—	—	—	—	—	28	2,645	3ш	2,088	8	2,087	—	—	14	2,085
37	2,631	35	2,637	10	2,632	—	—	6	2,058	19	2,063	2	2,063	—	—
—	—	—	—	4	2,604	—	—	4	2,016	7	2,009	—	—	7	2,013
11	2,586	10	2,586	4	2,585	2	2,591	13ш	1,996	16	1,994	9ш	1,992	—	—
—	—	27	2,516	—	—	—	—	2	1,974	12	1,983	4	1,979	19	1,982
3	2,506	14	2,495	10ш	2,500	9	2,499	2	1,966	8	1,969	—	—	9	1,965
14	2,423	21ш	2,421	11ш	2,414	11	2,444	6	1,945	8	1,948	3	1,948	4	1,942
3	2,331	11	2,335	—	—	—	—	—	—	5	1,924	—	—	11	1,926
6	2,268	32	2,269	27	2,270	12	2,268	—	—	10	1,908	6ш	1,908	—	—
10	2,217	13	2,216	4ш	2,211	—	—	8ш	1,899	10	1,892	—	—	7	1,887
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	17	1,794	14ш	1,794	—	—

Условия съемки: камера УРС 50 УМ, Fe-излучение; Мп-фильтр.

1 — фаза I, Ловозеро, Тавайок; 2,3,4 — фазы III, IV, II Хибинь, Тахтарвумчорр. Опущены *d* некоторых слабых линий.

Результаты детального рентгенографического анализа фаз III и IV еще не получены. Однако можно утверждать, что в основе строения этих двух силикатов циркония лежит элементарная ячейка (псевдоячейка) фазы I. Основанием для такого утверждения служит тот факт, что рентгенограммы порошка всех трех водосодержащих фаз содержат практически одинаковый набор межплоскостных расстояний (табл. 2, рис. 1). С другой стороны, на дифрактограмме фазы II имеется значительное число линий (например, с $d=4,48; 3,20; 2,784; 2,718; 2,645; 2,444; 2,172; 2,111$ Å), отсутствующих у фаз I, III, IV.

О наличии более тесного кристаллохимического родства между фазами I, III и IV и их структурной обособленности от безводного аналога свидетельствуют также данные ИК-спектроскопии (рис. 2). Спектры фаз I, III, IV по общей конфигурации не отличаются друг от друга, в то время как спектр фазы II вполне индивидуален. При переходе от фазы II к ее водосодержащим аналогам все максимумы основной полосы поглощения закономерно смещаются от 990, 945, 880 к 950, 905, 850 см^{-1} . Ряд дополнительных максимумов характерен только для фазы II (595, 560,

Рис. 1. Часть дифрактограммы NaZr-диортосиликатов группы кельдышита

Условия съемки:

камера УРС-50И;

Fe-излучение;

Mn-фильтр;

$V=0,5$ град./мин;

1 — фаза I;

2 — фаза III;

3 — фаза IV;

4 — фаза II;

5-7 — образцы фаз I, III, IV, прокаленные при 600°C

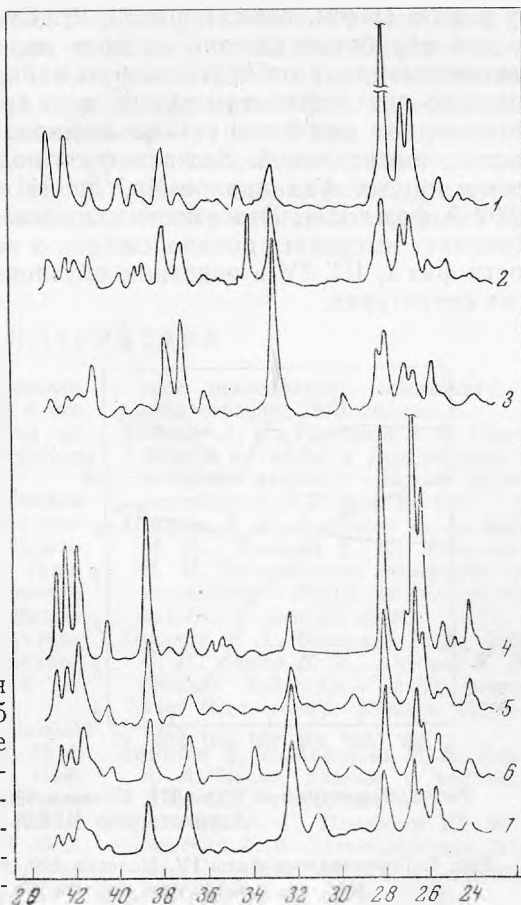


Рис. 2. ИК-спектры поглощения NaZr-диортосиликатов. Спектрофотометр UR-10. Аналитик Е. В. Власова

1 — фаза I;

2 — фаза III;

3 — фаза IV;

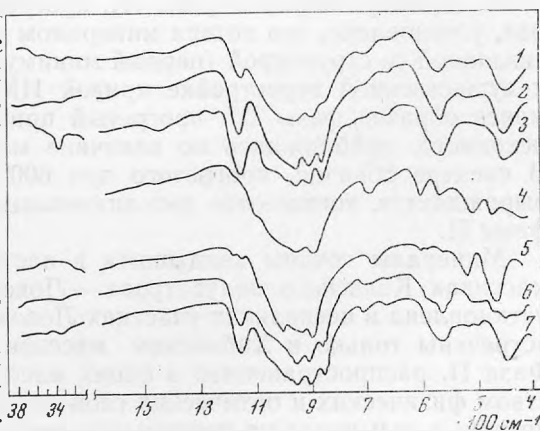
4 — фаза II;

5-7 — образцы фазы III, прогретые соответственно при температурах 600, 400 и 210°

503, 472 см^{-1}), либо только для фаз I, III, IV (1155 , 562 , 445 см^{-1}). Кроме того, в спектре трех последних фаз имеется отсутствующий у фазы II максимум в области 3400 см^{-1} , обусловленный колебаниями OH-групп. Более резко этот максимум выражен у фазы IV, в составе которой химическим анализом установлено максимальное содержание H_2O . Фаза I с минимальным содержанием воды отличается от других фаз слабой интенсивностью полосы 1155 см^{-1} .

Вода является обязательным компонентом фаз I, III, IV, прочно связанным в их кристаллических постройках. На это указывает сравнительно высокая температура дегидратации минералов (330 , 460 и $530\text{--}540$), установленная термическим исследованием (рис. 3, 4). Комбинации термических эффектов индивидуальны для каждой фазы¹.

После прогревания образцов при $500\text{--}600^\circ\text{C}$ зафиксирован переход фаз I, III, IV в новое соединение, близкое по рентгенограмме и ИК-спект-



¹ На кривых ДТА и ДТГ фазы I, полученных из микронавески минерала, фиксируются слабо выраженные минимумы $260\text{--}280$ и 530° . Исследование природного образца фазы II на дериватографе не производилось. Для искусственного $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ отмечен лишь один эндотермический эффект при 1480° , связанный с плавлением (Полежаев и др., 1966).

ру к фазе II (см. табл. 1, рис. 1, 2). Существенно, что продукты термической обработки каждой из трех водосодержащих фаз практически неотличимы друг от друга как по набору межплоскостных расстояний, так и по интенсивностям линий, в то время как для тех же образцов в естественном состоянии установлены значительные различия в интенсивностях многих линий. Каждая фаза содержит ряд линий, отсутствующих у других фаз (например, линии с $d=6,38, 3,14$ Å фазы I; 4,76; 1,892 Å фазы III). Это вместе с данными термографического анализа позволяет высказать предположение о том, что индивидуальные особенности фаз I, III, IV в основном обусловлены разным положением воды в их структурах.

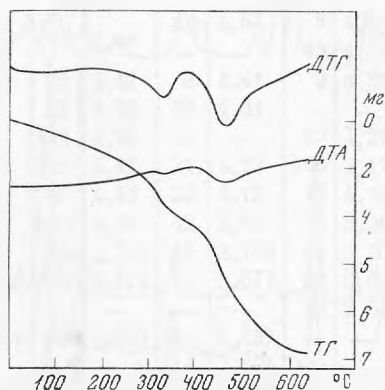


Рис. 3. Термограмма фазы III. Навеска 323,7 мг; потеря веса 9,8 мг ~ 3%. Дериватограф ИГЕМ АН СССР

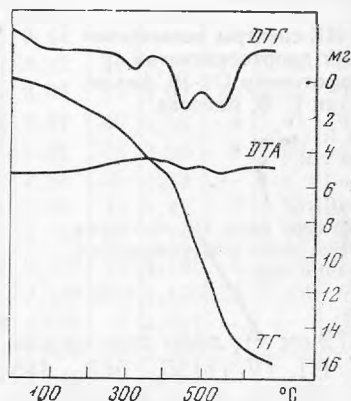


Рис. 4. Термограмма фазы IV. Навеска 420 мг; потеря веса 16,1 мг ~ 3,8%. Дериватограф ИГЕМ АН СССР

На примере образца фазы III, прогретого при различных температурах, установлено, что потеря минералом части воды, относительно слабо связанной со структурой (первый минимум на кривой ДТГ), не приводит к существенной перестройке кривой ИК-спектра (см. рис. 2). Тем не менее образец фазы III, прогретый при 400°, несколько отличается от исходного, приближаясь по величине максимума 1155 см^{-1} к фазе I. В спектре образца, прогретого при 600°, полоса 1155 см^{-1} полностью вырождается, появляются дополнительные максимумы, характерные для фазы II.

Минералы группы келдышита в настоящее время известны в двух массивах Кольского полуострова — Ловозерском и Хибинском. Фаза I установлена в нескольких участках Ловозерского массива, фазы III и IV встречены только в Хибинском массиве (каждая в одном участке). Фаза II, распространенная в обоих массивах, характеризуется постоянством физических и оптических свойств и по всем существенным особенностям, в том числе по рентгенограмме порошка, идентична искусственному соединению $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ (Полежаев и др., 1966; Чухланцев и др., 1968)¹. Минералогическая самостоятельность этой фазы не вызывает сомнений.

Столь же выдержанными (от участка к участку) особенностями характеризуется фаза I, распространенная совместно с фазой II в виде разнообразных сростков, в том числе эндотаксических. Фазы III и IV представляют собой продукты изменения фазы II, по которой они разви-

¹ Данные об искусственных аналогах фаз I, III, IV отсутствуют.

ваются в виде гомоосевых псевдоморфоз. Взаимоотношения между разными водосодержащими фазами не наблюдались, и пока остается неясным, имеем ли мы здесь дело с разновидностями одного гидросиликата циркония и натрия или каждая из водосодержащих фаз, подобно фазе II, представляет собой самостоятельный минеральный вид. Актуальной задачей дальнейших исследований является получение данных о параметрах элементарных ячеек фаз III и IV. Для индивидуализации этих фаз важное значение имело бы также их подтверждение повторными находками.

ЛИТЕРАТУРА

- Буссен И. В., Гойко Е. А., Меньшиков Ю. П. Исследование келдышита и его «новой фазы».— В сб. «Материалы по минералогии Кольского полуострова», вып. 9. Л., «Наука», 1972.
- Воронков А. А., Сизова Р. Г., Илюхин В. В., Белов Н. В. Кристаллохимия смешанных анионных каркасов. I. Щелочные соросиликаты циркония и скандия.— Кристаллография, 1973, 18, вып. 1.
- Воронков А. А., Шумяцкая Н. Г., Пятенко Ю. А. О кристаллической структуре новой природной модификации $\text{Na}_2\text{Zr}[\text{Si}_2\text{O}_7]$.— Журн. структурной химии, 1970, 11, № 5.
- Герасимовский В. И. Келдышит — новый минерал.— ДАН СССР, 1962, 142, № 4.
- Полежаев Ю. М., Чухланцев В. Г., Пивник Л. Я. Получение и свойства цирконосилика натрия.— Изв. вузов, Химия и химическая технология, 1966, 9, № 2.
- Халилов А. Д., Хомяков А. П., Джафаров Н. Х., Эюбова С. М. Рентгенографическое исследование келдышита.— Кристаллография, 1975, 20, вып. 5.
- Хомяков А. П., Воронков А. А. Новые силикаты циркония в Ловозерском и Хибинском массивах.— Новые данные о минералах СССР, вып. 22, 1973.
- Хомяков А. П., Воронков А. А., Казакова М. Е., Власова Е. В., Смольянинова Н. Н. Исследование минералов группы келдышита.— Новые данные о минералах СССР, вып. 24, 1975.
- Хомяков А. П., Воронков А. А., Лебедева С. И., Быков В. П., Юркина К. В. Хибинскит $\text{K}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ — новый минерал.— Зап. Всес. минер. об-ва, ч. 103, вып. 1, 1974.
- Хомяков А. П., Казакова М. Е., Воронков А. А. Новые данные о келдышите.— ДАН 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, 1968, 4, № 5.

К. И. ЧЕПИЖНЫЙ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О ДИСЛОКАЦИОННЫХ МЕХАНИЗМАХ РОСТА КРИСТАЛЛОВ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ГЕНЕТИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ

Одной из важных проблем генетической минералогии является изучение реального строения кристаллов. Постановка этой проблемы относится к концу 50-х началу 60-х годов, когда в минералогии и кристаллографии, благодаря успехам физики твердого тела, произошло резкое смещение интересов в сторону изучения реального строения кристаллов.

Уже первые исследования граней кристаллов на электронных микроскопах и другими современными методами показали, что они имеют исключительно сложное строение и, следовательно, их рост и растворение отличаются от идеальных схем, разработанных в теориях Фольмера, Косселя, Странского, Френкеля.

Одним из первых исследователей, разработавших теорию роста дефектных кристаллов, был Франк (Frank). При разработке своей теории Франк исходил из предположения, что на рост кристаллов большое влияние могут оказывать линейные несовершенства — дислокации. В связи с тем, что дислокации описывают нарушения кристаллических решеток, привлечение теории дислокаций особенно перспективно в сфере изучения генезиса тонкого строения минералов.

В настоящее время теория дислокаций является той физической базой, на основе которой стало возможным решать ряд задач генетической минералогии: 1) производить расшифровку реальных механизмов роста, растворения и плавления минералов; 2) выяснять природу вицинальных образований на гранях кристаллов; 3) выяснять механизмы образования в минералах включений, отрицательных кристаллов и каналов; 4) объяснять механизмы роста дефектных кристаллов (сферолиты, скелетные и реберные кристаллы, спирально закрученные кристаллы и др.); 5) объяснять способы образования некоторых типов зональности в минералах; 6) выяснять причины появления некоторых типов оптической неоднородности в минералах; 7) объяснять типоморфные особенности минералов; 8) выяснять закономерности распределения примесей в минералах; 9) объяснять прочностные свойства минералов (в том числе пластические и хрупкие деформации в минералах и горных породах); 10) изучать политипизм и полиморфизм в минералах.

Из приведенного далеко не полного перечня видно, что привлечение теории дислокаций дает ключ к унифицированному физически обоснованному решению различных, с минералогической точки зрения, задач.

Рассмотрим некоторые особенности дислокаций и их значение для решения задач генетической минералогии.

Дислокации. В соответствии с законами геометрической кристаллографии, кристалл представляет собой трехмерную решетку, однородную на всем своем протяжении. Такое представление о строении кристалла является идеальным. Изучение реальных кристаллов показывает, что идеальное расположение структурных единиц в них всегда в большей или меньшей степени нарушено, а это так или иначе отражается на свойствах вещества кристалла.

Наиболее общим типом несовершенств в кристаллических решетках, широко привлекаемых для объяснения свойств кристаллов, являются дислокации. Введение понятия о дислокациях позволило успешно объяснить не только механизм простого скольжения, но и явления двойникования в кристаллах. Дислокации с успехом были привлечены также для объяснения пластических свойств и механизма роста природных и искусственных кристаллов.

Механизм пластического скольжения в кристаллах впервые был объяснен введением в 1932 г. Тейлором (Тейлор, 1934) понятия о краевой дислокации.

Геометрия и характер распространения такого скольжения показан на рис. 1. Как видно из рисунка, в случае краевой дислокации, сдвиг в кристалле происходит не по всей плоскости, а только с одной стороны и таким образом, что на другой стороне кристалл остается ненарушенным. При движении дислокации через кристалл она выйдет, при этом кристалл станет идеальным, но со ступеньками с двух сторон.

Из приведенного примера становится очевидной связь морфологии и пластической деформации в кристаллах с дислокациями.

В 1939 г. Бюргер (Бюргер, 1939) расширил понятие о дислокациях, введя представление о винтовом скольжении. В простейшем случае винтовая дислокация может быть получена путем сдвига монокристалла, как это показано на рис. 1.2.

Изучение явлений дислокационного скольжения в кристаллах показало, что они могут быть сведены к трем основным типам, показанным на рисунках 1, а—в.

Указанные типы скольжения в природе скорее всего приводят к образованию скрученных (рис. 1), изогнутых и расщепленных кристаллов.

Скульптуры, образуемые дислокационными спиралями на гранях кристаллов. В условиях роста и растворения кристаллов особое значение приобретают ступеньки, образуемые винтовыми дислокациями.

При выходе винтовых дислокаций, на поверхности кристалла образуется ступенька (рис. 1), которая при росте превращается в спираль. Высоты ступенек спиралей равны или кратны параметру решетки кристалла. Изучение спиралей (рис. 2) показало, что среди них выделяются следующие типы: круговые, полигональные, переплетающиеся спирали, спирали, формирующиеся при дорастании ступеньки образованной наклонной границей, являющейся частично границей кручения, спирали, образованные двумя дислокациями одного и разных знаков. При росте или растворении кристаллов спирали взаимодействуют, что приводит к образованию сложных скульптур (вициналей). Для расшифровки таких скульптур важное значение имеют приведенные на рисунках 2, 3 способы объединения (суммирования), ступенек, приводящие к образованию вициналей разного порядка. На рис. 2 приведен пример образования ямок травления и бугорков роста с помощью двойных спиралей. Двойные спирали в свою очередь могут взаимодействовать с образованием более крупных форм роста или растворения. Принцип такого взаимодействия показан на рис. 3. Как видно из этого рисунка, характер образующихся скульптур зависит от расположения двойных спиралей (АВ и ВГ) относительно друг друга. Взаимодействие трех двойных спиралей, расположенных на поверхности базиса кристалла по определенным струк-

резко увеличилась. Дальнейшее увеличение площади растворения происходит при движении кольцевой ступеньки *жкм* к периферии вплоть до выхода ее из кристалла. При выходе ступеньки из кристалла его высота уменьшается на высоту ступеньки двойных спиралей. По направлению к центру кристалла расширение области, охваченной растворением, будет осуществляться путем «прогибания» ступенек *ав*, *бе*, *гд*.

Положение a_3 . Показана картина, фиксирующая момент сброса внутренней замкнутой ступеньки растворения. Надо особо отметить, что на этой стадии так же как и на стадии a_2 , в кристалле существует зона растворения (z_2), а также реликтовая центральная и краевая зоны (z_1).

Положение a_4 . Треугольник в центре представляет сформировавшуюся ступеньку вскоре после ее отрыва. Следует обратить внимание на то, что дитригональное сечение ступеньки на периферии кристалла к центру кристалла может переходить в тригональное.

Положение a_5 . Изображен момент, когда в центральной части кристалла ступенька превратилась в «точку» (в центре произошло полное растворение). Ступеньки *аб*, *вг*, *де* заняли исходное положение. В случае, если кристалл имеет блочное строение и дислокации выйдут из верхнего блока, то ниже вскрыется идеальная поверхность нижнего блока, условно показанная в положении a_6 .

Положение a_7 . В случае, если дислокации не оканчиваются, то ступеньки *аб*, *вг*, *де* продолжат свою работу. Они начнут снова прогибаться, последовательно принимая положения, подобные a_1 , a_2 , a_3 , a_4 , a_5 (цикл повторится). Положение a_7 представляет повторение случая a_4 . Такая операция привела к образованию в кристалле новой ступеньки (z_3). Подчеркнем, что в центре кристалла наблюдается реликтовая зона (бугорок растворения).

Положение a_8 . Изображен момент полного растворения ступеньки в центре кристалла.

Положение a_9 . Изображен момент полного растворения центральной ступеньки после третьего цикла (момент a_7 для краткости опущен). В кристалле появилась новая зона (z_4). При последующих «сбросах» ступенек в кристалле будет образовываться все более и более глубокая ямка. Предположим, что случай a_{10} соответствует моменту, когда дислокации выходят из верхнего блока. В этом случае по мере расширения ступенек будет вскрываться чистая поверхность нового блока кристалла (z_5).

Положение a_{11} . Момент сброса внутренней ступеньки. Область, заштрихованная сеткой, соответствует поверхности идеального кристалла, спирали *аб*, *вг*, *де* исчезли. Точками условно показано положение бывших дислокаций.

Положение a_{12} . Показано полное строение ямки травления после завершения разобранных циклов. Рис. 5 служит примером ямок, которые образуются по изложенной схеме.

Рассмотренный механизм образования ямок имеет важное значение как для понимания способа образования плоскодонных ямок, так и для понимания связи между ямками разного порядка. Совершенно очевидно, что в случае, если ямки травления будут иметь глубину всего лишь в один параметр решетки (равный ступеньке винтовой спирали), то увидеть такую ступеньку будет чрезвычайно трудно. Но если произойдет повторение ряда циклов, то при сложении ступенек возникает крупная ямка, которая вполне поддается и микроскопическому изучению. Подчеркнем, что глубина такой ямки обязательно должна быть кратной параметру решетки, так как она образована целым числом замкнутых ступенек. Таким образом, измеряя высоту макроямок (ряда ступенек), можно получить представление и о высоте элементарных ступенек, образуемых элементарными спиральями роста. В связи с этим определение высоты макроямок можно рассматривать как один из способов опреде-

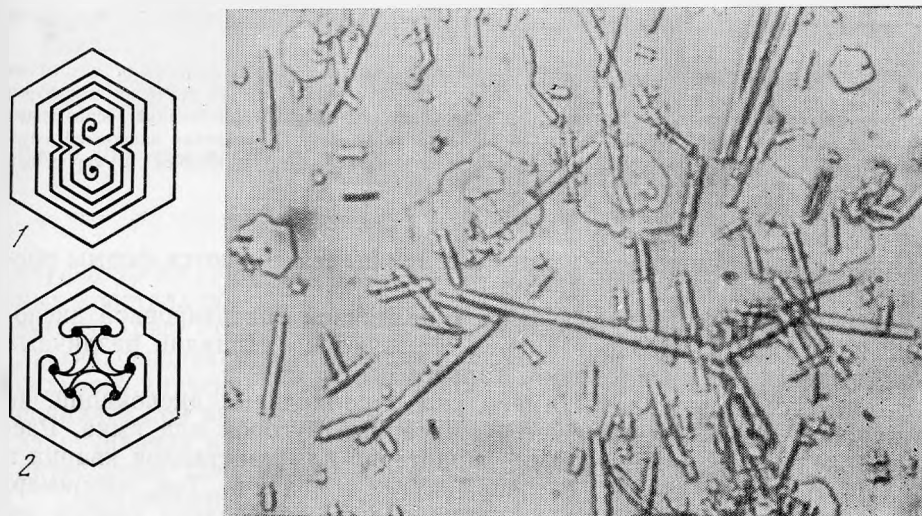
Рис. 5. Стрoение ямок травления на (0001) кварца, выявленное на электронном микроскопе



Рис. 6. Пример расшифровки механизма роста кристаллов крстобалита в силикатном расплаве

- 1 — рост с помощью двойной спирали;
 2 — рост с помощью трех двойных спиралей.

Сфотографировано на МУФ-6



ления высоты элементарных ступенек. Само собой разумеется, что все вышесказанное справедливо и для форм роста.

При микроскопическом изучении форм роста и растворения, наряду с фокальными наблюдениями, наилучший эффект можно получить при наблюдениях методом фазового контраста, методом муара и методом «цветного» травления (наблюдение цветных картин интерференции в отрицательных кристаллах в отраженном свете). Хорошие результаты можно получить также при фотографировании в ультрафиолетовом свете (МУФ-6). При этом высокое разрешение и контраст тонких скульптур обеспечиваются не только благодаря коротким длинам волн, но и благодаря селективному поглощению ультрафиолетового света примесями, декорирующими ступеньки роста. Зная закономерности развития дислокационных ступенек, можно с успехом производить расшифровку механизмов роста и растворения скульптур, наблюдающихся как на поверхности граней, так и в объеме кристаллов. Пример расшифровки механизма роста кристаллов крстобалита в силикатном расплаве приведен на рис. 6. Из фотографии и приведенной внизу расшифровки хорошо видно,

что кристалл 1 рос с помощью двойной спирали (комбинация правой и левой дислокаций), а кристалл 2 с помощью трех двойных спиралей (см. также рис. 4), обусловивших своеобразие скульптур роста.

Изучение спирально построенных ямок травления и бугорков рост на гранях кристаллов кварца показало, что их форма на разных гранях различна и резко зависит (при данных условиях) от наклона винтовой дислокации или группы дислокаций.

При росте или растворении дислокации, выходящей на поверхность перпендикулярно грани, образуется симметричный бугорок или ямка. Это обстоятельство позволяет (по наклону бугорков или ямок) определять направление оси дислокации.

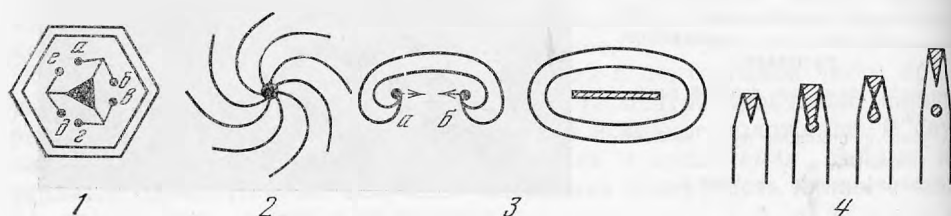


Рис. 7. Дислокационные механизмы образования отрицательных кристаллов и захвата включений

1 — образование отрицательной формы при встрече ступенек генерируемых двойными спиралями *ab*, *bc*, *cd*, *de*; 2 — незарастающий канал, образующийся в области максимального кручения структуры; 3 — образование отрицательного кристалла при сближении (притяжении) дислокаций, образующих двойную спираль; 4 — дипольный механизм обособления включений. Обособление включений обусловлено дислокационным перекручиванием незарастающей полости, образующейся в вершинной части кристалла

Примером различно асимметричных вициналей являются формы роста на гранях кварца.

Установлено, что именно в связи с различной ориентировкой дислокаций на гранях ромбоэдров кварца образуются вициналии различных типов, выделенные в свое время Кальбом.

В тех случаях, когда мы имеем ряд параллельных дислокаций, на поверхности кристалла образуется суммарный бугорок или ямка. Распределение дислокаций группами, характерно для кристаллов кварца и берилла, что обуславливает и специфику их травления. Так, например, при травлении вициналей, развитых на гранях ромбоэдров кварца, их растворение начинается с вершин, где образуется крупная суммарная ямка.

Одновременно вся вицираль покрывается мелкими ямками растворения. Изучение «цветных» форм травления на гранях большого ромбоэдра кварца при больших увеличениях показало наличие цветных спиралей растворения, свидетельствующих о спиральном механизме растворения кварца вдоль каналов, отходящих от вершин вициналей. Ямки травления на гранях трапецоэдра и призмы кварца асимметричны, что связано с наклонным положением дислокаций. На грани пинакоида при травлении HF образуются треугольные ямки травления. Изучавшиеся природные ямки травления имели дитригональную форму (рис. 5). Крупные ямки травления образуются вследствие слияния более мелких ямок. Это обстоятельство часто приводит к образованию макроформ, именуемых в минералогии футлярами. Избирательное травление и последующая регенерация могут приводить к появлению в минералах агрегативности и зональности.

Дислокационные механизмы образования отрицательных кристаллов и каналов, и включений. Экспериментально установлено, что дислокационный механизм роста кристаллов предопределяет не только специфику

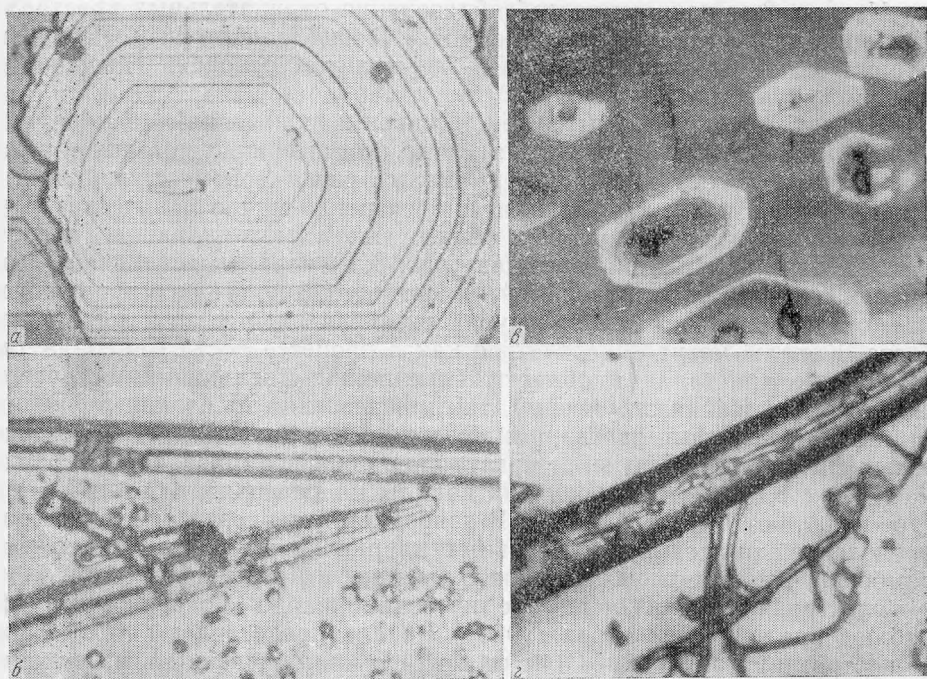


Рис. 8. Примеры, иллюстрирующие дислокационные механизмы образования отрицательных кристаллов и включений

скульптур на гранях кристаллов, но и способы образования отрицательных кристаллов, каналов и включений. Отрицательные кристаллы образуются (рис. 7): в областях смыкания дислокационных ступенек; в областях скоплений и пересечений дислокаций, где кристалл вследствие сильного кручения структуры не растет; с помощью механизма двойных спиралей при их аннигиляции; путем дипольного механизма (вследствие закручивания незарастающей трубки, формирующейся в осевых частях нитевидных кристаллов).

Образование отрицательных кристаллов с помощью указанных механизмов было установлено в природном кварце и берилле, а также в синтезированных кордиерите, муллите, волластоните, кристобалите, в кристаллах $V_2O_5 \cdot 3H_2O$, MoO_3 и ряде других соединений. Проведенные наблюдения позволяют считать, что дислокационные механизмы образования включений имеют общеминералогическое значение. Рассматривая дислокационные механизмы образования антикристаллов, мы не исключаем других возможных способов их образования.

На рис. 8 приведены конкретные примеры, иллюстрирующие образование отрицательных кристаллов и включений с помощью дислокационных механизмов. Из приведенных способов образования включений особенно важным является дипольный механизм, обеспечивающий быстрое размножение включений.

На рис. 8, *a* показан отрицательный кристалл — 1, образовавшийся при сближении и аннигиляции правой и левой дислокаций, образующих двойную спираль в кристалле MoO_3 .

На рис. 8, *b* показано образование включений в осевой части нитевидного кристалла $V_2O_5 \cdot 3H_2O$ с помощью дипольного механизма. Вблизи вершины кристалла отчетливо видна незарастающая трубка — 1, вследствие закручивания которой отчленено включение — 2; 3 — цепочка включений в осевой части кристалла, образующая осевой жгут.

На рис. 8, в показан способ образования отрицательных кристаллов в кварце при травлении (по каналам — 1) вициналей снизу. Наличие в отрицательных кристаллах ямок — 2 фиксирует основание дислокаций, идущих на наблюдателя.

Наряду с отрицательными кристаллами и включениями в минералах (кварц, топаз, берилл, слюды, аксинит, касситерит, турмалин, алмаз) часто присутствуют капилляры (каналы) различной протяженности и ориентации. Микроскопическими и электронно-микроскопическими исследованиями установлено, что образование таких каналов, подобно каналам в нитевидных кристаллах (рис. 8, г) неразрывно связано с наличием в кристаллах дислокаций. В частности, аналогичное происхождение, очевидно, имеют осевые трубки в закрученных нитях хризотил-асбеста. Каналы могут образоваться как в процессе роста минерала (незаращение кристалла в областях скопления дислокаций вследствие сильного искажения структуры), так и вследствие травления природными и искусственными растворами (сверлящее травление вдоль осей винтовых дислокаций). Изучение кристаллов кварца, алмаза, топаза, берилла показало, что во всех случаях каналы на поверхности граней берут свое начало от ямок травления. В кварце характерно закономерное распределение каналов в трех главных направлениях: пинакоид, призма, ромбоэдр, вдоль которых они часто связаны в пространственную сетку.

Электронно-микроскопическое изучение кварца показало, что при наблюдении со стороны грани (0001) каналы представляют собой сложно-построенные полости. Они содержат многочисленные нитевидные субиндивиды (волокна) кварца диаметром 0,3—1 мк. Диаметры природных каналов не превышают 1—5 мк.

В связи с тем, что каналы являются концентраторами напряжений, геометрия их расположения оказывает решающее действие на морфологию ручьев скола. С другой стороны, совершенно очевидно, что каналы в кристаллах являются теми артериями, по которым могут циркулировать растворы, загрязняющие или очищающие кристалл от примесей. Понимание этого обстоятельства имеет важное значение при интерпретации причин, обуславливающих появление в кристаллах ряда примесей, различных типов оптических неоднородностей и зональности. Разительным примером очистки кристаллов по каналам (с последующей регенерацией) является образование поперечно-зональных кристаллов берилла.

Дислокации и примеси. При спиральном механизме роста кристаллов в осевых частях (ядрах) спиралей (вдоль осей винтовых дислокаций) локализуются диффузионные примеси, где они образуют «облака». Сильная дефектность кристаллической решетки в осевых частях спиралей открывает широкие возможности и для захвата (в процессе роста) этими областями структурных примесей, а в случае образования каналов и фаз.

Изучение распределения примесей в пределах спирально построенных вициналей кварца, проведенное на микроанализаторе УХА-5А, показало, что в ядрах спиралей локализуются Al, Mg, K, Fe. Из этих наблюдений можно сделать вывод о том, что наличие дислокаций обуславливает и дискретный характер распределения в минералах и некоторых примесей.

Используя особенности травления дислокаций, нам удалось соответствующей кислотной обработкой добиться значительной очистки кварца.

Термохимической обработкой хризотил-асбеста удалось изъять из волокон хризотил-асбеста бруситовые соли и получить волокна, состоящие практически из чистой двуокиси кремния. Такое силикатное волокно (символ) рентгеноаморфно. Показатель преломления — 1,464, удельная плотность волокна — 1,3 г/см³, удельная поверхность — 270 м²/г, жаропрочность — 1200°С, кислотостойкость — 0,64 г (по ГОСТ 10134—62).

Как показано в работе Чепижного (1967), для слюд также характерны дислокационные механизмы роста-растворения. Учитывая это

обстоятельство, автором производилось изучение особенностей растворения слюд на поверхности 001. Установлено, что биотит и флогопит с поверхности базиса растворяются в HCl дискретно. Любопытно, что вокруг ямок травления образуются бесцветные зоны выщелачивания, сложенные чистой SiO₂. Аналогичное выщелачивание калия, магния, железа интенсивно происходит и вдоль слоев. Используя это обстоятельство, обработкой в соответствующих кислотах биотита (Вишневые горы), флогипита и других слоистых силикатов получена серия легких высококремнеземистых тонкопластичных материалов (сипластов), обладающих рядом специфических свойств. Таким образом, можно ожидать, что дальнейшее изучение дислокационных механизмов растворения минералов при гидротермальной кислотнo-щелочной обработке минералов позволит не только лучше понять процессы минералообразования в природе, но и синтезировать ряд новых соединений.

Дислокационный рост игольчатых и реберных кристаллов. Исследованиями установлено, что при дислокационном механизме роста в расплавах часто формируются скелетные игольчатые (муллит, кордиерит) и реберные формы кристаллов (кристобалит, перовскит). При разрастании отдельных спирально построенных нитей в перовските они сливаются, образуя искаженные (скрученные) каркасы или «монокристаллы» (при объединении нитей). Кручение каркасных форм обуславливается усилиями, порождаемыми винтовыми дислокациями. Таким образом, морфология игольчатых каркасных и реберных форм кристаллов также часто предопределяется дислокационным механизмом их роста. Анализируя закономерности распределения спирально закрученных нитей в реберниках, можно получить информацию и о закономерности распределения в данном минерале пучков винтовых дислокаций.

Влияние дислокационного роста на морфологию кристаллов. Привлечение представлений о дислокационном росте очень перспективно при объяснении ряда типоморфных особенностей минералов. Появление в кристаллах определенных типоморфных признаков часто связано с особенностями их дефектного роста. В частности, высокая плотность дислокаций часто приводит к убыстренному росту отдельных граней, что резко сказывается на габитусе кристаллов. Дислокации предопределяют также особенности морфологии расщепленных и скрученных кристаллов. Поскольку дислокации являются концентраторами напряжений, высокая их плотность часто обуславливает появление в кристаллах многочисленных (не связанных с тектоническим воздействием) трещин и двойников, вызывающих появление оптических неоднородностей. Изучение сдвойникованных кристаллов кварца показало, что максимальные плотности ямок травления на (0001) приурочены к подчиненным двойникам. Плотность и закономерность распределения дислокационных ямок предопределяет также характер скульптур роста и растворения на поверхности граней кристаллов.

В качестве примера на рис. 9 приведены формы растворения на поверхности грани 0001 кварца, образовавшиеся в результате его растворения силикатным расплавом при температуре 1300°С. Изучение закономерностей расположения форм дает информацию не только о закономерностях распределения в кварце каналов, но и о механизме разбора кварцевых зерен при растворении силикатными расплавами.

Особый минералогический интерес представляет выяснение роли дислокаций при образовании сферолитов. Наиболее важной в строении некоторых сферолитов является организация их на основе «закрученных волокон» — нитей. Предполагая ведущей роль нитевидных кристаллов при образовании сферолитов, мы синтезировали серию таких кристаллов (муллит, кордиерит, кристобалит) и изучали особенности роста как самих нитей, так и образующихся из них сферолитов. Особенностью нитевидных кристаллов является то, что они содержат большое количество



Рис. 9. Электронная фотография, иллюстрирующая характер растворения силикатным расплавом зерна кварца со стороны грани 0001

1 — расплав; 2 — основное зерно кварца; 3 — отщепленные зерна кварца; 4 — характер растворения отщепленных зерен кварца; 5 — стеклорасплав; 6 — центральный канал; 7 — ряды ямок растворения

отрицательных форм, локализованных вдоль центрального жгута закручивания. В первом приближении расщепление кристалла можно себе представить как захлопывание мельчайших отрицательных форм, тем более что энергетически такое захлопывание выгодно. На рис. 10 схематично показаны основные стадии развития нитевидного кристалла, ведущие к образованию сферолита типа двулистика.

Процесс расщепления сноповидных кристаллов резко усиливается расщепляющим действием включений инородных примесей и расплава, порождающих дислокации. Приведенный механизм не распространяется на многие другие типы сферолитов (например, кристаллизация ликвационных капель и др.).

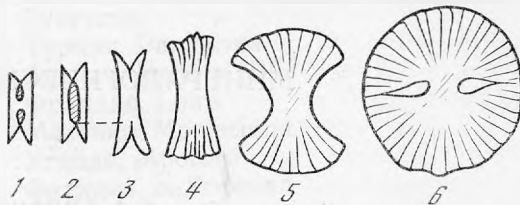
Приведенный фактический материал показывает, что на морфологию кристаллов наряду с симметрией и физико-химическими условиями среды и другими факторами важное влияние может оказывать и дефектный рост кристаллов.

С указанных позиций особое значение приобретают вопросы, связанные с изучением дислокационных бугорков на различных гранях кристаллов. Например, расшифровка и анализ топографии граней на кристаллах кварца показали, что наиболее быстрорастущая грань (0001) в кварце содержит и максимальное количество дислокационных центров, имеющих фуллерное строение. С этой точки зрения грань (0001) кварца может рассматриваться как наиболее бугристая, соответствующая К(V) граням Странского — Хартмана.

Далее по плотности дислокаций следуют грани r , R , m . Таким образом, на примере кварца мы убедились, что морфология кристаллов определяется не только особенностями их идеальной структуры, но и имеющимися в этой структуре нарушениями. В этой связи нам хотелось бы подчеркнуть еще и то, что в зависимости от плотности винтовых дислокаций может изменяться скорость роста одной и той же грани.

Рис. 10. Образование сферолита вследствие дислокационного расщепления

- 1, 2 — образование полостей;
 3 — расщепление кристалла вследствие захлопывания полости;
 4—6 — последующие стадии расщепления, ведущие к образованию сферолита



Изложенные подходы, как нам кажется, во многом позволяют по-новому взглянуть на процессы образования минералов в природных условиях. Вместе с тем, эти подходы не противоречат накопленному фактическому материалу, а лишь дополняют его, раскрывая генезис строения минералов, механизмы и способы их образования.

ЛИТЕРАТУРА

- Бартон В., Кабрера Н., Франк Ф.* Рост кристаллов и равновесная структура их поверхностей.— В сб. «Элементарные процессы роста кристаллов». ИЛ, 1959.
- Taylor C.* Plastic deformation of Crystals.— *Proc. Roy. Soc., Ser. A*, 1934, **145**, London.
- Бюргер Д.* Винтовое скольжение в кристаллах.— В сб. «Реология». ИЛ, 1962.
- Барсанов Г. П., Чепижный К. И.* О генетических типах вициналей на гранях кристаллов кварца.— *Тр. Мин. музея им. Ферсмана*, вып. 22, 1973.
- Чепижный К. И.* О дефектах в поперечно-зональных кристаллах берилла. *ДАН СССР*, 1967, **172**, № 4.
- Шафрановский И. И.* Лекции по кристалломорфологии. Изд-во «Высшая школа», 1968.
- Гордон Смит.* Физическая геохимия. Изд-во «Недра», 1968.
- Перлин В. Д.* Структура, свойства и применения хризотил-асбеста в асбестоцементной промышленности.— Сб. «Неметаллические полезные ископаемые». М. 1973.
- Франк-Каменецкий В. А.* Изоморфизм и дефекты в кристаллах.— В сб. «Второй симпозиум по проблеме изоморфизма». М. 1968.
- Чурбаков В. Ф., Чепижный К. И., Лазарева В. Б., Диков Ю. П.* Извлечение примесей из кристаллов кварца методом избирательного травления.— *Неорганические материалы*, т. X, № 5, 1974. *Amerlinckx.*— *Nature*, 169, London, 1952.

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

Г. А. АННЕНКОВА

ПОСТУПЛЕНИЯ В МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ МУЗЕЙ
АН СССР В 1974 ГОДУ

В 1974 г. коллекция Минералогического музея им. А. Е. Ферсмана АН СССР выросла на 1200 образцов (не считая нескольких сот образцов, пополнивших обменный фонд). Резко увеличилось число новых для музея минеральных видов — за год их было получено 85, причем подавляющее большинство поступило в результате международного обмена.

Список новых для музея минеральных видов и разновидностей приводится ниже.

Бадингтонит	США, California
Бамболаит	Мексика, Moctezuma
Баратовит	Таджикская ССР
Бигиит	Мадагаскар, Maharitra
Боулингит	Красноярский край, Н. Тунгуска
Броккит	США, Colorado
Бутит (сульфат)	США, California
Бьяребииит	Руанда, Buranga
Венкит	Италия, Mergozzoni
Вестгрениит	Бразилия, Manoel Baldoma Mine
Витнеит	США, Michigan
Галлит	Намибия, Tsumeb
Гематофанит	Швеция
Дарапиозит	Таджикская ССР
Дарапскит	Чили, Atacama
Денингит	Мексика, Moctezuma
Джегоуерит	Канада, Yukon
Дитрихит	Румыния, Baia-Mare
Дюранюзит	Франция, Duranus
Итгнерит	ФРГ
Казаковит	СССР, Кольский п-ов, Ловозеро
Каллагханит	США, Nevada
Кальсилит	Италия, Рим
Карабибит	Намибия, Karibib
Кварцин	Моск. обл., Русавкино
Кемлицит	ГДР, Kemmlitz
Кеттнерит	Намибия, Karibib
Коркит	США, Utah
Лапландит	Кольский п-ов, Ловозеро
Лардерелит	Италия, Toscana

Латиумит	Италия, Latium
Лаутарит	Чили, Lautaro
Левистонит	США, Utah
Линдстремит	Казах. ССР, Коунрад
Липскомбит	Марокко, Angarf
Ломбаардит	Швеция, Askagen
Майгрюн	Намибия, Tsumeb
Мариолит	СССР, Красноярск. кр., Нижняя Гунгуска
Мейергофферит	Турция, Panderma
Мендицит	Англия, Mendip Hills
Миниюлит	Франция, Loire
Моктесумит	Мексика, Moctezuma
Мпоророит	Уганда, Mpororo
Мурхаусит	Франция, о. Корсика
Ноблеит	США, California
Онофрит	СССР, Красноярский край Мексика, San Onofre
Пабстит	США, California
Паоловит	СССР, Красноярск. кр., Талнах
Паратакамит	Сауд. Аравия, Unun ad Damar
Парсеттенсит	Швейцария, Parsettens
Перит	США, Arizona
Плюмбомикролит	Заир, Mumba
Прицит	Турция, Sultan Tschair
Ранкилит	Аргентина, San Sebastian
Робертсит	США, S. Dakota
Рокезит	Франция, Allier
Сажинит	СССР, Кольский п-ов, Ловозеро
Салезит	Чили, Chuquicamata
Сарторит	Швейцария, Lengenbach
Сафьянниковит	Заир, Lueshe
Сейригит	СССР, В. Забайкалье
Спирофит	Мексика, Moctezuma
Станноидит	Япония, Hyogo
Стибиопалладинит	ЮАР, Treefontein
Стихтит	о. Тасмания
Тальмесит	США, Utah
Тримерит	Швеция, Langban
Троллеит	Руанда, Buranga
Тухуалит	Новая Зеландия
Фосинаит	СССР, Кольский п-ов, Ловозеро
Фостит	США, Nevada
Халькоалумит	США, Arizona
Халькоменит	Заир, Musonoi; Мексика, Moctezuma
Хюнеркобелит	Руанда; США, S. Dakota
Цеманит	Мексика, Moctezuma
Цумкорит	Намибия, Tsumeb
Шадлунит	СССР, Красноярский кр., Талнах
Чемберсит	США, Louisiana
Шегренит	США, California
Эглестонит	США, Nevada
Эрикаит	ГДР, Thüringen
Эритросидерит	Италия, Везувий
Эскеборнит	ГДР, Eskeborner Berg
Явапаит	Италия, Pozzuoli
Янтинит	Франция, Bois Noirs

Указанные в списке минералы существенно обогатили экспозиции музея. Основная часть образцов включена в экспозицию «Систематика минералов». Выставка «Минералы, открытые на территории СССР» пополнилась образцами 8 новых минеральных видов, утвержденных в 1974 г. Комиссией по новым минералам при Всесоюзном Минералогическом обществе. К ним относятся паоловит и шадлунит из Норильской группы месторождений; дарапиозит и баратовит из нефелиновых сиенитов Таджикской ССР; сажинит, казаковит, лапландит и фосинаит из щелочных массивов Кольского полуострова.

Наряду с новыми минеральными видами в поступлениях 1974 г. почетное место занимает каменный материал; изученный советскими минералогами.

Многочисленные образцы «алтайских яшм» переданы в фонды музея М. Е. Яковлевой. В результате исследований было установлено, что под названием «алтайские яшмы» объединяли поделочные камни, различные по составу и по генезису. В коллекции М. Е. Яковлевой представлены известные по художественным камнерезным изделиям «ревневские яшмы», оказавшие известкосоликатной породой роговикового типа. Не менее известные «риддерские яшмы» представляют собой метасоматически измененный вулканический агломерат. Жильной кварцево-гематитовой породой оказалась черепанихинская сургучная яшма. Так называемые белоречиты Алтая определены М. Е. Яковлевой как низкотемпературный жильный кварц в гранитах.

Н. Н. Смольянинова передала образцы по изучавшимся ею месторождениям Казахской ССР: кристаллы кридита, конкреции геарксути-та, штуфы тенардита и пр. Большой интерес представляют конкреции (до 1 см) редкого минерала шрёкингерита из зон подпочвенного огипсования. Крупные образцы (10—15 см) сплошно мелкозернистого просвечивающего таумасита из жил в скарновом месторождении Акжал Казахской ССР поступили от Л. И. Ермиловой.

Л. Б. Шлайн представила коллекцию минералов из зоны окисления сурьмяных месторождений как СССР, так и других стран (сервантит, гидроромеит, сера и др.). Выделяется образец лимонно-желтого плотного арсенстибита, образующего псевдоморфозу по антимониту (месторождение Заяча, Югославия).

В. И. Степанов передал музею обширную коллекцию образцов уникального типа барито-витеритовых жил Копет-Дага Туркменской ССР, где в полостях наблюдаются кристаллы витерита разнообразных форм. Из этих жил получены витериты двух генераций, образующиеся по кальциту и бариту. Привлекает внимание необычный по окраске оранжево-красный аурипигмент с Эльбруса. Очень эффектно выглядит образец с розами (диаметром до 2 см) мушкетовита на фоне зеленого эпидота (Дашкесан, Азербайджанская ССР). Подобные гематитовые розы широко известны из швейцарских месторождений. В данном же образце каждая пластинка гематита замещена монокристаллом магнетита, уплощенным в плоскости октаэдра.

Большую научную ценность представляют переданные А. П. Хомяковым образцы открытых им минералов — келдышита (1-й и 2-й фазы) Кольского п-ва и тихоненковита из Тувы. Последний образец отличается необычайной для тувинского тихоненковита нежно-розовой окраской.

Образцы, полученные от В. Т. Шацкой, М. И. Новиковой, Т. Н. Шуриги, позволили в значительной степени переработать выставку по геохимии бериллия. Экспозиция пополнилась следующими характерными для гидротермально-метасоматического процесса образцами: сферолитами фенакита, тонковкрапленным лейкофаном, розетками (до 1,2 см) шелковистого бавенита, крупнокристаллическим миларитом с халцедоном. На этой же выставке демонстрируется редко встречающаяся ассо-

циация голубого берилла с прозрачными кристаллами фенакита из минерализованных зон дробления.

В течение года в музей поступил ряд коллекций от геологов Министерства геологии СССР. Это штуф (40×50 см) ярко-голубой хризоколлы из Чорух-Дайрона Таджикской ССР, ярко-синие кианиты Кольского п-ва, кристаллы амethystов густой окраски с Полярного Урала, жадеиты всех оттенков от густо-зеленого до светло-серого цвета. От них же были получены и крупные штуфы канасита из Мурунского массива Якутской АССР. Некоторые образцы канасита выглядят особенно нарядно, поскольку на сплошном лиловом фоне четко выделяются солища (диаметром до 4 см) черного эгирина и включения коричнево-розового тинаксита.

Большая коллекция лазуритов Мало-Быстринского месторождения поступила в музей от иркутского минералога Г. Н. Тарновского. Им же была оказана неоценимая помощь сотрудникам экспедиции Минералогического музея при сборе образцов Тажеранского массива Иркутской области. Благодаря ему были подобраны фассаит и лиловый титановый фассаит, голубой диопсид, азопроит, форстерит и другие минералы.

Контакты с минералогами из различных городов страны позволили музею получить ряд редких образцов: онофрит и гвадалкацарит, усовит и эрионит, роценит и клиноптилолит. Причем, если до сих пор клиноптилолит был представлен только одним образцом из Франции, то в 1974 г. записаны клиноптилолиты из Армянской ССР, Грузинской ССР, Украинской ССР и Туркменской ССР.

Среди поступлений этого года внимание специалистов привлекут крупный штуф тонкочешуйчатого лепидолита с кристаллами (до 25 см) неизмененного петалита и обломок (9×12 см) прозрачного кристалла фенакита необычно густой дымчатой окраски (передан Б. И. Крапивинным).

Удачным был в 1974 г. привоз специальных экспедиций музея, собиравших материал в различных районах СССР. С Кольского п-ва привезены волокнистый рамзаит, юкспорит, великолепные штуфы астрофиллита. На месторождении Перса (Грузинская ССР) взяты образцы густо-розового апофиллита, выполняющего пустоты (5—10 см, до 20 см) в эффузивных толщах. Декоративные яшмы, необычайно богатые по окраске, поступили из Башкирской АССР и Южного Урала. Прекрасный поделочный материал представляют собой опаловые кахолонги из Кустанайской области.

Великолепные коллекционные образцы были собраны на меднорудных месторождениях Казахской ССР. Минералогический комплекс месторождения Саяк довольно полно характеризуют образцы борнита, халькопирита, халькозина, малахита, азурита, гематита и др. Выделяются штуфы (до 40 см) крупнокристаллического халькопирита с идиоморфными зернами (до 2,5 см) андрадита. Джекказганское месторождение уже неоднократно посещалось экспедициями музея, и в прошлые годы здесь были собраны коллекционные образцы самородной меди, азурита, хризоколлы. 1974 год дал новые неожиданные находки: кристаллы (0,5—1 см) борнита, друзочки изометричных кристаллов (до 1 см) халькозина, прозрачные призматические (до 1,5 см) кристаллы целестина. Очень ценен для музея дар казахских геологов — крупный (35×40 см) штуф бетехтинита, представляющий друзовый агрегат из параллельных пучков кристаллов до 3 см.

Особо следует отметить результаты экспедиции 1974 г. на медно-никелевые месторождения Норильского района Красноярского края. Месторождения эти интересны широким набором различных сульфидов и тем, что достаточно редкие минералы выступают здесь в качестве рудообразующих. Экспедиция собрала большую коллекцию, характеризующую минералогический состав и типы руд основных месторождений

района. Впервые в больших количествах в музей поступили минералы группы халькопирита — моихукит, талнахит, кубический халькопирит. Внимание минералогов несомненно привлекут штучные образцы кубанита, троилита, пентландита, пирротина, демонстрирующие типы руд и характер взаимоотношений сульфидов. Кроме рудных минералов, экспедиция привезла таумасит, апофиллит и другие цеолиты, встречающиеся на этих месторождениях.

Часть привезенного экспедициями материала поступила в обменный фонд музея и несомненно представит интерес для зарубежных коллег.

В 1974 г. Минералогический музей, как и в прошлые годы, вел большой международный обмен минералами. Более 260 записанных в течение года образцов поступило из зарубежных месторождений. Минералогический музей АН СССР получил посылки из 15 стран, но особенно плодотворным был обмен с Францией, Норвегией, ГДР. Главное внимание при международном обмене было направлено на получение отсутствующих в музее минеральных видов, а также на расширение поступлений из месторождений стран Африки и Южной Америки. Задачи эти решались успешно, ибо почти каждый третий зарубежный образец оказался новым для музея минеральным видом, а число образцов из Африки и Южной Америки превысило половину всех зарубежных поступлений. Многие коллекционные образцы украсили выставки музея: малахит и деклуазит из Намибии, кристаллы луешита и тройники ставролита из Заира, атакамит из Чили, родохрозит из Аргентины.

Благодаря обновлению «Списка отсутствующих минералов» музей стал получать не только давно известные, но и минералы, открытые уже в 70-е гг. (например, бьяребит, цумкорит, кариббит, кемлицит и др.).

Поддерживаются регулярные связи с научными организациями социалистических стран. Интересный образец тонковолокнистого бавенита из жил альпийского типа прислан из Вроцлавского университета в Польше. Болгарские геологи передали нарядные образцы сфалерита и галенита из нового месторождения Могилата Маданского района. Крупный (до 15 см) кристалл секанинаита из Западной Моравии получен из Чехословакии.

Заслуживает внимание опыт прямых контактов с крупнейшими минералогическими собраниями ГДР. Автор заметки во время командировки в эту страну имела возможность познакомиться с коллекциями музея Горной академии в г. Фрайберге, музея при Университете им. Гумбольдта в Берлине и некоторыми другими. Обменные фонды этих собраний насчитывают десятки тысяч образцов не только ГДР и стран Центральной Европы, но и из месторождений других континентов. Специальных указателей, позволяющих заочно оценить материалы обменных фондов, к сожалению, пока не существует. Поэтому только работа непосредственно в обменных фондах позволила лучше представить возможности расширения обмена минералами между музеями СССР и ГДР и целенаправленно отобрать для Минералогического музея АН СССР более 30 образцов, в том числе 10 новых для музея минеральных видов. Среди отобранных образцов друза шенита (кристаллы до 4 см) из ГДР, уникальный кристалл высотой до 3 см азурита из Намибии, темно-синие кристаллы скородита из Бразилии, штуф турмалина из Гренландии, витерит из Англии, фосгенит из Италии. Немецкие минералоги были довольны полученными в обмен крупными кристаллами данбурита и новыми минералами Кольского п-ва. В целом командировка показала, что обмен музейными работниками для взаимного ознакомления с коллекциями является одним из наиболее эффективных путей пополнения музейных фондов новыми минералами и интересными образцами.

Г. А. АННЕНКОВА, М. Б. ЧИСТЯКОВА

**ТЕМАТИКА И ПРИНЦИПЫ ЭКСПОЗИЦИИ
МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО МУЗЕЯ им. А. Е. ФЕРСМАНА АН СССР**(доклад на 4-ом расширенном заседании Музейного совета
при Президиуме АН СССР, Новосибирск, 28—31 октября 1974 г.)

Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана АН СССР — одно из крупнейших в мире собраний минералов. В его коллекциях насчитывается около 120 тысяч образцов из месторождений Советского Союза и других стран. Среди них около 2320 минеральных видов и разновидностей из известных 2600 видов, т. е. в систематической коллекции представлено около 90% всех описанных на Земле минералов.

История создания Минералогического музея, как и многих других музеев Академии наук, неразрывно связана с историей петербургской Кунсткамеры — первого русского общедоступного музея. За 257 лет существования минералогического собрания его экспозиции неоднократно менялись. Современное содержание они стали приобретать в начале нашего века, когда в 1912 г. был организован самостоятельный Минералогический музей, во главе которого стал выдающийся ученый, академик В. И. Вернадский. Под руководством В. И. Вернадского, А. Е. Ферсмана, Д. С. Белянкина, а в последние годы Г. П. Барсанова выставки утратили схоластические черты, присущие им в XIX в., и в настоящее время отвечают новейшим представлениям о составе, строении и свойствах минерала.

Академический характер собрания выражается и в тематике выставок, и в способах обработки коллекций. Накопленный материал позволил показать минерал в различных аспектах: его место в систематике, разнообразие форм нахождения, эволюцию состава и свойств в процессе минералообразования, роль в накоплении редких и рассеянных элементов и т. д. Стремление разносторонне охарактеризовать минерал обусловило создание 14 тематических выставок (не считая коллекции метеоритов, которая хотя и размещается в том же помещении, но курируется Комитетом по метеоритам).

Все выставки можно условно разделить на 2 группы: строго научные, рассчитанные на специалистов, и популяризаторские, рассчитанные на широкий круг посетителей.

К первой группе относятся такие типичные для минералогических собраний выставки, как «Систематика минералов», «Формы нахождения минералов в природе» (кристаллы, псевдоморфозы и др. формы), «История создания музея» и выставка минералов региона, в нашем случае — «Минералы Подмосковья». Кроме того, в Музее создан ряд оригинальных выставок: «Геохимия элементов в земной коре», «Процессы

минералообразования», «Причины окраски минералов», «Минералы, открытые на территории России и СССР». Выставки созданы сотрудниками музея, и разработка их нашла отражение в специальных публикациях.

Ко второй группе — выставкам популяризаторским — относятся выставка «Драгоценные и поделочные камни», показывающая возможности применения камня в искусстве и быту; выставка «Ильменский заповедник», посвященная первому в мире минералогическому заповеднику; выставка «Синтетические минералы», показывающая наиболее ценные для современной техники минералы, полученные искусственным путем; и, наконец, выставка «Новые поступления», знакомящая посетителей с наиболее интересными образцами, поступившими в музей за последние месяцы. К этой же группе выставок можно отнести и большую (4 × 6 м) геологическую карту с указанием главных районов добычи промышленного сырья. Под картой размещены гигантские штуфы основных типов руд, необходимые для проведения школьных экскурсий по теме «Полезные ископаемые нашей Родины».

Все перечисленные экспозиции и научные, и популяризаторские являются постоянными. Кроме них, систематически создаются выставки временные, приуроченные к знаменательным датам в истории отечественной геологии и минералогии. Так, в последние три года экспонировались выставки «50 лет советской геологии», «90 лет со дня рождения выдающегося минералога А. Е. Ферсмана», «250 лет Академии наук».

Главным принципом при демонстрации каменного материала является отражение современных научных взглядов, как в самой минералогии, так и в питающих ее физических и химических дисциплинах. Учитываются также последние достижения советской геологии в изучении недр страны и освоении новых типов месторождений.

Наиболее полно этот принцип воплощен в ведущей экспозиции музея «Систематика минералов». Она является самой большой по количеству представленных образцов. Порядок разделения отдельных классов и групп минералов соответствует классификации, разработанной Г. П. Барсановым, и определяется кристаллохимическими особенностями, вытекающими из химического состава минерала, из пространственного распределения в кристаллической решетке отдельных атомов или их групп и типа химической связи между ними. Исследования кристаллохимии минералов стали широко проводиться лишь в последние десятилетия и их результаты постоянно находят отражение в экспозиции.

Ярким примером воплощения принципа показа современных достижений науки является выставка «Причины окраски минералов». Вопрос о природе окраски является наименее изученным и только применение современных физических методов исследования позволило расшифровать истинные причины окраски многих минералов.

Сотрудниками музея была проведена большая работа по систематизации сведений, полученных в разных областях науки. В результате была создана принципиально новая выставка, большинство экспонатов которой являются оригиналами исследований. Экспонаты сгруппированы по типам окрасок, намеченных в свое время академиком А. Е. Ферсманом: 1) окраска, обусловленная элементами-хромоформами; 2) окраска, связанная с дефектностью структуры; 3) окраска, вызванная присутствием примесей; 4) окраска, объясняемая ирризацией и побежалостью. Вместе с образцами даны пояснительные тексты, кривые светопоглощения, рисунки структур и другой иллюстративный материал.

Вторым ведущим принципом в демонстрации образцов является парагенетический принцип, т. е. показ последовательной смены минеральных видов и их комплексов в развитии геологических процессов от глубинных, высокотемпературных к поверхностным, низкотемператур-

ным. Наиболее ясно этот принцип прослеживается в выставке «Процессы минералообразования», на которой представлена смена парагенетических ассоциаций минералов от магматических до гипергенных процессов. Выставка занимает 47 витрин. В каждой витрине экспонируются парагенетические ассоциации самостоятельного генетического типа, причем в каждом случае материал располагается в той же закономерности, которой подчинена вся выставка, т. е. последовательно от наиболее ранних, высокотемпературных минералов к более поздним, низкотемпературным.

Этот же принцип расположения экспонатов выдержан и на выставке «Геохимия элементов», которая показывает возможности концентрации элемента в минералах — носителях на определенном этапе процесса минералообразования. Выставка иллюстрирует геохимию 49 элементов, наиболее распространенных в земной коре и важных для народного хозяйства.

Этот же принцип соблюдается на выставке «Систематика минералов», что позволяет показать каждый минерал в последовательно сменяющихся геологических процессах, т. е. историю минеральных видов в процессах Земли, а не только разнообразие минералов по окраске и формам нахождения в природе.

Третьим принципом в демонстрации образцов является показ минералов независимо от их региональной принадлежности. Особое значение этот принцип имеет в экспозиции «Процессы минералообразования». Как правило, такого рода выставки делаются на примере конкретных месторождений, что обычно сужает возможности полной минералогической характеристики геологического процесса, так как ни на одном месторождении процесс полностью не может быть проявлен. Экспозиции Минералогического музея АН СССР отражают обобщенный тип каждого геологического процесса, и этот обобщенный тип представлен наиболее характерными минералами без географической привязки.

Использование новых научных результатов и большой объем поступающего каменного материала обуславливают динамичность выставок, которые регулярно пополняются и перестраиваются. Так, как было отмечено выше, на основе последних кристаллохимических исследований постоянно модернизируется ведущая выставка музея — «Систематика минералов».

Успехи советской геологии в поисках новых типов промышленного сырья нашли отражение в выставке «Процессы минералообразования». В пределах уже существующей экспозиции появились разделы, характеризующие новые генетические типы: «Карбонатиты», «Бериллиевые метасоматиты» и «Процесс современного гидротермального минералообразования». Особенный интерес представляет последний раздел.

Процесс современного гидротермального минералообразования привлек внимание ученых сравнительно недавно. Месторождения, образовавшиеся в результате этого процесса, ныне выделены в самостоятельный генетический тип. Посвященная этому процессу выставка впервые создана в нашей стране, и собранный материал достаточно обширен и представлен.

Наиболее динамичной, естественно, является выставка «Новые поступления», которая полностью обновляется не менее двух раз в год. На ней демонстрируются самые интересные образцы, полученные за последние месяцы. Это единственная выставка, где на этикетке, кроме названия минерала и месторождения, указывается фамилия передавшего образец. Здесь можно видеть образцы, полученные от любителей, специалистов, научных учреждений как Советского Союза, так и других стран, что характеризует дружеские научные связи Музея. Эта выставка имеет большой общественный резонанс и часто освещается в печати.

Для поддержания выставок на достаточно высоком научном уровне, а экспозиции насчитывают 13 000 образцов, требуется специальная обработка поступающего в музей материала. Все образцы распределяются по тематическим коллекциям. Таких коллекций в музее 5: систематическая, месторождений, кристаллов, псевдоморфоз и поделочного и драгоценного камня. Распределение фондов по тематическим коллекциям позволяет сравнительно легко ориентироваться среди многочисленных образцов при пополнении и модернизации существующих экспозиций.

При создании научных выставок большое значение приобретает подбор всесторонне исследованных экспонатов. Все изученные образцы регистрируются в специальной картотеке, куда вносятся результаты анализов. Следует отметить, что такой анализированный материал используется не только для выставок, но и для научно-исследовательских работ. Достаточно сказать, что ежегодно музей выдает до 500 образцов различным учреждениям.

Особенно большое значение сбор эталонных образцов имеет для выставки «Минералы, открытые на территории России и СССР». Большинство экспонатов этой выставки являются авторскими эталонными образцами. Эта выставка охватывает период времени в 2,5 века и наглядно показывает широкое развитие минералогических исследований в советский период, особенно в последние годы (60-е и 70-е гг.). Современные методы анализа позволяют только на территории нашей страны открывать до полутора-двух десятков ежегодно новых минералов. В основном эти находки представляют собой трудно диагностируемые образования очень редких минералов. Представляется особенно важным концентрация эталонов этих новых минералов в едином центре. В последние годы решением Комиссии по новым минералам при Всесоюзном минералогическом обществе Минералогический музей АН СССР стал хранителем авторских образцов новых минералов.

Значение музея им. А. Е. Ферсмана как всесоюзного минералогического центра обуславливает его широкие связи с другими музеями и научными учреждениями Советского Союза и других стран. Постоянные контакты с зарубежными коллегами и учреждениями более 20 стран мира позволили получить образцы из 120 государств, что дало возможность собрать уникальный по научной ценности материал. В настоящее время в музее уже собрана одна из наиболее полных систематических коллекций мира.

Минералогический музей АН СССР — это не только научно обоснованное собрание минералов, но и учреждение, ведущее большую научную и популяризаторскую работу. Публикация трудов в научных журналах, заседания минералогического кружка, популярные рассказы об отдельных образцах и экспозициях музея в периодической печати, по радио и телевидению помогают расширению связей музея и со специалистами, и с широкими кругами любителей камня.

Г. А. АННЕНКОВА, Н. И. ОРГАНОВА, Е. С. РУДНИЦКАЯ,
А. Н. ПЛАТОНОВ, М. Г. ДОБРОВОЛЬСКАЯ, А. Л. ДМИТРИК

АЛАИТ ИЗ ФОНДОВ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО МУЗЕЯ АН СССР

В Минералогическом музее имени Ферсмана АН СССР на экспозиции «Минералы, открытые на территории России и СССР» в запарафинированном стеклянном сосуде хранится единственный образец алаита, описанный К. А. Ненадкевичем в 1909 г. (Ненадкевич К. А., 1909). Минерал был найден на месторождении Тюя—Муюн в предгорьях Алайского хребта, от которого и получил свое название. По описанию К. А. Ненадкевича алаит «представляет очень красивые и необычные в минеральном царстве формы густого мягкого мха, темно-красно-красного цвета с шелковистым блеском». В статье приведена формула $V_2O_5 \cdot H_2O$, выведенная К. А. Ненадкевичем по результатам химического анализа. Исследования физических, оптических и других свойств алаита до сих пор не проводились. Только в 1965 г. был сделан спектральный анализ и обнаружен кальций (Минералы, 1965).

В 1974 г. запарафинированный образец был вскрыт, и часть его взята для исследований. Окраска минерала, по-видимому, с течением времени изменилась, поскольку цвет волокон сейчас правильнее определить как лилово-коричневый. Размер волоконца 2—3 мк в поперечнике и до 3 мм в длину. Волокна легко переплетаются в войлокоподобную массу и тогда с трудом отделяются друг от друга. В таких уплотненных агрегатах окраска с внешней стороны кажется более светлой. Способность волоконца образовывать рыхлую войлокоподобную массу не позволила определить плотность минерала.

В иммерсионном препарате в проходящем свете наблюдались сильные внутренние рефлексии красного цвета. В скрещенных николях волокна обнаруживают четкое прямое погасание, положительное удлинение, $n \sim 1,714$. Плеохроизм слабый в коричневых тонах, причем по удлинению параллельно наибольшей оси — коричневый, параллельном наименьшей оси — светло-коричневый $n_g > n_p$.

Малое количество материала не позволило, к сожалению, повторить химический анализ. Микроспектральный лазерный анализ показал очень сильные линии ванадия, средние — кальция, следы Fe, Mg, Cu, Si, что свидетельствует о присутствии в исследуемом образце незначительной примеси Са-содержащего минерала.

ИК-спектр (рис. 1) характеризуется интенсивной полосой в области $700\text{—}400\text{ см}^{-1}$ с 2 четкими максимумами 535 и 480 см^{-1} , которые соответствуют валентным колебаниям связей V—O в октаэдрах, а также двумя ступенями около 600 и 670 см^{-1} . В области $1700\text{—}700\text{ см}^{-1}$ наблюдаются слабые четкие максимумы 770 и 980 см^{-1} , отнесение кото-

рых осталось невыясненным. Сильная полоса $1130\text{--}1150\text{ см}^{-1}$ является обычной для многих окислов. Наблюдаются также слабые полосы 1470 и 1630 см^{-1} . В области валентных колебаний ОН ($3100\text{--}3700\text{ см}^{-1}$) проявляется слабая полоса 3420 см^{-1} . Наличие двух максимумов — 3420 и 1630 см^{-1} — свидетельствует о присутствии в минерале молекулярной воды. Максимум около 1470 см^{-1} принадлежит, вероятнее всего, кальциту, что соотносится с результатом спектрального анализа.

Прогревание образца при 160°C в течение 30 мин приводит практически к исчезновению в ИК-спектре полос молекулярной воды ($3420\text{--}1630\text{ см}^{-1}$). По-видимому, вода слабо связана со структурой минерала.

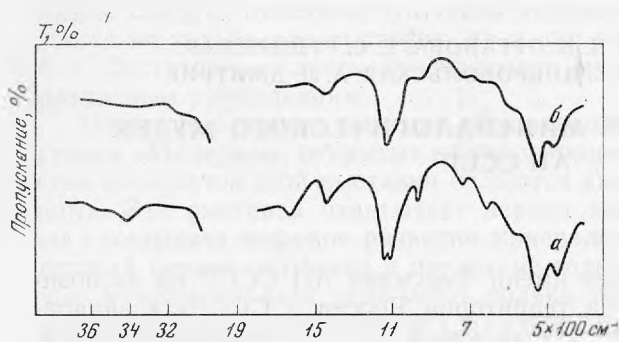


Рис. 1. ИК-спектр алаита: а — до, б — после нагревания

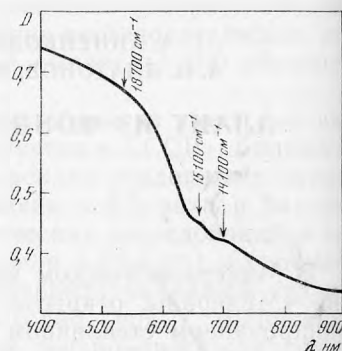


Рис. 2. Оптический спектр поглощения алаита

Сильное ослабление максимума 670 см^{-1} после нагревания показывает, что он был связан с либрационными колебаниями группы ОН в молекуле воды. Это указывает на возможное размещение воды в структурных полостях.

Для решения вопроса о возможных валентностях ванадия был получен оптический спектр поглощения алаита на микроспектрофотометре. Оптический спектр поглощения (рис. 2) снимался методом диффузного отражения при комнатной температуре в области $300\text{--}1000\text{ нм}$. Спектр алаита характеризуется широкой интенсивной полосой поглощения с максимумом $\sim 1870\text{ см}^{-1}$, весьма характерной для спектров минералов и соединений, содержащих ионы V^{5+} в пятерной или шестерной координации (Платонов А. Н., 1972). Интенсивная полоса поглощения в спектре алаита связана с поглощением V-радикалов и обусловлена электронными переходами с переносом заряда $O^{2-} \rightarrow V^{5+}$. На длинноволновом крыле этой полосы с трудом фиксируются слабые полосы 15100 и 14100 см^{-1} , которые можно связать с поглощением ионов V^{4+} . Подобные, но несколько отличающиеся по энергии, полосы поглощения наблюдаются в спектрах пухерита, хаммерита, хьюэттита и вообще характерны для соединений V^{4+} (Платонов А. Н., 1973).

Таким образом, исследования инфракрасного и оптического спектров поглощения дали сопоставимые результаты и позволили предположить, что анализируемый образец относится к группе окислов со слабо связанной молекулярной водой и содержит в основном V^{5+} , а V^{4+} составляет очень незначительную примесь.

Структурное изучение алаита производилось методами порошковой рентгенографии и микродифракции. Получение дебаеграммы оказалось не простой задачей, поскольку было трудно уплотнить войлокоподобный агрегат в капилляре для съемки. Рентгеновские снимки ряда полученных столбиков содержали в области малых углов широкие максимумы, что связано, по-видимому, с вхождением воды в сложную струк-

Таблица 1
Порошкограмма алаита

<i>I</i>	<i>d</i> _{изм.}	<i>d</i> _{выч.}	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i> _{изм.}	<i>d</i> _{выч.}	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i> _{изм.}	<i>d</i> _{выч.}	<i>hkl</i>
10	8,22	8,22	001	5	3,04	3,04	302	3	2,23	2,25	403
2	5,42	5,36	201	4	2,84	2,86	211			2,21	411
4	4,18	4,18	300	1	2,63	2,71	402	2	2,049	2,045	313
1	3,63	3,63	202			2,67	311			2,044	113
7	3,47	3,47	110	4	2,30	2,32	402	7	1,805	1,805	004
		3,51	301			2,34	411	2	1,563	1,570	020
8	3,12	3,10	401				203				800
		3,15	111								

Условия съемки: Сг-излучение, камера РКГ, $D = 86$ мм, диаметр образца 0,3 мм.

Таблица 2
Кристаллографические характеристики некоторых ванадиевых минералов
и искусственных соединений ванадия

Название	Формула	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β	прост. гр.	<i>z</i>
Хьюэттит	$\text{CaV}_6\text{O}_{16} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	12,56	3,61	11,47	97°	$P2_1/m$	1
Na-Ca-разность метахьюэттита	$\text{NaCa}_{0,5}\text{V}_6\text{O}_{16} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	12,26	3,58	8,11	92,5°	$P2_1/m$	1
Na-Ca-разность метахьюэттита дегидратированная	$\text{NaCa}_{0,5}\text{V}_6\text{O}_{16}$	12,28	3,60	8,00	96,3°	$P2_1/m$	1
Искусственный окисел	V_2O_5	11,51	3,53	4,37	90°	$Pmmn$	2
Li-ванадиевая бронза	$\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$	12,03	3,60	6,63	107°50'	$P2_1/m$	2
Корвусит	$\text{V}^{4+}\text{V}^{5+}_{12}\text{O}_{34} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	11,60	3,65	?			
Алаит	$\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	12,63	3,61	8,30	93°	$P2_1/m, P2_1$	3
Щербинаит *	V_2O_5	11,53	3,57	4,35	—	—	—

* Борсенко, 1970.

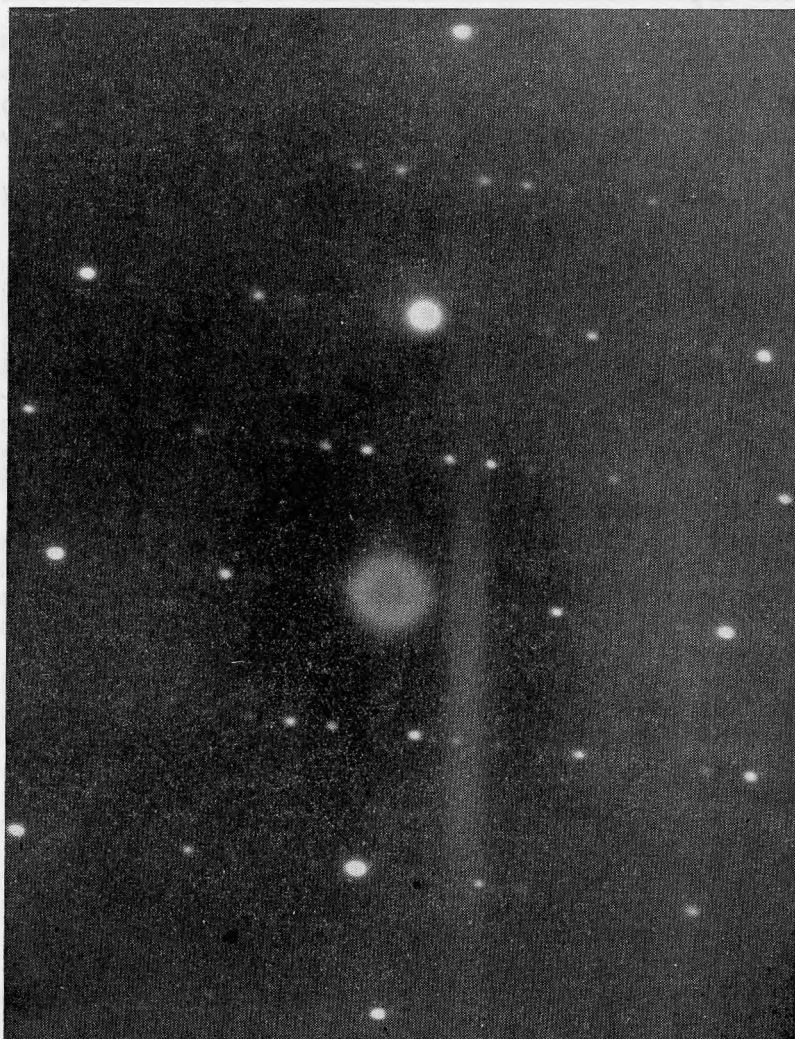
туру минерала. В табл. 1 помещены результаты расчета дебаеграммы, в которой малоугловое отражение было достаточно острым. Все линии имеют малую интенсивность и число их невелико. Сопоставление с эталонными порошкограммами известных ванадиевых минералов, а также искусственных соединений подходящего состава не привело к идентификации алаита с одной из них. Вместе с тем из литературы известно (Bachmann, 1962; Qirgaschi, 1961), что при изменении степени гидратации в минералах — хьюэттите и метахьюэттите, содержащих воду (табл. 2), образуется несколько полиморфных разновидностей не только с разными параметрами *c*, но и с разными значениями углов моноклинности, а в нашем распоряжении не было дебаеграмм всех промежуточных членов.

Изучение минерала в электронном микроскопе показало, что его частицы, диспергированные ультразвуком, укладываются на подложку гранью, которая условно обозначена (001), и имеют так же, как и их макрoаналоги, форму вытянутых в направлении оси иголок или волокон. В образце присутствует также ничтожное количество примеси со своей дифракционной картиной. Точечные электронограммы от микро-

монокристаллов алаита (рис. 3) богаты отражениями. Рефлексы располагаются по ромбическому мотиву.

Погашенными оказываются отражения типа ОКО с $K=2n+1$, что соответствует плоским группам симметрии pgm или $pg1$. Измерения привели к следующим параметрам элементарной ячейки: $a=12,7$ Å и $b=3,61$ Å. Зная два периода в плоскости (001) и приняв самую сильную линию порошкограммы с $d=8,22$ Å за отражение от плоскости (001) (ее принадлежность к типу (001) подтверждается текстурированностью), удалось проиндцировать все линии дебаеграммы (табл. 1) в моноклинной ячейке с параметрами $a=12,66$, $b=3,61$, $c=8,30$ Å, $\beta=98^\circ$. Из ранее указанных погасаний в плоскости $hk0$ возможными оказываются пространственные группы $P2_1/m$ или $P2_1$. В табл. 2 сведены кристаллографические характеристики и формулы тех соединений ванадия, которые имеют сходные с алаитом размеры элементарных ячеек. Для большинства из них структура известна. Как правило, пятивалентный атом ванадия в них имеет в своем окружении пять кислородов, располагающихся по углам искаженной дипирамиды. Исключение составляет ванадиевая бронза (Wadsley, 1957), в которой большая часть атомов

Рис. 3. Точечная электронограмма алаита



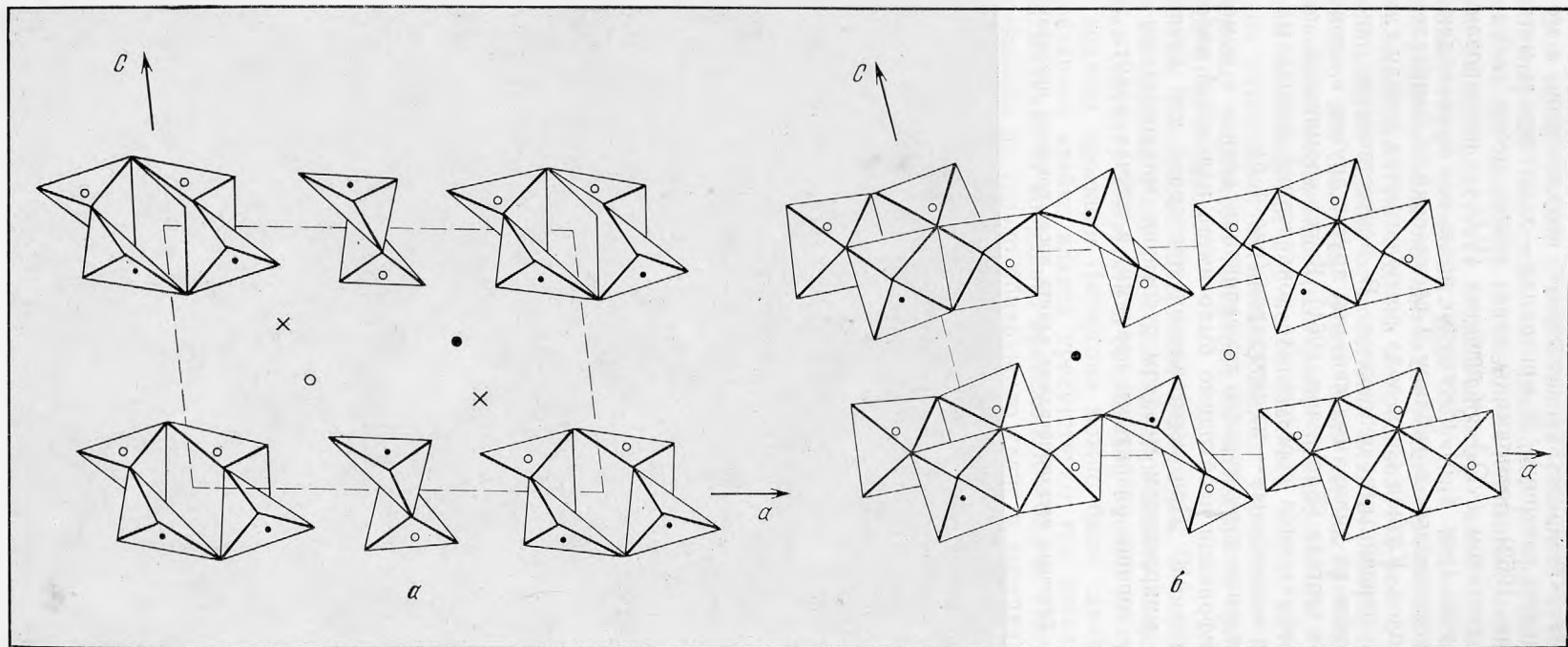


Рис. 4. Проекция структур: *a*—хьюэтита вдоль *b*, *б*—ванадиевой бронзы вдоль *b*

ванадия имеет октаэдрическую шестерную координацию, а меньшая — дипирамидальную пятерную. В минералах — хьюэттите и метяхьюэттите (Vachmann, 1962) дипирамиды через общие ребра связываются в одинарные с составом $(VO_3)_\infty$ и двойные $(V_2O_5)_\infty$, изолированные друг от друга цепочки (рис. 4, а), вытянутые вдоль оси *b*, совпадающей, как и для всех помещенных в таблицу 2 соединений, с направлением вытянутости иголок. Катион Са и вода располагаются между слоями, составленными описанными цепочками. В искусственном окисле V_2O_5 двойные цепочки из дипирамид связаны друг с другом в слои с разделением общих вершин (Vachmann, 1961). В уже упомянутой ванадиевой бронзе слои образуются в результате конденсации одинарных цепочек из дипирамид и двояных — из октаэдров (рис. 4, б).

Для проведения структурного исследования алаита с помощью метода микродифракции необходимо было иметь надежный набор интенсивностей типа $hk0$. При изготовлении препарата для изучения под электронным микроскопом методом суспензии микрочастицы ложатся на подложку хорошо развитыми гранями, в случае алаита это грань

Рис. 5. Точечная электронограмма алаита после поворота препарата



(001). Для таких частиц с моноклинной решеткой пучок электронов, перпендикулярный подложке, не совпадает с кристаллографической осью, если только плоскость спайности не перпендикулярна грани. Фиксируемые на фотопластинке интенсивности в таком случае искажаются и не соответствуют истинным. Для получения истинного сечения $hk0$ обратной решетки была использована гониометрическая головка, смонтированная в держатель столика микроскопа. На рис. 5 приведен микродифракционный снимок от кристалла алаита, повернутого на угол 8° относительно оси волокна. Всего было зафиксировано и измерено 46 независимых отражений (измерения производились путем съемки с кратными экспозициями и с использованием марок почернения). При получении интенсивностей использовалось усреднение интенсивностей симметричных рефлексов. Поправки на мозаичность кристалла (Вайнштейн, 1956) не вводились.

Проекция Патерсона содержала максимумы, в основном расположенные на уровнях $V=0$ и $V=0,5$. Попытки задать координаты атомов известных структур хьюэттита и ванадиевой бронзы не привели к успеху. Из анализа проекции Патерсона можно было сделать вывод, что в элементарной ячейке алаита присутствуют три независимых атома ванадия. Задание их координат привело к $R=53,2\%$. Построение проекции потенциала не только обнаружило сдвиг в координатах заданных атомов, но и появление кислородных пиков. Учет их координат позволил добиться резкого улучшения согласия с экспериментальными интенсивностями.

В настоящее время структура не расшифрована полностью, однако несомненно присутствие цепочек двух типов: одинарной цепочки из связанных по ребрам пятивершинников ванадия, аналогичных ранее обсуждавшимся в хьюэттите, а также двояной цепочки, характер связей в которой остался невыясненным. Вода располагается, вероятно, между описанными слоями.

Проведенные исследования подтвердили, что алаит является самостоятельным минеральным видом. Использование методов ИК-спектроскопии и рентгено-структурного анализа позволили отнести его к окислам пятивалентного ванадия, содержащим воду.

ЛИТЕРАТУРА

- Борисенко Л. Ф., Серафимова Е. К., Казакова М. Е., Шумяцкая Н. Г. Первая находка кристаллической V_2O_5 в продуктах вулканических извержений Камчатки.— ДАН СССР, 193, № 3, 1970.
- Вайнштейн Б. К. Структурная электронография. Изд-во АН СССР. 1956. Минералы. т. 2, вып. 2. Изд-во «Наука», 1965.
- Ненадкевич К. А. Алаит и туранит — два новых ванадиевых минерала.— Изв. АН ССПб., № 3, 1909.
- Платонов А. Н. Оптическая спектроскопия ванадия в природных минералах. II. Спектры оптического поглощения ванадатов со сложными радикалами.— Сб. «Конституция и свойства минералов», вып. 6, 1979.
- Платонов А. Н., Таращан А. Н. Оптическая спектроскопия ванадия в природных минералах. III. Спектры поглощения комплексов V^{4+} и V^{3+} — Сб. «Конституция и свойства минералов», вып. 7, 1973.
- Bachmann H. Y., Ahmed F. R., Barnes W. H. The crystal structure of vanadium pentoxide.—Zeitschr., t. Krist., 115, 1961.
- Bachmann H. Y., Barnes W. H. The crystal structure of a sodium-calcium variety of meta-hewettite. Canadian Mineral, 7, p. 2, 1962.
- Bachmann H. Y. Kristallchemische Beziehungen zwischen natürlichen Faser—Polyvanadaten (Hewettiten) und Vanadiumbronzan.— Beiträge zur Mineralogie und Petrographie. 8, 1962.
- Quraschi M. M. The polymorphism and hydration characteristics of hewettite and meta-hewettite.— Canadian miner, 6, p. 5, 1961.
- Wadsley A. D. Crystal chemistry of non-stoichiometric pentavalent vanadium oxides: crystal structure of $Li_{1+x}V_2O_8$.— Acta crystall., 10, 1957.

В. Л. БОРУЦКАЯ, Ю. И. ФИЛИПОВА

НОВЫЕ ДАННЫЕ О РУБИДИИ В ПОЛЕВЫХ ШПАТАХ

Наиболее высокие концентрации редких щелочей в калиевых полевых шпатах характерны для редкометальных гранитных пегматитов. Содержание в них рубидия часто достигает 0,5—1,0%, цезия — сотые доли процента. Отмечались и более высокие содержания. Например, полевые шпаты одной из редкометальных провинций Северо-Западной части СССР содержат 1,5—3,5% рубидия (Боровик-Романова, Калига, 1958; Гордиенко, Каменцев, 1967). При этом высокие содержания редких щелочей отмечались только в моноклинных калиевых полевых шпатах (ортоклазах). На основании этого В. В. Гордиенко и И. Е. Каменцев сделали заключение, что крупные катионы рубидия и цезия оказывают стабилизирующее влияние на процесс упорядочения Si и Al в структуре полевых шпатов. Отсюда следовал вывод, что наиболее высоких концентраций редких щелочей можно ожидать только в моноклинных калиевых полевых шпатах, в то время как триклинные микроклины неперспективны на обнаружение в них высоких содержаний рубидия.

При изучении одного из редкометальных месторождений Сибири нами так же были обнаружены высокие содержания рубидия в калиевых полевых шпатах (до 2,5%). Интересной отличительной особенностью этих полевых шпатов является принадлежность их к максимальной упорядоченной модификации — микроклину.

Минералого-геохимическая характеристика этих пегматитовых тел дана в ранее опубликованных статьях (Филиппова, 1970, 1971). Поэтому в данной работе мы лишь кратко повторим их характерные особенности.

Пегматитовые тела месторождения вытянуты узкой полосой в субмеридиональном направлении вдоль крупного регионального нарушения и сконцентрированы на четырех участках: Северном, Центральном, Южном и Юго-Восточном. Жилы в своем большинстве крутопадающие (50—80°). Они имеют сложную морфологию, сильно ветвятся и часто сгруппированы в серии. Их внутреннее строение характеризуется незакономерным чередованием минеральных комплексов, которые часто бывают плохо дифференцированы между собой. Наиболее широко развиты в жилах следующие три минеральных комплекса: 1) тонкокристаллический сподумен-кварц-альбитовый, 2) средне- и крупнокристаллический альбит-кварц-сподумен-микроклиновый, 3) мелкозернистый кварц-альбитовый.

Учитывая генетические взаимоотношения между этими комплексами и их геохимическую специализацию, можно предположить близкое

время кристаллизации первых двух комплексов, с некоторым запаздыванием альбит-кварц-сподумен-микроклинового. Мелкозернистый кварц-альбитовый агрегат является самым поздним по времени выделения, так как корродирует оба сподуменоносные комплексы и содержит в себе реликты их минералов.

Калиевый полевой шпат распространен во всех трех комплексах и наиболее характерен для альбит-кварц-сподумен-микроклинового (до 30%). На основе парагенетической принадлежности и наблюдаемых пересечений намечаются четыре генерации калиевого полевого шпата: 1) генерация I — из тонкокристаллического комплекса, представленная светло-серыми ксеноморфными зернами размером от первых мм до 1—1,5 см; 2) генерация II — из средне- и крупнокристаллического комплекса, представленная изометричными или удлиненными выделениями серого цвета от 3—4 см до 15—20 см в длину, редко до 50—60 см; 3) генерация III — из мелкозернистого кварц-альбитового комплекса, образующая изометричные белые кристаллы с матовым блеском, размером 1—3 см в поперечнике. При замещении кварц-альбитовым агрегатом средне- и крупнокристаллического комплекса наблюдается частичное осветление серого полевого шпата-II с образованием белых фарфоровидных участков. Известны также пересечения по трещинам серой разности белой.

Самой поздней (генерация IV) является адуляровидная разновидность полевого шпата, образующая тонкие прожилки, секущие все ранее указанные комплексы.

Для исследования калиевый полевой шпат отбирался из различных участков всех представительных жил месторождения, преимущественно из средне- и крупнокристаллического комплекса. Были отобраны также единичные образцы I, III и IV генераций.

По трем разрезам разных жил были взяты образцы полевого шпата II по мощности пегматитового тела: со стороны висячего и лежащего боков и из центральной части.

Образцы дробились до фракции 0,5—0,25 мм, очищались от примесей под бинокулярной лупой и анализировались на содержания щелочей методом фотометрии пламени (лаборатория физико-химических методов исследования ИМГРЭ). Полученные данные представлены в табл. 1.

Как видно из таблицы, содержания рубидия и цезия в калиевых полевых шпатах из жил всех четырех участков колеблются в широких пределах. Максимальные содержания этих элементов обнаружены в полевых шпатах из поллуцитоносных участков жил. Содержание рубидия в полевом шпате выше 1% и содержание цезия в нем более 0,16—0,17% может служить поисковым признаком на поллуцит для данного месторождения (Филиппова, 1971).

Наиболее высокие содержания рубидия установлены в полевых шпатах из приконтактных участков жил (обр. 26, 26б, 27, 34а, 35, 35б).

Из сравнения содержаний рубидия и цезия в полевых шпатах разных генераций (обр. 33—33в) следует, что наиболее богата редкими щелочами генерация II, а генерация IV — самая бедная.

Снижение содержания рубидия в полевых шпатах поздних генераций, видимо обусловлено уменьшением их изоморфной емкости по отношению к рубидию с понижением температуры (Челищев, Боруцкая, 1972).

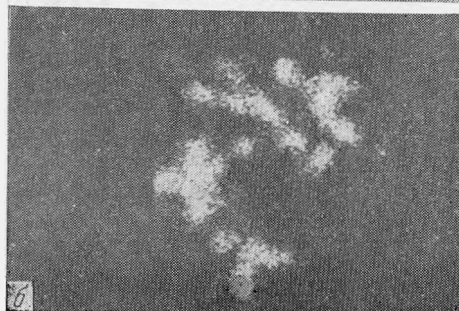
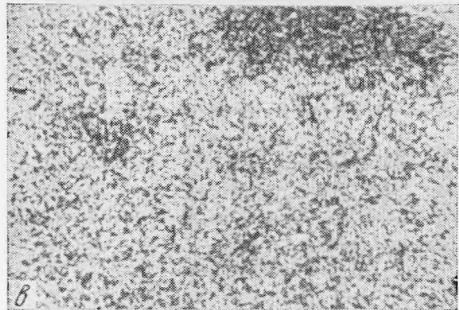
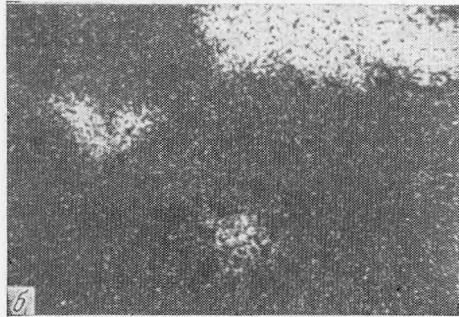
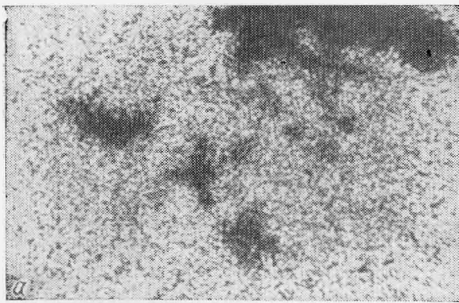
Для характеристики структурного состояния образцы калиевых полевых шпатов с различным содержанием рубидия были изучены рентгеновскими и оптическими методами. Рентгеновские измерения проводились на дифрактометре УРС-50И, на Fe-излучении, при скорости вращения головки гониометра 0,5 град/мин, IV постоянной времени, в интервале углов 2θ 25—40°.

23		0,72	10,93	0,018
24		0,60	12,00	0,020
25		0,86	11,20	0,026
	Генерация II:			
26	из висячего бока	0,79	10,82	0,030
26а	центр. часть	0,82	10,45	0,038
26б	лежащий бок	0,77	11,22	0,018
27а	висячий бок	0,74	11,60	0,023
27	центр. часть	0,79	11,22	0,034
27б	лежащий бок	1,04	11,82	0,020
28	Генерация II	0,77	10,670	0,019
29	Генерация II	0,60	12,95	0,003
29а	Генерация III	0,31	12,95	0,001
30	Генерация II	0,95	11,95	0,015
31		1,42	11,90	0,013
32		1,13	12,10	0,022
33	Генерация I	4,80	8,70	0,017
33а	Генерация II	0,89	11,06	0,001
33б	Генерация III	1,08	10,02	0,020
33в	Генерация IV	0,65	11,90	0,005
	Генерация II:			
34	из центр. части	0,83	11,05	0,023
34а	лежащего бока	0,85	11,62	0,010
	Генерация II:			
35	из вис. бока	0,90	12,00	0,036
35а	центр. части	0,85	10,05	0,034
35б	лежащего бока	0,70	11,60	0,048
	Генерация II:			
36	из шлиров гранит. массивов	0,73	10,53	0,002
37	»	1,20	16,05	н. о.

1,020	0,243									
1,310	0,231	4,2487	0,87	78	21	29	72	15	85	76
1,330	0,270	4,2482	0,98							
1,320	0,220	4,2577	0,91							
1,250	0,220	4,2577	0,91	77	12	48	57	11	86	72
1,580	0,200	4,2451	0,91	79						
0,940	0,140	4,2387	0,85							
0,810	0,160	4,2324	0,86	82	19	31	67	17	84	73
0,730	0,110			72						
1,620	0,214									

Юго-Восточный участок

0,480	0,045	4,2293	0,94							
0,250	0,001	4,2293	0,94							
0,937	0,033	4,2387	0,85	78	12	43	60	7	87	83
1,670	0,259	4,2418	0,80	83	18	34	65	17	87	74
1,780	0,290	4,2451	0,87	84	20	30	66	9	85	84
0,860	0,148	4,2387	0,91							
1,940	0,283	4,2451	0,95	79	19	34	69	12	86	78
1,588	1,320	4,2451	0,95	78						
0,581	0,042	4,2414	0,85	78	10	44	64	13	82	78
1,990	0,276									
2,137	0,276									
2,160	0,220	4,2419	0,90	78	17	37	66	15	89	78
1,950	0,239	4,2482	0,97	77	21	34	70	14	90	77
2,520	0,320	4,2482	0,93	81	19	36	65	12	87	79
0,730	0,200	4,2414	0,85							
0,195	0,036	4,2262	0,95	79	23	32	71	9	82	89



Величина рентгеновской триклинности ($\Delta\rho$) оценивалась по расщеплению отражений 131 и 131 (Goldsmith, Laves, 1954). Рассмотрение полученных нами данных показывает, что все изученные калиевые полевые шпаты имеют очень высокую степень рентгеновской триклинности, равную 0,80—1,00.

Оптические измерения проводились коноскопическим методом в шлифах, ориентированных \perp {100}. Определялась величина угла оптических осей $2V$ и полная ориентировка оптической индикатрисы (табл. 1). Величина $2V$ и угол Ng : \perp (010), как известно, являются структурно-чувствительными константами (Марфунин, 1962); угол оптических осей для микроклина с максимальным Si-Al упорядочением в структуре составляет $83,5^\circ$ величина $Ng \perp$ (010) равна $18,5^\circ$, а величина $Nm \perp$ (001) равна 12° . Проведенные нами оптические измерения показывают, что все полевые шпаты имеют большие углы оптических осей и ориентировку оптической индикатрисы, характерную для микроклинов, то есть они относятся к максимально упорядоченной модификации.

Для количественной оценки входящего в микроклин рубидия и цезия образцы с высоким содержанием этих элементов снимались на микроанализаторе «Камека» (аналитик А. И. Целин, ИГЕМ). Полученные данные говорят о том, что почти весь рубидий распределен в структуре калиевого полевого шпата и не входит в альбит (рис. 1). Изоморфная емкость микроклина в отношении цезия не превышает 0,2%. При большем его содержании устанавливается собственно цезиевый минерал — поллцит, который образует очень мелкие вкрапленники (рис. 2).

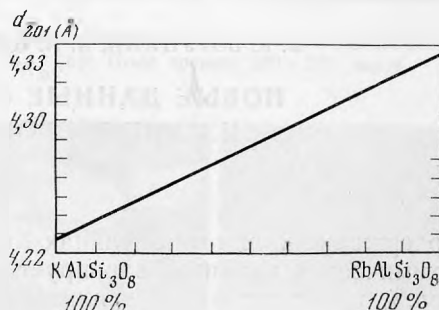
Рис. 1. Сканирование в рентгеновских лучах
а — Kk_α ; б — $Na k_\alpha$; в — $Rb k_\alpha$

Рис. 2.

а — форма частиц поллцита в калиевом полево- шпате (снято в поглощенных электронах);
б — сканирование в рентгеновских лучах CsL_α

Содержание натрия в изученных образцах колеблется в среднем от 0,6 до 1%. В шлифах отчетливо видно, что в калиевых полевых шпатах постоянно наблюдаются пертиты распада. Альбитовая фаза отчетливо фиксируется и на дифрактограммах. Содержание натровой составляющей в твердом растворе полевого шпата определяется по величине d_{201} . В нашем случае она должна зависеть от содержания изоморфного рубидия в полевом шпате (Orville, 1967). Недавно нами впервые был синтезирован чисто рубидиевый микроклин (Боруцкая, 1975) и было определено его значение d_{201} , равное 4,33 Å (d_{201} для природного микроклина равно 4,228 Å). На основании этого мы построили приближи-

Рис. 3. Зависимость величины d_{201} микроклина от содержания в нем рубидия



тельную диаграмму зависимости d_{201} микроклина от содержания в нем рубидия (рис. 3).

Рассчитанные величины d_{201} для полевых шпатов данного месторождения имеют повышенные значения, что, помимо обычной зависимости от соотношения калия и натрия, определяется присутствием значительного количества рубидия. Натрий в твердом растворе калиевой фазы не содержится.

Таким образом, в процессе фазового распада твердого раствора натрий выделяется из него быстрее, чем рубидий, обладающий более близкими кристаллохимическими свойствами к калию, чем натрий.

Проведенные исследования показывают, что повышенные содержания рубидия наблюдаются не только в моноклинной, неупорядоченной модификации калиевого полевого шпата, но и в максимально упорядоченной модификации — микроклине. Таким образом, рубидий не оказывает стабилизирующего влияния на процесс упорядочения структуры калиевых полевых шпатов.

ЛИТЕРАТУРА

- Боровик-Романова Г. Ф., Калита Е. Д. О цезиево-рубидиевом микроклин-пертите и распространении в нем редких щелочных металлов.— *Геохимия*, 1958, № 2.
- Боруцкая В. Л. Синтез рубидиевых и цезиевых полевых шпатов различного структурного состояния.— *ДАН СССР* 1975, 222, № 4.
- Гордиенко В. В., Каменцев И. Е. Влияние крупных катионов рубидия и цезия на процесс упорядочивания структуры калиевых полевых шпатов.— *Сб. «Минералогия и геохимия»*, вып. 2. Л., 1967.
- Марфунич А. С. Полевые шпаты — фазовые взаимоотношения, оптические свойства, геологическое распределение.— *Труды ИГЕМ*, 1962, вып. 78.
- Филиппова Ю. И. Новый парагенетический тип тантал-цезиевых пегматитов.— *ДАН СССР*, 1970, 192, № 5.
- Филиппова Ю. И. Геохимия редких элементов в слабо дифференцированных поллуцитоносных пегматитах Сибири.— *Сб. «Пегматитовые редкометалльные месторождения»*, Изд. ИМГРЭ, 1971, вып. 4.
- Челшцев Н. Ф., Боруцкая В. Л. О зависимости обменной емкости от степени упорядочения калиевых полевых шпатов в надкритических условиях.— *Геохимия*, 1972, № 3.
- Goldsmith J. R., Laves F. The microcline-sanidine stability relations.— *Geochim., Cosmochim. Acta*, 1954, 5.
- Orville Ph. M. Unit-cell parameters of the Microcline — low Albite and the Sanidine — high Albite solid solution series.— *Amer. Miner.*, 1967, 52.

Б. Е. БОРУЦКИЙ, А. И. ЦЕПИН, Е. В. ВЛАСОВА

НОВЫЕ ДАННЫЕ О КАЛЬСИЛИТЕ ИЗ ХИБИНСКОГО МАССИВА

Содержание калия в нефелинах Хибинского массива по данным полных химических анализов варьирует от 4,79 до 9,09% K_2O (от 15 до 29 мол.% в расчете на кальсилитовую составляющую) и является типоморфным для различных типов слагающих его пород; наиболее высокие содержания калия установлены в нефелинах из наиболее богатых калием пойкилитовых нефелиновых сиенитов (рисчорритов и ювитов), а также массивных уртитов и апатито-нефелиновых пород (Дудкин и др., 1964). Для пойкилитового нефелина из рисчорритов г. Эвслогчорр А. В. Галаховым (1959) указывалось еще более высокое содержание кальсилитовой составляющей — до 36,79% Ks. На основе частных определений щелочей Л. В. Козыревой (Иванова и др., 1970) установлено заметное различие в составе нефелинов из ийолит-уртитов массива — между трахитоидными ийолитами I субфазы и мелкозернистыми ийолит-уртитами II субфазы, с одной стороны, содержащими в среднем 6,0—6,5% K_2O (20,0—22,5 Ks) и массивными ийолит-уртитами III субфазы, трахитоидными полевошпатовыми ийолитами IV субфазы и ювитами V субфазы, с другой стороны, содержащими в среднем 7,0—7,5% K_2O (24,5—25,5% Ks).

До недавнего времени считалось, что весь этот калий должен быть отнесен за счет собственного состава нефелина (твердый раствор кальсилита в нефелине). В связи с этим была разработана и широко применяется специальная методика исследования химического состава нефелина, основанная на хорошей его растворимости в слабоконцентрированных кислотах, позволяющая обходиться без предварительной отборки нефелина из породы.

В качестве самостоятельной минеральной фазы калиевый аналог нефелина — кальсилит, $KAlSiO_4$ был обнаружен в породах Хибинского массива лишь недавно (Боруцкий и др., 1973). Впервые он был установлен в ювитах апатитового месторождения Юкспор, где наблюдаются три основных типа его выделений: 1) агрегат зерен кальсилита в периферической части крупных (0,5—1,0 см) пойкилитовых идиоморфных вкрапленников обогащенного калием (K_{29-30}) нефелина в калиевом полево шпате; 2) скопления мелких изометричных зерен кальсилита размером около 100—150 мк в калиевом полево шпате (совместно с аналогичными зернами нефелина); 3) дактилоскопические (симплектитовые) срастания нефелина и кальсилита с калиевым полевым шпатом, отдельные пластинки фельдшпатоидов, в которых варьируют от 100 мкм до нескольких миллиметров. Кальсилит был диагностирован рентгеновскими (дебаеграмма, параметры элементарной ячейки) и оптическими

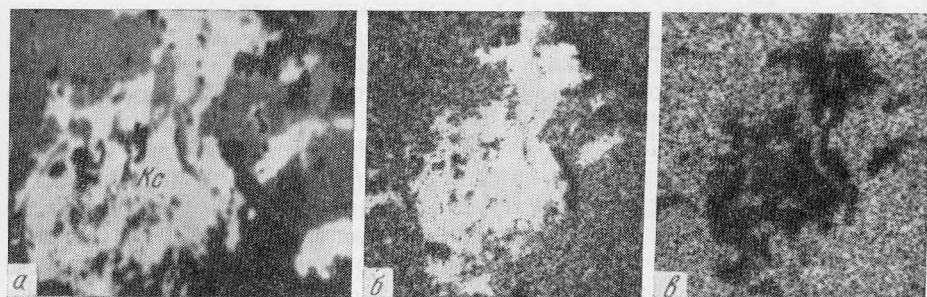


Рис. 1. Включение кальсилита в нефелине. Сканирование в поглощенных электронах (а) и рентгеновских лучах $K_{K\alpha}$ (б), $Na_{K\alpha}$ (в). Поле зрения 200×200 мкм

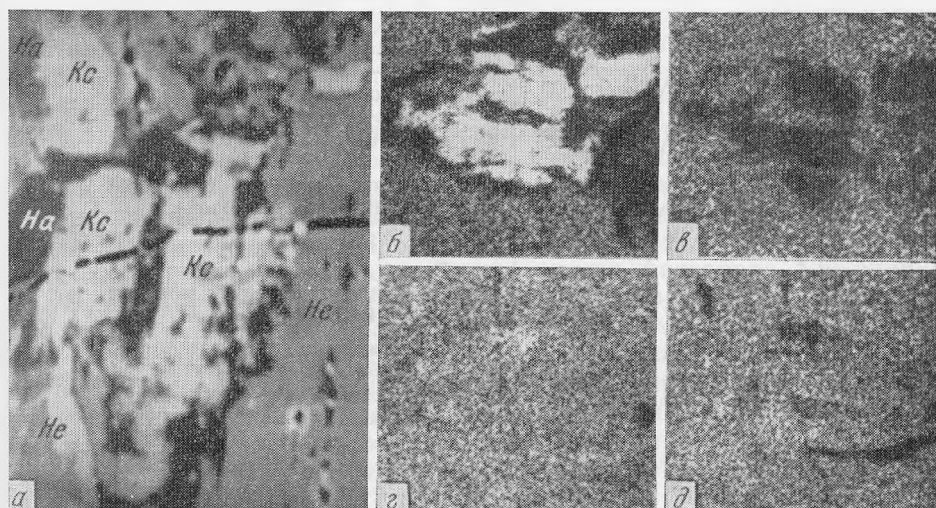


Рис. 2. Включение кальсилита в нефелине, затронутом вторичными изменениями. *He* — нефелин, *Kc* — кальсилит, *Ha* — натролит. Сканирование в поглощенных электронах (а) и рентгеновских лучах $K_{K\alpha}$ (б), $Na_{K\alpha}$ (в), $Si_{K\alpha}$ (г) и $Al_{K\alpha}$ (д). Поле зрения 200×200 мкм

методами (показатели преломления); химический состав его был количественно определен на микрозонде Камека и показал полное отсутствие в минерале примеси натрия.

Присутствие в породах массива самостоятельных выделений кальсилита заставляет настороженно относиться к химическим анализам нефелина, выполненным методом его растворения, так как вместе с нефелином будет растворяться и кальсилит. В то же время получение точных данных о составе нефелина крайне желательно, потому что их можно использовать для определения температурных условий формирования нефелин-содержащих пород. Обнаружение в породах массива кальсилита дает новые возможности, так как позволяет воспользоваться для этих целей тройной парагенетической ассоциацией: нефелин-кальсилит-щелочной полевоид шпат (Перчук, 1970). В связи с этим необходима тщательная ревизия пород — и в первую очередь тех, где отмечены обогащенные калием нефелины, — на предмет присутствия в них кальсилита.

Первые результаты такой проверки подтверждают предположение о более широком распространении кальсилита в породах Хибинского массива. Он был обнаружен в блоковой апатито-нефелиновой породе на месторождении Кукисвумчорр, в которой крупные (5—6 см) идио-

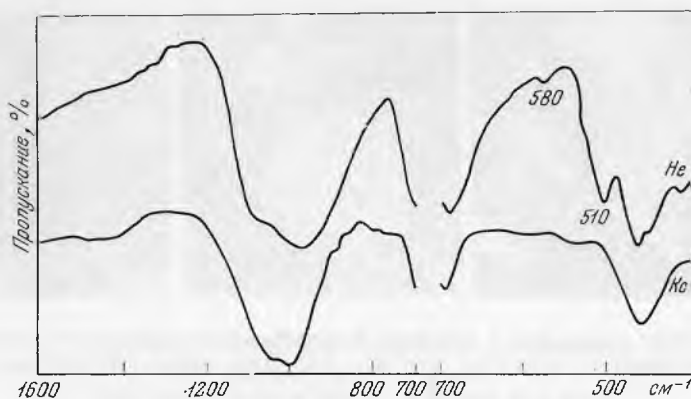


Рис. 3. ИК-спектры нефелина (He) — образец из блоковой апатитнефелиновой породы Кукисвумчорра, Хибин (материал М. Н. Соколовой) и кальсилита (Kc) — образец из Мурманского массива (материал Н. С. Самсоновой)

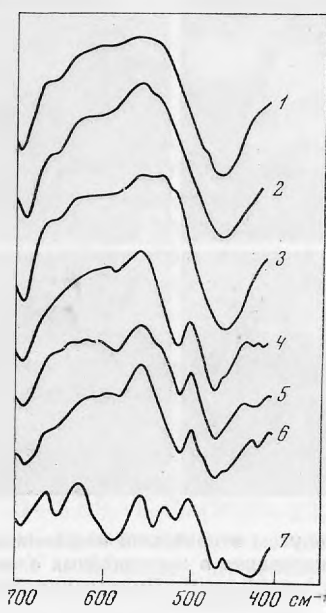


Рис. 4. Результаты диагностики фельдшпатитов методом ИК-спектроскопии

- 1—3 — кальсилит в симплектитовых образованиях;
- 4 — нефелин в симплектитовых образованиях;
- 5, 6 — нефелин в пойкилитовых сростаниях фельдшпатита с калиевым полевым шпатом;
- 7 — нефелин в симплектитах, затронутый вторичными изменениями.
- Все — ювиты апатитового месторождения Юкспор

Результаты исследования минералов на микрозонде «Камека»

Минерал	K ₂ O	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂
Кальсилит (рис. 1)	27,53	0,04	33,69	38,67
Кальсилит (рис. 2)	27,15	—	33,85	39,00
Нефелин	7,38	16,54	32,63	43,45

В пересчете на формулы: $K_{0,93}Al_{1,05}Si_{1,02}O_4$
 $K_{0,92}Al_{1,05}Si_{1,03}O_4$
 $(Na_{0,78}K_{0,23})_{1,01}Al_{0,93}Si_{1,05}O_4$

Результаты даны в вес.% окислов, пересчитанных на 100%. Fe — не определялось. Образцы приготовлялись в виде полированных шлифов. В качестве эталона использовался химически проанализированный нефелин (материал В. А. Кононовой).

морфные вкрапленники нефелина окружены мелкозернистой массой апатита (материал М. Н. Соколовой). Нефелин этих образований обычно содержит повышенное количество калия. Состав исследованного образца: Na₂O — 16,00, K₂O — 7,58, Al₂O₃ — 32,38, Fe₂O₃ — 2,09, SiO₂ — 41,84%, кальций отсутствует, сумма 100,47% (анализ выполнен Е. И. Ломейко из отобранного материала методом сплавления). В рас-

чете на формулу это соответствует: $(\text{Na}_{0,76}\text{K}_{0,24})_{1,00}(\text{Al}_{0,94}\text{Fe}_{0,04})_{0,98}\text{Si}_{1,03}\text{O}_4$, т. е. соотношение калия и натрия близко к устойчивому стехиометрическому их соотношению, равному 1 : 3. Кальсилит наблюдается в виде мелких включений неправильной формы, обособленных в отдельных участках «блокового» нефелина (рис. 1), иногда в участках, наиболее затронутых процессами вторичного изменения, совместно с натролитом или содалитом (рис. 2). Состав кальсилита, определенный на микрозонде «Камека» (табл. 1), характеризуется практически полным отсутствием натрия. Одновременно на микрозонде был определен и состав нефелина, вмещающего кальсилит; он оказался очень близким к приведенным выше цифрам химического анализа, то есть небольшая примесь кальсилита в данном случае недостаточна для того, чтобы заметно исказить данные о составе нефелина, полученные при валовом его анализе.

По оптическим свойствам кальсилит довольно близок к нефелину, и различить их в шлифах трудно. В качестве диагностического испытания нами применялось ранее окрашивание образцов кобальтинитритом натрия (реакция на калий), но из-за трудности подбора условий оно не всегда дает хорошие результаты. В качестве надежного экспресс-метода диагностики кальсилита можно использовать метод ИК-спектроскопии. Кальсилит имеет более простой ИК-спектр поглощения, отличающийся от ИК-спектра нефелина отсутствием двух характерных полос поглощения — слабой полосы около 580 см^{-1} и более интенсивной полосы около 510 см^{-1} (рис. 3). Преимуществом этого метода является быстрота и использование небольшого количества материала для анализа.

Метод ИК-спектроскопии был опробирован на серии образцов из ювитов апатитового месторождения Юкспор (материал Ж. М. Кузнецова), в которых кальсилит был обнаружен впервые в Хибинах. Морфология исследованных пойкилитовых сростаний калиевого полевого шпата с нефелином, среди которых присутствуют своеобразные лучистые формы полевого шпата, подробно описаны в работе Ж. М. Кузнецова (1972). Полученные результаты свидетельствуют о том, что в ювитах Юкспора кальсилит не является редкостью. Он обнаружен в ряде симплектитовых образований с тонкопластинчатыми, тонкотаблитчатыми, иногда клиновидными лучистыми включениями фельдшпатоида в полевым шпате. В таких образованиях присутствует либо только один кальсилит, либо и кальсилит, и нефелин, либо один нефелин. В более грубозернистых пойкилитовых сростаниях фельдшпатоида с полевым шпатом, с более изометричными его выделениями присутствует только нефелин (рис. 4). В ряде случаев нефелин и кальсилит в симплектитовых образованиях оказываются замещенными натролитом и другими вторичными минералами.

ЛИТЕРАТУРА

- Боруцкий Б. Е., Цепин А. И., Кузнецов Ж. М. Кальсилит из Хибинского массива нефелиновых сиенитов.—Изв. АН СССР, 1973, серия геол., № 5.
- Галахов А. В. Рнсорриты Хибинского щелочного массива. Изд-во АН СССР, 1959.
- Дудкин О. Б., Козырева Л. В., Померанцева Н. Г. Минералогия апатитовых месторождений Хибинских тундр. М.—Л., «Наука», 1964.
- Иванова Т. Н., Дудкин О. Б., Козырева Л. В., Поляков К. И. Ийолит-уртиты Хибинского массива. Л., «Наука», 1970.
- Кузнецов Ж. М. К морфологии пойкилитических калиевых полевых шпатов горы Юкспор Хибинского массива.—Зап. Всес. минер. общ-ва, ч. 101, вып. 5, 1972.
- Перчук Л. Л. Равновесия пороодообразующих минералов. «Наука», 1970.

В. С. ГАЙДУКОВА

**ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ
МЕТАМИКТНЫХ ДАВИДИТОВ**

Метамиктные минералы, несмотря на многочисленные исследования последних десятилетий, во многом являются загадкой. До сих пор нет четкого представления как о причинах метамиктного распада, так и о характере метамиктного вещества.

Не останавливаясь подробно на различных точках зрения о причинах метамиктности, описанных в многочисленных работах как отечественной, так и зарубежной литературы, отметим лишь следующее: для того чтобы минерал перешел в метамиктное состояние, необходима, во-первых, предрасположенность минерала к аморфизации и, во-вторых, непосредственная причина возникновения метамиктного состояния.

Метамиктные минералы, как правило, очень сложны по составу, химические связи в этих минералах менее прочные, чем в кристаллических, в них широко развит гетеровалентный изоморфизм, в процессе которого создаются дефектные структуры, кроме того, все они в тех или иных количествах содержат радиоактивные элементы.

Основной причиной возникновения метамиктного распада большинство исследователей считают радиоактивное излучение (как внутриминеральное, так и внешнее), ослабленные связи внутри решетки минерала. Помимо этого рассматривается ряд других вероятных причин появления этого состояния. Так, А. И. Гинзбург (1960) на основании всестороннего изучения метамиктных титано-тантало-ниобатов приходит к выводу, что кроме уже указанных причин, большую роль в метамиктном распаде минералов играют внешние факторы. Он считает, что резкое изменение температуры и давления, воздействие гидротермальных растворов, сопровождающиеся привнесом и выщелачиванием различных компонентов с образованием дефектных структур, в значительной мере способствуют их переходу в метамиктное состояние или является его непосредственной причиной. Ю. А. Пятенко считает, что одной из причин метамиктного распада является гетеровалентный изоморфизм атомов, резко различающихся по своим валентным состояниям.

Отметим, что несмотря на существующие противоречивые точки зрения на происхождение и сущность метамиктного состояния минерала, подавляющее число исследователей считает метамиктное состояние вторичным, в которое перешли первоначально кристаллические образования.

В данной работе приводятся результаты исследования минералов группы давидита, еще до недавнего времени считавшихся минералами довольно редкими. Этим минералам посвящена значительная литература, где даны детальные описания его физических свойств и хими-

ческого состава, попытки расшифровки его кристаллической структуры, его генезис и вторичные изменения. Судя по этим описаниям, образцы на различных месторождениях резко отличаются по своим свойствам и, особенно, по химическому составу, они, как правило, рентгеноаморфны, лишь на дебаеграммах некоторых образцов появляются слабые отражения.

Нами детально исследовались с помощью электронного микроскопа давидиты четырех проявлений давидитовой минерализации (редкометалльных и хрусталеносных пегматитов, плагиоклазитов и спессартитов из Аризоны), полученные электронные снимки пристально изучались и систематизировались.

Исследование велось на чешском электронном микроскопе Tesla-BS 242E, методом одноступенчатых угольных реплик с механическим отделением и методом двухступенчатых угольноцеллюлозных реплик с излома образца. Образцы перед получением с них реплик протравливались концентрированной серной кислотой в течение 1—3 минут.

Электронно-микроскопические снимки показали очень большое разнообразие морфологических структур, другими словами они обнаружили весьма большую структурную неоднородность. Здесь важно отметить, что все богатство картин различных структур встречается не только в одном образце и даже не только в одном кусочке образца, но и на одном снимке, что составляет несколько десятков микрон.

Наиболее характерные и часто встречающиеся структуры можно систематизировать следующим образом.

- I. Глобулярная структура, имеющая разновидности —
 1. Сплошная равномерно- и неравномерноглобулярная структура.
 2. Прожилковоглобулярная структура
 3. Структура отдельных и сдвоенных глобул
- II. Сферолитовые структуры:
 1. Сферолиты с концентрически-зональным строением.
 2. Сферические агрегаты с радиально-лучистой структурой.
 3. Сноповидные выделения.
- III. Почковидные структуры.
- IV. Дендритовые структуры.
- V. Кристаллические структуры:
 1. Тонкозернистая слабораскристаллизованная масса.
 2. Спорадически расположенные зерна с нечеткой кристаллографической огранкой.
 3. Хорошо образованные призматические кристаллы с характерными двойниками и гексагональные пластинчатые кристаллы.
 4. Чешуйчатые кристаллы, напоминающие железные розы гематита.
 5. «Структуры распада».

Глобулярные структуры отмечены во всех изучавшихся давидитах и являются, таким образом, наиболее характерными. Глобулы могут тесно прилегать друг к другу, образуя сплошную глобулярную структуру (рис. 1), размер глобул обычно 1—2 микрона, иногда достигая 10 микрон. Величина глобул может быть одинаковой, либо различной, что приводит к образованию равномерно- либо неравномерноглобулярной структурам. Отмечается также прожилковоглобулярная структура, когда глобулы, соединяясь в цепочки, образуют как бы прожилки в нераскристаллизованной аморфной массе. Нередко среди очень тонкой бугорчатой массы наблюдаются глобулы, которые объединяются по две (сдвоенные глобулы) или по несколько глобул (рис. 2, 3).

Нередко встречаются также различные типы сферолитов (Ильменёв, Палкин, 1966).

На снимках реплик со сколов давидита из хрусталеносных пегматитов встречены своеобразные структуры, скопление овальных обособ-

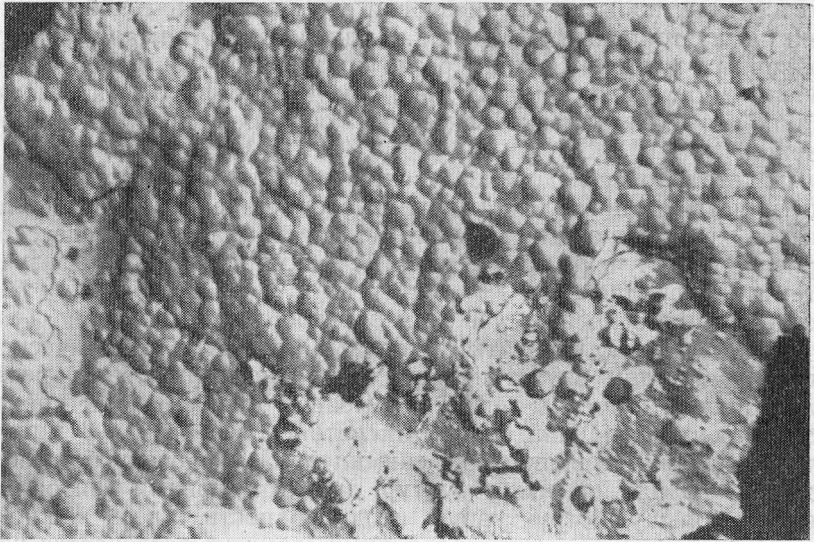


Рис. 1. Глобулярная структура. Давидит из редкометалльных пегматитов. Обр. Е. И. Семенова

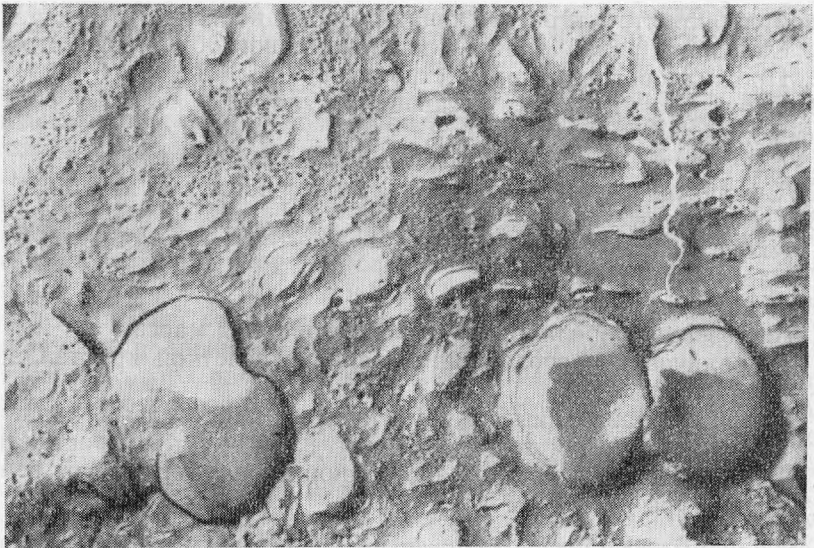


Рис. 2. Сдвоенные глобулы и пачечные структуры. Давидит из редкометалльных пегматитов. Обр. Е. И. Семенова

лений, образованных мельчайшими зернышками в центре (значительно меньше микрона), окруженными сеткой «кружевных» агрегатов. Нередко эти весьма тонкие выделения располагаются радиально, образуя как бы зародышевый сферолит.

В образце давидита из редкометалльных пегматитов (Семенов и др., 1967) встречен крупный сферический агрегат с концентрически-зональным строением. Дальнейшая перекристаллизация подобного сферолита может привести к типичным сферолитам с ярко выраженной радиально-лучистой структурой. Подобные сферолиты также встречены нами в давидитах (рис. 4).

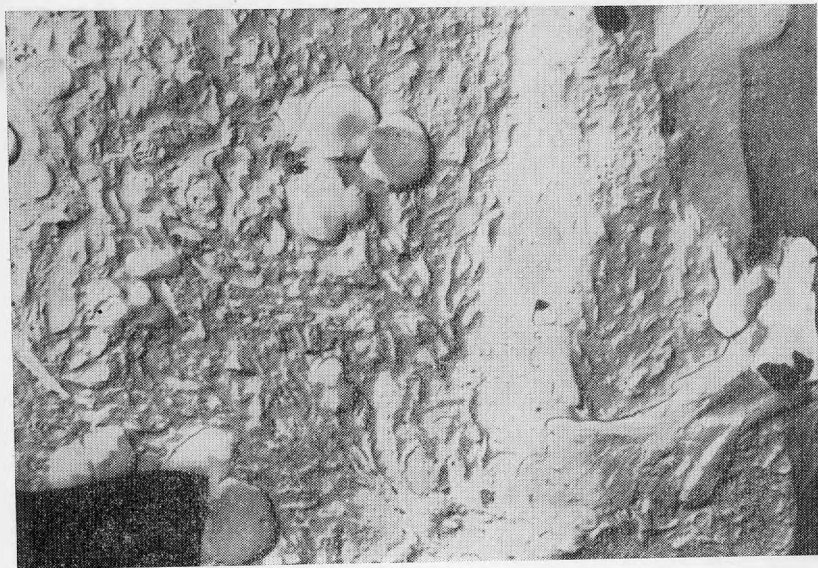


Рис. 3. Глобулярные, фибриллярные и сферовидные структуры. Давидит из редкометальных пегматитов. Обр. Е. И. Семенова

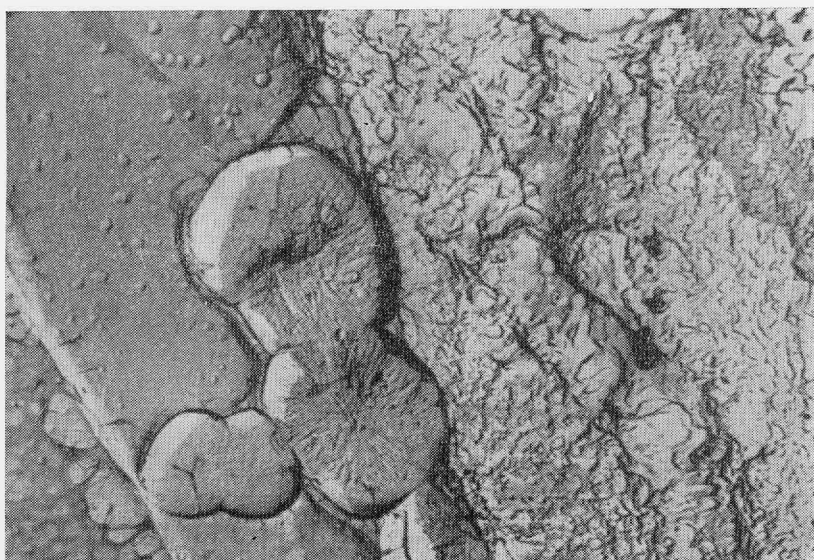


Рис. 4. Сферолитовые образования. Давидит из хрусталеносных пегматитов. Обр. Е. И. Семенова

Нередко встречаются в давидитах почковидные структуры. В отдельных случаях они встречаются в виде групп почек, иногда это сплошные образования.

Очень интересны встреченные в обеих образцах пегматитов дендритовые структуры (рис. 5). Характер их различен, длина ветви до нескольких десятков микрон.

Кроме описанных выше структур, в давидитах, даже рентгеноаморфных, встречаются участки с характерными признаками кристаллического строения. Наиболее часто встречаются небольшие участки (несколько десятков микрон) тонкозернистой слабо раскристаллизованной массы.



Рис. 5. Дендритовая структура. Давидит из хрусталеносных пегматитов.
Обр. Е. И. Семенова



Рис. 6. Каплевидные выделения. Давидит из спессартинов Аризоны. Обр.
Минералогического музея АН СССР

Огранка зерен почти не наблюдается, однако, они четко отличаются от участков, сложенных глобулами.

Наблюдаются также участки со спорадически расположенными зернами с нечеткой кристаллической огранкой, обычно каплевидной формы (рис. 6). По косвенным данным (изучение подобных образцов на микроанализаторе) можно предположить, что эти образования могут быть самостоятельной фазой: окислами урана или других элементов. Данная структура может рассматриваться как эмульсионная структура распада.

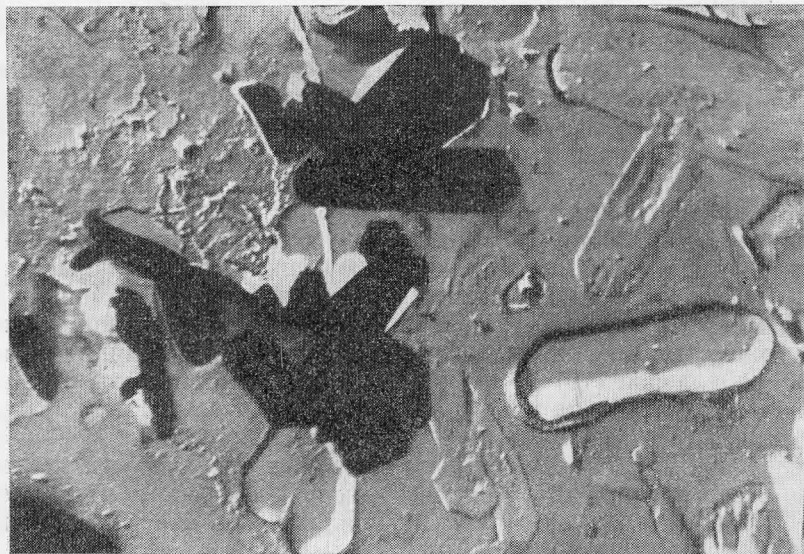


Рис. 7. Призматические кристаллы. Давидит из спессартигов Аризоны.
Обр. из Минералогического музея АН СССР



Рис. 8. Кольцеобразные структуры. Давидит из редкометальных пегматитов.
Обр. Е. И. Семенова

В давидите из Аризоны (Пабст, 1961), который, как известно, не является полностью рентгеноаморфным, встречены в большом количестве призматические кристаллы давидита с характерными двойниками (рис. 7).

Интересными являются в давидитах из редкометальных пегматитов участки со скоплениями чешуйчатых кристаллов, каждый мельчайший кристаллик представляет собой агрегат, весьма напоминающий железную розу в гематитах.

Следует остановиться также на появлении своеобразных структур, условно называемых нами «структурами распада».

Такие образования встречены в большом количестве в давидите из редкометалльных пегматитов и представлены многочисленными весьма своеобразными структурами, сложенными овальными образованиями (рис. 8), нередко переходящими в дендриты, иногда эти выделения располагаются по двум взаимноперпендикулярным направлениям. На рисунках приведены наиболее характерные структуры, наблюдавшиеся нами в изучаемых образцах давидита из четырех месторождений.

Основной целью столь детального изучения структурно-морфологических особенностей изломов метамиктных давидитов с помощью электронного микроскопа было выявление природы метамиктного вещества. Структуры изученных давидитов позволяют нам присоединиться к мнению И. Д. Беляевой (1971), которая вслед за Пачаджановым и Бандуркиным (1963) высказала предположение о том, что метамиктные вещества являются полимерами.

Распознать высокомолекулярное строение твердых тел достаточно трудно, поэтому приходится прибегать к сравнению структурно-морфологических свойств метамиктных минералов и органических полимеров, изученных достаточно хорошо.

В своей монографии «Электронно-микроскопическое исследование метамиктных минералов» И. Д. Беляева приводит многочисленные примеры поразительного сходства структур метамиктных минералов и полимеров.

Мы считаем, что подобное сравнение дало достаточный материал для того, чтобы в порядке постановки вопроса посмотреть под этим углом зрения и наблюдаемые структуры в давидитах.

Прежде всего необходимо отметить, что и метамиктные минералы, и полимеры обнаруживают большое разнообразие структур, даже в пределах весьма небольших участков. Эти структуры могут быть характерными и для аморфных образований (глобулы, почки, дендриты), и для кристаллических (характер скола, ступени роста, полосчатость).

Наиболее распространенная структурная единица в давидитах — глобула — может рассматриваться как свернутая гибкая длинная макромолекула. Глобулы могут сдвигаться или собираться по 3—4, давая типичную для давидитов картину. На рис. 2 помимо сдвоенных глобул видны удлинённые образования, иногда слегка изогнутые, которые могут быть интерпретированы как пачки, сложенные более жесткими полимерными молекулами и поэтому не свернувшимися в клубок.

Выше уже описывалась дендритовая структура, также весьма распространенная среди полимеров. Интересен рис. 3, на котором одновременно видны скопления глобул, фибриллярные структуры и снопидные агрегаты. Последние, встречающиеся довольно часто в давидитах, по своей морфологии абсолютно идентичны веерообразному пучку фибрилл найлона, приведенному в работе Беляевой.

Встречаются также островные структуры, сложенные аморфными и кристаллическими участками, что часто наблюдается в полимерах.

Интересно рассмотреть тип структуры, который мы условно назвали «структурой распада». Многочисленные кольца, петли, встреченные здесь в большом количестве, ни разу не были извлечены на реплику, что говорит в пользу того, что они являются не новообразованием, не распадом с появлением новой фазы, а структурой самого давидита. Может быть такие кольцообразования также являются своеобразными полимерными молекулами, но при скручивании дающие не шар (глобулу), а кольцо.

Из всего сказанного очевидно большое структурно-морфологическое сходство метамиктных минералов и полимеров. Интересно отметить, что многие твердые вещества, в том числе и неорганические, полимеризуют-

ся под воздействием ионизирующих излучений (Иванов, 1967). А как было указано выше, многие исследователи считают радиоактивное излучение одной из причин перехода кристаллического вещества в метамиктное.

Для того чтобы говорить о полной достоверности полимерной природы метамиктного вещества, необходимы дальнейшие тонкие исследования метамиктных минералов. Однако решение многих вопросов зависит от развития науки о неорганических полимерах и от того, когда будут найдены методы, позволяющие однозначно определять принадлежность твердых веществ к полимерам или мономерам.

ЛИТЕРАТУРА

- Беляева И. Д.* Электронно-микроскопическое изучение метамиктных минералов. Изд-во «Наука», 1971.
- Гинзбург А. И., Горжевская С. А., Ерофеева Е. А., Сидоренко Г. А.*—Титанотантало-ниобаты. Геология рудных месторождений, Гостехиздат, 1960.
- Иванов В. С.* Радиационная полимеризация. Изд-во «Химия», М., 1967.
- Ильменев Е. С., Палкин В. И.* Кристаллы давидита из хрусталоносных пегматитов.—Изв. вузов, Геология и разведка, № 6, 1966.
- Каргин В. А., Слонимский Г. Л.* Краткие очерки по физико-химии полимеров. Изд-во «Химия», 1967.
- Пачаджанов Д. Н., Бандуркин Г. А.* К вопросу о полимерной природе метамиктных минералов.—Изв. Ин-та геол. и технич. наук АН Тадж. ССР, вып. I (10), 1963.
- Семенов Е. И., Костюнина Л. П., Кулаков М. П.* Редкоземельная минерализация в кварц-флюоритовых пегматитах Казахстана.—Сб. «Минералогия пегматитов и гидротермалитов щелочных массивов». Изд-во «Наука», 1967.

И. В. ГИНЗБУРГ

АВГИТ БАЗАЛЬТА ГОРЫ ЛИНГБИРД С ОСТРОВА ЛОРД-ХАУ
(ЮГО-ВОСТОЧНЕЕ АВСТРАЛИИ)

Согласно данным Стандарда (Standard, 1963) щелочные океанические базальты вулканической горы Лингбирд горизонтальнослоисты, неоднородны, крупнозернисты, содержат оливин, плагиоклаз, диопсидовый пироксен во вкрапленниках и в промежуточной массе; в последней еще цеолит, магнетит, ильменит (указан лишь перечень минералов). Различные геологические и некоторые петрографические сведения об острове Лорд-Хау приведены в ряде работ (Standard, 1963, 1967; Ахметьев, 1972; Пушаровский, 1972, и др.).

Поступившие в Минералогический музей АН СССР несколько образцов базальта с юго-западного склона и подножия горы Лингбирд (от участника экспедиции советского судна «Витязь» 1971 г. в Тихом океане — В. А. Крашенинникова) различаются количеством и размером вкрапленников пироксена, оказавшегося авгитом. Соответственно выделены авгитовая и оливиновая разновидности базальта (Гинзбург, 1974). В первой преобладают крупные (в 0,5—0,15 см в длину, редко более) вкрапленники авгита, которые составляют почти половину объема породы, а оливиновых вкрапленников мало и они мельче (до 0,5 см). Во второй разновидности вкрапленников авгита немного и они обычно мелкие (до 0,5 см), а оливина — около половины всей породы и величина их та же (до 0,5 см). Плагиоклаза во вкрапленниках нет.

Пироксен крупных и мелких вкрапленников (из обеих разновидностей базальтов) внешне одинаков: в породе черный, непрозрачный, коротко-призматический, с плохо выраженными неровными гранями и ребрами (следствие резорбции?); в осколках с раковистым изломом, зеленого цвета полупрозрачный до прозрачного; в шлифах светло-зеленоватый не плеохроирует, незонален; но самый край его кристаллов с узкой прерывистой зоной буроватого цвета, переходящей кое-где в мелкие кристаллики с буровато-фиолетовыми головками. Такая же окраска в зернах и шлифах у мелких кристаллов пироксена промежуточной массы: бурая в середине, буро-фиолетовая по краям и наиболее фиолетовая в головках. Бурая (до фиолетовой) кайма появилась у вкрапленников явно после излияния, при закалочной кристаллизации похожего по цвету пироксена промежуточной массы. Предварительное определение зеленого пироксена вкрапленников по оптике, порошковой рентгенограмме (на пленке) и спектральному анализу позволило отнести его к авгиту, а бурый и буро-фиолетовый пироксен — по окраске — к титановому авгиту.

Параметры ячейки зеленого авгита — вкрапленников любезно получены А. Л. Литвиным на двух их монокристалльных зернах, для каждого

Таблица 1
Химический состав и свойства авгитов

Окислы	Зеленый, вкрапленники			Бурый, буро-фиолетовый, интерстиции		
	1	2	3	1	2	3
SiO ₂	50,68	8439	1,884	50,00	8326	1,878
TiO ₂	0,85	106	0,024	1,29	162	0,036
Al ₂ O ₃	4,27	838	0,187	3,00	589	0,133
Fe ₂ O ₃	1,79	224	0,050	3,10	377	0,085
Cr ₂ O ₃	1,06	139	0,030	0,80	105	0,024
FeO	4,17	580	0,130	5,52	768	0,173
MnO	0,17	24	0,005	0,57	80	0,018
MgO	15,46	3334	0,856	14,73	3654	0,824
CaO	20,25	3612	0,806	13,72	3517	0,793
Na ₂ O	0,38	123	0,027	0,47	145	0,033
K ₂ O	0,02	4	0,001	0,05	11	0,003
H ₂ O ⁺	0,30	Σ17 923	Σ4,000	0,59	Σ17 734	Σ4,000
Сумма	99,40	(делитель 4481)		99,84	(делитель 4434)	
Навеска, аналитик	320 мг	Н. И. Степанова		100 мг	Р. Л. Телешова	
Уд. вес		3,29			—	
Оптические константы	$cNg, ^\circ$	33—40		40—42		
	$(+)^2V, ^\circ$	1,735±0,002		1,735—1,731		
	n_p	1,693±0,002		1,693		
	$n_g - n_p$	0,042		0,042—0,038		

Примечание. Уд. вес определен в микронавеске В. А. Амелиной; спектральным анализом обнаружены следующие элементы-примеси: V, Co, Ni, Sr, Zr, Sc, Ga, Si (по уменьшению содержания от 0,09 до 0,0007).
1 — вес.%, 2 — атомное количество катионов, 3 — количество атомов в формуле.

из которых сделаны по три измерения на дифрактометре по отражению: 600, 800, 060, 004 и 404. Использовалось медное $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$ излучение. Значения параметров выведены как среднее арифметическое, ошибка так же среднеарифметическая: $a_0 = 9,737 \pm 0,006 \text{ \AA}$; $b_0 = 8,903 \pm 0,006 \text{ \AA}$; $c_0 = 5,267 \pm 0,003 \text{ \AA}$; $\beta = 106^\circ 13' \pm 5'$; $V = 438,4 \pm 0,4 \text{ \AA}^3$.

Определений параметров ячейки авгитов мало и каждое представляет интерес.

Две навески пироксена отобраны под бинокулярной лупой И. А. Волковой: зеленые зерна из нескольких разбитых вкрапленников; бурые и буро-фиолетовые зерна — из осколков краев вкрапленников и из раздробленной промежуточной массы. Химические анализы выполнены микрометодом в 1972 г. и оказались весьма близкими. Оптические константы измерены Н. А. Сиротининой и И. В. Гинзбург. Они тоже близки (табл. 1).

Расчет формул (на основе 4 катионов) сделан автором (табл. 1). Он отображает средний состав сравниваемых пироксенов и средний предел разрыва их состава, вызванный изменениями условий кристаллизации. (Можно ожидать, что состав начавших расти раньше крупных вкрапленников изменяется по содержанию Al, Si, Fe, Mg, Ca, а у пироксена интерстиций, судя по зональной его окраске, должно изменяться количество Fe^{3+} и Ti.) Различие в среднем составе пироксена вкрапленников и

Таблица 2

Химический и вычисленный минеральный состав авгитового базальта

Оксиды	вес. %	вес. %	Молек. количества	I									II							III									
				Pyx	OI	II	An	Ab	Or	Sh	Q	Al	Pyx	OI	II	An	Ab	Sh	Q	Al	OI	Pyx	II	An	Ab	Sh	Q	Ca	
SiO ₂	47,87	47,87	797	338	180	—	48	120	6	84	21	—	375	174	—	30	120	84	14	—	265	26	—	102	144	84	126	—	
TiO ₂	1,60	1,60	20	4	2	14	—	—	—	—	—	—	4	2	14	—	—	—	—	—	1	1	13	—	—	—	—	—	
Al ₂ O ₃	12,94	11,63	115	17	4	—	24	20	1	36	—	13	19	2	—	15	20	36	—	15	2	2	—	51	24	36	—	—	
Fe ₂ O ₃	—	0,96	6	4	2	—	—	—	—	—	—	—	5	1	—	—	—	—	—	—	5	1	—	—	—	—	—	—	
Cr ₂ O ₃	—	0,30	2	1	1	—	—	—	—	—	—	—	1	1	—	—	—	—	—	—	2	—	—	—	—	—	—	—	
FeO	6,78	6,78	95	23	58	14	—	—	—	—	—	—	25	56	14	—	—	—	—	—	75	2	18	—	—	—	—	—	
MnO	0,24	0,24	3	1	2	—	—	—	—	—	—	—	1	2	—	—	—	—	—	—	2	1	—	—	—	—	—	—	
MgO	18,08	18,08	449	154	295	—	—	—	—	—	—	—	163	286	—	—	—	—	—	—	439	10	—	—	—	—	—	—	
CaO	10,26	10,26	183	144	—	—	24	—	—	15	—	—	153	—	—	15	—	15	—	—	4	9	—	51	—	15	—	104	
Na ₂ O	1,50	1,50	24	2	—	—	—	20	—	2	—	—	3	—	—	—	20	1	—	—	—	—	—	—	24	—	—	—	
K ₂ O	0,55	0,55	6	1	—	—	—	—	1	4	—	—	1	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	6	—	—	
П. п. п.	0,57	0,57	—		Mg82		PlgN54						Mg82		PlgN40						Mg83			PlgN67					
Сумма	100,39	100,39	—		Fe'18								Fe'18								Fe'17								
Количества минералов, % ~				40	28	2	18	10	1	1	44	27	2	16	10	1	40	3	2	30	10	9	6						

Примечания: 1 — Все обозначения в шапке — индексы минералов, кроме Al и Ca — химических элементов; 2 — во втором столбце из Al₂O₃ выделены неопределенные в ходе анализа породы Fe₂O₃ и Cr₂O₃, присутствующие в авгите вкрапленников; 3 — для I — молекулярные количества каждого оксида зеленых вкрапленников авгита (табл. 1) делилось на 10, умножалось на 4 и получалось содержание их в породе около 40%; для II — к нему добавлено 4% от состава авгита интерстиций (табл. 1); оливин вкрапленников и интерстиций тоже объединены; 4 — остаток от расчета I и II; Q — кварц, а 1% Al относится к плагиоклазу, реальные составы которых обогащены ими по сравнению с модалным; 5 — при расчете на мнимые безцеолитовые базальты получены плагиоклазы более основного состава; 6 — принят промежуточный состав катионной части шабозита (Sh): (K, Na)₂Ca₅Al₁₂Si₂₈, здесь утроенный; 6 — расчет из авгитового базальта оливиновой разновидности — III дал большой избыток кварца = 10% и Ca = 6% (связанного в кальците); значит химический состав оливинового базальта несколько отличается от авгитового, но не настолько, чтобы считать исходную магму неродственной, а тем более различной.

интерстиций следующее: в первом больше Fe^{2+} на 0,043, Fe^{3+} на 0,035, Mn на 0,013, Ti на 0,012, Na на 0,006, K на 0,002, но меньше Al на 0,054, Mg на 0,032, Ca на 0,013, Si на 0,006, Cr^{3+} на 0,006. При этом возможно разное распределение Al и Ti в $Z(T)$ и в $Y(M1)$, Mg и Fe^{2+} в $X(M2)$ и $Y(M1)$, чему в данном случае нет доказательств.

Результаты расчета химического анализа позволяют уточнить название зеленого авгита вкрапленников, он магнезиальный (у границы с обычным), титаново-хромовый, буро-фиолетовый, интерстиции — обычный, так как более железистый, к тому же более титановый и менее хромовый — это хромово-титановый авгит.

Авгитовая и оливиновая разновидности базальта имеют одинаковые интрателлурические парагенезисы: авгит+оливин, а также парагенезисы и структуру, возникшие после извержения. Сходны облик и оптические свойства как вкрапленников авгита и оливина, так и минералов промежуточной массы: авгита, оливина, плагноклаза, цеолита, ильменита. Все это служит признаком близкого родства обеих разновидностей базальта, образующих слои и участки одна в другой. Однако, между ними существенная разница: в авгитовых не только больше вкрапленников авгита, но они крупнее оливиновых, значит в основном кристаллизовались до оливина.

На химический анализ (аналитик Г. А. Осолодкина, 1972 г., табл. 2) выбран образец практически свободный от различных вторичных минералов, с минимальным количеством цеолита, из другой части которого извлекался пироксен. Расчет на минеральный состав произведен автором, в согласии с последовательностью кристаллизации на основе состава пироксена и его количества в породе, найденного по оптике и спектральному анализу состава оливина, усредненной формулы шабозита и известных минералов анортита, альбита, ортоклаза, ильменита. Из нескольких вариантов пересчета приведены наиболее подходящие (табл. 2). Химический анализ авгитовой разновидности приемлемо рассчитывается и на оливиную разновидность (табл. 2), что указывает на возможность образования обеих разновидностей из того же (самого) расплава, но при разных условиях кристаллизации.

Ряд экспериментов с некоторыми пироксенами показывает, что в системах с водяным паром температура их кристаллизации повышается с понижением давления, а в «сухих» системах — повышается с повышением давления (сводные данные автора, 1973 г., справочник «Минералы»). Отсюда, в согласии с (Eldson, 1971), допуская, что свойственное щелочно-основной магне повышенной количество воды смещает ход начала кристаллизации на обратный в определенном интервале, обеспечивая появление главной массы авгита до оливина. И действительно, вкрапленники авгита в 2—4 раза больше оливиновых, т. е. росли дольше. Таким образом, в процессе интрателлурической кристаллизации в пределах одной камеры возможно разное распределение водяного пара в пространстве (при одновременном образовании авгитовой и оливиновой разновидностей) и во времени (при образовании оливина после большей части авгита — в авгитовой разновидности и после меньшей части авгита — в оливиновой).

На поверхности, в иных условиях температуры и давления, из остаточного расплава, богатого водяным паром, появился авгит, более богатый Fe^{2+} , Fe^{3+} . Он слагает краевую (реакционную?) зону на авгитовых вкрапленниках и, возможно, возник первым среди других минералов интерстиций.

Автор глубоко признателен всем участникам выполненного исследования.

Приложение

Оливин вкрапленников в породе светло-зеленый, стеклянно-прозрачный овальной формы без распознаваемых граней. Такого же облика его мелкие зерна в промежуточной массе. Оливин вкрапленников двух разновидностей базальта оптически (—) и почти одинаков по светопреломлению:

	n_g	n_p	$n_g - n_p$	Fe ⁺	Mg ⁺
из авгитового	1,722	1,689	0,033	27	73
из оливинового	1,726	1,692	0,034	30	70

+ Сняты с графика (справочник «Минералы», 1971).

Из нижеприведенного расчета авгитового базальта на минералы, за вычетом пироксена, на долю оливина остается состав, отвечающий Mg 82 и Fe 18 (табл. 2). Спектральным анализом, помимо Si, Mg и Fe обнаружены (в порядке убывания) Mn, Ca, Al, Ti, Cr, введенные в его состав (табл. 2) и Ni, Co, V, Cu.

Цеолит распределен в авгитовых и оливиновых базальтах неравномерно. Его мелкие (обычно в 0,1—0,5 мм) кристаллики располагаются между плагиоклазами и другими минералами интерстиций. Им сложены также микроскопические «прожилки», отходящие от его более крупных скоплений. Кристаллы цеолита псевдокубических очертаний (ромбододекаэдры, похожие на кубы), молочно-белые, светло-розоватые, полупрозрачные, редко прозрачные. В шлифах бесцветны, с очень низким рельефом, и плохо выраженной спайностью по (0001). Обнаружены базальные сечения, состоящие из нескольких (идеально — до 6) треугольных спектров, сходящихся вершинами в середине, а основаниями обращенные к краям. Принадлежность к шабозиту установлена Г. А. Сидоренко по порошковой рентгенограмме. Показатели преломления любезно определены Л. Г. Кваша: $1,477 > n'_g > n'_p > 1,474$. Оптически то отрицательный, то положительный; угол $2V$ мал, порядка $10—20^\circ$ (судя по едва расходящимся гиперболам в коноскопе). Минерал разлагается в слабой HCl. При 600°C (муфельная печь), теряя воду, растрескивается и разделяется на части. Взаимоотношения шабозита с другими минералами показывают, что им завершается процесс кристаллизации базальтов.

Плагиоклаз промежуточной массы сильно зональный, т. к. начал кристаллизоваться с пироксеном, а закончил с цеолитом. Удлиненные тонко сдвойникованные кристаллы плагиоклаза часто собраны в радиально расходящиеся скопления. Его средний состав от № 60 до № 40. Согласно расчетам (табл. 2) в оливиновой разновидности базальтов плагиоклаз более основной, чем в авгитовой, в той и другой его основность падает в присутствии (и с увеличением содержания) шабозита — существенно кальциевого цеолита.

Из вторичных минералов выявлены: тонковолокнистый голубоватый амфибол, развитый на границе плагиоклаза и пироксена, тонкозернистые агрегаты и кристаллики кварца, кальцит, натечные формы халцедона-агата, пленочки красных гидроокислов железа.

ЛИТЕРАТУРА

- Ахметьев М. А. Таинственный о-в Лорд-Хау.— «Природа», № 3, 1972.
- Гинзбург И. В. Об авгитовой и оливиновой разновидностях базальта вулкана Лингбирд на о-ве Лорд-Хау.— В кн. «Геодинамика вулканизма и гидротермального процесса» (краткие тезисы IV Всес. вулканологич. совещания). Петропавловск-Камчатский, 1974.
- Пуцаровский Ю. М. Введение в тектонику Тихоокеанского сегмента Земли. «Наука», 1972.
- Eldson R. Clinopyroxenes from the upper layered series Kap Edvard Holm, East Greenland.— *Min. Mag.*, 1971, 38, N 293.
- Standard J. C. Geology of Lord Howe Island.— *J. Proc. Royal. Soc. New. South Wales.* Sydney, 1963, 96, pt. 2—6.
- Standard J. C. Island and sea-mounts to the east of Australia.— *Natural history of Australia*, 1967, N 12.

Е. И. ДОЛОМАНОВА, И. Г. БЕРЗИНА, И. Б. БЕРМАН

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИТИЯ В НЕКОТОРЫХ МИНЕРАЛАХ ОЛОВОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ СИБИРИ ПО ДАННЫМ (п, α) РАДИОГРАФИИ

Литий в кварце может присутствовать в решетке как стабилизатор заряда при замещении ионов Si^{4+} ионами Al^{3+} , Ti^{3+} , Fe^{3+} в составе газо-жидких включений и в субмикроскопических включениях минералов. Химическим и спектральным анализами дается валовое содержание лития в кварце, а рентгеноспектральным микроанализом он не определяется.

В жильных кварцах разного генезиса из упомянутых выше месторождений, по данным химического анализа, содержание Li_2O колеблется в широких пределах, но судя по средним цифрам (из 14 определений) наблюдается тенденция увеличения содержания лития от ранних стадий минерализации к поздним в одном и том же месторождении и от высоко — к низкотемпературным формациям месторождений (табл. 1).

При изучении изоморфизма в кварце было показано, что при замещении ионов Si^{4+} ионами Al^{3+} или Ti^{3+} стабилизаторами заряда являются щелочные металлы. Методом ИК-спектроскопии при низкой температуре ($\sim 80^\circ \text{K}$) установлено, что в кварцах разного генезиса от магматических к постмагматическим, а среди последних от ранних к поздним стадиям минерализации, наблюдается смена одновалентных катионов в следующем порядке: Na^+ , Li^+ , H^+ .

Таблица 1

Среднее содержание Li_2O в кварце разного генезиса по данным химического анализа (10^{-4} вес.%)

Кварц первой стадии минерализации из месторождений:				Нерудоносный гребенчатый кварц из жил, секущих словоносные жилы	Колебания содержания
Касситерит-полевошпат-кварцевой и касситерит-кварцевой формации	Колебания содержания	Касситерит-кварц-сульфидной и касситерит-сульфидной формации	Колебания содержания		
21	12—130	24	21—1090	851	5—1392

В кварце первой стадии минерализации в месторождениях касситерит-полевошпат-кварцевой и касситерит-кварцевой формаций главным стабилизатором заряда обычно является ион Na^+ . В кварце последующих стадий минерализации преобладают ионы Li^+ и H^+ . В кварце всех стадий минерализации в месторождениях касситерит-кварц-сульфидной

и касситерит-сульфидной формаций стабилизаторами заряда являются Li^+ и H^+ .

Чтобы выяснить характер распределения лития в кварце разного генезиса, образцы его были исследованы методом (n, α) — радиографии (Берзина и др., 1971; Гинзбург и др., 1973). Этот метод оказался очень эффективным и подтвердил данные, полученные методом ИК-спектроскопии.

С его помощью было установлено, что в жильном кварце первой стадии минерализации из месторождений касситерит-полевошпат-кварцевой формации литий практически отсутствовал (рис. 1), хотя почти од-

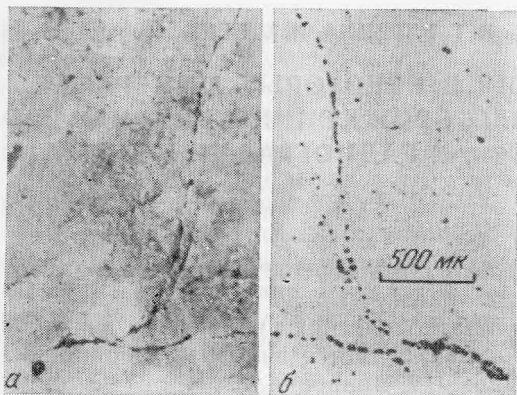


Рис. 1. Сливной жильный кварц первой стадии минерализации. Сопоставление фотографий шлифов (а) и детекторов (б), отображающих распределение лития в кварце (см. далее)

новременно с ним, но несколько раньше, кристаллизуется циннвальдит, или несколько позже — биотит и ортоклаз, содержащие литий, т. е. в растворе, из которого кристаллизовались перечисленные минералы, литий присутствовал. В кварце второй стадии минерализации, сингенетичном с сульфидами, литий обнаружен в небольшом количестве и распределен в нем довольно равномерно.

В месторождениях касситерит-кварцевой формации в кварце первой стадии минерализации лития около $2,5 \cdot 10^{-3}\%$ и он также распределен равномерно (табл. 2). В гребенчатом нерудоносном кварце, образованием которого заканчивается гидротермальный процесс на этих месторождениях, литий неравномерно распределен по зонам роста, но в пределах каждой зоны или вицинали распределение его более или менее равномерное. Подсчет концентрации лития показывает, что в местах с наиболее плотным распределением трекков (1) содержание лития $8,1 \cdot 10^{-2}\%$, в зонах с менее плотным их расположением (2) содержание лития — $5,7 \cdot 10^{-2}\%$, а в зонах, где треки относительно редки (3), — лития $3,8 \cdot 10^{-2}\%$ (рис. 2 а, б). Оказалось также, что в одних кристаллах кварца лития больше в центральных зонах, в других — в периферических. Это указывает на одновременное их образование, на неоднородность гидротермального раствора и на изменение его во времени. Обломки кварца первой стадии минерализации, сцементированные гребенчатым кварцем, практически лития не содержат.

В месторождении касситерит-кварц-сульфидной формации в жильном кварце первой стадии минерализации литий, в пределах чувствительности методов (n, α) радиографии и ИК-спектроскопии не обнаружен. По данным химического анализа содержание лития в этом кварце $5 \cdot 10^{-4}\%$. Он присутствует в мусковите и хлорите, чешуйки которых располагаются в зальбандах жил и прожилков, в межзерновом пространстве среди кварца. В касситерите и арсенопирите ($6,7 \cdot 10^{-4}\%$) его очень мало. Из этого можно заключить, что литий, обнаруженный в кварце химическим и спектральным анализами (табл. 2), присущ не самому

Таблица 2
Содержание лития в минералах (в вес. %)

Образец	Формации месторождений	Минерал	Li	Li	Li	Примечание
			Спектральный анализ	Химический анализ	(n, α) радиография	
415	Касситерит-кварцевая	Кварц жильный, сливной, первой стадии минерализации	$\sim 1,0 \cdot 10^{-1}$	$23 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	
		Кварц гребенчатый, зональный, нерудоносный, третьей стадии минерализации			$8,1 \cdot 10^{-2}$	см. рис. 2—1
		Внутренняя зона			$5,7 \cdot 10^{-2}$	» 2—2
5	Кварц жильный, сливной, первой стадии минерализации	Внутренняя зона	$9,6 \cdot 10^{-4}$	$26 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$	» 2—3
		Касситерит			$1,3 \cdot 10^{-3}$	
334	Касситерит-кварц-сульфидная	Кварц жильный, сливной первой стадии минерализации		$5 \cdot 10^{-4}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$	
53	Касситерит-сульфидная	Кварц жильный, сливной, первой стадии минерализации	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$26 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	
		Касситерит			$1,3 \cdot 10^{-3}$	
3519		Хлорит			$4,3 \cdot 10^{-2}$	
		Кварц второй стадии минерализации гребенчатый, зональный; содержание в зонах роста от центра к периферии			$4,7 \cdot 10^{-2}$	фиг. 3—1
					$2,8 \cdot 10^{-2}$	» 3—2
3583		Кварц гребенчатый зональный, первой стадии минерализации; содержание в зонах роста	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$	» 3—3
					$2,2 \cdot 10^{-3}$	фиг. 4—1
					$6,4 \cdot 10^{-2}$	» 4—2

кварцу, а микровключениям слюды и хлорита в нем, которые не могли быть замечены при отборе кварца на анализ.

В одном месторождении касситерит-сульфидной формации в жильном кварце и касситерите первой стадии минерализации содержание лития одинаковое $1,3 \cdot 10^{-3}\%$, а в хлорите — $4,3 \cdot 10^{-2}\%$. В кварце второй стадии минерализации лития значительно больше как в гребенчатом, так и в перистом, нарастающем на гребенчатый (рис. 3). И в этом случае данные, полученные при облучении образцов тепловыми нейтронами, хорошо увязываются с данными ИК-спектроскопии. Следует отметить, что литий в значительно большем количестве — $4,3 \cdot 10^{-2}\%$ обнаружен в хлорите, заполняющем промежутки между зернами кварца или секущем их и карбонаты тонкими прожилками.

В другом месторождении той же формации жильный кварц представлен гребенчатым и перистым. Литий в нем распределен по зонам роста неравномерно. Так, в периферических зонах его меньше — $2,2 \cdot 10^{-3}\%$, а в центральных больше — $6,4 \cdot 10^{-2}\%$ (рис. 4). Кроме того, литий присутствует в тонкодисперсном минерале, расположенном между пластинками перистого кварца. Таким образом распределение лития в кварце этого месторождения оказалось таким же, как в гребенчатом кварце из месторождений касситерит-кварцевой формации.

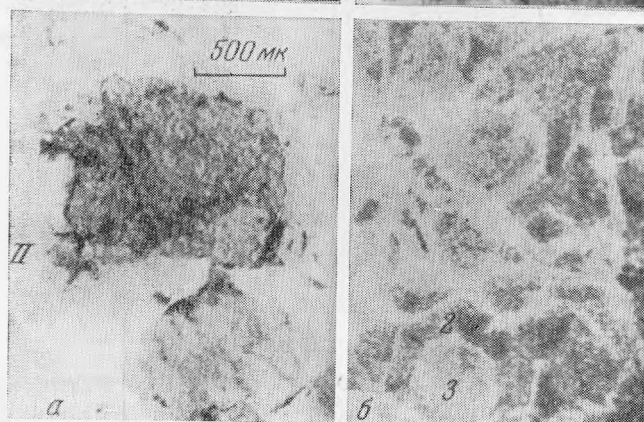
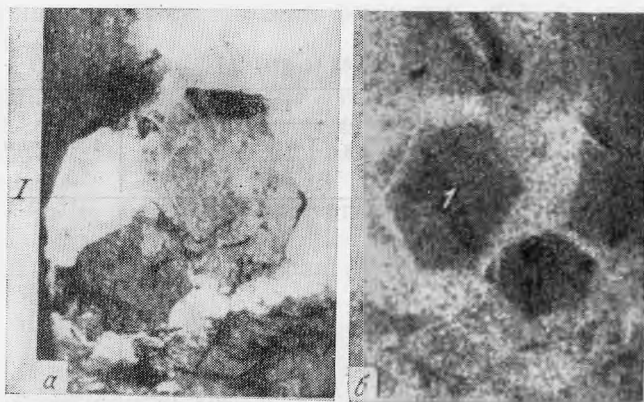


Рис. 2. Нерудоносный гребенчатый кварц третьей стадии минерализации

I — минерализация,
II — вторая стадия

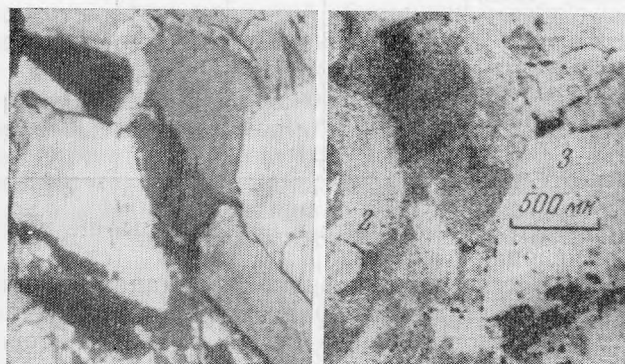


Рис. 3. Гребенчатый кварц второй стадии минерализации

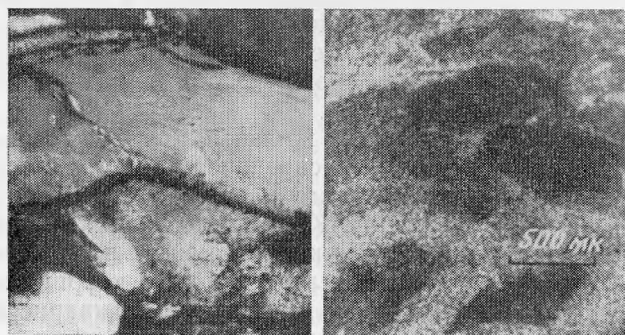


Рис. 4. Гребенчатый кварц первой стадии минерализации

Более крупные, чем треки, темные точки, округлой формы на приведенных фотографиях, расположенные в кварце цепочками или беспорядочно и неравномерно, очень похожи на газово-жидкие включения (рис. 5). В связи с этим можно отметить, что рентгеноспектральным микроанализом в вакуолях, содержащих маточный раствор, в составе

Рис. 5. Распределение газовых и газово-жидких включений различного размера в кварце первой стадии минерализации и в залеченных трещинках.
Ув. 365

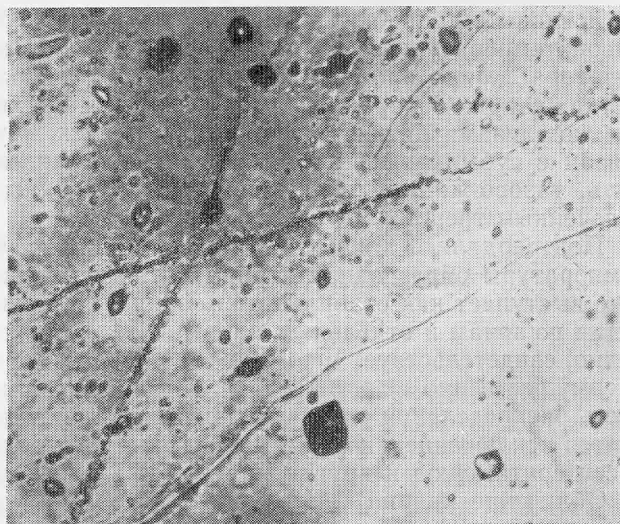
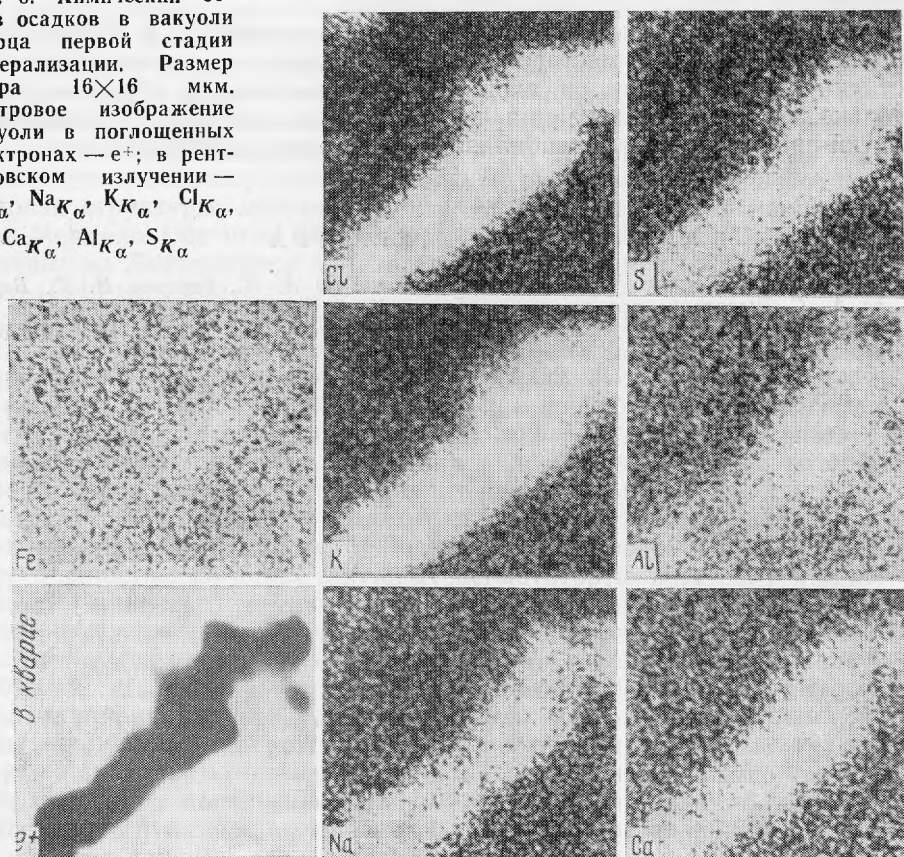


Рис. 6. Химический состав осадков в вакуоли кварца первой стадии минерализации. Размер кадра 16×16 мкм. Растровое изображение вакуоли в поглощенных электронах — e^+ ; в рентгеновском излучении — $Fe_{K\alpha}$, $Na_{K\alpha}$, $K_{K\alpha}$, $Cl_{K\alpha}$, $S_{K\alpha}$, $Al_{K\alpha}$, $S_{K\alpha}$



твердой фазы, калий и натрий обнаруживаются почти всегда в виде хлоридных соединений (рис. 6). Вполне вероятно и присутствие в них лития.

* * *

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы. Жильный, сливной, зернистый кварц оловорудных месторождений высокотемпературных формаций почти не содержит лития в виде стабилизатора заряда при замещении ионов Si^{4+} ионами Al^{3+} или Ti^{3+} в решетке кварца. Обнаруживаемый в этом кварце химическим и спектральным анализами литий, в основном является «чуждым» для кварца и связан с субмикроскопическими включениями слюд, хлорита и, может быть, газовой-жидких включений, расположенных преимущественно по залеченным трещинкам.

Подтвердились данные ИК-спектроскопии в том, что с понижением температуры образования кварца литий все чаще и в большем количестве выступает как стабилизатор заряда. Неравномерное распределение лития по зонам и отдельным пирамидам роста гребенчатого кварца, очевидно, свидетельствует о том, что в одних зонах стабилизатором заряда преимущественно выступает ион лития, в других — протон. Неоднородность распределения отдельных элементов по зонам роста кварца не является исключением и аналогична такой же неоднородности турмалина, касситерита, слюд и других минералов в оловорудных месторождениях.

Облучение кварца тепловыми нейтронами позволяет отличать низко- и высокотемпературный кварц. Получаемые наглядные картины распределения лития в минерале позволяют судить о его поведении в растворе в процессе минералообразования.

Литий в гидротермальных растворах присутствовал в течение всего времени образования месторождений, но в ранние высокотемпературные стадии минерализации он входил в состав главным образом слюд и только, когда кристаллизация их закончилась или резко уменьшилась, литий принял участие в стабилизации катионов в решетке кварца.

ЛИТЕРАТУРА

- Берзина И. Г., Берман И. Б., Назарова А. С. Выявление пространственного распределения и определение концентрации лития в минералах и горных породах.— Докл. АН СССР, 201, № 3, 1971.
- Гинзбург А. И., Берзина И. Г., Берман И. Б. О процессе лепидолитизации мусковита.— Геол. рудных месторождений, № 2, 1973.

М. Д. ДОРФМАН, О. В. СИДОРЕНКО, Б. Б. ЗВЯГИН,
В. С. МАЛОВ

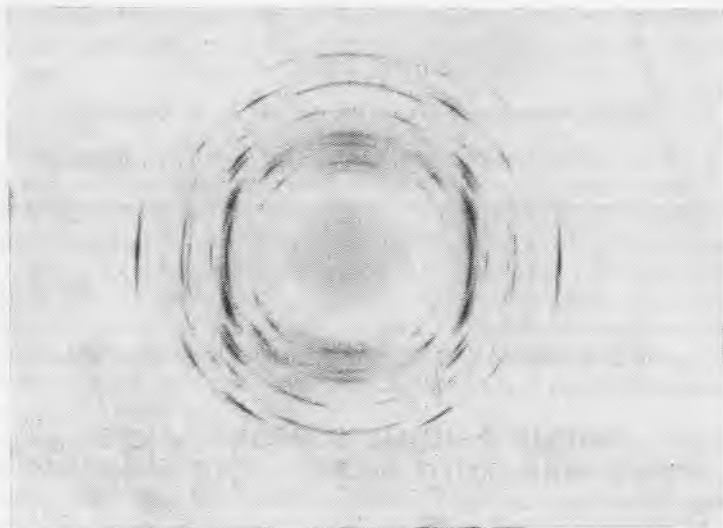
НОВЫЕ ДАННЫЕ О ЦЕОФИЛЛИТЕ ИЗ ХИБИНСКОГО ЩЕЛОЧНОГО МАССИВА

Цеофиллит является очень редким минералом Хибинского щелочного массива. Впервые он был обнаружен Н. П. Чирвинским в 1936 г. и назван фошалоситом (Чирвинский, 1937). Позднее Г. П. Барсанов (Барсанов, 1949) подверг ревизии результаты работ Н. П. Чирвинского и на том же материале, переданном в Минералогический музей АН СССР, установил идентичность фошалосита с цеофиллитом.

Вторая находка была сделана одним из авторов статьи при изучении kernового материала горы Расвумчорр; в одной из скважин пройденных в рисчорритах, был обнаружен тонкий цеолитовый прожилок, в ядре которого оказался агрегат сферолитов белого слюдоподобного материала. Ничтожно малые количества найденного минерала позволили определить в нем лишь оптические константы. Детальные исследования, выполненные с помощью микроанализатора М-46 и электронографии дали возможность диагностировать минерал как цеофиллит. В процессе расшифровки структуры методом электронографии в печати появилась статья Мерлино (Merlino, 1972) о структуре цеофиллита, сделанная на материале из Лейтмеритца в Чехословакии, где минерал впервые был найден (Pelikan, 1902).

Условия нахождения. При просмотре трех хибинских образцов, хранящихся в фондах Минералогического музея АН СССР с 1936 г., видно, что цеофиллит приурочен к серии тонких прожилков, лишь иногда достигающих 2 мм толщины. Жилки секут как ловчоррит, так и вмещающие его породы. На отдельных участках минерал образует мономинеральные радиально-лучистые скопления молочно-белого цвета, которые по простиранию переходят в мезодиалит или в кальцит. Типичная лучистая структура видна лишь в сколах, параллельных зальбандам.

Цеофиллит из керна на плато Расвумчорр приурочен к тонкому прожилку мощностью до 5 мм, секущему пегматитовую жилу нефелин-полевошпат-эгиринового состава. Строение жилки симметрично-зональное. В непосредственном контакте с вмещающей породой наблюдается тонкая плотная слоения зона серовато-белого томсонита толщиной в 0,3—0,4 мм. Далее следует выделение мелкозернистого светло-серого томсонита шириной в 2—2,5 мм. Ядро выполнено белым зернистым прозрачным кальцитом, в котором наблюдаются разрозненные группы сростков радиально-лучистых сферолитов цеофиллита. Размер отдельных сферолитов в поперечнике до 1 мм. В этой же зоне наблюдаются иногда мелкие пустотки, выполненные округлыми выделениями цеофиллита и кристалликами водяно-прозрачного кальцита ромбоэдрического



Электронграмма кривой текстуры цеофиллита, $\varphi = 60^\circ$

габитуса. Последние нередко растут на сферолитах. Поверхность сферолитов матовая, неровная и как бы ограничена множеством смещенных друг относительно друга мельчайших площадок.

Минерал белый, слюдоподобный. В тонких чешуйках водяно-прозрачный. Спайность весьма совершенная по (001), блеск перламутровый. Тв. 3. Пок. пр. $n_g = n_m = 1,577$, $n_p = 1,560$; $N_g \parallel b$, $N_p \perp (001)$. $2V$ около $8-10^\circ$, но иногда почти одноосный.

Пок. пр. $n_g = n_m = 1,577$, $n_p = 1,5535$ * несколько выше, чем у цеофиллита из Чехословакии (ан. 3) и ранее описанного из Хибин (ан. 4), у которых $n_g = n_m = 1,565$, $n_p = 1,560$.

Электроннографическое исследование. Структурное исследование проводилось в лаборатории электронографии ИГЕМ АН СССР. Тонкие спайные чешуйки цеофиллита оказались благоприятными для приготовления текстурированных препаратов. Полученные электронграммы от текстур (рис. 1) на углах наклона препарата $\varphi = 60$ и 70° были высокого качества и содержали распределенный в двух измерениях богатый набор четких рефлексов в виде коротких дужек, сгруппированных по эллипсам. Относительные длины малых осей эллипсов, пропорциональные последовательным величинам $\sqrt{3h^2 + k^2}$ указывали на то, что они определяются ортогексагональным базисом текстуры a , b , удовлетворяющим соотношению $b = a\sqrt{3}$. Присутствие отражений только с $h + k = 2n$ явилось признаком базоцентрированности ячейки. Пространственное расположение рефлексов удовлетворяет моноклинному закону, согласно которому расстояния рефлексов от малых осей эллипсов (высоты) $D = kS + lq$, где S — пропорционально проекции b^* на c^* , а q пропорционально c^* .

В результате анализа геометрии распределения рефлексов определена моноклиная элементарная ячейка $a = 9,36$, $b = 16,21$, $c = 13,28 \text{ \AA}$, $\alpha = 114^\circ 02'$, для которой характерно отношение $S/q = -c : \cos \alpha / b = 1/3$ (Звягин, 1964). Дополнительных погасаний пространственных рефлексов не наблюдалось и в соответствии с распределением интенсивностей на полученных картинах микродифракций от образцов, ориентированных плоскостью ab перпендикулярно электронному пучку, вероятная симметрия цеофиллита $C1$. Вследствие указанного отношения $S/q = 1/3$ рефлексы, расположенные на одном эллипсе и с разностями индексов $k_1 - k_2 = \pm 3n$ и $l_1 - l_2 = \pm n$, совпадают, что препятствует отдельной оценке их интенсивностей и поэтому несколько ограничивает возможности

проведения полного структурного анализа цеофиллита. В то же время следует иметь в виду возможность выбора утроенной по высоте гексагональной ячейки и более высокой симметрии цеофиллита.

Кристаллическая структура цеофиллита была недавно определена (Meglino, 1972) по более пригодным для этой цели рентгенограммам монокристалла. Она построена из трехэтажных слоев, состоящих из центральной сетки Са-полиэдров и примыкающих к ней с обеих сторон центрорсимметрично связанных сеток Si-О тетраэдров и Са-полиэдров. В центральной сетке атомы Са располагаются по двум независимым положениям. Атомы Са₁ находятся на тройных инверсионных осях внутри октаэдров из атомов О. Атомы Са₂ занимают общие положения и находятся в восьмивершиннике (искаженном тригональном додекаэдре) из 4 атомов О и 4 атомов F.

В слое цеофиллита Si—О тетраэдры (Si₁, Si₂, Si₃) связаны вершинами оснований в своеобразные двенадцатичленные кольца состава Si₁₂O₃₃, причем три тетраэдра обращены в одну сторону, а девять в другую относительно плоскости оснований, так что каждый тетраэдр из числа первых чередуеться с тремя тетраэдрами из числа вторых. В свою очередь кольца тетраэдров, соединяясь друг с другом через общие тетраэдрические вершины оснований, образуют сплошные двумерные сетки с радикалом [Si₅O₁₄]. Внутри каждого кольца располагается по три атома Са (Са₃), находящихся так же, как и Са₂, в искаженном тригональном додекаэдре, но из 5 атомов О и 3 атомов F. В трехэтажном слое верхняя тетраэдрическая сетка налагается на нижнюю сетку не непосредственно, а с азимутальным поворотом на 60° вокруг тройной оси, проходящей через тетраэдры Si₁. Слои же в цеофиллите налагаются таким образом, что атомы O₁ в обращенных наружу четвертых вершинах тетраэдров смежных слоев имеют близкие координаты z, причем нижняя сетка верхнего слоя смещена относительно верхней сетки нижнего слоя вдоль оси y на b/3. Примерно на тех же уровнях, что и O₁. Между слоями находятся молекулы H₂O, являющиеся посредниками осуществления водородных связей между слоями. Этим обуславливается весьма совершенная спайность минерала по (001).

На полученных нами картинах микродифракции от кристаллов в общем поле гексагональной сетки рефлексов выделяется $b\sqrt{21}$, более редкая сетка рефлексов, также расположенных по гексагональному мотиву, значительно превышающих по своей интенсивности остальные рефлексы. В работе Chalmers (1958) отмечается, что гексагональная сетка интенсивных рефлексов $b\sqrt{7}$ реже общей сетки рефлексов. Это интерпретируется как отображение субрешетки из атомов Са, которая имеет субпериод $a/\sqrt{7}=3,54\text{Å}$, близкий период $a=3,59$ порландита Са(ОН)₂, обладающего бруситоподобной структурой. И действительно в структуре цеофиллита сетка атомов Са₁ и Са₂ имеет гексагональную конфигурацию с соотношением межатомных расстояний $r_{\text{Са}_1-\text{Са}_2}/r_{\text{Са}_1-\text{Са}_1}=\sqrt{7}$, где $r_{\text{Са}_1-\text{Са}_2}=a=9,36$. То, что в полученных нами картинах микродифракции проявился еще меньший (дополнительно в $\sqrt{3}$ раз) субпериод, может быть связано со специфическим пространственным, например, ромбоэдрическим размещением атомов Са₁ и Са₂ на разных уровнях, что обуславливает дифракционные эффекты, аналогичные наблюдаемым для корунд-гематита. Однако оно требует уточнения.

Определение структуры цеофиллита проводилось в гексагональной установке (пр. гр. R $\bar{3}$) с параметрами ячейки $a_r=9,36$, $c_r=36,48\text{Å}$. Значение c_r хорошо согласуется со значением $3c \cdot \sin \alpha = 36,4$, полученным электронографически. Индексы отражений и координаты атомов при переходе от гексагональной ячейки к моноклинной связаны преобразованиями по матрицам $\{100/120/-1/3-2/3-1/3\}$ и $\{1-1/2\ 0/0\ 1/2\ 1/003\}$, соответственно.

Химические анализы цеофиллита

Компоненты	I	II	Средн. из I и II	3	4
SiO ₂	35,24	35,41	35,17	36,0	32,65
Al ₂ O ₃	2,46	2,46	2,46	1,5	} 1,89
Fe ₂ O ₃	Не опр.	Не опр.	—	—	
MgO	»	»	—	<0,5	—
CaO	47,02	42,40	44,70	46,3	45,45
SrO	0,12	0,47	0,30	—	—
MnO	0,01	Следы	—	—	—
BaO	0,22	0,11	0,16	0,48	—
Na ₂ O	Следы	Следы	—	0,09	0,40
K ₂ O	—	—	—	—	—
H ₂ O	Не опр.	Не опр.	—	11,0*	16,66 (п. п. п.)
F	9,9	8,7	—	7,49	3*
O-F ₂				102,86	100,21
				3,15	1,26
				99,71	98,95

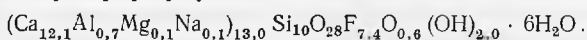
Примечание: анал. I — Хибинь, из керна скважины на плато Расвумчорр, анал. В. С. Малов; анал. II — Хибинь; из керна скважины на плато Расвумчорр, анал. В. С. Малов; 3 — из Лейтмеритца, Альтер Берг, Чехословакия, анал. Р. А. Чалмерс (Chalmers, 1958); 4 — Хибинь, г. Юкспор, верховья долины Гакмана, анал. И. Д. Старынкевич—Борнеман (Барсанов, Шевелева, 1949).

*) отдельное определение В. В. Данилиной в 1948 г.

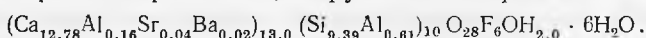
Химический состав. Спектральным анализом, выполненным Васильевой Г. В. на лазерном спектрографе ZMAI, усановлены следующие элементы: Si, Al, Ca — очень сильные линии; Sr — средние линии; Ba, Be, Fe — следы; V, Cu, Ag — ничтожные следы. Полученные результаты были учтены при подборе соответствующих эталонов при определении химического состава цеофиллита на микроанализаторе M46. Не определенной при этом методе исследования оказалась лишь вода.

Химический анализ, полученный на двух чешуйках, дал близкие результаты (табл. 1, 1 и 2). Сравнение с химическими анализами других месторождений указывает на близость их составов. Некоторым исключением является анализ первой хибинской находки (Чирвинский, 1937; Барсанов, 1949), в котором результаты определения фтора явно занижены (3%), а потеря при прокаливании включает не только воду, но и фтор. Новым для состава исследованного цеофиллита являются небольшие количества Sr и Ba.

На основании особенностей структуры минерала и его химического анализа Мерлино (Merlino, 1972) предлагает следующую кристаллохимическую формулу:



Исходя из приведенной выше формулы, мы взяли за основу расчета 23 катиона. Средний из двух вариантов (1 и 2) дал хорошую сходимость с кристаллохимической формулой, но одна часть Al была отнесена к шестерной координации, а другая к четверной:



* * *

Изучение цеофиллита из Хибинского щелочного массива позволило получить дополнительные структурные данные для этого редкого мине-

рала, провести новый химический анализ и определить генетические условия его образования. Все известные находки цеофиллита среди базальтоидов с натролитом, в лейцитофирах с апофиллитом и кальцитом (Pelican, 1902), или в Хибинах всегда связаны с низкотемпературным гидротермальным процессом. Особенность минералообразования в Хибинах заключается в том, что цеофиллит всегда выделяется после Na-Ca цеолитов, растворы которых резко обогащаются фтором. Завершается процесс выделением кальцита. В такой обстановке можно было бы ожидать появления флюорита, но фтор предпочел войти в структуру цеофиллита, а на CaF_2 его, видимо, не хватило. Узкий интервал условий кристаллизации цеофиллита явился главной причиной его образования. Этим, очевидно, можно объяснить и ничтожно малые масштабы его проявления, и редкость находок этого минерала.

Особенность структуры цеофиллита и его химического состава указывают на то, что минерал не может быть отнесен ни в одну из известных групп кальциевых силикатов. По-видимому, в этом классе он является родоначальником новой группы.

ЛИТЕРАТУРА

- Барсанов Г. П., Шевелева В. А. О так называемом фшаллосите.— Тр. Минералогического музея АН СССР, вып. 1. 1949.
- Звягин Б. Б. Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов. Изд-во «Наука», 1964.
- Merlino S. The crystal structure of zeophyllite.— Acta Cryst., 28, 1972.
- Pelikan A. Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, 1902, Abt. 1, Bd. 111.
- Чирвинский Н. П. Фшаллосит.— Сб. «Минералы Хибинских и Ловозерских тундр». Изд-во АН СССР, 1937.
- Chalmers R. A., Lesley S., Dent B. A., Taylor H. W.— Zeophyllite.— Miner. Mag. 1958, 31, N 240.

Ю. Л. КАПУСТИН

**НАХОДКА АКЦЕССОРНОГО МАНГАНО-ТАНТАЛО-КОЛУМБИТА
В АМАЗОНИТОВЫХ ПЕГМАТИТАХ**

В амазонитовых пегматитах постоянно содержатся акцессорные редкометалльные минералы, в том числе — разнообразные по составу титано-тантало-ниобаты (Ильменские горы; Кольский п-ов; Пайкс Пик, Колорадо и др.). Обычно тантало-ниобаты в этих пегматитах характеризуются высоким отношением Fe/Mn, Nb/Ta и Y/Ce. В Туве нами обнаружены в амазонитовых пегматитах высокомарганцовистые и обогащенные танталом акцессорные минералы, обычно свойственные редкометалльным сподуменовым пегматитам — мангано-колумбит, манганотанталит и манганоильменорутил.

Амазонитовые пегматиты встречены на Сангилене (Юго-Восточная Тува), в верховьях рек Качик, Чахыртой и Баян-кол и представлены телами различной морфологии: линейными жилами мощностью до 5 м, реже — крупными штокообразными телами (р. Баян-кол). Пегматиты прорывают сланцево-мраморную толщу рифейских отложений и плагиограниты нижнепалеозойского (таннуольского) интрузивного цикла. По возрасту пегматиты, вероятно, относятся к верхнему палеозою.

Тела амазонитовых пегматитов постоянно четко симметрично-зональные, с резкими контактами (рис. 1). Периферические зоны их (менее 10% мощности) мелко- и среднезернистые, гипидиоморфной (гранитной) структуры, сложены агрегатом розового или розово-желтого микроклипертита, кварца и биотита, с примесью мусковита, шерла, магнетита и акцессорных минералов¹: циркона, альмандина, апатита и флюорита. В экзоконтактах пегматиты обогащены биотитом (в отдельных участках — до 20%), реже — мусковитом, а на контактах с доломитистыми мраморами (Чахыртой) — еще и роговой обманкой. В основном (60—90% мощности) жилы сложены блоковым амазонитом, проросшим вытянутыми выделениями белого кварца (гигантографическая структура) и сочетают в себе признаки типичных блоковых и гигантографических зон. Отдельные монокристаллы микроклина в них достигают 1,5 м в поперечнике, а вроски кварца имеют в сечении площадь 10—40 см². Участков, обладающих мелкой графикой, не обнаружено. В осевой части пегматитов располагается кварцевое ядро мощностью до 7 м или отдельные гнезда серого кварца (до 3×1 м). В блоковой зоне или на ее границе с кварцевым ядром встречаются редкие гнезда крупнопластинчатого (до 8×8×1 см) клевеландита, участки развития мусковита, сахаровид-

¹ Диагностика всех упомянутых в работе акцессорных и редких минералов подтверждена рентгенографическим, спектральным и иммерсионным методами. Для слюд определено также содержание всех щелочных металлов.

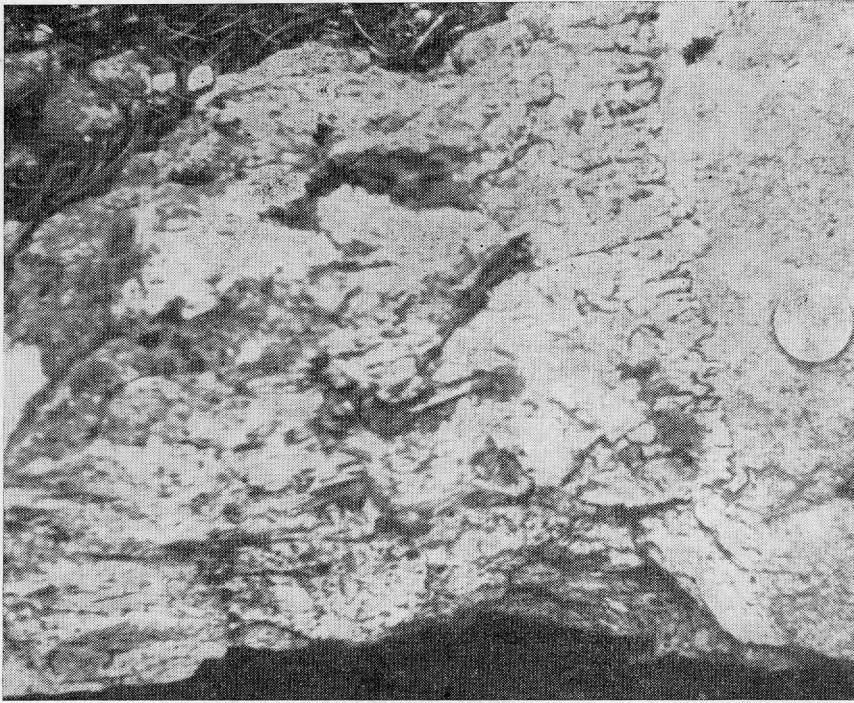


Рис. 1. Четкий контакт амазонитового пегматита с мелкозернистым гранитом. Хорошо заметно быстрое укрупнение кристаллов минералов в пегматите по мере удаления от контакта. Баян-кол

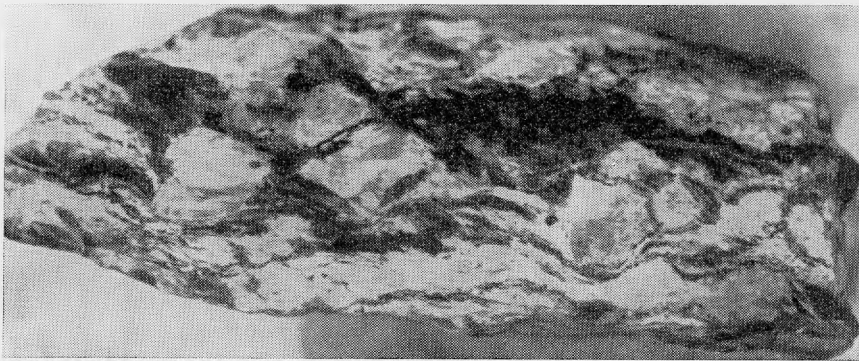


Рис. 2. Развитие прожилков биотит-мусковитового агрегата (темное) в амазонитовом пегматите. Баян-кол; штупф, нат. вел.

ного альбита, скопления флюорита и прожилки циннвальдита. Местами пегматит раздроблен и пересечен сетью мусковит-биотитовых и мусковитовых прожилков и приобретает брекчиевое строение. В слюдяном агрегате сохраняются обломки амазонита (рис. 2), теряющие с периферии зеленую окраску и окрашенные в розовый или желтовато-розовый цвет.

Вокруг гнезд клеветандита амазонит теряет зеленую окраску и интенсивно альбитизирован. Блоки амазонита обрастают крупнопластинчатым клеветандитом, отдельные кристаллы которого (до 5 см в поперечнике) проникают в амазонит вдоль границ вростков кварца. В центре гнезд клеветандита иногда располагаются скопления крупнолистоватого мусковита и секущие прожилки мелкочешуйчатого циннвальдита. Листовой агрегат слюд проникает по трещинам в окружающий амазонит

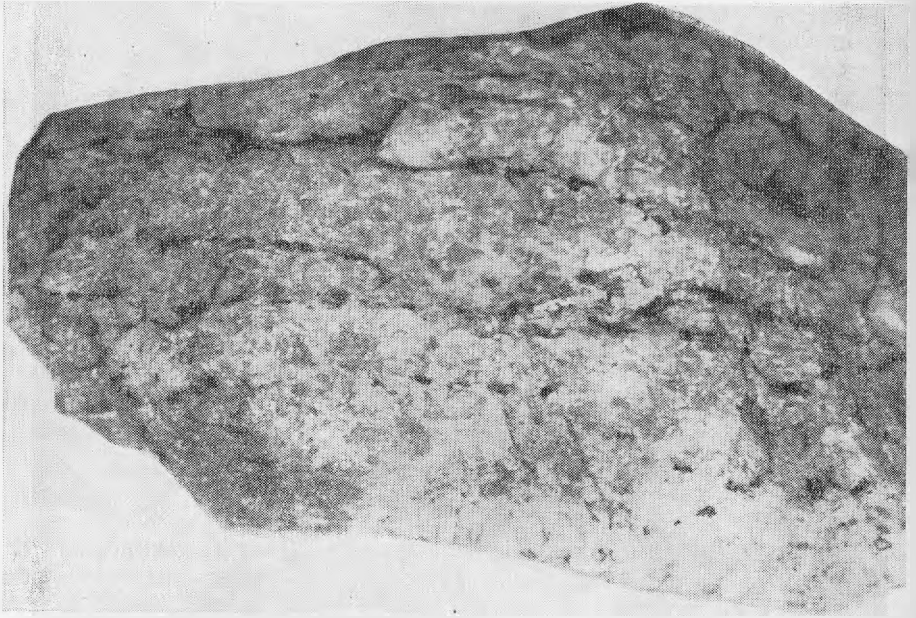


Рис. 3. Слабо полосчатая масса сахаровидного альбита с цепочковидными (последовательными) обособлениями мелких кристаллов колумбита и шерла (темное). Баян-кол; штуф, нат. вел.

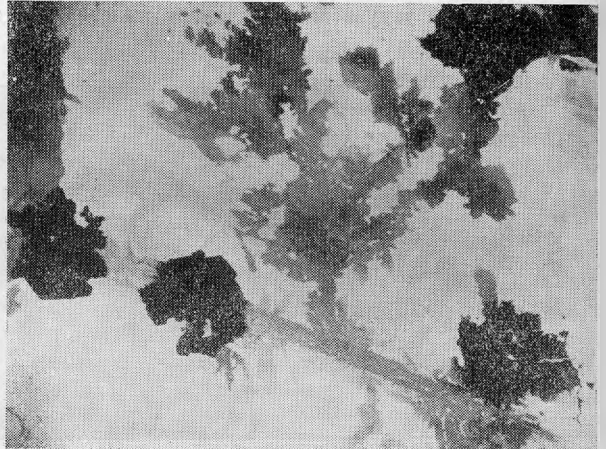


Рис. 4. Дендритовидные кристаллы колумбита (черное), прорастающие альбитизированный амазонит (светлое). Баян-кол; штуф, нат. вел.

Рис. 5. Тончайшие пластины колумбита (черное) в мусковите. Серое — биотит. Качик. Проходящий свет. Увел. 12

и развивается также между пластинчатыми кристаллами клеветандита. Встречаются и отдельные самостоятельные гнезда крупнопластинчатого мусковита в амазоните или на границе его с кварцевым ядром. Размеры отдельных пластин мусковита достигают $12 \times 10 \times 3$ см.

Слюды развиваются позже клеветандита, а циннвальдит — позже мусковита. Редкие тонкие (1—3 см) прожилки мелкочешуйчатого циннвальдита пересекают кристаллы мусковита. Вероятно, и клеветандит, и слюды образуются после кристаллизации основного тела пегматита на последующей гидротермально-пневматолитовой стадии за счет ло-

кальной переработки амазонита остаточными растворами. Этот процесс завершается развитием более поздней альбитизации. В ходе ее образуются секущие прожилки и гнезда мелкозернистого сахаровидного альбита и участки неравномерной альбитизации вокруг них. Сахаровидный альбит обладает слабой полосчатостью параллельно контактам. Полосчатость выражается в плоскопараллельном расположении скоплений кварца и акцессорных минералов: магнетита, граната, циркона и колумбита (рис. 3).

В кварцевом ядре пегматитов встречаются редкие гнезда измененного криолита и дымчатого крупнокристаллического флюорита, а также пустоты, стенки которых выстланы друзами мелких кристаллов дымчатого кварца. В этих пустотах встречены выделения фосфатов марганца. В блоковом амазоните встречаются редкие отдельные кристаллы или чаще — сростки кристаллов акцессорного танталит-колумбита; более мелкие уплощенные выделения его присутствуют и в массе клевеландита, в мусковите, циннвальдите и сахаровидном альбите. В последнем случае вместе обнаружены также редкие зерна ильменорутила. В клевеландите присутствуют округлые выделения акцессорных торита и монацита, тесно прорастающих друг друга.

Минералы группы колумбита представлены рядом последовательных генераций на разных стадиях развития пегматита. В блоковых зонах пегматитов выделения колумбита (I генерация) приурочены к границам крупных блоков амазонита, обычно теряющих в таких участках свою зеленую окраску, или проникают в амазонит вдоль границ вростков кварца. Колумбит образует бесформенные, уплощенные поликристаллические выделения с неровной поверхностью, покрытой ступенчатыми индукционными формами, повторяющими строение поверхности амазонита. Минеральных включений колумбит почти не содержит, за исключением тонких пленок кварца по трещинам или отдельности.

В крупных сростках мусковита и реже — клевеландита встречаются поликристаллические лепешковидные и бесформенные сростки колумбита толщиной 5—8 мм и до 3 см в поперечнике. В участках развития клевеландита колумбит (II генерация) прорастает и клевеландит, и амазонит. Колумбит здесь развивается в виде сложных ветвящихся дендритовидных форм (рис. 4), проникающих в полевые шпаты и слюдяной агрегат по спайности и по трещинам и имеющих вид поликристаллических сростков с субпараллельной ориентировкой отдельных индивидов. Иногда отмечается веерообразное разрастание таких сростков внутрь выделений полевых шпатов, и на окончаниях отдельных кристаллов колумбита заметно развитие граней головки, в то время как грани призматического пояса отсутствуют. Выделения и сростки колумбита имеют характер метакристаллов и переполнены включениями силикатов и кварца. В единичных случаях между пластинами клевеландита встречаются тонкие (до 1 мм) многоугольные лепешковидные кристаллы колумбита (до 1 см в поперечнике) с тонкой линейной концентрически-зональной индукционной штриховкой, параллельной их внешним контурам. Колумбит здесь ассоциирует с торитом и монацитом.

В гнездах крупнопластинчатого мусковита колумбит (III генерация) образует округлые или уплощенные выделения без заметных кристаллических граней. Тонкие пластины колумбита проникают в кристаллы мусковита по спайности, образуя иногда тончайшие пленковидные кристаллы площадью до $0,5 \times 1$ мм при толщине менее 0,01 мм, с четкими многоугольными очертаниями (развитие боковых граней — рис. 5). Поверхность сростков колумбита покрыта резкими индукционными штрихами, обусловленными вращением пластин мусковита. Мелкие вросстки мусковита встречаются и в центре выделений колумбита. В ассоциации с колумбитом здесь встречаются торит, монацит, апатит, шерл и магнетит.

Циннвальдит по распространенности значительно уступает мусковиту и образует редкие гнезда и прожилки в его массе или в блоковом амазоните вблизи от кварцевого ядра. Колумбит (IV генерация) распределен в этом агрегате весьма неравномерно, преимущественно концентрируясь в участках выклинивания или в контактах прожилков и скоплений циннвальдита. Колумбит образует мелкие (2—5 мм) плохо ограненные кристаллы и зерна с вростками слюды и грубой индукционной штриховкой. Лишь на отдельных кристаллах слабо развиты грани призматического пояса. В циннвальдите также рассеяны зерна кварца, короткопризматические редкие кристаллы шерла и мелкие выделения сульфидов — молибденита, пирротина и висмутина, преимущественно образующего тончайшие уплощенные иглы, врастающие по спайности в циннвальдит.

В сахаровидном альбите колумбит (V генерация) образует наиболее идиоморфные, мелкие (до 5 мм в длину) шестовато-призматические кристаллы, иногда — со слабым развитием граней дипирамиды. Он постоянно содержит мелкие вростки альбита. С ним ассоциируют гранат, турмалин, ильменорутил, кварц, циркон.

Проведенным рентгенографическим исследованием установлено, что все изученные образцы принадлежат структурному типу колумбита-танталита. Представителей группы воджинита среди них не обнаружено. Дебаграммы и дифрактограммы образцов колумбита имеют обычный набор линий.

Физические свойства изученных минералов также обычны и аналогичны таковым для промежуточных разновидностей минералов ряда колумбит — танталит. Во всех случаях колумбит имеет железо-черный цвет, металлический или полуметаллический блеск, неровный или зернистый излом. Цвет порошка минерала (черта) слабо меняется от темно-красно-бурого (I и III генерации) до буро-красного (IV и V генерации), в целом отличаясь выраженным буро-красным оттенком, что является характерным признаком высокомарганцовистых (обычно — и высокотанталистых) разновидностей. Под микроскопом в отраженном свете кристаллы колумбита имеют однородное строение, слабые буро-красные рефлексии, иногда выраженную отдельность вдоль удлинения и обычную отражательную способность. В проходящем свете, в сверхтонких шлифах, минерал просвечивает бурым светом, с более выраженным красным оттенком у III и IV генераций. В шлифах хорошо заметно обогащение периферических зон поликристаллических сростков колумбита включениями силикатов и кварца, а в единичных случаях — также торита и монацита. Незаконмерные вростки силикатов особенно обильны в метакристаллах и дендритовидных сростках колумбита. В центре крупных выделений включения отсутствуют. Торит и монацит образуют тонкие (до 1 мм) шестовато-пластинчатые вростки, обычно ориентированные вдоль удлинения кристаллов колумбита (вдоль плоскостей отдельности). Наиболее чисты от включений кристаллы колумбита I, IV и V генераций, а наиболее богаты — II и III генерации.

При травлении поверхности шлифовок колумбита подогретыми кислотами четко выявляется их поликристаллическое и иногда — полисинтетически-зональное строение, в отдельных случаях — по двум пересекающимся плоскостям. Удельный вес изученных образцов колумбита повышен (табл. 1) и для всех образцов превышает 5,5, особенно повышаясь в минерале IV генерации.

Все произведенные полные химические анализы танталит-колумбита показали достаточную чистоту отобранного материала (табл. 1). Он содержит лишь незначительную примесь SiO_2 , которая скорее всего объясняется присутствием небольшой механической примеси кварца, от которого трудно освободиться. Содержание CaO (до 0,33%), вероятно, обусловлено вхождением его в минерал (замещение Mn, менее 3 атомных %), так как в ассоциации с танталит-колумбитом собственно каль-

Таблица
Химический состав танталит-колумбита и ильменорутила

Компоненты	Колумбит										Ильменорутил		Танталит-колумбит			
	1		2		3		4		5		6		7	8	9	10
	вес. %	атомн. колич.	вес. %	атомн. колич.	вес. %	атомн. колич.	вес. %	атомн. колич.	вес. %	атомн. колич.	вес. %	атомн. колич.	весовые %			
Nb ₂ O ₅	53,31	0,4159	59,61	0,4482	59,00	0,4437	23,25	0,1748	62,50	0,4700	24,18	0,1819	56,48	27,22	61,00	23,43
Ta ₂ O ₅	24,42	0,1105	18,80	0,0850	19,00	0,0860	60,13	0,2721	15,35	0,0695	8,04	0,0364	22,12	53,47	17,80	51,64
TiO ₂	0,35	0,0043	0,50	0,0062	0,48	0,0060	—	—	—	—	51,6**	0,6450	—	1,30	0,76	3,67
FeO	4,77	0,0672	4,32	0,0603	3,76	0,0530	2,44	0,0344	9,82	0,1364	9,08	0,1272	8,07	11,91	5,62	7,43
MnO	14,98	0,2109	15,14	0,2132	16,30	0,2300	13,81	0,1945	9,60	0,1352	5,87	0,0827	12,45	5,66	13,50	5,86
CaO	—	—	0,30	0,0054	0,33	0,0060	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,03
SiO ₂	2,00*	—	0,95*	—	0,85*	—	—	—	1,00*	—	—	—	—	—	—	1,24
SnO ₂ + WO ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	1,60	—	—	—	0,56	0,44	0,76	—
Прочие	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,15	—	—	4,61
Сумма	99,83	—	99,62	—	99,72	—	99,63	—	99,85	—	98,77	—	99,83	100,00	99,44	100,02
Уд. вес Аналитик	5,70	—	5,60	—	5,53	—	6,61	—	5,48	—	—	6,1	5,661	—	5,460	6,17
				А. В. Быкова					Г. В. Любомилова				Дж. Д. Дэна и др. (1951)		Берггрэн, Назаревич (Минералы, 1971)	

Формулы анализированных образцов:

1. (Mn_{0,78}Fe_{0,25})_{1,04}(Nb_{1,57}Ta_{0,41}Ti_{0,02})_{2,00}O_{8,03}
2. (Mn_{0,79}Fe_{0,23})_{1,02}(Nb_{1,66}Ta_{0,32}Ti_{0,02})_{2,00}O_{8,01}
3. (Mn_{0,86}Fe_{0,19})_{1,05}(Nb_{1,68}Ta_{0,32}Ti_{0,02})_{2,00}O_{8,04}
4. (Mn_{0,86}Fe_{0,15})_{1,01}(Ta_{1,21}Nb_{0,79})_{2,00}O_{8,01}
5. (Mn_{0,50}Fe_{0,50})_{1,03}(Nb_{1,74}Ta_{0,26})_{2,00}O_{8,00}
6. (Fe_{0,10}Mn_{0,08}Ti_{0,61}Nb_{0,18}Ta_{0,04})_{1,01}O_{2,00}

1—6—Сангилен (в порядке генераций); 7—Колорадо, США; 8—Ю. Дакота, США; 9—Варутреск Швеция; 10—УССР. В целях сравнения определены также содержания Nb и Ta в колумбите из амазонитовых пегматитов Ильменских гор: Nb₂O₅—68,54% (копь 63) и 70,12% (копь 50); Ta₂O₅—4,04% (копь 63), 1,71% (копь 50) и 4,87% (копь 90).

* Примесь кварца.

** Определено рентгеноспектральным методом из отдельной навески.

циевых минералов не обнаружено. При расчете результатов анализов на химическую формулу танталит-колумбита $(\text{Mn}, \text{Fe})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$ получена практически идеальная сходимость, и формульные коэффициенты чрезвычайно близки к теоретическим. В целом характерно преобладание Nb над Ta и Mn над Fe, и лишь в минерале из циннвальдита преобладает Ta. Минералы различных генераций неодинаковы по составу. Наиболее ранние из блоковой зоны, не связанные генетически с поздними процессами альбитизации (I генерация), представлены мангано-тантало-колумбитом с соотношением¹ $\text{Nb}/\text{Ta}=4$ и $\text{Mn}/\text{Fe}=3,2$ (анализ № 1 в табл. 1). В колумбитах из клевеландита (II генерация) эти отношения

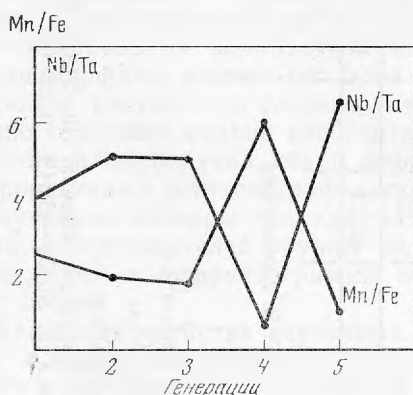


Рис. 6. График соотношений Nb/Ta и Mn/Fe в колумбите из амзонитовых пегматитов Сангилена. Хорошо заметна четкая обратная корреляция между соотношениями или прямая корреляция между Ta и Mn (соотношения в атомных % %)

слабо меняются в пользу Mn и Nb: $\text{Nb}/\text{Ta}=5,2$ и $\text{Mn}/\text{Fe}=3,4$ (обр. № 2 в табл. 1). Колумбит из ассоциации с мусковитом (III генерация) близок к нему и соотношения в нем почти не меняются: $\text{Nb}/\text{Ta}=5,2$ и $\text{Mn}/\text{Fe}=4,5$ (обр. № 3 в табл.). Но в прожилках циннвальдита (IV генерация) присутствует мангано-ниобо-танталит с соотношением $\text{Nb}/\text{Ta}=0,7$ и $\text{Mn}/\text{Fe}=5,7$ (обр. № 4 в той же таблице). Колумбит из сахаровидного альбита (V генерация) отличается значительным понижением содержания Ta и Mn до соотношений: $\text{Nb}/\text{Ta}=6,8$ и $\text{Mn}/\text{Fe}=1$. В ильменорутиле из сахаровидного альбита соотношение $\text{Nb}/\text{Ta}=5$. Параллельно возрастанию содержания Ta в танталит-колумбите увеличивается его удельный вес. Происходит постепенное монотонное уменьшение содержания Fe от ранних генераций к поздним. Лишь в последней генерации этого минерала содержание Fe возрастает и отношение $\text{Mn}/\text{Fe}=1$. Соотношение Nb/Ta меняется более сложно. Оно медленно возрастает от I генерации к III (рис. 6), но четвертая генерация представлена необычным танталитом с минимальным содержанием Nb и максимальной — марганца ($\text{Mn}/\text{Fe}=5,7$). Наиболее поздний колумбит из сахаровидного альбита содержит минимальное количество Ta при близком отношении Mn/Fe. Ассоциирующий с ним ильменорутил характеризуется резким преобладанием Nb над Ta.

Амазонитовые пегматиты Сангилена обладают несколько необычной геохимической спецификой. Хотя в настоящее время группа амазонитовых пегматитов вообще изучена недостаточно, в известных пегматитовых полях этого типа в Ильменских горах, на Кольском п-ве и в США (Колорадо) резко преобладает редкоземельно-ниобиевая минерализация с высоким значением отношения Nb/Ta (в ниобатах — обычно выше 15; реже — до 10—7). В амазонитовых пегматитах Кольского п-ва танталит-колумбит вообще не установлен. В Ильменских горах, где аксессуарный колумбит встречается часто, содержание в нем Ta_2O_5 не превышает 5% (в ильменорутиле — 14%), при соотношении Nb/Ta — свыше 21. Не-

¹ Здесь и далее — соотношения в атомн. %.

обычно высоко в тувинских минералах и содержание Mn. В амазонитовых пегматитах других регионов преобладает железистая разновидность колумбита с содержанием MnO до 5%. В изучавшихся пегматитах Сангилены встречены и другие минералы Mn. В центральной части кварцевого ядра обнаружены редкие пустоты, поверхность которых выстлана друзами кристаллов кварца с налетом серицита и бесформенными выделениями (до 0,5 см в поперечнике) измененных фосфатов Mn. Среди них обнаружены триплит, трифилин, измененные с периферии, пурпурит и ближе не определенный аморфный водный фосфат Mn и Fe, близкий к дельвокситу (Mn — дельвоксит?). В этих же пустотах часто обнаруживаются почковидно-натечные или мелкокристаллические массы пиролюзита. Вероятно, для амазонитовых пегматитов Сангилены характерно первичное обогащение Ta и Mn, что является их геохимической особенностью. В этом отношении изучавшиеся жилы отличаются от ранее известных амазонитовых пегматитов и приближаются к редкометалльным литиеносным (сподуменовым) пегматитам. Последние также содержат литиевые фосфаты и слюды и при постоянном присутствии танталита в них отношение Nb/Ta обычно близко или ниже 1. Однако в колумбите из изучавшихся пегматитов преобладает отношение Nb/Ta=4—6 и лишь в редко встречающемся ниоботанталите из прожилков циннвальдита это отношение близко к уровню сподуменовых пегматитов (0,7). По уровню марганцевистости танталоколумбита рассмотренные пегматиты аналогичны сподуменовым пегматитам СССР, США и Швеции (см. табл. 1). Таким образом, по содержанию Mn и Ta, пегматиты Сангилены представляют собой специфическую переходную группу от обычных амазонитовых пегматитов к сподуменосодержащим и являются новым типом танталоносных пегматитов.

ЛИТЕРАТУРА

Дэна Дж. Д. и др. Система минералогин. Минералы, т. 2, вып. 3, Изд-во «Наука», ИЛ, 1951.

Минералы, т. 2, вып. 3, Изд-во «Наука», 1967.

Ю. Л. КАПУСТИН

**О НОВОЙ НАХОДКЕ АКЦЕССОРНОГО ЦЕРИЕВОГО
ФЕРГЮСОНИТА В КАРБОНАТИТАХ**

Фергюсонит — один из характерных ниобатов гранитных пегматитов — ранее считался типичным селективным иттриевым минералом (Семенов, 1963). В последние годы обнаружены разновидности фергюсонита комплексного состава, с четкими эрбиево-иттриевым, гадолиниевым и цериевым максимумами (Макарошкин и др., 1965). В единичном случае этот минерал описан и в карбонатитах Сибири, но состав и свойства его остались неизученными (Здорик, Финягина, 1966), хотя в нем предполагался иттриевый состав TR.

Нами акцессорный фергюсонит с резко цериевым составом TR обнаружен в карбонатитах Приазовья.

Карбонатитовое проявление, в котором встречен фергюсонит, представляет собой систему линейных тел северо-восточного простирания, приуроченных к зоне разлома и пересекающих метаморфическую толщу архейского возраста. В этой толще гнейсы переслаиваются с подчиненными линзами амфиболитов. Местами они мигматизированы и содержат пластовые тела гнейсо-гранитов. Метаморфические породы вокруг карбонатитов неравномерно фенитизированы: лейкократовые гнейсы превращены в пироксеновые сиениты, а амфиболиты — в меланократовые пироксен-амфиболовые породы. Местами в фенитах появляется нефелин, в непосредственной близости от карбонатитов они альбитизированы, а вдоль контакта — биотитизированы.

Карбонатиты представлены преимущественно ранним типом (Капустин, 1971). Они сложены кальцитом (70—90%) и содержат высокомагнетизальный флогопит, форстерит, магнетит, апатит и акцессорные минералы: гатчеттолит, пироксид, фергюсонит, бадделейт, циркон, дизаналит, сфен. Контакты карбонатитов преимущественно четкие и резкие. В отдельных участках карбонатиты цементируют брекчированные фениты и содержат от 30 до 70% (по объему) их обломков. В этих участках карбонатиты имеют брекчиевое или такситовое строение, обогащены реликтовыми минералами фенитов и содержат скопления альбита, альбитизированного микроклина, а также — биотит, пироксен, амфибол, иногда — нефелин или канкринит; форстерит, пироксид и магнетит в них отсутствуют, апатит встречается спорадически и в малых количествах, а магнетизальный флогопит уступает место биотиту. Кальцит постоянно образует основную массу породы — среднезернистый торцовый агрегат с размерами зерен 2—15 мм. Кристаллы силикатов распределены между зернами кальцита и имеют меньшие размеры — преимущественно 0,2—5 мм; зерна апатита и ниобатов — 0,1—1 мм. Местами в кальцитовых карбонатитах развита вторичная доломитизация и доломит-анкеритовые

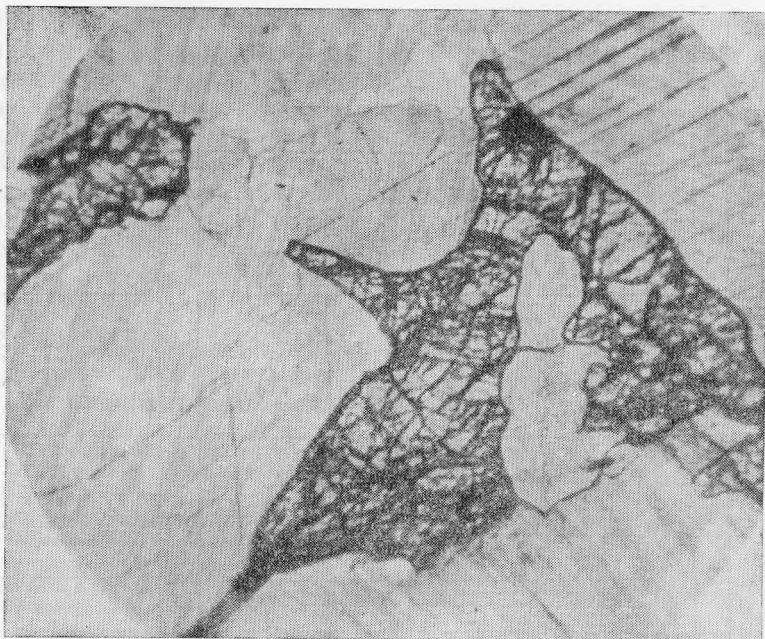


Рис. 1. Ксеноморфные пойкилобласты фергюсонита (темное, с высоким рельефом), прорастающие кальцитовый агрегат в карбонате. Прозр. шлиф. Увел. 30, без анализатора

прожилки с сульфидами (пиритом, молибденитом), ильменитом, акцессорными: монацитом, колумбитом и анкилитом.

Карбонатиты покрыты с поверхности мощной корой выветривания и перекрыты осадочными породами мезозойского и четвертичного возраста. Фергюсонит обнаружен в массивных лейкократовых кальцитовых карбонатитах с форстеритом, флогопитом и редким магнетитом, содержащим резко пониженное количество апатита (до 2% вместо обычных 10%). Фергюсонит образует бесформенные пойкилитовые выделения до 1 см, прорастающие кальцитовый агрегат или обрастающие кристаллы флогопита, кальцита, магнетита и содержащие включения этих минералов (рис. 1). Исключительно редко встречаются отдельные мелкие дипирамидально-призматические кристаллы его (длиной до 1 мм и толщиной до 0,1 мм) с тусклыми, матовыми гранями и слабо округленными гранями. Кристаллы имеют тетрагональный облик, но из-за дефектов ограничить их не удалось.

Фергюсонит ярко-красного или оранжево-красного цвета, с раковистым или зернистым изломом и сильным алмазным блеском на изломе, чрезвычайно хрупок, микротвердость 720—800 кг/мм². Кристаллы и отдельные крупные выделения минерала однородны, прозрачны и чисты, а пойкилитовые сростки содержат включения других минералов, непрозрачны и имеют более светлую окраску. Микротвердость прозрачных зерен 720—760 кг/мм², а непрозрачных — 760—800 кг/мм². Прочие свойства их близки, хотя и удельный вес, и показатели преломления у непрозрачных зерен выше (табл. 1). Основное отличие между обеими разновидностями заключается в их физическом состоянии: прозрачный минерал метамиктен, изотропен и рентгеноаморфен, а непрозрачный — кристаллический, оптически анизотропный, одноосный, отрицательный. Метамиктный минерал дает дебаеграмму только после прокалывания до 560°, причем восстанавливается тетрагональная структура (табл. 2). Непрозрачный фергюсонит в непрокаленном состоянии дает слабодиффузную дебаеграмму, свойственную низкотемпературной тетрагональной

Таблица 1
Химический состав фергюсонита и гатчеттолита

Компоненты	Фергюсонит									Гатчеттолит		
	Приазовье				Урал, Ильменские горы			Урал	Казахстан	Приазовье		
	1		2		3	4	5	6	7	8		
	вес. %	атомн. колич.	вес. %	атомн. колич.	весовые. %							вес. %
Nb ₂ O ₅	41,65	0,3132	42,01	0,3159	40,51	41,18	47,12	51,65	42,77	34,26	0,2578	
Ta ₂ O ₅	1,00	0,0045	1,00	0,0045	1,31	0,44	5,10	2,50	0,71	8,74	0,0394	
U ₃ O ₈	1,03	0,0038	1,11	0,0040	—	—	3,22	—	9,36	11,98	0,0426	
TiO ₂	сл.	—	0,05	0,0007	4,12	4,25	—	0,50	1,70	7,45	0,0928	
ThO ₂	0,90	0,0031	0,88	0,0030	11,67	12,88	—	—	4,50	—	—	
TR ₂ O ₃	52,17	0,3069	52,26	0,3078	35,01	34,15	40,63	42,60	35,35	10,80	0,0658	
Fe ₂ O ₃	0,42	0,0052	0,13	0,0016	0,94	0,62	—	—	0,40	—	—	
Al ₂ O ₃	—	—	—	—	—	0,21	—	—	0,25	5,32	0,1043	
FeO	—	—	—	—	—	—	0,71	0,36	—	2,95	0,0375	
CaO	1,10	0,0196	0,81	0,0144	2,90	0,69	1,96	1,40	1,67	11,68	0,2086	
Na ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,52	0,0490	
H ₂ O п. п. п.	1,60	0,1556	1,79	0,1989	—	4,16	—	0,22	1,66	4,95	0,5500	
Прочие	—	—	—	—	1,15	0,54	0,18	1,07	1,57	—	—	
Сумма	99,87	—	99,94	—	97,61	99,12	98,92	100,30	99,94	99,65	—	
Аналитик	А. В. Быкова				Б. А. Макарович		Г. Л. Черник	Ю. К. Книпович	А. В. Быкова			
Уд. вес	5,45		5,48		5,20	—	—	—	—	4,93		
n _g	2,20		2,30		—	—	—	—	—	2,00		
n _p	—		2,20		—	—	—	—	—	—		
a ₀ Å	—		5,15		5,137	—	—	5,05	5,112	10,37		
b ₀ Å	—		11,30		11,21	—	—	10,89	11,08	—		
c ₀ Å	—		5,30		5,445	—	—	5,27	5,349	—		
β	—		—		92°24'	—	—	94°30'	94°31'	—		

Прочие: 3—MgO—0,52; PbO—0,63; 4—SnO₂—0,29; MgO—0,06; PbO—0,19; 5—MgO—0,05; MnO—0,13; 6—SiO₂—0,14; ZrO₂—0,93; 7—SiO₂—0,16; ZrO₂—0,51; PbO—0,90.
Формула анализируемого гатчеттолита: (Na_{0,26}Ca_{1,08}TR_{0,33}Fe_{0,18}U_{0,24})_{2,08}(Nb_{1,33}Ta_{0,21}Ti_{0,46})_{2,00}O_{7,13}1,40 H₂O

модификации (α -фергюсонит). После прокаливания до 560° характер его дебаграммы не меняется, но качество ее улучшается: линии становятся более четкими и число их возрастает. При дальнейшем прокаливании до 1000° дебаграммы обеих разновидностей приобретают сходный характер, типичный для моноклинной модификации (табл. 2).

На кривой нагревания обеих разновидностей фергюсонита отмечают слабые эффекты: при 120—150° — небольшой эндотермический пик, обусловленный выделением воды (2,5% — кривая ТГ) и при 560° — экзотермический пик рекристаллизации, без потери веса (рис. 2). Пик рекристаллизации отмечается на кривых нагревания (ДТГ) обеих разновид-

Рис. 2. Кривые нагревания (ДТА) и потери веса (ТГ) фергюсонита:

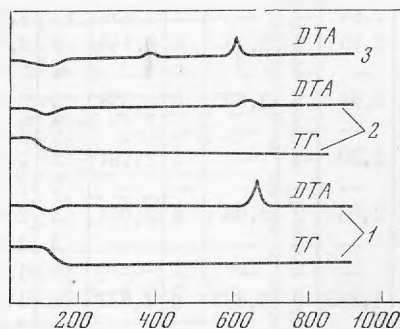
1 и 2 — из Приазовья (1 — прозрачный, метамиктный;

2 — непрозрачный, кристаллический;

3 — метамиктный фергюсонит из пегматитов Карелии.

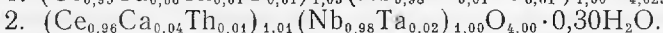
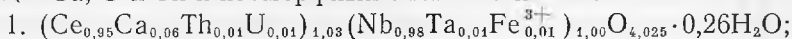
Наличие экзотермического пика (620—700°) свидетельствует о содержании в непрозрачном фергюсоните метамиктной фазы. Потеря веса в образцах 1 и 2 — 1,8%.

Данные автора, лаборатория ИМГРЭ, аналитик Н. С. Горохова



ностей минерала, но он значительно слабее выражен у непрозрачной разновидности, свидетельствуя о наличии в ней метамиктной фазы.

Химический состав обеих разновидностей оказался практически идентичным (см. табл. 1). Анализированный материал характеризуется относительной чистотой. Химическим анализом установлено отсутствие в минерале SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , Na_2O , P_2O_5 , F, MgO и SrO. Кроме основных компонентов, спектральным анализом в фергюсоните обнаружено содержание Mn, V, Pb, Ba, Be, Zn, Sr — в количестве менее 0,01%. Результаты химических анализов пересчитываются на типичную для фергюсонита формулу TRNbO_4 с небольшой примесью катионов, изоморфных с TR—Ca, U и Th и изоморфных с Nb—Ta и Fe^{3+} :



Обычной дефектности в составе фергюсонита не установлено.

Состав редкоземельных элементов в различных разновидностях изученного минерала почти идентичен, со слабым возрастанием содержания TR_{Ce} в непрозрачном материале (табл. 3). Для всех образцов характерен резкий цериевый максимум, при относительно высоком содержании Nd, Sm, Dy, Yb и Y — типично комплексный состав. Фергюсонит из карбонатитов представляет собой разновидность, наиболее обогащенную Ce. Для ранее описанного Се-фергюсонита из Ильменских гор (Макарович и др., 1965) содержание Y не приведено, но судя по содержанию тяжелых лантаноидов ($\text{Dy} + \text{Ho} + \text{Er} + \text{Tm} + \text{Yb} + \text{Lu} = 14,7\%$) или Yb (3,7%), содержание Y в минерале, вероятно, превышает 30% и при пересчете на общую сумму TR, с учетом Y, количество собственно Ce не превысит 25%, Nd — 17% и соотношение $\text{TR}_{\text{Ce}}/\text{TR}_{\text{Y}}$ окажется близким к 1. В изученном нами случае соотношение $\text{TR}_{\text{Ce}}/\text{TR}_{\text{Y}}$ близко к 3.

Обнаружение относительно широкого распространения в карбонатитах фергюсонита является необычным фактом. В этих породах, во всех изученных к настоящему времени провинциях, резко преобладает пироксид (Капустин, 1971), подвергающийся колумбитизации при развитии поздних карбонатитов. Соотношения фергюсонита с минералами группы пироксидов в изучавшихся нами карбонатитах точно установить не удалось из-за пространственной разобщенности этих минералов. Встречен-

Таблица 2
Межплоскостные расстояния фергюсонита

Приазовье				Эталон		Эталон		Приазовье				Эталон		Эталон	
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)
4	3,40	2	3,5	6	3,37	3	3,405	7	1,630	5	1,631	8	1,633	9	1,621
—	—	—	—	—	—	2	3,25	5	1,570	4	1,566	7	1,569	10	1,564
—	—	—	—	—	—	10	3,12	1	1,522	1	1,518	3	1,518	3	1,514
10	3,05	10	3,1	10	3,06	1	3,06	—	—	—	—	—	—	5	1,508
1	2,84	—	—	2	2,859	10	2,937	—	—	—	—	—	—	5	1,483
3	2,75	2	2,76	5	2,743	7	2,723	1	1,369	—	—	2	1,367	7	1,370
—	—	—	—	—	—	4	2,621	—	—	—	—	1	1,335	2	1,344
4	2,61	3	2,60	6	2,538	3	2,593	2	—	—	—	—	—	2	1,325
—	—	—	—	—	—	3	2,536	1	1,290	—	—	2	1,288	2	1,290
1	2,20	—	—	1	2,191	2	2,206	—	—	—	—	—	—	3	1,263
—	—	—	—	—	—	5	2,100	—	—	—	—	—	—	2	1,247
3	2,08	2	2,08	4	2,071	3	2,050	—	—	—	—	—	—	1	1,236
—	—	—	—	—	—	3	2,010	5	1,219	1	1,217	5	1,214	10	1,217
—	—	—	—	—	—	10	1,897	5	1,211	2	1,210	6	1,209	3	1,208
10	1,880	9	1,882	9	1,877	2	1,883	—	—	—	—	—	—	9	1,189
—	—	—	—	—	—	9	1,859	—	—	—	—	—	—	1	1,174
2	1,830	2	1,835	3	1,832	2	1,832	—	—	—	—	—	—	1	1,151
—	—	—	—	—	—	1	1,792	—	—	—	—	—	—	6	1,147
—	—	—	—	—	—	4	1,759	—	—	—	—	—	—	5	1,110
1	1,728	1	1,731	2	1,728	4	1,725	1	1,099	1	1,100	1	1,095	5	1,104
—	—	—	—	—	—	8	1,647	—	—	—	—	—	—	—	—

Условия съемки образцов из Приазовья: камера РКД, излучение Fe, аналитик Р. А. Александрова. Образец 1 — прозрачный фергюсонит прокален в течение 1 час. при 750°; образец 2 — непрозрачный фергюсонит; без прокаливании. Эталонные данные для тетрагонального (3) и моноклинного (4) фергюсонита приведены по С. А. Горжевской и др. (1974).

ные редкие реликты гатчеттолита в фергюсоните позволяют предположить, что последний развивается позже гатчеттолита. Однако фергюсонитсодержащие карбонатиты содержат форстерит, магниезильный флогопит, магнетит и апатит, следов доломитизации в них нет и приходится предполагать, что фергюсонит в этих породах является характерным первичным аксессуарным минералом. Возможно, он развивается вместо обычного пироксена (типоморфного для ранних карбонатитов) позже гатчеттолита, частично замещая последний. Появление фергюсонита в этом случае может быть связано с повышением активности TR на ранней стадии карбонатитового процесса. Примесь TR обнаружена в кальците и апатите из приазовского карбонатитового проявления, но содержание TR здесь находится на обычном для карбонатитов уровне, несколько повышаясь лишь в апатите из апикальных частей карбонатитовых тел (до 1%). Однако изученный из этих же карбонатитов гатчеттолит также оказался аномальным по составу и резко обогащен TR (10,80% TR₂O₃) при типичном для этого минерала (из карбонатитов) обогащении Ta и U (табл. 1). Интересно, что фергюсонит из карбонатитов, в отличие от ранее описанного цериевого фергюсонита из пегматитов, содержит лишь небольшую примесь Th и Ti. Состав TR в гатчеттолите цериевый, но с повышенным содержанием тяжелых лантаноидов и Y (табл. 3).

Появление фергюсонита и редкоземельного гатчеттолита в карбонатитах Приазовья — явление аномальное, и в этом отношении изученные образования необычны и могут быть выделены в особый, новый тип

Таблица 3
Состав редкоземельных элементов в фергюсоните и ассоциирующих с ним минералах

Минерал	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	Местонахождение
Се-фергюсонит	8	30	6	20	3,4	0,5	4,7	0,4	3,1	0,4	2,8	—	2,3	—	13,4	Приазовье
»	6	37	4,6	18	3,2	0,4	5,7	0,3	2,0	0,3	1,8	0,1	1,7	—	18,9	»
»	7,5	38	3,3	16	3	0,2	5,2	0,3	2,0	0,3	2,1	0,1	1,9	0,1	20	»
Гатчеттолит	12	48	3	13	2	0,2	4	0,2	0,9	0,1	0,8	—	0,5	—	15,3	»
Пирохлор	20	51	5	17	1	—	2	—	0,5	—	0,3	—	0,1	—	3	»
Кальцит	23	49	5	15	2	0,2	1,1	—	0,4	—	0,2	—	0,1	—	4	»
Апатит	27	46	5	16	0,5	0,1	1	—	0,2	—	—	—	—	—	5	»
Се-фергюсонит	5,8	35,8	7,3	22,6	0,7	0,7	5,1	0,6	5,8	0,7	3,7	0,1	3,7	0,7	н/о	Ильменские горы
Фергюсонит	0,6	1,3	—	0,6	0,6	0,1	3,4	0,6	9,9	5,1	24,7	3,4	45,3	4,5	»	Урал, Слюдгора
»	3,3	15,0	5,3	15,8	8,6	0,7	9,9	2	9,2	3,3	9,2	1,3	13,8	2,6	»	Акжайлау
»	0,9	1,9	1,4	4,2	21,6	0,9	29,6	5,2	23,5	3,3	4,7	0,9	1,9	—	»	Карелия
»	4,5	11,7	1,3	6,5	6,3	0,2	14,3	1,9	17,2	3,2	13,6	1,3	14,9	2,6	»	Полярный Урал
Апатит	18	48	7	20	4	0,4	1,4	0,1	0,5	—	0,2	—	0,2	0,3	»	Вуориярви
»	16	48	6	19	2	0,2	2,5	0,1	0,7	—	0,2	—	0,3	—	5	»
Моначит	20	52	6	17	2	—	2,4	—	0,4	—	0,1	—	0,1	—	—	Намо — вара

Анализы для минералов из Приазовья и типичных карбонатитов массивов Вуориярви и Намо—вара приведены по данным автора. Анализ для фергюсонита из пегматитов Ильменских гор, Слюдгоры, Акжайлау, Карелии и Полярного Урала приведены по Б. А. Макарошкину и др. (1965). Состав TR определен спектральным методом.

редкометалльных карбонатитов. Однако, в целом, они сохраняют обычную резко цериевую специфику, свойственную карбонатитам вообще (Капустин, 1966) и состав TR из различных минералов здесь остается близким к обычному составу TR в этих образованиях (табл. 3). Из всех известных минералов карбонатитов фергюсонит все же наиболее обогащен Y, что также является косвенным доказательством его относительного раннего происхождения, так как в ходе развития карбонатитового процесса обычно отмечается все более резкое преобладание TR_{Св} над TR_У. В монаците и анкилите из поздних доломит-анкеритовых прожилков приазовского проявления состав TR обычный, резко цериевый (табл. 3).

Выраженная тенденция природного фергюсонита к концентрации именно иттриевых TR несомненна и подчеркивается рассмотренным примером. В изученных карбонатитах фергюсонит имеет наиболее иттриевый состав TR из всех минералов и, вероятно, именно появление минерала структурного типа фергюсонита — типичного концентратора Y — позволило выделиться иттриевым TR, поскольку в других минералах в условиях карбонатитообразования (резко щелочная карбонатная среда) иттриевые фиксируются в малых количествах. Ранее (Keller, 1962) был синтезирован весь изоструктурный ряд ниобатов и танталатов типа TR(Nb, Ta)O₄, показана возможность существования в пределах этого типа соединений всех редкоземельных элементов от La до Lu. Редкость в природе цериевого фергюсонита и частая ассоциация в пегматитах нормального иттриевого фергюсонита с монацитом, ортитом и бетафитом, обогащенными резко цериевыми TR, указывает на тенденцию к по-минеральному разделению различных групп редкоземельных элементов, с преимущественным вхождением иттриевых TR в фергюсонит, а цериевых TR — в минералы группы пироклора, ортит, монацит, а в карбонатитах — также в кальцит и апатит. Вероятно, условия, приводящие к появлению цериевого фергюсонита в природе, исключительны и реализуются редко.

ЛИТЕРАТУРА

- Здорик Т. Б., Финягина Н. К. Линдокит и фергюсонит в карбонатитах. — Новые данные о минералах СССР. — Новые данные о минералах СССР, вып. 17, 1966.
- Горжевская С. А., Сидоренко Г. А., Гинзбург А. И. Титано-тантало-ниобаты. Изд-во «Недра», 1974.
- Капустин Ю. Л. Геохимия редкоземельных элементов в карбонатитах. — Геохимия, № 5, 1966.
- Капустин Ю. Л. Минералогия карбонатитов. Изд-во «Наука», 1971.
- Макарошкин Б. А., Минеев Д. А., Александров В. Б. О цериевой разновидности фергюсонита. — Новые данные о минералах СССР, — вып. 16, 1965.
- Семенов Е. И. Минералогия редких земель. Изд-во «Наука», 1963.

В. А. КАРГАТЬЕВ, Г. А. СИДОРЕНКО

**ЩЕЛОЧНОЙ ПИРОКСЕН СО СТРУКТУРОЙ ОМФАЦИТА
ИЗ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ЖИЛ АЛДАНСКОГО ЩИТА**

В составе существенно пироксеновых, пироксен-полевошпатовых метасоматитов и жильных образований, пересекающих как архейские гнейсы и гранитогнейсы, так и породы мезозойского магматического комплекса, нами обнаружен пироксен, химический состав которого близок к промежуточной разновидности между эгирином и диопсидом. Однако рентгенометрическое изучение показало, что структура этого минерала идентична структуре омфациита — разновидности натровых моноклинных пироксенов, до последнего времени встречавшейся, главным образом, в составе эклогитов и близких к ним пород, сформированных в условиях высоких давлений и умеренных температур.

Жильные образования и метасоматические породы, в состав которых входит исследуемый пироксен, несколько различаются по количественному минеральному составу и текстурно-структурным особенностям.

Помимо пироксена, представленного изометричными кристаллическими зернами, в составе жильных образований изредка отмечается микроклин, идиоморфные выделения которого достигают размеров в первые сантиметры. Порода, слагающая жильные тела, обладает массивной текстурой (рис. 1), местами кавернозна. В участках выщелачивания наблюдается замещение омфациита голубовато-белым амфибол-асбестом. Пустоты выщелачивания часто выполнены прозрачным сливным или мелкодрозовидным кварцем, слагающим также тонкие секущие прожилки в зальбандах пироксеновых жил. Температура образования жильного кварца по данным гомогенизации газовой-жидких включений была, очевидно, близка к 240—245°С.

Среднезернистые массивные пироксен-полевошпатовые метасоматиты содержат в своем составе до 30—40% решетчатого микроклина, мелкие округлые выделения которого равномерно распределены в породе и как бы сцементированы сноповидными, войлокоподобными агрегатами игольчатого пироксена, образующего также пойкилитовые вроски в калиевом полевоом шпате. Структура породы пойкилопорфиробластовая (рис. 2). На заключительных стадиях формирования метасоматитов пироксен в них также замещается волокнистым амфиболасбестом.

Исследуемый пироксен в этих породах образует изометричные кристаллические зерна короткопризматического габитуса размером до 1 см, или мелкие игольчатые кристаллы, которые слагают сноповидные агрегаты и радиально-лучистые сростки размером до 1—1,5 см в диаметре (рис. 3 и 4). Цвет минерала макроскопически серовато-зеленый, в шлифе светло-зеленый. Плеохроизм едва заметен: оттенок общей светло-зеленой окраски меняется от желтовато-зеленого тона по Ng до голубо-

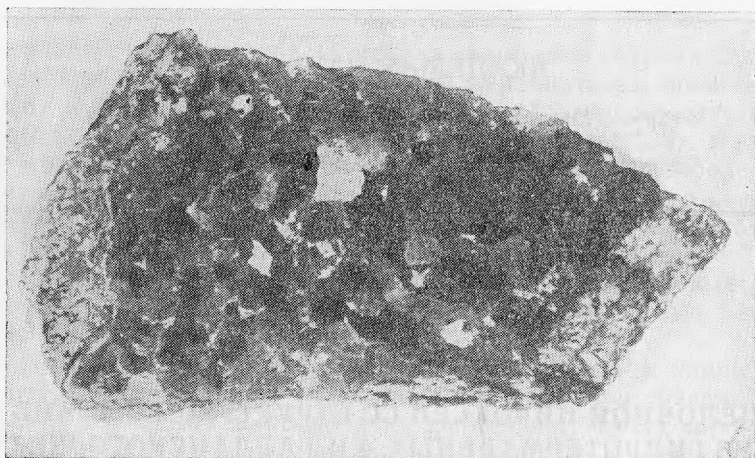


Рис. 1. Крупнозернистая кварц-полевошпат-пироксеновая порода.
Нат. вел.

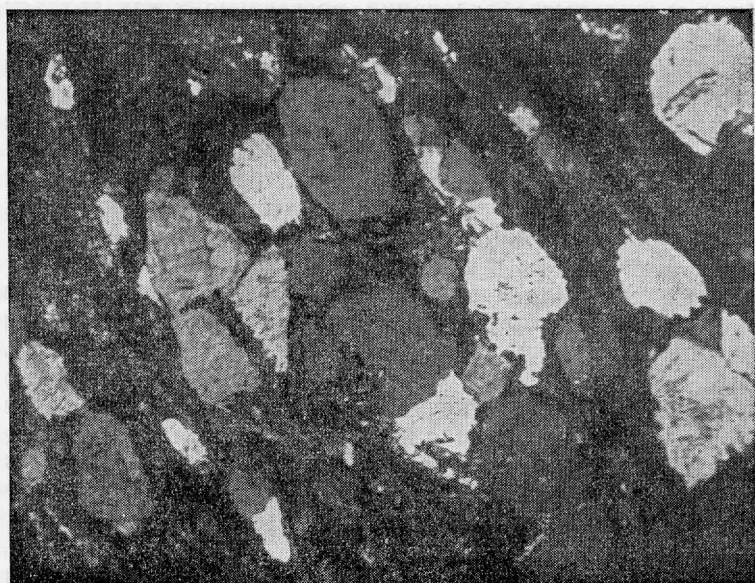


Рис. 2. Пойкилопорфиробластовая структура микроклин-пироксеновой мегасоматической породы. $\times 30$, николи скрещены

вато-зеленого по Nr. Показатели преломления $n_g=1,692\pm 0,02$, $n_p=1,670\pm 0,002$. Угол $C:Ng=43-45^\circ$, $+2V=60^\circ$. Крупнозернистый пироксен проанализирован Колотвиновой А. А. Результаты анализа и расчет его эмпирической кристаллохимической формулы приведены в табл. 1.

Довольно высокие и сопоставимые между собой содержания щелочей и трехвалентного железа, с одной стороны, и оснований (Ca, Mg) — с другой, позволяют предполагать, что доминирующее значение в составе пироксена имеют миналы эгирина (50,3%) и диопсида (34,3%). Выделение жадеитового минала затруднительно в связи с низким содержанием глинозема (всего 0,7% по весу).

От изоструктурных с ним омфацитов, свойственных породам эклогитовой фации метаморфизма, изученный пироксен отличается, таким



Рис. 3. Форма выделений пироксена в кварце. Ув. 30, без анализатора

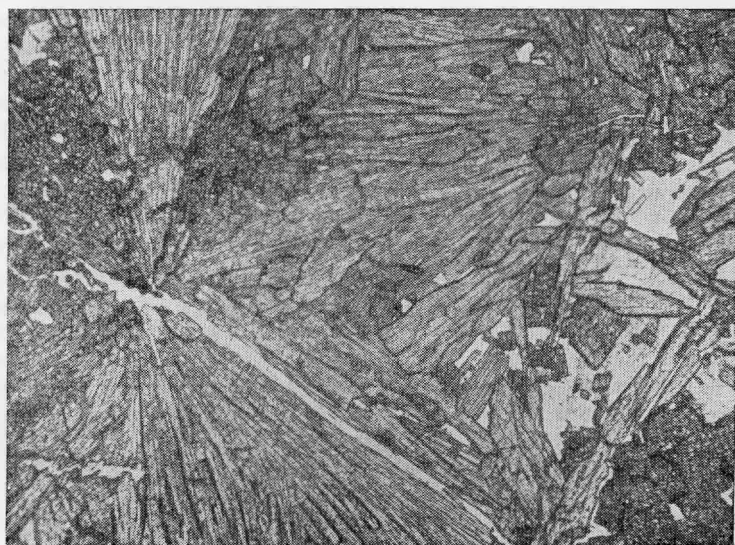


Рис. 4. Радиально-лучистые сростки пироксена. Ув. 30, без анализатора

образом, пониженным содержанием Al_2O_3 и высокой железистостью:

$$f = \frac{\Sigma Fe}{\Sigma Fe + Mg} \cdot 100 = 55\%.$$

Спектральным анализом в минерале выявлены примеси титана, ванадия и фосфора (десятые доли процента); циркония — сотые доли; никеля, кобальта, молибдена, меди, свинца, цинка, германия, галлия и иттрия — тысячные доли процента.

В участках выщелачивания и окварцевания пироксеновых жил наблюдается замещение данного пироксена голубовато-белым амфибол-асбестом, который, по данным рентгенографического анализа, может быть диагностирован как натровый тремолит-рихтерит (межплоскостные

Таблица 1
Расчет кристаллохимической формулы пироксена

Компоненты	Содержание, вес. %	Мол. колич.	Атомные количества		Коэффициенты
			анионов	катионов	
1	2	3	4	5	6
SiO ₂	52,14	8676	17 352	8676	1,931
TiO ₂	0,21	26	52	26	0,006
Al ₂ O ₃	0,70	60	207	138	0,032
Fe ₂ O ₃	17,60	1102	3 306	2204	0,503
FeO	5,24	730	730	730	1,166
MnO	0,34	48	48	48	1,019
CaO	11,11	1931	1 931	1981	0,458
MgO	6,05	1500	1 500	1500	0,343
Na ₂ O	6,71	1083	1 033	2166	0,495
K ₂ O	0,15	16	16	32	0,008
H ₂ O	0,22				
Сумма 100,47			26 275		
Расчетный фактор			4379,2		
Формула минерала: $(Ca_{0,45}Fe_{0,05}^{2+}Na_{0,49}K_{0,01})_{1,00}(Mg_{0,34}Fe_{0,50}^{3+}Fe_{0,12}^{3+}Ti_{0,01}Al_{0,01}Mn_{0,02})_{1,00}(Si_{1,88}Al_{0,02})_{2,00}$					

Таблица 2
Параметры элементарных ячеек щелочных пироксенов

Минерал	a	b	c	β°	Источник
Эгирин	9,85	8,79	5,29	107,40	Дир, Хауи, Зусман, 1965
Омфацит	9,660	8,844	5,228	106,31	Edgar, Mottana, Magrae, 1969
Изученный пироксен	9,677	8,844	5,23	106,22	Данные авторов

расстояния рихтерита вычислены Н. И. Черновой). Состав примесей в рихтерит-асбесте и пироксене близок. Спектральным анализом в рихтерите установлены: титан, ванадий — до десятых долей процента; свинец, цинк, барий — сотые доли; никель, кобальт, молибден, цирконий, медь, германий — тысячные доли процента.

Отличия кристаллической структуры богатых натрием моноклинных пироксенов, к которым, наряду с эгирином и жадеитом, относится омфацит, от структуры других моноклинных пироксенов заметны уже по характеру их порошкограмм и свидетельствуют о производном характере структуры щелочных пироксенов от структуры диоксида (Гинзбург, Сидоренко, 1964), а не об их идентичности (Дир, Хауи, Зусман, 1965).

По рентгенометрическим данным среди пироксенов резко выделяются минеральные разновидности, принадлежащие к структурным группам эгирин-омфацита и авгит-диопсид-геденбергита. Причем в пределах первой группы порошкограмма позволяет выделить все три разновидности (эгирин, омфацит, жадеит) благодаря различию параметров их элементарных ячеек. Переходные структуры, отвечающие пироксенам промежуточного состава: эгирин-авгит или эгирин-диопсид, не обнаружены.

Как показали рентгеноструктурные исследования омфацита (Slagk, Parike, 1968), специфика его кристаллической структуры и отличия от

структуры других моноклинных пироксенов определяются упорядоченным расположением в последней октаэдрических катионов (Al , Fe^{3+}), (Mg , Fe^{2+}) и катионов с координационным числом — 8 — Ca и Na . Упорядоченность снижает пространственную группу симметрии омфацита до $P2_1$. Степень упорядоченности зависит от температуры образования и давления минералообразующей среды.

Это позволяет сделать вывод, что как структурный тип, так и параметры ячейки определяются прежде всего степенью упорядоченности октаэдрических катионов и условиями образования минерала.

По результатам рентгенометрической съемки Н. И. Черновой рассчитаны параметры элементарной ячейки алданского пироксена (табл. 2), которые хорошо совпадают с литературными данными для омфацита (Wagner, J., 1964; Edgar A. D., Mottana, Magrae, 1969). Дебаграммы короткопризматического и игольчатого пироксенов идентичны.

Находка щелочного пироксена гидротермального происхождения, обладающего структурой омфацита, представляет интерес с точки зрения расширения и уточнения представлений о соотношении строения кристаллической решетки с химическим составом внутри обширной группы минералов переменного состава, к которым относятся пироксены, а также представлений об условиях образования омфацита. Алданский щелочной пироксен в парагенезисе с микроклином является продуктом гидротермальной деятельности, завершившей мезозойский этап тектономагматической активизации Алданского щита. Тесные пространственные и возрастные взаимоотношения пироксеносодержащих гидротермально-метасоматических образований с интрузиями субщелочного магматического комплекса, глубина формирования которых, по-видимому, не превышала 500—700 м, позволяют предполагать, что гидростатические давления при их образовании не превышали 70—100 kg/cm^2 . Однако, учитывая, что формирование горстовых структур района происходило в условиях тангенциального сжатия, при котором отсутствовала свободная циркуляция гидротермальных растворов в открытых полостях, давление минералообразующей среды, возможно, было близко к литостатическому и составляло около 300—400 kg/cm^2 . Определить температуру образования пироксеновых метасоматитов и жил в настоящее время не представляется возможным, однако, учитывая, что температура образования кварцевых жил, завершающих гидротермальное минералообразование в участках развития пироксен-полевошпатовых метасоматитов, составляет 240—245°, можно предполагать, что она была выше этой величины.

Примечательно то, что на трехкомпонентной диаграмме состав — свойства, фигуративная точка, отвечающая составу изученного пироксена, ложится в полосу предполагаемого разрыва смешимости для пироксенов ряда эгирин — диопсид (Костюк, 1964), существование которого некоторыми исследователями справедливо ставится под сомнение (Перчук, 1966).

ЛИТЕРАТУРА

- Гинзбург И. В., Сидоренко Г. А. Некоторые особенности кристаллохимии пироксенов, выявленные при диагностике по дебаграммам. — Новые данные о минералах СССР, вып. 15, 1964.
- Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Д. Породообразующие минералы. Изд-во «Мир», 1965.
- Добрецов Н. Л., Кочкин Ю. Н., Кривенко А. П., Кутюлин В. А. Породообразующие пироксены. Изд-во «Наука». 1971.
- Костюк В. П. Дополнение к диаграмме диопсид — геденбергит — эгирин. — ДАН СССР, 1964, 156, № 3.
- Перчук Л. Л. О диаграмме состав — свойства для системы эгирин — геденбергит — диопсид и о возможности ограниченной смешимости в субсолидусе этой системы. — Записки Всесоюз. минер. об-ва, серия 2, ч. 95, вып. 5, 1966.

М. А. КУДРИНА

НИОБИЙ И ТАНТАЛ В ШЕЕЛИТАХ

Как известно, изучение распределения ниобия и тантала во многих минералах дает ценную геохимическую информацию, поскольку условия вхождения этих элементов и отношение между ними чутко реагируют на особенности химизма среды минералообразования.

Проведенное нами изучение содержания этих элементов в шеелите позволило получить данные, практически отсутствующие в литературе. Исходным материалом для исследования послужили образцы шеелитов, характеризующие различные типы вольфрамового оруденения в скарнах, грейзенах, высоко- и среднетемпературных кварцевых жилах и штокверках, в альбитовых метасоматитах и низкотемпературных кварцбаритовых и хрусталеносных жилах.

Определения пятиокисей ниобия и тантала проводились в лабораториях ВИМСа методами химического, спектрального (с предварительным химическим обогащением) и ядерно-физического анализов.

Содержание в шеелитах пятиоксида ниобия и тантала невелико. Оно составляет для ниобия тысячные и сотые доли процента, а для тантала — на порядок, а в некоторых типах месторождений и на два, ниже.

Отмечаются определенные вариации в содержании ниобия в шеелитах месторождений каждого генетического типа, но наиболее значительны они в месторождениях скарновой формации, среди которых по относительно высокому содержанию ниобия выделяются шеелиты магнетитовых скарнов.

Картина распределения тантала в шеелитах несколько иная. Наиболее низким уровнем концентрации тантала характеризуются шеелиты скарнов и низкотемпературных кварцевых жил. В шеелитах месторождений скарново-грейзенового, грейзенового и кварцево-жильного (высокотемпературного) генетических типов уровни концентрации тантала примерно равны. В шеелитах среднетемпературных кварцевожильных и штокверковых месторождений они заметно меньше. Наибольший уровень концентрации тантала (также как и ниобия) характеризует шеелиты из альбитовых метасоматитов.

Весьма показателен и другой аспект распределения тантала в шеелитах. Установлено, что уровень концентрации пятиоксида тантала в шеелитах проявляет явную зависимость от состава материнских интрузий, в то время как на содержании ниобия это отражается несущественно. Так, распределение тантала в шеелитах скарнов, образование которых в большей степени, чем других генетических типов месторождений, происходит в связи с широко дифференцированными гранитоидами, показывает наличие двух разностей шеелитов, одна из которых, как показывает фактический материал по шеелитоносным скарнам Алтая и

Таблица 1

Содержание Nb_2O_5 и Ta_2O_5 в шелитах скарновых месторождений

Рудная формация	Месторождение	Регион	№ обр.	Nb_2O_5	Ta_2O_5	$\frac{Nb_2O_5}{Ta_2O_5}$
W	Восточное	Горный Алтай	C-364a	0,0029	0,00017	17
			C-261	0,0026	0,00006	43
	Плитнинское		532/71	0,0028	He опр.	—
W	Горное	Горный Алтай	C-409	0,0027	He опр.	—
			Центральное	П-94	He опр.	0,00004
			П-98	< 0,0016	0,00017	—
	Латвасюрское	Приладожье	Пр.-446	0,0026	0,00026	10
Mo	Тырныауз	С. Кавказ	T-26	0,0058	0,00036	16
W		С. Кавказ		0,0040	He опр.	—
	Чохру-Дайрон	Ср. Азия	Ч-162	0,0046	< $4 \cdot 10^{-5}$	—
	Лянгар	Ср. Азия	Л-453	0,001	< $4 \cdot 10^{-5}$	—
Cu	Яхтон	Ср. Азия	Ях-160	0,0087	< $4 \cdot 10^{-5}$	—
Mo		Ср. Азия	Я-72	He опр.	< $4 \cdot 10^{-5}$	—
W	Ингичке	Ср. Азия	И-71	< 0,0016	< $4 \cdot 10^{-5}$	—
Au	Туим	Кузн. Алатау	T-147	0,0028	< $4 \cdot 10^{-5}$	—
Fe	Арыхское	З. Саян	A-5	0,0097	0,00006	160
W	Малый Медный Чайник	Забайкалье	M-448	0,009	сл.	—
			12	0,015	< $4 \cdot 10^{-5}$	—
Среднее по типу *				0,0048	0,00008	60

* В табл. 1—7 условно в пробах, показавших значения ниже предела чувствительности метода, для расчета среднего содержания взято: $Nb_2O_5=0,001\%$, $Ta_2O_5=0,00003\%$.

Анализы Nb_2O_5 и Ta_2O_5 проводились в ВИМС аналитиками: Болкуновой, Леоновой, Токмазис, Моркотинной, Юрченковой, Кравченко, Охримюк, Пурусовой.

Таблица 2

Содержание Nb_2O_5 и Ta_2O_5 в шелитах скарново-грейзеновых месторождений

Рудная формация	Месторождение	Регион	№ обр.	Nb_2O_5	Ta_2O_5	$\frac{Nb_2O_5}{Ta_2O_5}$
Sp—W	Майхура	Ср. Азия	M-452	0,004	< $4 \cdot 10^{-5}$	—
Cu—W	Восток-2	Приморье	89	0,0058	0,00011	52
	Лермонтовское		Л-156	0,0069	0,0012	5,8
			Л-157	0,0027	< $4 \cdot 10^{-5}$	—
P. м.—W	Ново-Колыванское	Г. Алтай	НК-1	< 0,002	0,00010	—
Среднее по типу				0,004	0,0003	13

Таблица 3

Содержание Nb_2O_5 и Ta_2O_5 в шелитах грейзеновых месторождений

Рудная формация	Месторождение	Регионы	№ обр.	Nb_2O_5	Ta_2O_5	$\frac{Nb_2O_5}{Ta_2O_5}$
Sp—W	Мало-Ангатуйское	Забайкалье	МА-201	0,006	0,00023	25
W	Горно-Колыванское	Г. Алтай	15-1/73	0,011	0,00088	12,5
Среднее по типу				0,008	0,0006	15

Таблица 4
Содержание Nb₂O₅ и Ta₂O₅ в шеелитах высокотемпературных кварцево-жильных месторождений

Рудная формация	Месторождение	Регион	№ обр.	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	$\frac{Nb_2O_5}{Ta_2O_5}$
Sn—W	Зун-Ундур	Забайкалье	76	Не опр.	0,0006	—
Cu—Mo	Куналейское		К-707	0,611	0,00026	42
W—Au	Бом-Горхон		34	0,014	Не опр.	—
			Бс-107	0,0033	0,00006	55
Среднее по типу				0,009	0,0003	30

Таблица 5
Содержание Nb₂O₅ и Ta₂O₅ в шеелитах из альбитовых метасоматитов

Рудная формация	Месторождение	Регион	№ обр.	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	$\frac{Nb_2O_5}{Ta_2O_5}$
Mo—Cu	Улуг-Алым	Восточный саян	У-147	0,08	0,003	27
W			86	0,09	0,0021	40
Среднее по типу *				0,085	0,0026	35

Таблица 6
Содержание Nb₂O₅ и Ta₂O₅ в шеелитах из месторождений среднетемпературных кварцево-жильных и штокверковых типов

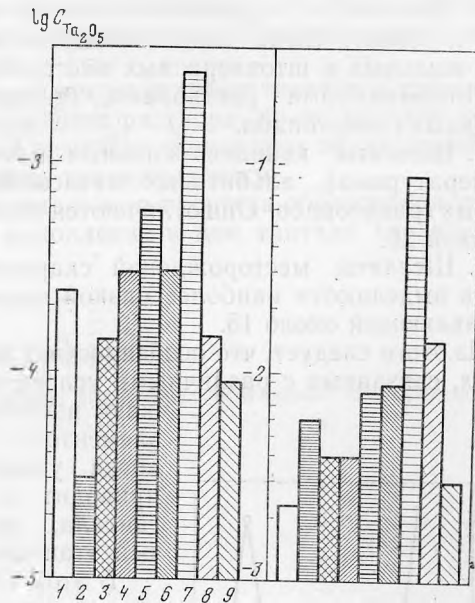
Рудная формация	Месторождение	Регион	№ обр.	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	$\frac{Nb_2O_5}{Ta_2O_5}$
Mo—W	Синегорское	Приморье	СГ-48	0,012	0,0001	120
		Казахстан	168-Ж	0,031	0,00006	500
Sn—W	Фестивальное	Приамурье	Ф-357	0,015	0,00029	51
		Хаб. Край	Б-449	0,0068	Не опр.	—
Cu—Mo	Тоштоузек	Горный Алтай	Т-76	0,014	0,00005	280
			Т-226	Не опр.	0,00006	—
		Казахстан	170-К	0,0041	0,00003	45
			ВК-59	Не опр.	0,0001	—
W—Au	Пешковское	Забайкалье	ПШ-11	<0,002	0,00032	—
			11	Не опр.	0,00009	—
Cu—Sn—W	Рудное	Приморье	158-Р	0,037	0,00023	160
		Казахстан	Б-4	0,0068	0,00012	56
Среднее по типу				0,014	0,00014	100

С. Кавказа, связана с постмагматической деятельностью поздних фаз кислых гранитоидов, а вторая («безтанталовые» и малотанталовые шеелиты) — скорее с ранними дифференциатами гранитоидов повышенной основности — гранодиоритами, диоритами и т. п.

Относительно кларка этих элементов в земной коре содержания ниобия в шеелитах значительно выше, а тантала (для большинства типов) — находятся в пределах кларка.

Рис. 1. Средние содержания пентоксида тантала и ниобия в шеелитах из месторождений различных генетических типов

- 1 — кларки;
- 2 — скарновых (в связи с гранитоидами повышенной основности);
- 3 — скарновых (в связи с кислыми гранитами);
- 4 — скарново-грейзеновых;
- 5 — грейзеновых;
- 6 — высокотемпературных кварцевожильных с безрудными околожильными грейзеновыми оторочками;
- 7 — альбитовых метасоматитов;
- 8 — среднетемпературных кварцевожильных и штокерковых с околорудной серицитизацией, пиритизацией и т. д.;
- 9 — низкотемпературных кварцевожильных (жилы альпийского типа, с антимонитом, баритом и т. д.)



В то же время наблюдаются отчетливые различия в уровнях накопления этих элементов в шеелитах из месторождений различных типов, которые достигают для этих элементов 25—30 кратного (рис. 1).

Наиболее низкие концентрации ниобия отмечаются в шеелитах из низкотемпературных кварцевых жил. Концентрация повышается в шеелитах скарнов, скарново-грейзеновых и грейзеновых месторождений и еще более — в шеелитах высоко- и среднетемпературных кварцевожильных месторождений до максимального в альбитовых метасоматитах.

Преимущественная концентрация тантала в шеелитах, образованных рудоносными растворами — производными кислых дифференциатов гранитоидов, может быть связана с кристаллохимическими особенностями ниобия и тантала, в частности с различной величиной их электроотрицательности (210 — для тантала и 230 — для ниобия), что в большей степени сближает тантал с алюминием (220), а ниобий с железом (235).

Интересно проследить изменение величины ниобий-танталового отношения в шеелитах различных условий минералообразования (рис. 2). По величине этого отношения все шеелиты могут быть разбиты на три группы.

Таблица 7

Содержание Nb_2O_5 и Ta_2O_5 в шеелитах из низкотемпературных кварцево-жильных месторождений

Рудная формация	Месторождение	Регион	№ обр.	Nb_2O_5	Ta_2O_5	$\frac{Nb_2O_5}{Ta_2O_5}$
W	Ак-Булак	Г. Алтай	АК-168	0,0050	0,00011	45
	Ильдегем		И-445	0,0024	0,00004	—
Sb—W	Пелингичей	Пол. Урал	П-451	0,0019	0,00004	—
	Кайвинское	Кузн. Алатау	К-450	0,002	0,00007	—
		Кузн. Алатау	11	не опр.	0,0002	—
Среднее по типу				0,003	0,00009	33

1. Шеелиты с высокой величиной ниобий-танталового отношения (100 и более). Сюда входят шеелиты из среднетемпературных кварцево-жильных и штокверковых месторождений и скарны, образованные гидротермальными растворами, генерируемыми с интрузиями более основных гранитоидов.

2. Шеелиты кварцево-жильных месторождений (высоко- и низкотемпературных), альбитовых метасоматитов и скарнов, производных близких гранитоидов. Они отличаются величиной отношения $Nb_2O_5 : Ta_2O_5$, близкой 30.

3. Шеелиты месторождений скарново-грейзенового и грейзенового типов выделяются наиболее низкой величиной отношения $Nb_2O_5 : Ta_2O_5$, составляющей около 15.

Из этого следует, что особенности поведения ниобия и тантала в шеелитах, связанных с различными условиями минералообразования, отражают известные общие черты геохимии этих элементов в постмагматическом процессе, когда увеличение кислотности растворов приводит к относительному накоплению тантала, достигая максимума в грейзеновый этап минералообразования.

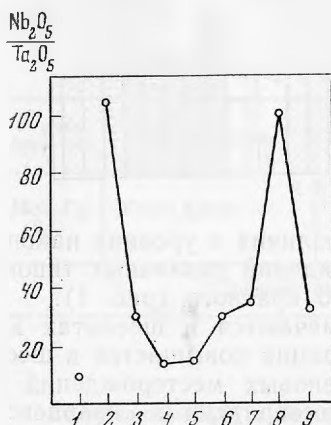


Рис. 2. Величины отношений $Nb_2O_5 : Ta_2O_5$ в шеелитах из месторождений различных типов. Обозначения см. рис. 1

В этом отношении любопытно сравнить характер изменчивости тантало-ниобиевого отношения в шеелитах с другими рудными минералами, в частности касситеритом и вольфрамитом, встречающимися в близких типах месторождений, нередко совместно с шеелитом. Согласно М. В. Кузьменко (1973 г.), касситерит из кварцевых жил, производных танталоносных гранитов, имеет ниобий-танталовое отношение 20, а из околожильных грейзенов — 1; вольфрамит из кварцевых жил — 18, а из околожильных грейзенов — 4, т. е. в касситерите и вольфрамите, как и в шеелите, в грейзеновый этап минералообразования фиксируется относительное накопление тантала. Однако специфика образования шеелита, обуславливаемая его кристаллизацией в нейтральных средах, определяет и особые черты распределения в нем ниобия и тантала. Не случайно шеелит приурочен не к типичным грейзеновым ассоциациям с топазом и другими минералами, а к мусковитовым и полевошпатовым фациям грейзенов, характеризующимся меньшей кислотностью среды минералообразования, что делает понятным существенное преобладание в нем ниобия, в то время как в минералах типично грейзеновых ассоциаций ниобий и тантал концентрируется примерно в равных количествах, а иногда соотношение бывает даже в пользу тантала.

Все изложенное выше позволяет наметить следующие основные черты распределения примеси ниобия и тантала в шеелите.

1. Шеелит не является концентратором ниобия и тантала, но тем не менее эти элементы постоянно присутствуют в нем.

2. Физико-химические особенности кристаллизации шеелита (главным образом, в нейтральных средах) определяют относительное накопление в нем ниобия, содержание которого в отличие от тантала в несколько раз превышает кларковые.

3. В шеелитах, связанных с различными режимами минералообразования проявляются резкие вариации содержаний ниобия и тантала, достигающие для каждого из этих элементов 25—30 кратного.

4. Наибольший уровень накопления ниобия и тантала свойственен

шеелитам из альбитовых метасоматитов. Особенности геохимии ниобия и тантала в них очевидно связаны с повышенной щелочностью родоначальных гранитоидных интрузий.

5. Установлена связь между уровнем вхождения тантала в шеелиты и условиями генерации рудообразующего раствора: более высокие концентрации тантала характерны для шеелитов гипогенных образований — производных кислых дифференциатов гранитных магм.

6. На всем протяжении гидротермального процесса образования шеелита, наибольшее относительное накопление в нем тантала характеризует грейзеновый этап.

ЛИТЕРАТУРА

Кузьменко М. В. Геохимия тантала и генезис эндогенных танталовых месторождений. Диссертация, М., 1973 г.

Л. М. ЛЕБЕДЕВ, Л. П. ШУРМАНОВ

**СИНТЕЗ ХАЛЬКОПИРИТА
В СЕРОВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ РАССОЛАХ ЧЕЛЕКЕНА**

Исследуя систему Cu-Fe-S П. Б. Бартон и Б. Дж. Скиннер (1970) отмечают, что «несмотря на многократные исследования этой важной для минералогии системы, приходится признать, что она до сих пор относится к числу наиболее запутанных тройных сульфидных систем», поэтому изучение этой системы на основе природных сероводородсодержащих гидротерм представляет определенный интерес.

В течение нескольких лет, при проведении стационарных исследований на Челекене авторами проводились эксперименты по синтезу сульфидов тяжелых металлов (Cu, Pb, Zn, Hg, Bi и др.) на основе термальных рассолов, содержащих сероводород.

Для проведения экспериментов была выбрана скважина У-1, которая ввиду некоторого своеобразия в каптировании оголовка оказалась наиболее удобной для этого.

Скважина У-1 расположена в пределах урочища Кыр-Кызыл-Тепе, в 170 м западнее одноименного разлома. Пробурена она в 1903 г. до глубины 311 м и дренирует первый водоносный горизонт. Вступила в эксплуатацию в 1935 г., а в 1949 г. для повышения дебита скважины было проведено снижение уровня излива на 3,2 м. Оголовок скважины был оборудован в виде квадратного зацементированного бассейна размером 1,70×1,65 м.

Содержащие сероводород (до 8 мг/л) хлоридные натриево-кальциевые рассолы этой скважины представляют собой сильно разбавленные золи, дисперсной фазой которых является моносульфид железа. Коллоидная природа растворов подтверждается исключительно ярко проявляющимся эффектом Тиндаля. При поступлении золь из водоносного горизонта на поверхность, в каптажный бассейн, происходит их частичная коагуляция. Химический состав рассолов приведен в табл. 1.

Изучение взаимодействия этих золь с металлической медью проводилось путем погружения медных стержней или ее стружки (заключенной в перфорированные полиэтиленовые ампулы) в колодец У-1 на глубину 1 м и выдерживании их там в течение нескольких месяцев. Особенностью происходящих реакций является вовлечение в них коагулятов моносульфида железа.

Исследование медных стержней, выдержанных в указанных условиях в течение восьми месяцев, показало, что за этот срок они покрываются довольно толстой (3 мм) коркой новообразованных сульфидов. Изучение под микроскопом позволило установить четыре новообразованных сульфида — халькозин, дигенит, борнит и халькопирит, образующих последовательные зоны вокруг стержня элементарной меди (рис. 1).

Таблица 1

Химический состав рассола скважины У-1
(дата отбора — апрель 1968 г., аналитик И. Б. Никитина)

Компоненты	мг/л	мг-экв/л	% экв.
Na ⁺	70 910	3083	70,76
K ⁺	510	13,28	0,300
Li ⁺	7,6	1,1	0,025
Rb ⁺	<0,4	—	—
Cs ⁺	<0,12	—	—
Ca ²⁺	20 200	100,2	23,17
Mg ²⁺	3 040	250	5,70
Fe ²⁺	4,2	0,15	0,008
Fe ³⁺	≤0,02	—	—
Сумма катионов	94 671,8	—	99,958
Cl ⁻	158 000	4446,75	99,68
Br ⁻	672	8,40	0,183
I ⁻	25,40	0,20	0,004
SO ₄ ²⁻	149,8	3,12	0,07
HCO ₃ ⁻	33,5	0,55	0,012
HBO ₃ ⁻	109,20	—	—
Сумма анионов	158 330,70	—	99,954
H ₂ S	7,20	—	—
CO ₂	109,00	—	—
Pb	Следы	—	—
Cu	0,47	—	—
Zn	Нет	—	—
As	0,5	—	—
Общая минерализация	253 777,95	—	—
pH	5,7	—	—
Eh	-95mV	—	—
t °C	58°	—	—

Новообразованные фазы подтверждены рентгенометрически (табл. 2). Дигенит и халькопирит были проанализированы методами рентгено-спектрального анализа на микроанализаторе MS-46 (аналитик В. Ермилов) (табл. 3).

Зона, сложенная халькозином, представлена пористым агрегатом пластинчатых кристалликов его; она непосредственно окружает реликтовый стержень металлической меди (рис. 2, а); на периферии халькозиновая зона переходит в дигенитовую, сложенную однороднозернистым агрегатом изометричных зерен светло-голубого цвета; нередко дигенит непосредственно нарастает на пластинчатые кристаллики халькозина. На границе с последующей, борнитовой зоной многие кристаллики дигенита, а иногда и халькозина псевдоморфно замещены борнитом. Борнитовая зона сложена однородным агрегатом мелких (0,01 мм) изометричных зерен (рис. 2, б). В зернистой массе борнита отмечается большое количество реликтового дигенита и, кроме того, множество зерен его замещается халькопиритом. И, наконец, периферическая зона сложена плотным однороднозернистым халькопиритом. Размеры зерен варьируют от 0,07 до 0,2 мм. Эта зона наиболее плотная. В халькопирите отмечаются редкие округлые включения пирита (рис. 2, в).

Изучение отражательной способности новообразованных дигенита, борнита и халькопирита проводилось на установке ПИОР с автоматиче-

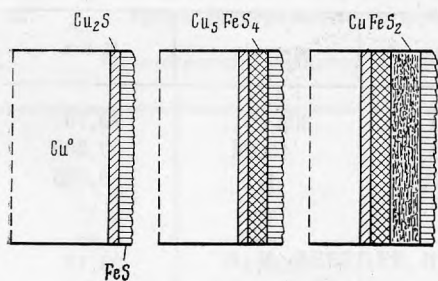


Рис. 1. Схема последовательности образования сульфидов на медных стержнях

Рис. 2. Агрегаты новообразованных сульфидов меди и железа. Ув. 90

- a* — халькозин-дигенитовая зона,
- b* — борнитовая зона,
- в* — халькопиритовая зона

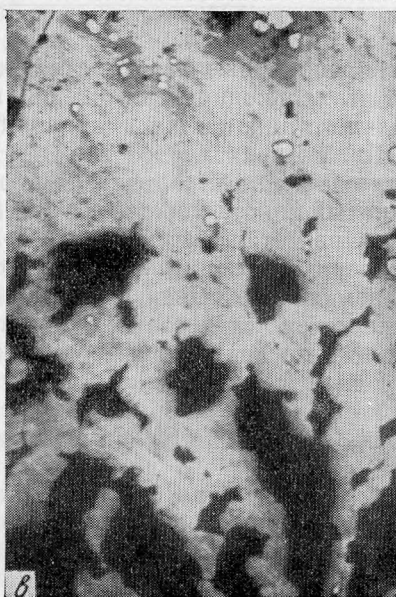
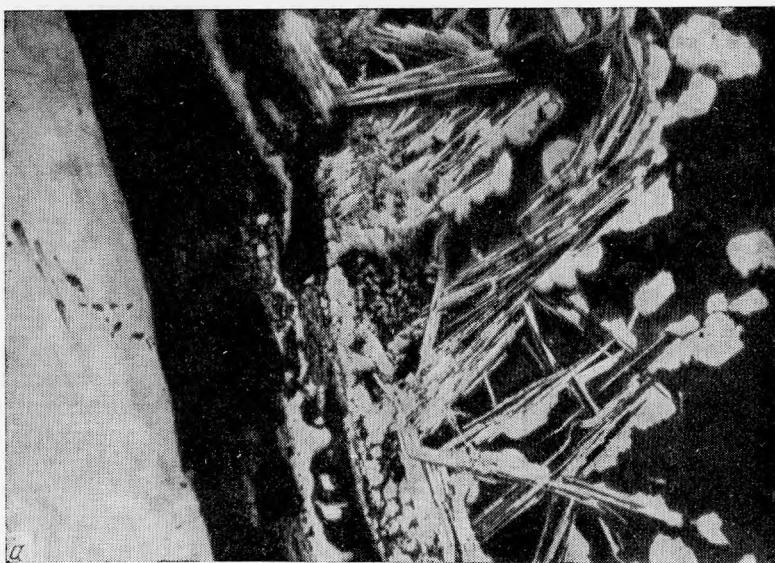


Таблица 2

Значения межплоскостных расстояний новообразованных халькозина, дигенита, борнита и халькопирита

№№ пп	Халькозин+ + дигенит		Халькозин		Дигенит		Борнит				Халькопирит			
	исслед.		B. and T.		B. and T.		исслед.		B. and T.		исслед.		B. and T.	
	J	d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n
1	4	3,32	3	3,39										
2			1	3,31			4	3,26	4	3,31	5	3,33		
3	1	3,18	2	3,21	4	3,21								
4							4	3,15	6	3,18				
5	2	2,99	2	3,05	1	3,05								
6							8	3,00			10	3,04	10	3,03
7									1/2	3,01				
8			1/2	2,97										
9	4	2,85	2	2,83										
10			1/2	2,84										
11	4	2,77			4	2,79	4	2,79	2	2,80				
12							4	2,72	5	2,74				
13			1	2,73										
14	5	2,61	1	2,67			1	2,61	1/2	2,63	1	2,67	1/2	2,63
15			1/2	2,58										
16	2	2,51	1	2,54	1/2	2,53								
17							4	2,49	4	2,50				
18			2	2,47										
19	7	2,35	7	2,40	1/2	2,40								
20	1	2,26	1/2	2,34										
21	2	2,15	2	2,22										
22	1	2,12	1	2,14	1	2,17	4	2,14	2	2,13				
23									1/2	2,11				
24	2	2,04	1	2,06			2	2,04			3	2,03		
25	10	1,948	8	1,969	10	1,973								
26	10	1,922	1/2	1,937			10	1,922	10	1,937				
27	10	1,843	10	1,870	1/2	1,877								
28													4	1,865
29													1	1,859
30							8	1,856			9	1,856	8	1,854
31			1/2	1,787	1/2	1,781	1	1,741			1	1,755		
32	5	1,667	4	1,695	3	1,636								
33							3	1,651	3	1,652				
34	3	1,616	2	1,645										
35											9ш	1,591	6	1,531
36			1/2	1,588			4ш	1,580	1	1,534			1/2	1,537
37													2	1,573
38							2	1,535	1	1,534				
39													1/2	1,518
40	1	1,494	2	1,514										
41							1	1,479	1/2	1,474				
42			1/2	1,471										
43							2	1,422	2	1,427				
44					1	1,335								
45							2	1,372	2	1,370				
46	1	1,337	1	1,351										
47											2	1,325	1	1,323
48					1/2	1,320							1/2	1,303

Таблица 2 (окончание)

№№ пп	Халькозин+ дигенит		Халькозин		Дигенит		Борнит				Халькопирит			
	исслед.		B. and T.		B. and T.		исслед.		B. and T.		исслед.		B. and T.	
	J	d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n
49	3	1,263	3	1,278			2	1,266						
50	3	1,241					1	1,232						
51													1	1,214
52							2ш	1,204			4ш	1,193	3	1,205
53	3	1,132			2	1,139								
54	3	1,114	1	1,119			7	1,115	5	1,119				
55	3	1,098												
56							1ш	1,079			4ш	1,072	6	1,077
57	3	1,066	6	1,074	1	1,074							3	1,069
58	3	1,058					1	1,052	1	1,053				

Лаборатория рентгено-структурного анализа ИГЕМ АН СССР, аналитик А. С. Анисимова.

Таблица 3
Состав новообразованных дигенита и халькопирита

	Хим. элементы	Cu	Fe	S
Дигенит	%	76,67	—	21,36
	атомн. кол.	1,206	—	0,666
Халькопирит	%	34,95	29,47	33,36
	атомн. кол.	0,550	0,527	1,040

ской регистрацией результатов измерений. Спектры отражения этих минералов в диапазоне длин волн от 440 до 740 нм были любезно сняты Л. Н. Вяльсовым. На рис. 3 приведены кривые дисперсии отражательной способности новообразованных и стандартных дигенита, борнита и халькопирита. При построении этих кривых в расчетах были приняты эталонные данные кремния Si. Колориметрические кривые I_n и I_c имеют подобный характер, но расположены на различных уровнях: кривая

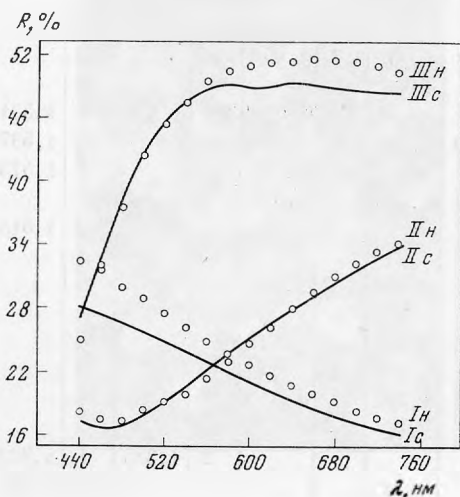
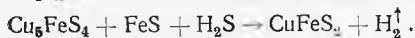
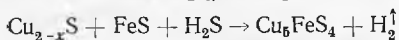
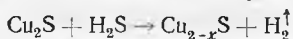
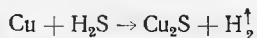


Рис. 3. Кривые дисперсии отражательной способности дигенита (I), борнита (II) и халькопирита (III). Сняты в Лаборатории минералогии АН СССР

новообразованного дигенита на всем протяжении спектра расположена выше. Она отвечает минеральному виду Cu_{2-x}S с x равным $\sim 0,2$. Спектр отражения борнита (кривая *IIIн*) полностью соответствует стандарту (кривая *IIIс*). Кривая *IIIн* графически интерпретирует данные измерений отражательной способности новообразованного халькопирита. Отличия ее от кривой *IIIс* не выходят за пределы точности измерений ($\pm 3\%$ относит.).

Таким образом, в хлоридных натриево-кальциевых рассолах, обогащенных сероводородом и содержащих частицы коллоидного моносulfида железа при поступлении в них меди, в условиях нормального атмосферного давления и относительно низкой температуры, образуются халькозин, дигенит, борнит и халькопирит.

Характер протекающих реакций при образовании этих сульфидов и их последовательность могут быть выражены в следующем виде:



Наличие в системе избытка серы и железа обуславливает образование и устойчивость высокосернистого сульфидов меди и железа — халькопирита.

ЛИТЕРАТУРА

- Баргон П. Б., Скиннер Б. Дж. Устойчивость сульфидных минералов.— В сб. Геохимия гидротермальных рудных месторождений. Изд-во «Мир», 1970.
- Berry L. G. and Thompson R. M. X-ray powder data for ore minerals: the peacock atlas. New York, 1962.

Г. О. ПИЛОЯН, Г. П. КЛИЕНТОВА, Б. Н. КОЛОДИЕВ,
М. А. ЛИЦАРЕВ

ОБ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОМ ЭФФЕКТЕ 280—380° С НА КРИВОЙ ДТА СИНТЕТИЧЕСКОГО ФТОРФЛОГОПИТА

Насколько известно авторам, сведения о наличии тепловых эффектов в синтетической слюде отсутствуют в литературе. Нами для синтетического фторфлогопита обнаружен экзотермический эффект в интервале температур 280—380° С, а также два очень незначительных экзозффекта, проявляющихся скорее в виде перегибов при температурах 500 и 860° С. Первым двум эффектам из указанных трех соответствуют четко проявляющиеся на кривых ТГ и ДТГ изменения потери веса образца.

Появление экзотермического эффекта 280—380° С на кривых ДТА природных слюд — явление довольно обычное (Цветков и Вальяшихина, 1956; Иванова, 1961). Выдвинуто несколько гипотез, объясняющих природу этого эффекта, а именно:

- 1) сгоранием слюдяной пыли (Шмакова, 1942);
- 2) выгоранием органических примесей (Брехунец и др., 1971);
- 3) процессами окисления (закуси железа, хрома) (Шмакова, 1942; Лазаренко, 1955; Цветков и Вальяшихина, 1956);
- 4) упорядочением деформированных при измельчении слюды участков (Цветков и Вальяшихина, 1956);
- 5) обратимым процессом сближения части гидроксидов с атомами кислорода октаэдрического слоя вследствие тепловых колебаний (Мецик и др., 1972). Однако полного убедительного объяснения природы рассматриваемого экзотермического эффекта до настоящего времени не найдено.

Исследовавшиеся в настоящей работе образцы фторфлогопита, синтезированного при $t > 1350^\circ \text{C}$ методом кристаллизации из расплава в железных тиглях (Аникин, Рудич, 1960), были нарезаны для термического анализа ножницами. Валовой химический состав исследуемой слюды приведен ниже

Химический состав фторфлогопита (в вес.%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	F	Na ₂ O	K ₂ O	п.п.п.	O-F	Σ
42,60	13,50	0,07	28,07	8,32	0,18	9,58	0,70	3,50	99,52

Методом ИКС ранее было показано наличие в наших образцах как молекулярной, так и гидроксильной воды (Архангельский и др., 1971). Проведенное в ИГЕМ определение воды методом Пенфильда показало,

что в исследуемом фторфлогопите содержится 0,46% H_2O^- и 0,20% H_2O^+ (аналитик М. Г. Замуруева).

На рис. 1 приведены термические кривые исследованных образцов, записанные на установке «Дериватограф». Условия регистрации: скорость нагрева — 10 град/мин., эталон Al_2O_3 , термopара Pt — Pt+10% Rh, навески вещества 0,6—2,3 г. На рис. 2 приведена дериватограмма образца фторфлогопита.

Наиболее интересный факт, на который указывают данные термического анализа, — это удаление воды в интервале рассматриваемого экзотермического эффекта 280—380°С. Именно этим можно объяснить соответствующую потерю веса образцов (рис. 2), так как, согласно (Лейзерзон, 1962; Аникин, Матвеев, 1970), выделение фтора и других элементов

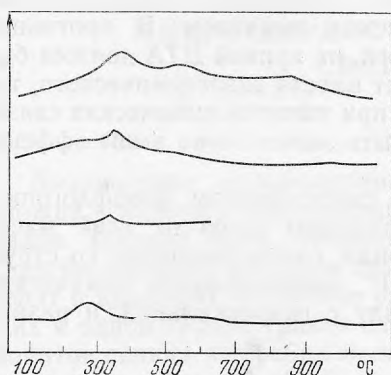
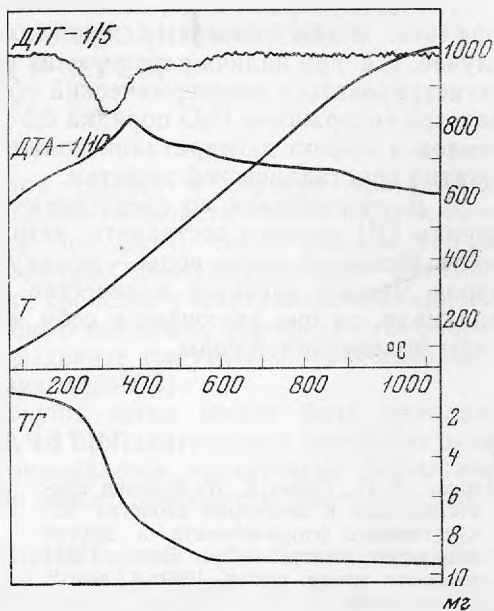


Рис. 1. Термограммы образцов исследованного фторфлогопита

Рис. 2. Дериватограмма синтетического фторфлогопита. Навеска 2309,3 мг. Размер частиц в пробе < 0,7 м м



из кристаллической структуры фторфлогопита происходит при гораздо более высоких температурах. Повторное нагревание прокаленных образцов на следующий день и через несколько месяцев, а также съемка кривых при охлаждении показали, что, в противоположность предположениям работы (Мецик и др., 1972), экзотермический эффект необратим.

Одной из его причин, наряду с окислением присутствующего в незначительном количестве железа, может являться изменение объема кристалла слюды в результате удаления воды в интервале температур этого эффекта. Для проверки данной гипотезы были произведены на одном и том же образце фторфлогопита измерения параметра c кристаллической решетки в исходном состоянии и после нагрева до 400°С. Съемка производилась на Мо-излучении, методом Лауэ и качания. Использовалась камера РКОП на рентгеновской установке УРС70-К1. Погрешность измерений составляла $\pm 0,05$ Å. Результаты показали, что после нагревания исходный параметр c , равный 10,30 Å, заметно уменьшился (до 10,00 Å).

Известно, что сжатие кристаллической решетки сопровождается выделением энергии (Ландау, Лифшиц, 1965) и тем большим, чем больше изменяется объем. В нашем случае изменение объема составляет более 1—2%, т. е. достаточно большое. По порядку величины (десятые доли калории на грамм вещества) экзотермический эффект сопоставим с энергией, выделяемой при сжатии фторфлогопита. Следовательно,

сжатие его кристаллической решетки вдоль оси С за счет удаления воды из межслоевого промежутка может быть одной из причин появления экзотермического эффекта на кривой ДТА. Это согласуется с работами (Noda and Roy, 1956; Лиопо, Мецик, 1964; Нода, Яманиси, 1964), в которых доказано, что у более гидратированных флогопитов больше и межслоевой промежуток $d_{[100]}$ и что при удалении воды из нагреваемого флогопита наблюдается необратимая усадка его кристаллов, а при переходе от фторфлогопитов к гидроксилфлогопитам [последние более гидратированы, чем их фтористые аналоги (Лейзерзон, 1962)], параметр c возрастает.

Если наша гипотеза верна, то ее следствием будут следующие положения.

1. Молекулярная вода, выделяющаяся в интервале температур экзотермического эффекта, слабо связана с кристаллическим каркасом. В противном случае, т. е. при наличии химических связей, на кривой ДТА должен был регистрироваться эндотермический эффект вместо экзотермического, так как при содержании H_2O порядка 0,5% и при наличии химических связей тепловой эффект дегидратации должен быть значительно выше эффекта сжатия кристаллической решетки.

2. В соответствии со следствием 1 в синтетическом фторфлогопите группы ОН должны составлять незначительную долю от всей массы воды. Основная масса воды — молекулярная, слабо связанная со структурой. Что же касается количества H_2O^+ , определяемого химическим анализом, то оно включает в себя, наряду с гидроксильной, и разные типы молекулярной воды.

ЛИТЕРАТУРА

- Аникин И. Н., Рудич К. Н. Условия кристаллизации и некоторые свойства искусственного фторфлогопита и других продуктов синтеза.— Тр. Всес. НИИ пьезоопт. минер. сырья, 1960, 4, вып. 2.
- Архангельский И. В., Колодиев Б. Н., Комиссарова Л. Н., Фотченков А. А. ОН-группы в монокристаллах синтетического, фторфлогопита.— ДАН СССР, 1971, 199, № 6.
- Брехунец А. Г., Манк В. В., Суюнова З. Э., Тарасевич Ю. И. Ядерный магнитный резонанс в монокристалле флогопита.— Украинск. химич. журнал, 1971, 37, № 6.
- Иванова В. П. Термограммы минералов.— Записки Всес. мин. общ-ва, 1961, ч. 90, вып. 1.
- Лазаренко Е. К. Исследование хромсодержащих слюд.— В сб. «Исследование минерального сырья», Госгеолтехиздат, 1955.
- Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика, т. 7, Теория упругости.— «Наука», 1965.
- Лейзерзон М. С. Синтетическая слюда.— М.— Л., Госэнергоиздат, 1962.
- Лиопо В. А., Мецик М. С. Изучение процессов гидратизации и вермикулитизации кристаллов флогопита.— В сб. «Рентгенография минерального сырья», № 4. «Недра», 1964.
- Мецик М. С., Шишелова Т. И., Соколов К. Я. Исследование дегидратации слюд и слюдопластовых материалов методом ИК-спектроскопии.— Тр. Иркутского политехн. ин-та, 1972, вып. 71.
- Нода Т., Яманиси. Гидротермальный синтез фтороксифлогопита.— Когё какаку дзасси, 1964, 67, № 2.
- Шмакова Г. В. Влияние степени дисперсности на характер кривых нагревания мусковита.— Записки Всеросс. мин. общ-ва, 1942, ч. 71, № 1—2.
- Цветков А. И., Вальяшихина Е. П. Материалы по термическому исследованию минералов. 3. Слюды.— Труды Ин-та геол. рудн. месторожд., петрогр., минерал. и геох., вып. 4. Изд-во АН СССР, 1956.
- Noda T., Roy R. ОН—F exchange in fluorine phlogopite.— Amer. Mineral., 1956, 41, N 11—12.

О. Л. СВЕШНИКОВА

МИКРОТВЕРДОСТЬ СУЛЬФОАНТИМОНИТОВ
СВИНЦА И СЕРЕБРА

Диагностика сульфoантимонитов свинца и серебра чрезвычайно сложна вследствие поразительной близости свойств многих из этих минералов. Именно этим объясняется тот факт, что в течение 150 лет к фрейеслебениту относили два различных минеральных вида: фрейеслебенит и диафорит. Наиболее близки свойства у минералов, принадлежащих к одной группе (ранее нами было показано, что среди сульфoантимонитов свинца и серебра можно выделить три группы: фрейеслебенита, андорита и овихиита (О. Л. Свешникова, 1975).

Если выделение названных групп легко может быть выполнено с помощью рентгеновского метода, то при диагностике отдельных минералов внутри групп этот метод оказывается практически бессильным. Решающее значение в этом случае может приобрести измерение микротвердости сульфосолей.

Микротвердость сульфoантимонитов свинца и серебра изучена слабо. В наиболее крупных отечественных и зарубежных сводках по микротвердости рудных минералов (И. А. Пудовкина, 1957; С. И. Лебедева, 1963, 1969; F. Nakhla, 1956; С. Бови и Тэйлор, 1959; В. Jong and Millman, 1964; E. Rågpmåa, 1963) отсутствуют какие-либо сведения о таких минералах, как физелиит, рамдорит и фрейеслебенит. Для последнего, правда, имеются данные у С. И. Лебедевой, но они, по замечанию самого автора, получены на недостоверном материале.

Несколько лучше дело с изучением микротвердости диафорита и андорита. Для андорита значения микротвердости можно найти у Янга и Пернамаа, а для диафорита у Янга и Л. Н. Индолева (1962), овихиит чаще других привлекал внимание исследователей. Сведения о его микротвердости имеются у И. А. Пудовкиной (1957), Л. Лоуренса (L. Lawrence, 1962), Л. Н. Индолева (1964) и Д. А. Тимофеевского (1967). Однако опубликованные этими авторами значения микротвердости овихиита обнаруживают значительные расхождения.

Микротвердость изучалась нами на микротвердомере ПМТ-3. Измерения проводились при постоянной для каждого минерала нагрузке, значения которой указаны в табл. 1. Время действия нагрузки — 10 сек. Исследуемый материал в большинстве случаев представлял собой запрессованные в брикеты разноориентированные зерна минералов.

Учитывая отсутствие кристаллографически ориентированных срезов, для получения достоверных и наиболее характерных значений твердости минералов в большинстве случаев производились массовые замеры микротвердости (25—30), а при обработке полученных таким образом результатов использовался один из методов математической статистики,

Таблица 1
Микротвердость сульфоантимонитов свинца и серебра

Минерал	Образец	Месторождение	Колич. обр.	Число замеров	Пределы значений H , кг/мм ²	Интервал, включающий 90% значений, кг/мм ² (для статистических замеров)	Средние значения			Форма отпечатка	Коэфф. анизотропии	Оптимальная нагрузка, г
							H_1	H_2	H_3			
Овихиит		Усть-Теремки, СССР	5	102	110—232	115—210	125	205	130		$K'_{H_1} = 1,64$ $K'_{H_2} = 1,25$	20
							$H_{\text{ср.}} = 162$ под $\angle 45^\circ$ к удлинению					
Фрейслебенит	27 889	Иендельэнсина, Испания	3	50	101—189	113—175	143	172	117		$K'_{H_1} = 1,20$ $K'_{H_2} = 1,34$	20
							$H_{\text{ср.}} = 157$ под $\angle 45^\circ$ к спайн.					
	9 582	Бройнсдорф, ГДР	2	24	96—189	104—179	140	180	115		$K'_{H_1} = 1,28$ $K'_{H_2} = 1,39$	20
							$H_{\text{ср.}} = 160$					
Диафорит	47 781	Бая Сприе, Румыния	2	45	100—238	123—231	160	220	—	Квадрат	$K'_{H_2} = 1,38$	30
	9 572	Пршибрам, ЧССР	2	47	156—238	172—223	195		—	»	—	30
	47 790	Сан Фозе дель Кро, Мексика	1	25	184—251	186—229	190		—	»	—	30
	47 780	Фрайберг, ГДР	1	9	179—247		205 ср арифм.		—	»	—	30

Таблица 1 (окончание)

Минерал	Образец	Месторождение	Колич. обр.	Число замеров	Пределы значений H , кг/мм ²	Интервал, включающий 90% значений кг/мм ² (для статистических замеров)	Средние значения			Форма отпечатка	Козфф. анизотропии	Оптимальная нагрузка, г
							H_1	H_2	H_3			
	Обр. Н. В. Максимовой	Иендельэнсина, Испания	1	7	179—205		190 ср. арифм.	—	»	—	30	
	T-V-26а, T-VI-120; T-C	Усть-Теремки, СССР	3	15	159—247		194 ср. арифм.	—	»	—	30	
Андорит	Андорит	Николаевское, СССР	2	31	160—247	170—244	180	225	»	$K'_{H_2} = 1,32$	30	
	Обр. Ш. Коха	Бая Сприе	1	21	155—268	168—250	184	223	»		»	
Рамдорит	47 758 (фаза $AgPb_2Sb_3S_7$)	Потоси, Боливия	1	3	200—203		201—ср. арифм.		»		20	
	Синтезированный		3	9	192—204		197 ср. арифм.		»		»	
Физелиит	11 110	Хержа, Румыния	1	29	113—182	121—175	128	157	»	$K'_{H_2} = 1,23$	20	

а именно метод нахождения наиболее вероятных значений твердости путем построения вариационных кривых (С. И. Лебедева, 1963). В тех случаях, когда различный характер и форма отпечатка давали возможность сгруппировать результаты измерения по сечениям, соответствующим определенным кристаллографическим направлениям, обработка результатов проводилась также путем нахождения среднего арифметического — H_{cp} из нескольких замеров микротвердости. Все результаты измерений и вычислений приведены в табл. 1, для некоторых минералов построены также графики (рис. 1—3).

Из табл. 1 видно, что для всех сульфoантимонитов свинца и серебра характерен большой разброс значений микротвердости, причем интервалы значений микротвердости различных минералов часто перекрывают друг друга. Это затрудняет использование полученных данных в общем виде для диагностических целей. Однако математическая обработка результатов, полученная с учетом различной кристаллографической ориентировки сечений, позволила выявить для каждого из минералов группы свои, наиболее для него характерные, значения микротвердости.

Проведенное исследование показало, что все сульфoантимониты свинца и серебра обнаруживают анизотропию твердости. При характеристике анизотропии твердости С. И. Лебедева (1963) предлагает различать два рода анизотропии: I рода — полярную, изменяющуюся в пределах одной плоскости (грани) в зависимости от кристаллографического направления и II рода — ретикулярную, связанную с атомной плотностью грани кристалла, различную на разных гранях и параллельных им сечениях или семействах граней одного и того же кристалла. Для количест-

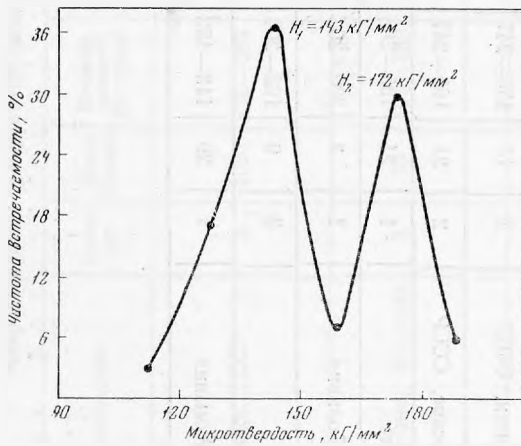
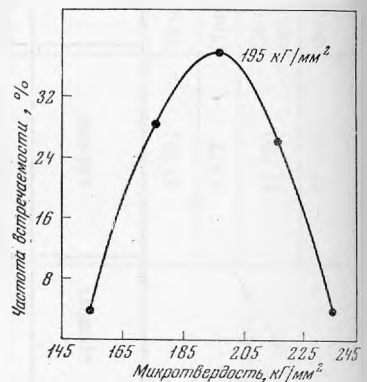
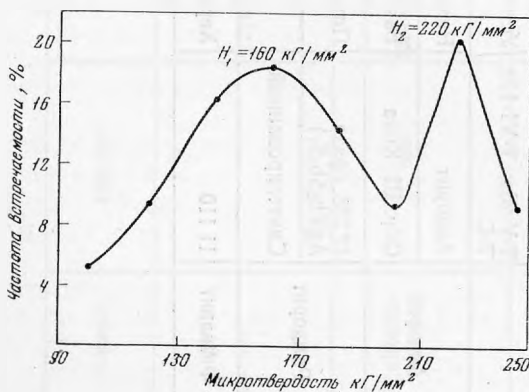


Рис. 1. Вариационная кривая твердости фрейслейбенита. Анизотропные сечения (м-ние Йендельзена, обр. 27889)

Рис. 2. Вариационная кривая твердости диафорита (м-ние Бая Сприе, обр. 47781)

Рис. 3. Вариационная кривая твердости диафорита (м-ние Пршибрам, обр. 9572)



венной оценки степени анизотропии твердости предложен коэффициент анизотропии $K_H = H_{\max}/H_{\min}$. Для каждого минерала K_H колеблется в сравнительно небольших пределах, и поэтому может быть использован в качестве дополнительной характеристики при диагностике близких по твердости минералов.

По характеру анизотропии твердости среди сульфoантимонитов свинца и серебра резко выделяются два минерала: овихиит и фрейеслебенит, относящиеся к моноклинной сингонии. Будучи самыми низкосимметричными из всех свинцово-серебряных сульфосолей (остальные относятся к ромбической сингонии)¹, эти минералы характеризуются и наиболее низкой симметрией распределения твердости по различным кристаллографическим направлениям. Овихииту и фрейеслебениту присущи два вида анизотропии твердости, в то время как для остальных сульфoантимонитов свинца и серебра характерна лишь анизотропия II рода.

Анизотропия I рода проявляется у овихиита в сечениях, сошлифованных вдоль оси *C*. Отпечатки, полученные на этих сечениях, имеют форму четкого ромба, большая диагональ которого ориентирована параллельно удлинению кристалла. Средняя твердость овихиита в этом направлении $H_{1cp} = 125$ кг/мм² значительно ниже, чем в перпендикулярном направлении — $H_{2cp} = 205$ кг/мм². Степень анизотропности этих сечений, судя по коэффициенту анизотропии $K_{H_1} = 1,64$, весьма высокая.

Изометричные и линзовидные сечения овихиита, близкие к (001), изотропны в отношении твердости, фигура давления на них имеет форму квадрата. Среднее значение твердости для этих сечений H_{3cp} — составляет 130 кг/мм². Коэффициент анизотропии II рода для овихиита вычислялся как отношение средней твердости анизотропных сечений (определялась под $\angle 45^\circ$ к удлинению) к средней твердости изотропных сечений $K_{H_2} = H_{cp} \angle 45^\circ$ к удл. (сеч. $\parallel c$)/ H_{3cp} (сеч. $\perp c$). Величина этого коэффициента = 1,25 свидетельствует о более слабой анизотропии II рода овихиита по сравнению с анизотропией I рода.

У фрейеслебенита анизотропия I рода наблюдается в сечениях, перпендикулярных спайности (110). Трещины спайности в этих сечениях ориентированы параллельно короткой диагонали отпечатка, имеющего форму ромба.

Средняя твердость анизотропных сечений для фрейеслебенита из различных месторождений 157—160 кг/мм² (при $H_{1cp} = 140$ —143 кг/мм² и $H_{2cp} = 172$ —180 кг/мм² (рис. 1). Коэффициент анизотропии I рода $H_{H_1} = 1,20$ —1,28.

Сечения фрейеслебенита, параллельные плоскости спайности, изотропны, фигура давления на них имеет форму квадрата, от углов которого отходят трещины разрыва. Эти сечения имеют минимальную для фрейеслебенита твердость $H_{3cp} = 115$ —117 кг/мм². Коэффициент анизотропии II рода $K_{H_2} = 1,34$ —1,39.

Таким образом, овихиит и фрейеслебенит, для которых характерны оба вида анизотропии твердости, отличаются друг от друга по степени проявления этой анизотропии. У овихиита сильно выражена анизотропия I рода при значительно более слабо проявленной анизотропии II рода. У фрейеслебенита же более высокое значение имеет коэффициент анизотропии II рода. Согласно исследованиям С. И. Лебедевой (1968), именно этот коэффициент является наиболее четким показателем анизотропии минерала, связанной со структурными факторами.

Все остальные сульфoантимониты свинца и серебра, среди которых диафорит, андорит, рамдорит и физелиит, также характеризуются анизо-

¹ Хотя для диафорита исследованиями Хельнера также установлена принадлежность к моноклинной сингонии, он вследствие микродвойничкования является псевдоромбическим (E. Hellner, 1958).

тропией твердости, но лишь анизотропией II рода. Эта анизотропия, легко выявляемая при измерении хорошо ограненных кристаллов или кристаллографически ориентированных сечений, как в случае с овихитом и фрейеслебенитом, при неориентированных замерах микротвердости обнаруживала себя в значительном разбросе значений твердости минералов. Выявлению этой анизотропии способствует обработка полученных результатов путем построения вариационных кривых.

Так, вариационная кривая микротвердости диафорита из месторождения Бая Сприе (РНР) имеет два максимума, соответствующие двум наиболее вероятным и характерным значениям твердости минерала: $H_{1cp} = 160$ кг/мм² и $H_{2cp} = 220$ кг/мм² (рис. 2). Вариационные кривые твердости диафоритов из месторождений Пришибрам (ЧССР) и Сан-Фозе дель Кро (Мексика) имеют по одному максимуму, отвечающему значению микротвердости $H_{cp} = 190-195$ кг/мм² (рис. 3). Эта величина является средней из H_{1cp} и H_{2cp} диафорита. Анизотропию твердости диафорита в последних двух случаях не удалось выявить, по-видимому, из-за отсутствия в брикете соответствующих, наиболее мягких сечений минерала, которые, вероятно, не пользуются большим развитием в его структуре. Учитывая это, а также умеренный характер анизотропии диафорита, мы полагаем, что для его диагностики можно пользоваться средним значением микротвердости H_{cp} , равным 190—205 кг/мм².

Микротвердость диафоритов из Фрейберга (ГДР), Иендельэнсины (Испания) и Усть-Теремков (СССР, Забайкалье), полученная путем вычисления среднего арифметического из нескольких замеров, соответствует этой средней величине. Отвечают ей и данные Л. Н. Индолева (200 кг/мм²) для диафорита из Верхне-Менкеченского месторождения (СССР, Якутия) (Л. Н. Индолев, 1962). Коэффициент анизотропии твердости диафорита ($K_{H_2} = 1,39$) практически равен соответствующему коэффициенту фрейеслебенита.

Микротвердость андорита, измеренная на образцах из месторождений Бая Сприе и Николаевское (Д. Восток), характеризуется, согласно вариационным кривым, двумя наиболее вероятными значениями. Для андорита из Бая Сприе — это $H_{1cp} = 184$ кг/мм² и $H_{2cp} = 223$ кг/мм². Для андорита из Николаевского месторождения соответственно $H_{1cp} = 180$ кг/мм² и $H_{2cp} = 225$ кг/мм². Исследованием этих андоритов на микрозонде в обратно-рассеянных электронах установлена их полная однородность. В большинстве же случаев андориты неоднородны. В них всегда в подчиненном количестве присутствует фаза ранее неизвестного состава — $AgPb_2Sb_3S_7$ (Свешникова О. Л., 1975). Эта же фаза была ранее установлена нами в образце рамдорита из Потоси (Боливия), где она пользуется одинаковым с андоритом развитием и находится с ним в тесных закономерных сростаниях (Бородаев Ю. С., Свешникова О. Л., и др. 1971). Это обстоятельство необходимо учитывать при измерении твердости как андорита, так и рамдорита.

Микротвердость фазы $AgPb_2Sb_3S_7$, за которой нами предложено сохранить название рамдорита, — 201 кг/мм². Эта величина является среднеарифметической из трех замеров, выполненных на одном зерне. Возможность определения твердости этого минерала, установленного в образце из Потоси (Боливия), ограничена чрезвычайно мелкими размерами его выделений. Полноту картины микротвердости природного рамдорита в некоторой степени дополняют данные, полученные при измерении его искусственного аналога, средняя твердость которого составляет 197 кг/мм².

Самым мягким из сульфоантимонитов свинца и серебра минералом является физиелит. Наиболее характерными значениями микротвердости для него являются $H_{1cp} = 128$ кг/мм² и $H_{2cp} = 157$ кг/мм².

Таким образом, исследованием микротвердости сульфоантимонитов свинца и серебра выявлена присущая всем минералам анизотропия твер-

дости и связанный с ней большой разброс значений, получаемый при ее измерении. Тем не менее для каждой сульфосоли удалось установить наиболее характерные для нее значения микротвердости, что дает возможность уверенно использовать полученные данные для диагностики этих минералов.

ЛИТЕРАТУРА

- Бови С., Тэйлор К. Определитель рудных минералов. Международн. конф. по мирному использованию атом. энергии (Женева, 1958). Атомиздат, 1959.
- Бородаев Ю. С., Свешникова О. Л., Мозгова Н. Н. О неоднородности рамдорита.— ДАН СССР, 1971, 199, № 5.
- Индолев Л. Н. Первая находка диафорита в СССР.— ДАН, 1962, 142, № 6.
- Индолев Л. Н. Овихит из месторождений Южного Верхоянья.— ДАН, 1964, 154, № 6.
- Лебедева С. И. Определение микротвердости минералов. Изд-во АН СССР, 1963.
- Лебедева С. И., Минцер Э. Ф. Исследование анизотропии твердости висмутина.— Физ. св. редкомет. минералов и методы их исслед. Изд-во «Наука», 1968.
- Пудовкина И. П. Точные методы определения отражательной способности и твердости рудных минералов.— В кн. «Современные методы минералогического исследования горных пород, руд и минералов», Госгеолтехиздат, 1957.
- Свешникова О. Л. Химический состав и классификация сульфоантимонитов свинца и серебра.— Новые данные о минералах СССР, вып. 24. Изд-во «Наука», 1975.
- Юшко С. А., Юшко-Захарова, Лебедева С. И., Максимюк И. Е. Диагностические свойства рудных минералов. Изд-во «Недра», 1969.
- Hellner E. Über komplex zusammengesetzte Spießglanze. III. Zur Structur des Diaphorits: $Ag_3Pb_2Sb_3S_8$.— Zeitschr. Kristallographie, 1958, 110, Hf. 3.
- Joung B. B., Millman A. P. Microhardness and Deformation of Ore Minerals.— Bull. Inst. Metal., 1964, 73, N 689.
- Lawrence L. J. Owyheete from Rivertree New South Walley.— Min. Mag., 1962, 33, N 259.
- Nakhla F. M. The hardness of metallic minerals in polished sections.— Econ. Geol., 1956, 51, N 8.
- Pärnamaa E. On the Use of Vickers Microhardness (vh) in the Microscopical Identification of Ore Minerals, especially Sulfides of Pb, Bi, Sb.— Lunds Univ, årsskrift, 1963, N. F., Avd. 2, Bd. 59, N 3.

В. М. СЕРГЕЕВ, Т. Н. ИВАНОВА, Г. П. БАРСАНОВ

**СРАВНИТЕЛЬНОЕ
ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СПОДУМЕНОВ
НЕКОТОРЫХ ТИПОВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ СССР**

В настоящей работе была предпринята попытка сравнительного изучения термолюминесцентных свойств сподуменов, образцы которых представляли различные типы месторождений СССР.

Метод термовысвечивания выбран для этих целей потому, что является одним из наиболее чувствительных физических методов определения структурных несовершенств, обычно связанных с температурой кристаллизации, с химизмом кристаллизационной среды.

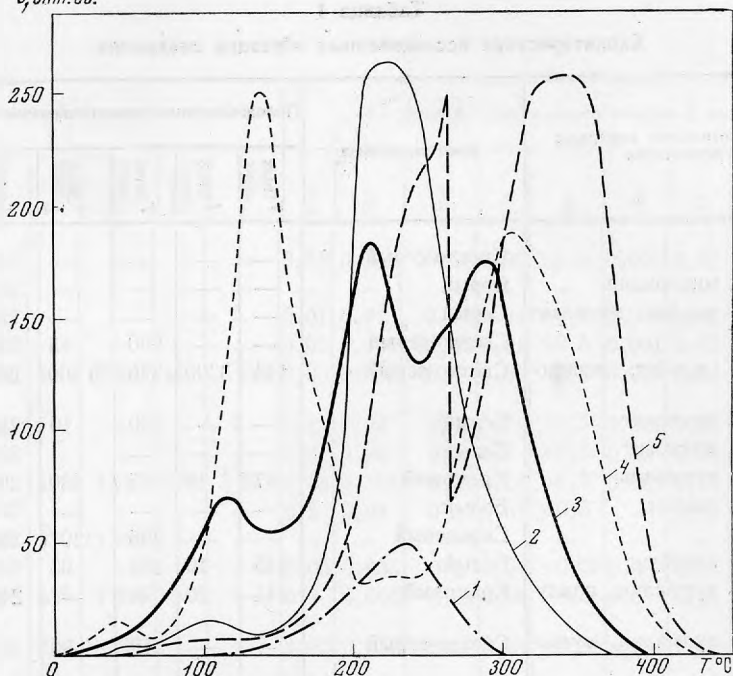
Для исследования были собраны образцы сподуменов из пегматитов, залегающих среди габбро-анортозитовых пород (Северо-Западная часть СССР), амфиболитовых сланцев (Восточная Сибирь), кварц-слюдистых анадалузитовых сланцев (Казахстан), известняковых и кварцитовых пород (Восточная Сибирь), гранито-гнейсов (Восточная Сибирь) и биотитовых сланцев (Средняя Азия) (Барсанов и др., 1970, Гинзбург и др., 1961, Гинзбург, Луговской, 1974, Шавло, 1958).

Основное количество образцов было получено из минералогического музея АН СССР, поэтому они не привязаны к определенному этапу минерализации, а содержат только некоторую информацию о минералах, сопутствующих сподумену в пегматитах различных районов.

Природные кристаллы сподуменов имеют как интенсивную термолюминесценцию, с достаточно сложной кривой термовысвечивания (рис. 1), так и образцы, почти не светящиеся при нагревании. Все кривые термовысвечивания изученных сподуменов можно разделить на пять типов (рис. 1, кривые 1—5), различающихся между собой интенсивностью термолюминесценции, количеством пиков термовысвечивания и их относительной интенсивностью.

Первый тип (рис. 1, кривая 1), особенно характерен для образцов сподумена из пегматитов Восточной Сибири, залегающих в амфиболитовых сланцах (обр. № 75, 219, 174). Кроме того, кривые этого типа получены для обр. № 62930, 53922 сподуменов из пегматитов, залегающих в биотитовых сланцах (Средняя Азия) и габбро-анортозитовых породах (Европейская часть СССР).

Второй тип термолюминесценции характерен, в основном, для сподуменов из литиевых пегматитов Средней Азии, залегающих в гнейсах и биотитовых сланцах (обр. № 46/1, М-3). Он не характерен для сподумена из других месторождений, но один образец (№ 64655) из пегматитов, залегающих в измененных габбро-анортозитовых породах Европейской части СССР, показал подобную кривую термолюминесценции.



Кривые спектров термолюминесценции сподуменов

1—5 — номера типов

Спектры термовысвечивания третьего типа получены для кристаллов сподумена из пегматитов, залегающих среди карбонатных пород верхнего протерозоя (обр. № Ф-2, 63395, Восточная Сибирь). Близкую к этому типу кривую имеет образец № 55548 сподумена из пегматитов, залегающих среди измененных габбро-анортозитового состава пород (Европейская часть СССР). Необходимо отметить, что кривые термовысвечивания всех образцов сподумена из пегматитов Европейской части СССР различны и их нельзя приписать ни одному из типичных спектров, приведенных на рис. 1. Вероятно, это связано с непостоянством условий формирования пегматитов Европейской части СССР, сказавшихся на термолюминесцентных свойствах сподумена.

Четвертый и пятый типы кривых термовысвечивания присущи образцам сподуменов из пегматитов, залегающих среди кварц-слюдистых сланцев (обр. № 71/1, 71/10, 71/42, 71/43, Казахстан), гнейсах и биотитовых сланцах (обр. № 46/2), а также в гранито-гнейсах (обр. № 56080).

Если по интегральной интенсивности термовысвечивания оценить средние относительные температуры образования сподуменовых пегматитов, полагая, что концентрация ловушек (Сергеев, 1975) имеет примерно экспоненциальную зависимость от температуры кристаллизации, то пегматитовые тела Казахстана можно считать наиболее высокотемпературными, в то время как пегматиты Восточной Сибири необходимо отнести к наиболее низкотемпературным. Вполне возможно, что значительная разница в интегральных интенсивностях термолюминесценции сподуменов из указанных районов связана с различным содержанием во вмещающих породах пегматитовых тел Казахстана и Восточной Сибири радиоактивных изотопов, с естественным распадом которых связана концентрация энергии в диэлектрических минералах в результате заполнения расположенных в запрещенной зоне кристаллов ловушек электронов и дырок. Наиболее распространенными радиоактивными изотопами в породах и минералах являются K^{40} и Rb^{87}

Таблица 1
Характеристика исследованных образцов сподумена

№ п/п	Дополнительные минералы ассоциации	Цвет сподумена	Положение пика термовысвечивания (T° max °C)					
			T _{1max}	I _{1max}	T _{2max}	I _{2max}	T _{3max}	I _{3max}
1	Кварц	Светло-серый	—	—	—	—	—	—
2	Кварц, микроклин	Серый	—	—	—	—	—	—
3	Кварц, альбит, мусковит	Серый	—	—	—	—	—	—
4	Кварц	Светло-серый	—	—	200	15	295	29
5	Кварц, альбит, лепидолит	Светло-серый	144	3200	220	25 200	265	7000
6	Кварц, мусковит	Белый	—	—	200	10	295	28
7	Кварц, мусковит	Белый	—	—	—	—	—	—
8	Кварц, турмалин	Кремовый	87	10	205	480	260	800
9	Кварц, альбит	Белый	—	—	—	—	—	—
10	Кварц	Сиреневый	—	—	205	207	250	365
11	Кварц, альбит	Белый	145	10	206	63	—	—
12	Кварц, турмалин, поллуцит	Кремовый	144	20	—	—	240	175
13	Кварц, турмалин, мусковит	Светло-серый	—	—	210	80	—	—
14	Кварц, альбит, мусковит	Кремовый	—	—	215	68	—	—
15	Кварц, альбит, мусковит	Кремовый	—	»	200	50	270	450
16	Кварц, альбит, мусковит	Розово-серый	140	625	220	670	250	380
17	Кварц, лепидолит	Светло-сиреневый	—	—	200	40	270	360
18	Кварц, альбит, мусковит	Светло-розовый	—	—	200	12	270	144
19	Кварц	Светло-зеленый	144	90	216	143	—	—
20	Кварц, альбит, мусковит	Розовато-лиловый	—	—	200	8	270	30

Примечание: большие номера принадлежат образцам из Минералогического музея АН СССР.

1—3 — Восточная Сибирь (обр. 75, 219, 174); 4—7 — Средняя Азия (обр. 46/1, 46/2, М-3, 62930);

(Сергеев, Барсанов, 1974). Химические анализы, приведенные в таблице 2, показали, что их содержание в образцах колеблется незначительно. Однако, даже в случае резкого преобладания содержания K₂O в образце Ф-2 не наблюдается значительного увеличения интенсив-

Таблица 2
Содержания некоторых примесей в сподуменах

Окислы, вес. %	№ образца						
	75	219	174	56055	Ф-2	56080	М-2
Fe ₂ O ₃	0,64	0,65	0,53	0,51	0,80	0,21	0,25
FeO	не опр.	не опр.	не опр.	0,44	не опр.	не опр.	не опр.
MnO	следы	следы	следы	0,10	—	0,29	0,24
K ₂ O	0,18	0,36	0,18	0,017	1,38	не опр.	0,27
Rb ₂ O	нет	0,009	следы	0,0007	—	не опр.	не опр.
Аналитик или источник	Иванова, Теремецкая, 1971			Е. Я. Бондарева	Самсонова, Фекличев, 1962	Иванова, Фекличев, 1975	

и его интенсивность в отн. един.						Данные спектрального анализа в вес.%								
$T_{\lambda\max}$	$I_{\lambda\max}$	$T_{\lambda\max}$	$I_{\lambda\max}$	$T_{\lambda\max}$	$I_{\lambda\max}$	Mn	Sn	Mg	Ga	Fe	Ge	Ti	Cu	Na
335	12	—	—	—	—	0,01	0,01	0,01	0,02	>0,5	0,001	0,02	2·10 ⁻³	0,1
335	21	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
335	23	—	—	—	—	0,01	0,01	0,01	0,01	>0,5	0,001	0,05	10 ⁻⁴	0,1
335	40	—	—	—	—	0,02	0,02	0,03	0,01	>0,5	0,001	0,05	0,005	0,3
310	2150	430	7 500	450	6 500	0,03	0,003	0,0	0,01	0,5	0,003	0,02	10 ⁻⁴	0,03
335	34	—	—	—	—	0,1	0,02	0,03	0,02	>0,5	0,001	0,05	10 ⁻⁴	0,2
335	48	—	—	—	—	0,3	0,01	0,1	0,1	≥0,5	0,05	0,01	—	0,3
—	—	400	4 510	460	2 155	0,03	0,003	0,01	0,01	≥0,5	0,001	0,05	—	0,1
320	25	—	—	—	—	0,1	0,01	0,01	0,01	≥0,5	—	0,02	0,002	0,03
335	2080	430	11 340	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
326	1582	—	—	—	—	0,05	0,005	0,1	0,01	>0,05	0,05	0,01	10 ⁻⁴	0,3
325	2930	425	1 319	—	—	0,3	0,005	0,01	0,05	≥0,5	0,05	0,01	—	0,3
310	440	385	250	—	—	0,03	0,003	0,03	0,01	≥0,5	0,001	0,02	0,001	0,1
315	185	390	173	—	—	0,05	0,01	>1,0	0,05	≥0,5	0,05	0,02	10 ⁻⁴	>0,5
330	1200	410	10 000	450	11 250	0,03	0,05	0,01	0,01	0,5	0,001	0,02	10 ⁻⁴	0,03
310	1440	410	4 400	450	4 400	0,1	0,02	0,03	0,01	>0,5	0,003	0,02	10 ⁻⁴	0,1
335	3300	410	10 000	450	17 700	0,1	0,02	0,01	0,02	>0,5	0,001	0,02	10 ⁻⁴	0,1
320	280	405	2 800	450	1 980	0,03	0,02	0,01	0,02	>0,5	0,001	0,02	10 ⁻⁴	0,1
—	—	430	21	—	—	0,2	0,001	0,01	0,02	≥0,5	—	0,02	10 ⁻⁴	0,03
320	840	430	6 130	450	6 400	0,12	0,05	0,03	0,02	≥0,5	0,001	0,05	0,01	0,2

9—12—Европейская часть СССР (обр. 55548, 53922, М-2, 64655, 53927); 13, 14 — Восточная Сибирь (обр. Ф-2, 63395); 15—18 — Казахстан (обр. 71/10, 71/1, 71/43, 71/42); 19, 20 — Восточная Сибирь (обр. 56055, 56080)

ности его термовысвечивания. Из этого можно сделать вывод, что интегральная интенсивность термовысвечивания связана, в основном, с особенностями минералообразования, в частности, с температурой кристаллизации.

По существу все шесть пиков термовысвечивания сподуменов перекрываются друг другом (рис. 1) и это существенным образом затрудняет их математическую обработку для определения энергетических глубин ловушек и времен жизни электронов и дырок на уровнях захвата.

В процессе экспериментального изучения сподуменов из различных типов месторождений было замечено, что все интенсивно термолюминесцирующие образцы имеют розовую и зеленую окраску, а все слабо термолюминесцирующие прозрачные кристаллы бесцветны, непрозрачные имеют белый или серый цвет (табл. 1).

Установлено, что радиационная зеленая окраска сподумена появляется в результате облучения кристаллов жестким излучением (x -, γ -лучи) или частицами с большими кинетическими энергиями (электронами, нейтронами, протонами, α - и β -частицами с энергиями 0,1 МэВ) (Пшибрам, 1959; и наши неопубликованные данные). Интенсивность окраски зависит от дозы облучения, но при дозах больше 10⁷ рентген она насыщается. Нагревание образцов до 200° С приводит к выцветению зеленой и возбуждению розовой окрасок. Выцветание розовой окраски про-

исходит в результате прогрева образцов до 500°С. Необычное поведение окраски сподуменов связано с явлением термохромизма минералов и может служить визуальным критерием существования метаморфических изменений, в результате которых зеленая окраска может измениться на розовую.

Необходимо заметить, что зеленая окраска сподумена является большей частью радиационной, т. е. такой, за которую ответственны электронно-дырочные центры. Их образование в природных минералах происходит после роста кристаллов в результате взаимодействия матрицы твердых тел с жестким излучением природных радиоактивных изотопов, содержащихся как в самих минералах, так и во вмещающих породах (Сергеев, Барсанов, 1974). Концентрация электронно-дырочных центров в минерале определяется концентрацией ловушек электронов и дырок соответственно. Процессы рекомбинации электронов и дырок приводят к возникновению термовысвечивания минералов.

Исследование спектрального состава термовысвечивания сподуменов дало возможность выявить природу центров свечения. Для всех шести пиков термовысвечивания ими являются ионы двухвалентного марганца. Результаты химических анализов некоторых из изученных образцов сподуменов, приведенные в табл. 2, указывают на рост интенсивности термовысвечивания сподумена с увеличением концентрации в образце окиси марганца и Fe_2O_3 .

Вероятно, ионы марганца в структуре сподуменов играют роль донора или акцептора электронов для центров захвата электронов и дырок соответственно. Роль ионов железа в термолюминесценции сподумена не выяснена. Она может быть пассивной. И хотя в сильно термолюминесцирующих образцах содержится меньше Fe_2O_3 (табл. 2), чем в слабо светящихся, все же железа и в тех и в других достаточно много (табл. 1 и 2). Его вряд ли можно рассматривать в качестве активного центра гашения люминесценции. Необходимо заметить, что в пассивной роли железо может выступать в трехвалентной форме, в то время, как двухвалентное железо в кристаллах часто является гасителем люминесценции (Медлин, 1971).

Первые результаты термолюминесцентного исследования сподуменов, полученные в данной работе, могут быть полезны при визуальной оценке непосредственно на месторождении по окраске сподумена относительных температур кристаллизации пегматитов и воздействий на них вторичных тепловых полей.

ЛИТЕРАТУРА

- Барсанов Г. П., Теремецкая А. Г., Чернуха Ф. П. Некоторые особенности внутреннего строения и генезиса одного из полей редкометалльных пегматитов.— Вестник МГУ, № 6, 1970.
- Гинзбург А. И., Волженкова А. Я., Полкунов В. Ф. О некоторых особенностях пегматитов, залегающих в карбонатных породах.— Геология рудных месторожд., 1961, № 1.
- Гинзбург А. И., Луговской Г. П. Месторождения лития.— В кн. «Рудные месторождения СССР», т. 3, 1974.
- Гордиенко В. В. Минералогия, геохимия и генезис сподуменовых пегматитов. Изд-во «Недра», 1970.
- Иванова Т. Н., Теремецкая А. Г. Исследование сподуменов, подверженных изменению и псевдоморфизации в одном из пегматитовых месторождений Восточной Сибири.— В сб. «Методические минералогические исследования». Изд-во «Наука», 1971.
- Иванова Т. Н., Фекличев В. Г. К минералогии кунцитов.— Новые данные о минералах СССР, вып. 24, 1975.
- Медлин У. Природа ловушек в термолюминесцирующих горных породах.— В сб. «Физика минералов», изд-во «Мир», 1971.
- Пишбрат К. Окраска и люминесценция минералов. ИЛ, 1959.
- Сергеев В. М. Возможности определения относительной температуры образования кальцита термолюминесцентным методом.— Вестник МГУ, сер. геол., 1975, № 2.
- Сергеев В. М., Барсанов Г. П. Типы и механизм образования радиационных дефектов в карбонатах.— Вестник МГУ, сер. геол., 1974, № 4.
- Шавло С. Г. Пегматиты и гидротермалиты Калбинского хребта. Алма-Ата, 1958.

В. А. СЛЕТОВ

**МОРФОЛОГИЯ
СТАЛАКТИТОПОДОБНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ ГЁТИТА
ИЗ БАКАЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

В работе рассматриваются особенности морфологии и ряд своеобразных отклонений в строении сферолитовых корок бакальского гётита от строения классических сферолитовых корок, хорошо известных и обычно наблюдаемых у халцедона, кальцита и многих других минералов.

Бакальское месторождение железных руд расположено на Южном Урале в Челябинской области. На месторождении добываются первичные (карбонатные) и вторичные (окисленные) руды. Основной компонент окисленных руд — гётит, совместно с которым находятся лепидокрокит, гематит, пиролюзит, рансьеин и тодорокит. Гётит встречается в тонкодисперсном состоянии в землистых массах (лимониты) и в виде почковидных сферолитовых корок, покрывающих стенки щелевидных полостей и жеод в лимонитах.

Среди гётитов Бакальского месторождения особый интерес представляют сферолитовые агрегаты типа «стеклянной головы» в виде корок и сталактитоподобных образований, по терминологии Лизеганга — псевдосталактитов (Liesegang, 1912).

Гётитовые корки до 4—5 см толщины сложены тонковолокнистыми сферолитами. В основании корок хорошо прослеживается тонкая зона, где происходит геометрический отбор между сферолитами, выше которой волокна сферолитов ориентированы почти параллельно друг другу. Рельеф поверхности тонких корок почковидно-бугристый, а у более толстых корок ровный, слабо волнистый. Поверхность корок в одних пустотах «глянцевая», блестящая, в других — матовая, бархатистая. Толщина гётитовых корок непостоянна, но изменяется обычно незначительно. В отдельных полостях изменение толщины корки оказывается существенным, образуются корки линзовидного строения, толщина которых от центральной части линзы закономерно убывает к краям до полного выклинивания (рис. 1). Подобные линзовидные гётитовые корки наблюдались преимущественно на одной, чаще верхней стенке полости. На аналогичную закономерность расположения корок бурой стеклянной головы в отдельных, обычно верхних частях жеод в лимонитах тульско-липецких железных руд указывалось Л. В. Пустоваловым (1932). Рассматривая это явление с точки зрения метаколлоидного происхождения сферолитовых корок, он искал объяснение ему в различной степени влажности нижних и верхних частей жеод, что могло, по мнению автора, существенно влиять на ход дегидратации геля гидроокиси железа и преобразований последнего в сферолитовую корку.

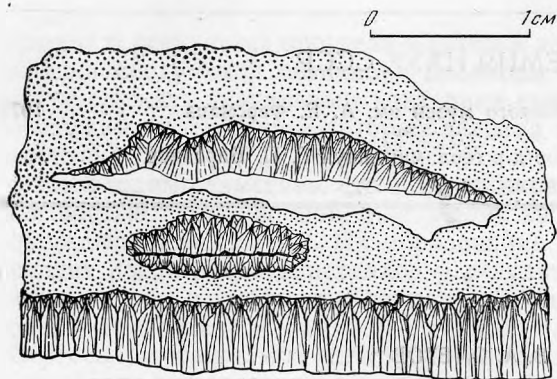


Рис. 1. Линзовидные корки гётита.

1 — лимонит,
2 — сферолиты гётита

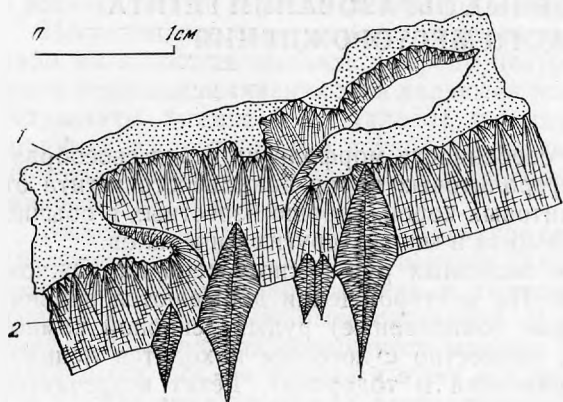


Рис. 2. Случай однонаправленного роста сферолитовых корок гётита и характер расположения псевдосталактитов.

1 — лимонит,
2 — сферолиты гётита

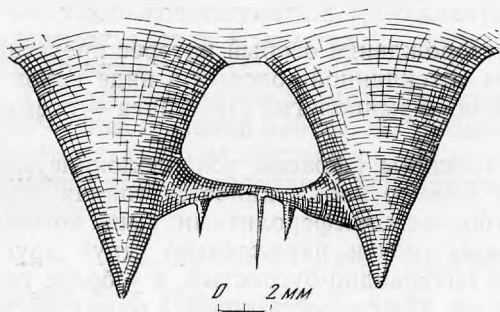


Рис. 3. Два поколения псевдосталактитов

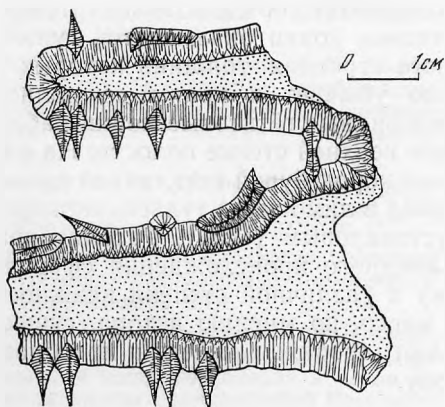


Рис. 4. Обрастание сферолитовой коркой различных ориентированных по отношению к основной корке стержней.

1 — лимонит,
2 — корка гётита

Линзовидные корки наблюдались нарощими не только на охристой лимонитовой массе, но и на поверхности уже сформировавшихся ранее сферолитовых кор. Пространственные взаимоотношения корок могут быть более сложными. На рис. 2 изображена картина однонаправленного роста нескольких первично не соприкасающихся корок. Здесь происходит своеобразный геометрический отбор между агрегатами.

Сталактитоподобные формы гётита известны на Бакальском месторождении давно (Заварицкий, 1925; Григорьев, 1949; Чухров, 1955). Они являются характерной особенностью месторождения и встречаются во вторичных окисленных рудах почти повсеместно. Это вытянутые чаще

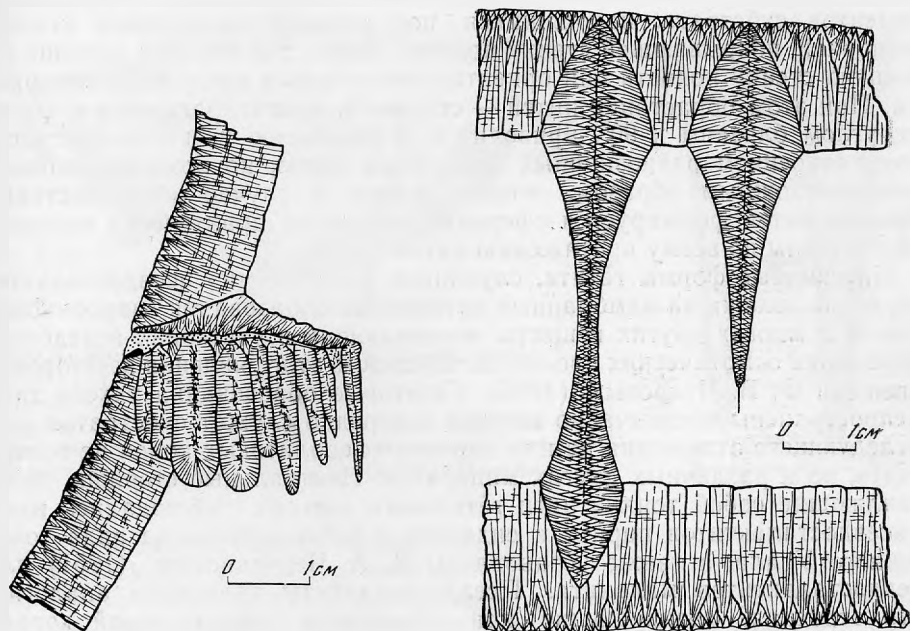


Рис. 5. Распространение кристаллизации по субстрату от основной корки

Рис. 6. Взаимоотношения псевдосталяктитов и корки, покрывающей стенку полости

всего в вертикальном направлении конические образования, своими внешними очертаниями напоминающие обычные карбонатные и ледяные сталактиты. Толщина их максимальна у основания псевдосталяктита и уменьшается закономерно по направлению от гётитовой корки, к которой псевдосталяктиты прикрепляются. В центральной части, по оси каждого псевдосталяктита, расположен «стержень — нить», сложенный сплошным тонкозернистым агрегатом гётита. У некоторых псевдосталяктитов этот «стержень» может обнажаться на конце из-под сходящей на нет покрывающей его сферолитовой корки.

Аналогичные «стержни» встречаются и в жеодах, где сферолитовые корки отсутствуют. Там они так же, как и псевдосталяктиты, ориентированы, главным образом, параллельно по направлению силы тяжести, образуют значительные группы и нередко соединены нитевидными перемычками или полупрозрачными тонкими пленками того же строения и состава. Прослеживая переходы между нитевидными образованиями и псевдосталяктитами можно видеть, что последние образовались путем обрастания сферолитовой коркой гётита указанных «стержней». Устанавливается, что обрастание это идет неравномерно, начинаясь разновре-

менно в различных точках субстрата. Сферолитовая корка, обрастая стержень, распространяется от стенки полости, уже покрытой сферолитовой коркой, далее по стержню, постепенно обволакивая его.

Образование «нитей» имело место не только до начала отложения на стенке полости сферолитовой корки, но и неоднократно происходило впоследствии, результатом чего является наличие большого числа поколений псевдосталактитов (рис. 2 и 3).

Немаловажную роль в понимании генезиса бакальских гётитов играют взаимоотношения его агрегатов, показанные на рис. 4. Здесь мы сталкиваемся с очевидным обрушением части нитевидных образований сразу после их возникновения, в результате чего получаем возможность наблюдать ход обрастания единой сферолитовой коркой нитевидных элементов субстрата, находящихся под самыми различными углами к основной, покрывающей стенку полости, корке, так как при падении на нижнюю стенку полости они ориентируются самым произвольным образом. При этом обрастание нитей — стержней, ориентированных к корке под углом близким к 90° , приводит к образованию псевдосталактитов, своим строением равнозначным описанным выше, но ориентированных противоположным образом, острием вверх. В случае же обрастания лежащих нитей формируется сферолитовая корка практически постоянной толщины по всему протяжению нитей.

Нитевидные формы гётита, служащие «стержнями» псевдосталактитов, очень похожи на мембранные нитевидные образования гидроокислов железа и многих других веществ, возникающих в растворах вследствие проявления осмотических процессов. Сущность этого явления всесторонне освещена Ф. В. Чухровым (1955). Гётитовые образования такого типа распространены чрезвычайно широко и нередко служат субстратом для последующего отложения на них щеток и сферолитовых корок не только гётита, но и различных других минералов. Центральные стержни, представляющие собой тонкие нити гётитового состава, наблюдались нами у псевдосталактитов пирита и сидерита с КМА, кварца из ряда точек Южного Урала, а также установлены В. А. Черепановым (1951) для псевдосталактитов малахита. Псевдосталактиты халцедона аналогичного строения, возникающие при обрастании сферолитовой коркой последнего нитей опалового или спутанноволокнисто-халцедонового состава, описаны Шароновым (1963). Он указывает также, что длина волокон халцедона в слое одновременно нарастающем вокруг стержня и на стенках полости, как правило, одинакова, что говорит о равной скорости роста их в период формирования данного слоя, не зависящей от того, в какой части полости шла кристаллизация. Аналогичная картина наблюдается и для других указанных выше минералов, образующих псевдосталактиты. Но на псевдосталактиты гётита эта закономерность не распространяется, и толщина зон роста сферолитов постепенно уменьшается по мере удаления от корки — основания, покрывающей стенку полости.

Согласно существующим представлениям о групповом росте сферолитов (Григорьев Д. П., 1961; Степанов В. И., 1970), формирование сферолитовых корок происходит аналогично формированию друзовых корок. При равной скорости роста отдельных волокон каждого сферолита и, соответственно, всех сферолитов в целом, в условиях обилия зародышевых центров кристаллизации, возникает сферолитовая корка постоянной толщины. Изменение некоторых условий кристаллизации может существенно изменить структуру сферолитового агрегата. Как это показано В. И. Степановым (Соколова и др., 1971) и Ю. М. Дымковым (1973), вследствие одностороннего поступления вещества возникают асимметричные сферолиты — сфероидолиты. В работе Ю. М. Дымкова (1973) приводятся наблюдения над случаем аномального роста сферолитовых корок. Автор указывает на линзовидный характер некоторых

сферолитовых корок настурана в жилах и привлекает для объяснения этого явления влияние автокаталитических свойств окислов урана.

Сопоставление этой особенности морфологии корок настурана и корок бакальского гётита указывает на то, что мы наблюдаем, очевидно, проявление общей, единой для сферолитовых корок различных минералов, закономерности, когда первые порции отложенного кристаллического вещества создают вокруг себя своеобразную «сферу влияния» с более благоприятными условиями для кристаллизации последующих порций. Очень важно, что при кристаллизации сферолитовой корки гётита на стенках лимонитовых жеод имеется практически неограниченное коли-

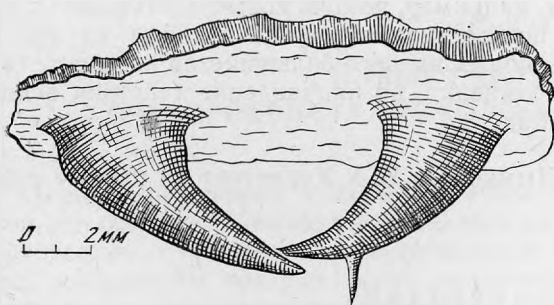
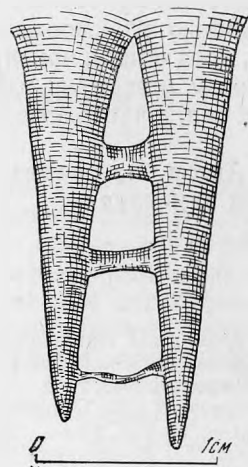


Рис. 7. Различно ориентированные псевдосталактиты

Рис. 8. Распространение сферолитовой корки по псевдосталактитам и различно удаленным от стенки полости перемычкам между псевдосталактитами



чество кристаллических зародышей, но они не становятся центрами кристаллизации до тех пор, пока их не достигает фронт разрастающейся корки, что особо наглядно проявляется в случае с псевдосталактитами, где кристаллизация получает возможность распространяться в нескольких направлениях (рис. 5). Кроме того, как это можно видеть из рис. 6, влияние корки оказывается действенным только при непосредственном с ней соприкосновении зернистых «стержней».

Обращает на себя внимание ориентировка волокон в слагающих псевдосталактиты сферолитах. В достаточно толстых экземплярах, где за счет геометрического отбора корка по строению приближается к параллельно-шестоватому агрегату, волокна в ней ориентируются перпендикулярно к касательной к поверхности псевдосталактита; для конических псевдосталактитов они плавно изгибаются в сторону уменьшения толщины последних. Это искривление волокон, идентичное наблюдаемому у сфероидолитов (Шубников, 1935), указывает наряду с изменением толщины зон роста на различные скорости роста волокон в различных точках псевдосталактита зависимо от расстояния от них до основной сферолитовой корки. В связи с этим встает вопрос: является ли подобное ускорение роста следствием влияния близости основной, покрывающей стенку полости корки, или же оно обусловлено ускорением кристаллизации в процессе роста сферолитов.

Следует указать также на ограниченность возможности применения псевдосталактитов в качестве минералогических отвесов (Григорьев, 1949). Мембранные нитевидные образования, служащие первоосновой для их возникновения, являются, как известно, первоначально крайне гибкими и пластичными, вследствие чего могут принимать ориентировку как по направлению силы тяжести (это обычно происходит при резкой разнице между их удельным весом и удельным весом окружающего рас-

твора) так и в силу других, зачастую случайных факторов, в иных направлениях (движение растворов и т. д.). При ветвлении во время роста эти нити могут также сцепляться между собой с образованием мостиков — перемычек. Последующее отложение на них кристаллического вещества закрепляет принятое нитями направление. Таким образом, однозначная интерполяция псевдосталактитов как минералогических отвесов может привести к явным заблуждениям. В частности, Ю. С. Соловьевым (1948), судя по некоторым из приведенных этим автором зарисовок, по этой причине было допущено ошибочное толкование различной ориентации псевдосталактитов бакальского гетита как следствие перемещения в пространстве блоков вмещающих пород. Подобный критерий не может, например, помочь попытке объяснить с его помощью взаимоотношения псевдосталактитов, показанные на рис. 7 и 8, хотя общая ориентировка подавляющего большинства псевдосталактитов и может указывать, несомненно, на направление действия основных сил, в частности, гравитации.

Автор благодарит Ю. М. Дымкова и В. А. Корнетову за ценные советы и замечания.

ЛИТЕРАТУРА

- Григорьев Д. П.* Применение сталактитов в качестве минералогических «отвесов». — «Природа», 1949, № 2.
- Григорьев Д. П.* Онтогенез минералов. Изд-во Львов. ун-та, 1961.
- Дымков Ю. М.* Природа урановой смоляной руды. Атомиздат, 1973.
- Заварицкий А. М.* О железных рудах Бакальского месторождения на Южном Урале. — Вестн. геол. комитета, 1925, № 4.
- Пустовалов Л. В.* Новые данные о происхождении липецких и тульских железных руд. — Тр. Всесоюзн. геол.-развед. объедин., вып. 202, 1932.
- Соловьев Ю. С.* Наблюдения над сталактитами бурого железняка в Бакальских месторождениях на Урале. — Зап. Всесоюзн. мин. об-ва, 1948, ч. 77, № 4.
- Соколова Е. А.* и др. Текстура и структура стратиформных тодорокитовых марганцевых руд формации Эль-Кобре (Куба). — Геол. рудн. месторожд., 1971, № 1.
- Степанов В. И.* О происхождении так называемых «колломорфных» агрегатов минералов. — В сб. «Онтогенез. методы изуч. минералов». Изд-во «Наука», 1970.
- Черепанов В. А.* Некоторые закономерности морфологии, строения и замещения в агрегатах малахита из уральских месторождений. — Зап. мин. об-ва, 1951, ч. 80, вып. 3.
- Чухров Ф. В.* Коллоиды в земной коре, 1955.
- Шаронов Б. Н.* О происхождении сталактитоподобных форм халцедона. — Минерал. сборн. Львов. ун-та, 1963, № 17.
- Шубников А. В.* Как растут кристаллы. М. — Л., Изд-во АН СССР, 1935.
- Liesegang R. E.* Ein Membrantrümmer. — Achat. — Zbl. Min., 1912.

В. Г. ФЕКЛИЧЕВ

**НОВЫЕ СВЕДЕНИЯ
О МИКРОКРИСТАЛЛОМОРФОЛОГИИ ВЕЗУВИАНА**

В последнее время в изучении микрокристалломорфологии минералов все большее внимание обращается на микроморфологию реальных кристаллов, в частности на неправильные формы гранного микрорельефа, особенности которых несут генетическую информацию. Минерал везувиан в этом свете является благодатным объектом исследования.

В ранних работах обращалось внимание исключительно на правильные геометрические формы гранных микроскульптур везувиана: направление штриховки, правильно оформленные выступы и углубления (Кокшаров, 1852—1887, Курбатов, 1946, Прендель, 1897, Goldschmidt, 1913—1923 и др.). Изучая везувианы из разнообразных, главным образом скарновых месторождений, мы обнаружили богатство и изменчивость его микрокристалломорфологических особенностей. Ранее отмечалось развитие меандрового микрорельефа и других отступлений от правильных геометрических форм гранных микроскульптур (Фекличев, 1970). Дополнительные наблюдения обнаружили новые микрокристалломорфологические особенности везувианов, имеющие генетическое значение.

Микроморфология некоторых метакристаллов вилуита. В фондах минералогического музея Ленинградского горного института нами осматривались с помощью лупы кристаллы вилуита, доставленные М. Г. Кривоноговым с р. Вилюй.

Кристаллы вилуита имеют типичные простые формы граней {100}, {110}, {111}, {001}. На изученных кристаллах особенно интересна микроморфология пинакоидальных габитусных граней. Характерно значительное разнообразие их микрорельефа. Наблюдаются весьма гладкие грани (001) с тонким криволинейно-слоистым микрорельефом, чаще всего осложненным развитием многочисленных полностью или частично оконтуренных овальных «монетных» выступов (рис. 1, а). Характерно асимметрично-слоистое строение замкнутых «монетных» выступов, переходящее в одностороннюю фестончатую ступенчатость образующую местами поверхность типа «рыбьей чешуи». Толстые слоистые выступы от овальных имеют переход к грубо восьмиугольным и четырехугольным (рис. 1, б). Направления контуров четырехугольных выступов параллельны контурам грани (001).

На некоторых гранях (001) криволинейно-слоистый микрорельеф видоизменяется за счет утолщения слоев и закругления торцевых граней. Увеличивается общая расчлененность микрорельефа, замкнутые выступы здесь сменяются односторонне распространяющимися от ребер овальными выступами типа наплывов (рис. 2). Поверхность всей грани неровная, криволинейно-сглаженная с переходом некоторых слоев к меандрированию.

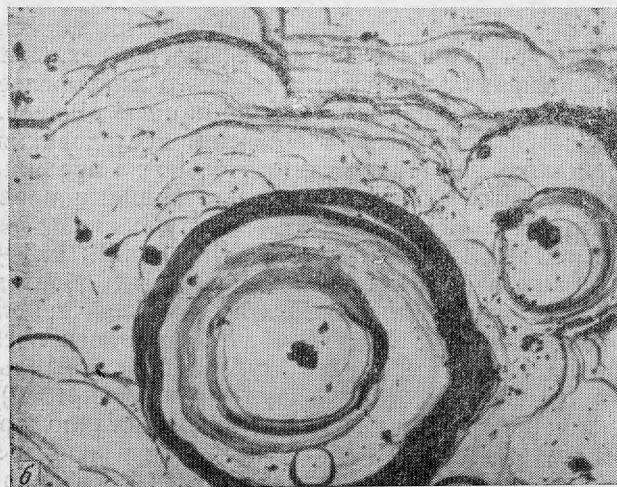
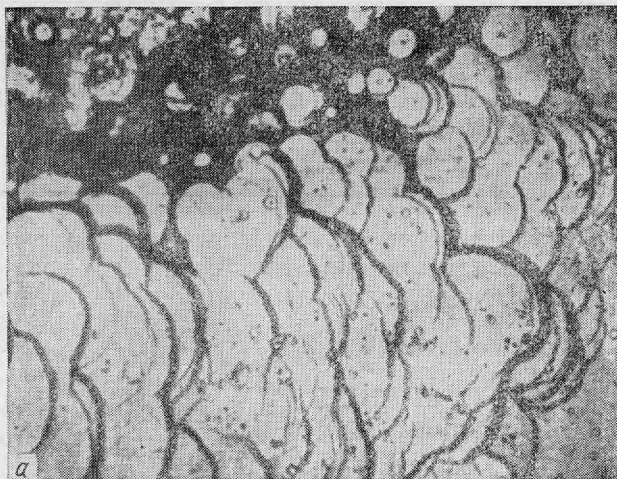


Рис. 1. Криволинейно-слоистый микрорельеф и овальные выступы на грани (001)

а — «монетные» выступы и микроскульптуры типа «рыбьей чешуи», увел. 12;

б — крупные грубо восьмиугольные и четырехугольные слоистые выступы, переходящие в овальные, увел. 30

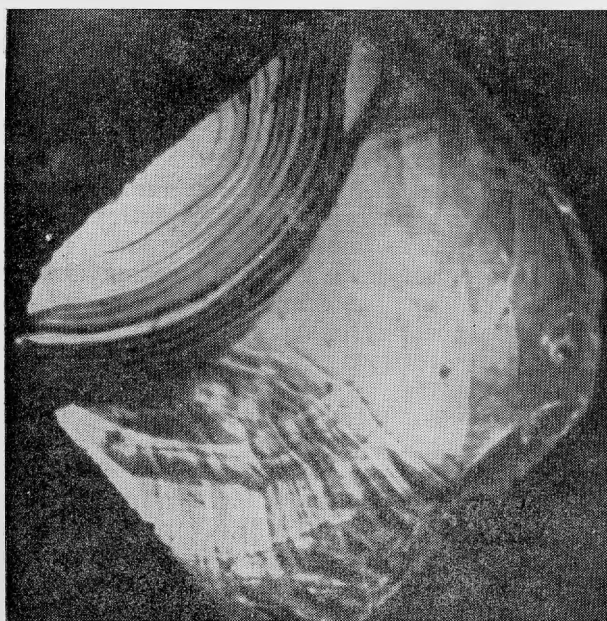


Рис. 2. Криволинейные толстые слои и наплывы на грани (001). Увел. 12

Рис. 3. Меандровый микро-
рельеф на грани (001).
Увел. 12



Рис. 4. Петельчатый микро-
рельеф на грани (001)

- а — сочетание петельчатого микро-
рельефа с грубо четырех-
угольными ориентированны-
ми выступами, увел. 18;
б — строение ячеек и выступов-
перегородок петельчатого
микрорельефа, увел. 18

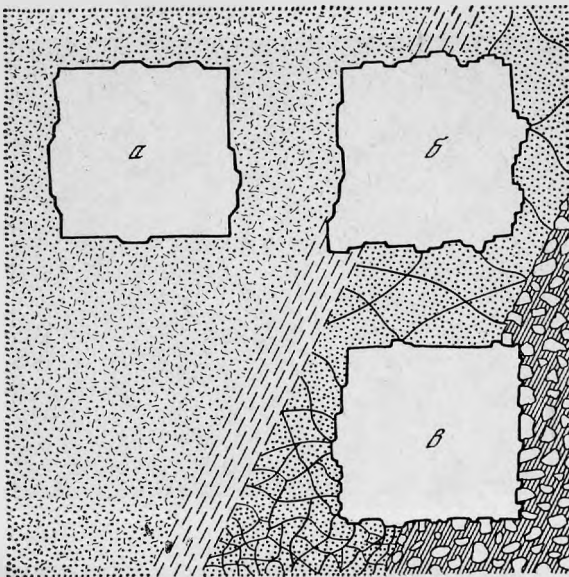


Рис. 5. Схема послойного роста на грани метакристалла, развивающегося в породе разной зернистости и трещиноватости

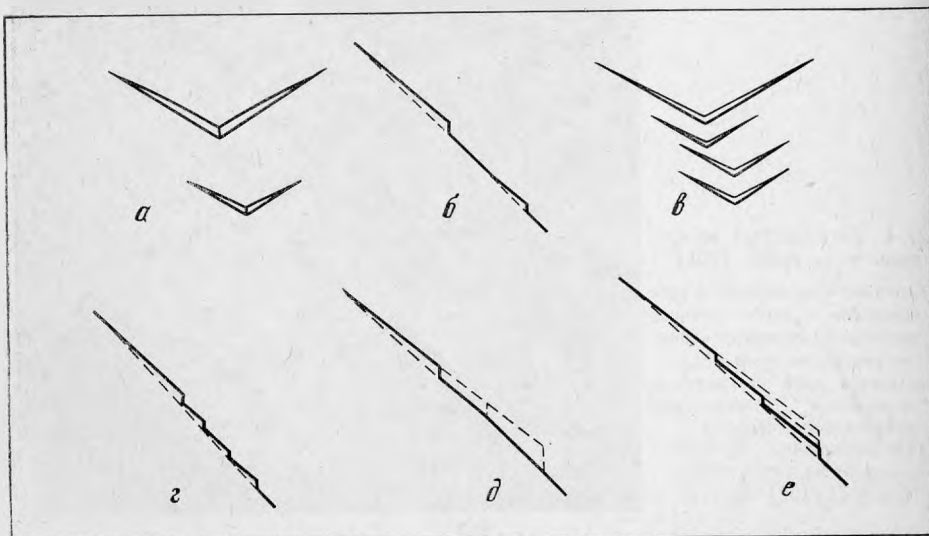
- a* — развитие правильных закономерно ориентированных выступов при росте в массивной однородной равномерно замещаемой породе;
- b* — развитие меандров в крупнотрещиноватой или неоднородной по замещению мелкозернистой породе;
- в* — развитие петельчатого микро-рельефа в неоднородной по замещению крупнозернистой (с межзерновыми пленками или цементом) породе или мелкотрещиноватой породе



Рис. 6. Треугольные ступенчато расположенные выступы-зубцы на грани (III), увел. 18

Рис. 7. Схема строения грани III везувиана и механизм роста микроскульптур на ней

- a* — изолированные выступы-зубцы на грани;
- b* — то же, вид в профиле;
- в* — сплошная зубцевидная скульптура;
- г* — то же, вид в профиле;
- д* — тангенциальное разрастание слоя переменной высоты у изолированного выступа-зубца;
- e* — тангенциальное разрастание слоя постоянной высоты при сплошной зубцевидной скульптуре



Толстые меандрирующие слои и широкие меандры-выступы создают сильно расчлененный микрорельеф, когда ребра криволинейных слоев следуют по одной горизонтали (рис. 3), что напоминает макет топографии рельефа местности.

На некоторых кристаллах на гранях (001) наблюдается сочетание уже рассмотренных грубо четырехугольных и восьмиугольных выступов, закономерно ориентированных на грани, и своеобразной петельчатой и сетевидной микроскульптуры (рис. 4, а). Ячей сети имеют разные размеры, чаще всего около 1—0,1 мм. Дно в пределах каждой ячей опущено по отношению к перегородке на несколько сотых мм. Оно грубо плоское с криволинейно-слоистым микрорельефом и мелкими меандрами или оно закруглено, когда стенки имеют слоистое строение и постепенно переходят в выступ-перегородку (рис. 4, б). Выступы-перегородки между ячейками ориентированы на грани произвольно и имеют приблизительно одинаковую ширину, около 0,1 мм.

Петельчатый микрорельеф в среднем приподнят выше, чем сочетающийся с ним микрорельеф с ориентированными овальными выступами. При встрече с толстым овальным выступом поверхность дна ячеек и поверхность выступов-перегородок приподнимается. Петельчатая сеть как бы наброшена на микрорельеф, оформленный овальными закономерно ориентированными выступами.

Петельчатый микрорельеф наряду с меандровым является надежным критерием метасоматического механизма роста минерала. Уникальный петельчатый микрорельеф был впервые замечен нами на ромбододекаэдрах гроссуляра с р. Ахтаранды. Можно проследить все переходы от образования симметричных закономерно ориентированных на грани выступов через асимметричные выступы к меандрам, а от меандров к петельчатому микрорельефу.

В зависимости от структуры породы и природы замещающего раствора (его способности избирательно или полностью замещать фазы породы) может возникать только один тип этих микроскульптур или их сочетание. На рис. 5 показаны примеры механизма послойного роста на грани метакристалла.

На призматических малорельефных гранях вилуита развиты тонкие слои роста, образующие неясно выраженный меандровый и штриховатый микрорельеф, и отдельные плоские вытянутые вдоль кристалла выступы.

Грани (III) также не обладают большой расчлененностью микрорельефа. На некоторых из них наблюдается своеобразная микроскульптура в виде треугольных ступенчато расположенных друг над другом выступов-зубцов переменной высоты над плоскостью габитусной грани (рис. 6). Особенность их заключается в том, что основная поверхность треугольного выступа-зубца не параллельна габитусной грани (III), а имеет индекс, близкий к {9.9.10}. Торцевые грани у изолированных зубцов клиновидны. Большие зубцы имеют четко выраженное ребро [110], у более мелких зубцов оно не заметно и наблюдается зубец в виде тупого угла, приподнятого над двумя клиновидными торцевыми гранями.

Впервые сходные морфологически микроскульптуры были описаны нами (Фекличев, 1970) на пирамидальных шероховатых гранях {0221} турмалина (обр. № 26345). Этот тип микроскульптур имеет важное значение в объяснении механизма роста некоторых структурно- (и морфологически) шероховатых граней.

На рис. 7 показана схема строения шероховатой грани (III) везувиана. Слои роста по шероховатой грани могут распространяться только в ограниченных пределах. Разрастание слоя переменной высоты направлено в сторону от вершины кристалла. Можно предположить, что генерация таких тангенциально не концентрически направленных слоев начинается около краевых дислокаций, параллельных ребру [hk0].

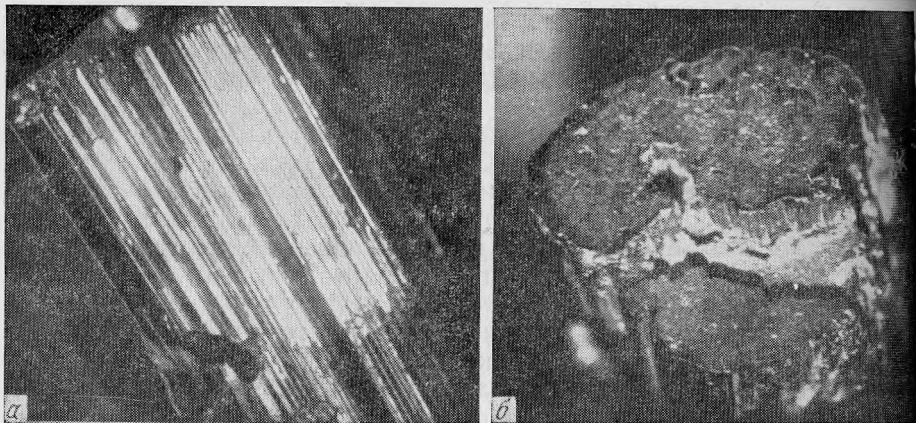


Рис. 8. Морфология кристалла везувияна волокнисто-блокового строения

a — штрихи-выступы и вытянутые субдинды на гранях призматического пояса, увел. 4; *b* — разный уровень участков грани (001), углубления и поры на ее поверхности, увел. 4

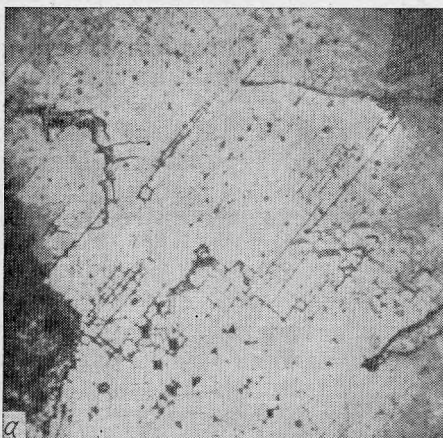
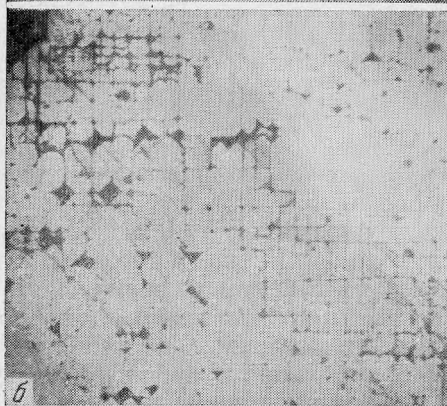


Рис. 9. Поверхность грани (001) кристалла волокнисто-блокового строения при разных увеличениях

a — увел. 4; *b* — увел. 8; *в* — увел. 15



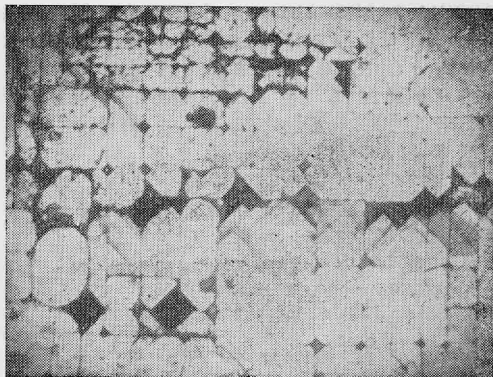
Таким образом, подобно тому как винтовые дислокации являются генераторами слоев роста, распространяющихся концентрически, краевые дислокации генерируют слои, распространяющиеся только в одну сторону от краевой дислокации.

Из схемы строения шероховатой грани следует, что в участках ее поверхности, целиком покрытых зубцевидными выступами, рост поддерживается развитием слоев постоянной толщины, но плоскости тангенциального роста параллельны не габитусной грани, а верхней грани зубцов.

Микроморфология кристаллов везувиана волокнисто-блокового строения. Из фондов минералогического музея АН СССР нами были изучены редкие кристаллы везувиана блокового строения из месторождения Zermatt (Швейцария).

На кристалле обр. № 51069 хорошо прослеживаются особенности макроскопического строения кристалла волокнисто-блокового строения. Слегка изогнутый золотисто-коричневый кристалл имеет в сечении овальную форму. Вертикальный пояс сильно иштрихован. Многочисленные штрихи-выступы протягиваются в вертикальном направлении. Некоторые выклиниваются не достигая вершины кристалла (рис. 8, а).

Рис. 10. Четырехугольные слои роста на торцах волокон и блоков с контурами, повернутыми на 45° по отношению к контурам четырехугольной сетки, разделяющей блоки. Увел. 15



Наблюдаются вертикальные крупные штрихи-выступы, являющиеся субиндивидами.

На вершине кристалла обнаруживается его блоковое строение. Выделяется три главных крупных блока неправильной многоугольной формы, отличающиеся разной высотой плоской грани (001). Уровень поверхности грани (001) отличается на 3 мм (рис. 8, б).

Поверхность грани (001) каждого крупного блока имеет более мелкое строение волокнисто-блоковое. Каждый маленький блок отвечает выходу на поверхность грани волокна толщиной около 1 мм. По краю грани выходят волокна, являющиеся в призматическом поясе штрихами-выступами и субиндивидами. Закономерности микрорельефа сходны с расщепленными и параллельно-волокнистыми кристаллами турмалина и берилла.

На кристалле обр. № 51070, образовавшемся по всей вероятности в полости совместно с гранатом, хорошо прослеживается микроскопическое строение грани (001). Блоковое строение грани выражено четко. Грань разбита на блоки сеткой параллельно [100] (рис. 9). Многие блоки, таким образом, имеют грубо квадратную форму. Но у большинства их углы квадратных контуров в разной степени притуплены вплоть до образования восьмиугольных контуров и четырехугольных, обратнопараллельных первым. Области грани между притуплениями контуров понижены с образованием звездчатых четырехугольных вертикальных углублений и каналов.

На плоской поверхности блоков наблюдаются слои роста с контурами, параллельными [110].

Тонкие слои роста не переходят границ блоков, швов между ними, а более толстые слои переходят через швы (рис. 10). Макроскопически грань (001) покрыта большими квадратными слоями роста.

Волокнисто-блоковое строение особенно характерно для турмалина. Еще М. В. Ерофеев (1871) изучал «скупенные кристаллы» турмалина. Параллельно-шестоватое строение везувиана отмечалось редко. Возможно в месторождении Zermatt создались те особые условия, когда

кристаллы везувиана росли в полости из раствора с взвесью частиц, приводящих к росту кристалла параллельными волокнами и блоками, объединяемыми в реальный макрокристалл.

Приведенные данные свидетельствуют о большом значении граничных микроскульптур для познания механизма роста кристаллов минералов. Обнаруженные формы петельчатого микро рельефа являются надежным критерием метасоматического роста минерала, а особенности микро рельефа граней кристаллов с волокнисто-блоковым строением указывают на стесненность роста из-за механических примесей, приводящих к формированию однородных кристаллов.

Автор признателен проф. Г. П. Барсанову за возможность изучать образцы везувиана из фондов Минералогического музея АН СССР, проф. Д. П. Григорьеву за возможность изучать образцы вилуита в фондах Горного музея ЛГИ и проф. И. И. Шафрановскому за возможность работать на микроскопе МеФ «Райхерт» на кафедре кристаллографии ЛГИ.

ЛИТЕРАТУРА

- Ерофеев М. В.* Кристаллографические и кристаллооптические исследования турмалинов.— Зап. Минералог. об-ва, 1871, ч. 6.
- Кокшаров Н. И.* Материалы для минералогии России. Спб., 1852—1877.
- Курбатов С. М.* Везувианы из месторождений СССР. Изд-во ЛГУ, 1946.
- Прендель Р. А.* О вилуите.— Зап. Новоросс. общ. естествоиспыт., 1897, ч. 12, вып. 2.
- Фекличев В. Г.* Микрориспалломорфологические исследования. Изд-во «Наука», 1970.
- Goldschmidt V.* Atlas der Kristallformen. Bd. 1—9. Heidelberg, 1913—1923.

Т. Н. ШУРИГА

**ПОЛИЛИТИОНИТ
ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ РЕДКОМЕТАЛЬНЫХ МЕТАСОМАТИТОВ**

Полилитионит является довольно редкой литиевой слюдой, образующейся в условиях высокой щелочности при значительной недосыщенности среды алюминием. В идеальном виде кристаллохимическая формула полилитионита выглядит следующим образом $KLi_2Al[Si_4O_{10}](F,OH)_2$.

Впервые полилитионит был обнаружен Лоренцем в щелочных пегматитах Гренландии (Logezen, 1884) в ассоциации с эвдиалитом, ринкитом, микроклином, содалитом.

Детальное описание акцессорного полилитионита и его гидратированных разновидностей было выполнено Е. И. Семеновым (1959) для пегматитов центральной части Ловозерского массива нефелиновых сиенитов, где полилитионит возникает на поздних стадиях процесса в гидротермальных условиях, замещая натролит, микроклин тайниолит.

Н. В. Скоробогатовой (1961) был изучен полилитионит из щелочных рибекитовых метасоматитов, образование которого связано с высвобождением лития при эгиринизации литиевого рибекита на поздних стадиях метасоматического процесса.

Широкое развитие полилитионита в зонах щелочного метасоматоза, связанных с гранитоидами Улканского плутона, установлено Ю. Н. Гамалея (1968).

Наиболее полно химический состав и условия образования полилитионита освещены в работе Е. И. Семенова и др. (1960), где собраны практически все анализы полилитионита и других слюд, являющихся типоморфными минералами пород высокой щелочности.

Нами полилитионит был обнаружен в редкометальных щелочных метасоматитах Восточной Сибири, детально описанных В. В. Архангельской (1968). Щелочной метасоматоз проявлен вдоль мощной региональной зоны субширотного простиранья. Замещению подвергаются кристаллические сланцы и гнейсы нижнепротерозойского возраста. Характер эволюции метасоматического процесса обычный для такого типа образований: микроклинизация — альбитизация — биотитизация — рибекитизация — эгиринизация — окварцевание. Метасоматические породы имеют переменный микроклин — альбит — кварцевый состав с одним или двумя темноцветными минералами. Последние представлены литиевым лепидомеланом, литиевым рибекитом и эгирином. Полилитионит встречается в эгирин-рибекитовых разновидностях пород в тесном сростании с эгирином, что сближает его по условиям образования с полилитионитом, описанным Н. В. Скоробогатовой (1961).

Полилитионит образует бесцветные пластинки размером 5 мм. Пластинки часто деформированы, изогнуты. На плоскости спайности

Таблица 1
Оптические свойства полилитнионита

Образец	Ng	Nm	Np	Ng-Np	(-) $2v$	Автор коллекции
13/136, Вост. Сибирь	1,553	1,550	1,539	0,014	45°	Шурига Т. Н.
515/57, Сибирь 91a/55	1,558—1,565	—	1,546—1,548	0,012 0,017	38°—45°	Скоробогатова Н. В.
АП, Улканский плутон	1,566	—	1,548	0,018	42°	Гамалея Ю. Н.
65 231, Гренландия *	1,558	—	1,545	0,013	32°—45°	Минерал. музей АН СССР
Кольский п-ов	1,56	—	1,53	0,03	малый	Семенов Е. И.

* Определения из музейного образца сделаны Т. Н. Шурига.

Таблица 2
Химический состав полилитнионита

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Rb ₂ O	Li ₂ O	F	Сумма	-O=F ₂	Сумма
58,40	16,30	0,44	0,42	10,79	1,65	7,50	9,16	104,66	3,84	100,82

TiO₂; FeO; MnO; MgO; CaO; Cs₂O; H₂O⁺, H₂O⁻ — нет данных.

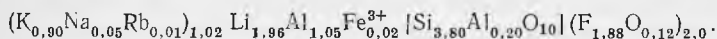
появляется перламутровый блеск. Нередко между пластинками слюды наблюдаются примазки ярко-красных порошкообразных гидроокислов железа, выделяющихся, по-видимому, при замещении щелочных темноцветных минералов безжелезистой высоколитиевой слюдой.

Оптические свойства изученного полилитнионита и аналогичных разновидностей приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видны заметные колебания в значениях показателей преломления (Ng=1,553—1,566), двупреломления (0,012—0,030) и угла оптических осей (10°—45°). Поскольку химический состав образцов в общих чертах близок, то, по-видимому, на оптические свойства влияют титан, железо и фтор. Наименьший показатель преломления характерен для образца из Восточной Сибири, в котором отмечается низкое содержание железа, отсутствие титана и наибольшее содержание фтора.

Химический анализ (табл. 2) был выполнен методом микрохимического анализа из навески 80 мг (аналитик Т. И. Столярова).

Пересчет анализа производился из расчета 22 отрицательных валентностей. Кристаллохимическая формула близка к теоретической с незначительным отклонением в составе тетраэдрической группы:

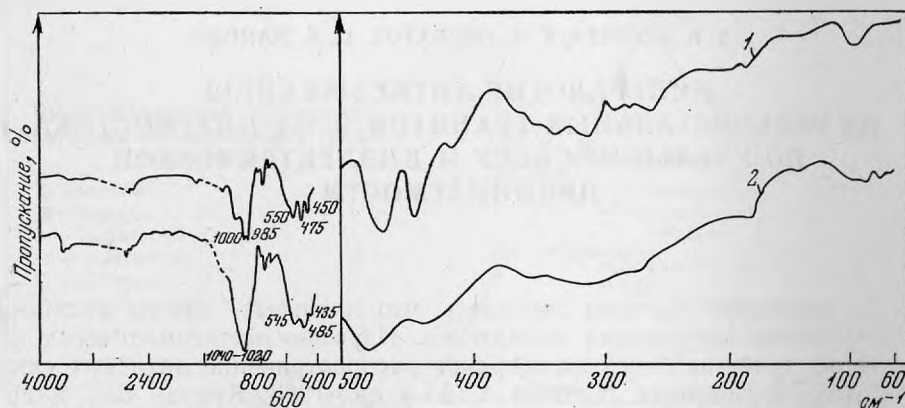


Полилитнионит характеризуется отсутствием воды и наличием значительного количества фтора.

Полилитнионит — типичная триоктаэдрическая слюда, что четко фиксируется на электронограмме. Электронографическое изучение полилитнионита было проведено в лаборатории ИГЕМ АН СССР Б. Б. Звягиным, А. П. Жухлистым и О. В. Сидоренко. Полилитнионит имеет политипную модификацию I M (3T). Параметры элементарной ячейки: $a_0=5,18 \text{ \AA}$, $b_0=8,98 \text{ \AA}$, $c_0=10,1 \text{ \AA}$, $\beta=100^\circ 20'$.

Полилитониит однозначно диагностируется методом ИКС. ИК-спектры 5 образцов, полученные на спектрофотометре UR-20 (К. Цейсс, ГДР) и расшифрованные Л. С. Солнцевой, резко отличаются от ИК-спектров лепидолита (рис. 1).

Дифференциальная кривая нагревания, выполненная Л. И. Рыбаковой, имеет плавный характер с отчетливым и резким эндотермическим эффектом при $T=940^\circ$, вызванным плавлением минерала. Аналогичный эндозэффект (950°) зафиксирован Ю. Н. Гамалея для полилитониита из гранитоидов Улканского плутона, что, по мнению автора, может быть связано только с плавлением слюды, поскольку выделение фтора, как



ИК-спектры поглощения полилитониита и лепидолита

1 — полилитониит, 2 — лепидолит

показывает кривая потери веса, происходит в течение всего процесса нагревания и лишь незначительно усиливается во время плавления минерала.

* * *

1. Полилитониит является типоморфным минералом редкометалльных метасоматитов агпайтового типа.

2. Полилитониит — высоколитиевая триоктаэдрическая слюда (в отличие от ди-триоктаэдрических лепидолитов) с небольшим значением параметра b и весьма характерной кривой поглощения в инфракрасной области спектра.

3. Термическое поведение полилитониита характеризует его как типичную литиевую слюду, которая плавится при 950° , что фиксируется эндотермическим эффектом.

ЛИТЕРАТУРА

- Архангельская В. В. О тантало-ниобиевом оруденении в древних метасоматических образованиях Восточной Сибири.— Геология рудных местор., 1968, № 5.
- Гамалея Ю. Н. Полилитониит из гранитоидов Улканского плутона и условия его образования.— ДАН СССР, 1968, 182, № 5.
- Петрова Е. А., Скоробогатова Н. В. О некоторых вопросах геохимии лития в пневматолито-гидротермальных образованиях, связанных со щелочными гранитоидами и сиенитами.— Сб. «Геология месторожд. редких элем.», вып. 9. «Наука», 1961.
- Семенов Е. И. Литиевые и другие слюды и гидрослюды в щелочных пегматитах Кольского полуострова.— Труды Минер. музея АН СССР, вып. 9, 1959.
- Семенов Е. И., Свешникова Е. В., Ломейко Е. И., Капитонова Т. А. Новые данные о литиевых слюдах щелочных массивов.— Сб. «Минер. исследования», 1. 1969, М.
- Lorenzen J. Forsatte undersøgelser af mineralier fra Kangerdluarsuk.— Meddl. Grønland, 1884, h. 7.

Т. Н. ШУРИГА, Г. А. ГОРБАТОВ, М. А. ПАНОВА

МИНЕРАЛОГИЯ ЛИТИЕВЫХ СЛЮД ИЗ РЕДКОМЕТАЛЬНЫХ ГРАНИТОВ И ИХ ДИАГНОСТИКА ПО УДЕЛЬНОМУ ВЕСУ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ

До последнего времени считалось, что литиевые слюды являются характерными минералами пегматитов. Изучение метасоматически измененных гранитов показало широкое распространение литиевых слюд и в этих образованиях (Ситнин А. А. и др., 1963; Кудрин В.С. и др., 1965; Залашкова Н. Е., 1969; Коваль П. В. и др., 1972).

Можно с полной уверенностью утверждать, что литиевые слюды являются главнейшим типоморфным минералом, сопутствующим танталовой минерализации в редкометальных гранитах. Их образование связано с одним из этапов высокотемпературного постмагматического метасоматоза в гранитах, следующим за развитием альбитизации и завершающимся окварцеванием. Литиевые слюды образуются путем замещения биотита или мусковита гранитов, что обуславливает значительные вариации состава. Разнообразие состава новообразованных слюд определяется также влиянием целого ряда геолого-геохимических факторов: щелочности материнских пород, кислотности — основности метасоматических растворов и активности в них летучих компонентов.

Состав слюд удобно изображать на тройной диаграмме, предложенной А. И. Гинзбургом (1953 г.). Диаграмма строится по соотношению катионов в октаэдрической группе с учетом основного изоморфного замещения в октаэдрических слоях $2\text{Fe} \rightarrow \text{LiAl}$. На рис. 1 указанным способом представлен состав 50 образцов слюд из редкометальных гранитов, изученных одним из авторов настоящей работы.

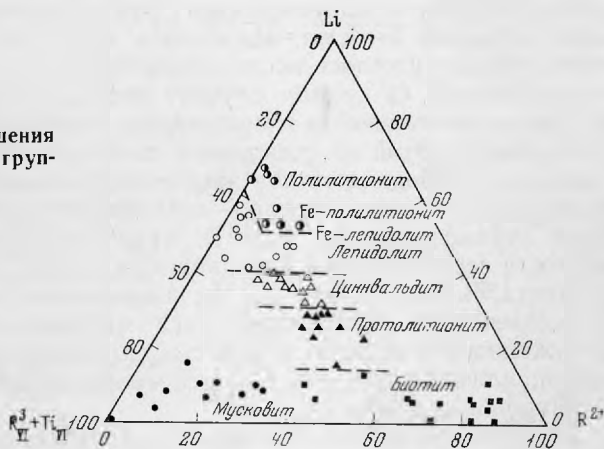
Диоктаэдрические слюды отличаются от состава идеального мусковита постоянным присутствием лития и двухвалентных катионов. Для триоктаэдрических слюд группы биотита характерно наличие в октаэдрическом слое, помимо лития, трехвалентных катионов. Наибольшее разнообразие состава наблюдается в группе собственно литиевых слюд, представленных всеми известными разновидностями изоморфного ряда сидерофиллит — полилитионит. В поле состава лепидолитов наблюдается раздвоение ряда эволюции, с одной стороны, к трилитиониту $\text{KLi}_{1,5}\text{Al}_{1,5}[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}] \cdot (\text{OH}, \text{F})_2$, а с другой, — к полилитиониту $\text{KLi}_{2,0}\text{Al}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}_2$. Смена лепидолита полилитионитом осуществляется через своеобразные разновидности литиевых слюд — железистый лепидолит и железистый полилитионит.

Развитие метасоматического процесса в гранитах сопровождается направленной эволюцией состава слюд, выражающейся в увеличении содержания лития, глинозема, кремнезема, фтора и уменьшении содер-

жания железа. Эволюция слюд во времени проявляется в вертикальной зональности их распределения в массивах редкометалльных гранитов (апогранитов). Внутренние, глубинные, зоны этих массивов со слабым проявлением метасоматических процессов и убогой редкометальной минерализацией содержат слюды типа литиевого биотита и протолитионита. Метасоматиты апикальных частей, которым сопутствуют значительные концентрации полезных компонентов, в отличие от глубинных зон, содержат циннвальдит и лепидолит. Таким образом, диагностика типов литиевых слюд имеет важное практическое значение, помогая более

Рис. 1. Диаграмма соотношения катионов октаэдрической группы в слюдах

- — мусковит,
- — биотит,
- ▲ — протолитионит,
- △ — циннвальдит,
- — лепидолит,
- ⊙ — полилитионит



четко расчленять редкометальные граниты на зоны с различной степенью развития метасоматических процессов.

В настоящее время в основу классификации литиевых слюд положено содержание лития в элементарной ячейке (Levinson, 1953; А. И. Гинзбург, 1953; Foster, 1960). Однако разные авторы указывают несколько различные пределы колебаний содержания лития в одном и том же типе слюды. В этой связи границы, разделяющие различные типы литиевых слюд, носят до известной степени условный характер, что значительно усложняет их диагностику. Учитывая это обстоятельство, а также то, что каждая минеральная разновидность должна иметь вполне определенные характерные только для нее физические свойства, мы попытались подойти к вопросу классификации литиевых слюд на основе рассмотрения зависимости удельного веса и диэлектрической проницаемости слюд от их химического состава. Работа проведена на достаточно большом статистическом материале (около 50 образцов).

Диэлектрическая проницаемость определялась способом погружения навески слюды (20 мг) фракции 0,25—0,15 мм в жидкие диэлектрики и измерения емкости конденсатора-датчика гетеродинным методом при частоте 1 мгц и температуре +25°C. Точность измерений составляла ±0,02—0,05 (Горбатов и др., 1969).

Удельный вес определялся экспрессным методом микроплавка (Щербак О. В., 1963), позволяющим производить измерения на отдельных, тщательно отобранных чешуйках слюд. Необходимо отметить, что метод М. М. Василевского (1957), широко применяемый в настоящее время в минералогических лабораториях для определения удельного веса минералов, непригоден для определения удельного веса слюд, поскольку не удастся определить истинный вес слюды, погружающейся в жидкость. В исходной навеске с фиксированным весом часть чешуек слюды, количество которых точно учесть невозможно, плохо смачивается и обычно плавает на поверхности жидкости, либо налипает на стенки барометрической трубки. По указанной причине вычисление удельного

веса образца слюды приводит к неверным результатам. Приготовление спрессованных образцов слюд для определения удельного веса также не дает положительных результатов, поскольку брикеты всегда содержат воздух, объем которого точно нельзя учесть.

Метод микроплавка основан на погружении и смачивании отдельных чистых зерен-чешуек в тяжелой жидкости и уравнивании удельного веса жидкости и минерала при помощи разбавителя. Точность определения $\pm 0,01$ г/см³.

Для определения уд. веса отбирались тончайшие чешуйки в количестве 3—5 штук размером 0,15—0,25 мм, которые предварительно промывались спиртом и высушивались при комнатной температуре. В цилиндр, объемом 3—4 мл, наливалась жидкость Клеричи (уд. вес 4,27), в которую погружалось исследуемое зерно. Затем по каплям добавлялся разбавитель (в данном случае дистиллированная вода) и полученная смесь тщательно перемешивалась стеклянной палочкой до полной однородности. Этой же стеклянной палочкой исследуемое зерно устанавливалось на середине столба жидкости. Если оно всплывало, добавлялся разбавитель, а если тонуло — исходная жидкость. После этого смесь снова перемешивалась. Если в приготовленной указанным способом жидкости зерно остается неподвижным, его уд. вес совпадает с уд. весом жидкости. В этом случае уд. вес жидкости и, следовательно, минерала, определяется по уменьшению веса микроплавка объемом 100 мм³, погруженного в данную жидкость, по формуле $P_1 - P_2/V$, где P_1 — вес микроплавка в воздухе; P_2 — вес микроплавка в жидкости; V — объем микроплавка.

Вес микроплавка определялся на торсионных весах ВТ-1000. Указанный цикл измерений проводился на 3—5 чешуйках, после чего вычислялось среднее значение удельного веса.

Следует отметить, что для 50 исследованных образцов слюд в 19 случаях разброс в значениях уд. веса не превышал 0,01 г/см³, в остальных он составлял 0,01—0,03 г/см³ (биотиты, лепидомеланы).

Результаты измерений удельного веса (d) и диэлектрической проницаемости (ϵ) нанесены на графики, имеющие координаты:

- а) $d - \Sigma(\text{Fe} + \text{Mn} + \text{Ti})$;
- б) $\epsilon - \Sigma(\text{Fe} + \text{Mn} + \text{Ti} + \text{Al}_{\text{IV}} + \text{OH})$;
- в) $d - \epsilon$.

График $d - \Sigma(\text{Fe} + \text{Mn} + \text{Ti})$ (рис. 2) показывает, что удельный вес изученных слюд закономерно возрастает с увеличением содержания в них элементов с относительно большой атомной массой (Fe, Mn, Ti) от 2,75 до 3,35. По удельному весу на графике четко различаются триоктаэдрические слюды — биотиты и лепидомеланы со структурой 1M (3Т) и ($d=3,35-3,09$); протолиитониты со структурой 1M ($d=3,01-2,98$) и со структурой 3Т — 2,91; циннвальдиты со структурой 1M-2,90; лепидолиты и полилиитониты со структурой 1M ($d=2,87-2,82$); диоктаэдрические мусковиты со структурой 2M₁ ($d=2,96-2,75$) и со структурой 1M-2,99¹.

На графике кривая удельного веса диоктаэдрических слюд имеет более крутой наклон по сравнению с кривой удельного веса триоктаэдрических слюд. Таким образом, по удельному весу в группе триоктаэдрических слюд четко различаются биотиты — лепидомеланы, протолиитониты, циннвальдиты и лепидолиты — полилиитониты.

На графике $\epsilon - \Sigma(\text{Fe} + \text{Mn} + \text{Ti} + \text{Al}_{\text{IV}} + \text{OH})$ (рис. 3) выбор перечисленных элементов для нанесения по оси координат обусловлен их более высокой поляризационной способностью по сравнению с остальными элементами, входящими в состав слюд и занимающими в ее структуре

¹ Структуры слюд изучены Б. Б. Звягиным и А. П. Жухлистым методом электронографии в ИГЕМ АН СССР.

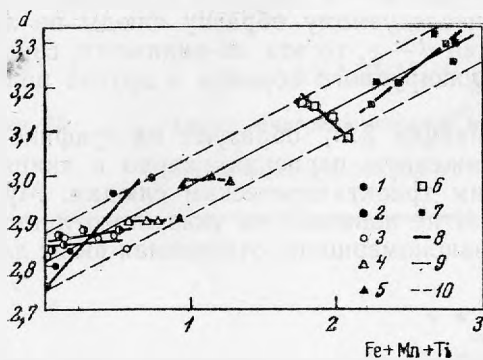


Рис. 2. Зависимость удельного веса слюд от их состава

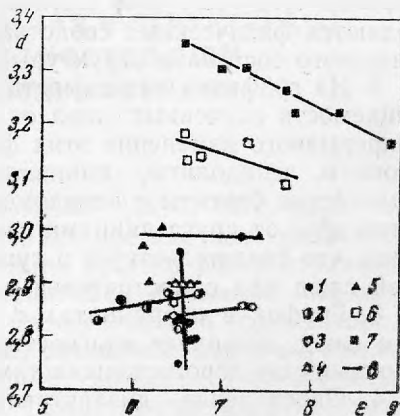
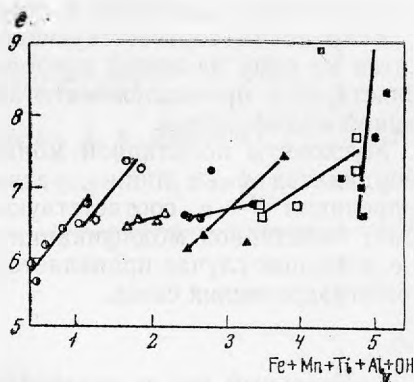
1 — мусковит, 2 — полилитоинит, 3 — лепидолит, 4 — циннвальдит, 5 — протолиптоинит, 6 — магниезиально-железистый биотит, 7 — лепидомелан, 8 — линии регрессии d для различных типов слюд, 9 — общая тенденция изменения слюд, 10 — доверительная область

Рис. 3. Зависимость диэлектрической проницаемости слюд от их состава

Обозначения см. рис. 2

Рис. 4. Определение разновидностей слюд по удельному весу и диэлектрической проницаемости

Обозначения см. рис. 3



аналогичные позиции. На графике видно, что в группе триоктаэдрических слюд с увеличением содержания в них суммы $(Fe+Mn+Ti+Al_{IV}+OH)$ закономерно повышается диэлектрическая проницаемость. В отличие от предыдущего графика, здесь не наблюдается непрерывного возрастания ϵ в зависимости от состава слюд: ϵ меняется скачкообразно при переходе от одной разновидности к другой:

полилитоиниты	5,65—6,18
лепидолиты	6,43—7,34
циннвальдиты	6,54—6,60
протолиптоиниты	6,12—7,40
биотиты и лепидомеланы	6,56—8,85

Внутри указанных разновидностей слюд ϵ закономерно повышается с увеличением содержания в них $\Sigma(Fe+Mn+Ti+Al_{IV}+OH)$. Выявленные закономерности в изменении d и ϵ слюд могут быть, по-видимому, использованы для диагностики их разновидностей и суждения об их структурных модификациях без производства дорогостоящих химических анализов и электронографических исследований. Для указанной цели построен график в координатах $d - \epsilon$ (рис. 4).

Триоктаэдрические слюды политипной модификации 1M: высокожелезистые биотиты и лепидомеланы ($f > 80\%$), магниезиально-железистые биотиты ($f < 80\%$), протолиптоиниты, циннвальдиты, полилитоиниты — лепидолиты образуют на графике четко обособленные друг от друга поля точек, через которые проведены соответствующие линии корреляции $d - \epsilon$. Триоктаэдрические слюды политипных модификаций 2M₁ и 3T не попадают на указанные линии.

Таким образом, пользуясь приведенным графиком в качестве эталонного, можно судить о принадлежности исследуемых образцов слюд

с неизвестными составом и структурой к той или иной разновидности.

Если точка соответствующая исследуемому образцу слюды не ложится на одну из линий корреляции $d - \epsilon$, то это, по-видимому, свидетельствует о принадлежности анализируемого образца к другой политипной модификации.

Мусковиты политипной модификации $2M$, образуют на графике в координатах $d - \epsilon$ линию, расположенную перпендикулярно к линиям корреляции $d - \epsilon$, соответствующим триоктаэдрическим слюдам. Мусковит политипной модификации $1M$ не попадает на указанную линию, т. е. в данном случае проявляется закономерность, отмеченная выше для триоктаэдрических слюд.

* * *

1. Удельный вес и диэлектрическая проницаемость тонких чешуек (размер 0,15—0,25 мм) литиевых слюд из редкометалльных гранитов являются физическими свойствами, чувствительными к изменениям химического состава и структуры рассматриваемых слюд.

2. На графиках зависимости удельного веса и диэлектрической проницаемости изученных слюд от их химического состава не наблюдается непрерывного изменения этих физических свойств. Мусковиты, полилигиониты, лепидолиты, циннвальдиты, протолитиониты, магнезиально-железистые биотиты и лепидомеланы характеризуются четко обособленными друг от друга линиями зависимости d и ϵ от химического состава слюд, что свидетельствует о существовании перечисленных разновидностей слюд как самостоятельных типов.

3. График в координатах $d - \epsilon$, построенный по эталонным образцам слюд, позволяет диагностировать слюды неизвестного состава без производства дорогостоящих химических анализов.

4. Определение диэлектрической проницаемости литиевых слюд важно для уточнения их электроизоляционных свойств и оценки слюд в качестве возможного сырья для электротехнической промышленности.

5. Диагностика отдельных разновидностей литиевых слюд имеет большое практическое значение, позволяя оценивать уровень эрозионного среза массивов редкометалльных гранитов и, соответственно, судить о концентрациях полезных компонентов на данном уровне эрозионного среза.

ЛИТЕРАТУРА

- Гинзбург А. И., Берхин С. И. О составе и химической конституции литиевых слюд.— Труды Минер. музея, вып. 5, 1953.
- Горбатов Г. А., Шибанов А. С. Электрические характеристики минералов, их измерение и использование при минералогических исследованиях.— В кн. «Современные методы минерал. исследований. «Недра», 1969.
- Залашкова Н. Е. Зональность метасоматически измененных танталоносных гранитов (апогранитов).— В сб. «Минералого-геохимические и генетические особенности редкометалльных апогранитов». Изд-во «Наука», 1969.
- Коваль П. В., Коваленко В. И., Кузьмин М. И., Писарская В. А. Юрченко С. А. Минеральные парагенезисы, состав и номенклатура слюд редкометалльных альбитсодержащих гранитов.— ДАН СССР, 1972, 202, № 5.
- Кудрин В. С., Кудрина М. А., Шурига Т. Н. Редкометалльные метасоматические образования, связанные с субщелочными гранитоидами.— В сб. «Геология месторождений редких элементов», вып. 25. Изд-во «Недра», 1964.
- Руденко Н. И., Василевский М. М. Упрощенный способ определения удельных весов минералов.— Зап. Всес. мин. об-ва, сер. II, ч. 86, в. 1, 1957.
- Ситнин А. А., Разина И. С. О химическом составе литиевых слюд из метасоматически измененных гранитов.— Геохимия, 1963, № 7.
- Щербак О. В., Карюкина В. Н. Поплавок для экспрессного определения удельных весов жидкостей и минералов.— Бюлл. научн. техн. информ. № 6 (50), 1963, Госгеолтехиздат.
- Levinson A. A. Interpretation in the mica group; relation between polymorphism and composition in the muscovite-lepidolite series.— Amer. Mineral., 38, 1953.
- Foster, Margaret D. Interpretation of the composition of lithium micas.— U. S. Geol. Survey Prof. Paper, 354-E, 1960.

М. Е. ЯКОВЛЕВА

**МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ И СТРУКТУРА
НЕКОТОРЫХ РАЗНОВИДНОСТЕЙ ЯШМ,
СВЯЗАННЫХ С ОСНОВНЫМИ ЭФФУЗИВАМИ**

В ранее опубликованных статьях автором (1970, 1972, 1973, 1974, 1975) дана химико-минералогическая характеристика яшм ряда месторождений Урала и Алтая. На Урале яшмы широко распространены и являются составной частью эффузивно-яшмовой формации палеозоя, тогда как на Алтае это различные по происхождению горные породы. В данной статье рассматриваются яшмы, связанные, как и на Урале, с эффузивным процессом, но более молодого возраста и пользующиеся очень ограниченным распространением. Представителями этой группы являются яшмы Крыма и Чехословакии.

Яшмы Крыма (халцедонолиты) открыты и описаны В. А. Супрычевым (1973). Согласно его данным яшмы на хребте Карадаг встречаются в спилитах средней юры, в которых образуют жилы, прослеживающиеся на несколько десятков метров, при мощности до 60—80 см. Яшмы преимущественно желтого и красного цвета, реже зеленого, сиреневого, оранжевого, черного, голубовато-зеленого и др. В зависимости от распределения окраски и возникающего при этом рисунка, В. А. Супрычев выделяет одноцветные, пестроцветные, агатовые и пейзажные яшмы.

Ниже приведены результаты исследования наиболее распространенной яшмы желтого цвета, и в меньшей степени охарактеризована сиреневато-красная разновидность.

Яшма желтого цвета (обр. 63993 Минер. музея; шлифы 37 и 42 коллекции Супрычева¹) обладает афанитовым сложением и неоднородным распределением красящего вещества. Под микроскопом она сложена халцедоном с подчиненным развитием кварцина, кварца и гётита; редко встречаются гематит и гидрогематит (?). Халцедон образует сферолиты до 2 мм в диаметре, а также тонкозернистые агрегаты и лучистые выделения. Сферолиты в одних разновидностях лишены резких очертаний, имеют микротонколучистую внешнюю зону и микрокриптокристаллическую сердцевину (рис. 1 и 2). В других — сферолиты подобны цветкам ромашки: микротонколучистая сердцевина халцедона обрастает «лепестками», обладающими прямым погасанием и положительным удлинением. «Лепестки» первоначально были приняты за кварцин, однако высокое светопреломление: $N_g = 1,550$ и $N_p = 1,542$ (одноосный с расщеплячатым крестом, положительный) позволяет считать их параморфозами кварца по кварцину (рис. 3).

¹ Автор выражает благодарность В. А. Супрычеву за предоставленные для исследования образцы и шлифы.

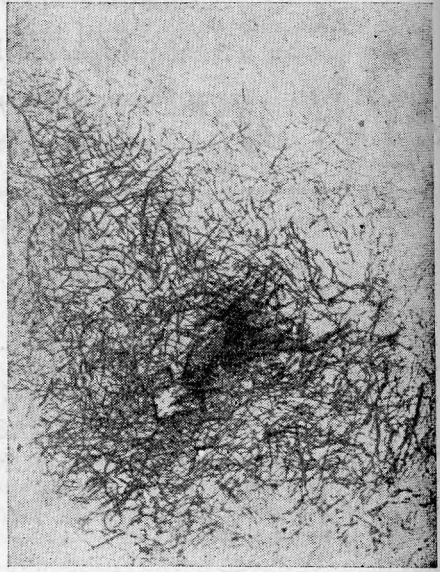
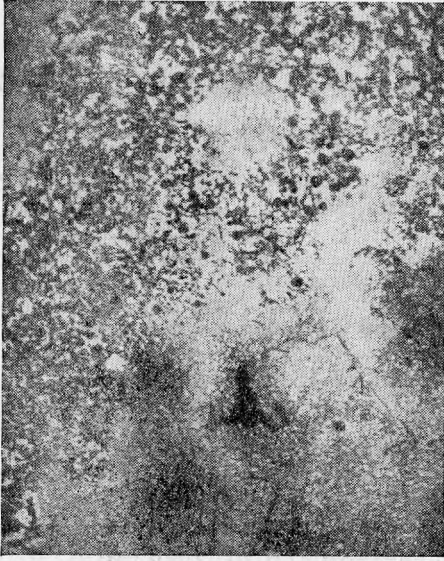


Рис. 1. Яшма желтая (обр. № 63993). Увел. 30, без анализатора

Рис. 2. Формы выделения гётита (яшма желтая). Увел. 90, без анализатора

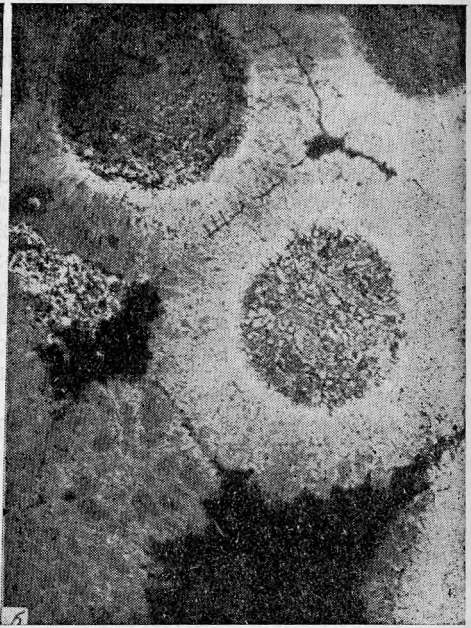


Рис. 3. Яшма желтая парчевая (шлиф № 37); сферолиты из халцедона (ядро) и кварца (периферия). Увел. 30

a — с анализатором, *b* — без анализатора

Сферолиты обычно соприкасаются друг с другом, но в случаях, когда между ними имеются промежутки, они бывают заполнены более мелкими тонколучистыми образованиями халцедона и кварца или мелкозернистым агрегатом халцедона и кварца. Встречаются также яшмы, у которых округлые образования халцедона имеют резкие очер-

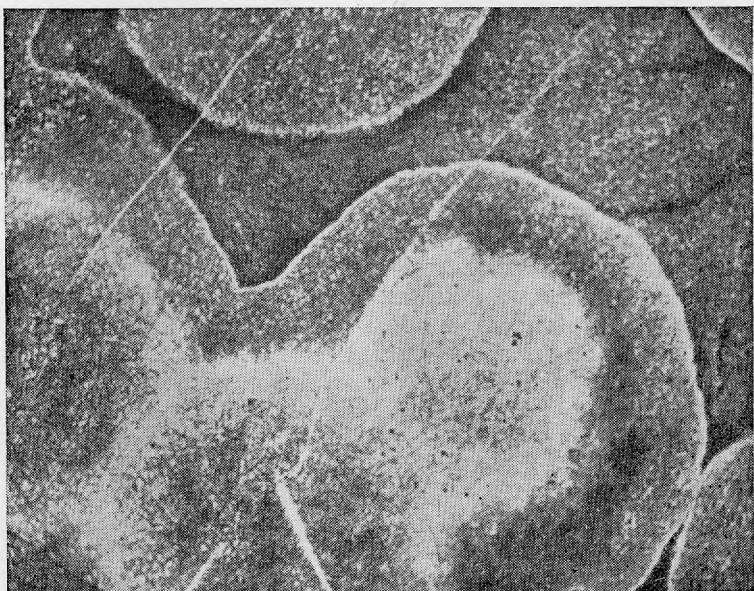


Рис. 4. Яшма желтая (шлиф № 42). Увел. 30, без анализатора

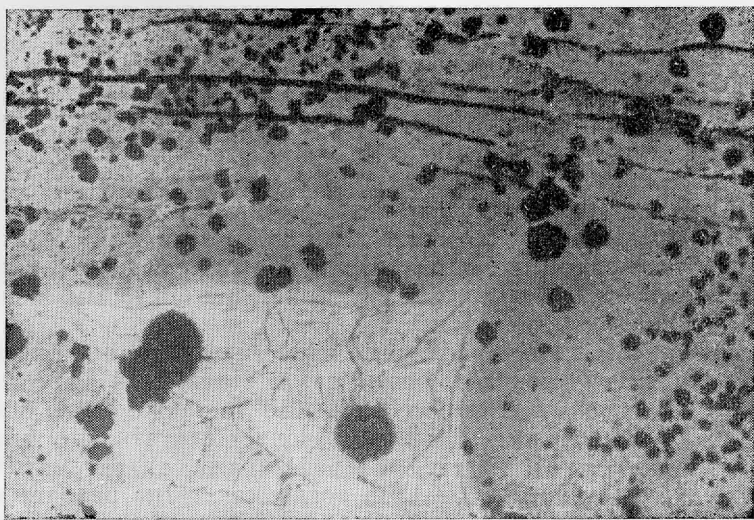


Рис. 5. Яшма сиреневато-красная (обр. № 63992). Увел. 90, без анализатора
серое — халцедон с глобулями гидрогематита; светло-серое — кварц с радиально-лучистым гематитом

тания и сложены преимущественно микрокриптокристаллическим агрегатом (рис. 4), среди которого местами проступают участки со слабо выраженным лучистым строением; возможно это зачаточные стадии сферолитообразования.

Окислы железа в основном желтого и, реже, буроватого цвета неравномерно распределены в яшме. Хлопьевидный характер окислов железа хорошо различим в полированных образцах под биноклем. В прозрачных шлифах при большом увеличении видно, что окислы железа образуют тончайшие пылевидные частицы, иголки и нитевидные выделения. Пылевидные частицы местами собраны в скопления то округлой формы — глобули размером до 0,09 мм в диаметре, то вытянутые, на-

поминающие водоросли или мох. В последнем случае они иногда бывают оконтурены тонкими иголочками как ворсинками. Иголочки присутствуют также в виде агрегатов, с редкими кристалликами размером до 7 мк в длину. Широко развиты переплетающиеся нитевидные выделения окислов железа, подобные войлоку (рис. 1 и 2). В полированных шлифах различимы редкие скопления призмочек гётита и гематита размером до 0,08 мм в длину. В шлифе 42 встречаются редкие округлые пылевидные стяжения до 0,1 мм в диаметре с красными внутренними рефлексами, предположительно отнесенные к гидрогематиту(?).

Дифференциальный термический и термовесовой анализа образца показали небольшой эндотермический эффект с потерей веса при температуре около 300°, вызванный обезвоживанием гётита.

Химический анализ, приведенный в таблице, свидетельствует об отсутствии в исследуемой желтой яшме закисного железа. Это обстоятельство было проверено очень тщательно в связи с тем, что по данным В. А. Супрычева (1973) содержание закисного железа в желтой яшме достигает 0,95%. К тому же минералов, в состав которых входило бы закисное железо, в изученных образцах не обнаружено.

Таким образом, присутствие в яшме около 2% гётита (1,8% Fe₂O₃ и 0,2% H₂O выделившейся при 300°) тонкораспыленного в халцедоне, кварце и кварцине обуславливает ее желтую окраску. Очень редкие выделения гематита и гидрогематита(?) на окраску не влияют.

Яшма сиреневато-красного цвета (обр. № 63992 Минер. музея) отличается от желтой большей раскристаллизацией халцедона, который образует полнолучистые сферолиты. Промежутки между сферолитами выполнены также более зернистым, чем в желтой яшме, халцедоном и кварцем.

Халцедон сильно запылен мельчайшими включениями, придающими ему бурю окраску при одном никеле; кварц же запылен слабее и поэтому в шлифе участки того и другого хорошо различимы в проходящем свете. В халцедоне сравнительно равномерно рассеяны хлопьевидные глобулы величиной 0,08—0,13 мм в диаметре и отдельные чешуйки размером 4—15, реже до 50 мк с красными внутренними рефлексами. В скоплениях же кварца присутствуют пучки иголочек и радиально-лучистые образования гётита, не превышающие 0,13 мм в диаметре (рис. 5).

В полированном шлифе различимо явное преобладание окислов железа с красными внутренними рефлексами. На кривой ТГ отмечается потеря веса в интервале температур 50—150°, а также около 300—350°. Сопоставление приведенных данных позволяет считать, что минерал с красными внутренними рефлексами представлен гидрогематитом, теряющим воду в интервале 50—150°, тогда как гётит разлагается при 300—350°. При очень приближенном расчете потери веса в указанных интервалах на содержание окислов железа в яшме получено гидрогематита около 2% и гетита около 1%. Следовательно преобладание гидрогематита над гетитом вызывает сиреневато-красную окраску яшмы.

Яшмы Чехословакии связаны с мелафирами, залегающими в осадочных породах пермокарбонного возраста. Подробное исследование корконошских яшм приведено у Ф. Славика (Slavik, 1941), который отмечает, что они образуют в мелафирах жилки до 2—3 см мощности.

В нашем распоряжении было 3 образца яшмы коричневого цвета с неравномерным распределением окраски (обр. 75809—75811 Минер. музея), но, к сожалению, без точного указания месторождения. Под микроскопом яшмы сложены *халцедоном и кварцем*, с подчиненным развитием *гётита и гематита*.

Халцедон образует то более крупные сферолиты, размером до 1,3 мм в диаметре, окруженные агрегатом мелких сферолитов величиной около

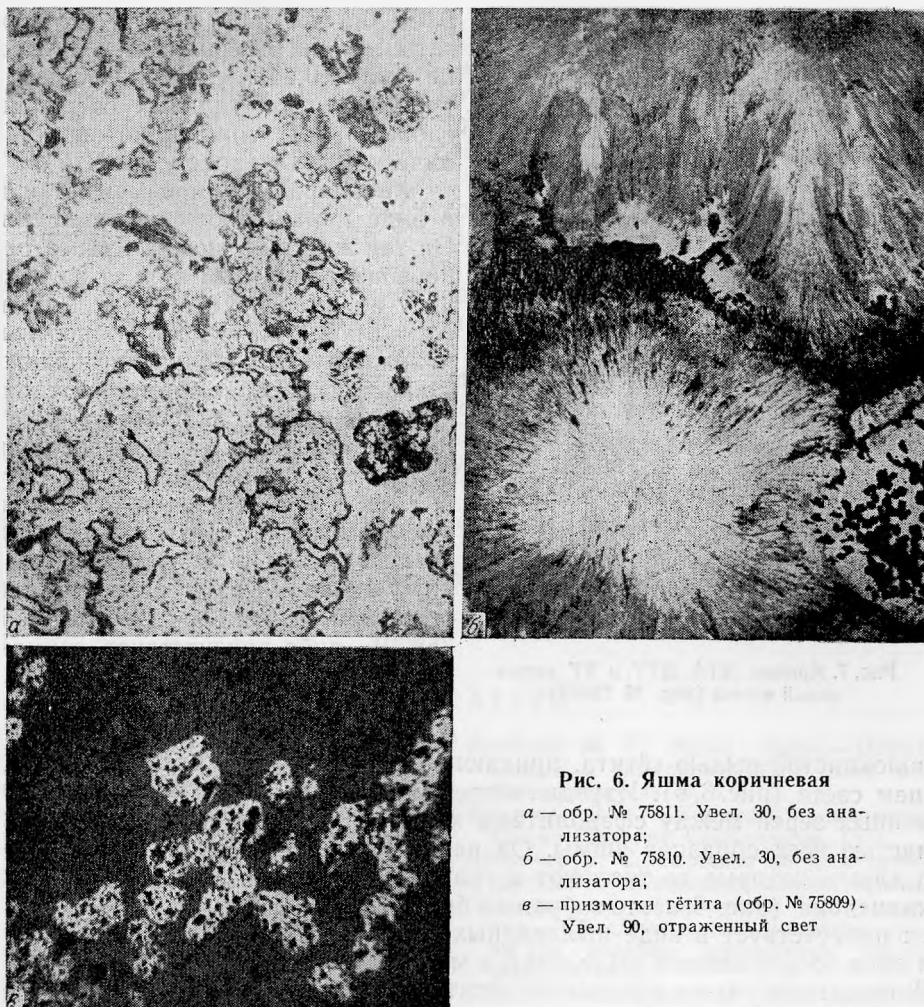


Рис. 6. Яшма коричневая

- а — обр. № 75811. Увел. 30, без анализатора;
 б — обр. № 75810. Увел. 30, без анализатора;
 в — призмочки гётита (обр. № 75809).
 Увел. 90, отраженный свет

Химические анализы яшмы желтого цвета с Крыма (обр. № 63993) и яшмы коричневого цвета из Чехословакии (обр. № 75809); аналитик Г. А. Осолодкина

Окислы *	№ 63993	№ 75809	Окислы*	№ 63993	№ 75809
SiO ₂	95,52	87,25	MgO	0,06	0,13
TiO ₂	не обн.	не обн.	CaO	0,60	не обн.
Al ₂ O ₃	0,74	0,77	П.п.п.	0,70	1,85
Fe ₂ O ₃	1,81	9,57	Сумма	99,43	99,57
FeO	не обн.	не обн.			

* Спектральным анализом (в обр. № 63993) установлены: 0,1% Na, P; сотые доли процента Ni, Cr; тысячные — Mn, Nb, V, Cu, Zn, Ti, Co, Sr; в обр. № 75809 — десятые доли процента Na, P; сотые — Mn, Ni, Cr, Ca; тысячные — Sc; Nb, V, Cu, Zn, Ti, Co, Zr, Sr, Ba.

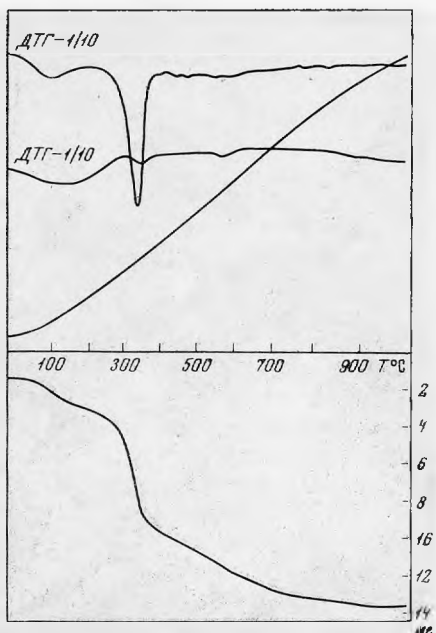


Рис. 7. Кривые ДТА, ДТГ и ТГ коричневой яшмы (обр. № 75809)

0,05—0,1 мм (обр. 75810), то агрегаты мелких сферолитов величиной не более 0,16 мм, чередующиеся с участками причудливых очертаний, сложенными микрокристаллическим халцедоном (рис. 6).

Кварц развит преимущественно в виде параморфоз по кварцину. Он так же, как в яшмах Крыма, первоначально был принят за кварцин, но высокое светопреломление: $N_g = 1,552$ и $N_p = 1,543$ (одноосный, положительный, удлинение положительное, погасание прямое) и типичная для кварца дифрактограмма с одной стороны, а также формы выделений — сферолиты до 2,5 см в диаметре и агрегаты со структурой рыбьей чешуи с другой, позволили сделать вывод о развитии по кварцину кварца. Кварц является либо основным минералом яшмы (обр. 75809), либо присутствует совместно с халцедоном (обр. 75810).

В сравнении с халцедоном кварцпараморфоз густо пропитан тонкой волокнистой пылью гётита, придающего ему бурую окраску в проходящем свете (рис. 6, б). Изредка встречается кварц в виде мелких не запыленных зерен между сферолитами халцедона. Гётит является основной частью всех образцов яшмы. Он развит в виде иголок до 20—30 мк в длину, которые то тяготеют к границам участков разной зернистости халцедона (рис. 6, а), то собраны в беспорядочные скопления. Кроме того, он присутствует в виде пылевидных волоконцев, пропитывающих кварц, в виде бесформенных выделений и мелкозернистого агрегата (рис. 6, б). Встречаются также призмочки гётита размером до 0,13 мм (рис. 6, в), хорошо различимые в полированных шлифах. В обр. 75809 присутствует большое количество хорошо раскристаллизованного гётита, который эффектно выделяется на полированной поверхности, образуя тонкий кружевной рисунок с полуметаллическим блеском.

Гидрогематит в отличие от гётита распределен неравномерно. Он представлен пылевидными частицами и хлопьевидными скоплениями. Количество гидрогематита колеблется от незначительного до почти равного гётиту (обр. 75811). Иногда гидрогематит образует тонкую смесь с гётитом. Кривые ДТА и ДТГ образца 75809 представлены на рис. 7, а химический анализ приведен в таблице. Сопоставление и приближенный пересчет этих данных позволяет считать, что в образце содержится гётита 8% и гидрогематита 2,5%.

Таким образом, коричневая окраска описываемых образцов вызывается также, как и желтая, гётитом, но гораздо большим содержанием и лучшей раскристаллизацией его. Присутствие пылевидного гидрогематита придает красноватый оттенок коричневому тону. Неравномерное распределение окислов железа в халцедоне создает рисунок яшмы.

* * *

Для минералогического состава исследованных яшм Крыма и Чехословакии, связанных с основными эффузивами, характерно то, что они в основном являются халцедоновыми с примесью кварца и квар-

ца и, редко, кварцевыми, при этом кварц образует параморфозы по кварцину. Красящими минералами в яшмах желтого, коричневого и красновато-сиреневого цвета являются гётит и гидрогематит. Гётит, присутствующий в количестве около 2%, но в очень тонкокристаллическом виде, придает яшмам желтый цвет, но с увеличением размера зерен и его содержания появляется коричневая окраска. Гидрогематит в сочетании с гётитом, но в количестве, превышающем его, вызывают сиреневый цвет. В случаях же, когда яшмы окрашены гётитом в коричневые цвета, примесь гидрогематита придает основному цвету красноватый оттенок. В яшмах хорошо проявлены коломорфные структуры.

Исследованные яшмы сопоставимы с яшмами Урала в том отношении, что как те, так и другие связаны с эффузивами основного состава и образуют в них жилы, линзы и неправильные тела. Различие заключается в том, что яшмы Урала более древние, что они очень широко распространены, что тела их гораздо более мощные, что они подверглись региональному низкотемпературному метаморфизму, возможно сопровождавшемуся привнесом вещества из вмещающих пород и, соответственно, кристаллизацией, наряду с кварцем гематита, граната, эпидота, актинолита, хлорита, пумпеллинита. Яшмы же Крыма и Чехословакии являются свежими неметаморфизованными с четко выраженными коломорфными структурами.

ЛИТЕРАТУРА

- Яковлева М. Е.* Гранатсодержащие пестроцветные яшмы Южного Урала.— ДАН, 191, № 5, 1133 (1970).
- Яковлева М. Е.* Минералогический состав некоторых разновидностей пестроцветных яшм Ю. Урала.— Новые данные о минералах СССР, вып. 21, Изд-во «Наука», 1972.
- Яковлева М. Е.* Яшмы дер. Старомуйнаково Учалинского р-на Ю. Урала.— Новые данные о минералах СССР, вып. 22. Изд-во «Наука», 1973.
- Яковлева М. Е.* О Наурузовском месторождении яшмы.— Новые данные о минералах СССР, вып. 23. Изд-во «Наука», 1974.
- Яковлева М. Е.* Яшмы Алтая.— Новые данные о минералах СССР, вып. 24, Изд-во «Наука», 1975.
- Супрычев В. С.* Крымские самоцветы. Изд-во «Таврия», Симферополь, 1973.
- Супрычев В. С.* Сырьевые ресурсы самоцветных и поделочных камней Крыма и пути их практического использования.— Сб. «Драгоценные и цветные камни как полезное ископаемое», изд-во «Наука», 1973.
- Slavík F.* Poznámky o podkrkonošských jaspisech a podobných hmotách křemenných.— Věstník Královské české společnosti nauk, ročník 1941, 16. Praha, 1942.

М. Е. ЯКОВЛЕВА, О. Л. СВЕШНИКОВА, Т. С. БУТ

О РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИАГНОСТИКЕ КВАРЦА И ХАЛЦЕДОНА

В процессе изучения минералогического состава яшм и других богатых кварцем и халцедоном микро- и криптокристаллических пород широко использовался метод рентгеновской дифрактометрии. Было подмечено, что дифрактограммы кварца и халцедона, вопреки существующему в литературе мнению об их полной идентичности (Малеев, М., 1971), обнаруживают заметные различия. Это наблюдение основано на большом количестве исследованных образцов. В общей сложности изучено около 100 образцов, среди которых специально подобранные для исследования кварцы и халцедоны из различных природных образований (табл. 1), а также богатые этими минералами породы.

Съемка проводилась на дифрактометре УРС-50 ИМ на Си-излучением в режиме $35\text{ kv} - 12\text{ ma}$. Значительная часть образцов была продублирована на ДРОНЕ (Си-излучение, режим $35\text{ kv} - 20\text{ ma}$). Для уменьшения ошибок, связанных с условиями эксперимента, степень измельчения материала и плотность набивки кюветы создавались для всех образцов одинаковыми. Интенсивность рефлексов на дифрактограммах определялась путем измерения высоты пика с учетом фона.

Сопоставление всех полученных дифрактограмм позволяет сделать следующие выводы. Дифракционные кривые кварца и халцедона весьма близки (рис. 1). Для них характерно, как правило, одинаковое число максимумов и неизменность их положения на рентгенограммах кварца и халцедона (табл. 2). Различие заключается, главным образом, в интенсивностях этих максимумов, обычно более слабых у халцедона. Кроме того, некоторые рефлексy иногда могут вовсе отсутствовать на дифрактограммах халцедона (табл. 2).

Остановимся подробнее на анализе тех рефлексов, которые могут быть использованы в диагностических целях. Такими являются отражения 110, 102 и 111. Обращает на себя внимание различие в соотношении интенсивностей этих отражений на рентгенограммах кварца и халцедона. Характер описываемых соотношений отчетливо виден на рис. 2, а величины соотношений даны в табл. 3.

Как видно из таблицы, величины соотношений интенсивностей не остаются постоянными, что, однако, не изменяет общего характера этих соотношений. Так на рентгенограммах халцедона отражение 110 почти всегда слабее отражения 102 (изредка равны), в то время, как на дифрактограммах кварца наблюдается обратная картина: отражение 110 — интенсивнее отражения 102. Самым слабым из трех рассматриваемых рефлексов как у кварца, так и у халцедона, является рефлекс 111. У халцедона этот рефлекс в отличие от кварца может быть очень плохо проявлен, а если и является достаточно четким, то всегда значительно

Таблица 1

Характеристика образцов кварца, халцедона и кварцина, подвергшихся исследованию

№ обр.	Минерал	Месторождение	Характеристика образца
1	Кварц	Якутская ССР	Горный хрусталь (альпийская жила)
2	То же	Забайкалье	Бледно-розовый прозрачный (пегматит)
7	»	Кент, Каз. ССР	Дымчатый просвечивает (пегматит)
9	»	Груз. ССР, р. Малка	Молочно-белый (вкрапленники в эффузивах)
10	»	Джида, Забайкалье	Молочно-белый (гидротермальная жила, с тетраэдритом)
8	»	Белорец, Алтай	Молочно-белый, тонкозернистый просвечивает (гидротерм. жила)
73514а	»	Галутвин, Моск. обл.	Бесцветный прозрачный (агат в известняках)
3	Халцедон	Ступино, Моск. обл.	Светло-бурый просвечивает (в известняках)
4	То же	Забайкалье	Светло-серый, просвечивает (в эффузивах)
5	»	Ахалцих, Груз. ССР	Светло-серый, просвечивает (в эффузивах)
11	Сердолик	Забайкалье	Коричневый, просвечивает
3385	Халцедон	Исландия	Бесцветный, полупрозрачный
34377	»	Зангезур, Арм. ССР	Белый, просвечивает (в эффуз.)
73514б	»	Галутвин, Моск. обл.	Светло-серый, просвечивает (агат в известняках)
29824	Кварцин	р. Волга, Куйбышевская обл.	Кремнистая порода
71955	«	Ступино, Моск. обл.	Молочно-белый (агат в известняках)
73514в	«	Галутвин, Моск. обл.	Молочно-белый (агат в известняках)

Таблица 2

Межплоскостные расстояния и интенсивности рефлексов кварца (обр. 1) и халцедона (обр. 3)

hkl	d	кварца	халцедона	hkl	d	кварца	халцедона
100	4,24	19	11	112	1,81	19	10
101	3,35	100	100	202	1,67	3	2
110	2,45	8	3	103	1,65	1	Нет
102	2,27	6	6	211	1,54	9	3
111	2,23	4	1	113	1,45	1	0,6
200	2,12	6	3	212	1,33	5	Нет
201	1,97	3	2	203	1,37	9	7

более слабым, чем отражение 102 (высота пика 111 меньше половины высоты пика 102). У кварца разница в интенсивностях отражений 111 и 102 обычно меньше (высота пика 111 не меньше, а, как правило, больше половины высоты пика 102).

Следует отметить также различную конфигурацию рефлексов на рентгенограммах кварца и халцедона. Пики на кривых халцедона всегда более широкие и выражены менее четко.

Отмеченные выше различия в соотношении интенсивностей рефлексов 110, 102 и 111 на дифрактограммах кварца и халцедона могут быть использованы для диагностики этих минералов, что бывает необходимо при исследовании микро- и криптокристаллических богатых кремнеземом пород, таких как яшмы, кремни и др. Однако этот метод надежен лишь при условии, что в породе присутствует один из двух минералов; кварц или халцедон. При совместном нахождении этих минералов

дифракционная картина усложняется и не может быть использована для надежной диагностики кварца и халцедона.

Интересные наблюдения получены при исследовании кварцита, являющегося разновидностью халцедона, обладающей положительным удлинением. Были исследованы три образца: два кварцина из агатов (обр. 71955 и 73514) и один из кремнистой породы (обр. 29824) (см. табл. 1). В целом все три образца дали рентгенограммы, отвечающие халцедону. Однако на обеих дифрактограммах кварцина из агатов помимо обычных для халцедона отражений появляются дополнительные несвойственные ему отражения ($d=4,43-4,32 \text{ \AA}$, $3,11-3,07 \text{ \AA}$, $2,88-$

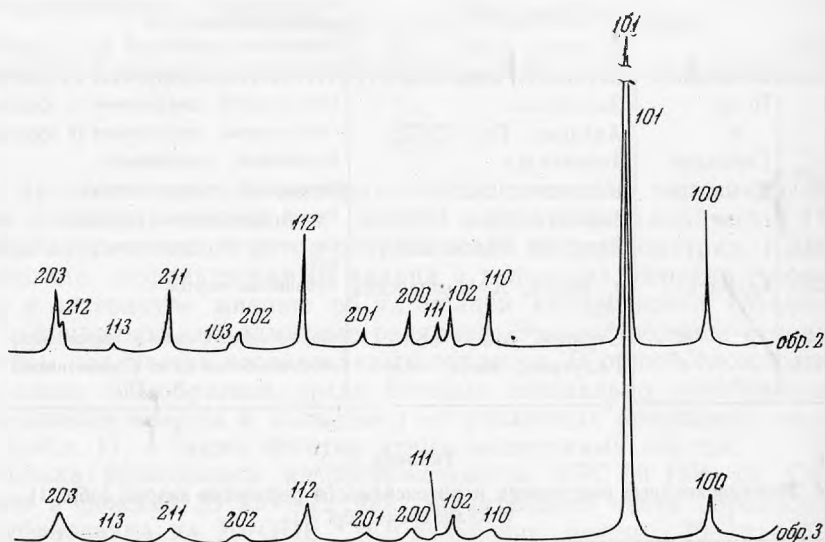


Рис. 1. Дифрактограммы кварца (обр. 1) и халцедона (обр. 3)

$2,86 \text{ \AA}$, $2,42 \text{ \AA}$, $1,725 \text{ \AA}$), хотя, по данным микроскопии и спектрального анализа исследованные образцы не содержат минеральных примесей другого состава. Появление этих максимумов, на наш взгляд, может быть связано с примесью α -кristобалита и α -тридимита.

Так, отражения при $4,43-4,32 \text{ \AA}$ и $1,72 \text{ \AA}$ характерны для α -тридимита, при $3,11-3,07 \text{ \AA}$ для α -кristобалита, а максимумы при $2,88-2,86 \text{ \AA}$ и $2,49 \text{ \AA}$ являются общими для α -тридимита и α -кristобалита. Присутствие α -тридимита в кварцине из агата описываемых месторождений ранее было установлено В. Малеевым методом ИК-спектроскопии (Малеев, 1971). Однако при этом предположении остается неясным отсутствие на рентгенограммах кварцина сильнейших для α -тридимита ($d=4,12 \text{ \AA}$ и $3,73 \text{ \AA}$) и α -кristобалита ($d=4,03 \text{ \AA}$) отражений.

Заслуживает описания образец коричневой яшмы из эффузивов Чехословакии (обр. 75809). Микроскопически первоначально в составе этой яшмы был определен кварцит (см. стр. 232). Однако дифрактограммы образца обнаруживают для отражений 110, 102 и 111 отношение интенсивностей, характерное для кварца. Это кажущееся противоречие следует объяснять образованием параморфозы кварца по кварцину, что не противоречит замеренным у минерала константам ($n_g=1,552$, $n_p=1,543$; одноосный, положительный, но с очень широким крестом), отвечающим кварцу. Таким образом, полученные нами при рентгеновском изучении кварца и халцедона наблюдения в сочетании с данными микроскопии могут быть использованы также для суждения о наличии в исследуемом материале параморфоз (кварца по халцедону или халцедона по кварцу).

Отмеченные выше различия в дифракционных картинах кварца и халцедона, безусловно, указывают на существование различий в их структурах. Ослабление большинства рефлексов вплоть до исчезновения некоторых из них, расширение пиков, характерные для дифрактограмм халцедона, могут свидетельствовать о несовершенстве структуры халцедона по сравнению со структурой кварца.

Таблица 3

Соотношение интенсивностей рефлексов 110, 102 и 111 на дифрактограммах кварца и халцедона

№№ образцов	Отношения интенсивностей	
	110 : 102	102 : 111
Кварц		
1	1,5	1,4
2	1,5	1,9
7	1,1	1,4
9	1,0	1,3
10	1,2	1,6
8	1,2	1,3—1,5
73514а	1,3	1,6
Халцедон		
3	0,5	4,8
4	0,7	4,0
5	0,8	2,4
11	0,8	2,5
3385	0,5	3,6
34377	0,9	2,7
73514б	0,5	3,8

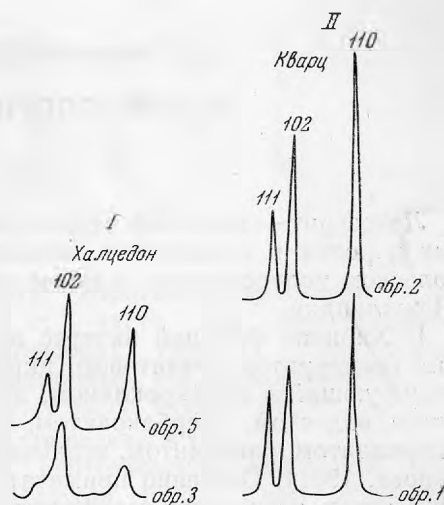


Рис. 2. Интенсивности отражений 110, 102 и 111 у кварца (II) и халцедона (I)

На дефектность кристаллического строения халцедона указывал Пельто (Pelto, 1956). По его мнению, эта дефектность может быть вызвана напряжениями, возникающими на границе волокон халцедона вследствие незначительной разницы в их ориентировке. С дефектностью строения Пельто связывал присутствие в халцедонах воды. Полученные им данные ИК-спектроскопии свидетельствуют о вхождении этой воды в структуру халцедона ($\text{Si} - \text{OH} + \text{OH} - \text{Si}$).

ЛИТЕРАТУРА

Малеев М. Н. Свойства и генезис природных нитевидных кристаллов и их агрегатов. «Наука», 1971.

Pelto C. R. A study of chalcedony.— Am. J. Sci., 1954, 254, N 1.

Т. А. ЯКОВЛЕВСКАЯ, М. Н. СОКОЛОВА

К МОРФОЛОГИИ ЛОВОЗЕРИТА

Ловозерит — довольно редкий цирконосиликат, известный в щелочных породах и пегматитах Ловозерского и Хибинского массивов на Кольском полуострове и в щелочных породах Илимаусакского массива в Гренландии.

В Хибинах большой интерес представляет ловозерит пегматитовых жил ризчорритов Апатитового цирка (месторождение Расвумчорр), ассоциирующийся с микроклином, арфведсонитом, дельхайелитом, эвдиалитом, вадеитом, шербаковитом, ломоносовитом, беталомоносовитом, апофиллитом, расвумитом, игольчатым эгирином (Соколова, Рудницкая, Бурова, 1961). Особенно примечательно совместное нахождение в этих пегматитах нескольких морфологических разновидностей минерала. Наряду

Таблица 1
Координаты кристаллографических форм ловозерита

Символы	Пределы колебаний данных измерений		Вычисленные	
	φ	ρ	φ	ρ
<i>c</i> 001	89°40'—90°00'	2°05'—2°40'	90°00'	2°30'
<i>b</i> 010	0 00 — 0 15	89 50 —90 10	0 00	90 00
<i>a</i> 100	89 40 —90 20	89 50 —90 00	90 00	90 00
<i>m</i> 110	44 03 —44 28	89 50 —90 00	44 15	90 00
<i>r</i> 111	45 40 —46 02	45 10 —46 15	45 59	45 59
<i>o</i> 111	45 05 —42 35	44 00 —44 20	—42 25	44 15

с обычным ловозеритом, образующим псевдоморфозы по эвдиалиту, установлены своеобразные коронитоподобные ловозеритовые каймы вокруг зерен вадеита, а также метакристаллы ловозерита. Скопление кристаллов ловозерита в микроклине, дельхайелите и псевдоморфном ловозерите нередко характеризуется цепочечным расположением. Как уже отмечалось ранее, эти кристаллы, часто хорошо ограненные, достигают 2—3 мм, иногда 5 мм в поперечнике.

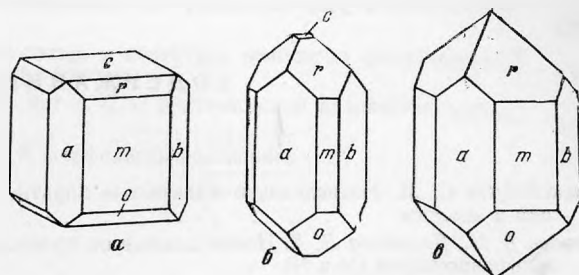
В настоящей статье приводятся результаты гониометрического исследования кристаллов ловозерита, выполненные на двукружном гониометре Гольдшмидта. Неизменные кристаллы ловозерита, имеющие светло-розовый цвет и отличающиеся большой хрупкостью, были найдены в изученных пегматитах в небольшом количестве. Исследование неизмененного кристаллического ловозерита позволило уточнить особенности его состава и некоторых свойств. В основной массе кристаллы ловозери-

та изменены при сохранении их формы. Они представляют собой псевдоморфозы по ловозериту темно-бурого рентгеноаморфного минерала с раковистым изломом и смоляным блеском. Такие кристаллы оказались, в отличие от кристаллов неизмененного ловозерита, достаточно крепкими, благодаря чему удалось извлечь их из породы неповрежденными.

Для измерений было отобрано 10 кристаллов размером 0,1—0,2 мм, несколько различающихся по габитусу. Ряд кристаллов, как выяснилось в ходе исследования, обладал некачественными гранями, дающими размытые сигналы. В результате проведенного изучения уста-

Формы кристаллов ловозерита из пегматитовых жил в рисчорритах Апатитового цирка

a — изометричный, псевдокубический,
b, в — псевдотетрагональные



новлено, что кристаллы ловозерита короткопризматические, несколько вытянутые вдоль оси *c*; часто они изометричные, псевдотетрагональные до псевдокубических (фиг. 1). Псевдокубические кристаллы наиболее распространены. На исследованных кристаллах обнаружено 6 простых форм: *c*(001), *b*(010), *a*(100), *m*(110), *r*(111) и *o*($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$), координаты которых приведены в табл. 1.

При измерениях было принято рентгеновское отношение осей ($a:b:c=1,027:1:0,719$; $\beta=92^\circ30'$) (Илюхин, Белов, 1960), поскольку данные наших измерений хорошо согласуются с рентгеновскими.

Недавно появилось сообщение Ю. А. Капустина с соавторами (Капустин, Быкова, Пудовкина, 1973) о находке в Хибинах (г. Коашва, ущелье Ферсмана) ловозерита, обладающего тригональной сингонией с параметрами ячейки: $a_{rh}=7,32 \text{ \AA}$, $\alpha=88^\circ04'$ ($a_h=7,32 \pm 0,04 \text{ \AA}$, $c_h=13,10 \pm 0,04 \text{ \AA}$). Некоторые свойства описанного минерала отличаются от свойств ловозерита, дебаеграмму этого цирконосиликата также нельзя признать тождественной дебаеграмме ловозерита.

Гониометрическое исследование хибинского ловозерита из пегматитов Апатитового цирка показало, что его кристаллы часто имеют псевдотетрагональный характер развития. Полученные результаты согласуются с интерпретацией кристаллов, как принадлежащих к моноклинной сингонии.

ЛИТЕРАТУРА

Илюхин В. В., Белов Н. В. Кристаллическая структура ловозерита.— Докл. АН СССР, 1960, 131, № 1.
Капустин Ю. Л., Быкова А. В., Пудовкина З. В. К минералогии группы ловозерита.— Изв. АН СССР, серия геол., 1973, № 8.
Соколова М. Н., Рудницкая Е. С., Бурова Т. А. Особенности ловозерита из метасоматических новообразований в щелочных породах Хибинского массива.— Сб. «Типоморфизм минералов», Изд-во АН СССР, 1968.

СОДЕРЖАНИЕ

✓ Александров С. М. Магнезиально-железистые бораты, их природные модификации и аналоги	3
✓ Грудев А. П., Яхонтова Л. К. Новые данные по процессам гипергенного окисления сульфоарсенидов Со и Ni	27
✓ Жильцова И. Г., Сидоренко Г. А., Карпова Л. Н., Тарханова Г. А., Валуева А. А. О двух структурных разновидностях болтвудита	35
✓ Иванова Т. Н., Фекличев В. Г. Исследование зависимости состава и свойств сподуменов	42
✓ Лазько Е. Е., Серенко В. П. Минералогия, парагенезис и некоторые особенности происхождения гранатов из кимберлитовых трубок Сибири	54
✓ Лудиков В. И., Сидоренко Г. А., Жильцова И. Г., Валуева А. А. К вопросу о казолите	74
✓ Морозкин В. В. О генезисе агрегатов кристаллититового типа	82
✓ Хомяков А. П. Новые данные о минералах группы келдышита	90
✓ Чепижный К. И. Использование представлений о дислокационных механизмах роста кристаллов для решения задач генетической минералогии	96

Минералогические заметки

✓ Анненкова Г. А. Поступления в Минералогический музей АН СССР в 1974 году	108
✓ Анненкова Г. А., Чистякова М. Б. Тематика и принципы экспозиций Минералогического музея им. А. Е. Ферсмана АН СССР (Доклад на 4-м расширенном заседании Музейного совета при Президиуме АН СССР, Новосибирск, 28—31 октября 1974 г.)	113
✓ Анненкова Г. А., Органова Н. И., Рудницкая Е. С., Платонов А. Н., Добровольская М. Г., Дмитрик А. Л. Адаит из фондов Минералогического музея АН СССР	117
✓ Боруцкая В. Л., Филиппова Ю. И. Новые данные о рубидии в полевых шпатах	124
✓ Боруцкий Б. Е., Цепин А. И., Власова Е. В. Новые данные о кальсилите из Хибинского массива	130
✓ Гайдукова В. С. Электронно-микроскопическое изучение метамиктных давидитов	134
✓ Гинзбург И. В. Авгит базальта горы Лингбирд с острова Лорд-Хау (юго-восточнее Австралии)	142
✓ Доломанова Е. И., Берзина И. Г., Берман И. Б. Распределение лития в некоторых минералах оловорудных месторождений Сибири по данным (n, α) радиографии	147
✓ Дорфман М. Д., Сидоренко О. В., Звягин Б. Б., Малов В. С. Новые данные о цеофиллите из Хибинского щелочного массива	153
✓ Капустин Ю. Л. Находка акцессорного мангано-тангало-колумбита в амазонитовых пегматитах	158
✓ Капустин Ю. Л. О новой находке акцессорного цериевого фергюсонита в карбонатитах	166
✓ Каргатьев В. А., Сидоренко Г. А. Щелочной пироксен со структурой омфациита из гидротермальных жил Алданского щита	173
✓ Кудрина М. А. Ниобий и тантал в шеелитах	178
✓ Лебедев Л. М., Шурманов Л. П. Синтез халькопирита в сероводородсодержащих рассолах Челекена	184

✓ Пилоян Г. О., Клиентова Г. П., Колодиев Б. Н., Лицарев М. А. Об экзотермическом эффекте 280—380° С на кривой ДТА синтетического фторфлогопита . . .	190
✓ Свешникова О. Л. Микротвердость сульфоантимонитов свинца и серебра . . .	193
✓ Сергеев В. М., Иванова Т. Н., Барсанов Г. П. Сравнительное термоллюминесцентное исследование сподуменов некоторых типов месторождений СССР . . .	200
✓ Слетов В. А. Морфология сталактитоподобных образований гётита из Байкальского месторождения	205
✓ Фекличев В. Г. Новые сведения о микрориссталломорфологии везувиана . . .	211
✓ Шурига Т. Н. Полилитониит из щелочных редкометальных метасоматитов . . .	219
✓ Шурига Т. Н., Горбатов Г. А., Панова М. А. Минералогия литиевых слюд из редкометальных гранитов и их диагностика по удельному весу и диэлектрической проницаемости	222
✓ Яковлева М. Е. Минералогический состав и структура некоторых разновидностей яшм, связанных с основными эффузивами	227
✓ Яковлева М. Е., Свешникова О. Л., Бут Т. С. О рентгеновской диагностике кварца и халцедона	234
✓ Яковлевская Т. А., Соколова М. Н. К морфологии ловозерита	238

Магнезиально-железистые бораты, их природные модификации и аналоги. Александров С. М. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 25. Изд-во «Наука», 1976.

Рассматриваются особенности вариаций химического состава минералов серии людвигита — вонсенита, варвикита и гулсита — пайгеита и их марганцевых аналогов: ортопайкиолита и пинакиолита. Подчеркивается постоянное присутствие олова в магнезиально-железистых боратах, наибольшие количества которого фиксируются в минералах серии гулсита — пайгеита, впервые установленных на месторождениях Якутии и Чукотки. Высокая оловянистость характеризует среднежелезистые разновидности людвигита и гулсита, встречающиеся во вполне определенных минеральных ассоциациях. Отмечается, что алюминийсодержащие магнезиально-людвигиты являются типоморфными легкодиагностируемыми минералами коготтовых мраморов. Табл. 9, библи. 70 назв., илл. 11.

УДК 553.481.43 : 068.41.001.57

Новые данные по процессам гипергенного окисления сульфоарсенидов Co и Ni. Грудев А. П., Яхонтова Л. К. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 25. Изд-во «Наука», 1976.

В дистиллированной воде (непроточный контейнер) при pH 5,5—6 электродные потенциалы (ЭП) аллоклазита, кобальтина-I, кобальтина-II и герсдорфита устанавливаются на уровне (соответственно) 0,40; 0,42; 0,30 и 0,25 в, что вместе с данными для арсенопирита (ЭП=0,32 в) позволяет наметить ряд устойчивости сульфоарсенидов в слабо минерализованных водах зоны гипергенеза. В области pH 2—5,5 и 6,5—10 ЭП сульфоарсенидов относительно быстро убывает с ростом pH; при pH 5—7 эта зависимость практически отсутствует. Функционирование природных гальванических пар пирит — сульфоарсенид приводит к повышению ЭП последнего с уменьшением интенсивности взаимодействия. Последнее наблюдается и в парах сульфоарсенид — арсенид, но в этом случае ЭП сульфоарсенида снижается. Табл. 4, библи. 16 назв., илл. 2.

УДК 553.495 : 549

О двух структурных разновидностях болтувудита. Жильцова И. Г., Карпова Л. Н., Сидоренко Г. А., Тарханова Г. А., Валуева А. А. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 25. Изд-во «Наука», 1976.

Комплексными исследованиями синтетических и природных болтувудитов установлено существование двух структурных разновидностей, имеющих различный катионный состав — натриевый и калиевый или натрий-калиевый. Эти разновидности относятся, вероятно, к одному структурному типу, но различаются параметрами элементарной ячейки, что позволяет проводить их рентгенографическую диагностику. Наиболее вероятной формулой болтувудита является — $(K, Na)(UO_2)(SiO_3OH) \cdot H_2O$, связь воды в структуре слабая, наличие оксония или гидроксидов требует дополнительных подтверждений. Табл. 2, библи. 4 назв., илл. 2.

УДК 549.642.27 : 53

Исследование зависимости состава и свойств сподуменов. Иванова Т. Н., Фекличев В. Г. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 25. Изд-во «Наука», 1976.

Изучена зависимость оптических свойств, удельного веса, параметров элементарной ячейки, магнитной восприимчивости. Установлено, что состав и свойства сподуменов колеблются в незначительных пределах. Из примесей существенное значение имеют Na_2O , H_2O , Fe_2O_3 , FeO . По особенностям состава и свойств, кроме известных, можно выделить две разновидности сподуменов: железистый сподумен с замещением Al на Fe (повышенные светопропускание, удельный вес, размеры элементарной ячейки и магнитная восприимчивость) и измененный (гидратированный) сподумен с замещением Li на Na и $(H_2O)^{+1}$ (пределы этого замещения окончательно не установлены), обладающий пониженными светопропусканием, удельным весом, микротвердостью, повышенными размерами элементарной ячейки. Табл. 4, библи. 28 назв., илл. 8.

УДК 549.621.9 : 552.323.6

Минералогия, парагенезис и некоторые особенности происхождения гранатов из кимберлитовых трубок Сибири. Лазько Е. Е., Серенко В. П. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 25. Изд-во «Наука», 1976.

Изучены типоморфные особенности гранатов из различных типов глубинных ксенолитов и гранатов-вкрапленников в основной массе кимберлитов трубок «Удачная» и «Мир». Определены их физические характеристики (параметры элементарных ячеек и показатели преломления). Сопоставление свойств гранатов из ксенолитов и кимберлитов показало, что большинство последних соответствует гранатам ксенолитов. Статистическая обработка результатов измерений физических констант подтвердила выводы минералогического исследования. Табл. 6, библи. 36 назв., илл. 6.

УДК 553.495 : 549

К вопросу о казолите Лудиков В. И., Сидоренко Г. А., Жильцова И. Г., Валуева А. А. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 25. Изд-во «Наука», 1976.

В результате проведения комплексных исследований синтетических и природных казолитов установлено существование трех модификаций, которые характеризуются: первая — стандартными структурными параметрами казолита, вторая — несколько измененной структурой и третья — значительно измененной структурой казолита. Эти разновидности отличаются размером и формой кристаллических индивидов, химическим составом, кристаллической структурой, ранее считавшейся весьма стабильной. Табл. 3, библи. 7 назв., илл. 3.

Синтез халькопирита в сероводородсодержащих рассолах Челекена. Лебедев Л. М., Шурманов Л. П. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 25. Изд-во «Наука», 1976.

Синтез халькопирита проводился в природных гидротермальных сероводородсодержащих рассолах. Хлоридный натриево-кальциевый рассол (250 г/л), содержащий сероводород (8 мг/л), представляет собой золь, дисперсной фазой которого является моносulfид железа. Образование халькопирита происходило в результате взаимодействия вышеуказанного золя с металлической медью. По истечении восьми месяцев на поверхности стержней меди образуется корка (3 мкм) sulfидов — халькозин, дигенит, борнит и халькопирит. Конечным и устойчивым продуктом является халькопирит. Новообразованные фазы исследованы микроскопически, рентгенометрически и методом рентгено-спектрального анализа. Приводится краткое описание минералов и их агрегатов. Табл. 3, илл. 3.

УДК 549.623.5

Об экзотермическом эффекте 280—380°С на кривой ДТА синтетического фторфлогопита. Пилоян Г. О., Клиентова Г. П., Колоднев Б. Н., Лицарев М. А. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 25. Изд-во «Наука», 1976.

Показано, что на термограммах синтетического фторфлогопита имеет место экзотермический эффект 280—380°С, обусловленный сжатием кристаллической решетки слюды вдоль оси С. Табл. 1, илл. 2.

УДК 549.351

Микротвердость сульфоантимонитов свинца и серебра. Свешникова О. Л. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 25. Изд-во «Наука», 1976.

Получены новые данные по микротвердости следующих сульфоантимонитов свинца и серебра: фрейслевенита, диафорита, андорита, рамдорита, физелиита и овихнита. Для всех сульфосоели выявлена анизотропия твердости и связанный с ней большой разброс значений микротвердости. Тем не менее для каждой сульфосоли определены наиболее характерные для нее значения микротвердости, позволяющие использовать полученные данные для диагностики этих минералов. Табл. 1, библиография 14 назв., илл. 8.

УДК 549.642.27 : 535.377

Сравнительное термолюминесцентное исследование сподуменов некоторых месторождений СССР. Сергеев В. М., Иванова Т. Н., Барсанов Г. П. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 25. Изд-во «Наука», 1976.

Изучены спектры термолюминесценции сподуменов из различных типов месторождений СССР. По виду кривых термовысвечивания разделены спектры на пять типов.

Установлено, что тип кривых термовысвечивания характерен в основном для определенного типа месторождений. По изменению относительной интенсивности термовысвечивания сподуменов определены относительные температуры образования перматитов различных месторождений.

Анализ спектров термовысвечивания дал возможность установить центр свечения в сподуменах. Предложены визуальные критерии оценки относительных температур образования сподуменовых перматитов и посткристаллизационных термических воздействий на них по окраске сподуменов. Табл. 2, библиография 11 назв., илл. 1.

УДК 549.521.51

Морфология сталактитоподобных образований гётита из Бакальского месторождения. Слетов В. А. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 25. Изд-во «Наука», 1976.

Описываются морфологические особенности сферолитовых корок гётита, покрывающих стенки полостей в лимонитах и образующих псевдосталактиты. Строение последних свидетельствует о том, что на их образование не всегда оказывает действие сила гравитации, а также позволяет предполагать проявление автокаталитических процессов при их кристаллизации. Библиография 13 назв., илл. 8.

УДК 549.619.1 : 548.57.2

Новые сведения о микрокристалломорфологии везувияна. Фекличев В. Г. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 25. Изд-во «Наука», 1976.

На гранях (001) некоторых кристаллов вилунта обнаружена необычная петельчатая микроскульптура, отражающая структуру породы, замещаемой метакристаллом. На гранях (111) вилунта обнаружены зубцевидные выступы, тангенциальный рост слоев на которых не концентрический, а направлен в определенном направлении. В гранной микроскульптуре музейных образцов везувияна из Швейцарии отражено редко наблюдаемое волокнистое строение кристаллов этого минерала параллельно четверной оси симметрии. Наблюдаемые формы микрорельефа характеризуют некоторые особенности роста кристаллов везувияна в его месторождениях. Библиография 6 назв., илл. 10.

УДК 549.623.59 : 553.22

Полилитониит из щелочных редкометалльных метасоматитов. Шурига Т. Н. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 25. Изд-во «Наука», 1976.

Приводится описание полилитониита из щелочных редкометалльных метасоматитов. Установлено, что полилитониит — идеальная триоктаэдрическая литневая слюда с небольшим значением параметра «К» и весьма характерной кривой поглощения в инфракрасной области спектра. Табл. 2, библиография 6 назв., илл. 1.

УДК 549.623.59 : 553.493.542

Минералогия литиевых слюд из редкометальных гранитов и их диагностика по удельному весу и диэлектрической проницаемости. Шурига Т. Н., Горбатов Г. А., Панова М. А. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 25. Изд-во «Наука», 1976.

Для 50 образцов литиевых слюд из редкометальных гранитов устанавливается зависимость состав — удельный вес и диэлектрическая проницаемость. Рекомендуется графическая диагностика литиевых слюд, которая увязывается с глубиной эрозионного среза и позволяет судить о концентрации полезного компонента. Библ. 10 назв., илл. 4.

УДК 549.553.89

Минералогический состав и структура некоторых разновидностей яшм, связанных с основными эффузивами. Яковлева М. Е. «Новые данные о минералах СССР», вып. 25, 1976.

Яшмы желтого, сиреневато-красного (Крым) и коричневого (Чехословакия) цвета состоят из халцедона, кварца, кварца, гётита, гематита, гидротематита и обладают колломорфными структурами. Цвет их определяется окислами железа. Табл. 1, библ. 8 назв., илл. 9.

УДК 549.514.51.52

О рентгеновской диагностике кварца и халцедона. Яковлева М. Е., Свешникова О. Л., Бут Т. С. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 25. Изд-во «Наука», 1976.

Анализ дифрактограмм кварца и халцедона позволил выявить различия в их дифракционных картинах. Соотношения интенсивностей рефлексов 110, 102 и 111 позволяют устанавливать кварц и халцедон в микро- и криптокристаллических породах, а также различать параморфозы этих минералов. Табл. 3, библ. 2 назв., илл. 2.

УДК 548.19 : 549.64

К морфологии ловозерита. Яковлевская Т. А., Соколова М. Н. В сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 25. Изд-во «Наука», 1976.

Приведены результаты гониометрического изучения кристаллов довольно редкого минерала ловозерита из Хибинского массива. Кристаллы изометричные — псевдокубические, призматические — псевдотетрагональные, относятся к моноклинной сингонии. Табл. 1, библ. 3 назв., илл. 1.

Новые данные о минералах СССР

Вып. 25

Утверждено к печати

Минералогическим музеем им. А. Е. Ферсмана

Редактор издательства *Л. М. Бекасова*

Художественный редактор *С. А. Литвак*

Технические редакторы *О. М. Гуськова, Э. Л. Кунина*

Сдано в набор 10/II 1976 г. Подпис. к печ. 28/VII 1976 г.

Формат 70×108¹/₁₆. Бумага типографская № 1.

Усл. печ. л. 21,7. Уч-изд. л. 20,3. Тираж 1100

Т-10898. Тип. зак. 4045

Цена 2 р. 03 к.

Издательство «Наука»

103717 ГСП, Москва, К-62, Подсосенский пер., д. 21

2-я типография Издательства «Наука»,

421099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

**В МАГАЗИНАХ «АКАДЕМКНИГА»
ИМЕЮТСЯ В ПРОДАЖЕ КНИГИ:**

Новые данные о минералах СССР. Труды Минералогического музея им. А. Е. Ферсмана. Вып. 18. 1968. 255 стр. 1 р. 50 к.

Серийный сборник статей, посвященный описанию новых минеральных видов, разновидностей, находок редких минералов в различных месторождениях Советского Союза, а также результатам детальных исследований отдельных минералов и их важнейших групп современными методами. Приводится материал по изучению редкометалльных минералов, типоморфизма турмалина, амфиболов, пироксенов и других минералов.

Новые данные о минералах СССР. Труды Минералогического музея им. А. Е. Ферсмана. Вып. 19. 1969. 264 стр. 2 р. 11 к.

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

Книги рассчитаны на минералогов, петрографов, геохимиков.

Для получения книг почтой заказы просим направлять по адресу:

117464 МОСКВА, В-464, Мичуринский проспект, 12, магазин «Книга-почтой» Центральной конторы «Академкнига»;
197110 ЛЕНИНГРАД, П-110, Петрозаводская ул., 7, магазин «Книга-почтой» Северо-Западной конторы «Академкнига» или в ближайшие магазины «Академкнига».

Адреса магазинов «Академкнига»:

480091 Алма-Ата, ул. Фурманова, 91/97. 370005 Баку, ул. Джапаридзе, 13. 320005 Днепрпетровск, проспект Гагарина, 24. 734001 Душанбе, проспект Ленина, 95. 375009 Ереван, ул. Туманяна, 31. 664033 Иркутск, 33, ул. Лермонтова, 289. 252030 Киев, ул. Ленина, 42. 277012 Кишинев, ул. Пирогова, 28. 433900 Краматорск, ул. Марата, 1. 443002 Куйбышев, проспект Ленина, 2. 192104 Ленинград, Литейный проспект, 57. 199164 Ленинград, Университетская наб., 5. 199004 Ленинград, 9 линия, 16. 103009 Москва, ул. Горького, 8. 117312 Москва, ул. Вавилова, 55/7. 630090 Новосибирск, Академгородок, Морской проспект, 22. 630076 Новосибирск, 91, Красный проспект, 51. 620151 Свердловск, ул. Мамина-Сибиряка, 137. 700029 Ташкент, ул. 50 лет Узбекистана, 11. 700029 Ташкент, Л-29, ул. Ленина, 73. 700100 Ташкент, ул. Шота Руставели, 43. 634050 Томск, наб. реки Ушайки, 18. 450075 Уфа, Коммунистическая ул., 49. 450075 Уфа, проспект Октября, 129. 720001 Фрунзе, бульвар Дзержинского, 42. 310003 Харьков, Уфимский пер., 4/б.

Ср. Ферстман
51-68-84