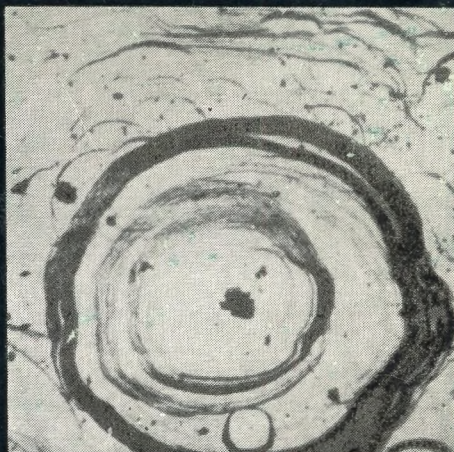
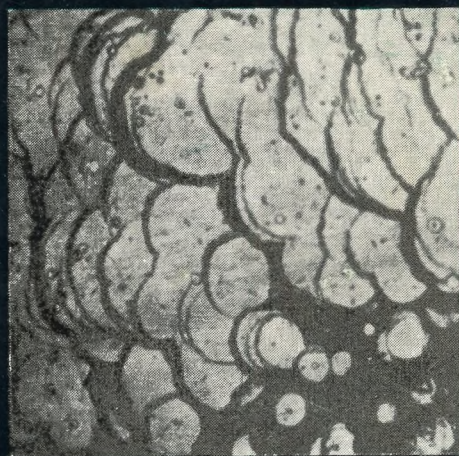


Академия наук СССР



Новые данные о минералах СССР



ИЗДАТЕЛЬСТВО • НАУКА •

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ МУЗЕЙ ИМЕНИ А. Е. ФЕРСМАНА

ЛАБОРАТОРИЯ
МИНЕРАЛОГИИ
Л. ПАУТОВА И К^о

НОВЫЕ ДАННЫЕ
О МИНЕРАЛАХ
СССР

Выпуск 26



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

МОСКВА 1978

Новые данные о минералах СССР, вып. 26. М., «Наука», 1977, с. 221

Статьи сборника посвящены различным вопросам минералогии и содержат новые данные о редких минеральных видах (фенаксит, афвиллит, боркарит, теллурувисмутит, стибипирсеит, макинавит, мореснетит и др.), их химических особенностях генезиса и т. д. В сборнике имеются статьи, посвященные минералам, впервые найденным на территории СССР (икунолит, кобальт — фробергит, гаухекорнит), а также новым данным о породообразующих минералах и их типоморфных особенностях (турмалин, слюды). Освещаются причины окрасок минералов (яшмы, стениит) и вопросы механизма минералообразования в осадочных породах.

Редакционная коллегия

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

Т. М. АМИЧБА, Л. А. ВОРОНЦОВА,

КАССИТЕРИТЫ ОЛОВОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ СЕВЕРО-ВОСТОЧНОЙ ЯКУТИИ

Свойства касситерита из месторождений Якутии до настоящего времени слабо освещены в печати. Оловорудные месторождения Якутии разнообразны по своему генезису и представляют большинство оловорудных формаций. Наибольшее распространение и практический интерес представляют месторождения касситерито-кварцевой и касситерито-силикатно-сульфидной формации.

Касситерит принадлежит к числу типоморфных минералов оловорудных месторождений. Он образуется практически на всех стадиях эндогенного рудообразования и способен концентрироваться в россыпях. Содержащие касситерит рудные месторождения различны по своей промышленной ценности. Поэтому для постановки целенаправленных поисков с давних времен исследователи стремились выявить отличительные особенности касситерита месторождений разных рудных формаций (Шнейдер, 1937; Готман, 1941; Болдырева, 1941; Вазбудкий, 1941; Дудыкина, 1959; Григорьев, 1951; Доломанова и др., 1969; Лугов и др., 1971). Нами были исследованы касситериты сорока оловорудных месторождений и рудопроявлений Якутии, принадлежащих к касситерито-кварцевой и касситерито-силикатно-сульфидной формациям, и связанных с ними россыпей. Ниже приводятся результаты исследования свойств касситерита, несущих наибольшую информацию об условиях рудообразования изучаемых месторождений.

Минеральные ассоциации, наиболее типичные для касситерита месторождений грейзенового типа касситерито-кварцевой формации — это кварц, светлая слюда, топаз, флюорит, полевопшпат. Месторождения собственно кварцевого типа указанной формации содержат в рудных телах, помимо кварца, вольфрамит, шеелит, арсенопирит, пирит; в подчиненном количестве присутствуют топаз, флюорит, светлая слюда, гетит, халькопирит. Отдельные месторождения касситерито-кварцевой формации (месторождения Крайний, Зимовье, Кутурук) отличаются присутствием в рудных телах значительных концентраций турмалина, преимущественно шерла, кристаллизация которого связана с дорудной стадией минералообразования. Среди месторождений касситерито-силикатно-сульфидной формации отчетливо выделяются две группы месторождений. Месторождения одной группы характеризуются тесной связью с субвулканическими телами, преобладанием среди жильных минералов турмалина, а среди сульфидов ранних — пирита и арсенопирита (месторождения Чокурдах, Чурпунья, Северный Чохчур). Несколько менее четко выражены отмеченные черты у месторождений группы Тенгюргестях. Другую группу месторождений описываемой формации объединяет расположение их в осадочных породах, преобладание среди жильных — хлорита, а среди сульфидов поздних — пирротина, халькопирита сфалерита и др. (Улахан-Эгелях, Эге-Хая, Кестюбят, Июньское и др.).

Наибольшим размером кристаллов (20 — 30 мм) характеризуется касситерит месторождений кварцевого типа касситерито-кварцевой формации (месторождения Крайний, Тенкели, Кербенг). Наиболее мелкие кристаллы (0,05 — 0,25 мм) у касситеритов месторождений грейзенового типа касситерито-кварцевой формации (месторождение Одинокое) и хлоритового типа касситерито-силикатно-сульфидной формации (месторождения

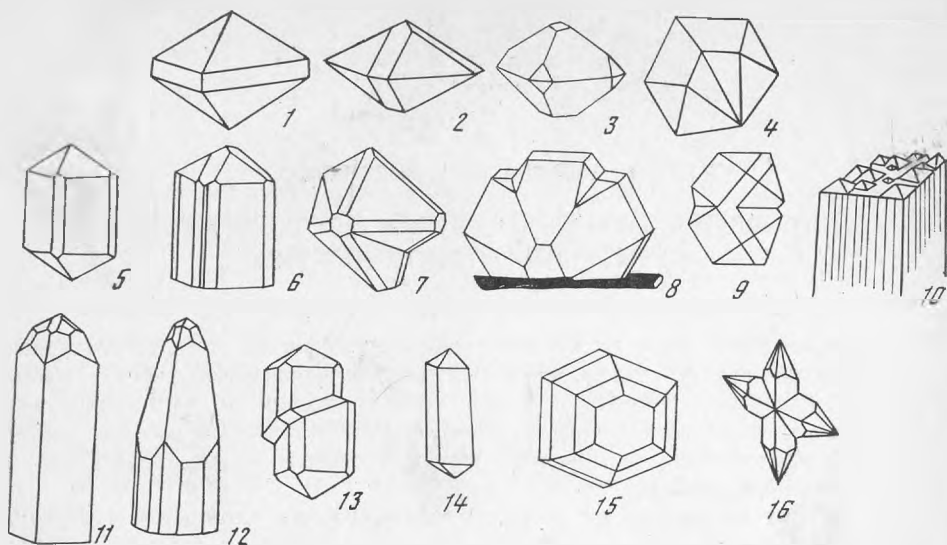


Рис. 1. Форма кристаллов касситерита из месторождений Северо-Восточной Якутии

Улахан-Эгелях, Кестюбят). На фоне указанной закономерности существует отчетливая тенденция уменьшения размеров зерен касситерита в пределах одного и того же месторождения от центра к периферии и от ранних стадий минерализации к поздним. Например, в кварцевых жилах эндо- и экзоконтактных областей Тенкелейского месторождения средний размер кристаллов касситерита 1—3 мм, в наиболее удаленных зонах трещиноватости — 0,10—0,25 мм. Ранние стадии минерализации месторождения Депутатское (кварцевые жилы, кварц-турмалиновые образования) характеризуются размером зерен касситерита 0,2—0,5 мм, поздний касситерит, парагенетически связанный с сульфидами, имеет средние размеры 0,05—0,07 мм.

Касситерит из месторождений грейзенового типа касситерито-кварцевой формации (Кестер, Полярное, Одинокое, Ыттыр-Халаан) характеризуется изометрическим обликом дипирамидальных или дипирамидально-призматических укороченных по (001) кристаллов. По форме зерен к ним приближается касситерит пегматоидных образований в гранитах месторождения Крайнего (рис. 1). Большим разнообразием кристаллографических форм отличается касситерит месторождений кварцевого типа касситерито-кварцевой формации, характеризующийся дипирамидально-призматическим незначительно удлиненным (удлинение 1—1,5) по (001) габитусом за счет преимущественного развития граней пояса призм. Грани призмы (110) несут штриховку, неровные. При замере на двукружном гониометре дают дополнительные сигналы, что объясняется, по-видимому, наличием вичинальных граней. Среди граней пирамиды, как правило, гладких, преимущественно развиты грани (111), реже — (101).

Грани пинакоида (001) иногда усложнены множеством шипов. Часто касситерит имеет многоглавое строение кристаллов (рис. 1, 10), обычны двойники, тройники по (101) изометричного облика (рис. 1, 7—9), а также неупорядоченные сростки, часто друзовидного строения. Касситерит месторождений касситерито-силикатно-сульфидной формации характеризуется наибольшим разнообразием морфологических форм кристаллов. Преобладают удлиненные дипирамидально-призматические кристаллы с преимущественным развитием граней пояса призм (110), (100), (430), (210), (310) и часто деформированной сложной головкой за счет развития граней тетрагональных и дитетрагональных пирамид (111), (101), (321) и др. Часты двойники по (101), обычны тройники, шестер-

ники (рис. 1, 11—15). Для касситеритов наиболее низкотемпературных минеральных ассоциаций подобных месторождений характерны длинно-призматические — до игольчатых (удлинение до 7) — формы четко индивидуализированных кристаллов с гладкими гранями. Для некоторых месторождений довольно обычны кристаллы в виде уплощенной призмы (месторождение Тенгюргестях). Встречаются коленчатые двойники, тонкоигольчатые звездообразные сростки (Кестербяк, Тенгюргестях) (рис. 1, 16), а также изометричные сростки — шестерники с правильным шестиугольником в сечении (месторождение Тенгюргестях) (рис. 1, 15).

Окраска касситерита разнообразна. Особенное богатство цветов и оттенков наблюдается при микроскопических исследованиях. Большая часть кристаллов касситерита характеризуется неравномерным распределением окраски. Границы между окрашенными зонами в зональноокрашенных зернах, как правило, четкие и следуют направлениям роста граней кристалла. Пятнистое и пятнистоструйчатое распределение окраски часто приурочено к зонам трещиноватости в кристалле. Значительное количество зерен касситерита месторождения Крайнего обладает секториальным распределением окраски. Часто окрашенные участки связаны с включениями железосодержащих минералов, например магнетита, в виде ореола, повторяющих форму минерала-включения. Наиболее темная окраска характерна для касситерита грейзенов (месторождения Кестер, Полярное, Одинокое). Более светлые касситериты — в месторождениях касситеритосиликатно-сульфидной формации.

Причины окраски касситерита разными исследователями трактуются неоднозначно. Чаще всего окраску связывают с наличием микровключений в касситеритах (Григорьев, 1954; Долманова, 1959; Neuhaus, Noll, 1949). Г. Б. Жилинский (1955) и П. В. Бабкин (1960) объясняют неоднородную окраску неравномерным распределением примесей при росте кристаллов касситерита. Г. Л. Вазбуцкий (1941) и И. З. Евзикова (1965) считают, что первоначально касситериты темно окрашены, появление светлых участков и зерен связано с выносом красящих веществ при понижении концентрации растворов на последних стадиях рудообразовательного процесса. По данным P. L. Grabb и P. Hannaford (1966), существует зависимость между окраской касситеритов и их магнитными свойствами.

Некоторые из перечисленных положений могут быть проиллюстрированы примерами изученных нами касситеритов, подтверждающими зависимость между окраской касситерита, его магнитными свойствами и составом механических включений, неравномерным распределением примесей при росте кристаллов, вторичным обесцвечиванием темных кристаллов касситерита. При анализе данных химического состава различно окрашенных касситеритов установлена зависимость окраски от состава элементов-примесей. Темноокрашенные касситериты, как правило, характеризуются повышенными содержаниями тантала, ниобия, марганца и железа по сравнению со светлоокрашенными (табл. 1). Исключение составляют темноокрашенные касситериты Хотон-Хая и Улахан-Эгелях, которые содержат несколько меньше ниобия, чем светлоокрашенные на тех же месторождениях. По-видимому, примеси тантала и ниобия оказывают существенное влияние на окраску касситеритов из месторождений касситеритокварцевой формации. При окрашивании касситеритов из месторождений касситеритосиликатно-сульфидной формации первостепенное значение имеют другие элементы, такие как железо, марганец.

Наиболее резким *плеохроизмом* в вишнево-бурых, коричневых и коричнево-желтых тонах обладают касситериты месторождений грейзенового типа Кестер, Полярное, Одинокое. Значительная часть касситерита месторождений кварцевого типа касситеритокварцевой формации обладает слабым плеохроизмом, проявляющимся в некотором изменении интенсивности окраски. Исключением из этого правила является темноокрашенный касситерит рудопроявления Баки, характеризующийся заметным

Таблица 1

Зависимость окраски касситеритов от состава элементов-примесей
(по результатам химических и количественных спектральных анализов)

Месторождение	Содержание, вес. %							
	Ta ₂ O ₅		Nb ₂ O ₅		Fe ₂ O ₃		MnO	
	1 *	2	1	2	1	2	1	2
Полярное	0,055	0,010	0,250	0,035	0,66	0,19	0,59	0,11
Крайний	0,045	0,007	0,210	0,010	0,38	0,17	Нет	Нет
Хонор	—	—	—	—	0,50	0,49	0,015	0,011
Кугурук	—	—	—	—	0,23	0,17	0,014	0,010
Тенгюргестях	0,021	Нет	0,081	0,003**	0,60	0,34	—	—
Хотон-Хая	Нет	»	0,003**	0,004	0,68	0,24	—	—
Улахан-Эгелях	0,003**	0,003**	0,011	0,015	—	—	0,090	0,012

* 1 — темный; 2 — светлый. Знак «—» обозначает «Нет данных». ** Менее указанной величины.

плеохроизмом в коричневых тонах. Касситерит месторождений касситерито-силикатно-сульфидной формации отличается наиболее слабым плеохроизмом, часто едва различимым, за исключением темноокрашенного касситерита месторождений Чурпунья и Депутатское, заметно плеохроизирующих в коричневых тонах.

Для 60 образцов касситерита из месторождений разного генезиса, отличающихся окраской, определены *микротвердость* и *отражательная способность*. Величины спектров отражения, замеренные на приборе ПООС-1 по эталону СТФ-3 ($R=13,4\%$ при $\lambda=582\pm 3$ nm), не показывают существенных различий. Колебания значений микротвердости (849 — 1450 кг/мм²) более значительны. Установлено, что касситериты, обладающие наиболее высокой микротвердостью, характеризуются наличием изоморфных парамагнитных ионов (по данным исследований магнитной восприимчивости). Довольно отчетливо прослеживается зависимость величины микротвердости касситерита от его окраски и генетического типа месторождения. Как следует из табл. 2, наименьшие значения микротвердости характеризуют темноокрашенный касситерит месторождений грейзенового типа касситерито-кварцевой формации (месторождения Кестер, Полярное, Крайний). Наибольшие значения получены для светлоокрашенных касситеритов месторождений касситерито-силикатно-сульфидной формации (месторождения Эге-Хая, Тенгюргестях, Улахан-Эгелях).

Исследования *магнитной восприимчивости* (χ) касситеритов из месторождений касситерито-кварцевой формации в полях различной напряженности показали, что она не зависит от напряженности магнитного поля и имеет большей частью отрицательный характер, последнее свидетельствует о диамагнитности исследованных касситеритов. Некоторые колебания величины χ для названных касситеритов (от $0,26 \cdot 10^{-6}$ см³/г до 0) указывают на присутствие в них незначительных количеств (до 0,2%) парамагнитных ионов железа, марганца, титана и вольфрама в виде изоморфной примеси (Смелянская, Добровольская, 1971). Положительные значения магнитной восприимчивости характерны для касситеритов месторождений касситерито-силикатно-сульфидной формации и связаны главным образом с присутствием магнитных микровключений в виде самостоятельных фаз, на что указывает зависимость величины χ от напряженности магнитного поля. Темноокрашенные разновидности касситеритов любого месторождения всегда обладают более высокими значениями χ по сравнению со светлыми разновидностями. При дроблении немагнитных темноокрашенных кас-

ситеритов были выделены фракции черных обломков зерен касситерита, обладающих ферромагнитными свойствами (притягиваются подковообразным магнитом и стальной иглой). Р. L. Stabb и Р. Hannaford (1966) обнаружили присутствие парамагнитного ферростанната (SnFeO_3 или SnFe_2O_6), а М. А. Гришин и соавторы (1970) установили обогащение железом, марганцем, титаном, хромом подобных участков в зернах касситерита.

Параметры элементарной ячейки касситерита прецизионно определялись в лаборатории рентгеноструктурного анализа Н. Петровой. Установлены вариации параметров: $a=4,7351-4,7387$; $c=3,1832-3,1857$. Отмечено закономерное увеличение параметра c от касситеритов из высокотемпературных минеральных ассоциаций к низкотемпературным, а также от темных касситеритов к светлым в пределах одного и того же месторождения (на примере касситеритов из месторождений Полярное, Тенкели, Депутатское) (табл. 2). Установленная зависимость, как справедливо замечают Е. И. Доломанова и соавторы (1969) и Г. Н. Гончаров и соавторы (1971), по-видимому, может быть объяснена присутствием заметных количеств элементов-примесей в высокотемпературных темноокрашенных касситеритах, снижающих параметры элементарной ячейки касситерита.

Химический состав касситеритов варьирует в образцах, различающихся принадлежностью к месторождениям разного генезиса и окраской (табл. 1, 3). В результате исследования касситеритов в их составе обнаружено 40 элементов-примесей. Наибольший интерес представляют типоморфные элементы-примеси — тантал, ниобий, скандий, индий, цирконий, гафний, галлий, висмут, марганец, мышьяк, ванадий, титан, кобальт, никель. В месторождениях грейзенового типа касситерито-кварцевой формации (Кестер, Полярное, Одинокое) установлены самые высокие содержания тантала, ниобия, галлия, циркония и гафния. Полученные данные вполне соответствуют представлению большинства исследователей о том, что названные элементы являются индикаторами высокотемпературного процесса рудообразования (Готман, 1941; Григорьев, 1965; Иванов, 1964; Некрасов, 1966, 1968; Никулин, 1966; Доломанова и др., 1969; Лугов и др., 1971).

По составу элементов-примесей к ним приближаются касситериты из зон грейзенизации Крайнего и Депутатского месторождений и мономинеральных касситеритовых прожилков в брекчированных кварцевых порфирах участка Южный (месторождение Тенкели). Как следует из табл. 4, касситериты из кварцевых, кварц-турмалиновых и карбонатно-хлоритовых жил тех же месторождений характеризуются более низкими содержаниями перечисленных элементов. Повышенные содержания индия, ванадия, цинка, свинца характерны для касситеритов из месторождений касситерито-силикатно-сульфидной формации (рис. 2).

Большой интерес представляют взаимоотношения некоторых элементов-примесей в касситеритах из месторождений разного генезиса. Были проанализированы отношения гафния к цирконию, титана и марганца к железу, тантала к ниобию, ниобия к индию (табл. 3). Гафний-циркониевое отношение, близкое к единице в касситеритах Полярного месторождения, подтверждает высокотемпературный режим образования руд этого месторождения. Связь марганца и титана с железом в касситеритах использовалась М. Н. Рудаковой (1968) при установлении глубины образования интрузивных тел. Для наиболее глубинных образований она получила наибольшие значения отношений марганца к железу и наименьшие — титана к железу. Как следует из табл. 3 и рис. 2, наибольшие значения отношения марганца к железу и наименьшие — титана к железу характерны для касситерита Ыттыр-Халан и Полярного месторождений (грейзеновый тип касситерито-кварцевой формации). Противоположные результаты получены для касситеритов месторождений Эге-Хая, Улахан-Эгелях (хлоритовый тип касситерито-силикатно-сульфидной формации). При анализе

Таблица 2

Зависимость микротвердости, магнитной восприимчивости и параметров элементарной ячейки касситерита от его окраски и происхождения

Рудная формация	Месторождение	Образец	Окраска касситерита *	Магнитная восприимчивость		Микротвердость, Н, кг/мм ²			Параметры ячейки, А	
				Истинное	Среднее	Среднее по 10 измерениям	Среднее по 30—50 измере- ниям	Среднее по 15 измерениям	a	c
Касситерито-кварцевая кварцевая	Кестер	20	ч	-0,26	-0,09	978		845	4,7386±0,0001	3,1844±0,0001
		6	ч					902		
		2	ч							
		3	б							
		5005	к					1195		
	Полярное	180	ч		881	4,7386±0,0001	3,1844±0,0001			
		181	тк		1040	1075				
		2382	к		1020	4,7386±0,0001	3,1849±0,0004			
		2384	сж		1102	1140	4,7387±0,0001	3,1848±0,0003		
		3646	тк				4,7370±0,0001	3,1850±0,0002		
	Биллях	3310	тк				1145	4,7351±0,0001	3,1852±0,0001	
		3305	ск				1206			
	Крайний	2331	ч			880		4,7368±0,0001	3,1844±0,0001	
		2331/1	тк			1078				
		2332	к			1100		4,7381±0,0001	3,1852±0,0002	
	Порфиновый	2327	к			964				
		2327/1	ск			1116				
	Тенкели	2302	тк	-0,26					4,7373±0,0001	3,1843±0,0001
		2303	к	-0,26					4,7380±0,0001	3,1857±0,0001
	Суор	2343	тк			1042		1238	4,7368±0,0002	3,1850±0,0010
	Кутурук	13	бк		0,26				1138	
	Киргилях	8	к		-0,05					4,7362±0,0001
27		ск	-0,10						4,7376±0,0001	3,1849±0,0002
Хонор	25	тк	-0,21				1297	4,7362±0,0002	3,1839±0,0002	

Хонор

25

тж

-0,21

1297

4,7362±0,0002

3,1839±0,0002

Касситерито-кварцевая

Олохтох	23 57 2200	тж тж к	-0,12	-0,16 -0,15 -0,03		1297 1297 1206	4,7368±0,0002 4,7369±0,0003	3,1839±0,0002 3,1850±0,010
Катилдх	4102	сж						
Арсенолигитовый	102	сж	-0,22				4,7369±0,0003	3,1850±0,010
Кейи-Тасс	545	к						
Делугатское	1503	к					4,7378±0,0001	3,1835±0,0002
Эге-Хай	2556 2562 608 605 206	тж сж к сж	0,24		1145 1280	1290 1410 1360	4,7386±0,0001	3,1846±0,0001
Тентгорестях	30 569 282 78	ж ч к к	0,04 Около нуля 0,22	0,12 0,10		1450 1400	4,7363±0,0003	3,1846±0,0004
Улахан-Эгелях	77 1748 1602	сж тж к	Около нуля			1100 1359 1340		
Кестюбият	1469 1277 1522 117	к сж сж к	0,60 0,25 0,12		Данные Е. К. Аксеновой, ВИМС Данные В. П. Новикова, МГРИ	1233 1233 1233		Данные Н. С. Петровой (ВИМС)

* н — коричневый, сж — светло-коричневый, ч — черный, тж — темно-коричневый, сж — бурый, сжс — светло-желтый, жс — желтый.
 Данные Н. В. Дюбровицкой, ВИМС

Таблица 3

Элементы-примеси в касситеритах оловорудных месторождений и сопутствующих россыпей Северо-Восточной Якутии
(по данным количественных, химических, спектральных и рентгено-спектральных анализов)

Руд- ная фор- мация	Месторождение	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	Sc ₂ O ₃	In ₂ O ₃	Zr	Hf	Ga	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	Nb/In	Ta/Nb	Hf/Zr	Mn/Fe	Ti/Fe		
Касситерито-кварцевая	грейзено- вый тип	Кестер	0,690	1,500	0,025	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
		Полярное	0,230	0,390	0,090	0,0006	0,047	0,035	0,0013	0,340	0,043	0,350	650	0,4	0,74	0,9	0,1	
		Одинокое	0,030	0,210	0,0012	0,0015	0,063	—	0,0028	—	0,450	—	140	0,1	—	—	—	
		Ыттыр-Халан	0,040	0,160	0,0041	0,009	—	—	—	0,650	0,130	0,080	17	0,2	—	0,1	0,2	
	кварцевый тип	Биллях	0,013	0,043	0,004	0,0004	0,047	0,0016	0,0004	—	—	—	107	0,3	0,034	0,09	0,6	
		Крайний	0,040	0,080	0,012	0,002	0,030	—	<0,0005	0,520	0,100	—	40	0,5				
		Бакы	0,020	0,360	Не обн.	—	0,125	—	—	<0,0005	—	—	—	0,06	0,07	0,09	0,6	
		Тенкели	0,010	0,096	0,009	0,0017	0,030	—	0,0007	0,520	0,300	0,050	56	0,1				
		Суор	0,003	0,041	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,07	0,05	0,02	0,5
		Кутурук	0,012	0,050	0,002	0,0004	0,032	Не обн.	Не обн.	0,510	0,300	0,010	125	0,2				
		Киргилах	0,001	0,009	0,002	0,0005	0,003	»	0,0002	0,490	0,260	0,010	18	0,1	0,02	0,03	0,7	
		Хонор	Не обн.	0,004	0,004	0,001	0,008	»	0,0006	0,400	0,280	0,014	4	0,1				
		Олохтох	0,007	0,020	0,0004	<0,0003	0,024	»	0,0002	0,290	0,500	0,010	66	0,3	0,03	0,03	1,7	
		Кигилах	0,015	0,050	0,0008	Не обн.	0,036	0,00065	Не обн.	—	—	—	—	0,3	0,017			0,03
		Зимовье	Не обн.	0,021	0,00057	0,00075	0,032	—	<0,0005	—	0,240	—	28	—		0,04	0,04	
		Арсенопиритовый	<0,003	0,026	0,0012	Не обн.	0,023	Не обн.	0,0002	—	—	—	—	—	—	—		—
		Гранитный	<0,003	0,020	0,002	0,0005	—	»	—	—	—	—	—	40	—			
		Касситерит-силикатно- сульфидная	Депутатское	0,0015	0,030	0,0019	0,011	0,024	»	0,0008	—	0,250	—	3	0,05	0,03	—	—
			Чокурдах	0,0005	0,017	0,0042	0,0017	0,024	»	<0,0005	—	0,250	—	10	—			
			Чурпунья	Не обн.	0,035	0,00038	0,0038	0,040	—	—	—	0,060	—	8	—			
Дьяхтардаах	»		0,037	0,003	0,0073	0,043	Не обн.	0,00073	—	0,430	—	5	—					
Эге-Хая	»		0,0015	0,004	0,001	0,001	»	0,0006	0,255	0,290	<0,010	1,5	0,02	0,02	1,0			
Тенгюргестях	»		<0,002	0,0035	0,003	0,0013	»	0,0006	0,400	0,270	0,010	0,6	0,02					
Хотон-Хая	»		0,003	0,005	0,005	—	—	—	0,400	0,280	0,010	0,6	0,02	0,02	0,7			
Улахан-Эгелях	»		<0,003	0,005	0,030	—	—	—	0,420	0,700	<0,010	0,1	0,01					
Укачилкан	»		0,028	0,0013	0,0019	0,022	—	<0,0005	—	0,380	—	14	—	1,7				

Таблица 4

Элементы-примеси в касситеритах различных рудных тел месторождений *, вес. %

Формация и место-рождение	Тип минерализации	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	Sc ₂ O ₃	In ₂ O ₃	Ta/Nb	
Касситерит-кварцевая	Крайний	Грейзенизированный гранит	0,08	0,112	—	—	0,8
		Кварцево-турмалиновые жилы и пегматоидные образования в гранитах	0,02	0,035	0,006	0,0018	0,3
	Тенкели	Кварцевые прожилки в кварцевых порфирах	0,02	0,161	0,013	0,0008	0,1
		Кварцевые прожилки в роговиках	0,0009	0,035	0,0045	0,0027	0,02
Касситерит-силикатно-сульфидная	Депутатское	Грейзенизированные кварцевые порфиры	0,0015	0,193	—	—	0,07
		Кварцевые жилы	—	0,027	—	0,02	—
		Кварц-турмалиновые образования	—	0,025	—	—	—
		Кварц-карбонатно-хлоритовые жилы	—	0,029	—	0,011	—

* Знак «—» означает «не обнаружено».

тантало-ниобиевого отношения отмечается резкое обеднение танталом касситерита в месторождениях касситерито-силикатно-сульфидной формации (Депутатское, Чокурдах, Улахан-Эгелях и др.) (рис. 2). Ниобий-индиевое отношение — наиболее чувствительный индикатор глубины рудообразования (Никулин, 1966) — закономерно снижается в касситеритах в направлении от месторождений грейзенового типа касситерито-кварцевой формации к месторождениям хлоритового типа касситерито-силикатно-сульфидной формации (табл. 3, рис. 2).

Часто на фоне общего закономерного изменения химического состава касситеритов, связанного с условиями образования месторождений, обнаруживаются некоторые особенности его состава, обусловленные геохимической специализацией отдельных рудных узлов или составом вмещающих пород. Так, повышенные содержания титана, ванадия, никеля и кобальта, как правило, устанавливаются в касситеритах из рудных тел, расположенных в песчанико-сланцевых породах, из которых названные элементы, видимо, частично заимствуются (месторождения Дьяхтардах, Укачилкан, Депутатское и др.). В касситеритах Бакинського массива, породы которого характеризуются повышенными содержаниями титана, установлены самые высокие содержания титана, циркония, стронция, иттрия и лантана (рис. 2). Касситериты и некоторые другие минералы Полярного отличаются повышенными содержаниями скандия, что также характерно для руд этого месторождения (табл. 3).

Микровключения исследовались в касситеритах Полярного и Тенкелийского месторождений. В темноокрашенных кристаллах касситерита Тенкелийского месторождения были установлены включения рутила, арсепирита, гематита. В касситерите Полярного месторождения встречены включения циркона, рутила, магнетита и тантало-ниобатов, диагностированных нами как иксиолит и вольфрам-иксиолит (табл. 5). Последние устанавливаются в наиболее раннем касситерите, который отличается изометричной формой, темной окраской, сильным плеохроизмом. Иксиолит и вольфрамо-иксиолит образуют в касситерите довольно частые мелкие неупорядоченные включения двух морфологических типов: изоме-

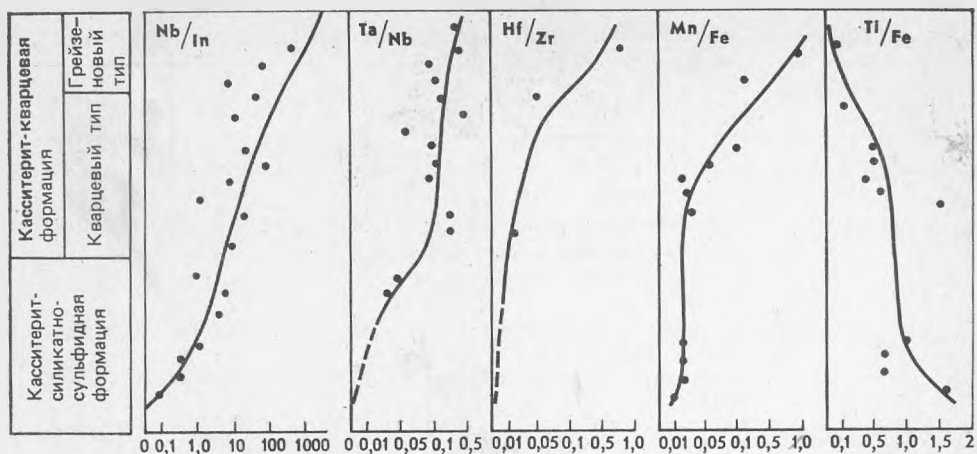


Рис. 2. Взаимоотношение элементов-примесей в касситеритах из месторождений Северо-Восточной Якутии

тричные и удлиненно-призматические до игольчатых. Размер зерен минералов-включений колеблется от 0,006 мм до 0,02 мм.

В исследованном касситерите встречены более мелкие (0,003 мм) включения минералов, близкие по внешнему виду охарактеризованным выше. При площадном электронном зондировании густоокрашенных уча-

Таблица 5

Химический состав тантало-ниобатов, образующих включения в касситерите месторождения Полярное, вес. %

Минерал	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	Sc ₂ O ₃	WO ₃	TiO ₂	FeO	MnO	SnO ₂
Иксиолит	63,1	13,3	1,5	2,5	1,0	3,1	12,5	2
Вольфрам-иксиолит	38,1	10,9	4,0	27,9	0,6	3,5	12,0	2

Аналитик Л. С. Дубакина, рентгеноспектральная лаборатория ВИМС.

стков, а также зон трещиноватости в касситерите устанавливаются поля с содержаниями 2 — 5 % ниобия и вольфрама. Возможно, здесь присутствуют еще более мелкие включения упомянутых минералов, не различимых при обычных увеличениях микроскопа (Амичба, Дубакина. 1976).

* * *

Детальный анализ особенностей касситерита изученных месторождений позволяет сделать ряд выводов.

Наиболее устойчивыми типоморфными признаками, однозначно определяющими условия рудообразования месторождения, являются состав и содержание элементов-примесей в касситерите. Показательны как абсолютные значения содержаний элементов-примесей, так и соотношения некоторых из них. Касситериты месторождений грейзенового типа характеризуются наиболее высокими содержаниями пятиоксида ниобия (0,16—1,5%), тантала (0,04—0,69%), трехоксида скандия (0,001—0,1%), галлия (0,0013—0,0028%), гафния (до 0,035%), а также самыми высокими значениями отношений тантала к ниобию (0,1—0,5%), ниобия к индию (17—650%), гафния к цирконию (0,74%), марганца к железу (0,1—0,9%) и самыми низкими — титана к железу (0,1—0,2%).

В месторождениях собственно кварцевого типа касситерито-кварцевой формации касситериты также содержат пятиокись ниобия (0,0015—0,36%), тантала (0,001—0,04%), трехокись скандия (0,0004—0,012%), но в меньших количествах, и характеризуются меньшими значениями отношений тантала к ниобию (0,04—0,5%), ниобия к индию (4—125%), гафния к цирконию (0,017—0,034%), марганца к железу (0,017—0,034%) по сравнению с касситеритами из месторождений грейзенового типа. Касситериты месторождений касситерито-силикатно-сульфидной формации отличаются незначительными содержаниями тантала, ниобия, скандия и повышенными содержаниями трехокси индия (0,001—0,03%), цинка (0,016—0,062%) и характеризуются самыми низкими значениями отношений тантала к ниобию (0,03—0,05%), ниобия к индию (0,1—14%), марганца к железу (0,01—0,02%) и самыми высокими — титана к железу (0,6—1,7%).

Элементы-примеси изоморфно замещают олово в касситерите или входят в состав микровключений минералов, особенности которых могут служить типоморфными признаками касситерита.

В месторождениях грейзенового типа касситерито-кварцевой формации касситериты содержат микровключения циркона, рутила, магнетита и тантало-ниобатов (иксиолита и вольфрамо-иксиолита). Касситериты месторождений собственно кварцевого типа касситерито-кварцевой формации характеризуются наличием микровключений арсенопирита, пирита, гематита, рутила. Касситериты месторождений касситерито-силикатно-сульфидной формации отличаются незначительными содержаниями микровключений минералов, до настоящего времени слабо изученных. Микровключения циркона, рутила, пирита и арсенопирита довольно равномерно распределены в пределах зерен касситерита. Тантало-ниобаты и магнетит, как правило, приурочены к граням (111), а также к ослабленным, трещиноватым участкам зерен касситерита.

Окраска касситерита в значительной степени зависит от наличия элементов-примесей — тантала, ниобия, марганца и железа. Причем при окрашивании касситеритов из высокотемпературных месторождений доминирующее влияние оказывает присутствие тантала и ниобия, в окрашивании касситеритов из месторождений касситерито-силикатно-сульфидной формации железа. Как правило, наиболее темной окраской характеризуются касситериты месторождений грейзенового типа, а в пределах одного месторождения — ранние касситериты по отношению к более поздним.

Наблюдается отчетливая зависимость микротвердости, магнитной восприимчивости и параметров элементарной ячейки касситеритов от окраски. Как правило, темноокрашенные касситериты характеризуются минимальными значениями микротвердости, магнитной восприимчивости и параметров элементарной ячейки (особенно c) в противоположность светлоокрашенным. На фоне перечисленных закономерностей намечается заметное увеличение микротвердости и магнитной восприимчивости от касситеритов грейзеновых месторождений к касситеритам месторождений касситерито-силикатно-сульфидной формации.

Размеры и морфология кристаллов, наличие двойников, их характер довольно отчетливо отражают условия образования касситерита. Касситериты месторождений касситерито-кварцевой формации характеризуются наибольшими размерами кристаллов (до 30 мм) простого строения; обычны двойники и тройники по (101). Монокристаллы и упорядоченные сростки касситерита отличаются изометричным обликом. Среди касситеритов месторождений касситерито-силикатно-сульфидной формации преобладают удлиненно-призматические кристаллы (удлинение 1,5—3) сложного строения за счет развития граней пояса призм и пирамид. Часты коленчатые двойники, тройники и шестерники по (101).

ЛИТЕРАТУРА

- Амицба Т. М., Дубакина Л. С.* Вольфрамо-искениолит в рудах оловянно-вольфрамового месторождения Якутии.— В кн.: Новое в минералогических исследованиях. Материалы годичной сессии ВМО, 1976.
- Болдырева А. М.* Зависимость морфологических, физических и химических свойств касситерита от его генезиса.— Труды ИГН АН СССР, серия минерал-геохим., вып. 54, № 12, 1941.
- Бабкин П. В.* Об аномалиях оптических свойств касситерита.— В кн.: Материалы по геологии и полезным ископаемым Северо-Востока СССР, 1960, № 14.
- Вазбуцкий Г. Л.* Природное изменение окраски и некоторых других свойств касситерита.— Зап. ВМО, серия 2, ч. 70, вып. 2, 1941.
- Воронцова Л. А.* и др. Некоторые свойства касситеритов оловорудных месторождений Северо-Востока СССР.— Зап. ВМО, 1976.
- Гончаров Г. Н., Филатов С. К.* Исследование структурных типоморфных особенностей касситерита Шерловой Горы.— Геохимия, 1971, № 4.
- Готман Я. Д.* Типоморфные особенности касситерита оловорудных месторождений СССР.— Труды Ин-та геол. наук АН СССР, серия минерал., вып. 46, № 9, 1941.
- Григорьев И. Ф.* Новые данные по кристаллохимии, типоморфным особенностям касситерита разного генезиса.— Труды Минерал. музея АН СССР, вып. 3, 1951.
- Гришин М. А., Плотников Л. В.* О находке магнитного касситерита в россыпях Депутатского рудного узла.— В кн.: Материалы по геологии и полезным ископаемым Якутской АССР, вып. 16. Якутск, 1970.
- Доломанова Е. И., Боярская Р. В., Ракчеев А. Д., Яковлевская Т. А.* Касситерит и его типоморфные особенности.— В кн.: Типоморфизм минералов, «Наука», 1969.
- Дудыкина А. С.* Парагенетические ассоциации элементов-примесей в касситеритах различных генетических типов оловорудных месторождений.— Труды ИГЕМ АН СССР, вып. 28, 1959.
- Евзикова И. З.* Принципы структурно-геометрического анализа граней кристаллов.— Зап. ВМО, ч. 94, вып. 2, 1965.
- Жилинский Г. Б.* Типоморфные особенности касситеритов Центрального Казахстана. Изд-во АН КазССР, 1955.
- Иванов В. В.* Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. «Наука», 1964.
- Лугов С. Ф., Макеев Б. В., Никулин Н. Н., Потапова Т. М.* Эволюция минерального состава и некоторые черты геохимии оловорудных формаций Северо-Востока СССР.— В кн.: Новые данные по магматизму и минерализации в рудных районах востока СССР. «Наука», 1971.
- Некрасов И. Я.* Геохимия олова и редких элементов Верхояно-Чукотской складчатой области. «Наука», 1966.
- Некрасов И. Я.* Распределение тантала и ниобия в магматических и постмагматических породах и минералах Северо-Востока СССР.— В кн.: Экспериментальные и теоретические исследования минеральных равновесий. «Наука», 1968.
- Никулин Н. Н.* К вопросу об определении глубины формирования оловорудных тел по концентрации индия в касситеритах.— В кн.: Генетические типы, условия образования и закономерности размещения месторождений олова и вольфрама северо-западного сектора Тихоокеанского рудного пояса. Владивосток, Изд-во ДВФ СО АН СССР, 1966.
- Рудакова М. Н.* Оловоносные граниты и некоторые вопросы генезиса оловорудных месторождений Юго-Западной части Забайкалья. Автореф. дис., Л., 1968.
- Рудакова М. Н., Тихомиров Н. И.* Типы оловорудных месторождений Забайкалья.— Зап. ВМО, вып. 6, 1965.
- Смелянская Г. А., Добровольская Н. В.* О зависимости магнитных свойств касситерита от состава и условий образования.— Труды Минерал. музея АН СССР, вып. 20, 1971.
- Шнейдер Ю. А.* Морфолого-генетическая схема габитусов оловянного камня.— Проблемы советской геологии, т. 7, № 3, 1937.

Л. И. БОЧЕК, Н. И. ЕРЕМИН, В. М. ОКРУГИН

СТИБИОПИРСЕИТ В РУДАХ СТРЕЖАНСКОГО КОЛЧЕДАННО-ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (Рудный Алтай)

При изучении руд Стрежанского колчеданно-полиметаллического месторождения, расположенного на северо-востоке Лениногорского рудного района (Рудный Алтай), нами в 1971 г. был установлен минерал, изучение которого на микросонде JXA-5 не привело к его однозначной идентификации (Еремин и др., 1971). Он был предварительно отнесен по полученному химическому составу к минералам пирсеит-стибиопирсеитовой или полибазит-арсенополибазитовой серии (табл. 1). Это связано с тем, что знание одного только состава минералов этих серий, как показали последние работы ряда исследователей, не позволяет проводить их точную идентификацию (Peacock, Berry, 1947; Frondel, 1963; Генкин, Добровольская, 1965; Еремин и др., 1971). Рамдор (1962) допускает существование неограниченного ряда твердых растворов, конечными членами которого являются пирсеит ($Ag_{16}As_2S_{11}$) и полибазит ($Ag_{16}Sb_2S_{11}$), при постоянном замещении серебра медью до 30%. В этом ряду, указывает он, наименее изучены члены, содержащие от 40 до 4% полибазитовой молекулы (описываемый минерал содержит 26% полибазитовой молекулы).

Пикок и Берри (Peacock, Berry, 1947) при рентгеновском изучении кристаллов пирсеита и полибазита пришли к выводу, что эти минералы не являются изоструктурными и полибазит отличается от пирсеита (табл. 2) удвоенным размером элементарной ячейки. Фрондель (Frondel, 1963), анализируя рентгенометрические данные пирсеита и полибазита с известным химическим составом показал, что эти минералы в действительности являются членами двух различных изодиоморфных серий твердых растворов: пирсеит-стибиопирсеитовый $(Ag,Cu)_{16}(As,Sb)_2S_{11}$ и полибазитарсенополибазитовой $(Ag,Cu)_{16}(Sb,As)_2S_{11}$. Эти серии аналогичны сериям энаргит-стибиоэнаргитовой $Cu_3(As,Sb)S_4$ и люцит-фаматинитовой $Cu_3(Sb,As)S_4$, для которых, по-видимому, характерны полные взаимозамещения между сурьмой и мышьяком (Frondel, 1963). Следовательно, однозначная идентификация минералов этих серий возможна только после рентгенометрического изучения. Фрондель указывает на (табл. 2) отличия этих минералов: 1) отсутствие у пирсеита интенсивного и четкого отражения {3146}, {3254}, характерного для полибазита; 2) близкую интенсивность отражений 2244 и 4044 у полибазита; 3) слабую интенсивность отражения 1122 по сравнению с 2022 у пирсеита. Работами Халла (Hall, 1967), синтезировавшего минералы названных серий, подтверждены выводы Фронделя.

Минерал присутствует исключительно в сульфидно-кварцевых жилах (скв. 153, глубина 43,60 м, штольня, отметка 374 м), секущих все известные на месторождении породы и руды, и, возможно, обязанных своим происхождением проявлению этапа регенерации. Минеральная ассоциация представлена цинксодержащим теннантитом, пиритом, практически безжелезистым сфалеритом, халькопиритом, самородным серебром, гесситом, галенитом, кварцем с отдельными гнездами магнезиального хлорита.

Температурные условия образования ассоциации, по данным гомогенизации газовой-жидких включений в кварце, декрепитации блеклой руды и пирита, оцениваются величинами порядка 310–240°. Стибиопирсеит

Таблица 1

Химический состав минералов пирсент-стибиопирсентовой серии из различных месторождений мира

Месторождение	Содержание элементов, %						Способ анализа	Формула	Автор
	Cu	Ag	As	Sb	S	Σ			
Совора	8,90	62,54	1,43	9,65	17,62	100,19	—	—	Рамдор, 1962; Fropdel, 1963
16 Стрежанское	18,00	60,70	6,00	1,90	16,00	102,6	Зонд JXA-5	$(Ag_{10,66}, Cu_{5,34})_{16,0} \cdot (As_{1,50}, Sb_{0,31})_{1,81} S_{11,0}$	
Сокольное	10,00	10,00	5,00	2,00	—	—	Прибл. полук. спектр.	—	Генкин, Добровольская, 1965
Миргалимсай	6,0–7,0	70–80	4–5	—	10–13	—	МАР-1	—	Качаловская; Тронева, 1964
Миргалимсай	13,50	56,60	10,00	—	13,00	99,5	JXA-3	$(Ag, Cu)_{14,02} As_2 S_{8,4}$	Халтаев, Слюсарев, 1969
Руен	7,95	74,25	5,22	—	12,50	100	JXA-3	$(Ag_{12,5}, Cu_{3,5})_{16,0} As_{1,97} S_{11,0}$	Мънков, 1971
Теоретический состав	4,29	72,4	6,92	—	16,30	100	—	$(Ag, Cu)_{16} As_2 S_{11}$	Рамдор, 1962

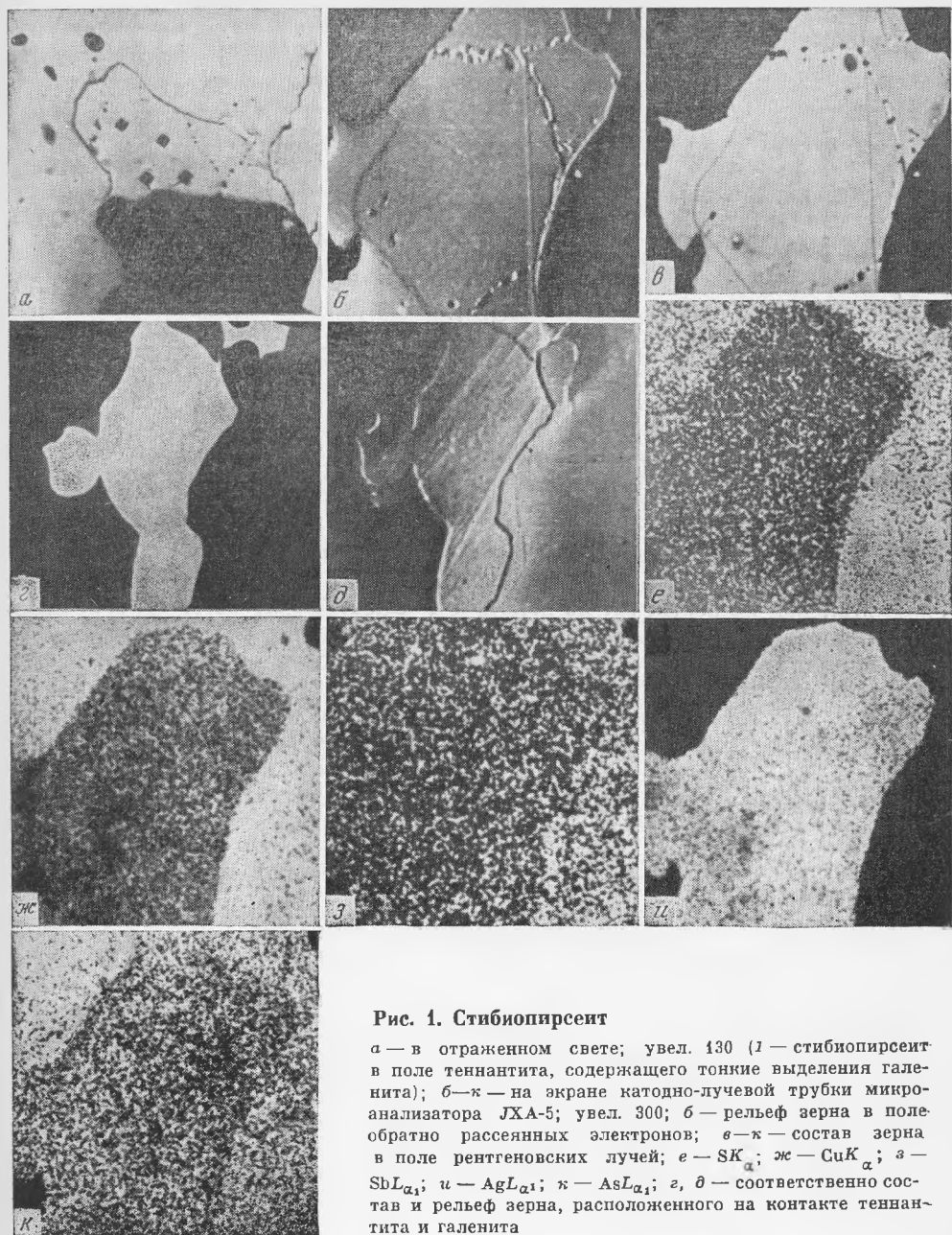


Рис. 1. Стибиопирсит

a — в отраженном свете; увел. 130 (*a* — стибипирсит в поле теннантита, содержащего тонкие выделения галенита); *б-к* — на экране катодно-лучевой трубки микроанализатора JXA-5; увел. 300; *б* — рельеф зерна в поле обратно рассеянных электронов; *в-к* — состав зерна в поле рентгеновских лучей; *e* — $S_{K\alpha}$; *ж* — $Cu_{K\alpha}$; *з* — SbL_{α_1} ; *и* — AgL_{α_1} ; *л* — AsL_{α_1} ; *з, д* — соответственно состав и рельеф зерна, расположенного на контакте теннантита и галенита

образует ксеноморфные включения в теннантите размером до 0,100–0,150 мм (рис. 1, *a–e*) или своеобразные выделения в виде прерывистых кайм на контактах теннантита и галенита (рис. 1, *з, д*).

Морфологической особенностью минерала является наличие характерных трещин, особенно четко проявленных в каймах (рис. 1, *з, д*). При изучении полированных шлифов в отраженном свете минерал имеет серовато-белый цвет со слабым коричневато-сиреневым оттенком, рельеф меньший, чем у блеклой руды, но более высокий по сравнению с галенитом. Отражательная способность заметно ниже, чем у галенита, и близка к блеклой руде. Двуотражение заметное, анизотропия ясная, с цветными

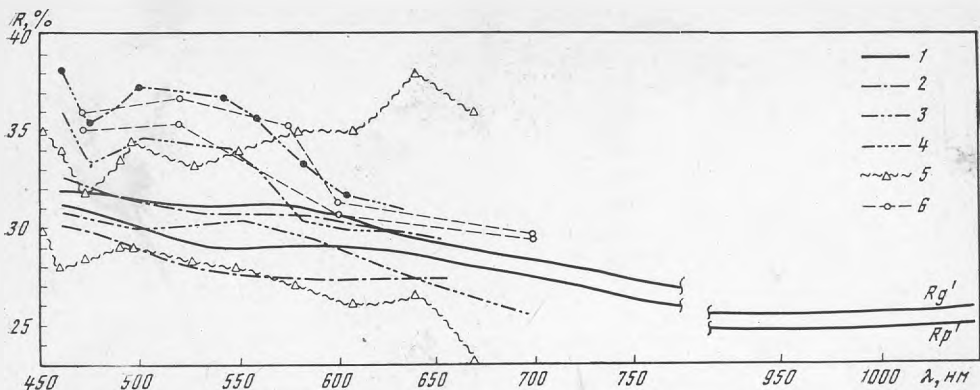


Рис. 2. Спектры отражения минералов пирсеит-стибиопирсеитовой серии твердых растворов

1 — ФМЭ-1; литературные данные: 2 — Халтаев, Слюсарев (1969); 3 — Качаловская, Тронева (1964); 4 — Генкин, Добровольская (1965); 5 — Gray, Millan (1962); 6 — Мьнков (1971)

эффектами в розовато-зеленых тонах, усиливающимися в иммерсии до коричневатого-сиреневых.

Минерал не реагирует на действие FeCl_3 , KOH , HNO_3 (1:1), HCl (1:1), но чернеет от KCN . По своим оптическим свойствам очень близок к пирсеиту, установленному впервые в СССР на Сокольном месторождении А. Д. Генкиным (1965). Химический состав и формула минерала приведены в табл. 1. Распределение основных химических элементов в зерне в поле рентгеновских лучей на экране катодно-лучевой трубки микроанализатора JXA-5 дано на рис. 1, в, г, е — ж. Исследованиями на лазерном микроанализаторе LMA-1 в минерале установлено присутствие следов следующих элементов: Co , Cd , Bi , Zn , Pb , Mn . Отнесение минерала к стибиопир-

Таблица 2

Рентгеновские характеристики для пирсеит-стибиопирсеитовой и полибазит-арсенополибазитовой серий (Рамдор, 1962; Frondel, 1963; Генкин, Добровольская, 1965)

Интервалы межплоскостных расстояний (\AA) крайних членов серий		Относительные интенсивности		Полибазит-арсенополибазит	Пирсеит-стибиопирсеит
Полибазит	Пирсеит	Полибазит	Пирсеит	hkl	hkl
3,18	3,05	50	90	2244	1122
2,99	2,95	100	100	0068	0064
2,90	2,86	85	40	3252	Нет
2,87	2,78	80	80	4044	2022
2,77	2,73	15	15	1128	Нет
2,69	2,64	60	60	3146	»
				3254	
2,56	2,53	15	15	4154	»
2,52	2,47	45	45	4046	2023
2,42	2,34	20	30	4262	2131
2,33	2,30	40	20	2248	1124
2,20	2,16	25	25	4048	2024
Размеры элементарной ячейки, \AA				$a_0=26,12$ $b_0=15,09$ $c_0=23,87$ $\beta=90^\circ$	$a_0=13,06$ $b_0=7,55$ $c_0=11,93$ $\beta=90^\circ$

Таблица 3

Результаты рентгенометрического анализа минералов
пирсцит-стибиоирсцитовой серии (по данным различных авторов)

Месторождение, автор													
Стрежан-ское *	Сокольное ** (Ленин, Добролюбовский, 1965)		Силвер-Монтана (Bergu, Thompson, 1962)		Аспен-Колорадо (Bergu, Thompson, 1962)		Миргалмсай *** (Качаловская, Тронцева, 1964)		Михеев, 1956)		Фрондел, 1962)		
	I	da/n	I	da/n	I	da/n	I	da/n	I	da/n	I	da/n	
								7	3,49				
								9	3,41				
								4	3,33				
3	3,26							5	3,28				
6	3,04	5	3,09	1	3,11	5	3,11	3	3,08	2	3,04	5	3,10
				2	3,05			2	3,02				
10	2,96	10	2,98	10	2,97	10	3,00	10	2,96	10	2,96	10	2,96
7	2,79	10	2,83	9	2,80	9	2,84	9	2,79	9	2,79	9	2,83
4	2,46	4	2,48	6	2,47	4	2,50	3	2,47	6	2,47	4	2,49
5	2,34	3	2,37	5	2,34	3	2,37	2	2,34	5	2,34	5	2,32
5	2,29	3	2,30	6	2,30	5	2,33	6	2,32	6	2,30		
2	2,16	3	2,17	3	2,17	3	2,19	2	2,17	3	2,16		
		1	2,12			1/2	2,15	1/2	2,15				
		2	2,10	2	2,11	1	2,08	2	2,10	1	2,07		
4	1,99	4	2,00	5	1,994	4	2,01	4	1,998	5	1,998		
								4	1,973				
2	1,864	1	1,890	1	1,899	1	1,914	3	1,888	2	1,854		
7	1,813	4	1,836	6	1,828	5	1,852	4	1,830	6	1,823		

Рентгенограммы сняты на установках: * УРС-55; камера РКД, Fe-излучение, аналитик Н. Г. Чувикина (ЦНИГРИ); ** УРС-55, камера РКД, Fe-излучение, аналитик Г. В. Басова (ИГЕМ).

сеиту основано на данных рентгенометрических исследований. Как видно из табл. 3, минерал имеет общие характеристики с эталонами месторождений Силвер, Аспен, Сокольное и удовлетворяет признакам отличия минералов указанных серий, приведенных Фронделем (1963).

Сравнение результатов измерения спектров отражения (табл. 4, рис. 2) с опубликованными данными показывает достаточно большие различия в форме спектров и абсолютных значениях коэффициентов отражения (R).

Полученные авторами данные хорошо согласуются с приведенными для стибиоирсита месторождения Руен (Мьнков, 1971). Формы спектров отражения для стибиоирсита Стрежанского месторождения и месторождения Руен совершенно идентичны, и лишь абсолютные значения коэффициентов R отличаются на 1,5%, что может быть объяснено: 1) отсутствием в ограниченном числе измеренных зерен этого оптически двуосного минерала сечения с максимальным двуотражением (сечение $Rg - Rp$); 2) возможным влиянием вариаций химического состава (различия в содержаниях Cu составляют 10%, $Ag - 14\%$ и др.) на силу двуотражения. Формы спектров отражения, полученные другими авторами, вероятно ошибочны. Различными источниками ошибок могут быть нестандартность эталонов, дефекты оптики, регистрирующей аппаратуры и др.

Вариации химического состава, как показано на ряде минералов переменного состава, не могут так интенсивно влиять на форму спектров отра-

Таблица 4
Данные по дисперсии отражательной способности минералов
пирсеит-стибиопирсеитовой серии, %

Длина волны, нм	Месторождение, автор										
	Стрежанское *		Сокольное ** (Генкин, Добровольская, 1965)		Миргалимсай *** (Качаловская, Тронева, 1964)		Gray, Millman, 1962		Миргалимсай (Халтаев, Слюсарев, 1969)	Руен **** (Мънков, 1971)	
	$R_{g'}$	$R_{p'}$	$R_{g'}$	$R_{p'}$	$R_{g'}$	$R_{p'}$	$R_{g'}$	$R_{p'}$	R_{max}	$R_{g'}$	$R_{g'}$
450			35,0	30,0							
460	32,0	31,2	34,0	28,0	38,3	36,2			31,0	32,75	31,20
470							36,0	35,1			
472			32,0	28,5	35,5	33,5					
484			33,6	29,0						31,70	29,47
500	31,4	30,0			37,4	34,6			30,0	31,50	28,90
520							36,7	35,4	30,0		
527			33,3	28,3							
540	31,0	29,0			36,8	34,2					
550			34,0	28,0					30,7		
575							35,4	35,4			
579	31,2	29,0	35,0	27,0					30,0		
600							31,3	30,7	29,0		
608			35,0	26,0	31,7	29,8					
620	30,0	29,0								30,00	27,40
640			38,0	26,5	30,9	29,5					
660	29,1	28,2									
670			36,0	23,0							
700	28,4	27,5					29,5	29,4	25,7		
740	27,6	26,5									
780	26,6	25,8									
820	26,1	25,4									
860	25,8	25,8									
900	25,6	24,8									
940	25,4	24,6									
980	25,5	24,7									
1050	25,8	25,0									

* эталон — кремний, установка ФМЭ-1, усовершенствованная в ЦНИГРИ;

пирит, установка СФЭУ;

установки МИМ-7 (ФЭУ-27);

*** эталон — платина, напыленная на стекле, нестандартная

установка ПООС-1.

** эталон —

Таблица 5
Микротвердость минералов пирсеит-стибиопирсеитовой серии

Месторождение	Микротвердость, кг/мм ²		Нагрузка, г	Число замеров	Автор
	крайняя	средняя			
Стрежанское *	151-179,2	165,1	20	30	Наши данные
Сокольное	—	127	20	10	Генкин, Добровольская, 1965
Миргалимсай *	153-165	159	20	20	Качаловская, Тронева, 1964
	153-167	160	100	—	Berry, Thompson, 1962
	146-155	—	25	—	Frondel, 1963
Руен *	152,8-164,8	158,2	20	—	Мънков, 1971

* Замеры на микротвердомере ПМТ-3.

жения. Это же подтверждается и сопоставлением спектров отражения полибазита (Безсмертная и др., 1973) и стибипирсеита, обнаруживающим их сходство по общему виду и абсолютным значениям R . Различие наблюдается только в области 580—620 нм, где у стибипирсеита появляется незначительный максимум.

Сопоставление данных по микротвердости стибипирсеита Стрежанского месторождения с другими минералами — членами этой серии (табл. 5) обнаруживает сравнительную близость величин, особенно средних (160—165 кг/мм²). Некоторым исключением является лишь пирсеит Сокольного месторождения, имеющий несколько меньшие значения микротвердости (127 кг/мм²).

Таким образом, в результате проведенных исследований в рудах Стрежанского месторождения сделана первая в СССР находка стибипирсеита — члена пирсеит-стибипирсеитовой серии твердых растворов.

ЛИТЕРАТУРА

- Безсмертная М. С., Чвилева Т. Н. и др. Определение рудных минералов в полированных шлифах по спектрам отражения и микротвердости, 1973.
- Генкин А. Д., Добровольская М. Г. О находке пирсеита в свинцово-цинковом месторождении Сокольное (Рудный Алтай). — В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 16, 1965.
- Еремин Н. И., Округин В. М., Демин Ю. И. О серебряной и висмутовой минерализации в рудах Стрежанского месторождения (Рудный Алтай). — Вестн. МГУ, серия геол., 1971, № 3.
- Berry L. G., Thompson R. M. — Geol. Amer., 1962.
- Fronde! Cl. — Amer. Miner., 1963, 48, N 5—6.
- Gray I. M., Millman A. P. — Econ. Geol., 1962, 57, N 3.
- Hall H. T. — Amer. Miner., 1967, 52, N 9—10.
- Мънков Сл. Списание Бълг. геол. дружество, 1971, 32, N 1.
- Reasock M. A., Berry L. G. — Miner. Mag., 1947, 28, N 198.
- Качаловская В. М., Тронева Н. В. Пирсеит из месторождения Миргалимсай. — Зап. ВМО, ч. 98, № 2, 1964.
- Михеев В. П. Справочник, 1956.
- Округин В. М. Электронно-зондовое изучение сульфосолей серебра и висмута в рудах Стрежанского месторождения на Рудном Алтае. — Вестн. НСО, № 5, 1972.
- Рамдор П. Рудные минералы и их срращения, 1962.
- Халгаев Ж. Т., Слюсарев А. П. Ялпаит и пирсеит в рудах месторождения Миргалимсай. — Вестн. АН КазССР, № 10, 1969.

ХАРАКТЕРНЫЕ ВРОСТКИ КУММИНГТОНИТА В АНТОФИЛЛИТ-ЖЕДРИТЕ С КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА

Ромбические амфиболы ряда антофиллит-жедрит являются характерными минералами высокоглиноземистых кристаллических сланцев. Последние входят в состав червуртской свиты, которая вместе с другими свитами метаосадочных и метавулканогенных пород слагает нижнепротерозойскую грабен-синклиналь Колмозеро-Воронья. Породы синклинали в районе Вороньих Тундр метаморфизованы в условиях средних ступеней амфиболитовой фации регионального метаморфизма (Болотов, Белолипецкий, 1972; Глаголев, Боронихин, 1976).

Жедрит и антофиллит сравнительно широко распространены в высокоглиноземистых кристаллических сланцах и встречаются в амфиболитах Вороньих Тундр. По-видимому, это можно объяснить общей обедненностью пород калием, при достаточном количестве которого вместо жедрита образуется биотит (Маракушев, 1968).

В нескольких образцах высокоглиноземистых кристаллических сланцев были встречены крупные призмы ромбического амфибола, содержащие характерные тонкие вrostки куммингтонита (рис. 1). Интересно отметить, что в таких образцах почти в каждой из крупных призм ортоамфибола как раз посредине кристалла находится один тонкий вrostок куммингтонита. Для пород Вороньей Тундры это довольно редкое явление: из нескольких сот образцов такие вrostки встретились всего в трех.

Оптическим изучением установлено, что вrostки куммингтонита имеют четкую плоскопараллельную форму. Толщина вrostка не зависит от размера призмы жедрита и колеблется от сотых долей до 0,2 мм. Тонкие вrostки обычно монокристаллически, более широкие представлены полисинтетически сдвойникованным куммингтонитом (рис. 1). При одном никеле в шлифах куммингтонитовые полосы выделяются своей бесцветностью на фоне слабо плеохроирующего в голубовато-буровато-серых тонах ромбического амфибола.

Исследование вrostков на федоровском столике показало четкую взаимную ориентировку жедрита и куммингтонита (рис. 2 и 3). Вrostки расположены параллельно кристаллографической плоскости (100) жедрита; с этой же плоскостью совпадают двойниковые швы и плоскость (100) куммингтонита. Оси оптических индикатрисс N_g индивидов двойников моноклинного куммингтонита симметрично повернуты в обе стороны на $19,5^\circ$ от общей для обоих амфиболов кристаллографической оси c и совпадающего с ней направления N_g жедрита.

Тщательное оптическое наблюдение призм жедрита позволило обнаружить в нем признаки распада твердого раствора. В сечениях, перпендикулярных оси c , при больших увеличениях можно различить серии одинаково ориентированных полосок, чередующихся жедрита и антофиллита (рис. 4 и 5). Они различаются по показателю преломления (рельефу) и довольно слабо по двупреломлению (интерференционным окраскам). Частота смены полосок по замеру с помощью окуляр-микрометра — 0,005—0,007 мм. Важно отметить, что вrostки распада твердых растворов расположены параллельно оси c , но не совпадают ни с одним направ-

лением спайности. Они приблизительно перпендикулярны то одной, то другой из призматических спайностей. Расчет индексов плоскостей пластинок распада твердого раствора проведен Т. А. Яковлевской. Если принять индекс призматической спайности ортоамфибола за (210) (Дир и др., 1965), то пластинки распада совпадают с кристаллографическими плоскостями (120). Плоскость спайности (210) образует с кристаллографической плоскостью (120) угол в 92° . Если же, как это более принято, считать плоскость призматической спайности за (110), то в качестве кристаллографической плоскости, по которой образуются востки распада твердого раствора, должна считаться плоскость (140). Угол между спайностью и этой плоскостью равен $91^\circ 22'$. Замеренный на плоском столике микроскопа угол между спайностью и полосками востков составляет $91-92^\circ$ и, таким образом, подтверждает выбранные индексы этих плоскостей независимо от выбранной установки.

Иногда видно, что участки с одинаковым расположением пластинок распада по отношению к участкам с другим расположением (см. рис. 5) выявляют строение призм ортоамфибола, напоминающее двойниковое строение.

На признаки распада ортоамфиболового твердого раствора на жедрит и антофиллит указывали Робинсон и соавторы (Robinson et al., 1969). Изученный ими ромбический амфибол представлял собой субмикроскопический сросток жедрита и антофиллита. Полоски распада были ориентированы в плоскости (010) этого ромбического амфибола.

В других разрезах (более близких к параллельным оси *c*) полоски распада совершенно не видны из-за следов спайности по призме, совпадающих по направлению, и связанных с ними дефектов шлифовки.

Ортоамфибол и востки куммингтонита, а также другие ассоциирующие с ними минералы, были исследованы с помощью микроанализатора «Сомеса» с электронным зондом MS-46. Рабочее напряжение 20 кв, ток 50 нА. Диаметр зонда 3—10 мкм. На поверхность прозрачно-полированных шлифов и эталонов напылялась углеродная пленка толщиной 300—500 Å. При измерении по точкам использовалась двухканальная регист-

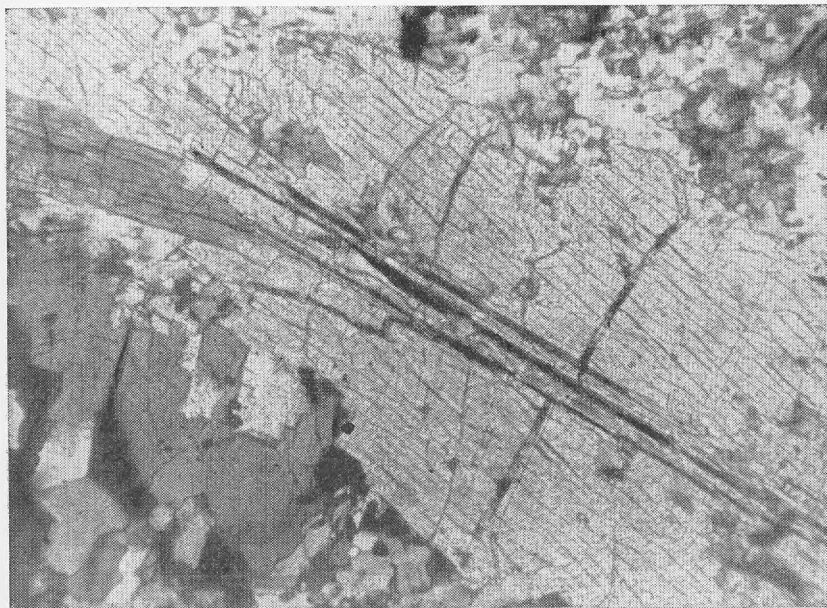


Рис. 1. Призма жедрит-антофиллита с востком сдвойникового куммингтонита в гранат-кордиерит-жедритовом кристаллическом сланце. Прозрачный шлиф, увел. 21. Никели скрещены

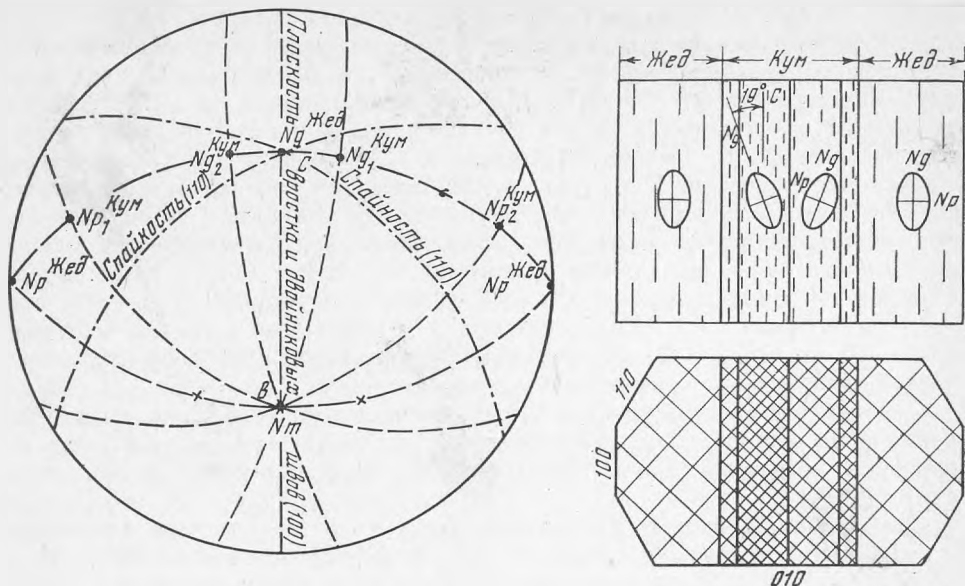


Рис. 2. Проекция плоскостей двойниковых швов, оптических индикатрисс и спайностей жедрит-антофиллита и вростков сдвойникового куммингтонита на сетку Вульфа

Рис. 3. Схема расположения вростка сдвойникового куммингтонита в жедрит-антофиллите

радия цифрорпечатающим устройством, при проведении профиля распределения элементов — одноканальная регистрация самописцем, а при получении растровых изображений — одноканальная регистрация на фотопленку с экрана осциллографа.

Эталонами для количественного анализа служили минералы с данными валового химического анализа ЦХЛ ИГЕМ АН СССР. Расчет поправок на разницу составов и эталонов производился по программе для БЭСМ-6 на языке АЛГОЛ (Тронева и др., 1972).

Точность определений составляет, в согласии с литературными данными для водных силикатов, 2—5% от суммы. В случае малых содержаний, небольших размеров исследуемых фаз, дефектов рельефа поверхности шлифа и т. д. точность падает на 10—20% и ниже.

Поскольку регистрация интенсивностей α -излучения Ca—Si, Fe—Al, Mn—Mg и K—Na проводилась попеременно с эталонами, а положение точки образца, в котором определялся состав, фиксировалось визуально с точностью 1—5 мкм (из-за люфта механизма перемещения образца), постольку результаты количественного анализа отягощены рассеянием, связанным с неоднородностью анализируемых фаз.

Результаты части анализов помещены в табл. 1. Взятые подряд шесть точек по разрезу через куммингтонитовый вросток (анализы 1 и 2) и далее через жедритовую призму (анализы 3—6) показали резкое различие содержаний глинозема в куммингтоните и ортоамфиболе вблизи границы вростка. Далее от вростка ромбический амфибол становится малоглиноземистым и фактически превращается в антофиллит. Остальные анализы ромбического амфибола, сделанные в других точках, как в призмах с вростками куммингтонита, так и без них, показали значения, промежуточные между жедритом и антофиллитом (рис. 6). На этой же диаграмме показаны анализы куммингтонита.

Была сделана попытка выяснить распределение глинозема и других компонентов в ромбическом амфиболе с помощью растровых изображений

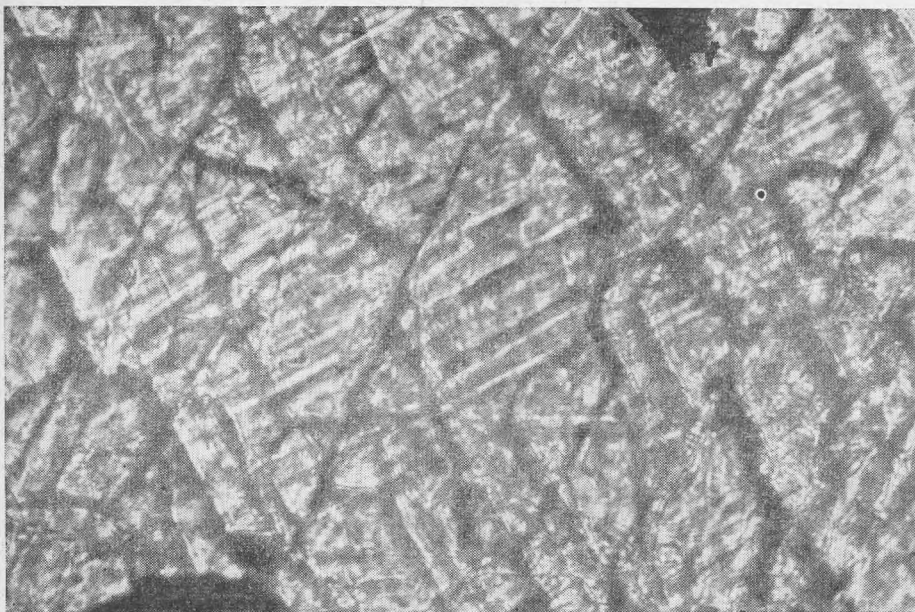


Рис. 4. Тонкие вростки распада твердого раствора антофиллит-жедрит

Направление вростков (светлое) приблизительно перпендикулярно одной из плоскостей спайности (темное). Разрез призмы жедрит-антофиллита — перпендикулярно оси *c*. Прозрачный шлиф, увел. 570. Без анализатора

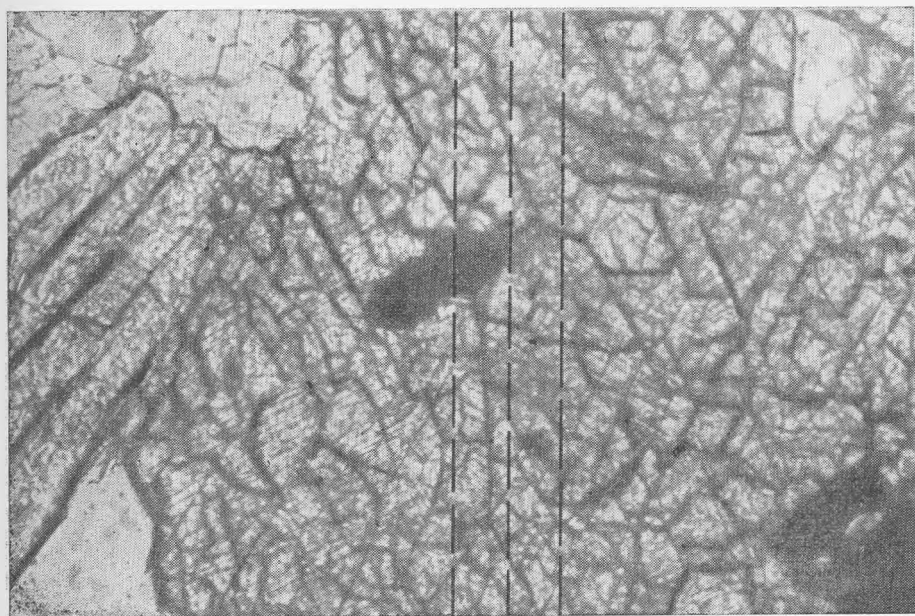


Рис. 5. Вростки распада твердого раствора антофиллит жедрит

Заштрихованы участки одинакового направления вростков. Прозрачный шлиф, увел. 220. Без анализатора

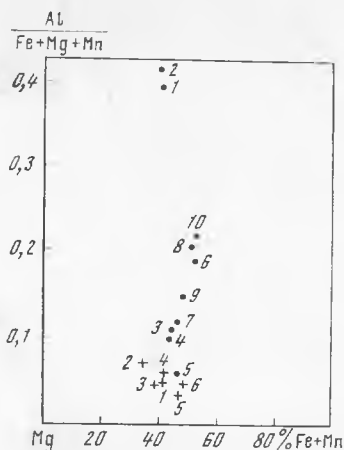
Таблица 1

Химический состав ромбических амфиболов и куммингтонитов по данным электронного микрозондирования

Компонент	1	2	3	4	5	6
	Кум-1	Кум-2	Жед-1	Жед-2	Жед-3	Жед-4
SiO ₂	57,40	55,00	49,37	50,44	51,46	52,51
TiO ₂	0,02	0,02	0,09	0,08	0,04	0,04
Al ₂ O ₃	1,82	2,77	12,62	12,47	3,57	4,19
FeO	20,37	18,84	18,82	17,49	23,84	21,63
MnO	0,20	0,19	0,20	0,18	0,22	0,21
MgO	16,77	19,55	15,26	17,71	16,06	15,92
CaO	0,30	0,32	0,35	0,34	0,33	0,33
Na ₂ O	0,15	0,14	0,80	0,89	0,11	0,15
K ₂ O	—	—	—	—	—	—
Сумма	97,03	96,83	97,51	96,60	95,62	94,98
Si	8,19	7,87	6,96	7,10	7,88	7,78
Ti	—	—	0,01	0,01	—	—
Al	—	0,13	1,03	0,89	0,12	0,22
Al	0,31	0,34	1,07	1,18	0,51	0,51
Fe	2,43	2,25	2,22	2,05	2,97	2,68
Mn	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Mg	3,57	4,16	3,20	3,08	3,57	3,51
Ca	0,04	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Na	0,04	0,04	0,22	0,25	0,04	0,04
K	—	—	—	—	—	—
100×(Fe+Mn) Fe+Mn+Mg	41	35	41	40	44	44

Рис. 6. Состав ортоамфиболов и куммингтонита. Соотношения даны в молекулярных количествах

Точки — антофиллит и жедрит, крестики — куммингтонит. Номера см. табл. 1



в рентгеновском K_{α} -излучении Ca, Al, Fe и Mg, полученных путем сканирования электронным зондом по вертикали и горизонтали участков этого минерала в прозрачно-полированном шлифе (рис. 7, 8). Очевидно, разрешающая способность сканирующего устройства недостаточна для демонстрации полосок распада твердого раствора из-за малой их ширины. Таким образом, так же как и точечные микроанализы, растровые изображения дают суммарный усредненный состав ромбического амфибола.

По приведенным фотографиям растровых изображений можно судить о степени химической гомогенности ортоамфибола. Участок 1 (рис. 7) расположен в призме жедрит-антофиллита с включениями плагиоклаза (светлое CaK_{α} - и AlK_{α} -излучения и черное в FeK_{α} - и MgK_{α} -излучении) и тонким вростком куммингтонита, плоскость которого лежит косо к поверхности шлифа. Вросток (из-за косоного положения слабо и расплывчато) выражен на снимке *в*, как наиболее темная полоса, идущая диагонально в темно-сером поле малоглиноземистого ортоамфибола — антофиллита. В отношении других компонентов (*б*, *г*, *д*) эта полоса никак не проявлена.

На снимках участка 2 (рис. 8) видно поле жедрит-антофиллита с относительно широким вростком куммингтонита, трещиной (левее и выше этого вростка) и неправильными включениями плагиоклаза в ортоамфиболе и куммингтоните. Полоска куммингтонита выделяется на снимке в AlK_{α} -излучении (*в*) более темным, чем жедрит, цветом и совершенно не выделяется на изображениях в Ca -, Mg -, FeK_{α} -излучениях (*б*, *г*, *д*).

Неравномерность содержания Al_2O_3 в ромбическом амфиболе хорошо видна на рис. 8, *в*, где половина поля (правее и ниже полоски куммингтонита) занята жедрит-антофиллитом с включениями плагиоклаза. На сером фоне жедрита резко выделяются белые пятна плагиоклаза и черные полоски дефектов полировки шлифа (они, как и трещины, черные на всех снимках). Однако серое поле ортоамфибола также имеет более светлые и более темные (сравнимые с куммингтонитом) участки разного содержания глинозема. В общем, (в пределах этого снимка) вблизи куммингтонита ромбический амфибол более богат глиноземом (на снимках более светлый) и представлен жедритом, а дальше от вростка обедняется глиноземом и превращается в антофиллит (более темный). И в той и в другой части имеются пятна, отличающиеся по составу. Распределение Ca, Mg и Fe более равномерное по всему полю призмы ортоамфибола и в куммингтоните.

Можно лишь предположить, как ведут себя пластинки распада твердого раствора жедрит-антофиллит в участках ортоамфибола с различным суммарным составом. Вероятно, максимальное количество пласти-

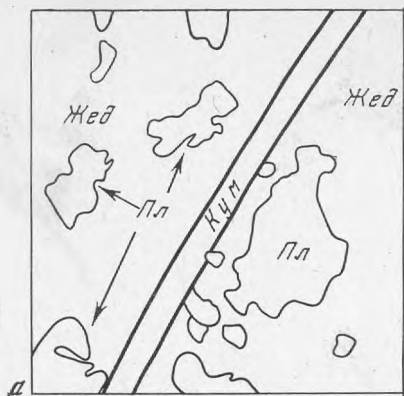
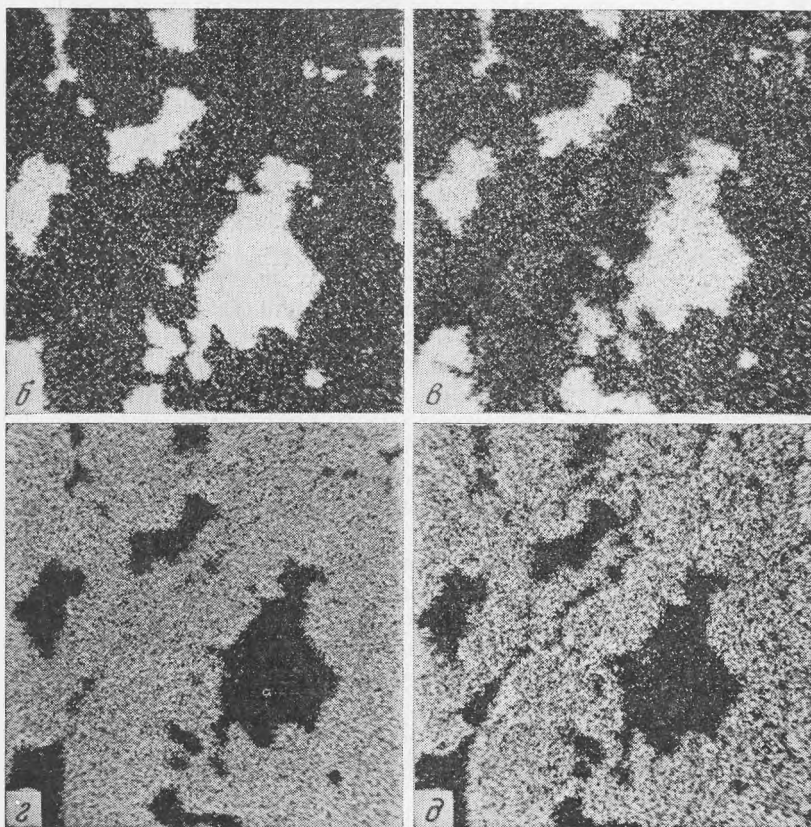


Рис. 7. Растровые изображения участка 1 в рентгеновском K_{α} -излучении

а — схема расположения минералов;
 б — K_{α} -Са-,
 в — K_{α} -Al-,
 г — K_{α} -Fe-,
 д — K_{α} -Mg-излучение. Размер участка 300×300 мкм



нок распада присутствует в глиноземистых жедритах и минимальное — в малоглиноземистых.

Вростки куммингтонита в жедрите (так же как и параллельные сростания других амфиболов) из разных местностей неоднократно отмечались в литературе. Эскола (Eskola, 1914) для магнезиально-глиноземистых пород района Ориярви (Финляндия) подробно описал такие сростания. Однако, в отличие от очень тонких вростков Вороньих Тундр, он отмечает, что количественные соотношения между ромбическим амфиболом и куммингтонитом различны. Иногда куммингтонит окаймляется только узкими бордюрами антофиллита.

С появлением электронных микроанализаторов петрографы получили возможность сравнивать составы ромбического амфибола и куммингтони-

Таблица 2

Химический состав антофиллита (*Ант*) и куммингтонита (*Кум*) из пластинчатых сростков в породах района Хирвас Северная Финляндия (Härme, Perttunen, 1971)

Компонент	1-я призма		2-я призма	
	<i>Кум</i>	<i>Ант</i>	<i>Кум</i>	<i>Ант</i>
SiO ₂	52,4	52,2	—	—
TiO ₂	0,15	0,13	—	—
Al ₂ O ₃	2,40	2,20	2,71	2,75
FeO	19,0	18,5	15,9	15,1
MnO	0,16	0,16	—	—
MgO	20,1	20,2	18,6	18,7
CaO	0,77	0,26	0,36	0,31
Σ	94,98	93,65		

га в сростках. М. Хэрме и В. Пертунен (Härme, Perttunen, 1971) проанализировали составы антофиллита и куммингтонита из сростков в кордиерит-антофиллит-плагноклазовых породах Хирваса, Северная Финляндия. Анализы (см. табл. 2) показали практически одинаковые составы антофиллита и куммингтонита. В одном случае содержание Al₂O₃ в куммингтоните оказалось даже выше, чем в антофиллите.

Аналогичные прорастания двух амфиболов отмечает Стаут (Stout, 1972) в гранат-кордиерит-жедритовых породах Телемарка (Норвегия) в качестве типичной ассоциации жедрита и антофиллита с куммингтонитом. Стаут отмечает, что с вростками куммингтонита бывает как антофиллит, так и жедрит с содержанием 10,5—12,6 вес. % Al₂O₃. Р. К. Лал и Р. С. Шукла (Lal, Shukla, 1975) для жедрит-кордиерит-гранатовых пород района Кхетри (Раджастан, Индия) указывают на очень похожие прорастания жедрита и куммингтонита.

Рассматривая причины появления гомоосевых сростков куммингтонита и ромбического амфибола, большинство авторов склоняется к тому, что куммингтонит в сростках является реликтом, сохранившимся при образовании жедрит-антофиллита. Хотя Р. К. Лал и Р. С. Шукла не исключают возможности образования этих вростков в результате распада твердого раствора высокотемпературного ромбического амфибола на «бедный Al и Na и богатый Ca куммингтонит и богатый Na и Al и бедный Ca жедрит» при понижении температуры, они считают более вероятным, что куммингтонит является неравновесным реликтом в жедрите и всюду отделен от кордиерита каймой жедрита.

Возвращаясь к амфиболам Вороньих Тундр, следует сказать, что жедрит с вростками куммингтонита ассоциирует со следующими минералами: кордиерит (железистость, *f*, 25—26), гранат (82—85), биотит (36—42), хлорит (30—38%), плагноклаз (78—93) и ильменит. В другом шлифе этого же образца присутствует кварц, но нет хлорита. Наличие хлорита, как отмечается многими авторами, в этой ассоциации связано с недостатком кремнезема в породе.

Характер минеральной ассоциации показывает, что в присутствии жедрита куммингтонит не может быть равновесен с кордиеритом. Применяя минералогическое правило фаз к этой ассоциации, можно убедиться, что там присутствует лишняя фаза. Если взять ассоциацию с кварцем (без хлорита), то число независимых компонентов будет 7 (SiO₂, TiO₂, Al₂O₃,

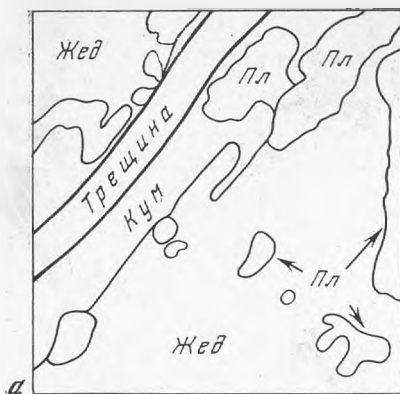
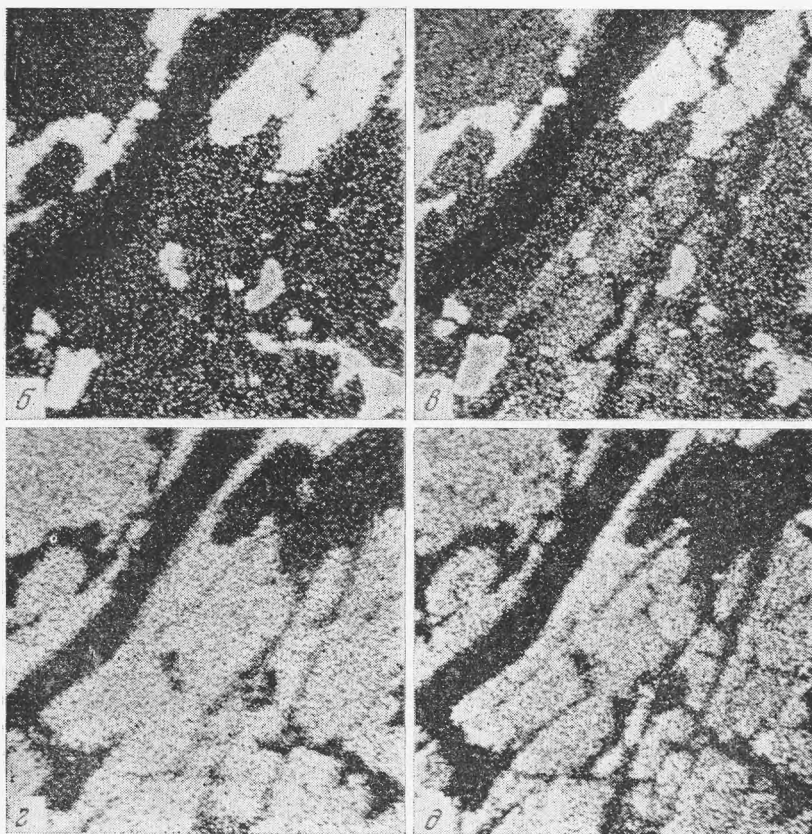


Рис. 8. Растровые изображения участка 2. Размер участка 300×300 мкм

Условные обозначения см. рис. 7



FeO, MgO, CaO, и K₂O). Na₂O, MnO и Fe₂O₃ можно рассматривать как компоненты-примеси, а H₂O — как вполне подвижный компонент. Семи независимым компонентам соответствуют 7 присутствующих минералов: кварц, ильменит, кордиерит, гранат, жедрит, плагиоклаз и биотит. Куммингтонит здесь — дополнительная, неравновесная фаза. То же число минералов и в хлорит-содержащей ассоциации, только вместо кварца — хлорит.

Можно предположить что куммингтонит остался от прежней минеральной ассоциации, устойчивой при более низкой температуре: куммингтонит + кордиерит + гранат + кварц + плагиоклаз + биотит + ильменит. Жедрит развивался в основном по куммингтониту, образуя гомоосевые псевдоморфозы, но отчасти — по кордиериту и другим минералам. Некоторым косвенным подтверждением таких соотношений является то, что

куммингтонит в качестве включений находится в жедрите не только в описанных закономерных вростках, но и иногда в виде мелких неориентированных призм, которые не могут быть ничем кроме реликтов ранее существовавшей ассоциации.

Наконец, характерное распределение вростков распада твердых растворов жедрит-антофиллит одного направления в призме ортоамфибола, упоминавшееся выше и напоминающее двойниковое строение (рис. 5), также говорит о развитии антофиллит-жедрита по куммингтониту, так как рисунок распределения вростков распада соответствует полисинтетическим двойникам куммингтонита, развившимся по плоскости (100). Механизм частичного унаследования структуры моноклинного сдвойникового куммингтонита образовавшимся по нему ромбическим амфиболом совершенно неясен.

Общий прогрессивный характер метаморфизма с замещением низкотемпературных ассоциаций более высокотемпературными устанавливается также по характерной зональности присутствующего в ассоциации граната. Как видно из схематического профиля на рис. 9, центральные части зерен граната обогащены MnO (более 3%) по сравнению с периферийными частями зерен (менее 1%).

Неравномерное распределение Al_2O_3 в ортоамфиболе, в общем, также говорит о не вполне достигнутом равновесии. Крупные призматические кристаллы жедрита образовывались по куммингтониту, кордиериту и другим минералам и в связи с устойчивостью в данных условиях ромбических амфиболов широкого диапазона составов в какой-то мере наследовали состав минералов, на месте которых они образовывались. Наиболее глиноземистый жедрит образовался по кордиериту, а антофиллит — по куммингтониту. Судя по снимкам растровых изображений (рис. 7, 8), составы жедрит-антофиллитов выравнивались в отношении разных элементов с разной скоростью. Например, MgO и FeO в жедрите, судя по растровым изображениям и постоянному соотношению этих компонентов в точечных анализах (рис. 6), выравнивались быстрее, чем глинозем. Однако в представленных анализах самые глиноземистые ортоамфиболы — одновременно и самые магнезиальные, хотя колебания железистости в них невелики. Медленность процесса выравнивания состава ромбического амфибола (гомогенизация) объясняется тем, что для этого необходима диффузия элементов через кристаллическую решетку.

Редкость нахождения вростков куммингтонита в жедрите в породах Вороньей Тундры, а также обычно малая толщина вростков, свидетельствуют о том, что породы этого района в основном — равновесные ассоциации в условиях данной ступени амфиболитовой фации регионального прогрессивного метаморфизма.

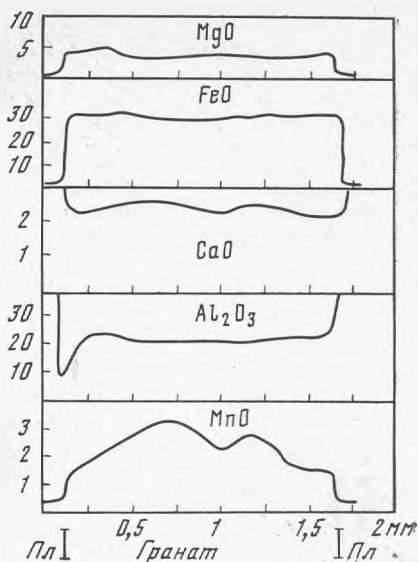


Рис. 9. Схема распределения некоторых элементов по профилю через зерно граната в K_{α} -рентгеновском излучении

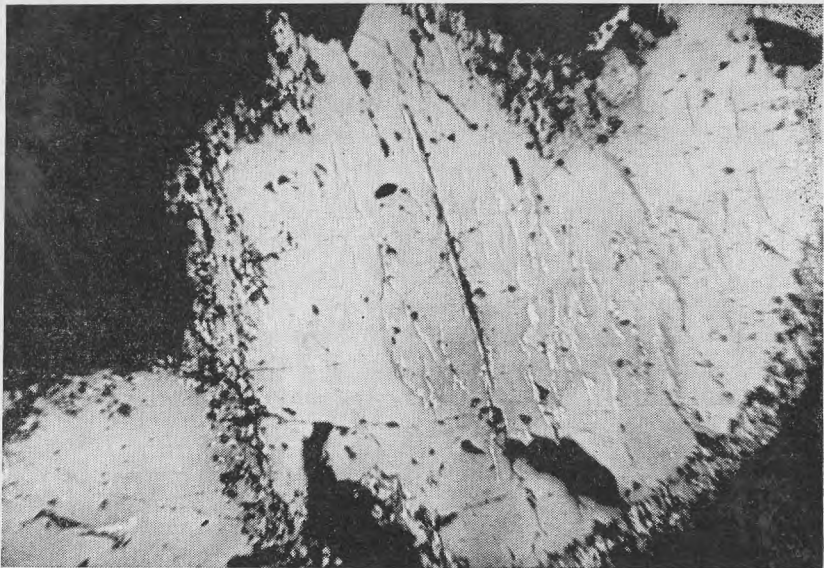


Рис. 1. Замещение пирротина (серое) мелкозернистым агрегатом макинавита (светлое и серое разных оттенков) по краям зерен и трещинкам. Полированный шлиф р-663, увел. 165. Трубка Чомур

Условия нахождения макинавита в кимберлитах Якутии. Первое упоминание о макинавите как о валлериитоподобном минерале приводится Н. В. Соболевым, В. А. Вахрушевым (1967), изучавшими сульфиды в пирроповых перидотитах из кимберлитов Якутии. Позднее эти авторы (Вахрушев, Соболев, 1971) пришли к выводу, что описанный ими ранее минерал по оптическим свойствам скорее относится к макинавиту, чем валлерииту, однако выполнить рентгеновские и другие исследования им не удалось, так как он был найден в незначительном количестве и в сростаниях с пентландитом и халькопиритом.

Нами обнаружены мельчайшие выделения макинавита, размером в сотые и тысячные доли миллиметра, в различных кимберлитовых трубках. Он встречается в глубинных ассоциациях, на что справедливо указали В. А. Вахрушев и Н. В. Соболев (1967, 1971), и в более поздних гидротермальных проявлениях. Наиболее детально макинавит изучен в двух трубках: Удачная-Западная и Чомур (Чомурдахское поле).

В глубинных образованиях (образцы из трубки Чомур и др.) макинавит ассоциируется с пирротинном, пентландитом, халькопиритом, джерфшеритом, замещая их, развиваясь по спайности, трещинкам и в виде кайм (рис. 1). В этих случаях он наблюдается в виде мелкозернистых агрегатов, сильно анизотропных и двуотражающих, отдельные зерна которых имеют удлиненные пластинчатые формы. В отдельных образцах наряду с макинавитом наблюдаются валлериит и точилинит, образующие обособленные выделения в массе кимберлита.

Относительно крупные зерна макинавита, размером до 1 мм, найдены только в кимберлите из трубки Удачная-Западная (рис. 2), где он обнаружен в ассоциации с пирротинном и магнетитом, иногда пиритом и марказитом, а также в виде мельчайших самостоятельных выделений в интерстициях породообразующих минералов. В пирит-марказитовом агрегате, а также в пирротине, замещенном магнетитом, зерна макинавита имеют таблитчатые формы, иногда с квадратным сечением. В скрещенных николях видна яркая анизотропия минерала с цветным эффектом анизотропии от бледно-желтого до синевато-серого.

В единичных случаях макинавит встречается в виде прожилков, секущих относительно крупные обособления магнетита.

Химический состав макинавита. Изучение состава макинавита было проведено с помощью рентгеноспектрального микроанализатора «Самеса» MS-46. Рабочее напряжение 20 кВ, ток 15 На, зонд 1—2 мк. Эталоны на S и Fe служили пирротин, синтезированный гидротермальным способом в институте кристаллографии АН СССР Н. Ю. Икорниковой; на Co, Ni, Cu — чистые металлы, на As — никелин, NiAs. Аналитические линии и кристаллы-анализаторы: SK_{α} (PET), FeK_{α} (LiF), NiK_{α} (LiF), CoK_{α} (LiF), AsK_{β} (LiF), CuK_{β} (LiF).

Для исключения погрешности установки образца измерения проводились дважды, с поворотом на 180° . Растровые изображения исследованного участка площадью 300×300 мк получены для K_{α} излучения Fe, Co, Ni; Cu и As — не обнаружены. Чувствительность по Cu, Co $\sim 0,05$ вес. %, по As $\sim 0,5$ вес. %.

Среднее стандартное отклонение составляло 1—2% относительных, расчет поправок на разницу составов образца и эталона производился по программе для ЭВМ БЭСМ-6.

Как видно из табл. 1, изученные зерна из разных образцов близки по химическому составу. Для них характерно содержание никеля от 4,95 до 6,98 вес. % и незначительные количества кобальта — от 0,13 до 0,29 вес. %. Колебания в содержаниях никеля и кобальта от зерна к зерну в одном и различных образцах несущественные. Сканирование одного из анализированных участков показало равномерное распределение никеля и кобальта по их площади (рис. 3). Заметно, хотя и незначительное, увеличение содержания кобальта в зависимости от количества никеля. Иногда некоторое повышение концентрации кобальта отмечается по границам зерен макинавита и пирротина, но содержание кобальта и никеля в макинавите относительно выше, чем в пирротине (табл. 1). Расчет на формулу минерала показал отклонение от стехиометричных отношений Me и S; сумма металлов ($Fe + Ni + Co$) всегда больше единицы (табл. 1), а потому состав макинавита варьирует: $Me_{1,01}S$, $Me_{1,03}S$, $Me_{1,14}S$.

Следует отметить, что химический состав пирротина, ассоциирующегося с



Рис. 2. Формы выделения макинавита из трубки Удачная-Западная

- а — макинавит (серое) в пирротине (светлое), замещенном магнетитом (темно-серое). Полированный шлиф УС-59-190, увел. 165;
- б — агрегат макинавита (светло-серое) в массе кимберлита (темное). Игольчатые и волокнистые образования по границе макинавита — хлорит (серое). Полированный шлиф 207-190, увел. 90;
- в — макинавит (серое, таблички в центре и зернистый агрегат) среди пирита и марказита (светлое). Полированный шлиф УС-210-274, увел. 165

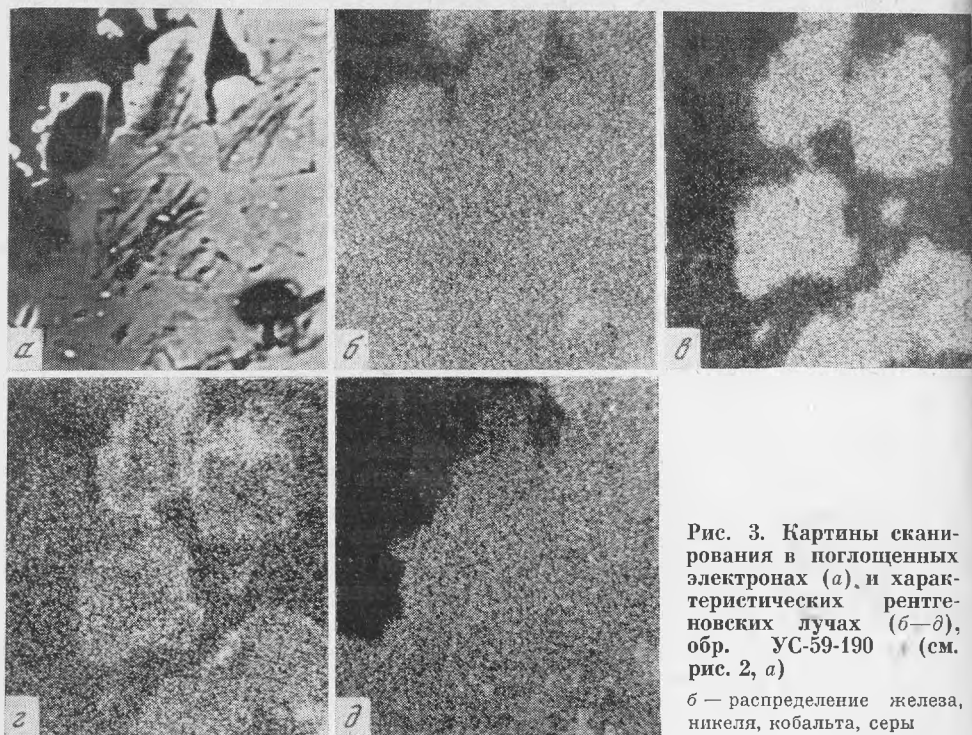


Рис. 3. Картины сканирования в поглощенных электронах (а), и характеристических рентгеновских лучах (б—д), обр. УС-59-190 (см. рис. 2, а)

б — распределение железа, никеля, кобальта, серы

макинавитом, также не отвечает стехиометрической формуле $Me_{0,99}S$, $Me_{0,94}S$, $Me_{0,92}S$ (табл. 1).

Таким образом, многие исследователи, предлагающие формулу макинавита $Me_{1+x}S$ и считающие, что макинавит не является полиморфной модификацией трюилита, совершенно правы (Clark and Clark, 1968; Babkine, Conguere, 1968; Takeno, Clark, 1967; Springer, 1968; Sarkar, 1971; и др.).

Анализы макинавита, приведенные в обобщающей работе (Schot et al., 1972), показывают широкие вариации содержания в нем никеля, кобальта, меди. В отдельных случаях указывается и на высокое, до 7—9 вес. %, содержание Cr (Clark, 1969). Большинство анализов рассчитывается на формулу $Me_{1+x}S$, т. е., несмотря на различные количества типичных для макинавита примесей, способных замещать до 15 ат. % Fe (Springer, 1968), сумма атомных количеств металлов всегда выше атомного количества серы. Наблюдающиеся в отдельных случаях некоторые исключения — атомные отношения Me/S — 0,994 (Springer, 1968), 0,92 — 0,93 (Sarkar, 1971) — можно объяснить погрешностями анализов из-за очень малых размеров зерен макинавита или срастаниями его с близким по составу минералом, но обогащенным серой и несколько различающимся по оптическим свойствам (Sarkar, 1971).

По составу изученный минерал ближе всего к макинавиту из Палабorry (Южная Африка) и месторождения Хитура (Финляндия), также содержащим 6—7 вес. % Ni и 0,1—0,6 вес. % Co, правда, в этих образцах установлено небольшое содержание меди — 0,04—0,4 вес. % (Springer, 1968; Schot et al., 1972).

К сожалению, не со всех анализированных зерен макинавита удалось сделать дебаеграммы. Наиболее удачная дебаеграмма (табл. 2), полученная с относительно крупного выделения (см. рис. 2, б), показала хорошее сходство с дебаеграммой макинавита, синтезированного Бернером (Berner, 1964) из водных растворов при низких температурах и атмос-

Таблица 1

Химический состав макинавита и пирротина из трубки Удачная, определенный на микрозонде MS-46 (20 кВ, 15 На)

Анализ	Fe		Ni		Co		S		Сум- ма	Fe+ +Ni+ +Co	(Fe+ +Ni+ +Co)/ /S	Рассчитанная формула
	1 *	2 **	1	2	1	2	1	2				

Макинавит

1	58,75	1,0520	5,94	0,1012	0,13	0,0022	32,54	1,0148	97,36	1,1554	1,1385	(Fe, Ni, Co) _{1,14} S
2	56,27	1,0076	6,94	0,1182	0,29	0,0049	35,99	1,1224	99,49	1,1307	1,0074	(Fe, Ni, Co) _{1,01} S
3	57,30	1,0260	5,95	0,1013	0,13	0,0022	35,21	1,0981	98,59	1,1295	1,0286	(Fe, Ni, Co) _{1,03} S

Пирротин

1	61,61	1,1032	0,09	0,0015	0,01	0,0002	35,77	1,1156	97,48	1,1049	0,9904	(Fe, Ni, Co) _{0,96} S
2	61,91	1,1086	0,35	0,0060	0,13	0,0022	37,91	1,1823	100,30	1,1168	0,9446	(Fe, Ni, Co) _{0,94} S
3	59,72	1,0694	0,09	0,0015	0,01	0,0002	37,34	1,1645	97,16	1,0711	0,9198	(Fe, Ni, Co) _{0,92} S

* Весовые концентрации с учетом поправок на разницу состава образца и эталона, рассчитанных на ЭВМ БЭСМ-6 (Тронева и др., 1975).

** Атомные количества. As и Cu — не обнаружены.

ферном давлении. Имеющиеся в литературе рентгенограммы также близки или почти идентичны.

Об образовании макинавита. Условия нахождения макинавита в кимберлитах Якутии показывают, что он относится к минералам, образовавшимся в конце гидротермального процесса, с которым связана кристаллизация таких минералов, как магнетит, пирит, марказит, редко галенит, из нерудных — серпофит и другие.

О более поздней кристаллизации макинавита по сравнению с глубинными сульфидами свидетельствуют соотношения его с пирротином, пентландитом, джерфишеритом, халькопиритом, которые, как правило, замещаются макинавитом. Однако наряду с этим он образует и самостоятельные выделения в массе кимберлита кристаллизуясь непосредственно из растворов. Характерно, что формы выделения макинавита в том и другом случае резко различаются.

Как уже отмечалось, в глубинных сульфидных включениях макинавит обростает и замещает по трещинкам пирротин. В более поздней ассоциации он также наблюдается среди пирротина, характеризуется кристаллическими формами выделения и образуется, по-видимому, в результате существенного замещения пирротина магнетитом (см. рис. 2 а). Нахождение прожилка макинавита, секущего магнетит, указывает на то, что сульфид железа образовался позже окисла. Не совсем обычен и понятен процесс появления макинавита в пирит-марказитовом агрегате. В природе нередки случаи дисульфидизации пирротина и как результат этого процесса — замещение его пирит-марказитовым агрегатом. Однако в основном из образцов наряду с дисульфидом железа были обнаружены таблички и их сростки макинавита (см. рис. 2, в).

Учитывая полученные экспериментальные данные и данные по изучению природных образований в термальном источнике Мохакка (Новая Зеландия) (Browne, Wood, 1974), свидетельствующие о первоначальном отложении моносulfида (макинавита) и последующем превращении его в пирит, можно предположить, что пирротин, сначала замещенный макинавитом, позднее был превращен в пирит-марказитовый агрегат, который, возможно, заместил и макинавит. Последний мог локально сохраниться в виде реликтов среди дисульфидов железа.

Макинавит был найден в галенит-пирротиновой ассоциации, в которой он наблюдается предпочтительно в пирротине, но встречается также по границам зерен этих двух минералов и нередко в массе галенита.

✓
Е. И. ДОЛОМАНОВА, Т. А. ЗИБОРОВА, Т. И. ЛОСЕВА,
А. Ф. МАРТЫНОВА, М. А. ПАНОВА

ТУРМАЛИН ОЛОВОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЗАБАЙКАЛЬЯ И ЕГО ТИПОМОРФНОЕ ЗНАЧЕНИЕ

Турмалин в оловорудных месторождениях относится к числу «сквозных», широко распространенных минералов. Его роль в составе руд повышается от месторождений высокотемпературных формаций к низкотемпературным. Количество его достигает максимума в месторождениях касситерит-кварц-сульфидной (или касситерит-силикатной) формации. В небольшом количестве он отмечается в оловоносных гранитоидах, пегматитах и пегматоидных обособлениях, генетически связанных с этими гранитоидами. Турмалин является полигенным минералом, так как кристаллизуется вместе с самыми разнообразными минералами, что свидетельствует о широком диапазоне физико-химических условий его образования.

В месторождениях касситерит-пегматитовой формации турмалин, кристаллизующийся в пегматитовую стадию, описан подробно другими авторами (А. И. Гинзбургом, В. А. Корнетовой и др.) и нами не рассматривается. Но кроме этого турмалина, в некоторых месторождениях (Адун-Чолон) наблюдаются кварц-турмалиновые жилы, секущие пегматитовые тела, как правило, не выходящие за их пределы. Турмалин в них образует две генерации. К первой принадлежат крупнокристаллические шерлы макроскопически черного цвета. Под микроскопом видно их зональное строение и разнообразная окраска: оранжевая, серовато-зеленоватая (смесь оранжевой с голубой), зеленовато-коричневая и синяя (рис. 1). Ко второй относится мелкокристаллический турмалин, имеющий голубую окраску под микроскопом. Он местами сечет прожилками турмалин первой генерации (рис. 1), заполняет промежутки между его кристаллами.

В месторождениях касситерит-полевошпат-кварцевой и касситерит-кварцевой формаций турмалин встречается не всегда и обычно в небольших количествах. Как правило, он кристаллизуется позже минералов первой стадии минерализации, определяющих формацию этих месторождений. Из всех изученных месторождений этого типа исключение представляют лишь Зун-Ундурское и Ушмунское месторождения, где турмалина довольно много и он образует две-три генерации. Главная масса турмалина в Ушмунском месторождении кристаллизуется в зальбандах жил и прожилков в виде лучистых агрегатов, ориентированных под различными углами к контакту. Мощность оторочек турмалина достигала местами 8 см, обычно 2—3 см. На месторождении Зун-Ундур турмалин образуется позже главных жильных минералов — касситерита, кварца, полевого шпата — и интенсивно замещает их. Менее интенсивно этот процесс проявляется на Ималкинском месторождении. В других месторождениях (Шумиловском, Молодежном) турмалин наблюдается в тех местах жил, где они секут дайки порфиритов или ксенолиты роговиков.

В месторождениях, залегающих в грейзенизированных песчанико-сланцевых породах, турмалин преимущественно кристаллизуется вблизи жил вместе с кварцем, флюоритом, апатитом. В тонких прожилках, сопровождающих жилы, турмалин часто образуется лишь в участках, где они пересекают полевые шпаты и топаз (Доломанова, 1959). Турмалин корродируется сульфидами и замещается хлоритом, кварцем, мусковитом поздних

генерацій. Мусковит образует псевдоморфозы по турмалину. В виде включений турмалин обнаружен в вольфрамите, касситерите, альбите, флюорите, кварце, апатите, и сам содержит включения рутила, радиоактивных и других минералов. Кристаллы турмалина иногда сростаются в звездчатые агрегаты вокруг арсенопирита и рутила. Обычно макроскопически турмалин первой генерации окрашен в черный цвет. Бесцветные кристаллы очень редки (Ангатуй, Будюмкан). Под микроскопом видно зональное строение кристаллов. Внутренние зоны чаще голубого цвета, а внешние — зеленые, оранжевые и желтые. Интенсивность окраски варьирует, и нередко можно наблюдать чередование зон, окрашенных в один и тот же цвет разной интенсивности. На некоторых месторождениях турмалин в центре жил голубой, а в зальбандах и во вмещающих жилах породах — пятнистый, желтовато-зеленый. Внутри одних кристаллов турмалина образуются трубчатые полые полости; другие кристаллы в вершине расщепляются на ряд мелких игольчатых кристаллов. Размер кристаллов турмалина варьирует в широких пределах. Наиболее крупные наблюдались на Ушмунском месторождении, где они достигали 10—12 см в длину и 6 мм в поперечнике. Окрашенные кристаллы плеохроируют. Плеохроизм выражается в изменении интенсивности окраски одного и того же тона.

Турмалин второй генерации голубовато-серый, темно-зеленый и редко черный. Под микроскопом — зеленовато-коричневый и реже голубой. Более крупные кристаллы обычно окрашены в оба цвета одновременно, пятнами; более мелкие — чаще голубые. Некоторые кристаллы турмалина зональные: у одних — внутренние зоны голубые, а внешние бесцветные или желтовато-коричневые, у других — наоборот. Турмалин второй генерации, кристаллизуется в трещинках кварца первой генерации, ориентированных перпендикулярно контактам жил; нарастает на стенки трещин граниами призмы; образует скопления размером до 4×2 см; проникает по контактам жил и вмещающих их пород, интенсивно замещая те и другие. Наиболее тесно турмалин ассоциирует с касситеритом и флюоритом. Касситерит нарастает на турмалин, заполняет промежутки между его кристаллами, иногда корродирует турмалин. Турмалин бывает включен в кварц и арсенопирит второй генерации или окаймляет их и наблюдается между листочками мусковита. Местами турмалин этой генерации также замещается мусковитом.

Турмалин третьей генерации голубовато-зеленоватого цвета, мелкокристаллический (доли миллиметра). Под микроскопом большинство кристаллов турмалина окрашено в голубой цвет. Один или вместе с другими минералами (кварцем, касситеритом, мусковитом, арсенопиритом, хлоритом, пиритом) турмалин образует прожилки. Мощность прожилков от 1 мм до 4 см. Более крупнокристаллические скопления турмалина снаружи, как бахромой, обрастают мельчайшими кристаллами турмалина же и иногда касситеритом. Турмалин не только сечет прожилками рудные жилы и грейзены, но местами метасоматически замещает и те и другие близ контакта последних друг с другом. Растворы, из которых он кристаллизовался, в этом случае проникали по контактам жил и вмещающих пород. В этих прожилках встречаются обломки кварца, арсенопирита, турмалина, касситерита первой генерации.

Турмалин третьей генерации кристаллизуется в трещинках спайности флюорита или в трещинках в кварце и в других минералах. Иногда он переполняет своими включениями кварц третьей генерации, располагаясь в нем беспорядочно или согласно с кристаллографическими направлениями. Турмалин окаймляет арсенопирит третьей генерации, заполняет пространство между зернами в его скоплениях. Он также корродирует турмалин первой генерации, проникает в трещинки его и замещает перемятый в тектонических зонах мусковит первой генерации.

Турмалин в месторождениях касситерит-кварц-сульфидной формации образует 4—6 генераций (Ингодинское, Шерловая Гора). В пределах

месторождений он распределен неравномерно. Турмалин слагает жилы, прожилки, гнезда, заполняет пустоты и поры во вмещающих породах. В большинстве случаев он преобладает над сопутствующими ему минералами (кроме кварца) и редко уступает им по количеству. Внешне различаются почти черные, бутылочно-зеленые, коричневые или бурые и, очень редко, бесцветные кристаллы (Ингодинское месторождение, Шерловая Гора).

Под микроскопом окраска турмалина такая же разнообразная. В прожилках среди роговиков нередки желтые, оранжево-коричневые, зеленовато-коричневые турмалины. Нередко можно видеть совмещение разных окрасок в одном кристалле турмалина. Внешне такие кристаллы кажутся однородными. Интенсивность окрасок варьирует.

Особенно велико разнообразие турмалинов на месторождении Шерловая Гора. Так, травяно-зеленый турмалин (рис. 2) в небольших количествах встречается в сидерофиллит-топаз-кварцевых и кварцевых грейзенах по периферии гранитной интрузии, где он ассоциирует с касситеритом, ферберитом, арсенопиритом, сфалеритом, халькопиритом и с мелкими прозрачными идиоморфными кристаллами кварца, иногда двуконечными (обр. 91). Все эти минералы располагаются в порах и трещинах грейзенов, нарастают на минералы, слагающие грейзены, замещают некоторые из них. В тектонических зонах турмалин вместе с сульфидами цементирует обломки пород и кварц-топазовых жил. Размер кристаллов турмалина не превышает нескольких миллиметров, чаще составляет десятые доли миллиметра. Значительно больше турмалина в многочисленных жилах и прожилках штокверка, залегающего в кварцевом порфире, и несколько меньше в аналогичных образованиях в плагиогранитах и порфиритах.

Первым образуется оранжевый турмалин. За ним кристаллизуются коричневый, зеленовато-коричневый и темно-зеленый. К третьей генерации относятся синий и голубой турмалины. К четвертой — голубовато-зеленый или зеленовато-голубой в зависимости от преобладания той или иной окраски. К пятой генерации принадлежит светло-зеленый турмалин, а к шестой — бесцветный. В том же порядке ослабевает интенсивность окраски, уменьшается величина кристаллов и возрастает количество лучистых образований турмалина. В сферолитах турмалина последних двух генераций тончайшие кристаллы сростаются по призме так, что отдельные кристаллы не различимы.

Оранжевый турмалин первой генерации (рис. 3) наблюдался в прожилках, залегающих в роговиках, окружающих гранитную интрузию, вместе с коричневым биогитом, апатитом, ортитом, анагазом, рутилом, флюоритом, молибденитом. Все вместе они замещают ранее образованные плагиоклаз-кварцевые и топаз-кварцевые прожилки. Турмалины часто зональны, зональность обусловлена чередованием зон, окрашенных с разной степенью интенсивности в один или несколько цветов. Под влиянием гидротермальных растворов более поздних стадий минерализации оранжевый турмалин превращается в темно-коричневый и серовато-зеленый вокруг вкрапленности сульфидов и сопровождающего их оранжево-коричневого биотита. Это придает турмалину пестрый, пятнистый или мозаичный вид. Замена оранжевой окраски на голубую происходит в местах, насыщенных газом-жидкими включениями. Эти включения представляют собой реликты тех щелочных растворов, которые вызвали интенсивную альбитизацию плагиоклазов.

Более разнообразный по окраске турмалин второй генерации слагает прожилки и метасоматические зоны. Кроме агрегатов с различно ориентированными преимущественно мелкими кристаллами, турмалин образует разнообразные по строению и окраске сферолиты. Одни из них окрашены в коричневый цвет или в желтовато-коричневый, а снаружи в зеленый цвет. В других различают ядра, сложенные тонкозернистым голубым турмалином, на которые нарастают игольчатые бутылочно-зеленые кристал-

лы. У третьих в центре находится более крупный зеленый кристалл, обросший мелкими зелеными и желтовато-зелеными кристаллами.

Сферолиты и звездчатые агрегаты турмалина более присущи кварц-турмалиновой метасоматической породе, чем кварц-турмалиновым прожилкам и жилам, заполняющим трещины. В метасоматических зонах турмалин располагается в виде полос различной мощности, сложенных его кристаллами размером от десятых долей миллиметра до криптокристаллического. Полосы последнего играют подчиненную роль. Они наиболее узкие. Кроме кварца, турмалин второй генерации тесно ассоциирует с разнообразными сульфидами, флюоритом, монацитом, ильменитом, рутилом, апатитом, мусковитом, хлоритом, золотисто-коричневым биотитом, коричневым касситеритом. В этом турмалине голубая окраска наблюдалась вокруг цепочек газово-жидких включений, вдоль трещинок в нем, заполненных более поздними минералами. В отдельных местах на стенках трещин в коричневом турмалине нарастают щетки голубого, еще более мелкого, турмалина.

Турмалин второй генерации замещает плагиоклазы, топаз, лепидомеллац, актинолит, кварц более ранних стадий минерализации. Реликты некоторых из этих минералов сохраняются среди турмалина и замещаются мусковитом, а топаз — еще корундом и зеленой шпинелью (Шерловая Гора, Ингодинское месторождение).

Голубой и синий турмалин, относящийся к третьей генерации, наиболее широко распространен в рудных телах Шерловогорского месторождения, контролируемых меридиональным сбросом, а также древним и молодым северо-восточными разломами. Эти турмалины слагают прожилки, жилы, метасоматические зоны и наряду с кварцем пацело замещают большие площади кварцевых порфиров, образуя кварц-турмалиновую породу. В порфиритах и плагиогранитах они замещают преимущественно перетертые их разности в зонах милонитизации. Оба турмалина заполняют трещинки и поры во всех породах, вмещающих гранитную интрузию, секут прожилками описанные выше разновидности турмалинов, замещают ранее выделившиеся другие минералы.

Кристаллы синего турмалина разнообразны по величине, наиболее крупные из них достигают 1 мм в поперечнике. Обычно они имеют зональное строение. У одних кристаллов темно-синяя, почти черная, зона располагается внутри, а голубая — снаружи. Иногда эти зоны разделены зеленовато-коричневой. У других кристаллов внешняя зона зеленовато-серая, средняя — синяя, а внутренняя — голубая или почти бесцветная. У третьих кристаллов зеленовато-коричневая внутренняя зона окружена индигово-синей, переходящей к периферии в темно-синюю, почти черную. Разноокрашенные зоны часто не имеют правильных очертаний, так как внутри кристаллы имеют сложное перистое или тонкоиглольчатое строение, т. е. состоят из группы мелких кристаллов, заключенных в один каркас (рис. 4). В этих кристаллах сосредоточено много мелких зерен рудных минералов.

Встречаются и однородно окрашенные кристаллы, плеохроирующие по N_0 — темно-синим, а по Ne розовато- или желтовато-коричневым цветом. Все другие кристаллы плеохроируют по N_0 в синих и голубых тонах, а по Ne в светло-сиреневых. Кроме простых и сложных кристаллов, наблюдаются и сферолиты, в которых концы кристаллов бывают бесцветными или голубыми. Синий и голубой турмалин также кристаллизуется вместе с кварцем, касситеритом, флюоритом, некоторыми сульфидами железа и сидеритом.

Турмалин четвертой генерации имеет ограниченное распространение и наблюдался лишь в метасоматических зонах древнего разлома северо-восточного простирания и в прожилках, сопровождающих эти зоны. Он, так же как и предыдущие турмалины, образует зоны. Плотные массы турмалина в этих зонах образуют лучистыми его агрегатами, в которых от-

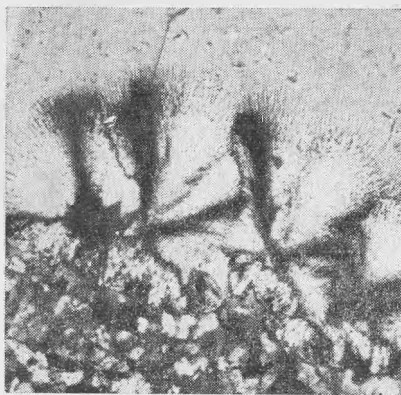


Рис. 5. Сферолиты бесцветного турмалина. Месторождение Шерловая Гора, увел. 150, николи полускрещены

дельные кристаллы более крупные и имеют тонкозональное строение. В центре они светло-зеленые, в середине голубовато-зеленые, а снаружи слегка окрашены в зеленоватый цвет. Редко в центре находится желтая зона. В отдельных местах на «бахрому» турмалина парастают мелкозернистые кварц и сульфиды. Зоны такого строения чередуются с зонами несколько более крупнокристаллического гребенчатого кварца, лучистого турмалина, игольчатого касситерита, сульфидами и флюоритом. В карбонатно-сульфидных зонах пластинчатый кальцит и турмалин образуют совместные лучистые агрегаты. Кроме упомянутых минералов турмалин ассоциирует с разнообразным по составу хлоритом, зеленым биотитом и альбитом. В тех местах, где сульфиды нарастают, на лучистые агрегаты турмалина, концы его кристаллов замещаются карбонатами.

Еще реже и в меньшем количестве наблюдается светло-зеленый тонкоигольчатый (порошковатый) турмалин пятой генерации. Звездчатые агрегаты его включены в тонко- и мелкозернистый кварц. Иногда вместе с флюоритом, имеющим сферолитовое строение, этот турмалин слагает зальбанды кварцевых прожилков и содержит тончайшие выделения рудных минералов или кристаллизуется в виде тонких игольчатых кристаллов в зальбандах флюоритовых прожилков.

Бесцветный турмалин шестой генерации еще более редок. Его сферолиты имеют тонкозональное строение (рис. 5). Он образует маломощные зонки в кварц-серицитовый породе, образовавшейся по кварцевому порфиру, которые чередуются с зонками тонкозернистого кварца, бесцветного хлорита и флюорита, или цементирует обломки кварц-турмалиновой породы. В других месторождениях касситерит-кварц-сульфидной формации, залегающих в однородных породах (гранитах или песчанико-сланцевых), такого разнообразия турмалинов не наблюдалось.

Химический состав турмалина. Химический состав турмалина определялся спектральным, рентгеноспектральным и химическим анализами в лабораториях ИГЕМ АН СССР.

Спектральный анализ. Описанные выше турмалины принадлежат к шести генетическим группам месторождений, представленным в табл. 1. Турмалины каждой группы характеризуются определенным набором элементов-примесей. Одни из них присутствуют во всех или многих типах турмалинов, другие — специфичны. Всего обнаружено 30 элементов-примесей.

В каждой из выделенных групп перечень присутствующих элементов или их значение неодинаковы. Тем не менее можно сделать следующие выводы.

1. Разнообразие постоянно присутствующих элементов-примесей уменьшается от высоко- к низкотемпературным месторождениям; пере-

Таблица 1

Элементы-примеси в турмалинах по данным полуколичественного спектрального анализа

Генетическая группа месторождений	Обнаруживаются		
	всегда	часто	редко
I. Касситерит-пегматитовая формация	Be, Ca, Ti, Cu, Ga, Sn, Ba	Li, Zn, Pb	Sc, Mn, Nb
II. Пегматоидные выделения в оловоносных гранитах	Be, Ca, Ti, Mn, Zn, Ga, Sn	V, Nb, Cu	Li, Sr, Y, W, As, Pb, Co, Ni, Mo
III. Жилы из месторождений касситерит-полевошпат-кварцевой формации	Ti, Mn, Ga	Li, Be, Ca, V, Cu, Zn, Sn, Pb	P, Sc, Nb
IV. Турмалино-кварцевые жилы, секущие пегматитовые тела	Be, Mn, Cu, Ga, Sn	Ca, Ti, V, Ba, Zn, Mo	Sc, Cr, Sr, Nb, Ge, Co
V. Жилы из месторождений касситерит-кварцевой формации	Ca, Ti, Mn, Ga, Sn	Be, V, Cu, Zn, Pb	Li, P, Sc, Cr, Sr, Zr, Nb, Ba, W, Ge, As, Ag, Bi, Co, Ni, Mo
VI. Жилы и штокверки из месторождений касситерит-кварц-сульфидной формации	Ti, Mn, Sn	Be, Ca, V, Sr, Cu, Zn, Ga, Pb	P, Sc, Cr, Y, Zr, Nb, Ba, W, Ge, As, Ag, Sb, Bi, Co, Ni, Mo

чень спорадически обнаруживаемых элементов-примесей, наоборот, увеличивается в том же направлении.

2. В турмалинах всех генетических групп всегда присутствуют Ti и Sn; часто отмечаются Be, Ca, Cu, Ga, Mn.

3. С понижением температуры образования турмалина увеличивается количество и разнообразие халькофильных элементов-примесей в нем.

4. Сравнение содержаний элементов-примесей, пересчитанное на атомные количества, позволяет выявить тенденцию распределения элементов в турмалинах из выделенных генетических групп. Так, содержание Li, Ti, Y, Zn, Ga, Sn снижается от первой к шестой группе, а Nb — от второй к шестой; количество Sc, V, Cr, Sr, Zr, Ge, Ag, Ni, As, Sb, Bi увеличивается от первой к шестой группе. Поведение остальных элементов-примесей менее закономерно (рис. 6).

Рентгеноспектральный микроанализ. Рентгеноспектральным микроанализом в лаборатории ИГЕМ АН СССР определялся химический состав разноокрашенных зон турмалина, включений микроминералов в нем и осадков на стенках вакуолей, выпавших из консерватов минералообразующей среды. В результате проведенных исследований выяснилось, что не только разноокрашенные зоны, но и зоны одной и той же тональности в разных турмалинах имеют несколько различный состав.

В турмалине из пегматоидных обособлений в граните Ушмунского месторождения светло-голубая зона от желто-коричневой отличается меньшим содержанием марганца, титана, натрия и большим — кальция; железо, кремний, алюминий, калий в обеих зонах содержатся в близких количествах (рис. 7).

В менее однородном турмалине первой генерации из оловоносных жил того же месторождения наблюдаются вариации состава не только в разноокрашенных зонах, но и в зонах одной и той же или близкой по тональности окраски. Так в серовато-голубых и желтых зонах заметно колеблется содержание кальция, титана, магния и менее резко изменяется содержание железа и марганца. В серо-голубых зонах, по сравнению с желтыми, меньше кальция, титана, магния. Содержание марганца и железа в одних зонах меньше, в других больше, чем в желтых (рис. 8).

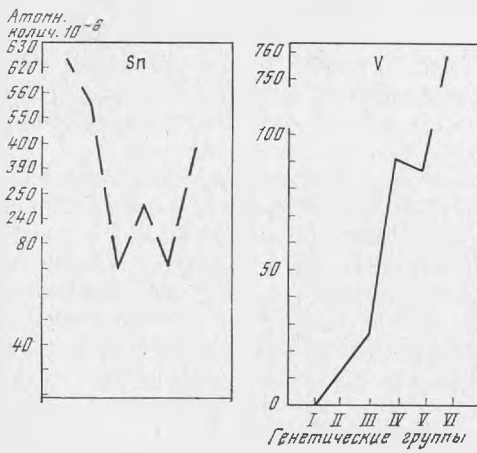
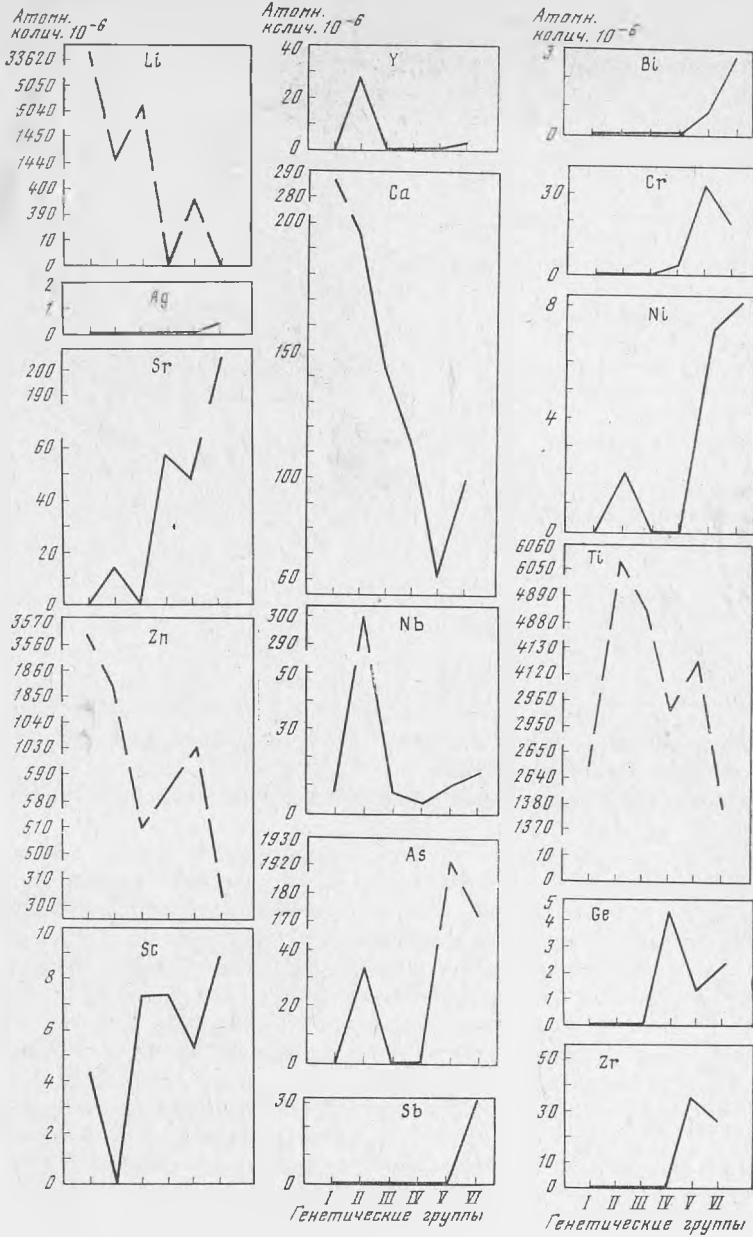


Рис. 6. Распределение элементов-примесей в турмалинах различных генетических групп

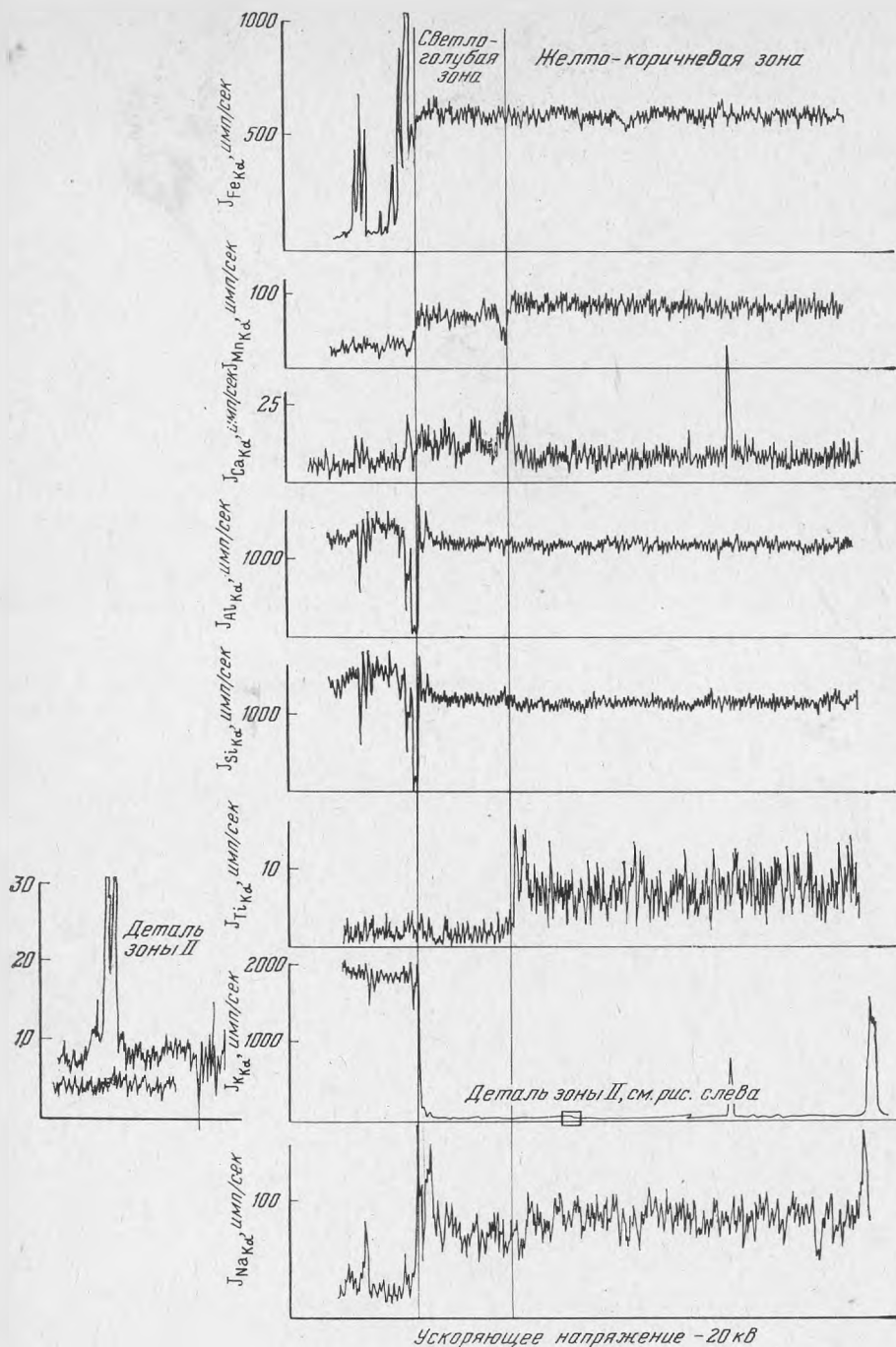


Рис. 7. Кривые распределения элементов в разноокрашенных зонах турмалина из пегматитных обособлений в граните Ушмунского месторождения

Темно-желтая от желтой зоны отличается большим содержанием магния, марганца, натрия, титана, цинка и меньшим — кремния и железа; содержания алюминия и кальция очень близкие. По сравнению с этими зонами голубая зона содержит больше кремния, алюминия, магния, кальция и меньше марганца, титана и цинка. Количество железа и натрия промежуточное между различными по интенсивности желтыми зонами (рис. 9, а).

В турмалине из месторождения Зун-Ундур касситерит-кварцевой формации в желтой зоне больше кремния, титана, железа, кальция, натрия и меньше магния, чем в голубой. Содержание алюминия, марганца и олова в обеих зонах почти одинаковое (рис. 9, б). Так, в турмалине из месторождения Малая Кулинда (пегматитовая формация) зеленые зоны содержат больше кальция, титана, цинка и меньше алюминия и кремния, чем голубые зоны. Количества железа, магния, натрия и марганца очень близкие (рис. 9, в).

В наиболее широко распространенном турмалине в штоковке сопки Большой Шерловогорского месторождения установлено неоднородное содержание магния, марганца, натрия и титана в зонах роста турмалина. Все они, кроме титана, преобладают во внешней зоне кристалла. Титан распределен неравномерно в зонах роста, участками, и его больше во внутренней зоне, чем во внешней. Цинк в турмалине присутствует в очень незначительных количествах (рис. 10).

В виде микровключений в турмалинах обнаружены рутил, содержащий примесь олова (рис. 11), вольфрамит, флюорит, кварц. Таким образом, можно полагать, что оптическая неоднородность турмалина, описанная выше, обусловлена разнообразием химического состава отдельных зон турмалина. Обнаруженные спектральным анализом некоторые элементы в одних случаях, по-видимому, входят в решетку турмалина, в других — в состав микровключений минералов-примесей (титан, кальций, кремний, марганец).

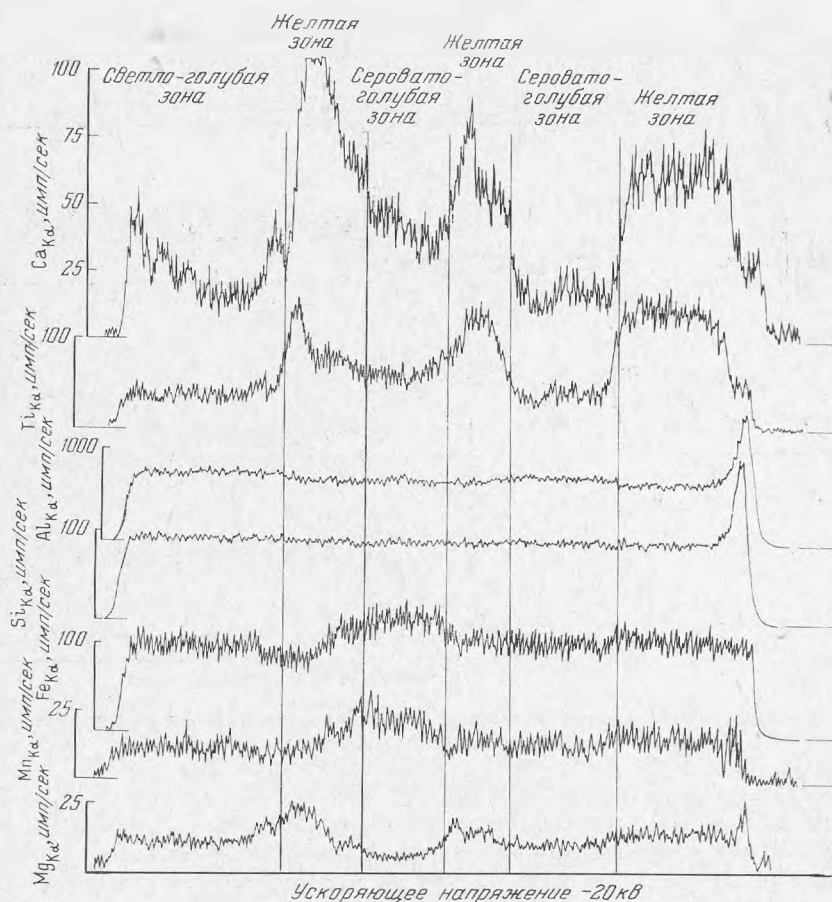


Рис. 8. Кривые распределения элементов в разноокрашенных зонах турмалина из жилы Ушмунского месторождения

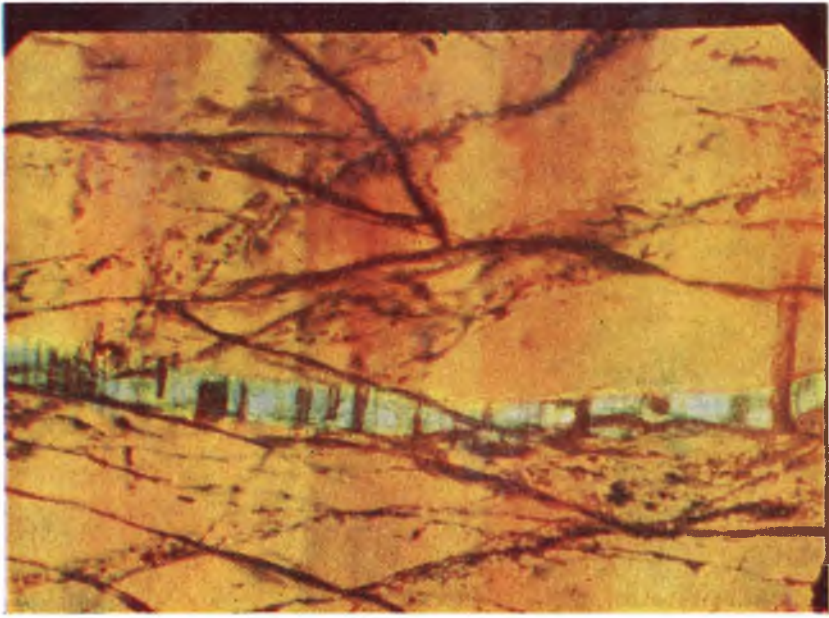


Рис. 1. Зональная окраска шерла первой генерации. Оп сечетея прожилками голу-
бого турмалина второй генерации. Месторождение Адуи-Чолои, увел. 60, без ана-
лизатора

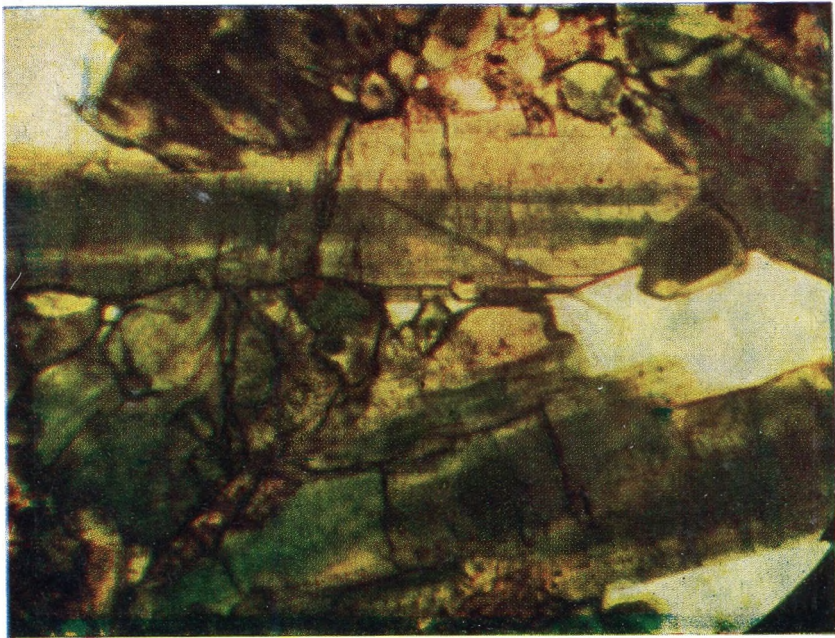


Рис. 2. Зональный травяно-зеленый турмалин из грейзена. Месторождение Шерло-
вая Гора, увел. 60, без анализатора

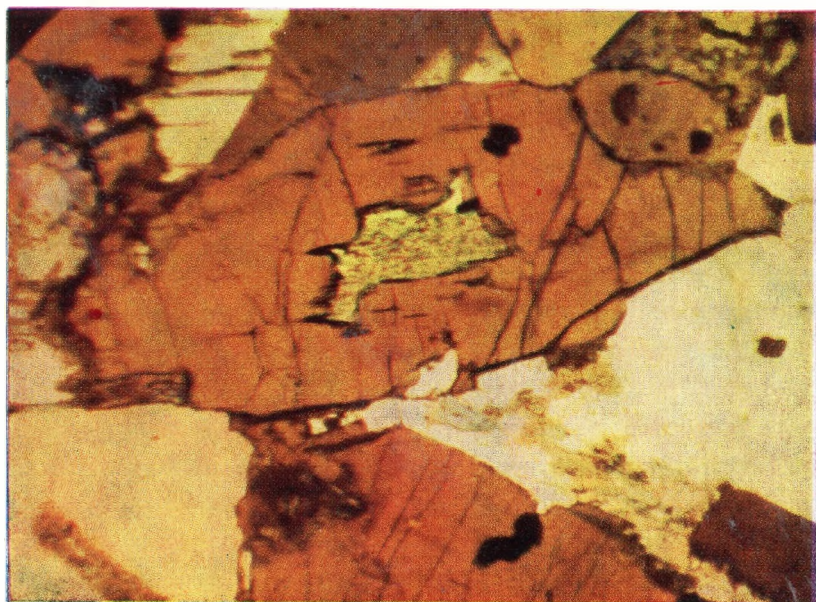


Рис. 3. Оранжевый турмалин из прожилков в роговиках. Месторождение Шерловая Гора, увел. 60, без анализатора

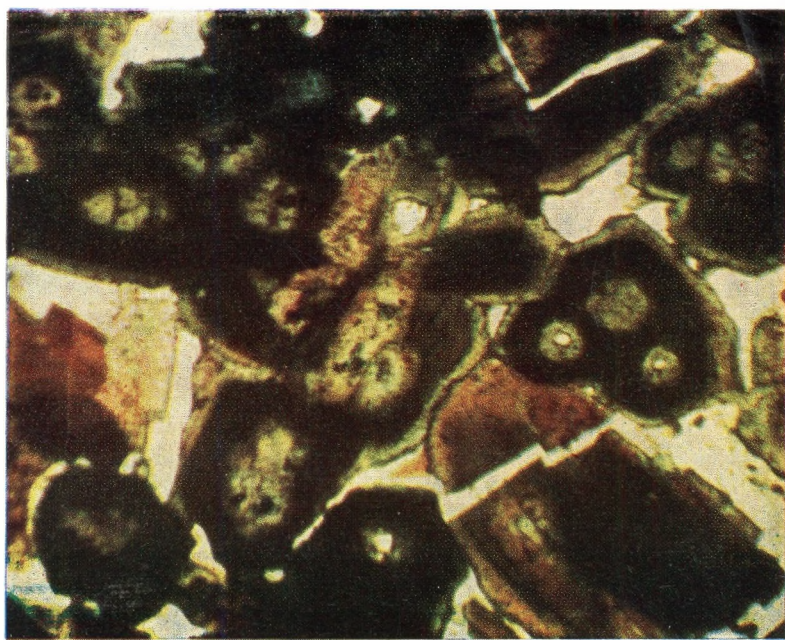


Рис. 4. Шерсть окрашена в синий, голубой и зеленый цвета. Шерловая Гора, увел. 60, без анализатора

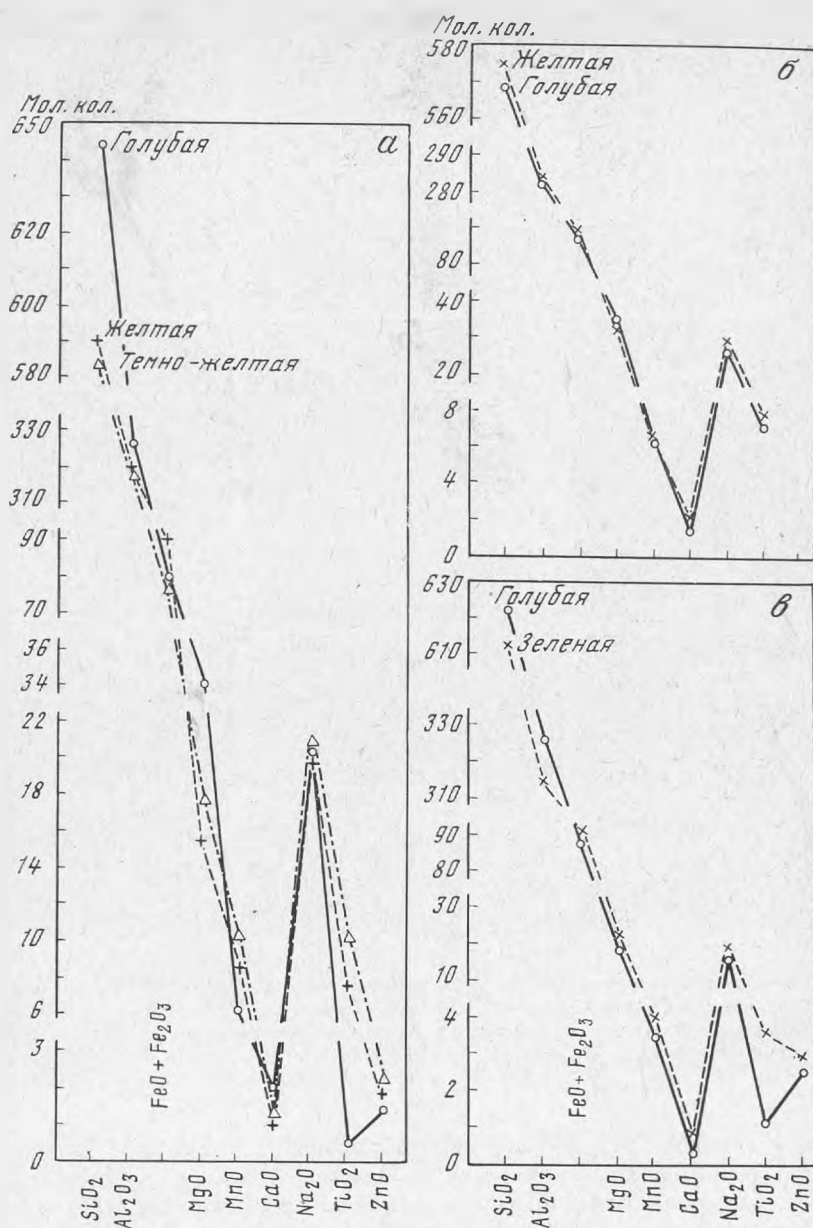


Рис. 9. Состав разноокрашенных зон турмалина, месторождения Ушмунского (обр. 111) (а), Зун-Ундур (обр. 398) (б), Малая Кулинда (обр. 1) (в)

Включения минералообразующей среды в вакуолях турмалина разнообразны по форме и содержанию. Наиболее крупные по размерам включения встречаются в турмалинах из пегматитовых жил, пегматоидных обособлений и высокотемпературных гидротермальных жил (рис. 12). Часто форма включений трубчатая. Длинной осью они ориентированы параллельно удлинению кристаллов турмалина. Более редки овальные и неправильной формы включения.

В турмалинах из пегматитовых жил (первая генетическая группа) наиболее ранние включения состоят из пузырька газа, жидкой и твердой фаз. Твердая фаза в большинстве случаев занимает большую часть вакуоли (рис. 12, а, в, д). Это, по-видимому, свидетельствует о высокой концен-

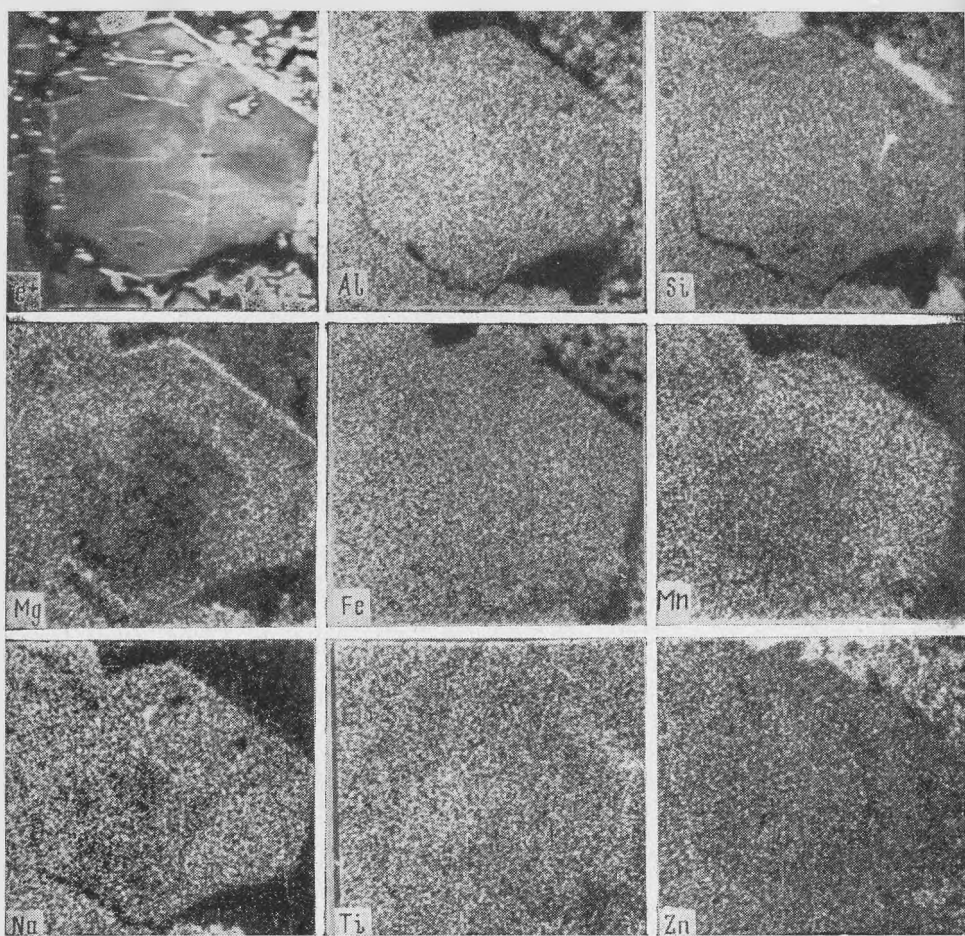


Рис. 10. Распределение элементов в турмалине (обр. 2032) пятой стадии минерализации из штоковерка месторождения Шерловая Гора.

Растровое изображение турмалина в поглощенных электронах — e^+ ; в рентгеновском излучении ($K\alpha$) — Mg, Al, Mn, Na, Ti, Fe, Si, Zn

трации растворов, из которых кристаллизовался турмалин. Более поздние включения, располагающиеся преимущественно по залеченным трещинкам, содержат жидкую фазу и небольшой пузырек газа. Пузырек газа в вакуолях занимает не более $1/3$ ее объема (рис. 12, б). Осадки в вакуолях чаще имеют неправильную форму, но иногда отчетливо различимы кубические и пластинчатые (или чешуйчатые) кристаллы. Кроме описанных выше включений, встречаются включения газа, или жидко-газовые, заключенные в вакуолях, имеющих отрицательную форму кристаллов турмалина. В жидко-газовых включениях газ занимает от 70 до 90% объема вакуоли. Включения трубчатой формы приурочены к зонам роста турмалина и к границе цветковых зон.

В турмалинах из турмалино-кварцевых жил, секущих пегматитовые тела (четвертая генетическая группа), но не выходящих за их пределы (гидротермальная стадия в пегматитах), также часты трубчатые, но очень мелкие включения. Нередко они располагаются последовательно, цепочками в зонах роста кристаллов. Газовая фаза в них занимает от 35 до 15% объема. Встречаются и минералы-узники, но они едва различимы даже при больших (1200) увеличениях. Наблюдать и изучать включения

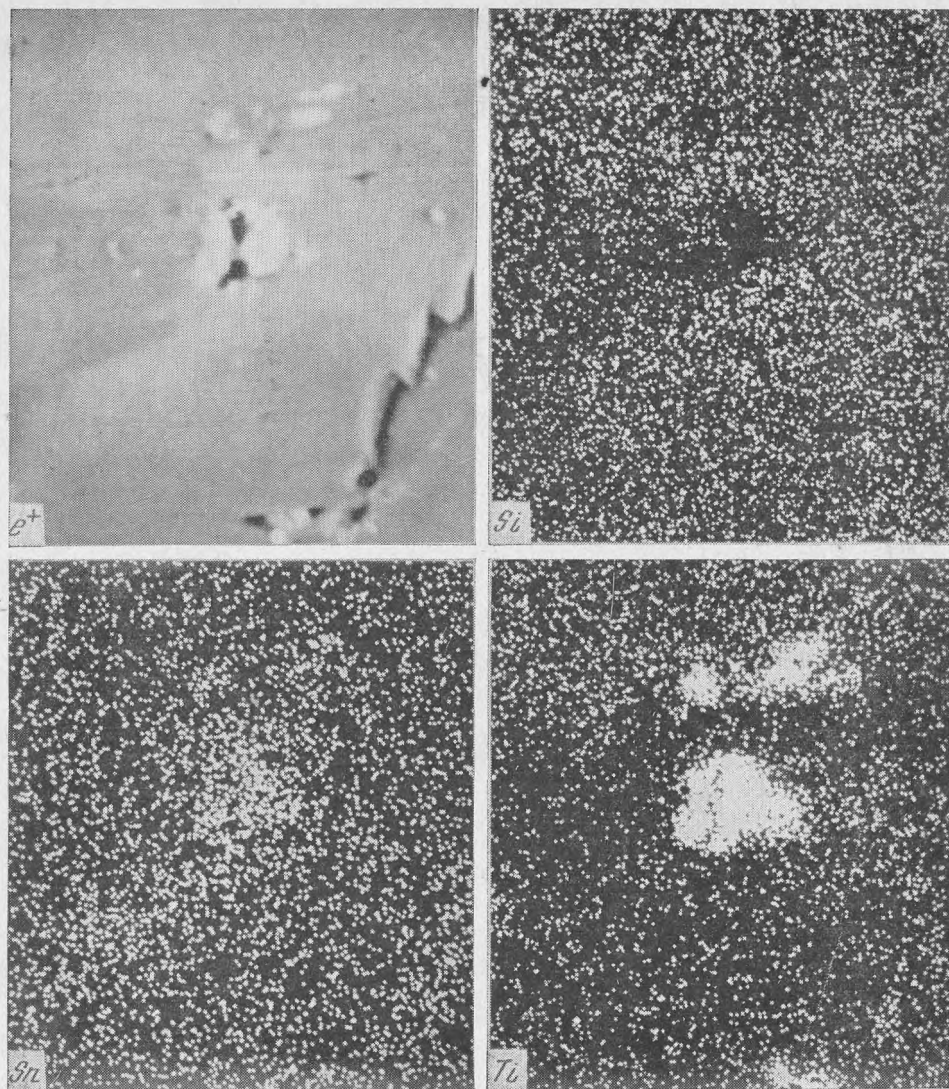


Рис. 11. Включение рутила с примесью олова в турмалине. Размер кадра 100×100 мкм. Растровое изображение рутила в поглощенных электронах $-e^+$; в рентгеновском излучении — $Ti K_{\alpha}$, $Sn L_{\alpha}$, $Si K_{\alpha}$.

очень трудно из-за интенсивной окраски турмалина. Большинство включений ориентировано параллельно L_3 турмалина.

В турмалинах из пегматоидных обособлений в гранитах (вторая генетическая группа) большинство газовой-жидких включений располагается в голубой центральной зоне и меньше их в периферической желтой зоне. Нередко эти включения сосредоточены и на границе зон роста. Форма их также чаще трубчатая. Размеры включений небольшие — $0,02 \times 0,001$ мм.

В турмалинах из месторождений касситерит-полевошпат-кварцевой формации (третья генетическая группа) много газовой-жидких включений трубчатой, треугольной и неправильной формы. В первых двух типах вакуолей на стенках их встречаются мельчайшие минералы-узники, плотно примыкающие друг к другу или нарастающие друг на друга. Газовая фаза в них занимает различный объем, примерно от 50 до 20%. Они также располагаются по зонам роста (рис. 12, б, г, е, ж).

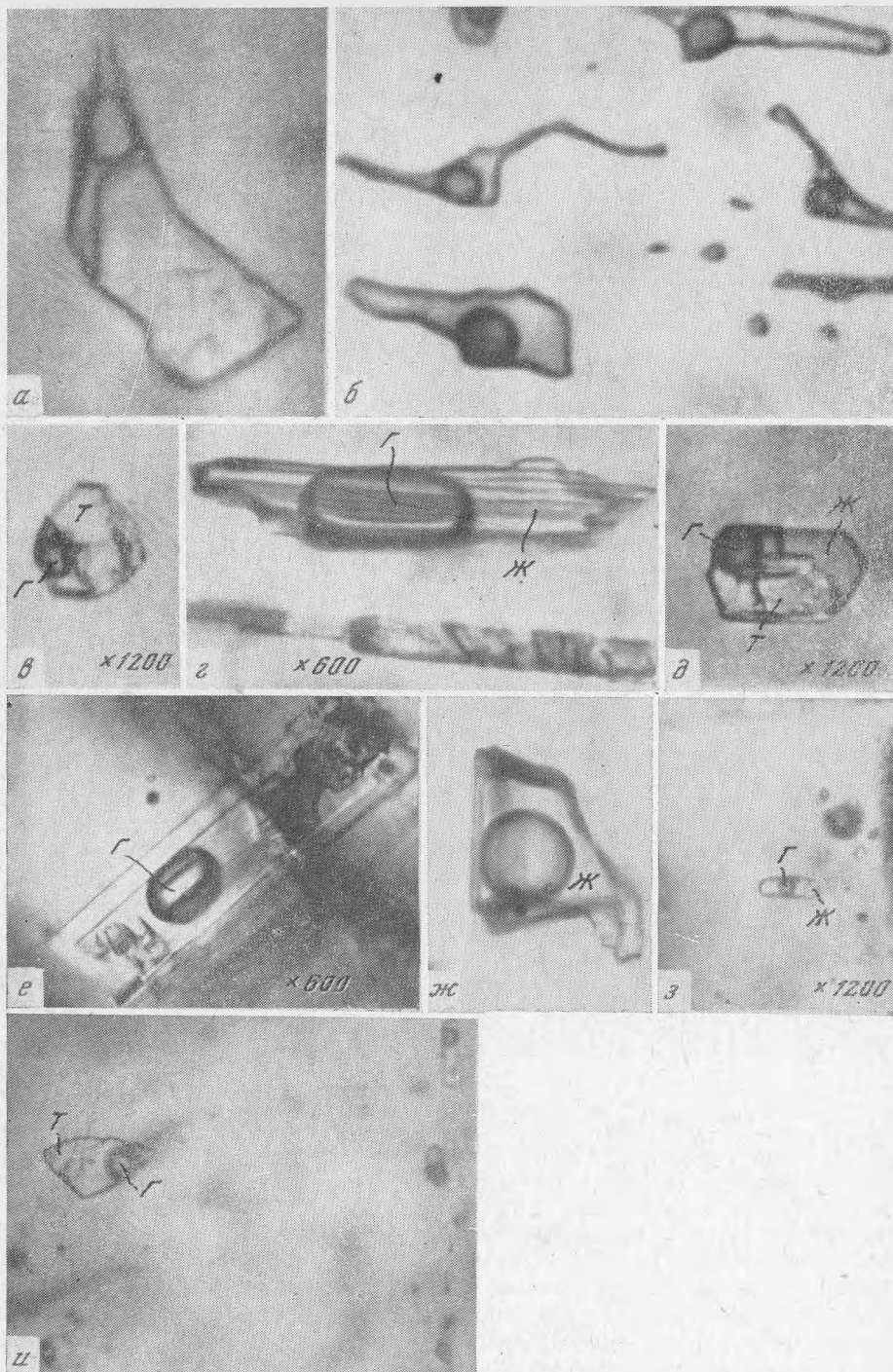


Рис. 12. Включения минералообразующей среды в вакуолях турмалина разного генезиса

г — газовая фаза; жс — жидкая фаза; т — твердая фаза; а, б — месторождение Завитая; увел. 1200; в—д — месторождение Малая Кулинда, увел. 1200; е, ж — месторождение Костречиха, увел. 600; з, и — месторождение Шерловая Гора, увел. 600 и 1200

В турмалинах из месторождений касситерит-кварцевой формации (пятая генетическая группа) преобладают вторичные газопо-жидкие включения, расположенные по трещинам в трех направлениях. Особенно много их в турмалине из месторождения Зун-Ундур. Включения очень мелкие, неправильной (овальной, округлой или треугольной) формы. Газовый пузырек в них занимает не более 30% объема вакуоли. В более редких первичных включениях, имеющих негативную форму кристалла турмалина, треугольную, каплевидную, газовая фаза занимает от 40 до 60% объема вакуоли. Эти включения имеют ориентированное направление в зонах роста кристаллов турмалина.

Еще мельче вакуоли в турмалинах из месторождений касситерит-кварц-сульфидной формации. Форма и расположение их в кристаллах также разнообразны (рис. 12, з, и). В основном они двухфазовые. Пузырек газа занимает в них не более 20—25% объема вакуоли.

В некоторых вакуолях турмалина из месторождений Зун-Ундур, Ушмун и Шерловая Гора был определен химический состав осадков (табл. 2, рис. 13).

Несмотря на ограничения возможностей метода (Долманова и др., 1974) и сравнительно небольшого количества изученных вакуолей, в составе минералообразующей среды удалось определить 21 элемент. Таким образом, неоднородность состава турмалина обусловлена еще и присутствием в нем включений минералообразующей среды сложного состава. Она

Таблица 2

Химический состав осадков в вакуолях турмалина по данным рентгеноспектрального микроанализа

Номер образца вакуоли	Месторождение	Элементы		Предполагаемый минеральный состав осадков	
		обнаруженные в осадках, заключенных в вакуолях	не обнаружены		
398/1	Зун-Ундур	Ti, Fe, Mn, Gr, Sn, Pb, Cd, Ag, Bi, Si, Al, Mg, Ca, Na, K, Cl, S, P (рис. 13)	As, Se, Te, Sb, In, Hg, W, Zn, Co, Ni, Cu, V	Ag ₂ S, CdS, Al ₂ O ₃ , SnO ₂ , PbS, Bi ₂ S ₃ , фосфаты Na, K, Mg и др.	
398/2		Te, Fe, Mn (мало) (рис. 13)		(Fe, Mn) TiO ₃	
398/3		Sn, Bi, Pb, Cd			
398/4		Sn, Bi, Pb, Cu, K, S, Cl	Ag, Cd, Ca, Na, P	CuS, KCl	
398/5		Pb, Ca, Na, Cl	Bi, Cd, K, P	NaCl	
327/1	Ушмун	Ca, S	Bi, Pb, As, Cd	CaSO ₄	
411/1		Fe, Co, Ca, K, Na, Cl, S	Sn, Ti, Zn, Pb, Cu, Bi, Mo, W, Cd, Ni, Cr, Sr, Mn, As, N, P	KCl, Na ₂ SO ₄ , NaCl	
92/1		Mn, Na, K, Mg, P			
2032/1		Шерловая Гора	Zn, Sn		
1223/1			Ti, Fe, Mn, Sn, Zn, Si, Al, Mg, Ca, Na		NaCl, CaCl ₂
795/1	Ti, Ca, Na, Cl				
795/2	Ti, Fe, Sn, Ca	Ag, Pb, As, Bi, Zn, Cu, Co, Ni, V, Mo, W, Se, Sr, K, P, Cl, S			
795/4	Sn, Ca, K, Na, Cl, S	Ti, Bi, Pb, Cr, Ni, As, P	KSn..., SnS...		
795/3	Ti, Co, Ca, Na, Cl, S	Sn, Ag, Cd, Pb, Zn, Cu, Mn, Ni, Mo, V, Sr, Ba, K, P	Na ₂ SO ₄ , KCl, NaCl, NaCl		

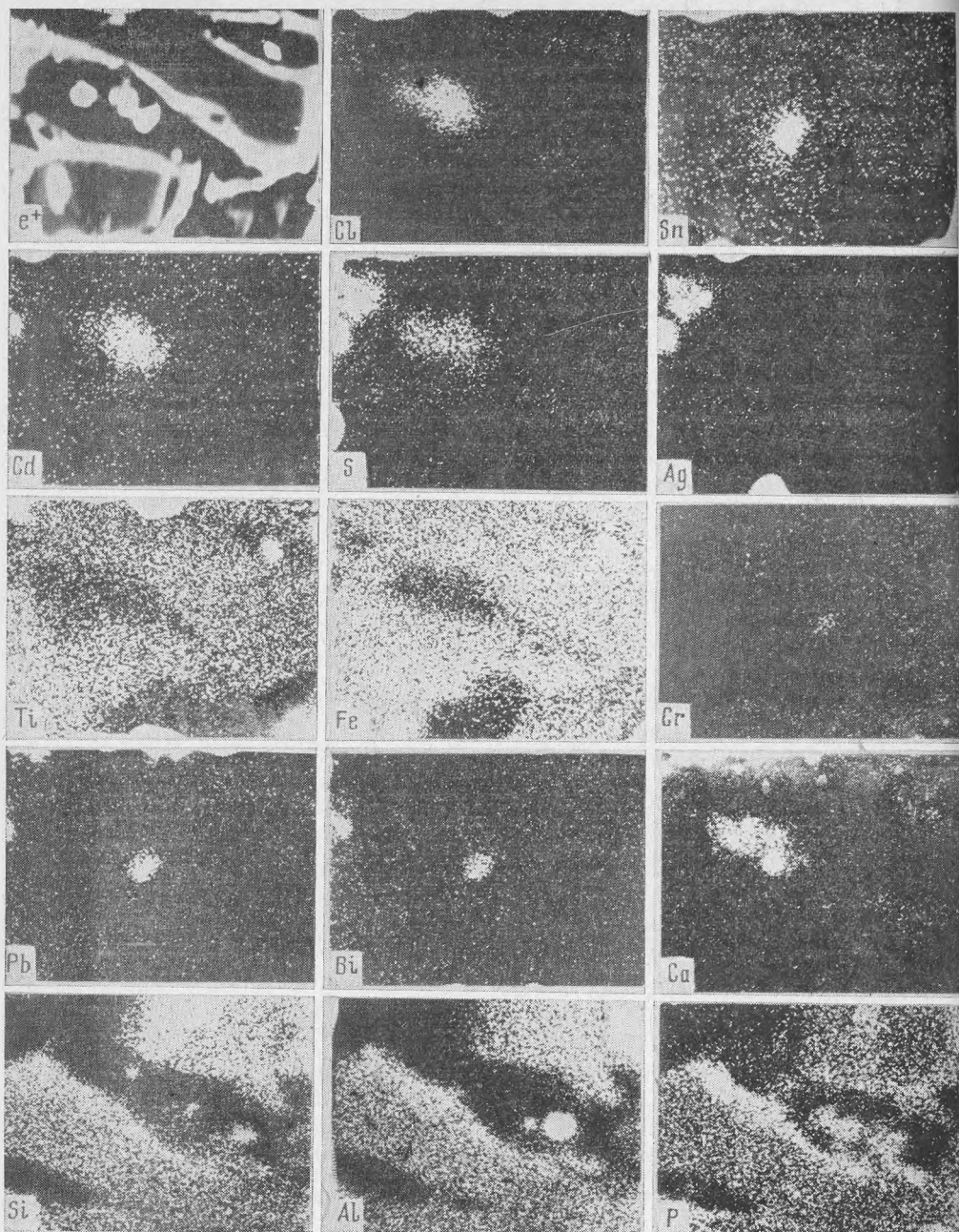


Рис. 13. Химический состав осадков в вакуолях турмалина (обр. 398) из месторождения Зун-Ундур.

Растровое изображение вакуолей в поглощенных электронах — e^+ ; в рентгеновском излучении — $P K_{\alpha}$, $Si K_{\alpha}$, $Al K_{\alpha}$, $Ca K_{\alpha}$, $Cd L_{\alpha}$, $S K_{\alpha}$, $Ag K_{\alpha}$, $Cl K_{\alpha}$, $Sn K_{\alpha}$, $Ti K_{\alpha}$, $Fe K_{\alpha}$, $Pb L_{\alpha}$, $Bi L_{\alpha}$, $Cr K_{\alpha}$.

усугубляется также неравномерным распределением вакуолей в кристаллах турмалина.

Состав турмалина по данным химического анализа. Из различных оловорудных месторождений Забайкалья было сделано 17 анализов турмалина (табл. 3). Остальные привлечены со сравнительной целью. Из них чистые турмалины из месторождений Баймурза и Зун-Ундур послужили для

эксперимента, а серо-белый турмалин, привезенный нами в 1937 г. из Пионерского месторождения (Урал), был эталоном дравита. В месторождениях касситерит-кварц-сульфидной формации турмалин, как правило, тонкоигольчатый, мелкий и обычно так сростается с кварцем и сульфидами, что его трудно бывает выделить чистым для анализа.

Для отделения турмалина от упомянутых минералов решено было пробу поместить в плавиковую кислоту и в смесь кислот $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$. Чтобы убедиться в том, что турмалин в этих кислотах не растворяется и состав его не меняется, чистый турмалин поочередно помещался в 40% HF на 30 и 48 часов и на столько же в $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$. За это время кварц с сульфидами должны были раствориться полностью, в чем мы убедились на примере пробы из Ушмунского месторождения. Затем турмалин промывали водой и анализировали. Химические анализы турмалина из месторождений Баймурза и Зун-Ундур, обработанного и не обработанного кислотами, а также удельный вес его оказались почти одинаковыми (табл. 3), т. е. обработка кислотами практически не влияла на его химический состав.

Пересчет химических анализов турмалина на формулы по методу И. Д. Борнеман-Старынкевич (1964) показал, что подавляющее большинство анализов на принятую в настоящее время формулу рассчитывается с трудом (табл. 4). Во всех анализах не хватает группы элементов, объединенных в X, и почти во всех анализах наблюдается избыток (ОН, F)-группы. Это наводит на мысль (по аналогии, со слюдой) (Звягин и др. 1965), что вода и фтор входят частично каким-то образом в группировку X. Кроме того, в 16 случаях из 22 наблюдается избыток алюминия и в 15 случаях — недостаток кремния. Количество этих элементов и бора, которого также либо не хватает, либо он присутствует в избыточном количестве (13 случаев, из 22), не укладывается в формулу. Поэтому без достаточных оснований приходится допускать возможность изоморфного замещения, например, бора алюминием, кремнием и иногда титаном, а кремния — титаном и алюминием.

Причин этого явления может быть несколько. А именно:

1. Несовершенство химического анализа.
2. Весьма неоднородный состав и строение кристаллов турмалина, как это показано выше, поэтому существует много возможностей для включений в него минералов и элементов-примесей.
3. Окисление Fe^{2+} в Fe^{3+} при дроблении и растирании турмалина на анализ, как это отмечалось для хлорита (Вальяшихина и др., 1975) и слюд (Доломанова и др., 1974).
4. Не ясна валентность титана и его положение в решетке турмалина. Следует лишь отметить, что на основании рентгеноспектрального микроанализа можно заключить, что титан присутствует как в виде изоморфной примеси, так и в виде включений собственных микроминералов.
5. Не ясно, существует ли изоморфизм между алюминием, кремнием и особенно между ними и бором. Случаи, когда приходится привлекать их как изоморфные, чтобы удовлетворить формулу, довольно редки и, может быть, правильнее объяснить их избыток или недостаток ошибками анализа. По-видимому, химические методы определения алюминия, кремния и бора при анализе турмалинов недостаточно точны.
6. Лучше всего рассчитывается группа U_3 . Мелкие погрешности, которые наблюдаются здесь, также, вероятно, связаны с неточным определением некоторых элементов (например, железа) химическим анализом.

Для более точного определения химического состава турмалина следует применить не один, а ряд методов, в том числе ядерных. Тем не менее из рассмотрения табл. 4 можно заключить, что более высокотемпературные турмалины пегматитового и гидротермального генезиса по составу отвечают шерлам, хотя турмалины, образовавшиеся в месторождениях, залегающих в песчано-сланцевых породах, как правило, содержат больше

Таблица 3 (окончание)

Образец	Месторождение	ZrO ₂	Сумма	Fe ₂ O ₃	Сумма	Удельный вес	Аналитик
Анализ М. М. Сливко	Забайкалье	—	99,32	0,19	99,13	—	—
1	Малая Кулинда	—	99,42	0,14	99,28	3,189	Ю. С. Нестерова,
1	Ингодинское	—	100,64	0,52	100,12	3,201	Г. А. Арапова
1	Костречихинское	—	99,83	—	—	3,204	В. П. Острогорская
3126	Адун-Чолон	—	101,02	0,47	100,61	3,210	Т. М. Митюшина В. М. Некрасова
187		—	100,25	0,28	99,97	3,03	И. М. Бендер
310	Зун-Ундур	—	100,43	0,44	99,96 **	3,208	В. П. Острогорская
310 ^a	Там же (протравлен HF+H ₂ SO ₄)	—	100,20	0,40	99,80	2,208	
438	Ушмунское (протравлен HF)	—	100,09	0,39	99,68 ***	3,161	
34	Ононское	0,15	100,65	0,25	100,40	3,130	Т. М. Митюшина
91	Шерловая Гора (из грейзена)	—	100,08	0,17	99,91	3,170	
71	Шерловая Гора, IV стадия	—	99,59	0,09	99,50	2,98	И. М. Бендер
71 ^a		—	100,83	0,22	100,61	3,160	В. М. Некрасова
1314		—	100,33	0,09	100,24	3,175	Т. М. Митюшина
97	Шерловая Гора, V стадия	—	100,24	0,22	100,02	3,090	
744		—	99,78	0,27	99,51	3,160	
14	Комсомольское	—	100,19	0,23	99,96	3,183	И. Б. Никитина
42	Тарбальджей	—	100,21	0,38	99,83	3,02	
383	Баймурзинское (Казахстан)	—	99,94	0,15	99,79	3,169	В. П. Острогорская
383 ^a	Там же (протравлен HF)	—	99,82	0,13	99,69	3,169	
11	Аргентина, Боливия	—	100,07	0,09	99,98	3,11	И. Б. Никитина
58 102	Пионерский рудник, Урал	—	99,58	0,11	99,47	3,025	

* Знак «—» означает «Не определялись». Суммы даны с учетом Li. ** Без хлора (Cl=0,03). Cl=0,02.

магния, чем образовавшиеся в месторождениях, залегающих в гранитах (табл. 5). Наблюдаемая зависимость химического состава турмалинов от состава вмещающих пород отмечалась и ранее многими исследователями. Турмалины из месторождений касситерит-кварц-сульфидной формации по составу можно отнести к шерло-дравитам. Но и среди них турмалины, образованные в кислых изверженных породах, более богаты железом, а образованные в песчанико-сланцевых — магнием. От высоко- к низкотемпературным месторождениям наблюдается тенденция увеличения воды и уменьшения фтора в турмалинах.

В отдельных месторождениях (Шерловая Гора), где турмалин кристаллизуется неоднократно, можно проследить изменение его состава по стадиям минерализации. В этом случае также от первой стадии к последней наблюдается увеличение магния в составе турмалина. Обращает на себя внимание и то, что по соотношению железа и магния выделяются шерлы из пегматитовых жил месторождений Завитая и грейзенов (по гранитам) Шерловой Горы (обр. 91) при более или менее близких содержаниях других компонентов. Высокое содержание закисного железа характерно для многих минералов, слагающих рудные тела, залегающие в гранитах Шерловой Горы (лепидомелан, сидерофиллит, ферберит, турмалин). Это указывает на особые условия их формирования и влияние этих

условий на характер последующих стадий минерализации и связанных с ними жильных и штокверковых рудных тел (Доломанова, 1963). Турмалины, образовавшиеся среди песчанико-сланцевых пород, обычно богаче магнием, кальцием, титаном и беднее закисным железом. Для окончательного суждения о влиянии условий образования на состав турмалина необходимы статистические данные и более широкий охват разнообразных его месторождений. На примере оловорудных месторождений Забайкалья, содержащих турмалин, типоморфизм его проявляется отчетливо.

Физические свойства турмалина. Оптические свойства. Показатели преломления турмалинов определялись контрастно-фазовым иммерсионным методом темного поля с применением центрального фокального экранирования (Черкасов, 1957). Применение этого метода обусловлено необходимостью изучения объекта с весьма изменчивыми свойствами (изоморфизм и зональность турмалинов). Метод основан на наблюдении в темном поле цветного эффекта, возникающего при экранировании лучей, прошедших через объект без преломления, контрастно-фазовым устройством КФ-4. Точность метода измерения $\pm 0,002$. Применение указанного метода для определения показателей преломления турмалинов дает возможность вести одновременно наблюдения на большом количестве зерен, видимых в поле зрения микроскопа. Если каждую пробу турмалина, состоящую из неоднородных по оптическим свойствам зерен, рассматривать как статистическую совокупность зерен переменного химического состава, находящуюся в некотором интервале дравит-шерлового изоморфного ряда, то показатели преломления отдельных зерен должны непрерывно изменяться от некоторых минимальных значений до максимальных. В таком случае наиболее четко определяемые показатели преломления $N_{0_{\max}}$ и $N_{0_{\min}}$ будут условно характеризовать диапазон изменения химического состава зерен в данной пробе. Величина $N_{0_{\max}} + N_{0_{\min}} / 2 = \bar{N}_0$ будет условно отвечать усредненному показателю преломления, соответствующему среднему химическому составу турмалина (табл. 6). Разность $N_{0_{\max}} - N_{0_{\min}}$ показывает величину дупреломления.

Так как турмалин оптически одноосный, отрицательный, то при указанном выше способе определения показателей преломления величина $N_{e_{\max}}$ четко не фиксируется, так как она перекрывается промежуточными значениями N_0 поскольку химический состав турмалина сложен (табл. 3) и на показатель преломления может влиять не одно железо, но и другие элементы, то прямой корреляции между содержанием железа и величиной показателей преломления нет. Однако следует отметить, что железо влияет на показатель преломления довольно сильно. Это выявляется при сравнении оптических свойств шерлов из месторождений Забайкалья и эталонного дравита с очень малым количеством железа. У дравита показатели преломления и дупреломления оказались значительно ниже, чем у шерлов. Содержание железа в нем почти в 4 раза меньше, чем у шерло-дравита с более низким содержанием железа (Тарбальджей). В пределах одного месторождения, если турмалин образует несколько генераций, то величина показателей преломления уменьшается от ранних генераций турмалина к поздним (Адун-Чолон, Шерловая Гора).

Строение турмалина по данным электронной микроскопии. Изучение турмалинов из разных месторождений показало, что, кроме чистых и однородных участков, наблюдаются места с тонкими эмульсиевидными выделениями неизвестного минерала, неравномерно распределенного по различным плоскостям скола. Под электронным микроскопом видна также неоднородность строения некоторых кристаллов. Они состоят из группы закономерно сросшихся ультрамелких индивидуумов, местами разобценных турмалином же с сетчатым строением. Внешние зоны таких сложных кристаллов однородны и объединяют в один общий кристалл весь

Таблица 4
Состав турмалина по данным химического анализа **

Образец	Месторождение	X				Y ₁						Z ₆	
		Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Σ	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mn ²⁺	Al ³⁺	Σ	Al ³⁺	Σ***
Анализ М. М. Сливко	Забайкалье	0,453	0,064	0,116	0,633	0,064	1,757	0,637	0,138	—	3,132	6,249	6,208
1	Малая Кулунда	0,332	0,000	0,010	0,342	0,246	1,770	0,254	0,014	0,716	3,00	7,222	6,506
1	Ингодинское	0,658	0,031	0,00	0,689	0,184	2,143	0,113	0,009	0,531	3,00	6,767	6,209
1	Костречихинское	0,705	0,023	0,036	0,764	0,357	2,058	0,033	0,036	0,450	3,00	6,582	6,132
3126	Адун-Чолон	0,543	0,015	0,00	0,558	0,204	2,298	0,067	0,051	0,431	3,00	6,595	6,164
187		0,762	0,105	0,016	0,883	0,00	2,243	0,00	0,027	0,730	3,00	6,806	6,076
310	Зун-Ундур	0,628	0,039	0,00	0,667	0,208	2,128	0,010	0,066	0,542	3,00	6,671	6,129
310 ^a	Там же (протравлен HF + H ₂ SO ₄)	0,653	0,010	0,00	0,663	0,236	2,150	0,010	0,067	0,498	3,00	6,739	6,241
138	Ушмун	0,635	0,018	0,00	0,653	0,631	1,839	0,00	0,040	0,465	3,00	6,781	6,284
34	Ононское	0,765	0,008	0,250	0,933	1,348	1,378	0,071	0,012	0,134	2,955	6,134	6,00 ₅
91	Шерловая Гора	0,767	0,017	0,00	0,784	0,411	2,639	0,168	0,022	0,010	3,00	6,146	6,092
71		0,920	0,123	0,297	1,340	0,982	1,666	0,103	0,002	0,063	2,816	6,063	6,00
71 ^a		0,443	0,014	0,295	0,752	1,228	1,370	0,527	0,00	—	3,125	5,948	5,948
1314		0,605	0,006	0,299	0,910	1,310	1,791	0,162	0,007	—	3,270	5,851	5,851
97		0,644	0,010	0,227	0,881	1,350	1,530	0,552	0,015	—	3,449	5,661	5,661
744		0,472	0,016	0,179	0,667	1,719	1,053	0,074	0,018	0,131	3,00	6,426	6,295
14	Комсомольское	0,622	0,008	0,037	0,667	0,971	1,843	0,040	0,014	0,132	3,00	6,997	6,331
42	Тарбальджей	0,578	0,002	0,399	0,979	2,335	0,727	0,090	0,00	—	3,152	6,132	6,00 ^e
383	Баймурзинское (Казахстан)	0,550	0,023	0,052	0,625	0,702	1,665	0,010	0,039	0,568	3,00	6,763	6,195
383 ^a	Там же (протравлен HF)	0,536	0,020	0,042	0,598	0,719	1,654	0,012	0,039	0,560	3,00	6,779	6,219
11	Аргентина, Боливия	0,717	—	0,232	0,949	1,548	1,413	0,00	0,00	—	2,961	5,498	5,498
58 102	Пионерское, Урал	0,544	0,013	0,173	0,730	2,594	0,164	0,070	Следы	0,172	3,00	6,509	6,241

Т1. ** Знак «—» означает «Нет». Знак > — избыток, < — недостаток. *** Суммы с учетом Z1

агрегат (рис. 14 а, б). По-видимому, нечто подобное иногда бывает видно и под оптическим микроскопом (рис. 15). На сколах других, еще более мелких кристаллов, можно видеть игольчатые кристаллы. Они расположены часто в виде коротких спиралей поодиночке или парами. Кроме них, в турмалине встречаются и ультрамелкие вакуоли. Несомненно, что подобная неоднородность строения турмалинов ощутимо сказывается на их физических свойствах.

Особенности строения турмалинов по данным ИК-спектров поглощения. ИК-спектры шерлов и шерло-дравитов были получены на приборе UR-10 в диапазоне частот 3700—3200 см⁻¹ и 1700—400 см⁻¹. Все спектры турмалинов, изученных нами, характеризуются интенсивными, четко разделенными полосами с рядом добавочных максимумов в интервале частот 1400—1150, 1150—900 см⁻¹ и группой полос средней интенсивности 800 — 650 и 650 — 400 см⁻¹ (рис. 18).

B ₃				Si ₆				O ₂₇	(OH, F, Cl) ₄				Примечание ***
B ³⁺	c		Σ	Si ⁴⁺	c				OH ⁻	F ⁻	Cl ⁻	Σ	
	Si ⁴⁺	Al ³⁺			Al ³⁺	Ti	Σ						
2,959	—	0,041	3,00	6,007	—	0,017	6,024	27,836	2,919	0,245	—	3,164	> Al < B, (OH, F)
3,105	—	—	3,105	6,020	—	0,026	6,046	29,31	1,51	0,180	—	1,69	> Al, Si, (OH, F)
3,100	—	—	3,100	5,915	0,027	0,058	6,00	28,213	2,090	0,686	0,011	2,787	> Al, B, (OH, F)
3,094	—	—	3,094	5,893	—	0,115	6,008	27,927	3,073	—	—	3,073	> Al, B, (OH, F) < Si
3,242	—	—	3,242	5,908	—	0,078	5,986	28,320	2,144	0,536	—	2,680	> Al, B, (OH, F) < Si
2,719	0,276	—	2,995	6,276	—	—	6,00	28,306	2,342	0,352	—	2,694	> Al, Si, (OH, F) < B
3,158	—	—	3,158	5,975	—	0,069	6,044	28,210	2,181	0,572	0,037	2,790	> Al, B, (OH, F) < Si
3,025	—	—	3,025	6,008	—	0,061	6,069	28,206	2,266	0,528	0,012	2,794	> Al, B, (OH, F)
2,968	—	0,032	3,00	6,013	—	0,047	6,060	28,185	2,285	0,504	0,026	2,815	> Al, (OH, F) < B
3,030	—	—	3,030	5,982	—	0,097	6,079	27,692	2,993	0,315	0,00	3,308	> B, (OH, F) < Si
3,123	—	—	3,123	5,929	0,044	0,027	6,00	27,563	3,216	0,221	Следы	3,437	> Al, B, (OH, F) < Si
2,632	0,117	0,094 *	2,843	6,117	—	0,094	6,00	27,175	3,712	0,113	—	3,825	> Si, (OH, F), щелочи < B
3,215	—	—	3,215	5,838	—	0,121	5,959	28,149	2,573	0,278	—	2,851	> B, (OH, F), Y ₃ < Si, Al
2,981	—	—	2,981	5,900	—	0,086	5,986	27,351	3,531	0,118	Следы	3,649	> (OH, F), Y ₃ < Al, Si, B
3,110	—	—	3,110	5,837	—	0,057	5,894	27,454	3,264	0,282	0,00	3,546	> B, Y ₃ < Al, Si, (OH, F)
3,403	—	—	3,403	5,625	—	0,008	5,633	27,894	2,767	0,339	0,00	3,106	> Al, B, (OH, F) < Si
2,651	—	0,349	3,00	5,761	0,185	0,054	6,00	27,684	3,063	0,253	—	3,316	> Al, (OH, F) < Si, B
2,702	—	0,132	2,834	5,903	—	0,133	6,036	27,418	3,163	0,419	—	3,582	> Al, (OH, F), Y ₃ < Si, B
3,050	—	—	3,050	6,037	—	0,091	6,128	28,486	2,320	0,194	0,00	2,514	> Al, Si, B, (OH, F)
3,048	—	—	3,048	6,042	—	0,091	6,133	28,529	2,299	0,172	0,00	2,471	> Al, Si, B, (OH, F)
3,405	—	—	3,405	6,115	—	0,072	6,187	27,560	3,331	0,109	0,00	3,440	> Si, B < Al, (OH, F)
2,904	—	0,096	3,00	6,025	—	Следы	6,025	27,968	2,896	0,136	0,00	3,032	> Al, Si < B, (OH, F)

В области 3700–3200 см⁻¹ в ИК-спектрах шерлов и шерло-дравитов наблюдаются весьма слабые максимумы 3570 и 3480–3500 см⁻¹. Как было показано ранее (Некрасов, Зиборова, 1974), максимум 3570 см⁻¹ отвечает валентным колебаниям OH-групп, связанных с Mg или Fe²⁺, максимум 3480–3500 см⁻¹ — OH-группам, связанным с Al. Поскольку максимум 3480–3500 см⁻¹ из всех гидроксильных полос наиболее низкочастотный, то, сопоставляя его с наикратчайшим расстоянием в структуре турмалина Me—OH 2·01 Å (Ito, Sadanaga, 1951), можно утверждать, что частота ~3500 см⁻¹ характеризует колебания OH-групп, расположенных в вершинах Al-октаэдров Y-позиций. Сопоставление содержания Al в Y-позициях (по данным табл. 4) с появлением максимума 3480–3500 см⁻¹ подтверждает это. Исключение составляет обр. 1 из месторождения Костречица, в котором Al_Y = 0,451.

Полоса 1400–1150 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям ν₃ бо-

Таблица 5

Соотношение содержаний Fe и Mg в турмалинах в зависимости от генезиса и состава вмещающих пород

Образец	Месторождение	Отношение молекулярных количеств FeO + Fe ₂ O ₃ /MgO	Породы, вмещающие турмалин	Примечание
Анализ М. М. Сливко	Забайкалье	32,2	Песчанико-сланцевые	Пегматитовые жилы
1	Малая Кулинда	8; 10 *	Песчанико-сланцевые	
1	Ингодинское	12	Граниты	Пегматоидное обособление в граните
1	Костречихинское	5,8	Песчанико-сланцевые	
3126	Адун-Чолон	11,4	Граниты	Из гидротермальных жил, секущих пегматитовые
310	Зун-Ундур	10,2	Граниты	
138	Ушмунское	2,75	Песчанико-сланцевые	Касситерит-кварцевая формация
34	Оюнсское	1,05	Песчанико-сланцевые	
91	Шерловая гора	25,0	Грейзены по граниту	Касситерит-кварц-сульфидная формация
71		1,7	IV стадия	
71 ^a		1,3	минерализации *	
1314		1,4	закристаллизации *	
97		1,3	V стадия	
744		0,6	минерализации	
14		Комсомольское	1,9	
42	Тарбальджей	0,3		
11	Аргентина, Боливия	1,0		
58 102 дравит	Пионерское, Урал	0,07		

* Несколько анализов турмалина из разных участков.

рокислородных связей в борном треугольнике структуры турмалина. При этом расщепление полосы, равное для шерлов $\sim 60 \text{ см}^{-1}$ ($1270-1330 \text{ см}^{-1}$), увеличивается для шерло-дравитов до 90 см^{-1} ($1260-1350 \text{ см}^{-1}$). Пик 720 см^{-1} отвечает внеплоскостным деформационным колебаниям $\delta B-O$.

Основная широкая полоса поглощения $1150-900 \text{ см}^{-1}$ в спектрах шерлов и шерло-дравитов содержит, как правило, три максимума: $980, 1030, 1100 \text{ см}^{-1}$, из которых 980 см^{-1} — более интенсивный, чем остальные. Согласно данным А. Н. Лазарева (1968), эти три максимума и полоса 780 см^{-1} характеризуют симметричные и антисимметричные валентные колебания связей $Si-O-Si$ и $O^- - Si - O^-$ тетраэдров кольца Si_6O_{18} : $780 - \nu_s SiOSi$, $980 - \nu_s OSiO$, $1030 - \gamma_{as} O^- - SiO^-$, $1100 - \gamma_{as} SiOSi$. Среди исследованных нами турмалинов обнаружено два типа спектров в интервале основных частот $780-1100 \text{ см}^{-1}$. Первый — преобладающий тип спектров, описанный выше. Второй тип — спектры обр. 744, 244 и отчасти 14 (см. табл. 4). Наиболее показателен из них спектр шерло-дравита пятой генерации из месторождения Шерловая Гора, обр. 744. Он характеризуется относительно простой формой полосы $980-1100 \text{ см}^{-1}$ с интенсивным максимумом на 1030 см^{-1} . Максимумы 980 и особенно 1100 см^{-1} слабо намечены. Наряду с этим $\gamma_s SiOSi$ 780 четко расщеплена на две компоненты: 760 и 780 см^{-1} . Известно (Лазарев, 1968), что расщепление $\nu_s SiOSi$ может произойти вследствие нарушения плоскости

Таблица 6
Физические свойства турмалина *

Образец	Месторождение	Формация и тип месторождения	Генерация	Светопреломление и дупреломление					Диэлектрическая проницаемость, ϵ	Удельная магнитная восприимчивость, $\chi \cdot 10^{-5}$ CGSM	Плотность, d	J_{560}/J_{585}	Молекулярные количества			
				$N_{e\min}$	$N_{o\min}$	$N_{o\max}$	$N_{o\min} - N_{e\min}$	N_o					FeO	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO
1	Малая Кулинда	Пегматитовая,	I	1,624	1,647	1,653	0,023	1,650	6,40	20,8	3,189	1,22	1652	121	235	14
92	Ушмунское	Пегматондный	I	1,625	1,652	1,662	0,027	1,657	—	—	—	—	—	—	—	—
1	Ингодинское		I	1,627	1,650	1,660	0,023	1,655	6,88	21,6	3,201	1,30	2071	55	178	9
3126	Адун-Чолон	Гидротермальный, в пегматитовых телах	I	1,625	1,654	1,663	0,029	1,658	7,02	23,6	3,210	1,25	2209	32	196	49
3152			II	1,622	1,649	1,658	0,027	1,654	—	26,7	3,030	—	—	—	—	—
1	Костречихинское	Касситерит-полевошпат-кварцевая	I	1,626	1,652	1,660	0,026	1,656	7,03	20,5	3,204	1,22	1986	16	345	35
310	Зун-Ундурское	Касситерит-кварцевая	I	1,624	1,654	1,661	0,030	1,658	7,01	21,7	3,208	1,25	2053	5	201	64
138	Ушмунское		I	1,622	1,648	1,657	0,026	1,653	7,35	18,3	3,161	1,15	1783	0,00	612	39
34	Ононское		I	1,621	1,644	1,658	0,023	1,651	6,78	14,6	3,130	1,07	1355	70	1326	12
1240	Будюмканское		I	1,621	1,645	1,657	0,024	1,654	6,81	9,78	—	—	—	—	—	—
14	Комсомольское	Касситерит-кварц-сульфидная	I	1,621	1,646	1,651	0,025	1,649	7,05	21,5	3,183	1,18	1760	19	927	14
42	Гарбальджейское	То же	I	1,620	1,648	1,656	0,028	1,653	—	—	3,020	—	722	45	2319	0,00
91	Шерловая Гора	То же (из грейзена)	I	1,630	1,656	1,673	0,026	1,664	7,45	28,4	3,170	1,33	2552	80	106	21
1314		То же (из штокверка)	IV	1,622	1,651	1,665	0,029	1,658	7,69	20,7	3,020	1,20	1745	79	1277	7
97			V	1,623	1,647	1,653	0,024	1,650	7,73	18,7	3,090	1,10	1480	268	1304	15
744			V	1,619	—	1,645	0,026	—	6,45	—	3,090	1,09	1048	37	1711	18
59 102	Пионерское (Урал)	Гидротермальный, серо-белый		1,607	—	1,629	0,022	—	—	—	3,025	0,92	168	36	2659	Следы

* Знак «—» означает «Нет данных».

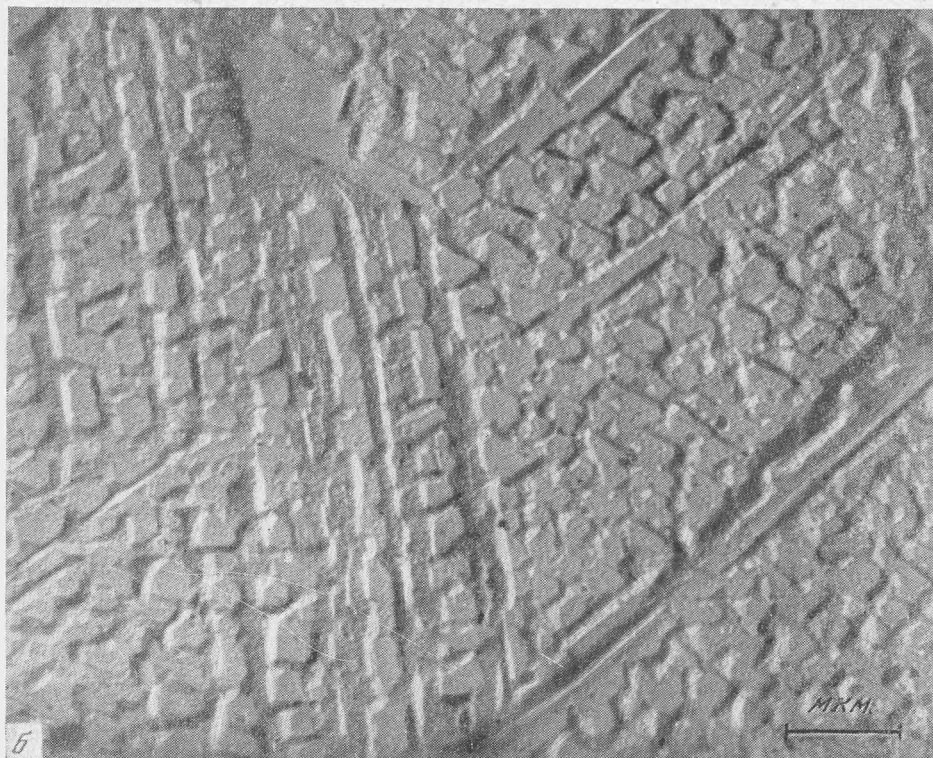


Рис. 14. Строение турмалина под электронным микроскопом. Месторождение Аду-Чолон

a — на сколе видно сложное строение кристаллов турмалина, сходное с рис. 6. Внутри — мелкие закономерно ориентированные кристаллы разделены каким-то веществом. Снаружи этот агрегат заключен в однородную зону турмалина. Угольно-желатиновая реплика, увел. 8000

b — деталь строения турмалина, увел. 15 000

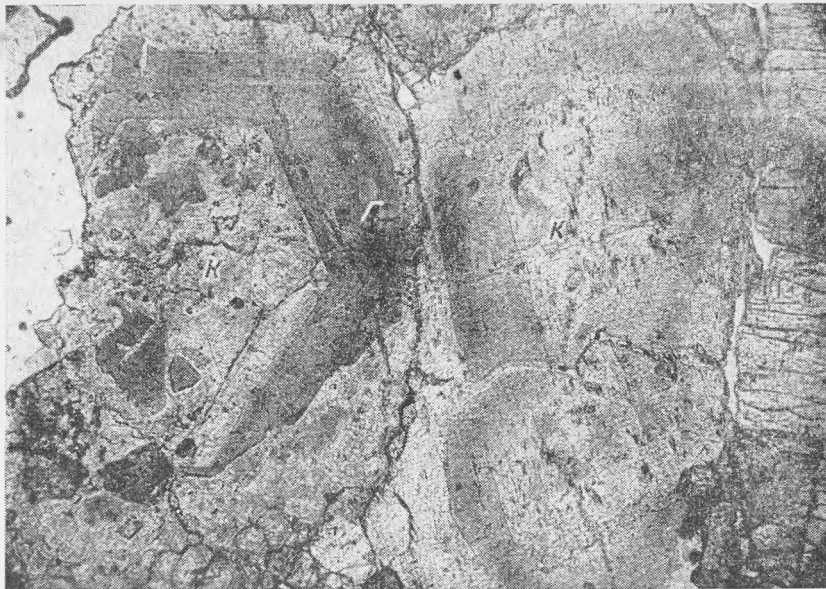


Рис. 15. Брекчиевидное строение кристаллов турмалина. Голубая (z) и коричневая (к) окраска внутри кристаллов. Месторождение Шерловая Гора, увел. 90, без анализатора

кольца Si_6O_{18} с уменьшением углов SiOSi и понижением локальной симметрии цикла Si_6O_{18} , как это реализуется в случае диоптаза. Нарушение же плоскостности цикла Si_6O_{18} в турмалине можно, по всей вероятности, объяснить изоморфным вхождением Al в тетраэдры кольца Si_6O_{18} , тем более, что и химические анализы (табл. 4) показывают недостаток кремния в этих турмалинах.

Обращает внимание появление в ряде спектров слабой, но достаточно четкой полосы 750 см^{-1} . Природа этой полосы пока неясна.

Спектры турмалинов касситерит-пегматитовой формации — типичные спектры шерлов. В области $3200\text{—}3600 \text{ см}^{-1}$ наряду с полосой 3570 см^{-1} обнаруживается четкий, обособленный в образце турмалина из месторождения Малая Кулинда максимум 3500 см^{-1} ($\text{Al}_y\text{—OH}$). Характерно присутствие полосы 750 см^{-1} .

Спектры турмалинов из пегматоидных обособлений в гранитах Ингодинского (обр. 1-Ин) и Ушмунского (обр. 92) месторождений весьма отличаются друг от друга в области валентных колебаний OH -группы. Спектр обр. 1-Ин в этой области вообще аномален по сравнению со всеми остальными изученными образцами прежде всего интенсивностью максимума 3570 см^{-1} . Компонента 3500 см^{-1} весьма четка. Заметные широкие полосы 3400 и 1650 см^{-1} свидетельствуют о вхождении молекулярной воды в этот минерал. В отличие от обр. 1-Ин, обр. 92 практически не содержит гидроксила. Оба спектра обнаруживают слабую полосу 750 см^{-1} .

Спектр турмалина из Костречихинского месторождения (обр. 1-Кс) касситерит-полевошпат-кварцевой формации несколько противоречит данным расчета химических анализов, показывающих значительное количество Al в Y -позициях, так как не содержит максимума 3500 см^{-1} . Полоса 750 см^{-1} также отсутствует.

Спектры турмалинов (обр. 310, 138, 138^a) из месторождений Зун-Ундурского и Ушмунского касситерит-кварцевой формации и из гидротермальных кварцевых жилек месторождения Адун-Чолон, секущих пегматиты (обр. 3126, 3152), в общем сходны со спектрами турмалинов касситерит-пегматитовой формации за исключением обр. 34 из Ононского

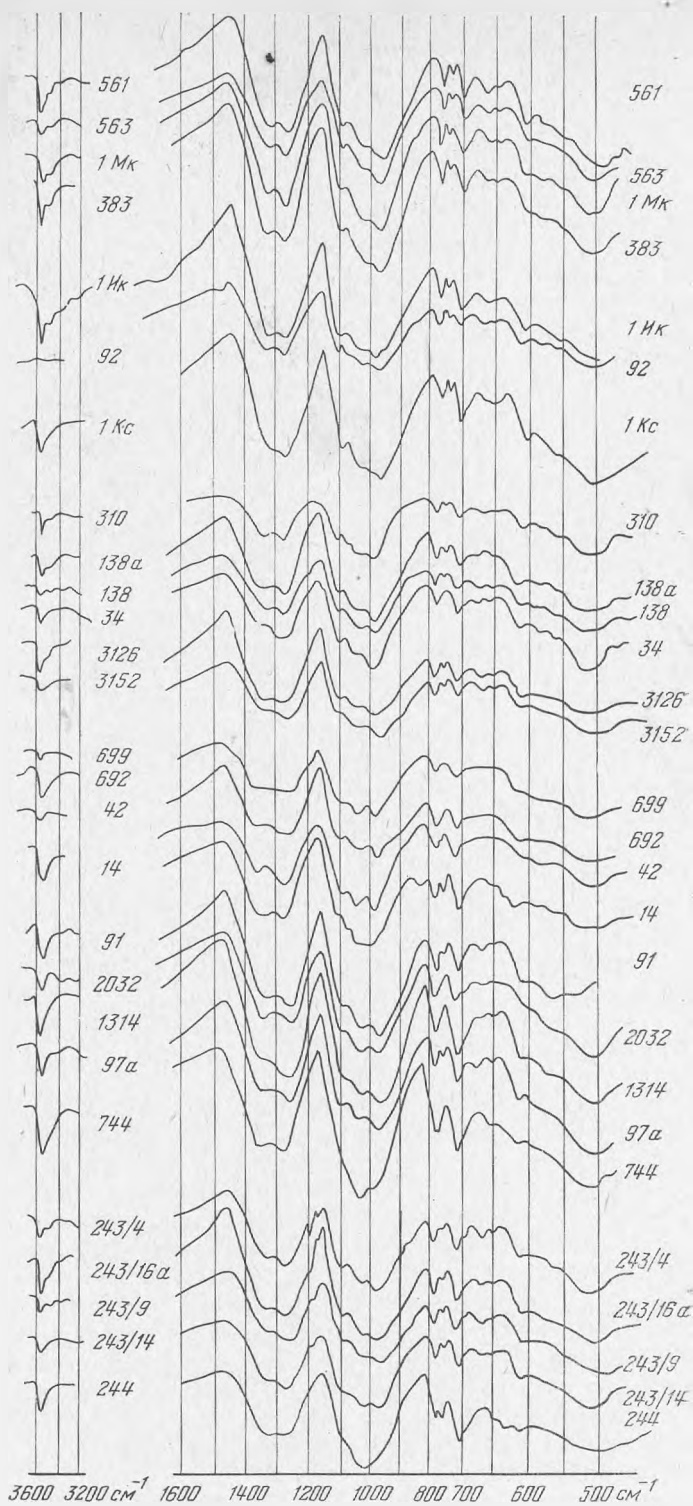


Рис. 16. Инфракрасные спектры поглощения турмалинов

месторождения, не обнаруживающего в своем спектре полосы $Al_1 - OH$ 3500 см^{-1} . Полоса 750 см^{-1} также отсутствует в спектре обр. 34. Это объединяет спектры турмалинов обр. 1-Кс и 34 с описанными ниже турмалинами касситерит-кварц-сульфидной формации.

Спектры турмалинов из месторождений касситерит-кварц-сульфидной формации отличаются от предыдущих отсутствием максимума 3500 см^{-1} . Следовательно, Al в турмалинах этих месторождений практически не занимает Y -позиций, что хорошо согласуется с пересчетом химических анализов на кристаллохимические формулы в табл. 4. Наряду с этим анализ спектров турмалинов месторождения Телекай (Магаданская обл.)¹ показывает, что при определенных условиях (обр. 243/4, 243/16, 243/14) Al занимает обе октаэдрические позиции. Месторождение Телекай принадлежит к малосульфидной ветви месторождений упомянутой выше формации. Обособленно в этой группе стоят низкотемпературные разности турмалина месторождений Шерловая Гора (обр. 744), Телекай (обр. 244) и Комсомольское (обр. 14), где сульфиды играют существенную роль в составе руд, в которых, как было показано выше, предполагается вхождение Al в тетраэдры структурного кольца.

Итак, Al в структуре турмалина занимает две неэквивалентные октаэдрические позиции: Y (октаэдры структурного кольца $Al - OH \sim 2.01 - 2.04\text{ \AA}$) и Z (октаэдры, связывающие кольца Si_6O_{18} в плоскости, перпендикулярной оси третьего порядка $Al - OH \approx 2.25 - 2.66\text{ \AA}$). Возможно также изоморфное вхождение в кремнекислородные тетраэдры.

Изучение ИК-спектров турмалинов оловорудных месторождений выявило довольно интересное распределение Al в зависимости от генезиса месторождения и конкретных условий образования внутри его (месторождение Телекай). Так, в турмалинах касситерит-пегматитовой, касситерит-полевошпат-кварцевой и в турмалинах пегматоидных обособлений в гранитах Al занимает обе октаэдрические позиции. В турмалинах касситерит-кварц-сульфидной формации занятыми оказываются преимущественно позиции Z . В то же время в наиболее низкотемпературных турмалинах этой формации, в отличие от всех предыдущих, проявляется изоморфизм $Al - Si$, т. е. осуществляется реализация третьей возможной позиции Al .

Магнитная восприимчивость изучалась Н. В. Добровольской в лаборатории ВИМС. Измерения удельной магнитной восприимчивости χ проводились методом Фарадея на специальных магнитных весах чувствительностью $2 \cdot 10^{-4}$ г. Навеска минерала составляла 10—30 мг. Чувствительность метода достигает 10^{-9} CGSM.

Точность относительных измерений величины магнитной восприимчивости составляла $\pm 1\%$. Величина удельной магнитной восприимчивости выражается в единицах $n \cdot 10^{-6}$ $\text{см}^3/\text{г}$. Парамагнитные свойства турмалина определяются присутствием ионов железа. В составе турмалина иногда отмечаются и другие парамагнитные ионы (Mn^{2+} , Cr^{3+}), но так как их мало, то существенного влияния на магнитные свойства турмалина они не оказывают. Магнитная восприимчивость позволяет судить об относительном количестве, форме вхождения парамагнитных ионов в турмалин и указывает на отсутствие или, наоборот, присутствие включений ферримагнитных минералов. В изученных турмалинах не наблюдалась зависимость χ от напряженности магнитного поля H . Это свидетельствует об отсутствии в турмалинах включений магнитных минералов. Прямой зависимости величины магнитной восприимчивости от содержания железа не наблюдается. Можно лишь отметить, что при большей упорядоченности структуры турмалина величина χ колеблется менее ($20,7 - 23,6 \cdot 10^{-3}$ CGSM), чем в турмалинах с менее упорядоченной структурой ($14,6 - 20,5 \cdot 10^{-6}$; $18,3 - 28,4 \cdot 10^{-6}$ CGSM). Наибольшая величина χ оказалась у травяно-зеленого турмалина из грейзена Шерловой Горы. Он отличается

¹ Образец А. М. Подольского.

и наименьшей упорядоченностью структуры. Наименьшая величина χ отмечена у турмалинов Будюмканского и Ононского месторождений (табл. 6).

Диэлектрическая проницаемость (ϵ) турмалинов измерялась Г. А. Горбатовым на мелких осколках зерен размером 0,1—0,25 мм в лаборатории ВИМС. Измерения производились способом погружения на диэлькометре в стандартных условиях: при стабилизированной частоте 1 мГц, при температуре +25,0°C. Для каждого отдельного измерения бралась навеска в 15—20 мг (примерно 1000 зерен). Испытуемые навески погружались в смесь ксилола и изобутилового спирта. Погрешность измерения ϵ турмалина в большинстве случаев составляла $\pm 0,02$ —0,03. Лишь в редких случаях повторные определения ϵ одной и той же пробы различались на 0,1. Турмалин анизотропен в отношении диэлектрической проницаемости. При измерениях ϵ осколков зерен определяется величина $\epsilon = (\epsilon_1 + \epsilon_2)/2$. Диэлектрическая проницаемость — безразмерная величина (в абсолютной электростатической системе единиц). Прямой зависимости ϵ от содержания железа и других парамагнитных элементов-примесей нет, как и от степени упорядоченности структуры турмалина по данным ИКС. По-видимому, как и в случае с кварцем, диэлектрическая проницаемость зависит от совокупности свойств турмалина. Нарушение этой зависимости обусловлено еще и степенью дефектности кристаллов, которая, в частности, определяется количеством и распределением вакуолей в турмалине (табл. 6).

* * *

На оловорудных месторождениях Забайкалья гидротермального типа из всех разновидностей турмалина наиболее типичен шерл. В сводной работе Г. П. Барсанова и М. Е. Яковлевой (1965) справедливо отмечено, что для турмалина шерлового ряда необходимо выявить тонкий «геохимический» типоморфизм.

Типоморфизм турмалина проявляется в специфичности его химического состава, зависящего как от состава гидротермальных растворов, так и от состава пород, в которых он кристаллизуется. Изучение петрохимических свойств пород, представленных на месторождениях, указывает на то, что гранитные породы, с которыми генетически связаны месторождения, обогащены железом, о чем свидетельствует и состав триоктаэдрических слюд и других минералов в гранитоидах (Доломанова и др., 1974). Очевидно, гранитные магмы генерируют и гидротермы с повышенным количеством железа и нередко бора, что и отражается на составе не только турмалинов, но и других минералов. В пегматитах и месторождениях касситерит-кварцевой формации, образовавшихся в песчанико-сланцевых породах, турмалины содержат больше магния, чем те, которые кристаллизовались в гранитных породах. Турмалины из месторождений касситерит-кварц-сульфидной формации по составу можно отнести к шерло-дравита́м. Но и среди них турмалины, образованные в кислых изверженных породах, богаче железом, а образованные в песчанико-сланцевых породах и порфири́тах — магнием. Кроме того, наблюдается обогащение магнием турмалинов от более ранних к более поздним его генерациям в одном и том же месторождении.

Бор присутствовал в гидротермальных растворах, из которых образовались месторождения касситерит-полевошпат-кварцевой и касситерит-кварцевой формации, но в случае залегания месторождения в крупных интрузивах гранитоидов он в виде турмалина в составе руд фиксировался не повсеместно, а только при пересечении жилами ксенолитов песчанико-сланцевых пород кровли и дорудных даек порфири́та. Особенно отчетливо осаждение бора в виде турмалина и влияние на этот процесс состава окружающей среды видно в тонких прожилках штокверков. В них нередко приходилось наблюдать образование турмалина только в том случае, если

прожилок пересекал полевые шпаты, топаз, т. е. минералы, богатые алюминием (Доломанова, 1959). Но, кроме алюминия, по-видимому, на кристаллизацию турмалина влияет и повышенное количество магния в окружающих породах. Так, например, на Ононском месторождении как турмалин, так и хлориты (Вальяшихина и др., 1975) из рудных жил, залегающих в метаморфических породах палеозойского возраста, богатых магнием содержат этот элемент в повышенном количестве. Все изложенное выше свидетельствует о заимствовании гидротермальными растворами части элементов из вмещающих пород.

Вероятно, концентрация алюминия в растворе влияет и на его распределение в структуре турмалина. Так, методом ИК-спектроскопии показано, что в турмалинах из высокотемпературных месторождений алюминий занимает обе октаэдрические позиции, а в месторождениях более низкотемпературных он сосредоточен преимущественно в позиции Y, а если проявляется изоморфизм Al — Si, то осуществляется реализация третьей возможной позиции алюминия.

Наблюдается тенденция уменьшения содержания фтора и увеличения количества воды от высоко- к низкотемпературным турмалинам. Эта тенденция в поведении воды присуща кварцу, слюдам и т. д.

Наблюдаемое тонкое зональное и мозаичное строение турмалинов и изменение их химического состава по зонам роста свидетельствуют о микрорегетерогенности гидротермальных растворов и кристаллизации их в неравновесных условиях.

Изучение первичных газовой-жидких включений в турмалинах, содержащих гидротермальный раствор, показало, что объем газовой фазы больше в турмалинах ранних генераций и в высокотемпературных месторождениях, чем в турмалинах поздних генераций и в низкотемпературных месторождениях. В составе осадков на стенках вакуолей обычны хлориды и сульфаты или сульфиды многих элементов (табл. 2) и более редки фосфаты и окислы. Определение карбонатов затруднено условиями эксперимента. Перечень элементов, обнаруженных в осадках, отражает химический состав минералов, кристаллизующихся вместе с турмалином.

Олово почти всегда обнаруживается в турмалине спектральным анализом и очень часто в составе осадков в вакуолях.

Физические свойства турмалина, как и других минералов, обусловлены его химическим составом и особенностями строения.

ЛИТЕРАТУРА

- Барсанов Г. П., Яковлева М. Е. О турмалине шерлового состава.— Труды Минерал. музея им. А. Е. Ферсмана (АН СССР), вып. 16, 1965.
- Борнеман-Старынкевич И. Д. Руководство по расчету формул минералов. М., «Наука», 1964.
- Вальяшихина Е. П., Доломанова Е. И., Подольский А. М., Панова М. А. Хлориты оловорудных месторождений и термоаналитический метод определения их состава.— Изв. вузов, геология и разведка, 1975, № 2.
- Доломанова Е. И. Оловянно-вольфрамовые месторождения Ингодинского рудного узла и их генетические особенности.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1959, вып. 23.
- Доломанова Е. И. Свинцово-цинковая минерализация на некоторых касситерито-кварцево-сульфидных месторождениях Восточного Забайкалья.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1963, вып. 83.
- Доломанова Е. И., Лосева Т. И., Целин А. И. К вопросу о химическом составе твердых осадков в вакуолях касситерита, турмалина и кварца из оловорудных месторождений.— В кн.: Проблемы эндогенного рудообразования, «Наука», 1974.
- Звягин Б. Б., Доломанова Е. И., Молева В. А. О диоктаэдрической Al-слюде 1M из Лево-Ингодинского оловянно-вольфрамового месторождения в Забайкалье.— Докл. АН СССР, 1965, 165, № 3.
- Лазарев А. Н. Колебательные спектры и строение силикатов. Л., «Наука», 1968.
- Некрасов П. Я., Зиборова Т. А. Об изоморфизме и систематике боросиликатов.— В кн.: Очерки физико-химической петрологии. «Наука», 1974.
- Ito T., Sadanaga R. A. Fourieranalysis of the structure of tourmalin.— Acta crust., 1951, 4, pt. 5.

Т. Б. ЗДОРИК, Л. Г. ФЕЛЬДМАН

ОБ УСЛОВИЯХ ВОЗНИКНОВЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО β-ФЕРГУСОНИТА В РЕДКОМЕТАЛЬНЫХ ГРАНИТАХ И КАРБОНАТИТАХ

Одной из интересных задач в области генетической минералогии представляется выяснение условий возникновения в природе кристаллических разновидностей тех минералов (преимущественно редкоземельных силикатов и танталониобатов), которые обычно находятся в метамиктном состоянии и при лабораторных исследованиях претерпевают рекристаллизацию с восстановлением структуры лишь в результате высокотемпературного прокаливания.

Авторами предпринята попытка рассмотреть этот вопрос на частном примере кристаллического β-фергусонита из двух разных типов месторождений, где он, однако, появляется в сходной обстановке.

Кристаллическая в естественном состоянии (нематамиктная) моноклиновая модификация фергусонита — β-фергусонит — встречается в природе весьма редко. Из трех достоверных находок этого минерала он описан в первом случае как акцессорный минерал лейкократовых гранитов (Средняя Азия) (Горжевская и др., 1964), во втором — в качестве редкого минерала карбонатитов (Восточная Сибирь) (Здорик, Финягина, 1966). Наконец, в третьем случае, β-фергусонит встречен в небольших количествах в одном из массивов редкометальных гранитов (Северный Тянь-Шань) (Фельдман и др., 1970).

С учетом хорошо известного (установленного экспериментально при термо- и рентгенографических исследованиях природных фергусонитов) факта фазового перехода тетрагонального β-фергусонита при нагревании в моноклиновую модификацию¹ С. А. Горжевская и соавторы (1961), впервые встретив кристаллический β-фергусонит в протолочках лейкократовых гранитов, описали его как высокотемпературный, собственно магматический акцессорный минерал этих гранитов. До сих пор в литературе бытует мнение о том, что β-фергусонит является одним из наиболее высокотемпературных танталониобатов и образуется путем кристаллизации из магматического расплава в качестве акцессорного минерала гранитов (Горжевская и др., 1974).

Между тем условия нахождения кристаллического β-фергусонита в гранитах Средней Азии, к сожалению, детально не охарактеризованы, поэтому об условиях его возникновения в природе можно судить лишь на основании наблюдений, относящихся к редкометальным гранитам и карбонатитам. Замечательно, что в обоих случаях, несмотря на очевидные резкие петрографические и петрохимические различия редкометальных гранитов и карбонатитов, обстановка появления кристаллического β-фергусонита обнаруживает явные черты сходства. Нет необходимости

¹ А. И. Комков (1957, 1959) нашел, что моноклинизация элементарной ячейки фергусонита происходит не при нагревании, а в процессе охлаждения после высокотемпературного прокаливания минерала. По другим данным (Stubican, 1964), переход моноклиновой модификации структурного типа фергусонита в тетрагональную обратим, т. е. моноклиновая фаза при нагревании переходит в тетрагональную

давать подробную характеристику самого минерала, поскольку она приведена в специальных публикациях авторов, упомянутых выше. Стоит лишь отметить, что в обоих случаях речь идет о минералах очень близкого состава. Это можно утверждать, поскольку линейные параметры их элементарных ячеек, как известно, весьма точно отражающие состав редкоземельных элементов в фергусонитах (Комков, 1959; Keller, 1962; Stubičan, 1964; Steuhl, 1965; Макарович и др., 1965; Горжевская и др., 1974), практически совпадают (табл. 1)¹. Несколько заметнее различается угол моноклинности β , величина которого зависит в основном от соотношения между ниобием, танталом и, по-видимому, титаном в составе фергусонита; можно думать, что минерал из карбонатитов отличается несколько более высокой титанистостью (по сравнению с 1,76% TiO_2 в минерале из редкометалльных гранитов).

В рамках настоящей работы представляется, однако, более важным рассмотреть, при каких условиях (в какой парагенетической ассоциации, на какой стадии процесса минералообразования, в виде каких выделений

Параметры элементарной ячейки кристаллических β -фергусонитов *

Тип месторождений, район	a	b	c	β	Источник
Редкометалльные граниты, Северный Тянь-Шань	5,07	10,99	5,29	94°05'	Фельдман и др., 1970
Редкометалльные карбонатиты, Восточная Сибирь	5,06	10,99	5,28	94°43'	Здорик, Финягина, 1966

* Данные относятся к минералу в естественном состоянии и не изменились после прокалкивания при 900° С.

и т. д.) появляется кристаллический β -фергусонит в редкометалльных гранитах и карбонатитах.

1. В редкометалльных гранитах повышенные концентрации танталониобатов (представленных преимущественно минералами рядов колумбит-танталита и реже пироклор-микролита, в той или иной мере обогащенными танталом) приурочены, как известно, к апикальным частям массивов, где граниты подверглись интенсивному аутометасоматическому изменению (альбитизации, грейзенизации), сопровождаемому явлениями массовой перекристаллизации вещества гранитов, т. е. растворения и перерождения их минералов.

Эти явления протекают по-разному для разных минералов: например, в случае кварца и калишпата они носят преимущественно собирательный характер, в случае альбита — характер рекристаллизации с образованием агрегатов мелких лейст альбита за счет его более крупных изометричных выделений, присущих неизменным гранитам глубинных зон массивов. Граниты глубинных зон, представленные лейкократовыми или аляскитовыми разновидностями, содержат аксессуарные редкоземельные ниобаты — эвксенит, самарскит, метамиктный фергусонит и др.

В промежуточных зонах массивов с началом развития мелколейстовидного альбита эти минералы теряют устойчивость и подвергаются замещению колумбитом.

¹ Спектр редких земель в обоих минералах отвечает диспрозиеновольфрамиевому или, вернее, иттриевому эквиваленту. Содержание Y в β -фергусоните из редкометалльных гранитов составляет около 60% от суммы редких земель и иттрия; по результатам качественного рентгеноспектрального исследования очень малой навески в составе минерала из карбонатитов присутствуют La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy и Y; последний, судя по параметрам э. я., преобладает. В парагенном ферсмитовом р.з.э. — цериевые.

В верхних зонах массивов процесс колумбитизации проходит практически до конца, и редкоземельные ниобаты исчезают; редкие земли и иттрий входят в состав фторидов (флюорита, флюоцерита) и затем фторкарбонатов (бастнезита), а также циркона (малакона). Но в слабоальбитизированных гранитах промежуточных зон процесс колумбитизации редкоземельных ниобатов фиксируется на начальных ступенях своего развития, так что сохраняются многочисленные реликты этих минералов. При этом в указанных условиях, т. е. в начале стадии альбитизации, параллельно с колумбитизацией происходит резорбция незамещенных зерен редкоземельных ниобатов и их частичное переотложение с образованием поздних генераций, представленных обычно весьма мелкокристаллическими агрегатами.

Подобные образования, как правило, пользуются весьма ограниченным распространением и в ходе дальнейшего развития процесса автотоматического изменения гранитов полностью растворяются; решающая роль в их возникновении процессов мобилизации вещества ранних акцессорных редкоземельных ниобатов гранитов совершенно очевидна. Их следует рассматривать как продукты рекристаллизации акцессорных редкоземельных ниобатов гранитов при участии поровых растворов последних.

В частности, в изучавшемся Курментинском массиве редкометаллических гранитов (хр. Кунгей-Алатау, Северный Тянь-Шань) светло-серые лейкократовые граниты нижних зон содержат в качестве акцессорных минералов метамиктные редкоземельные ниобаты — самарскит и тетрагональный α -фергусонит (суммарное содержание до 20—40 г/т), а интенсивно альбитизированные амазонитовые граниты апикальных частей — колумбит-танталит; в промежуточных зонах массива, сложенных слабоальбитизированными гранитами, присутствуют в различной степени колумбитизированные выделения редкоземельных ниобатов (особенно α -фергусонита) с ясными признаками резорбции; здесь же появляется и вторая генерация фергусонита, представленная тонкоагрегатными выделениями кристаллического β -фергусонита (до 5—6 г/т). Таким образом, распространение последнего в Курментинском массиве ограничено промежуточными зонами массива; выше и ниже по разрезу он отсутствует.

Минерал образует тонкие веретенообразные кристаллы размером от $0,003 \times 0,02$ до (редко) $0,15 \times 1,2$ мм, резко удлиненные по [001] и заметно уплощенные по (100) (рис. 1). Преобладают мелкие и мельчайшие хорошо образованные кристаллики, обычно группирющиеся в сростки (рис. 2 а). Более крупные кристаллы носят агрегативный характер, по существу представляя собой параллельные сростки нескольких мелких тонкопризматических индивидов. Грани кристаллов — неровные, как бы занозистые, с глубокими продольными бороздами и более тонкой параллельной (по-видимому, двойниковой) штриховкой на выступающих плоскостях. Скульптура граней отражает агрегативное строение кристаллов, подчеркнутое процессами их растворения. Как правило, кристаллический β -фергусонит тесно ассоциирует с агрегатом лейстовидного альбита (рис. 2, б). Он и появляется в гранитах лишь с началом развития альбитизации (и рекристаллизации раннего альбита).

Обычна также ассоциация β -фергусонита с колумбитом, TR-содержащим флюоритом, малаконом и другими минералами редких элементов, образующимися в связи с процессами альбитизации гранитов. Далее β -фергусонит возникает почти на всем протяжении стадии альбитизации, по мере резорбции более крупных зерен раннего метамиктного α -фергусонита (в меньшей степени — самарскита) и параллельно с их колумбитизацией. Этим объясняются такие явления, как весьма слабая колумбитизация самого β -фергусонита или даже нарастание мельчайших кристалликов последнего на грани табличек колумбита. Но гораздо чаще β -фергусонит и колумбит встречаются в тесных сростаниях, нередко субпараллельных.

В шлифах и протолочках можно наблюдать последовательные стадии

Рис. 1. Fragменты кристаллов β -фергусонита. Курментинский массив, увел. 45.

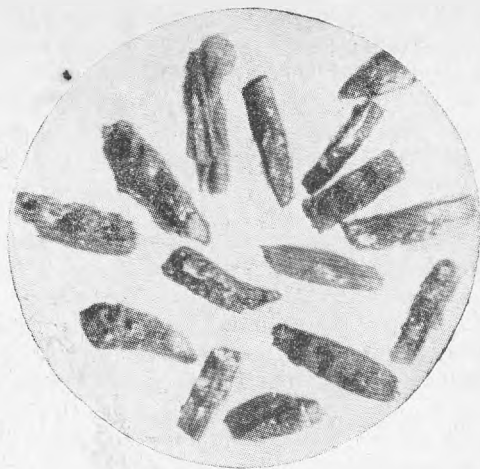


Рис. 2. Сросток кристаллов β -фергусонита в агрегате мелких лейст альбита. Курментинский массив, увел. 160

а — без анализатора;
б — николи скрещены



растворения β -фергусонита, начиная от изменения окраски (посветления) периферических зон кристаллов, вероятнее всего, вследствие избирательно выщелачивания некоторых катионов, с дальнейшей резорбцией самих кристаллов. В итоге последние распадаются на мельчайшие неделимые, которые в процессе интенсивной альбитизации в свою очередь также подвергаются растворению. Таким образом, растворение β -фергусонита вызывается интенсивным развитием того же процесса альбитизации, с началом которого связано появление этого минерала в гранитах. Понятно, что при дальнейшем повышении кислотности поровых растворов, т. е. на стадии грейзенизации (выраженной в образовании топаза и светлых литиевых слюд), все реликты β -фергусонита быстро подвергаются полному (в силу их малых размеров) растворению, поэтому в гранитах апикальных частей массива он исчезает.

Следует подчеркнуть уже отмеченную прежде (Фельдман и др., 1966) близость состава β -фергусонита и ранних акцессорных редкоземельных ниобатов, за счет мобилизации вещества которых он фактически и образуется. В соответствии с рассмотренным механизмом возникновения представляется правомерным рассматривать этот минерал в качестве продукта рекристаллизации акцессорных редкоземельных ниобатов, в первую очередь метамиктного α -фергусонита (который, кстати, при прокаливании

переходит в моноклинную фазу с теми же параметрами элементарной ячейки, что и у кристаллической разновидности β -фергусонита)¹.

2. В редкометалльных карбонатах β -фергусонит встречается крайне редко. Он установлен в весьма незначительном количестве лишь на одном участке крупного карбонатитового массива в Восточной Сибири и имеет здесь очень характерные формы развития, обусловленные специфическим механизмом возникновения минерала.

Как известно (Гайдукова, Здорик, 1962; Горжевская и др., 1974; и др.), генеральное направление эволюции минеральных форм нахождения ниобия и тантала в карбонатах выражено в смене кубических танталониобатов группы пирохлора, концентрирующихся в рудных кальцитовых карбонатах, преимущественно ромбическими танталониобатами на последующих стадиях карбонатитового процесса: ферсмитом — в амфибол-кальцитовых (амфибол-доломитовых) и далее колумбитом — в анкеритовых карбонатах.

Эта смена сопровождается, соответственно, широким развитием явлений ферсмитизации и колумбитизации пирохлоров, часто с возникновением псевдоморфоз. Но поскольку в рудных карбонатах обычно присутствуют несколько разновидностей минералов группы пирохлора, состав которых может быть весьма изменчивым, в указанной общей схеме эволюции танталониобатов в карбонатитовом процессе при более детальном рассмотрении намечается ряд вариантов.

Последние различаются между собой появлением (в зависимости от особенностей состава замещаемых пирохлоров) дополнительно к ферсмититу или вместо него некоторых менее распространенных (также ромбических) минеральных фаз. Так, за счет пирохлоров, обогащенных титаном, редкими землями, отчасти торием, при амфиболитизации возникает — наряду с ферсмитом или взамен его — линдокит $(\text{TR}, \text{Ca}, \text{Th})(\text{Nb}, \text{Ti})_2\text{O}_6$, минерал группы эпинита. За счет натрийсодержащих пирохлоров образуется лущит NaNbO_3 , тоже ромбический минерал структурного типа перовскита. Наконец, в качестве промежуточной фазы при колумбитизации метамиктного пирохлора, содержащего по 3—4% Ta_2O_5 и редких земель, в процессе анкеритизации пирохлоровых карбонатитов наряду с ферсмитом появляется кристаллический β -фергусонит.

Подобно ферсмититу, он образует здесь псевдоморфозы облекания — «рубашечки», которые состоят из агрегата мелких (0,2—0,5 мм) тонкопластинчатых кристаллов по своему облику напоминающих уплощенные бипирамиды, в этих агрегатах заключены реликты резорбированных кристаллов пирохлора. Взаимоотношения β -фергусонита и ферсмитита, также представленного пластинчатыми кристаллами, свидетельствуют о том, что оба минерала образуются параллельно, причем их возникновение за счет вещества пирохлора в данном случае совершенно очевидно. В дальнейшем, уже непосредственно на стадии анкеритизации, интенсивное развитие колумбитизации с образованием сплошных губчатых, кавернозных псевдоморфоз колумбита по пирохлору в значительной мере затушевывает эти взаимоотношения.

Следует полагать, что образование за счет пирохлора в качестве минеральной фазы, сопутствующей ферсмититу, кристаллического β -фергусонита с иттриевым составом редких земель обусловлено присутствием последних в составе самого исходного пирохлора.

Ранее уже было отмечено (Здорик, Финягина, 1966), что набор и последовательность развития минералов при процессах изменения пирохлоров в природе, по существу, совпадают (исключая, конечно, появление колумбита) с набором и порядком возникновения синтетических фаз

¹ Самарскит, как установлено А. И. Комковым (1965), при нагревании тоже переходит в β -фергусонит, с параллельным сбросом «избыточных» компонентов — железа и урана — в виде самостоятельных фаз, появляющихся в подчиненном по отношению к β -фергусониту количествах.

при прокаливании образцов метамиктных пироксенов соответствующего состава, т. е. с последовательностью возникновения продуктов рекристаллизации метамиктных пироксенов. В том и другом случае в ряду появляющихся (минеральных) фаз происходит последовательное упрощение структурного мотива решеток (согласно кристаллохимической классификации титано-танталониобатов, разработанной Г. А. Сидоренко — см. Горжевская и др., 1974) от каркасного (структурный тип пироксена) через слоистый (структурный тип ферсмита — решетка из двухслойных пакетов) к островному (комплексные «ортониобаты» структурного типа фергусонита).

Это упрощение, распространяющееся на весь ряд кальциево-редкоземельных танталониобатов, т. е. на структуры с крупными катионами, сопровождается соответствующим снижением изоморфной емкости кристаллических решеток и «сбросом» компонентов, ставших избыточными по отношению к стехиометрии, в виде самостоятельных новообразующихся фаз. Но лишь в природной обстановке дальнейшее понижение температуры и увеличение кислотности растворов, приводящее к повышению активности в них железа, в силу меньшего размера иона последнего вновь вызывает образование типичных слоистых танталониобатов, уже структурного типа колумбита, что, очевидно, связано с существенным изменением химизма всей системы.

Возвращаясь к ответу на вопрос, поставленный в начале статьи, следует отметить, что, судя по целому ряду публикаций последних лет (Здорик и др., 1964; Проценко, 1965; Фельдман и Коноплева, 1966; и др.), кристаллическое состояние часто бывает присуще поздним поколениям редкоземельных минералов из альбитов, пегматитов, карбонатитов, щелочных метасоматитов (в частности, ортита, α -фергусонита, гадолинита и др.), более ранние (и высокотемпературные) поколения которых являются метамиктными.

В свете приведенного выше описания обстановки нахождения кристаллического β -фергусонита в редкометальных гранитах и карбонатитах эти наблюдения, рассмотренные совместно с данными по β -фергусониту, позволяют высказать обобщающее предположение о том, что кристаллические разновидности обычно метамиктных минералов возникают в природе в результате естественным образом происходящей перекристаллизации (в частности, рекристаллизации), т. е. растворения и переотложения вещества ранних (преимущественно метамиктных) минералов в ходе развития метасоматического преобразования и гидротермальной перекристаллизации материнских пород (руд); эти процессы обычно сопровождаются явлениями самоочистки кристаллов вновь образующихся минеральных фаз, что приближает их состав к стехиометрическому (со сбросом избыточных компонентов в форме сопутствующих второстепенных минералов — новообразований), и тем самым устраняет условия для перехода поздних генераций редкоземельных минералов в метамиктное состояние.

* * *

Анализ изложенного выше материала позволяет констатировать следующие черты сходства в условиях возникновения кристаллического β -фергусонита в редкометальных гранитах и карбонатитах.

В ходе эволюции танталониобатов кристаллический β -фергусонит в обоих случаях появляется как последняя (наиболее поздняя) минеральная фаза в ряду последовательно образующихся танталониобатов с крупными катионами (кальциево-редкоземельных), образование которой непосредственно предшествует развитию колумбитизации (и частично перекрывается с ней).

Кристаллический β -фергусонит всегда возникает за счет мобилизации вещества более ранних TR-содержащих танталониобатов и может рассматриваться в качестве продукта их перекристаллизации, протекающей

в природных условиях при участии поровых растворов, путем растворения и переотложения вещества ранних танталониобатов с образованием их поздних генераций. В зависимости от состава исходных танталониобатов β -фергусонит выступает либо как единственный продукт их перекристаллизации, либо как дополнительная фаза, сопровождающая другие продукты (типа ферсмита). В обоих случаях β -фергусонит часто существует с другими поздними танталониобатами.

Кристаллический β -фергусонит появляется в месторождениях указанных типов в условиях заметного понижения температуры и некоторого повышения кислотности поровых растворов (в момент смены ранней щелочной стадии постмагматического метасоматоза стадией возрастающей кислотности). Он сохраняет стабильность в весьма узком диапазоне температур и состава поровых растворов, при дальнейшем подъеме кислотности последних быстро подвергаясь полному растворению и уступая место минералам ряда колумбита-танталита — как известно, наиболее труднорастворимым и устойчивым среди танталониобатов. Этим объясняется редкая встречаемость кристаллического β -фергусонита в природных образованиях, а также тот факт, что даже в наиболее благоприятной для его возникновения обстановке он присутствует лишь в крайне незначительных количествах.

Кристаллический β -фергусонит образуется в природе не путем кристаллизации из магматического расплава, а в постмагматических условиях, в тесной связи с процессами высокотемпературного постмагматического метасоматоза, сопровождаемого массовой гидротермальной перекристаллизацией минералов субстрата (включая ранние генерации La-TR-ниобатов).

Кристаллические разновидности многих минералов, обычно находящихся в метамиктном состоянии, по-видимому, чаще всего возникают в природе посредством механизма перекристаллизации, в частности, рекристаллизации, близкого к тому, который устанавливается для кристаллического β -фергусонита.

ЛИТЕРАТУРА

- Гайдукова В. С., Здорик Т. Б. Минералы редких элементов в карбонатах.— В кн.: Геологическое строение и минералого-геохимические особенности редкометалльных карбонатитов. Геология месторождений редких элементов, вып. 17. Госгеолтехиздат, 1962.
- Горжевская С. А., Сидоренко Г. А., Гинзбург А. И. Титано-тантало-ниобаты (свойства, особенности состава и условия образования). «Недра», 1974.
- Горжевская С. А., Сидоренко Г. А., Смороков И. Е. Новая модификация фергусонита.— β -фергусонит.— В кн.: Геология месторождений редких элементов, вып. 9. Госгеолтехиздат, 1961.
- Здорик Т. Б., Филягина Н. К. Находка линдокита и фергусонита в карбонатах.— В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 17. «Наука», 1966.
- Здорик Т. Б., Куприянова И. И., Кумскова Н. М. Кристаллический ортит из некоторых метасоматических образований Сибири.— В кн.: Минералы СССР, вып. 15. «Наука», 1964.
- Комков А. И. О фергусоните.— Зап. ВМО, 1957, ч. 86, вып. 4.
- Комков А. И. О кристаллической структуре и химической конституции самарскитов.— ДАН СССР, 1965, 160, № 3.
- Комков А. И. Структура природного фергусонита и его полиморфной модификации.— Кристаллография, 1959, 4, вып. 6.
- Макаровичкин Б. А., Милеев Д. А., Александров В. Б. О цериевой разновидности фергусонита.— В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 16. «Наука», 1965.
- Проценко Е. Г. Кристаллический фергусонит из пегматитов.— В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 16. «Наука», 1965.
- Фельдман Л. Г., Коноплева И. Б. О гадолините из амзонитовых пегматитов одного из районов Восточной Сибири.— В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 17. «Наука», 1966.
- Фельдман Л. Г., Сурков В. К., Столярова Т. И., Чернова Н. И. О находке кристаллического β -фергусонита в метасоматически измененных гранитах Северного Тянь-Шаня.— Там же.
- Keller C. Über ternäre Oxide des Niobs und Tantals vom Typ ABO_4 .— Z. anorg., allgem. Chem., 1962, 318, H. 1—2.
- Steuhl H. H. Die Mischkristallreihe im System $NaNbO_4$ — $YbNbO_4$.— N. Jb. Mineral. Mh., 1965, H. 2.
- Stubican V. S. High-temperature transitions in rare-earth niobates and tantalates.— J. Amer. Ceram. Soc., 1964, 47, N 2.

И. И. КУПРИЯНОВА, Т. И. ГЕТМАНСКАЯ, А. П. ЖУХЛИСТОВ,
Л. С. СОЛНЦЕВА, А. В. ПОЛОСИН

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ СЛЮД РЕДКОМЕТАЛЬНЫХ ГРЕЙЗЕНОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

В грейзеновых месторождениях бериллия, олова и вольфрама наблюдается большое разнообразие слюд. Изучение зависимости их состава и структурных особенностей от условий генезиса может выявить дополнительные поисково-оценочные критерии редкометальных месторождений. Основой исследования послужило сопоставление генетических, химических и структурных данных. Последние были получены в результате анализа электронограмм от текстур, снятых на высоковольтном электронографе ИГЕМ АН СССР, которые больше всего подходят для идентификации политипных модификаций, оценки совершенства структур и выявления их тонких различий.

Широкие вариации химического состава слюд указанных месторождений послужили предпосылками для выяснения некоторых вопросов изоморфизма в группе слюд. Были проведены также исследования слюд ИК-методами Мессбауэра и ИК-спектроскопии для получения данных о степени ди- и триоктаэдричности слюд и характере распределения изоморфных катионов по разным структурным позициям.

Химический состав слюд и его зависимость от условий генезиса. В грейзеновых месторождениях бериллия, олова и вольфрама широко распространены мусковиты, протолитиониты и биотит-флогопиты.

Составы изученных слюд детально представлены в табл. 1, 2 и нанесены на треугольные диаграммы по соотношению атомных процентов кремния, суммы трехвалентных ионов (R^{3+}), суммы двухвалентных ионов и лития ($R^{2+} + Li$) и соотношению лития, двух- и трехвалентных катионов (рис 1). Примечательной особенностью исследованного материала является наличие, помимо типичных мусковитов, своеобразных слюд, которые с большим или меньшим правом можно условно обозначить как Fe-, Mg- или Li-мусковиты. Они характеризуются примерно такими же пределами замещения Si на Al в тетраэдрах, как в мусковитах, и частичным замещением Al в октаэдрах переменными количествами Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg, Li, так что сумма октаэдрических катионов (Y) несколько превышает число 2, в связи с чем отрицательный заряд октаэдрической сетки (g_0) существенно меньше, чем у фенгитов. Эти образцы в свою очередь можно подразделить на две-три группы (см. табл. 2), различающиеся относительными количествами Fe, Mg, Li.

Для тех образцов, которые отличаются более высоким содержанием октаэдрического Al, применение термина «мусковит» (с соответствующей добавкой Fe-, Mg-, Li-) представляется вполне правомерным, так как понятие «мусковит» ассоциируется с Al в качестве преобладающего октаэдрического катиона в условиях малого заряда октаэдрической сетки и преобладания калия среди межслоевых катионов. В противоположность этому образцы со значительно более низким (порядка 1,0) содержанием октаэдрических катионов Al и более высоким содержанием Fe (0,7–1,0) при общем количестве октаэдрических катионов заметно выше двух (обр. КТ-16, Сар-43) по своему составу и структурно-минералогическим особенностям выходят за рамки существующих классификационных схем

Таблица 1. Химический состав слюд * (вес.%)

Оксид	Мусковиты						Fe-Mg-мусковиты						Фенгиты		Ди-три-слоуды		
	C-273	Боев.	Cr-33-48	C-294	МА-206	Д-240	C-527	34-63	ВВ-5	КВ-СЗ-3	КО-13	Ш-568	34-556	Ш-703	427	КТ-16	Сар-43
SiO ₂	46,20	45,72	43,96	43,38	46,60	45,54	44,78	47,12	46,26	44,78	46,38	44,80	46,94	47,00	53,52	41,24	44,48
Al ₂ O ₃	36,19	35,09	35,79	34,94	33,16	32,91	29,61	28,31	30,74	30,60	27,81	28,00	27,37	24,30	22,18	21,43	22,19
TiO ₂	0,08	0,03	0,02	0,01	0,30	0,21	0,13	0,19	0,38	0,29	0,22	0,054	0,11	—	0,16	0,05	0,16
Fe ₂ O ₃	0,95	1,14	0,35	1,70	0,88	0,88	2,29	0,62	1,20	1,87	0,67	1,90	0,01	2,72	2,22	3,26	4,85
FeO	0,54	—	—	1,23	1,52	3,22	4,62	1,48	1,64	2,06	6,16	6,08	2,73	4,22	0,46	12,32	7,98
MgO	0,07	1,12	0,25	0,21	1,12	0,62	0,24	4,88	2,64	2,05	0,34	0,23	6,06	0,89	3,52	0,95	0,68
CaO	0,10	0,09	—	0,48	0,39	0,16	0,83	0,10	0,11	0,10	0,96	0,42	0,31	1,64	—	2,19	1,58
MnO	0,27	—	0,70	0,21	0,09	0,32	0,25	0,096	0,12	0,20	1,49	0,60	0,10	0,40	0,34	0,46	0,75
Mn ₂ O	0,30	0,40	0,40	0,27	0,50	0,50	0,35	0,83	0,83	0,50	0,90	0,20	0,73	—	0,34	0,45	0,09
K ₂ O	10,20	9,74	12,00	10,58	10,50	10,00	10,00	9,33	9,83	10,00	10,31	10,00	9,96	11,20	11,27	9,67	9,79
Li ₂ O	0,064	0,017	0,31	0,048	0,10	0,30	0,24	0,65	0,40	0,50	0,40	0,73	0,73	0,57	0,096	0,60	0,68
Rb ₂ O	0,20	—	—	0,16	0,14	0,26	0,19	0,39	0,28	0,41	—	0,38	0,33	—	0,30	0,60	0,41
Cs ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	0,0195	0,0095	0,0105	—	—	0,018	—	0,02	0,03	0,02
H ₂ O ⁻	0,02	—	—	0,52	0,34	0,24	0,98	0,34	0,73	0,20	—	0,60	0,75	—	—	—	0,10
H ₂ O ⁺	5,08	4,79	4,00	4,26	4,20	4,18	5,02	3,54	4,84	5,04	3,18	3,28	2,50	4,80	4,82	5,70	3,93
F	0,56	0,74	0,70	0,89	0,56	1,35	2,59	3,11	1,92	2,22	2,50	3,77	1,40	2,60	0,89	2,08	3,40
Σ	100,82	98,88	98,48	98,89	100,40	100,69	102,12	100,91	101,93	100,73	101,32	101,04	100,05	100,34	100,14	101,03	101,09
O=F ₂	-0,23	-0,31	-0,29	-0,37	-0,24	-0,57	-1,09	-1,31	-0,81	-0,93	-1,05	-1,58	-0,26	-1,09	-0,37	-0,87	1,43
Σ	100,59	98,57	98,19	98,52	100,16	100,12	101,03	99,60	101,12	99,80	100,27	99,46	99,79	99,25	99,77	100,16	99,66
Автор	Сырицо Л. Ф., 1966	Шацкая В. Т. (Нови- кова, Шац- кая, 1967)	Аюлдинов В. Н., 1968 г.	Гетманская Т. И. (Вруб- левская и др., 1974)	»	»	»	Куприянова И. И.	»	»	Борилсва, 1964	Гетманская Т. И.	»	»	»	Куприянова И. И.	Гетманская Т. И.
Аналитик				Студнева Л. П., Черепнина В. И.	Студнева Л. П., Колмаши- кова А. И.	»	»	Студнева Л. П., Черепнина В. И.	Беласина В., Шурыгина И. И.	»	»	Студнева Л. П., Колмаши- кова А. И.	Куприянова И. И.	Столяркова Т. И.	Шурыгина С. П.	Колотни- нова А. А.	

* Цифры, отмеченные двумя звездочками, относятся к месторождению Урала.

Таблица 1 (окончание)

Окислы	Протолитиониты					Флогопиты							Биотиты			
	Ш-694	186	У20-20	Ш-497	Ш-454	34-116	ВВ-4	34-47а	34-6	34-38	105-11	Зшт-15	70 **	710 **	У-1447	
SiO ₂	41,38	43,30	40,67	40,34	37,79	41,74	41,56	42,05	45,12	40,56	39,50	40,80	34,40	36,00	35,34	
Al ₂ O ₃	24,63	21,20	22,46	22,50	20,90	12,20	14,24	15,54	10,56	14,72	16,41	15,80	12,80	12,90	15,67	
TiO ₂	0,19	0,98	0,37	—	0,50	0,12	0,60	0,44	0,047	0,93	1,75	0,80	10,20	5,40	1,18	
Fe ₂ O ₃	0,70	2,32	He обн.	2,93	0,96	0,57	1,11	He обн.	0,58	1,86	3,35	2,14	4,81	4,50	4,52	
FeO	13,20	11,14	13,82	12,40	17,36	4,54	5,34	7,62	6,64	6,25	9,49	11,68	11,15	13,23	26,25	
MgO	0,22	0,33	2,08	2,79	0,42	22,95	18,94	16,59	21,86	18,44	17,35	16,08	9,44	11,85	1,30	
CaO	0,31	0,14	0,98	0,80	—	0,30	0,11	0,30	1,56	0,39	0,71	He обн.	4,60	2,42	0,57	
MnO	1,40	2,21	1,48	0,20	1,63	0,12	0,34	0,39	0,225	0,25	0,18	0,27	1,28	1,28	0,14	
Mn ₂ O	0,20	0,58	0,19	0,69	0,45	0,95	0,38	0,38	0,49	0,38	0,16	0,27	0,53	0,63	0,15	
K ₂ O	10,0	9,74	9,89	10,74	9,68	9,43	9,50	9,82	7,84	9,00	7,21	8,12	5,57	6,55	9,44	
Li ₂ O	1,85	2,46	2,20	1,97	1,82	0,49	0,95	1,10	0,62	0,90	0,39	0,26	0,15	0,226	0,26	
Rb ₂ O	0,51	0,60	—	—	0,56	—	0,31	0,50	0,039	0,35	0,22	0,33	0,058	0,084	0,47	
Cs ₂ O	—	0,067	—	—	0,015	—	0,024	0,047	0,007	0,058	0,05	0,063	0,0026	0,0026	—	
H ₂ O ⁻	0,30	—	—	—	0,45	—	1,20	0,13	—	0,15	—	—	—	—	0,24	
H ₂ O ⁺	2,39	1,02	4,44 **	0,63	5,26	3,33 **	1,98	2,59	1,18 **	2,40	2,24 **	0,96 **	2,69	2,91	4,10 **	
F	4,50	4,87	3,39	6,50	4,01	3,25	6,24	4,58	6,80	5,93	1,96	3,46	2,44	2,09	0,60	
Σ	101,78	100,96	101,37	102,49	101,81	99,99	102,82	102,08	103,58	102,57	100,97	101,03	100,12	100,07	100,23	
O=F ₂	-1,89	-2,04	-1,43	-2,73	-1,69	-1,36	-2,63	-1,92	-3,86	-2,50	-0,82	-1,46	-1,02	-0,87	-0,25	
Σ	99,88	98,92	99,94	99,76	100,12	98,63	100,19	100,16	99,62	100,07	100,15	99,57	100,10	99,20	99,98	
Автор	»	Симонова Л. И.	Курлянова И. И.	Гегманская Т. И.	»	Курлянова И. И.	»	»	»	»	»	»	Симонова Л. И.	»	Беспалько Н. А. 1970 г.	
Аналитик	Студнева Л. П., Коломни- цова А. И.	Наклинас Е. А.	Дорофеева К. А.	Столярова Т. И.	Пурусова С.	Алфеева Г. И., Янина Р. П., Коломни- цова А. И.	Беласина В. Р., Шургина И. И.	Янина Л. М., Коломни- цова А. И.	ХАЛ ВНИИСИМС	Беласина В. Р., Шургина И. И.	ХАЛ ВНИИСИМС	ХАЛ ВНИИСИМС	Наклинас Е. М.	Наклинас Е. М.		

Таблица 2

Формульные количества и структурная характеристика слюды

Образец	Номер образца	Si	Al _T	Ti	Al _o	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mn	Mg	Li	Y	K	
Мусковит	C-273	3,07	0,93	—	1,90	0,04	0,03	0,02	0,02	0,02	2,03	0,87	
	Боев	3,08	0,92	0,001	1,86	0,06	—	—	0,12	0,004	2,04	0,84	
	Сг-33-4	3,00	1,00	0,001	1,88	0,02	—	0,04	0,02	0,08	2,04	1,04	
	C-294	2,99	1,01	—	1,83	0,09	0,07	0,01	0,02	0,01	2,03	0,93	
	МА-206	3,16	0,84	0,02	1,73	0,04	0,09	0,01	0,11	0,03	2,03	0,91	
	Д-240	3,09	0,91	0,01	1,72	0,04	0,18	0,02	0,06	0,08	2,11	0,87	
Fe-мусковит	C-527	3,15	0,85	0,01	1,60	0,12	0,27	0,01	0,02	0,07	2,10	0,90	
	Mg-	3,20	0,80	0,01	1,46	0,03	0,08	0,01	0,49	0,18	2,26	0,81	
	Mg-Fe-	ВВ-5	3,14	0,86	0,02	1,60	0,06	0,09	0,01	0,27	0,11	2,16	0,85
	Mg-Fe-	Кв-СЗ-3	3,10	0,90	0,01	1,59	0,10	0,12	0,01	0,21	0,14	2,18	0,88
	Fe-	КО-13	3,20	0,80	0,01	1,46	0,04	0,36	0,08	0,04	0,11	2,10	0,90
	08	И-568	3,16	0,84	—	1,49	0,10	0,36	0,04	0,02	0,21	2,22	0,90
Li-Mg-		34-556	3,18	0,82	—	1,36	—	0,15	0,01	0,61	0,20	2,33	0,86
Li-фенгит		И-703	3,33	0,67	—	1,36	0,15	0,25	0,02	0,09	0,16	2,03	1,01
Фенгит		427	3,61	0,39	0,01	1,38	0,11	0,03	0,02	0,36	0,03	1,94	0,97
Ди-три-слюды		Сар-43	3,22	0,78	0,01	1,12	0,26	0,48	0,04	0,08	0,20	2,19	0,90
КТ-16		3,10	0,90	0,02	0,99	0,18	0,78	0,03	0,10	0,18	2,28	0,92	
Протолигионит	И-694	3,01	0,99	0,01	1,12	0,04	0,80	0,09	0,02	0,54	2,62	0,93	
	186	3,11	0,89	0,11	0,90	0,12	0,66	0,14	0,07	0,71	2,67	0,89	
	У-20-20	3,01	0,91	0,02	0,94	—	0,85	0,01	0,23	0,65	2,76	0,93	
	И-497	2,94	1,06	—	0,88	0,16	0,76	0,11	0,30	0,58	2,69	1,00	
	И-454	2,94	1,06	0,03	0,86	0,06	1,13	0,01	0,05	0,57	2,81	0,96	
	34-116	3,02	0,98	—	0,06	0,03	0,28	0,02	2,34	0,07	2,79	0,89	
Флогопит	ВВ-4	3,00	1,00	0,07	0,21	0,06	0,32	0,02	2,04	0,28	3,00	0,87	
	34-47а	3,03	0,97	0,02	0,34	—	0,46	0,02	1,78	0,32	2,94	0,90	
	34-6	3,20	0,80	—	0,09	0,03	0,40	0,02	2,32	0,18	3,03	0,71	
	34-38	2,94	1,06	0,05	0,20	0,10	0,38	0,02	1,99	0,26	3,00	0,83	
	105-11	2,80	1,20	0,09	0,18	0,18	0,56	0,01	1,84	0,11	2,97	0,66	
	Зшт-15	2,94	1,06	0,04	0,29	0,12	0,64	0,02	1,73	0,08	2,92	0,75	
Биотит	701	2,68	1,32	0,24	0,04	0,33	0,84	0,10	1,27	0,06	2,88	0,64	
	710	2,76	1,24	0,12	0,02	0,28	0,92	0,09	1,46	0,08	2,97	0,70	
	Сидерофиллит	У-1447	2,84	1,16	0,07	0,33	0,28	1,76	0,01	0,16	0,08	2,69	0,97

Таблица 2 (окончание)

Образец	Номер образца	Na	Ca	X	OH	F	$-q_T$	$-q_0$	Политип	$b_{расч.}$ Å	$b_{электр.}$ эксп. Å	$b_{рент.}$ эксп. Å	$b_{примес.}$ Å
Мусковит	C-273	0,04	0,01	0,93	1,88	0,12	0,93	0,02	$2M_1$	9,01	9,00		
	Боев	0,06	—	0,90	1,84	0,16	0,92	0,09	$2M_1$	9,01	8,99		
	Cr-33-4	0,05	—	1,09	1,85	0,15	1,00	0,09	$2M_1$	9,03	8,96	8,96	9,16
	C-294	0,04	0,03	1,00	1,76	0,24	1,01	0,05	$2M_1$	9,03	8,96		
	МА-206	0,07	0,03	1,01	1,88	0,12	0,84	0,18	$2M_1$	9,03	9,02		
	Д-240	0,07	0,01	0,95	1,71	0,29	0,91	0,08	$2M_1$	9,03	8,99		9,21
Fe-мусковит	C-527	0,05	0,04	0,99	1,46	0,54	0,85	0,23	$2M_1$	9,05	9,02		
	Mg-	34-63	0,11	—	0,92	1,34	0,67	0,80	$2M_1$	9,04	9,00	9,04	
Mg-Fe-	ВВ-5	0,11	0,01	0,97	1,69	0,41	0,86	0,09	$2M_1$	9,04	9,03		
Mg-Fe-	Кв-СЗ-3	0,07	—	0,95	1,52	0,48	0,90	0,07	$2M_1$	9,04	9,03		
Fe-	КО-13	0,12	0,07	1,09	1,46	0,54	0,80	0,39	$2M_1$	9,05	9,04		
Li-Fe-	Ш-568	0,03	0,03	0,96	1,16	0,84	0,84	0,42	$2M_1 \approx 3T$	9,06	9,05		
Li-Mg-	34-556	0,10	—	0,96	1,12	0,58	0,82	0,18	$2M_1$	9,06	9,04	9,06	
Li-фенгит	Ш-703	—	0,12	1,13	1,42	0,58	0,67	0,59	$2M_1$	9,05	9,04		
Фенгит	427	0,05	—	1,02	1,81	0,19	0,39	0,64	$2M_1 > 2M_2$	9,01	8,97 ($2M_1$) 5,18 ($2M_2$)		
Ди-три-слюды	Сар-43	0,01	0,12	1,03	1,23	0,77	0,78	0,42	$1M$	9,08	9,10		9,00
	КТ-16	0,06	0,18	1,16	1,50	0,50	0,90	0,31	$1M$	9,12	9,11		8,97
	Ш-694	0,03	0,02	0,98	0,97	1,03	0,99	0,12	$1M (3T) > 2M_1$	9,13	9,17		8,94; 9,00; 9,07
Протолитионит	186	0,08	0,02	0,99	0,88	1,12	0,89	0,13	$1M$	9,13	9,14		
	У-20-20	0,03	0,08	1,04	1,21	0,79	0,99	0,15	$3T$	9,15	9,13	9,156	
	Ш-497	0,10	0,06	1,16	0,63	1,37	1,06	0,16	$1M (3T)$	9,16	9,19		8,04; 9,00
	Ш-454	0,06	—	1,02	1,01	0,99	1,06	-0,03	$2M_1 > 1M (3T)$	9,105	8,99		
Флогопит	34-116	0,14	0,01	1,04	0,80	0,91	0,98	0,40	$1M (3T)$	9,19	9,14	9,186	
	ВВ-4	0,05	—	0,92	0,68	1,42	1,00	-0,13	$1M (3T)$	9,20	9,14		
	34-47а	0,06	0,02	0,98	0,96	1,04	0,97	0,04	$2M_1$	9,19	9,16	9,162	
	34-6	0,07	—	0,78	0,22	1,78	0,80	0,00	$1M (3T)$	9,175	9,15	9,174	
	34-38	0,05	0,02	0,90	0,64	1,36	1,06	-0,14	$1M (3T)$	9,20	9,18		
	105-11	0,02	0,05	0,73	0,53	0,44	1,20	-0,34	$1M (3T)$	9,21	9,21		
	Зшт-15	0,04	—	0,79	0,23	0,79	1,06	-0,24	$1M (3T)$	9,20	9,20		
Биотит	701	0,09	—	0,73	—	0,70	1,32	-0,60	$1M (3T)$	9,25	9,22		
	710	0,10	—	0,80	—	0,54	1,24	-0,42	$1M (3T)$	9,25	9,21		
Сидерофиллит	У-1447	0,02	0,05	1,04	1,84	0,16	1,16	0,03	$1M$	9,27	9,23		

* $b_{расч} = 8,845 + 0,099K + 0,062Mg + 0,107Fe^{2+} + 0,077Fe^{3+} + 0,166Ti + 0,08Al_T + 0,036Li$.

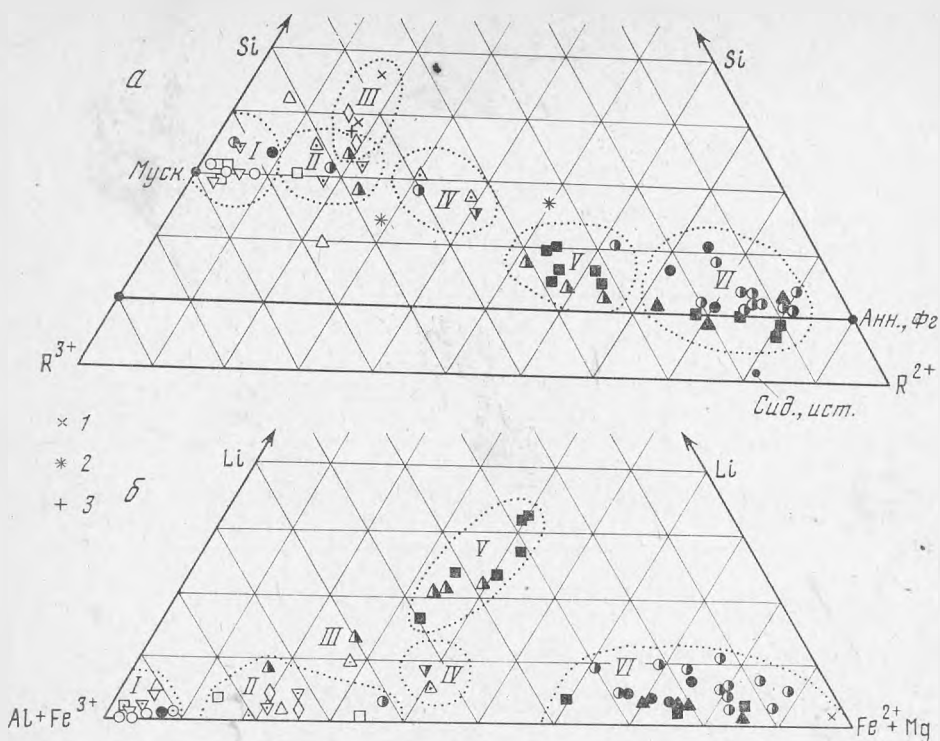


Рис. 1. Треугольные диаграммы состава слюд по соотношению атомных процентов кремния (Si): суммы трехвалентных ионов (Fe^{3+}) и суммы двухвалентных ионов лития (R^{2+}) (а) и по соотношению атомных процентов лития, трехвалентных и двухвалентных катионов (б)

I — мусковиты; II — Fe-Mg-мусковиты и фенгиты; III — Li-фенгиты; IV — ди-три-слюды; V — протолитиониты; VI — биотиты и флогопиты. Разные знаки обозначают слюды различных месторождений

и, по-видимому, заслуживает отдельного названия. В настоящей работе для них принято условное обозначение «малолитиевых ди-три-слюд». Е. П. Соколова, Л. Ф. Сырицо, М. Л. Зорина (1974) характеризуют подобные слюды как промежуточные.

Л. П. Ермилова (1964) ранее описала аналогичную слюду и отнесла ее к сидерофиллиту. Однако вряд ли это справедливо, так как сидерофиллит (Дир, Хауи, Зусман, 1966) характеризуется типично триоктаэдрическими слоями и повышенным числом ($>1,0$) ионов Al, замещающих Si в тетраэдрах.

Как видно из табл. 2, рассматриваемые ди-три-слюды имеют следующие отличительные особенности: а) малое содержание Al (по сравнению с мусковитами); б) избыточное содержание октаэдрических катионов (величина $y \geq 2,2$); в) количество Al, близкое к 1,0; г) значительный отрицательный заряд октаэдрической сетки; д) относительно низкое содержание Li ($\sim 0,2$) по сравнению с широко известными литиевыми ди-три-октаэдрическими слюдами.

В исследованных месторождениях встречаются также образцы, которые с достаточным основанием можно отнести к фенгиту (обр. 427, Ш-703), так как они характеризуются пониженным количеством Al, высоким отрицательным зарядом октаэдрической сетки ($> 0,4$), но пониженным ($< 0,8$) — для тетраэдрической сетки. В отличие от литиевых фенгитов (Коваленко и др., 1971) и упомянутых ди-три-слюд, они являются практически диоктаэдрическими ($Y \approx 2$).

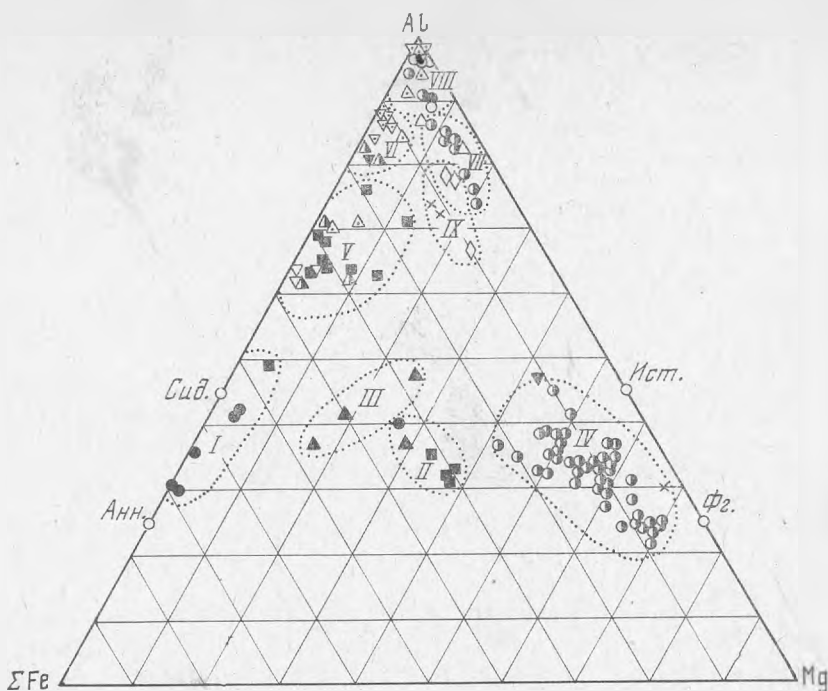


Рис. 2. Треугольная диаграмма состава слюдов по соотношению атомных процентов алюминия, суммарного железа и магния

I — сидерофиллиты и лепидомеланы из месторождений формации щелочных метасоматитов; II — биотиты из гранитов и гранодиоритов; III — биотиты из месторождений ранней стадии отложения среди гранодиоритов; IV — флогопиты из месторождений ранней стадии отложения среди ультраосновных и основных пород; V — протолитиониты и ди-три-слюды; VI — мусковиты из месторождений ранней стадии отложения и кислотного выщелачивания (ранние генерации); VII — мусковиты из месторождения ранней стадии выщелачивания среди ультраосновных пород; VIII — мусковиты из месторождений поздней стадии отложения и кислотного выщелачивания (поздние генерации); IX — фенгиты и сколиты

Распределение катионов по структурным позициям согласно табл. 2 показывает, что изоморфные замещения в ди- и ди-триоктаэдрических слюдах представляют собой комбинацию двух схем: 1) R^{3+} на R^{2+} , с одновременным уменьшением степени замещения Si^{4+} на Al_T и 2) $2R^{3+}$ на $3R^{2+}$, без изменения состава тетраэдрической сетки. Первая схема преобладает в фенгитах, вторая — в ди-три-слюдах.

Образцы слюдов, представленные в нижней части табл. 2, по своим структурно-химическим особенностям находятся по другую сторону пробела, разделяющего ди- и триоктаэдрические слюды. Для протолитионитов величина Y лежит в интервале $2,6 < Y \leq 2,8$. Пониженным значениям Y характеризуется и сидерофиллит, в связи с чем его октаэдрический заряд близок к нулю. Для нескольких образцов флогопита и биотита получены аномальные значения зарядов сеток, однако это может быть следствием наличия примесей и отдельных погрешностей химического анализа.

Состав слюдов закономерно зависит от типа месторождений. На диаграмме $Al - \Sigma Fe - Mg$, построенной с учетом литературных данных (рис. 2), можно выделить несколько групп слюдов, имеющих свою специфику по составу и генезису.

I. Наиболее железистые слюды ряда сидерофиллит-аннит характерны для бериллиевых месторождений формации щелочных метасоматитов. В составе этих слюдов соотношение между железом и алюминием определяется положением породы в метасоматической колонке. В породах внешних зон наблюдается аннит. По мере развития метасоматического (рудного)

процесса слюды обогащаются алюминием вплоть до сидерофиллита, слагающего сидерофиллитовые грейзены во внутренних зонах.

II. Биотиты из гранитных магматических пород содержат приблизительно одинаковое количество железа и магния, промежуточное положение они занимают и по содержанию алюминия.

Состав триоктаэдрических слюд из грейзенов ранней стадии отложения (группы III—V) определяется тремя факторами: влиянием вмещающих пород, расстоянием от материнского массива и петрохимическим типом интрузива. В грейзенах, залегающих за пределами гранитных массивов, слюды представлены биотитом и флогопитом.

III. Биотиты из грейзенов ранней стадии отложения, развивающихся в гранодиоритах, обогащены алюминием по сравнению с магматическими биотитами.

IV. Слюды из грейзенов ранней стадии отложения по ультраосновным породам варьируют от флогопита до истонита. При сопоставлении слюд из разных зон метасоматической колонки устанавливается их обогащение в процессе грейзенизации глиноземом, железом, кремнием, литием и обеднение магнием.

Таким образом, состав слюд в треугольнике биотит — истонит — флогопит колеблется в зависимости от соотношения железа, магния и глинозема во вмещающих породах.

V. Протолитиониты распространены на месторождениях, связанных с литий-фтористыми гранитами, залегающими в породах гранитного состава или в экзоконтактной зоне среди известняков и скарнов. Для месторождений, связанных с обычными лейкократовыми гранитами, протолитиониты не характерны. По мере перехода от ранних стадий к более поздним стадиям минералообразования на месторождениях этого типа протолитионит сменяется Li = Fe-мусковитом, а затем литийсодержащим мусковитом, т. е. постепенно слюды обедняются железом и литием и обогащаются алюминием.

Ди-три-слюды, в отличие от протолитионита, характерны для кварцевых и полевошпат-кварцевых жил на месторождениях, формирование которых сопряжено со стадией кислотного выщелачивания, в связи с лейкократовыми гранитами без ярко выраженной литий-фтористой специализации.

Мусковит является обычным минералом на месторождениях всех трех стадий грейзенового процесса. В высокотемпературных грейзеновых месторождениях ранней стадии отложения, где метасоматические породы сложены биотит-флогопитовыми слюдами, в составе жил и прожилков встречаются Fe = Mg -мусковиты. Наиболее обогащены магнием мусковиты из месторождений, залегающих среди ультраосновных пород, т. е. содержание этого элемента в значительной степени определяется влиянием вмещающих пород. В месторождениях стадии кислотного выщелачивания мусковит наряду с протолитионитом и ди-три-слюдами встречается как в метасоматических породах, так и в жильном выполнении. Для этих месторождений весьма характерна эволюция состава мусковитов: от ранних генераций мусковитов к поздним отчетливо проявляется «очищение» их состава с приближением к теоретической формуле за счет уменьшения количества железа, магния, лития и фтора (от группы VI к группе VIII, рис. 2).

Наиболее широко мусковиты развиты в грейзеновых месторождениях поздней стадии отложения, где они имеют состав, наиболее близкий к теоретическому для мусковита. И в этом случае некоторое влияние также оказывает состав вмещающих пород. Так, на флюорит-берилловом месторождении мусковиты из кварцевых жил, залегающих среди амфиболитов, несколько больше обогащены железом, чем мусковиты из прожилков и грейзенов среди известняков.

В гидротермальных месторождениях, более низкотемпературных, чем грейзеновые, диоктаэдрические слюды представлены фенгитом (Врублев-

ская и др., 1974) и сколитом (Новикова, Солнцева, 1975), т. е. наиболее высококремнистыми разновидностями диоктаэдрических слюд с повышенным содержанием Fe и Mg. Таким образом, при сопоставлении мусковитов от наиболее высокотемпературных до низкотемпературных отмечается волнообразное изменение их состава по содержанию железа, магния, кремния, алюминия, при минимальном содержании примесей в мусковитах стадии позднего отложения.

Электроннографическое исследование слюд. Основными структурными характеристиками слюд, которые целесообразно сопоставлять с особенностями химического состава и генезиса, являются политипная модификация и период в решетке. Эти величины, установленные по электронограммам от текстур, приведены в табл. 2. Для отдельных образцов даны также значения по рентгеновским данным, полученным в рентгеновской лаборатории ВИМС.

Как видно из табл. 2, в исследованном материале представлены разные политипные модификации.

Абсолютное большинство диоктаэдрических слюд относится к наиболее устойчивой для них модификации $2M_1$, что вполне естественно для высокотемпературного гидротермального процесса их образования. Не исключено, что возникновение модификации $3T$ в образце Ш-568 связано с его кристаллизацией в условиях высокой концентрации фтора в гидротермальном растворе. Как эффективный минерализатор фтор мог способствовать проявлению дальнедействующих сил структурного контроля, реализующих структуру $3T$. Сочетание модификаций $2M_1$ и $2M_2$ в фенгите 427, как отмечалось ранее (Врублевская и др., 1974), явилось следствием специфических приповерхностных условий образования. Параметры элементарных ячеек этих слюд меняются в значительных пределах (8,96—9,06 Å) в явном соответствии с вариациями химического состава.

Описанные выше ди-триоктаэдрические слюды электроннографически выделяются ярко выраженным своеобразием. Прежде всего обращают на себя внимание значения α , слишком большие для диоктаэдрических и слишком малые для триоктаэдрических слюд. Они относятся к политипной модификации $1M$ и характеризуются значительным отклонением угла $\beta = 101^\circ 15'$ от идеального значения ($-\cos \beta/a = 0,380$ вместо $1/3$).

Эти слюды характеризуются распределением интенсивностей рефлексов первого эллипса, являющимся характерным для диоктаэдрических слюд, тогда как соотношение интенсивностей шестого и седьмого эллипсов указывает на промежуточное положение этих слюд между ди- и триоктаэдрическими. Важно отметить, что подобные слюды, вероятно, представляют большую редкость, во всяком случае в практике электронографии они встретились впервые.

Их образование характерно для высокотемпературных стадий грейзенового процесса, сопряженного с массивами лейкократовых гранитов без литий-фтористой специализации.

Из выделенных по химическим данным пяти образцов протолитионита лишь два образца оказались мономинеральными, один (186) модификации $1M$, а другой (У-20-20) модификации $3T$ (возможно в сочетании с $1M$). Первый входит в состав лейкократового гранита, и есть основания считать его продуктом кристаллизации из расплава. Второй образовался в кварц-полевошпатовых жилах из высокотемпературного постмагматического раствора, богатого фтором и литием. Остальные три образца представляют собой смеси слюд разного состава. Протолитионит $3T(1M)$ представлен в образце Ш-497 с примесью еще двух диоктаэдрических слюд и в образце Ш-694, содержащем четыре слюды, с преобладанием протолитионита. Политипная модификация $3T$, по всей вероятности, относится к протолитиониту, а $2M_1$ — к диоктаэдрической слюде. В образце Ш-454 диоктаэдрическая слюда $2M_1$ преобладает над протолитионитом $3T$. Параметры протолитионита падают в пределах 9,13—9,19 Å.

Образцы флогопит-биотитов в основном относятся к модификации $1M$ (или $3T$, поскольку в электронограмме от текстур для триоктаэдрических слюд эти модификации не различаются). Единственное, но в то же время весьма интересное исключение составляет слюда 34-47а модификации $2M_1$, очень редкой для триоктаэдрических слюд. Этот флогопит отличается максимальным содержанием Al и Li, он образовался во внутренних зонах метасоматической колонки в парагенетической ассоциации с фукситом $2M_1$ (обр. 34—556), в условиях наиболее интенсивного воздействия Al-, Li-, F-содержащих растворов. При таком составе и условиях образования могла сыграть свою роль энергетическая предпочтительность политипа модификации $2M_1$, которая наиболее четко выступает в случае диоктаэдрических слюд. Параметры b этих слюд изменяются в интервале 9,14—9,22Å.

Изолированное положение в таблице занимает образец У-1447, который в некотором приближении можно считать сидерофиллитом, так как, хотя он и содержит значительное для триоктаэдрических слюд количество трехвалентных октаэдрических катионов, в нем не хватает двухвалентных катионов, не все октаэдры заселены и меньше степень замещения Si на Al в тетраэдрах. В структурном отношении это выразилось в искажении идеального моноклинного угла, снявшем неопределенность в диагностике политипной модификации $1M$ или $3T$ в пользу $1M$. Этот образец характеризуется максимальным для всех изученных слюд значением $b = 9,23\text{Å}$. Упомянутые отличия данной слюды от обычного сидерофиллита, вероятно, связаны со спецификой ее образования в условиях относительно высокой активности кремнезема, в парагенетической ассоциации с кварцем, в своеобразном процессе кислотного выщелачивания.

При сопоставлении значений b с особенностями химического состава изученных слюд обращает внимание наличие некоторого несогласия между экспериментальными и вычисленными по регрессионной формуле В. А. Дрица (1971) значениями для ряда образцов. В значительной мере такие расхождения объясняются присутствием примесей других слоистых силикатов и микроворстков акцессорных минералов.

В других случаях может сказываться несовпадение химического состава всего образца и попавшей из суспензии в электронографический препарат фракции, не только более тонкой, но и, возможно, более легкой, так как при отсутствии примесей $b_{\text{эсп.}} \leq b_{\text{расч.}}$.

Исследование слюд методом ИК-спектроскопии. В данном исследовании ИК-спектры образцов слюд были получены на спектрофотометре ИР-20 (К. Цейсс, ГДР) из препаратов, приготовленных как эмульсия порошка слюды в вазелиновом масле.

По особенностям ИК-спектров (Стубичан, Рой, 1964_{г.}) исследованные слюды отчетливо подразделились на три группы: триоктаэдрические (биотиты, флогопиты), промежуточные (ди-три-слюды, протолиитониты) и диоктаэдрические (мусковиты, фенгиты) (рис. 3).

Сопоставление спектров слюд трех различных групп дает основание для следующих выводов.

Главная полоса Si, Al_т — O-колебаний позволяет проводить четко различие между триоктаэдрическими слюдами ($1005\text{—}1020\text{ см}^{-1}$), с одной стороны, и ди- и ди-триоктаэдрическими ($1025\text{—}1035\text{ см}^{-1}$), с другой. Таким образом, на положение этой полосы в спектрах калиевых слюд, в первую очередь оказывает влияние катионный состав октаэдрической сетки. В то же время для каждой из этих групп наблюдается явная зависимость (обратная) частоты поглощения от содержания Al_т (Лион, Тудденгам, 1965).

По степени проявления полосы при 980 см^{-1} изученные слюды также разбиваются на две группы, но по-другому: для триоктаэдрических и ди-триоктаэдрических такая дополнительная полоса наблюдается, а у мусковитов и фенгитов ее нет. В случае биотитов и флогопитов указанная форма основной полосы сопровождается появлением полос 815 и 775 см^{-1} ,

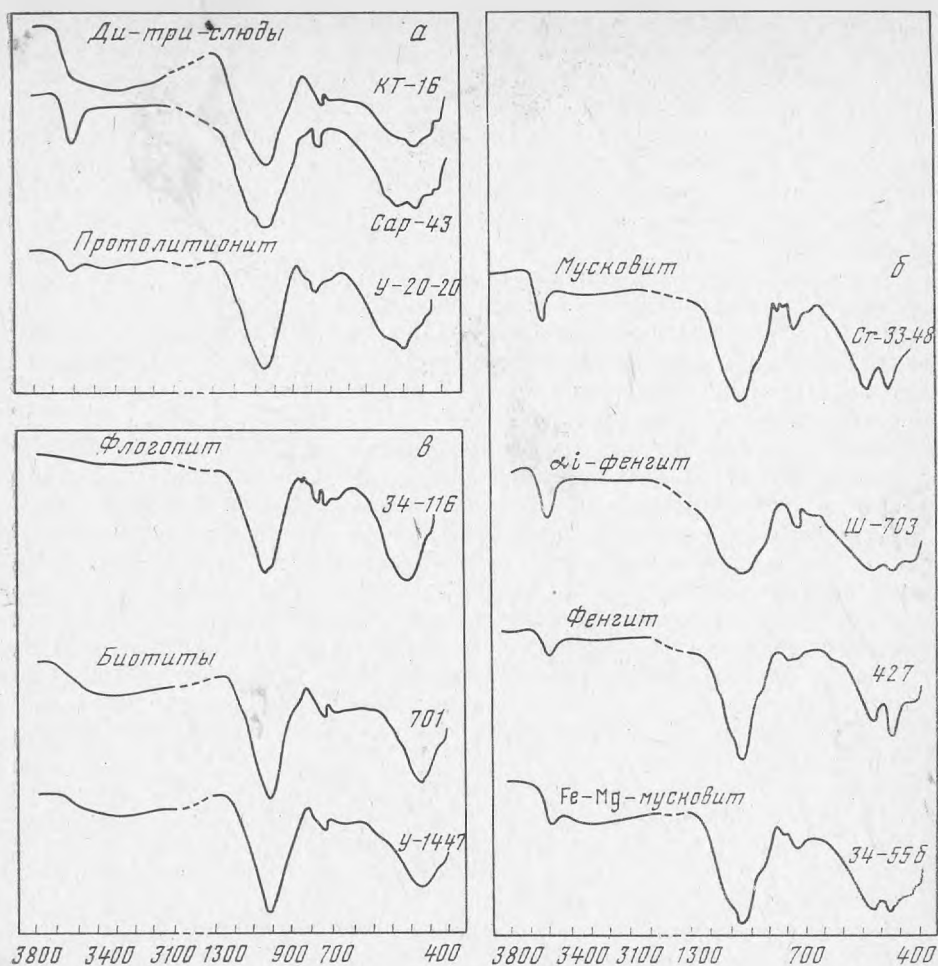


Рис. 3. ИК-спектры слюд

а в случае ди-триоктаэдрических слюд — появлением 790 и 770 см^{-1} , а также двух полос в области ОН колебаний (~ 3600 и $3650\text{—}3670$ см^{-1}).

Такое расщепление полос (и появление новых) можно рассматривать как признак распределения изоморфных катионов по микроблокам, где оно возникает: а) за счет взаимодействия расположенных в тетраэдрической сетке зон Si^{4+} и Al^{3+} (для образцов с полосами поглощения $815\text{—}790$, $770\text{—}775$ см^{-1}) с октаэдрическими ионами; б) за счет взаимодействия зон концентрации Fe^{2+} и Al^{3+} , размещенных в октаэдрах с тетраэдрическими катионами.

Выявляется слабо выраженная обратная зависимость между количеством тетраэдрического алюминия и частотой полосы $725\text{—}760$ см^{-1} . На частоту полосы $460\text{—}480$ см^{-1} оказывают влияние разные катионы как в октаэдрической (Архипенко, 1962; Архипенко, 1963), так и в тетраэдрической (Пластинина и др., 1969) координации. В нашем случае для диоктаэдрических и ди-триоктаэдрических слюд эта полоса находится в интервале $475\text{—}478$ см^{-1} , причем намечается, хотя и слабо выраженное, ее смещение в сторону более высокой частоты при увеличении количества Al_T . Для триоктаэдрических слюд ее колебания лежат в более низкочастотной области ($465\text{—}478$ см^{-1}) с обратной связью частоты поглощения и количества железа, что соответствует тенденции, выявленной Г. Б. Бокием и А. К. Архипенко, 1962 г. В литературе (Стубичан, Рой, 1964) указывается на за-

зависимость положения и интенсивности полосы 535 см^{-1} от содержания в диоктаэдрических слоистых силикатах (глинах и мусковитах) магния. На примере исследованных мусковитов и протолитионитов выявилась более четкая зависимость этой полосы от Al_0 , так как магний вместе с другими октаэдрическими катионами (Fe , Li , Mn и др.) играет в них подчиненную роль. Из-за сложности состава природных слюд выявленные для синтетических слюд линейные зависимости между вариациями состава и положениями полос поглощения, приобретают менее четкий статистический характер.

Для всех слюд интенсивность полос 3400 и $1600\text{--}1650\text{ см}^{-1}$, определяемых содержанием межслоевой воды, оказалась в зависимости от химического состава октаэдрических ионов. Согласно ИКС в присутствии ионов только одного или двух видов, например Al^{3+} и Fe^{2+} , содержание воды наименьшее, а при наличии ионов трех—четырех видов в сопоставляемых количествах содержание воды наибольшее.

Можно полагать, что в Mg-Fe-мусковитах (KO-13 , $34\text{-}556$, $34\text{-}63$) и биотитах (701 , 710) нет концентрации октаэдрических ионов по микроблокам, а в Fe-мусковите ($\text{C-}527$), флогопитах и сидерофиллите есть.

В спектре ди-триоктаэдрических слюд по сравнению с триоктаэдрическим числом полос в каждой характеристической для октаэдрической сетки области ($520\pm 5\text{ см}^{-1}$, 435 см^{-1} , $3580\text{--}3665\text{ см}^{-1}$) увеличивается в 2—3 раза. При этом смещение полос соответствует изменению химического состава. По аналогии с трактовкой ИК-спектров полевых шпатов и других соединений (Лазарев, 1968) подобное расщепление можно трактовать как свидетельство неравномерного распределения катионов октаэдрической сетки и их концентрации по ди- и триоктаэдрическим микроблокам.

Наиболее отчетливо характер размещения октаэдрических ионов можно определять по количеству полос поглощения в области колебаний OH ($3700\text{--}3550\text{ см}^{-1}$); если присутствуют одновременно несколько полос (например, $\text{OH} - \text{Al}$ и $\text{OH} - e^{2+}$), то это характеризует их распределение по микроблокам в октаэдрическом слое.

Исследование слюд методом ядерного гамма-резонанса (эффект Мессбауэра). Мессбауэровские исследования проведены на резонансном изотопе Fe^{57} , т. е. в слюдах ЯГР методом были исследованы кристаллохимические позиции ионов железа. Работа велась на мессбауэровском спектрометре типа ЯГРС-3. Измерения производили в геометрии пропускания (измерялся эффект резонансного поглощения). Пробы для измерения приготавливались прессованием, в виде тонких дисков из смеси порошка исследуемого минерала (навески от 180 до 500 мг, размельчение 200 меш.) с парафином.

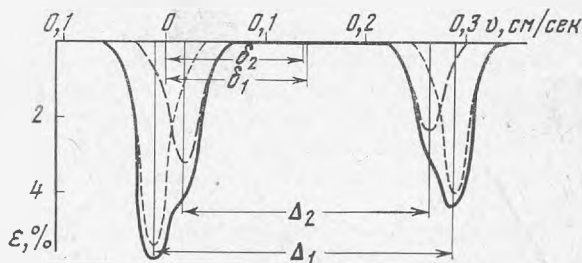
Калибровка шкалы доплеровских скоростей ЯГР-спектрометра проводилась по резонансным линиям химически чистой α -оксида железа. Нулевые значения скорости на графиках ЯГР-спектров даны относительно источника резонансных γ -квантов в матрице из нержавеющей стали. ЯГР-спектры измерялись при комнатной температуре. Часть проб, имеющих в своем составе трехвалентное железо (по данным ЯГР-спектрометрии), была исследована также при температуре жидкого азота с целью выявления самостоятельной минеральной фазы окисного железа в суперпарамагнитной форме (суперпарамагнитная фаза окислов и гидроксидов железа, проявляющаяся на ЯГР-спектрах в виде дублета линий при комнатной температуре, при температуре жидкого азота характеризуется шестилинейчатый спектром). В исследованных пробах не обнаружено окисного железа в виде обособленных минеральных форм.

Измеренные ЯГР-спектры могут быть описаны с помощью двух так называемых мессбауэровских параметров: изомерного сдвига ρ и квадратурного расщепления Δ . Изомерный сдвиг, определяемый как расстояние по шкале скоростей от нулевой точки до центра тяжести спектра, харак-

теризует валентность иона железа и степень ковалентности связи. Типичные величины δ для двухвалентных ионов 0,12—0,13 см/с. Для трехвалентных ионов — около 0,05 см/с. Для трехвалентных ионов железа в тетраэдрическом окружении характер связи отличается от чисто ионной и величина δ снижается до 0,04 см/с и менее.

Квадрупольное расщепление Δ определяется как расстояние по шкале скоростей между резонансными линиями и отражает взаимодействие квадратупольного электрического момента ядра железа с градиентом электрического поля на ядре. Квадрупольное расщепление сложным образом зависит от валентного состояния иона резонансного атома, геометрии и ионного состава координационных полиэдров. Типичные значения δ для двухвалентных ионов в октаэдрах от 0,20 до 0,30 см/с, для трехвалентных ионов в октаэдрическом окружении — от 0,04 до 0,10 см/с и для трехвалентных ионов в тетраэдрах — несколько более 0,05 см/с.

Рис. 4. Схема типичного ЯГР-спектра, состоящего из двух дублетов резонансных линий. Внешний дублет имеет параметры δ_1 и Δ_1 , внутренний — δ_2 и Δ_2 ; $\Delta_1 > \Delta_2$ и $\delta_1 > \delta_2$



Параметры δ и Δ показаны на рис. 4, на котором представлено схематическое изображение типичного ЯГР-спектра, состоящего из двух дублетов резонансных линий.

На приведенных ниже графиках ЯГР-спектров слюд по горизонтальной оси отложены величины доплеровских скоростей перемещения (v) источника излучения относительно пробы — поглотителя, а по вертикальной оси — величина резонансного поглощения (ϵ) в относительных единицах. Все измеренные спектры резко асимметричны: высокоскоростные резонансные пики менее интенсивны. Асимметрия спектров объясняется тем, что при прессовании пробы зерна минерала занимают ориентированные положения, при этом так же, как и в монокристаллах слюд, сказывается влияние анизотропии резонансного эффекта.

В настоящее время имеется значительное количество работ, посвященных различным аспектам мессбауэровских исследований слюд. Одной из наиболее обстоятельных работ является исследование, проведенное Каливиченко с соавторами (1973). В этой же работе приводится обширный список литературы. В приводимом ниже описании ЯГР-спектров исследованных образцов используются основные представления о связи между мессбауэровскими параметрами и структурно-химическими особенностями слюд, сформулированные в упомянутой работе.

ЯГР-спектры флогопитов (обр. 109-34, 34-47а, 34-127, 34-6, 34-116, Кв-1, Чр-26).

ЯГР-спектры исследованных образцов флогопитов очень мало отличаются друг от друга и являются весьма типичными для этой группы слюд (рис. 5).

Спектры состоят из двух плохо разрешенных дублетов линий, имеющих параметры Δ , равные 0,26 см/с и 0,24 см/с, и параметры δ , равные соответственно 0,13 см/с и 0,12 см/с. Значения параметров Δ и δ весьма характерны для ионов двухвалентного железа, занимающих соответственно *цис*- и *транс*-октаэдры во флогопитах.

Ширина неразрешенных высокоскоростных пиков составляет около 0,045 см/с (ширина одиночной линии — 0,026—0,030 см/с). Наблюдается небольшая асимметрия каждого из неразрешенных пиков, являющаяся

следствием большей интенсивности линий внешнего дублета по сравнению с резонансными линиями внутреннего дублета. Это говорит о том, что *цис*-октаэдры флогопитов заселены ионами железа в несколько большей степени, чем *транс*-октаэдры.

Судя по ЯГР-спектрам, заметных количеств трехвалентного железа в структуре исследованных флогопитов не имеется.

ЯГР-спектры протолитионитов обр. У-20-20, Ш-694). Спектры проб У-20-20 и Ш-694 близки по своим параметрам. Характер спектров идентичен спектрам флогопитов (рис. 6). Так же как и спектры флогопитов, спектры проб У-20-20 и Ш-694 имеют в своем составе два слабо разрешенных дублета резонансных линий двухвалентного железа, ионы которого занимают *цис*- и *транс*-октаэдры. Ширина неразрешенного высокоскоростного пика спектров 0,045 см/с. Линии внешнего дублета ($\Delta = 0,27$ см/с, $\delta = 0,13$ см/с) более интенсивны, чем линии внутреннего дублета ($\Delta = 215$ см/с, $\delta = 0,13$ см/с), т. е. в *цис*-октаэдрах количество ионов железа больше, чем в *транс*-октаэдрах.

Заметное резонансное поглощение, наблюдающееся на спектрах этих проб в области скоростей +0,07 — +0,09 см/с, вызвано ионами трехвалентного железа. Несколько большие по сравнению с ЯГР-спектрами флогопитов величины квадрупольных расщеплений дублетов двухвалентного железа можно отнести за счет большего искажения октаэдров в протолитионитах.

ЯГР-спектры мусковитов (обр. МА-206; Д-240; ТЧ-8; 34-55; С-527; 34-127) и ди-три-слюды (обр. КТ-16) (рис. 7). Сложившиеся представления о поведении ионов железа в мусковитах сводятся к тому, что двухвалентные ионы занимают *цис*-октаэдры, а *транс*-октаэдры остаются незаселенными. Вследствие резкого сокращения размеров *цис*-октаэдров по сравнению с *транс*-октаэдрами в мусковитах градиенты их электрических полей сильно различаются, что при заселенности ионами железа части *транс*-октаэдров в свою очередь приводит к существенному различию в величинах квадрупольных расщеплений существующих дублетов линий ЯГР-спектров. Таким образом, резонансные линии Fe^{2+} ионов в *цис*- и *транс*-позициях мусковитов должны быть разрешены значительно лучше, чем аналогичные линии ЯГР-спектров флогопитов.

ЯГР-спектры проб МА-206 и Д-240 могут служить великолепным подтверждением сказанного. На спектрах этих проб четко выделяется дублет линий (ионы Fe^{2+} в *цис*-октаэдрах) с параметрами $\Delta = 0,30$ см/с и $\delta = 0,13$ см/сек. Ширина высокоскоростного пика спектра примерно 0,03 см/сек, что говорит о принадлежности этого дублета линиям ионов железа, занимающим только одну структурную позицию. Линии ионов железа в *транс*-позициях выражены очень слабо (приблизительные значения Δ и δ составляют соответственно 0,22 см/с и 0,13 см/с). Спектры, кроме того, осложнены небольшими резонансными эффектами, обусловленными дублетом линий ионов трехвалентного железа (в области скоростей +0,02 см/с и +0,08 см/с).

ЯГР-спектры других проб этой серии, в том числе и пробы ди-три-слюды КТ-16, схожи между собой, но весьма существенно отличаются от только что описанных классических спектров мусковитов.

Спектры характеризуются очень широкими линиями (ширина высокоскоростных пиков составляет 0,06 см/с и более). В спектрах выделяется дублет линий двухвалентного железа с типичным для мусковитов квадрупольным расщеплением ($\Delta \approx 0,30$ см/с). Судя по резко выраженной асимметрии формы каждого из резонансных пиков ЯГР-спектров описываемых проб, преобладающий вклад в регистрируемый резонансный эффект вносит именно этот дублет. Это свидетельствует о том, что в данных образцах наибольшая заселенность ионами железа наблюдается для типичных мусковитовых *цис*-октаэдров. Однако, помимо этого характерного для мусковитов дублета резонансных линий, в ЯГР-спектрах проб Т4-8,

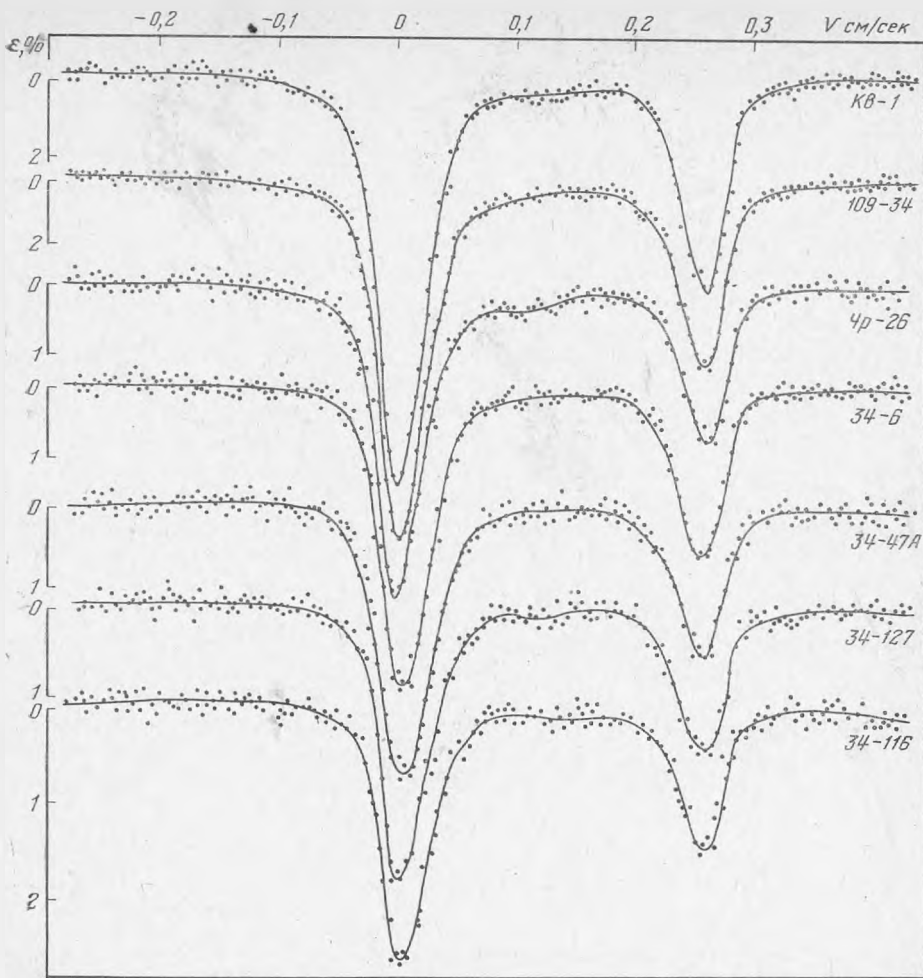


Рис. 5. ЯГР-спектры флогопитов

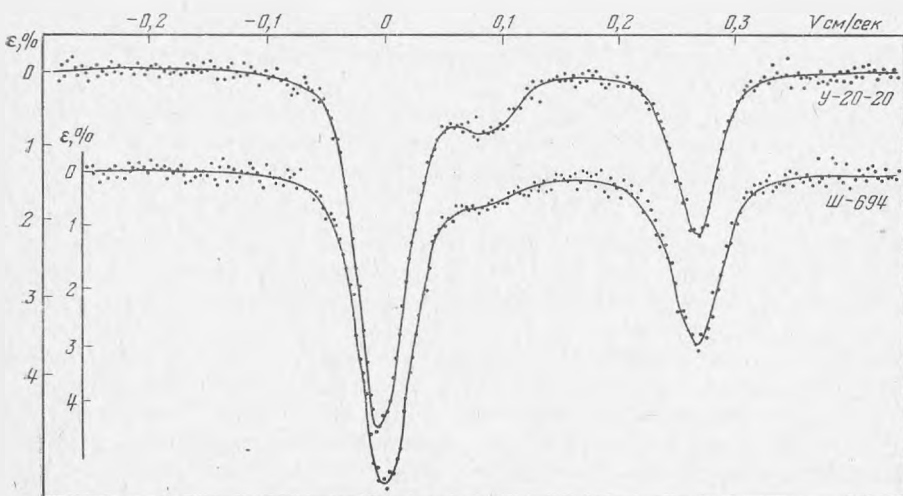


Рис. 6. ЯГР-спектры протолитионитов

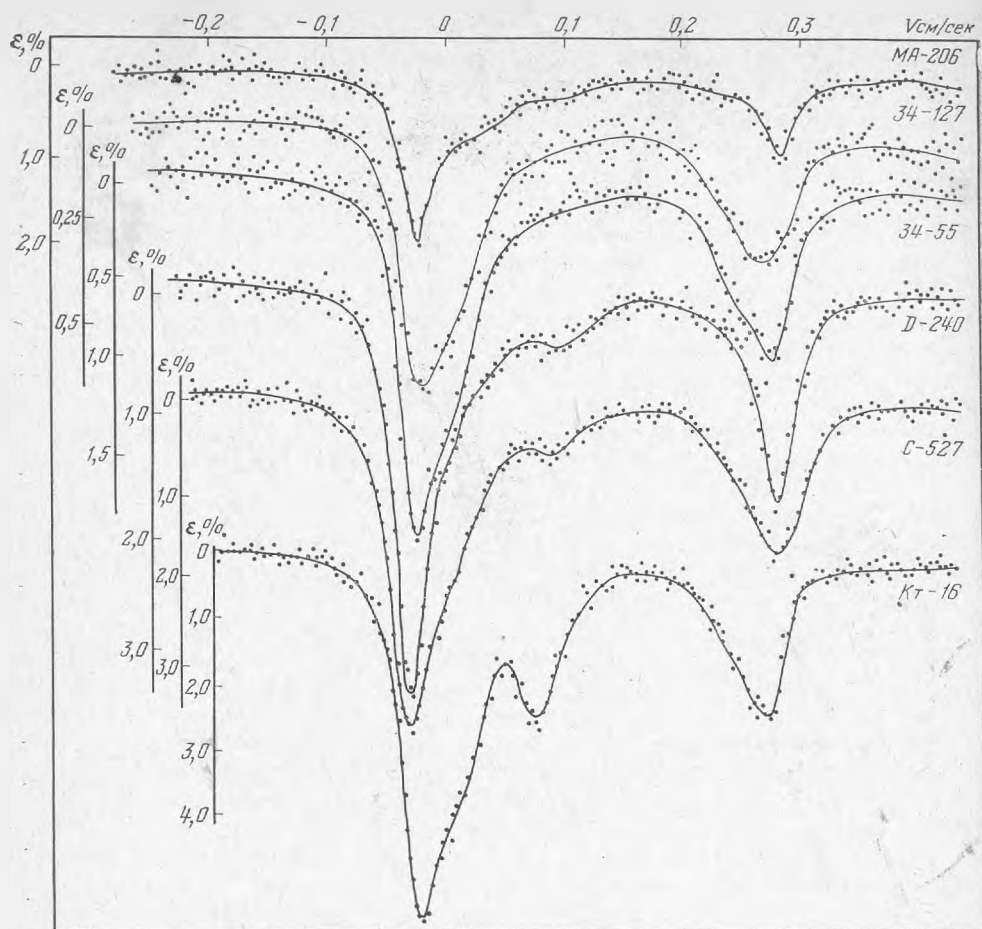


Рис. 7. ЯГР-спектры мусковитов и сидерофиллита

34-55, С-527, 34-127, КТ-16 для объяснения большой ширины линий необходимо предположить также наличие резонансных пиков двухвалентного железа, типичных для триоктаэдрических слюд. Заселенность этих добавочных позиций ионами железа уменьшается по мере перехода от позиций, характеризующихся дублетами резонансных линий с большими значениями Δ к позициям, которым соответствуют дублеты линий с меньшими значениями Δ .

В спектрах проб КТ-16, С-527 и Т4-8 в области положительных скоростей 0,08–0,09 см/сек отмечаются различные по интенсивности резонансные возмущения, вызванные трехвалентными ионами железа.

* * *

В результате комплексного исследования методами химического анализа, электронографии, ИКС и ЯГР слюд грейзеновых месторождений бериллия и вольфрама выявлена серия образцов со значительными вариациями состава и структуры.

Сам факт существования слюд с набором структурных формул, представленных в табл. 2, имеет важное структурно-минералогическое значение. Он демонстрирует реализацию в природе мусковитов с замещением в различных пределах октаэдрических катионов Al на катионы Fe, Mg и др. Выявлены разновидности фенгита, структурно-химические вариации протолитионитов, флогопитов и биотитов. Особого внимания заслуживают весьма своеобразные разновидности слюд, условно обозначенные как ди-три-слюды и сидерофиллит.

Значительный интерес представляют обнаруженные вариации степени заселения октаэдров, в том числе характеризуемые значениями $y \leq 2$, $y > 2$ (дефицит и избыток до значения $y = 2,3$ октаэдрических катионов по сравнению с диоктаэдрическим случаем), $y < 3$ (дефицит до значения $y = 2,7$ по сравнению с триоктаэдрическим случаем). Таким образом, серия исследованных образцов характеризуется разрывом непрерывного изменения степени заселения октаэдрических позиций в интервале значений y от 2,3 до 2,7, выражающим разрыв между ди- и триоктаэдрическими разновидностями слюд, представленных в табл. 2. Примечательны другие особенности химической конституции, сопровождающие вариации состава октаэдрических катионов, величины и соотношения тетраэдрического и октаэдрического заряда, состав межслоевых катионов.

При наличии подобного набора образцов слюд особенно важно и интересно получить и сопоставить их структурные характеристики, даваемые методом электронографии в сочетании с методами ИКС и ЯГР.

Были установлены вариации значений периодов e , сопровождающие различия химической конституции слюд, определены политипные модификации, находящиеся в закономерном соответствии с особенностями состава и гелезиса. Среди последних особенно примечательны модификации $1M$, $2M_2$, $3T$, представленные самостоятельно или в сочетании с модификацией $2M_1$.

Следует отметить показания спектральных методов на возможную группировку изоморфных замещений катионов по микроблокам и избирательное заселение *цис*- и *транс*-октаэдров в зависимости от количества и вида катионов.

Задачей дальнейших исследований является уточнение структурных особенностей слюд промежуточных составов и раскрытие структурного смысла наблюдаемых эффектов спектров ИК и ЯГР.

ЛИТЕРАТУРА

- Архипенко Д. К. Некоторые особенности инфракрасных спектров мусковитов.— Геология и геофизика, 1962, № 3.
- Архипенко Д. К. Применение инфракрасной спектроскопии к изучению изоморфизма в биотитах.— Журн. структ. химии, 1963, 4, № 2.
- Врублевская Э. В., Гегманская Т. И., Звягин В. Б. Политипные модификации фенгитов флюорит-бертраддит-фенакитового месторождения Сибири.— Изв. АН СССР, серия геол., 1974, № 8.
- Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы, т. 3. Листовые силикаты. «Мир», 1966.
- Дриц В. А. Закономерности кристаллохимического строения триоктаэдрических слюд.— В кн. Эпигенез и его минеральные индикаторы, Труды ГИН АН СССР, вып. 221, 1971.
- Ермилова Л. П. Минералы молибденово-вольфрамового месторождения Караоба в Казахстане. «Наука», 1964.
- Калиниченко А. И., Литовченко А. С., Маташ И. В., Польшин Э. В., Ивануцкий В. П. Особенности кристаллохимии слоистых алюмосиликатов по данным радиоспектроскопии. Киев, «Наукова Думка», 1973.
- Коваленко В. И., Кузьмин М. И., Владыкин Н. В. Химический состав минералов из редкометалльных гранитов МНР.— В кн.: Редкометалльные граниты Монголии. «Наука», 1971.
- Лазарев А. Н. Колебательные спектры и строение силикатов. Л., «Наука», 1968.
- Новикова М. И., Солнцева Л. С. Сколит из флюорит-редкометалльных месторождений Сибири.— В кн.: Минералы и парагенезисы минералов метасоматических и метаморфических горных пород. Л., «Наука», 1975.
- Новикова М. И., Шацкая В. Т. Некоторые особенности минералогии мусковит-флюорит-берилловых и биотит-флюорит-берилловых месторождений.— В кн.: Слюдисто-флюорит-берилловые месторождения — важный тип бериллевого сырья.— Геол. месторождений ред. эл., вып. 33, 1967.
- Платинина М. А., Ткаченко В. Д., Куковский Е. Г. Влияние изоморфных замещений в синтетических слюдах на их инфракрасные спектры поглощения.— Минерал сб. Львовск. Гос. ун-та, 1969, вып. 4, № 23.
- Соколова Е. П., Сырицо Л. Ф., Зорина М. Л. О смешимости в изоморфном ряду мусковита-биотита.— В кн.: Материалы VI Всесоюз. междувед. совещ. по рентгенографии минерального сырья (тезисы докл.). Алма-Ата, «Наука», 1974.
- Стубичан В., Рой Р. Изоморфные замещения и инфракрасные спектры слоистых силикатов.— В кн.: Физика минералов. «Мир», 1964.
- Стубичан В., Рой Р. Новая интерпретация полос инфракрасного поглощения в слоистых силикатах.— В кн.: Физика минералов. «Мир», 1964.

С. В. МАЛИНКО, Н. Н. КУЗНЕЦОВА, К. В. ЮРКИНА

БОРКАРИТ ИЗ СОЛОНГО, ЕГО ПАРАГЕНЕЗИСЫ, СОСТАВ И СВОЙСТВА

Боркарит — карбонатоборат кальция и магния — был впервые установлен в Полярной Якутии (месторождение Снежное), где слагал гнездобразное выделение размером около 0,5 м в поперечнике (Перцев и др., 1965). В массе мелкозернистого плотного боркарита, в свежем изломе обладающего светлой голубовато-зеленой окраской, наблюдались тонкие прожилки ссайбелиита, гнезда серпентина, мелкие зерна магнетита и шпинели, включения кальцита, а также прожилковые выделения этого же карбонатобората мощностью до 1 см, сложенные крупозернистыми параллельно- и радиальношестоватыми полупрозрачными зернами, окрашенными от небесно-голубого до довольно яркого, голубовато-зеленого цвета. Для изучения свойств и состава боркарита из Полярной Якутии использовались его прожилковые выделения, на которых позднее была решена кристаллическая структура этого минерала и кристаллохимическая формула его приняла вид $\text{Ca}_4\text{Mg}[\text{V}_4\text{O}_6(\text{OH})_6] [\text{CO}_3]_2$ (Соловьева, Бакакин, 1968).

Плотные разности боркарита месторождения Снежное состоят из изометричных зерен размером до нескольких миллиметров, которые содержат тонкие включения кальцита, ссайбелиита, серпентина, магнетита и шпинели, распределенные неравномерно. Внутри некоторых зерен боркарита наблюдаются участки, совершенно лишенные включений, обычно имеющие округлые очертания и окаймленные волокнистым ссайбелиитом. Эти участки по форме весьма похожи на включения котоита в мраморе, в связи с чем предполагается образование боркарита здесь на месте зерен котоита (Перцев и др., 1965). Известно также описание боркарита из Холдона, КНДР (Ли Дон, 1966), где он установлен в бороносных кальцифирах.

Третьей находкой этого карбонатобората в природе явилось установление его С. В. Малинко в 1974 г. в месторождении Солонго, геологическое строение и особенности минерального состава руд которого неоднократно освещались в литературе (Лисицин, и др., 1974; Малинко, Цыденова, 1970). Здесь боркарит обнаружен в керне скважины, пересекающей курчатовитовую руду, на глубине около 120 м от дневной поверхности и приурочен к зоне интенсивного развития Mg-роуита и федоровскита в этих рудах. Боркаритовая минерализация наблюдается в полутометровом интервале керна и является здесь преобладающей по отношению ко всем другим минералам. Кроме Mg-роуита и федоровскита, видимо, близких к боркариту по времени образования, характерна ассоциация боркарита с многочисленными зернами свабита и более редкими — граната существенно андрадитового состава, большей частью находящимися в сростании с минералами роуит-федоровскитовой серии.

В отличие от боркарита из Полярной Якутии, характеризующегося голубоватой окраской, в боратовых рудах Солонго этот минерал обладает светло-коричневым цветом, а в участках интенсивной пылевидной вкрапленности Mg-Ca-Mn-минерала, подробнее рассмотренного ниже, и более редких мелких зерен якобсита преобладает темно-коричневый с красноватым оттенком цвет.

Морфологический характер выделений боркарита в месторождении Солонго близок якутскому. Он образует сростки кристаллов призматиче-

ского габитуса размером до 6 мм, с шелковистым блеском, при ударе распадающихся на остроугольные осколки, вытянутые в одном направлении. В шлифах боркарит преимущественно наблюдается в виде крупных изометрических зерен, бесцветных, с высоким двупреломлением, во многих из которых, помимо пылевидной вкрапленности Mg-Ca-Mn-минерала и якобсита, содержатся мельчайшие иголки ссайбелиита и тонкозернистые выделения кальцита.

При изучении образцов боркаритсодержащей породы под бинокляром нетрудно заметить, что большая часть выделений боркарита имеет псевдоморфный характер, свидетельствующий об образовании этого карбоната бората по минералу кубической сигонии. Аналогичные псевдоморфные выделения боркарита наблюдаются и в шлифах, где видно, что они обычно сложены несколькими различно угасающими зернами этого минерала. По всей вероятности, описываемые выделения являются псевдоморфозами боркарита по саханту. Местами вкрапленность марганцевых минералов, преимущественно приуроченная к крайним внешним зонам псевдоморфоз, образует оторочки, четко различимые под бинокляром.

В табл. 1 приводится сопоставление свойств боркарита месторождений Снежное и Солонго (свойства боркарита из месторождения Снежное изучались на его прожилковых выделениях небесно-голубого цвета).

Как видно из табл. 1, образцы боркарита обоих месторождений, кроме различия в цвете, характеризуются в целом близостью свойств, хотя этому минералу из месторождения Солонго свойственны несколько меньшие значения удельного веса, показателей преломления и угла оптических осей по сравнению с описанным ранее боркаритом из месторождения Снежное в Полярной Якутии. Параметры элементарных ячеек образцов близки.

Дебаеграммы боркарита обоих месторождений практически идентичны; к ним близка и дебаеграмма боркарита из месторождения Холдон (КНДР), хотя она и лишена ряда характерных для этого минерала отражений (табл. 2). К сожалению, отсутствие в описании боркарита из Хол-

Таблица 1
Свойства боркарита

Свойства	Месторождение		Свойства	Месторождение	
	Снежное, Полярная Якутия (Перцев и др., 1965; Соловьева, Бакакин, 1968)	Солонго (Бурятская АССР)		Снежное, Полярная Якутия (Перцев и др., 1965; Соловьева, Бакакин, 1968)	Солонго (Бурятская АССР)
Характер выделения	Мелкозернистые агрегаты; субпараллельные сростки кристаллических индивидуальных призматического габитуса с остроугольными окончаниями	Сростки удлиненных кристаллов призматического габитуса с шелковистым блеском	Nm Np $Ng-Np$ Параметры элементарной ячейки, Å:	1,651-1,653 1,590-1,594 0,067-0,066	1,632 1,587 0,054
Цвет	От небесно-голубого до голубовато-зеленого	Светло-коричневый	a b c β , град. v , Å	17,81 0,02 8,36 0,01 4,46 0,005 102 650,76	17,843 * 8,378 4,444 101,94 662,50
Спайность - Твердость Уд. вес (измер.) -2 <i>v</i> , град Ng	Совершенная вдоль удлинения Около 4				
	2,77	2,67			
	30±2	27±2			
	1,657-1,660	1,641			

* Параметры элементарной ячейки боркарита Солонго определены на кафедре кристаллографии МГУ Н. А. Ямной.

Таблица 2

Межкласковые расстояния (d) и интенсивности отражений (I) боркарита из различных месторождений

Солонго, Бурятская АССР		Свежное, Полярная Якутия (Перцев и др., 1965)		Холдон КНДР (Ли Дон, 1966)	
d	I	d	I	d	I
9,27	3	8,4	3	8,166	2
7,42	9	7,57	10	7,47	8
4,66	8	4,78	3	—	—
4,306	1	4,37	3	—	—
—	—	4,19	3	—	—
3,922	1	3,90	1	—	—
3,591	4	3,57	1	—	—
3,451	1	3,46	1	—	—
3,195	6	3,22	8	3,230	4
2,975	1	2,98	3	2,975	4
2,881	7	2,91	3	2,901	6
—	—	2,81	1	—	—
—	—	2,79	0,5	—	—
—	—	2,76	0,5	—	—
2,715	8	2,73	8	2,740	7
2,655	10	2,67	10	2,660	10
2,489	5	2,52	2	2,526	4
—	—	(2,44)	2	—	—
2,363	9	2,39	8	—	—
2,262	8	2,27	9	2,275	5
2,210	8	2,21	9	2,213	4
2,134	3	2,13	5	2,148	4
2,087	2	2,09	8	2,090	3
2,050	2	2,06	4	—	—
(1,992)	1	1,991	1	—	—
1,881	6	1,886	10	1,888	10
1,810	10	1,812	8	1,818	6
1,755	1	1,740	1	—	—
1,697	8	1,699	8	1,699	8
1,660	7	1,658	6	1,656	5
1,610	7	1,610	9	1,613	8
1,598	1	1,594	2	—	—
1,577	2	1,572	1	—	—
1,539	1	—	—	—	—
1,523	6	1,523	6	1,520	3
1,474	2	1,480	1	—	—
1,420	3	1,427	1	—	—
1,370	4	1,365	2	—	—
1,342	1	1,335	2	1,343	3
1,329	6	1,329	6	—	—
1,312	3	1,301	6	—	—
1,299	5	1,294	6	—	—
—	—	1,281	2	—	—
—	—	1,271	2	—	—
—	—	1,259	1	—	—
—	—	1,241	1	—	—
—	—	1,226	1	—	—

Таблица 2 (окончание)

Солонго, Бурятская АССР		Снежное, Полярная Якутия, (Перцев и др., 1965)		Холдон ИИДР (Ли Дон, 1966)	
<i>d.</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>
—	—	1,216	1	—	—
—	—	1,204	1	—	—
1,196	9	1,196	8	—	—
—	—	1,176	3	—	—
—	—	1,163	3	—	—
1,155	7	1,153	3	—	—
1,136	2	1,133	3	—	—
1,122	2	1,122	2	—	—
1,107	5	1,103	7	—	—
—	—	1,098	2	—	—
1,091	5	1,091	7	—	—
—	—	1,086	2	—	—
1,073	5	1,069	5	—	—
1,059	1	1,057	1	—	—

дона многих других характеристик этого минерала не позволяет провести сравнения его с боркаритом из обоих месторождений Советского Союза.

ИК-спектры боркарита месторождений Солонго и Снежное (образец боркарита из Снежного был любезно предоставлен автору Н. Н. Перцевым), снятые в ВИМС на спектрофотометре UR-20, практически идентичны (рис. 1).

Приведенные данные с определенностью свидетельствуют о принадлежности описанного минерала из Солонго к боркариту. Некоторые различия в физических свойствах, наиболее значительное из которых заключается в различной окраске образцов боркарита из Солонго и Снежного, видимо, связаны с нюансами их состава.

При общем несомненном сходстве несколько более существенны различия термических кривых обоих образцов. Как видно из рис. 2, дифференциальные термические кривые боркарита из месторождения Снежное, снятые в ИГЕМ и в ВИМС (кривые 1 и 2), практически идентичны. Вместе с тем дифференциальная термическая кривая боркарита из Солонго (кривая 3) отличается от обеих предыдущих ярче выраженным эндотермическим эффектом с максимумом при 828° , которому на кривых якутского образца соответствуют эндотермические реакции при $800-810^{\circ}$. Кроме того, наблюдается некоторое различие в температурах плавления, которое в боркарите Солонго наступает несколько ранее (970° С), чем в образцах из месторождения Снежное (1020° С).

Слабая изученность боркарита и различия в свойствах этого минерала из Солонго с ранее изученным образцом прожилкового боркарита из месторождения Снежное побудили необходимость исследования его химического состава, которые и было проведено параллельно для образцов боркарита из двух месторождений — Солонго и Снежное; в последнем исследованию подвергся плотный боркарит, образующий сплошную массу, состав которого ранее не определялся.

Поскольку выделения боркарита Солонго и плотных разновидностей этого минерала из месторождения Снежное характеризуются тончайшим проращением ссайбелиита, наиболее обильного в якутском образце, получение мономинеральных фракций боркарита в данном случае практически неосуществимо. Поэтому для исследования отбирались под бинокуляром

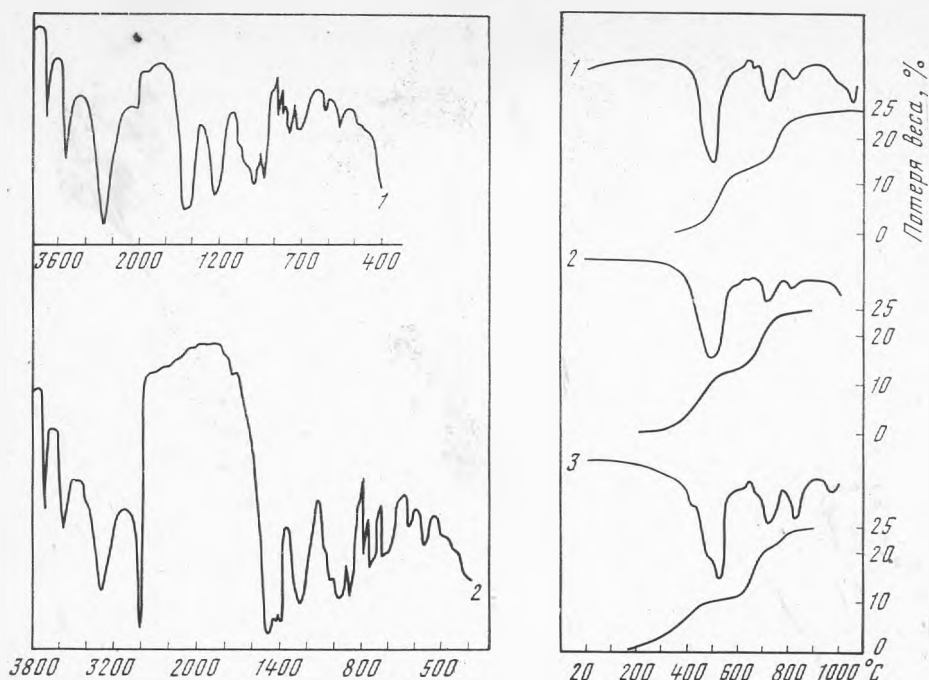


Рис. 1. ИК-спектры поглощения боркарита из месторождений Снежное (1) и Солонго (2). Сняты на приборе UR-20

Рис. 2. Дифференциальные термические (верхние) и термовесовые (нижние) кривые боркарита

1 — боркарит месторождения Снежное (по Перцеву и др., 1965); 2 — боркарит месторождения Снежное (по данным автора); 3 — боркарит месторождения Солонго

зерна боркарита, которые во внутренних частях в некотором количестве неизбежно содержали мельчайшие включения ссайбелиита, неразличимого под биноклем. В связи с тем, что присутствие магниевого бората в навесках должно значительно отразиться на результатах химического исследования боркарита, данные химических анализов обоих образцов этого минерала, проведенных микрохимическим методом из 150 мг навесок Н. Н. Кузнецовой (ВИМС) корректировались определением содержаний катионов в них микрорентгеноспектральным анализом на установке JXA-3A (аналитик К. В. Юркина, ВИМС). Результаты этого исследования в сопоставлении с данными ранее проведенного химического анализа прожилкового боркарита из Якутии приведены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, изученные образцы боркарита характеризуются количественными различиями как в катионной, так и в анионной группе. В катионной группе это выражается в пониженном количестве ионов кальция и соответственно повышенном — магния в плотном мелкокристаллическом боркарите по сравнению с его прожилковыми выделениями; еще значительнее это различие наблюдается в проанализированном образце из Солонго. Изменения в анионной группе наиболее четко проявлены для анионов бора и гидроксиллов, в соответствии с чем плотные разновидности боркарита из Снежного и особенно боркарита из Солонго характеризуются более низким содержанием бора и более высоким — воды по сравнению с ранее изученной разновидностью прожилкового боркарита; последнему свойственно и несколько более высокое содержание CO_2 .

Сопоставление составов изученных образцов боркарита с кристаллохимической формулой этого минерала $\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_6] \cdot (\text{CO}_3)_2$ показывает, что наиболее близок к идеальному составу поздний прожилковый боркарит из месторождения Снежное; боркарит плотной мелкозернистой

Таблица 3

Состав боркарита по данным химического и рентгеноспектрального анализов

Компонент	Снежное (Полярная Якутия)															
	Прожилки					Плотные кристаллические массы										
	химический					микрохимический					микрорентгено-спектральный		микрорентгеноспектральный + микрохимический			
	Содержание, вес. % (среднее из двух анализов)	атомное кол-во	кол-во атомов в элементарной ячейке при $K=10,86$	коэффициент при $Z=2$	теоретический состав, вес. %	содержание, вес. %	мол. кол-во	мол. кол-во примеси		атомное кол-во в боркарите, содержащем примесь ссаибелита	вес. % в боркарите	атомное кол-во катионов в боркарите	атомное кол-во при-меси ссаибелита	атомное кол-во в боркарите в пересчете на 100%	кол-во атомов в элементарной ячейке при $K=10,86$	коэффициент при $Z=2$
подви-гита								сер-пентина								
CaO	41,31	Ca 0,7366	8,06	4,03	41,09	34,10	0,608	—	—	Ca 0,608	27,0	0,674	—	Ca 0,674	7,32	3,66
MgO	7,40	Mg 0,1835	—	—	14,30	0,354	0,048	0,009	—	Mg 0,297	5,6	0,236	0,061	Mg 0,236	2,56	1,28
MnO	—	—	2,05	1,02	7,38	0,09	—	—	—	Mn 0,001	—	—	—	—	—	—
FeO	0,46	Fe 0,0064	—	—	—	—	—	—	—	—	0,4	0,007	—	Fe 0,007	0,08	0,04
Fe ₂ O ₃	0,02	—	—	—	—	1,90	0,012	0,012	—	—	—	—	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	0,26	Al 0,0051	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SiO ₂	Следы	—	—	—	—	0,38	0,006	—	0,006	—	—	—	—	—	—	—
B ₂ O ₃	24,77	B 0,7114	7,78	3,89	25,51	21,78	0,313	0,012	—	B 0,602	—	—	0,061	B 0,562	6,10	3,05
CO ₂	15,64	C 0,3554	3,89	1,94	16,12	14,45	0,328	—	—	C 0,328	—	—	—	C 0,340	3,69	1,85
						(по равности)										
H ₂ O ⁺	10,20	H 1,1329	12,38	6,19	9,90	13,00	0,722	—	0,006	H 1,432	—	—	0,061	H 1,451	15,76	7,88
H ₂ O ⁻	0,07	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cl	Не обн.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Сумма	100,27					100,00										
Аналитик	И. Б. Никитина, ИГЕМ					Н. Н. Кузнецова, ВИМС					К. В. Юркина, ВИМС					
Формулы	Ca _{4,03} Mg _{1,72} [B _{3,80} O _{5,85} (OH) _{6,19}](CO ₂) _{1,94}					Ca _{3,85} (Mg _{1,28} Fe _{0,04}) _{1,32} [B _{3,02} O _{3,76} (OH) _{7,88}](CO ₂) _{1,85}										

Таблица 3 (продолжение)

Компонент	Солонго (Бурятская АССР)									
	микрохимический				микрорентгеноспектральный			микрорентгеноспектральный + +микрохимический		
	содержание, вес. %	мол. кол-во	мол. кол-во примеси граната	атомное кол-во в боркарите с примесью ссайбеллита	вес. % в боркарите	атомное кол-во катионов в боркарите	атомное кол-во при- меси ссай- беллита	атомное кол-во в боркарите в пересчете на 100%	кол-во атомов в элем. ячей- ке при K=10.60	коэффици- ент при Z=2
CaO	35,67	0,636	0,022	Ca 0,614	26,0	0,649	—	Ca 0,649	6,88	3,44
MgO	14,73	0,365	—	Mg 0,365	5,1	0,215	0,140	Mg 0,215	2,28	1,14
MnO	0,83	0,012	—	Mn 0,012	0,6	0,020	—	Mn 0,020	0,21	0,10
FeO	1,98	0,012	0,012	—	0,4	0,007	—	Fe 0,007	0,08	0,04
Fe ₂ O ₃	Не обн.	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	0,28	0,003	0,003	—	—	—	—	—	—	—
SiO ₂	2,55	0,042	0,022	Si 0,020	—	—	—	—	—	—
B ₂ O ₃	18,64	0,268	—	B 0,536	—	—	0,140	B 0,450	4,77	2,39
CO ₂	13,70	0,289	—	C 0,289	—	—	—	C 0,328	3,48	1,74
H ₂ O ⁺	12,33	0,685	—	H 1,370	—	—	0,140	H 1,400	14,84	7,42
H ₂ O ⁻	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cl	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Сумма	99,73									
Аналитик	Н. Н. Кузнецова, ВИМС				К. В. Юркина, ВИМС					
Формулы	Ca _{2,44} (Mg _{1,14} Mn _{0,10} Fe _{0,04}) _{1,28} [B _{2,30} O _{2,86} (OH) _{2,42}](CO ₃) _{1,74}									

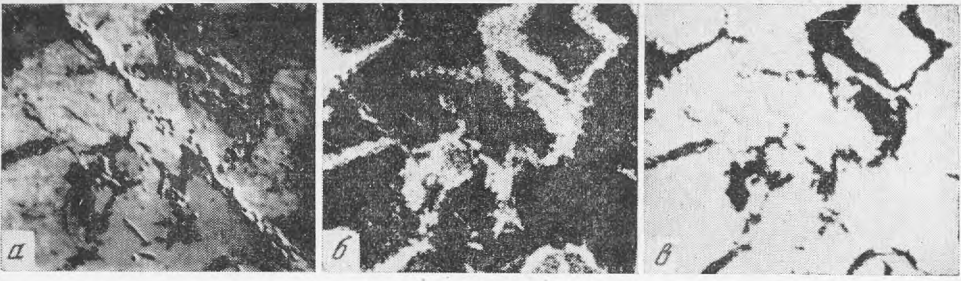


Рис. 3. Растровые изображения плотного боркарита месторождения Снежное
а — в обратно-рассеянных электронах; *б* — в рентгеновском излучении магния; *в* — в рентгеновском излучении кальция. Микроанализатор САМЕВАХ, увел. 800

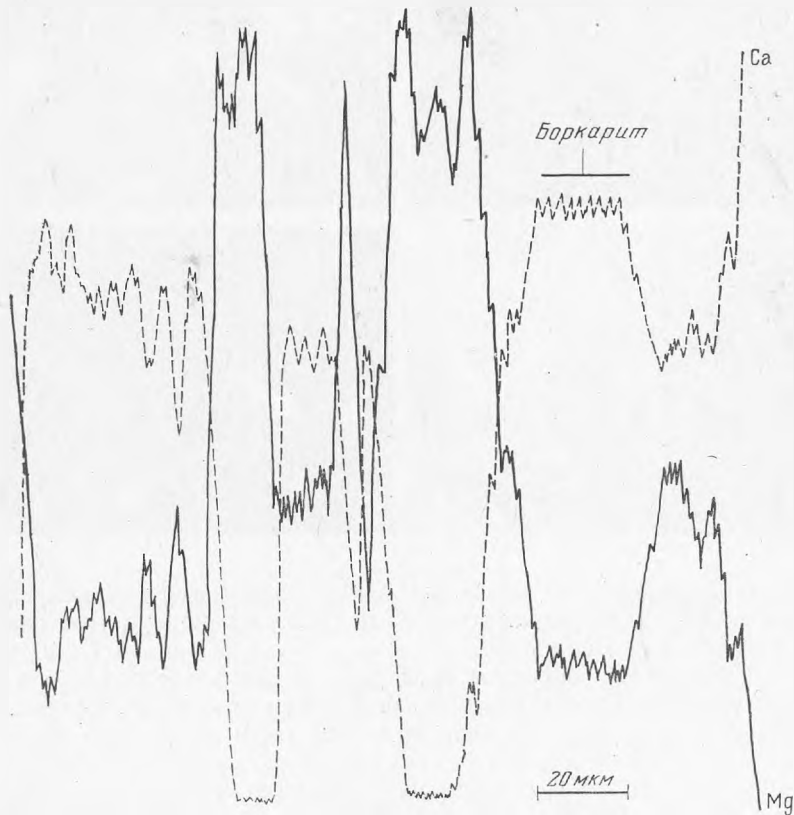


Рис. 4. Распределение интенсивностей аналитических линий кальция и магния в образце плотного боркарита из месторождения Снежное

разности из этого месторождения и особенно боркарит из Солонго значительно отклоняются от теоретического состава. Дефицит кальция и бора в последних, а также избыточное количество магния и гидроксидов в них при несущественных отклонениях рентгеновских характеристик позволяют предполагать, что в данном случае, по-видимому, имеют место изоморфные замещения в пределах боркаритовой структуры по схеме $\text{Ca} \rightarrow \text{Mg}$ и $[\text{B}(\text{O},\text{OH})_4]^{4-} \rightarrow [(\text{OH})_4]^{4-}$. Видимо, именно эти замещения обуславливают некоторые изменения в физических свойствах и термических характеристиках отдельных разновидностей боркарита, отмеченные выше. Вместе с тем различия в цвете боркарита из месторождений Снежное и

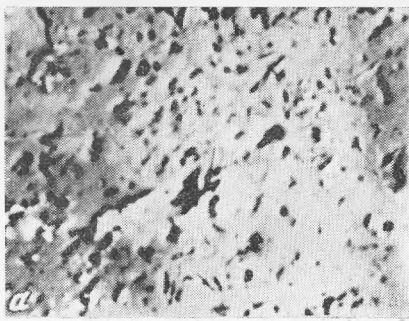
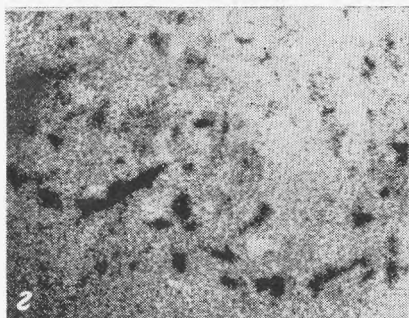
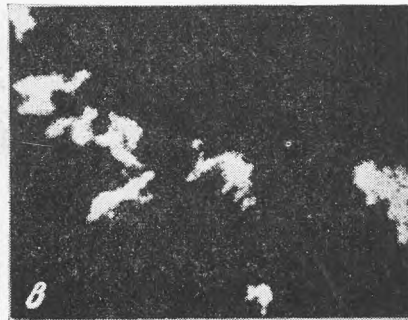
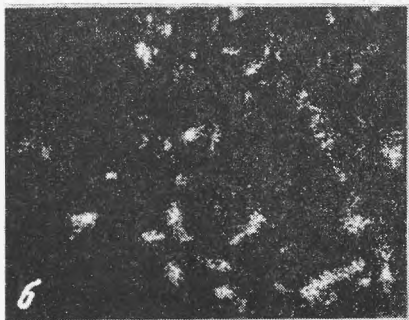


Рис. 5. Растровые изображения боркарита месторождения Солонго. Микроанализатор САМЕВАХ, увел. 800

a — во вторичных электронах; в рентгеновском излучении магния (*б*); кальция (*в*), марганца (*г*), железа (*д*)



Солонго, по-видимому, обусловлены присутствием в последнем примеси марганца (0,83% MnO), практически отсутствующей в обеих разновидностях боркарита из Снежного.

При исследовании образцов боркарита на микроанализаторе и электронном микроскопе выявилась чрезвычайная сложность их состава. Так, в зернах боркарита из плотной разновидности этого минерала в месторождении Снежное собственно боркаритовому составу отвечали лишь отдельные мелкие участки, имеющие округлые очертания, оконтуренные ссайбелиитом и по предположению впервые описавших этот минерал исследователей образовавшиеся на месте зерен котоита. Именно на этих участках было произведено количественное определение состава катионов в боркарите микрорентгеноспектральным методом. Основная масса боркаритовых зерен представлена тончайшим проращением карбонатобората с ссайбелиитом и кальцитом (рис. 3, 4), не позволяющим произвести определение состава минерала даже при высокой разрешающей способности микроанализатора. Выделения боркарита в боратовых рудах месторождения Солонго обладают сравнительно большой однородностью, хотя и в них проращение с ссайбелиитом фиксируется повсеместно и при любых увеличениях (рис. 5, 6).

На рис. 5, *б, в* видно проращение боркарита ссайбелиитом; на рис. 5, *г, д* отчетливо различается вкрапленность яacobита и Mg-Ca-Mn-минерала.

Помимо изучения состава собственно боркаритовых выделений в этих рудах, исследования на микроанализаторе и электронном микроскопе

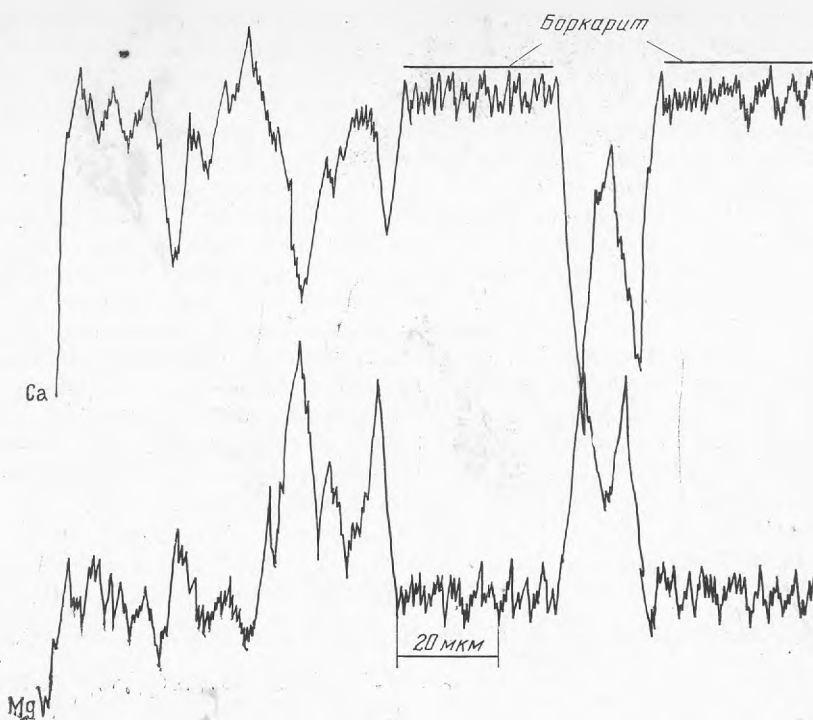


Рис. 6. Распределение интенсивностей аналитических линий кальция и магния в зерне боркарита из месторождения Солонго. Четко фиксируется прорастание боркарита ссайбедитом

позволили определить состав и характер выделения пылевидной вкрапленности марганцевых минералов в боркарите Солонго, в отдельных участках обуславливающий его темный вишнево-коричневый цвет. На растровых изображениях этого боркарита (рис. 4) четко устанавливаются редкие вкрапленники яacobита, выделяющиеся высокими содержаниями марганца и железа при полном отсутствии кальция и магния. Рентгено-спектральным методом на микроанализаторе JXA-3A (аналитик К. В. Юркина, ВИМС) в минерале установлено железо (47%) и марганец (20%), в отдельных зернах содержится 2—3% Mg. Вместе с тем большая часть вкрапленности представлена соединениями, наряду с марганцем содержащими большое количество кальция и значительно меньшее — магния (рис. 4, б—г). В шлифах при изучении в оптическом микроскопе этот минерал характеризуется непрозрачностью и полуметаллическим блеском.

Наблюдения в электронном микроскопе показали, что обычно он образует агрегаты мельчайших зерен, размером $\sim 0,1$ мкм, с идиоморфными очертаниями, взаимоотношения которых с боркаритом свидетельствуют о близкоодновременном их выделении. Методом электронной микродифракции (аналитик В. И. Мещанкина, ВИМС) предварительно установлена принадлежность минерала к кубической сингонии. Межплоскостные расстояния, определенные по электронограмме, следующие: $d=3,01; 1,98; 1,87; 1,53; a=5,18$ Å. При изучении в электронном микроскопе минерал легко поддается температурному воздействию, что, вероятно, связано с присутствием в нем воды.

По набору межплоскостных расстояний минерал наиболее близок к полианиту, который, кстати, ранее отмечался в ассоциации с другим карбонатоборатом — годефруаитом (Jouravsky, Permingeat, 1964). Тем не менее описываемый минерал не является полианитом, поскольку кроме марганца содержит большое количество кальция. В соответствии с составом можно было бы предположить принадлежность его к тодорокиту;

однако, его форма выделения и данные электронной микродифракции не соответствуют тодорокиту. Вероятно, данный минерал представляет собой пока не известный в природе минеральный вид; к сожалению, его характер выделения не позволяет произвести более полные исследования, необходимые для достоверной характеристики нового минерала.

Вместе с сахайтом, ранее установленным в борных рудах месторождения Солонго и являющимся в них одним из основных рудообразующих минералов, новая находка боркарита, по-видимому, свидетельствует о широком распространении в природе магниево-кальциевых карбонатоборатов, впервые открытых в месторождениях Полярной Якутии. Условия формирования борных руд Солонго показывают, что образование карбонатоборатов не ограничивается фацией наименьшей глубинности, как это считалось ранее (Перцев, 1971), а имеет место в природе в значительно более широком диапазоне гипабиссальной фации. Это положение существенно расширяет перспективы карбонатоборатowego оруденения.

Сравнительное исследование образцов боркарита разных месторождений показало существенные вариации в составе и свойствах этого карбонатобората в различных минеральных ассоциациях.

ЛИТЕРАТУРА

- Лисицын А. Е., Виноградов Б. К., Малинко С. В. Скарны месторождения Солонго в Бурятии и их рудоносность.— Советская геология, 1974, № 3.
- Малинко С. В., Цыденова Д. Э. О новом типе эндогенных борных руд.— Разведка и охрана недр, 1970, № 9.
- Перцев Н. Н. Парагенезисы борных минералов в магниезильных скарнах. «Наука», 1971.
- Перцев Н. Н., Островская И. В., Никитина И. Б. Новый минерал — боркарит.— Зап. Всесоюзн. минер. об-ва, ч. 94, в. 2, 1965.
- Соловьева Л. П., Бажакин В. В. Кристаллическая структура боркарита $\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{B}_2\text{O}_6(\text{OH})_6](\text{CO}_3)_2$.— Докл. АН СССР, 1968, 180, № 6.
- Ли Дон. О боркарите в Холдоне.— Чечжинь гва чирн, 1966, 7, № 3 (корейск., резюме русск.).
- Jouravsky G., Permingeat F. La gauderfroyite, une nouvelle espece mineral.— Bull. Soc. franç. Miner. Crist., 1964, 87.

Г. Н. НЕЧЕЛЮСТОВ, В. И. СТЕПАНОВ, Н. Г. ШУМКОВА,
Е. Б. ХАЛЕЗОВА

**ИКУНОЛИТ Bi_4S_3 ИЗ ВОЛЬФРАМОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ
КАРА-ОБА (ЦЕНТРАЛЬНЫЙ КАЗАХСТАН) —
ПЕРВАЯ НАХОДКА В СССР**

Икунолит впервые установлен А. Като в ферберито-кварцевых жилах месторождения Икуно (Япония) в ассоциации с самородным висмутом, висмутином и халькопиритом (Kato, 1959). Позднее этот минерал был найден Н. Л. Маркхамом в трубообразном теле висмута-молибденовых руд в Кингсгейт (Новый Южный Уэльс, Австралия) в ассоциации с самородным висмутом, висмутином и жозеитом А (Markham, 1962). Настоящая работа излагает результаты исследования свинцовистого икунолита из вольфрамито-кварцевых жил месторождения Кара-Оба — третий случай обнаружения этого редкого минерала.

На месторождении Кара-Оба икунолит был первоначально определен И. А. Шацкой¹. Позднее авторы обнаружили пластинчатые выделения этого минерала до 3 см величиной в концентрате самородного висмута и непосредственно в рудных жилах. Результаты изучения этого материала приведены ниже.

Кара-Обинское месторождение локализовано в куполе пермских алякитовых гранитов и представлено серией разновозрастных пересекающихся жил до одного метра мощности. Ранние молибденито-кварцевые жилы с микроклином секутся более поздними массивными вольфрамито-кварцевыми жилами с мусковитом, топазом, касситеритом, пиритом, висмутовыми минералами и флюоритом. Третий по относительному возрасту тип жил представлен полосчатыми телами мелкозернистого и гребенчатого кварца с гюбнеритом. В центральной части полос этих жил наблюдаются скопления пирита, большей частью вторичного по пирротину, арсенопирита, галенита и сфалерита. Флюорито-кварцевые жилы секут жилы всех предыдущих типов. На месторождении описано около 100 минералов (Ермилова, 1964).

Агрегаты висмутовых минералов с икунолитом выполняют интерстиции между крупными идиоморфными зернами кварца в вольфрамито-кварцевых жилах. В них на грани кристаллов кварца нередко нарастают друзочки хорошо окристаллизованного мусковита с кристаллами касситерита и топаза, резко идиоморфных по отношению к более поздним висмутовым минералам. Встречено две ассоциации минералов с икунолитом. Первая, наиболее распространенная, представлена агрегатом крупнокристаллического самородного висмута и икунолита с идиоморфными выделениями длиннопризматического висмутина. Вторая ассоциация представляет собой агрегат тонкоигольчатых кристаллов галеновисмутита, в котором заключены ксеноморфные выделения икунолита, висмутина и висмута первой ассоциации. Нами изучен икунолит первой минеральной ассоциации.

Макроскопически икунолит очень похож на теллуриды висмута, особенно на жозеит А. Цвет его светлый свинцово-серый, черта темно-серая. Иногда наблюдается характерная желтовато-зеленоватая побежалость. Блеск очень сильный, металлический. Слайность весьма совершенная по (0001) и ясная по (1011). Слайные пластинки гибкие, но не эластичные.

¹ Устное сообщение И. А. Шацкой.

Таблица 1
Микротвердость икунолита (ПМТ-3)

Измерение в плоскости	Положение пирамидки	Число измерений	Пределы колебаний (среднее), кг/мм ²	Анизотропия твердости
Спайность (0001)	Произвольное	6	68-82 (75)	-
Зона [0001]	следам спайности	5	71-82 (76)	$K_{n_1}=1,30$
	⊥ следам спайности	5	50-56 (53)	$K_{n_2}=1,21$
	Под $\angle 45^\circ$ к следам спайности	4	57-68 (62)	

Не ковок. На плоскости спайности под острием иглы икунолит ломается на тонкие листочки, образуя шестиугольные фигуры в параллельном положении. Контуры этих фигур, также как и преимущественное направление излома пластинок, приблизительно совпадает с плоскостью ясной спайности по ромбоэдру (10 $\bar{1}$ 1). Плотность минерала 7,7 г/см³ (гидростатическое взвешивание в спирте, навеска 0,32 г, аналитик В. Ф. Недобой). Твердость по шкале Мооса 2,5, а не 2, как у А. Като (гипс легко царапается икунолитом). Микротвердость определялась О. И. Лебедевой.

При приготовлении аншлифов икунолит хорошо полируется, хотя трудно избавиться от легких царапин и видны трещины спайности по (0001). Срезы, параллельные спайности, напротив очень плохо полируются за счет деформации краев спайных пластинок. В полированных шлифах рельеф икунолита заметно выше, чем у висмута, и чуть ниже, чем у висмита и галеновисмутита (вторая группа минералов, по Волинскому). В отраженном свете он белый со слабым кремовым оттенком. По сравнению с висмутом икунолит значительно темнее и имеет зеленовато-серый оттенок.

При одинаковой с висмутином и галеновисмутитом отражательной способности икунолит белый с кремовым оттенком, в то время как висмутин и галеновисмутит кажутся голубоватыми. Двухотражение на воздухе не наблюдалось. При скрещенных николях в сечениях, перпендикулярных спайности, при повороте столика видны четкие цветовые эффекты, варьирующие от коричневатого до темного синевато-серого. При сильном освещении вблизи положения погасания обнаруживается неясно-блочная структура зерен с пламеневидными очертаниями отдельных блоков, сильно вытянутых перпендикулярно спайности и отличающихся по интенсивности цветовых оттенков. При слабом освещении цветовые оттенки почти не видны и анизотропия выявляется лишь колебаниями в интенсивности серого цвета. В базальном сечении зерна икунолита изотропны.

Результаты измерения главных показателей отражения икунолита в интервале спектра 440-660 нм приведены в табл. 2. Величина двухотражения ($R_0 - R_e$) рассчитывалась по формуле $(R_0 - R_e)/R_0$ (Волинский,

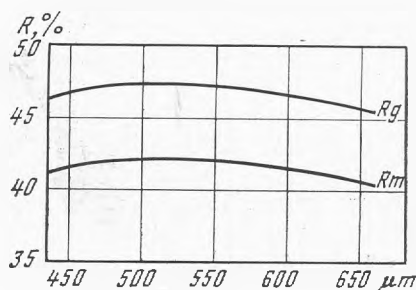
Таблица 2
Коэффициенты отражения икунолита в интервале спектра 440-660 нм

%	440	460	480	500	520	540	560	580	600	620	640	660
R_0	46,4	46,9	47,2	47,3	47,3	47,3	47,1	47,0	46,7	46,4	46,2	46,0
R_e	41,3	41,8	42,1	42,2	42,3	42,2	42,1	41,9	41,7	41,3	40,9	40,5
$R_0 - R_e$	0,11	0,00	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,12	0,12

1966). Совпадение максимального значения отражательной способности в зоне призмы с его значением в базальной плоскости свидетельствует о том, что икунолит является оптически отрицательным минералом. Анализ колориметрических кривых икунолита показывает, что они относятся к аномальному типу. Главные показатели отражения (R_o , R_e) однородны по характеру дисперсии (рис. 1).

Коэффициенты отражения икунолита измерены в лаборатории рудной микроскопии ИМГРЭ Г. Н. Нечелюстовым на приборе ПООС-1 в ориентированных сечениях на воздухе с объективом 21*. Эталон — кремний.

Рис. 1. Спектры отражения икунолита (в воздухе)



Направление колебаний в поляризаторе перпендикулярно плоскости падения света (табл. 2). Диагностическое травление разноориентированных зерен икунолита в полированных шлифах показало отсутствие реакции с HCl , KOH , $HgCl_2$. От HNO_3 минерал быстро темнеет и разлагается со вскипанием. От $FeCl_3$ икунолит становится темно-коричневым.

Рентгенометрическое исследование икунолита проводилось в лаборатории кристаллохимии Института минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов Е. Б. Халезовой. Параметры элементарной ячейки были определены по рентгенограмме порошка (табл. 3). Монокристалл для

Таблица 3
Параметры элементарной ячейки икунолита

Установка	Параметр	Кара-Оба	Икуно
Гексагональная	z	3	3
	a_h	4,14	4,15
	c_h	39,16	39,19
	V_o	581,396	584,507
Ромбоэдрическая	z	1	1
	a_{rh}	13,27	13,28
	α	$17^{\circ}28'$	$18^{\circ}00'$
Пространственная группа	—	$D_{3d}^5 = R\bar{3}m$	$D_{3d}^5 - R\bar{3}m$

съемки не удалось получить из-за деформации образца. Уточнение констант решетки проводилось методом наименьших квадратов.

Порошковая диаграмма индцирована аналитически на основе полученных параметров (табл. 4). Межплоскостные расстояния икунолита из Кара-Оба и Икуно идентичны. Меньшее число отражений на диффрактограмме икунолита из Икуно, особенно при больших углах Θ , вызвано пропуском слабых отражений. Об этом свидетельствуют данные, приведенные А. Като в табл. 4 и 5 (Kato, 1959), где на основании анализа рентгенограмм качения по слоевым линиям (001) и hkl указаны структурные факторы для наблюдавшихся отражений с индексами (000.15), (000.24) и (112.30),

Таблица 4
Межплоскостные расстояния икунолита

№ п/п	Кара-Оба						Икуно	
	РКУ-114, λ , Fe, k_{α} *		ДРОН-1, λ , Cu — Ni**		$d_{\text{вычисл.}}$ Å	hkl	Дифрактометр, λ , Cu — Ni	
	I	d_{α} измер., Å	I	d_{α} измер., Å			I	d_{α} , Å
1	1	13,1	—	—	13,0	0003	5	13,08
2	2	6,53	10	6,54	6,52	0006	20	6,56
3	5	4,36	30	4,32	4,35	0009	50	4,34
4	3	3,55	15	3,56	3,53	1012	20	3,536
5	4	3,25	32	3,27	3,26; 3,26	000.12; 1015	—	—
6	10	3,01	100	3,01	3,02	0117	100	3,022
7	1	2,60	5	2,59	2,61	000.15	—	—
8	1	2,51	3	2,52	2,53	101.11	10	2,527
9	2	2,35	5	2,36	—	—	—	—
10	1	2,30	3	2,31	2,31	011.13	—	—
11	2	2,26	5	2,26	—	—	—	—
12	8	2,20	38	2,21	2,18; 2,20	000.18; 101.14	30	2,205
13	3	2,07	23	2,06	2,07	1120	20	2,076
14	2	2,014	9	2,03	2,022	011.16	5	2,026
15	7	1,863	22	1,865	1,865	000.21	20	1,865
16	4	1,784	7	1,787	1,785	0222	5	1,791
17	3	1,747	9	1,745	1,745; 1,748	0225; 112.12	—	—
18	4	1,708	11	1,706	1,707	2027	5	1,713
19	1	1,636	3	1,636	1,632	000.24	—	—
20	2	1,540	4	1,539	1,538; 1,540	101.23; 202.13	—	—
21	4	1,509	9	1,508	1,509	022.14	10	1,513
22	1	1,476	2	1,473	—	—	—	—
23	3	1,452	5	1,453	1,450	000.27	—	—
24	1	1,438	4	1,441	1,435	011.25	—	—
25	6	1,387	12	1,388	1,386; 1,389	112.21; 101.26	10	1,391
26	2	1,353	3	1,351	1,352; 1,353	2132; 202.19	—	—
27	2	1,327	5	1,328	1,322	022.20	—	—
28	2	1,314	10	1,317	1,317	1237	5	1,312
29	4	1,305	10	1,308	1,305; 1,306	000.30; 2138	10	1,308
30	1	1,237	2	1,234	1,236	123.13	—	—
31	3	1,220	5	1,220	1,220	213.14	—	—
32	3	1,789	5	1,192	1,787; 1,190	000.33; 0333	—	—
33	2	1,155	—	—	1,153	022.26	—	—
34	2	1,134	—	—	1,132	123.19	—	—
35	1	1,116	—	—	1,114	123.21	—	—
36	3	1,106	—	—	1,104	112.30	—	—
37	1	1,094	—	—	1,096	011.34	—	—
38	1	1,086	2	2	1,086; 1,088	033.15; 000.36	—	—
39	1	1,080	—	—	1,079	022.29	—	—

* Поправки по внутреннему стандарту с NaCl.

** Скорость движения счетчика дифрактометра 1 град./мин.

отсутствующих на приведенном расчете диффрактограммы. Однако пропуск базального отражения (000.12) с высокой интенсивностью (32), также указанного А. Като в табл. 4, нельзя объяснить такой причиной. Видимо, эта линия была пропущена случайно при работе с рукописью.

При расчете рентгенограмм икунолита из Кара-Обы оказалось, что три слабых линии не поддаются индифференцированию. Они присутствуют на всех снятых рентгенограммах, и их появление нельзя приписать загрязнению препаратов механической примесью посторонних минералов. Вероятно, эти отражения обязаны эндотаксическим врослкам хедлита, кристаллографически близкого икунолиту (Berry, Thompson, 1962). Самая интенсивная линия хедлита совпадает с таковой икунолита ($d=3,25, I=10$), а другие три линии соответствуют неиндифференцирующимся линиям в рентгенограмме икунолита ($d=2,37, I=5$; $d=2,24, I=4$; $d=1,48, I=4$) (табл. 4). Наличие примеси теллура в икунолите частично может быть связано с примесью хедлита.

Обращает на себя внимание существенное расхождение между плотностью, вычисленной из рентгеновских данных и химического анализа, и плотностью икунолита, по экспериментальным данным. Для караобинского образца вычислено 7,93 при измеренной плоскости 7,7, а для японского образца 7,90 и 7,8 соответственно. Значительные ошибки при измерении плотности сульфидов методом пикнометра, по меньшей мере частично, вызваны уменьшением навески в процессе измерения за счет флотации.

Спектральный анализ икунолита из Кара-Обы выполнен в спектральной лаборатории ИГЕМ АН СССР Р. В. Кортман. Кроме основных компонентов, обнаружено значительное количество свинца (3–7%) и теллура (1%), а также немного мышьяка, серебра и сурьмы (по 0,05%), меди (0,007%), олова (0,005%), цинка и кадмия (по 0,003%). На химический анализ отбирались крупные спайные чашуйки икунолита. Анализ произведен из навески 200 мг микрохимическим методом Н. Г. Шумковой (ИМГРЭ) и на электронном микроанализаторе ЖХА-3А аналитиком А. С. Авдоинным (ВИМС) (табл. 5). Интенсивность рентгеновского излучения каждого

Таблица 5
Химические анализы икунолита

Элемент	Кара-Оба					Кингсгейт			Икуно			
	1		2*			3			4			
	Вес. %	Атомное кол-во	Отношение атомного кол-ва	Вес. %	Атомное кол-во	Отношение атомного кол-ва	Вес. %	Атомное кол-во	Отношение атомного кол-ва	Вес. %	Атомное кол-во	Отношение атомного кол-ва
Bi	82,96	0,396 938	3,687	82,0	0,3924	3,61	83,24	0,398 277	3,699	79,69	0,381 292	3,904
Sb	Не обн.	—	—	Не обн.	—	—	—	—	—	—	—	—
As	»	—	—	»	—	—	—	—	—	—	—	—
Pb	5,68	0,027 412	0,255	7,0	0,0338	0,31	5,49	0,026 495	0,244	—	—	—
Ag	0,05	0,000 463	0 004	Не обн.	—	—	—	—	—	—	—	—
Cu	0,02	0,000 315	0,003	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Fe	Не обн.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Zn	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
S	10,36	0,323 084	3,001	10,6	0,3306	3,04	10,41	0,324 643	2,991	8,89	0,277 241	2,839
Se	0,07	0,000 886	0,008	Не обн.	—	—	0,27	0,003 419	0,031	1,98	0,025 076	0,257
Te	0,57	0,004 467	0,041	0,6	0,0047	0,04	0,78	0,006 112	0,056	—	—	—
	Не обн.	—	—	—	—	—	—	—	—	9,44	—	—
Сумма	99,71			99,6			100,23			100,00		
Плотность	7,7									7,8		

Аналитик Н. Г. Шумкова А. С. Авдоин

* Микрозонд ХА-3А. Ускоряющее напряжение 30 кВ по линиям Bi L_{α} и Pb L_{α} и при ускоряющем напряжении 20 кВ по линиям Te L_{α} и SK α

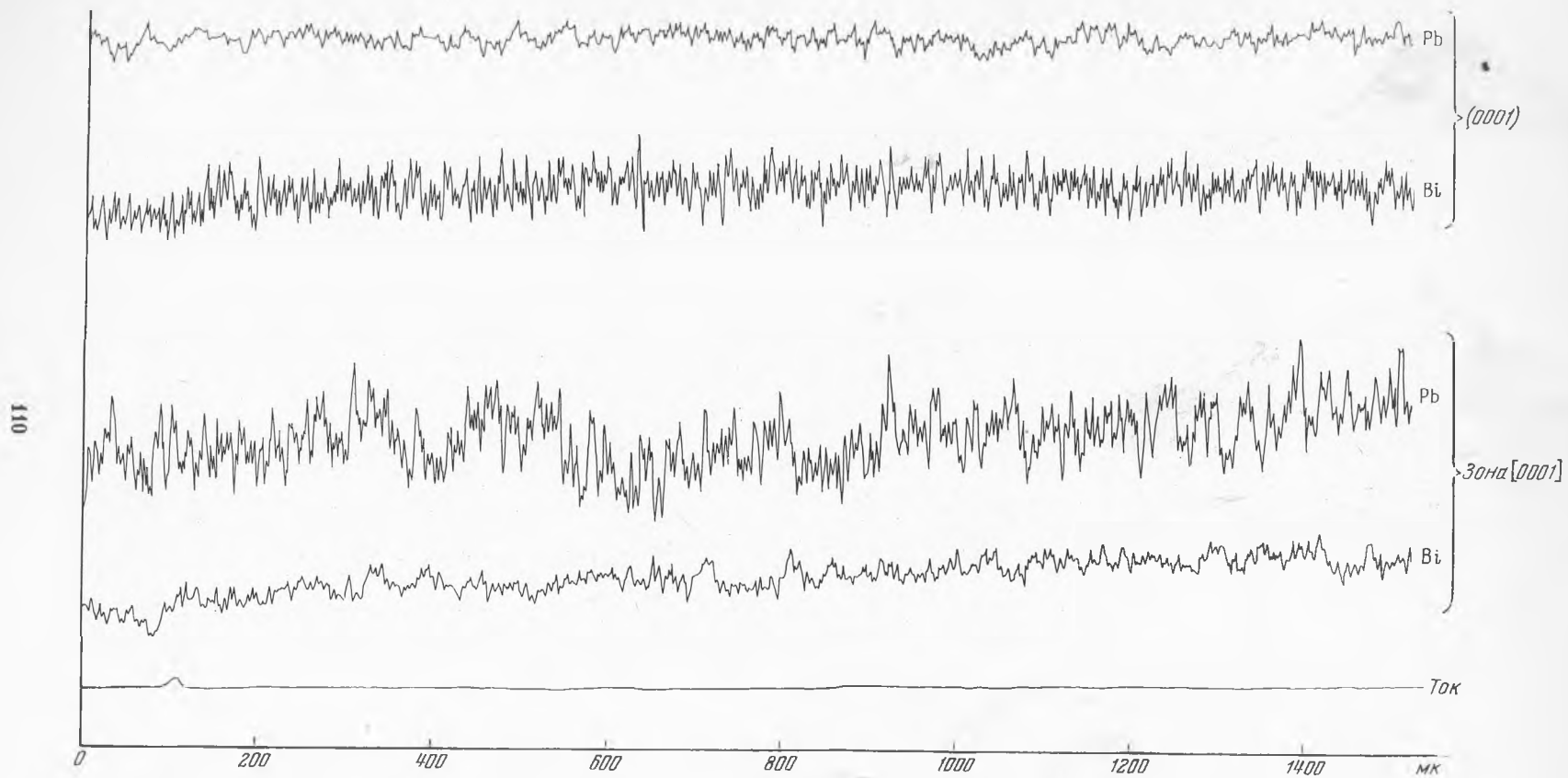


Рис. 2. Концентрационные кривые $Bi L_{\alpha}$ и $Pb L_{\alpha}$, полученные в результате линейного сканирования икунолита

элемента измерялась на двух спектрометрах в пяти — восьми точках, с последующим усреднением. В качестве эталонов использовались: для висмута — металлический висмут и гидротермально-перекристаллизованный висмутин, для свинца — галенит и линдстремит¹, для теллура — синтетический имгреит — NiTe, для серы — галенит и висмутин. Расчет концентраций производился по методу гипотетического состава (Батырев, Рыдник, 1970) с введением поправок на атомный номер, поглощение и характеристическую флюоресценцию элементов.

Пересчет химических анализов икунолита из расчета на семь атомов в формульной единице привел к следующим эмпирическим формулам:

1. $(\text{Bi}_{3,65}\text{Pb}_{0,26})_{3,95}(\text{S}_{3,00}\text{Te}_{0,04}\text{Se}_{0,01})_{3,05}$.
2. $(\text{Bi}_{3,61}\text{Pb}_{0,61})_{3,62}(\text{S}_{3,04}\text{Te}_{0,04})_{3,08}$,
3. $(\text{Bi}_{3,69}\text{Pb}_{0,24})_{3,93}(\text{S}_{2,99}\text{Te}_{0,05}\text{Se}_{0,03})_{3,07}$,
4. $\text{Bi}_{3,90}(\text{S}_{2,94}\text{Se}_{0,26})_{3,10}$.

Отклонения химического состава анализированных образцов от теоретической формулы икунолита $(\text{Bi}, \text{Pb})_4(\text{S}, \text{Te}, \text{Se})_3$ наиболее вероятно связано с неточностями анализов.

При рассмотрении результатов анализов (табл. 5) обращает на себя внимание совпадение составов свинцовистого икунолита из двух месторождений, соответствующих целочисленным отношениям содержания висмута и свинца в расчете на двенадцать формульных единиц, т. е. на содержание четырех элементарных ячеек. Линейное сканирование образцов икунолита по линиям BiM_α и PbL_α на электронном зонде при скорости движения образца 80 мкм/мин на отрезке 1400 — 1500 мкм показало равномерное распределение указанных элементов (рис. 2). Имеющиеся единичные данные о содержании свинца в минералах со структурой типа жозеита интерпретировались на основе представлений о изоморфизме между свинцом и висмутом (Дунин-Барковская и др., 1968). Однако возможен и другой вариант — упорядоченное положение свинца в структуре минерала, что обычно приводит к появлению сверхструктурных отражений на рентгенограммах. К сожалению, в применяемой сейчас методике эти отражения на рентгенограммах экспериментально не могут быть обнаружены вследствие незначительной разницы между факторами рассеяния рентгеновских лучей атомами висмута и свинца.

Образцы исследованного икунолита хранятся в Минералогическом музее АН СССР им. А. Е. Ферсмана и минералогическом музее ИМГРЭ.

ЛИТЕРАТУРА

- Батырев В. А., Рыдник В. И. О количественном рентгеноспектральном микроанализе многокомпонентных систем.— Заводская лаборатория, 1970, № 6.
- Вольинский И. С. Определение рудных минералов под микроскопом, т. 1. «Недра», 1966.
- Дунин-Барковская Э. А., Лидер В. Н., Рожанский В. Н. Свинцовсодержащий жозеит из Устарасая.— Зап. Всесоюз. минерал. об-ва, ч. 93, вып. 3, 1968.
- Ермилова Л. П. Минералы молибденово-вольфрамового месторождения Кара-Оба в Центральном Казахстане. «Наука», 1964.
- Нечелюстов Г. Н., Халезова Е. Б., Авдонин А. С., Шумкова Н. Г. Новые данные о линдстремите.— В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 24. «Наука», 1974.
- Berry L. G., Thompson R. M. X-ray data of ore minerals.— In: The Peacock Atlas. N. Y., 1962.
- Kato A. Ikonolite, a new bismuth mineral from the Ikuno mine, Japan.— Miner. Jour. Japan, 1959, 2, N 6.
- Markham N. L. Plumbian ikonolite from Kingsgate, New South Wales.— Amer. Miner., 1962, 47, N 11—12.

¹ Материалы по изучению этого образца опубликованы (Нечелюстов и др., 1974).

МОРФОЛОГИЯ КРЕМНИСТЫХ ТЕЛ
В КАРБОНАТНЫХ ПОРОДАХ ПОДМОСКОВЬЯ И ИХ ГЕНЕЗИС

Многочисленные новообразования кремнезема представляют собой одну из характерных черт развитых в Московской области карбонатных пород. В статье показаны особенности строения кремневых желваков и существенно кварцевых жезд и некоторые основные моменты длительной истории развития этих образований.

Кремни. Кремни пользуются широчайшим распространением в подмосковных известняках в виде конкреционных тел различных размеров. Конкреции кремня образуют скопления, тяготеющие к определенным литологическим горизонтам. Часто они связаны с более рыхлыми прослоями в известняках, с горизонтами, резко обогащенными остатками ископаемой фауны. Примером могут служить обнажения голутвинского карьера, где в плотных белых известняках наблюдались конкреции кремня, приуроченные к тонкому прослою известняка, рыхлого вследствие обилия раковин брахиопод и других окаменелых органических остатков. Конкреции черного кремня распространялись в известняке по обе стороны от прослоя, образуя линзовидные тела (рис. 1).

Часто наблюдаются горизонты, настолько изобилующие кремневыми конкрециями, что последние, сливаясь, образуют собственно кремневые прослой или цельные плоские конкреции — плиты по несколько квадратных метров площадью. В небольшом карьере, заложенном в глинах и известняках нижнего карбона у дер. Дракино (на юге области близ г. Серпухова), наблюдался случай приуроченности кремневых конкреций к пропластку известняка, непосредственно покрывающему водоносный горизонт тонкослоистого мергеля. Конкреции развиваются в известняке по направлению от водоносного горизонта, давая характерные полусферические или каплевидные формы (рис. 2).

Нередки случаи захвата конкрециями кремня ксенолитов вмещающего известняка. Как показали наблюдения, это имеет место при разрастании первично единой конкреции двумя фронтами, между которыми остается нетронутый участок известняка. Ксенолит известняка возникает при захвате этого участка конкрецией путем последующего объединения, срастания обоих фронтов.

Аналогичные ксенолиты могут возникнуть и в участке смыкания двух конкреций. На горском карьере (Озерский район) конкреции кремня развиты в известняках, где имеются рыхлые, менее плотные, чем сам известняк, участки и стяжения (обычно это мергель). Здесь мы наблюдаем резкую избирательность замещения кремнями исходной породы. Кремневые тела, достигающие нескольких метров в поперечнике, нацело замещают плотный известняк, избегая рыхлые участки, которые, таким образом, охватываются кремневой конкрецией, становясь ксенолитами (рис. 3).

Окремнение в пределах пластов непостоянной плотности идет прежде в самых плотных областях и оказывается там наиболее интенсивным.

В ксенолитах известняк редко остается неизменен. Чаще он подвергается интенсивным изменениям: захваченный участок известняка рассекается многочисленными трещинами, подобно тому, как это происходит с усыхающим куском глины, вещество его растворяется и выносится с

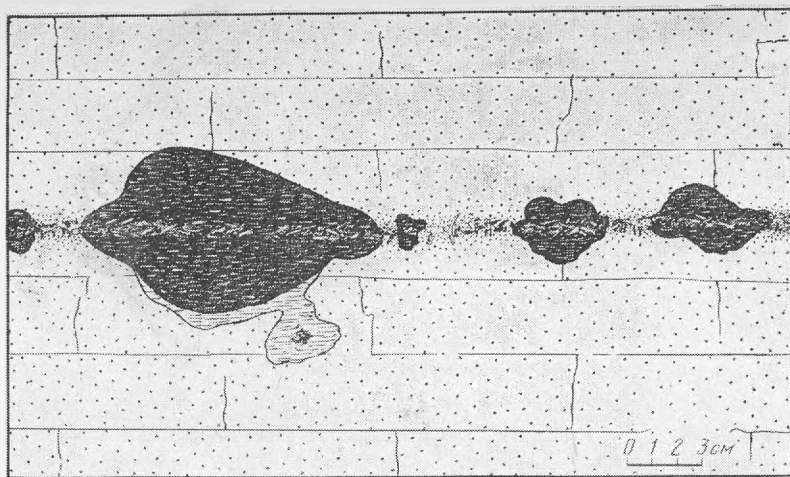


Рис. 1. Конкреции черного кремня, приуроченные к рыхлому прослою известняка, обогащенному остатками ископаемой фауны

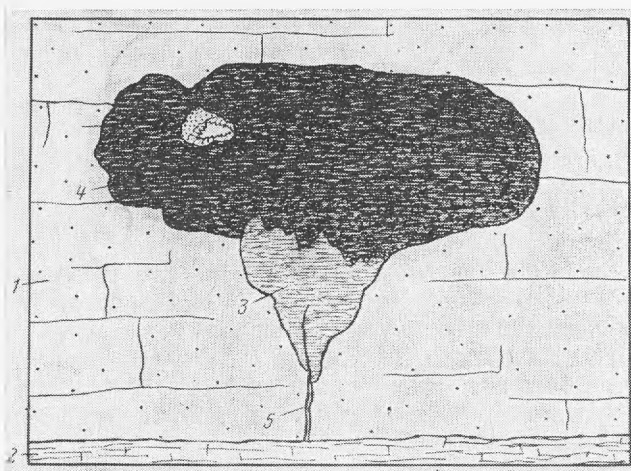


Рис. 2. Каплевидная конкреция кремня

1 — известняк; 2 — водоносный горизонт тонкослоистого мергеля; 3 — светло-серый кремень; 4 — черный кремень; 5 — трещина. Включение в черном кремне — реликт известняка, содержащий полость, инкрустированную кварцем

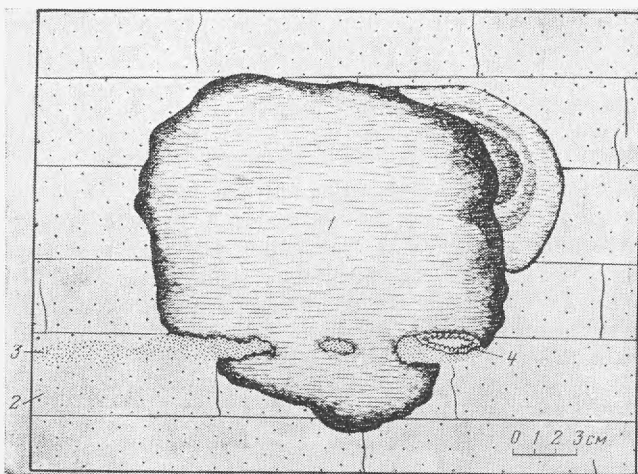


Рис. 3. Конкреция кремня, развившаяся в неоднородном известняке

1 — кремень; 2 — плотный известняк, 3 — рыхлый мергелистый известняк; 4 — полость, инкрустированная кварцем

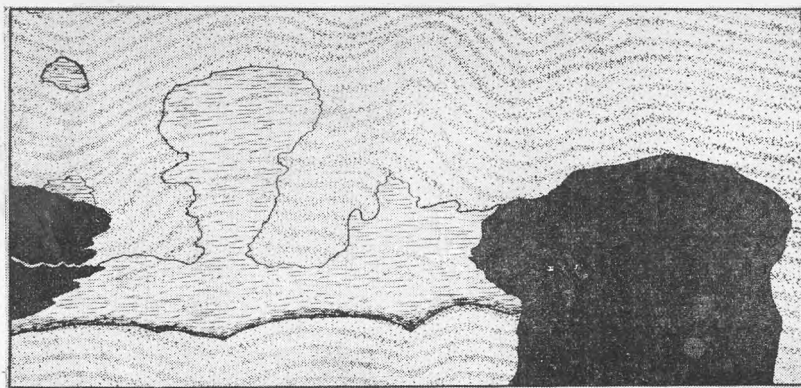


Рис. 4. Две генерации кремневых конкреций в тонкопослойчатом известняке. Натуральная величина.

образованием на его месте пустот, на стенках которых позднее обычно отлагаются друзовые корки кварца и кальцита. Аналогичные изменения часто наблюдаются в известняке, непосредственно примыкающем ко внешней поверхности конкреций.

С участками интенсивного окремнения часто связаны многочисленные кварцевые и агатовые жеоды.

Обычно совместное нахождение кремней нескольких генераций. При этом морфологические взаимоотношения между ранними и более поздними по времени образования конкрециями бывают двойного характера. В одних случаях мы наблюдаем секущие контакты, конкреции поздних генераций развиваются равноценно как по известняку, так и по уже сформировавшимся в нем ранее кремням (рис. 4), ассимилируя последние или захватывая их частично с образованием секущих контактов. В других случаях создается впечатление, что кремни более поздние развиваются как естественное продолжение более ранних конкреций, образуя на них односторонние или полные краевые оторочки, каймы, реже давая самостоятельные ответвления (рис. 1 и 3).

Особенности размещения кремней и взаимоотношения конкреций между собой и с вмещающими породами позволяют говорить об их эпигенетической по отношению к вмещающему известняку природе и рассматривать их как явные метасоматические тела. На это указывают также данные микроскопических исследований кремней (Вишняков, 1953; Смирнов и др., 1969). Микроскопически кремни представляют собой кремнеземистый агрегат зернистого строения, характеризующийся разнообразным минеральным составом.

В связи с этим целесообразно обратиться к идеям Г. Л. Поспелова (1973) о причинах и механизмах образования метасоматических тел, а также рассмотреть принципиально возможные условия роста зернистого агрегата.

Если зернистый агрегат, формирующийся путем роста фиксированных в пространстве кристаллических зерен, имеет резкие внешние границы, то это границы существования благоприятных условий для роста зерен (определенный химический состав, фазовое состояние). Любое перемещение области кристаллизации есть следствие перемещения границ области соответствующих благоприятных условий. Иначе обстоит дело с друзовым агрегатом, где наряду с указанным условием также возможно перемещение внешних границ агрегата за счет роста слагающих его кристаллических зерен, поэтому друзовый агрегат, в отличие от зернистого, может иметь резкие границы, не связанные с границами каких-либо внешних условий, и продвигать их только за счет отложения новых порций вещества.

Таким образом, форма тела, сложенного зернистым агрегатом, никак не может быть обусловлена ростом самого агрегата, а может являться исключительно унаследованной от некоторого существовавшего ранее тела, по которому развился зернистый агрегат. Из условий роста зернистых агрегатов следует, что конкреции кремней, как агрегаты зернистые, никак не могут распространяться в замещающей породе за счет разрастания слагающих их кристаллических зерен, продвигая свои границы, т. е. в буквальном смысле расти. Поскольку, однако, конфигурация конкреций зачастую определенно указывает на их разрастание, естественно допустить предшествовавший окремнению процесс промачивания исходных пород поровыми растворами, распространение которых в породе приводило к образованию увлажненных зон, в пределах которых впоследствии развивалось окремнение.

Представления о развитии в горных породах зон промачивания минерализованными растворами изложены Г. Л. Поспеловым (1963; 1973). Как показал Г. Л. Поспелов, поровые растворы способны давать в пористых средах, каковыми являются любые горные породы, фиксированные области увлажнения, в пределах которых они могут производить интенсивные метасоматические преобразования¹. Под действием поверхностного натяжения граничного слоя области увлажнения стремятся принять форму, близкую к сферической (Поспелов, 1963).

Распространение области увлажнения в средах, различных по своей пористости, происходит с различной скоростью (Поспелов, 1963). В связи с этим фактом показательно то, что форма конкреций кремней чувствительна к малейшим неоднородностям вмещающего их известняка. Отпрепарированная поверхность конкреций, взятых из тонкополосчатых неоднородных известняков, оказывается резко волнистой, отражая структуру известняка. В первом приближении поверхность конкреции фиксирует фронт замещения, в то время как тонкая структура вмещающей породы отражается на деталях поверхности меньшего порядка. Это особенно наглядно проявляется при развитии кремней по колониям концентрически-волнистых водорослей биогерм.

Если процесс промачивания идет медленно, то вследствие известного процесса отсасывания узкими капиллярами раствора из более широких, в первую очередь увлажняется наиболее мелкопористый участок среды (Поспелов, 1963). Этим объясняется развитие кремней прежде всего по наиболее плотным участкам известняка. Следствием наиболее интенсивного замещения плотных участков является и наличие в кремнях «просвечивающих структур» замещаемого известняка в виде теневой полосчатости или пятнистости. Разрастание конкреций фронтом по обе стороны от рыхлых прослоев и трещин, подводящих промачивающие растворы, и обычные для подмосковных кремней случаи экранирования поверхности конкреций отдельными слоями (см. рис. 4) также указывают на первоочередную роль процессов промачивания в формообразовании кремневых тел Подмосковья.

Процесс промачивания находит в подмосковных известняках еще одно характерное проявление. Он выступает опять-таки как первоочередной формообразующий фактор при развитии в известняках карстовых пустот. Пустоты могут находиться как отдельными, подвешенными в известняке, так и образовывать большие группы, контролируемые трещинами или водопроницаемыми прослоями. Пространственное распределение пустот в породе близко отвечает таковому для кремневых конкреций: серии пустот, как правило, приурочены к определенным горизонтам. Так, в некоторых участках голутвинского карьера можно наблюдать чередование горизон-

¹ Метасоматические конкреции амёбовидных очертаний, возникающие, как предполагается, аналогичным путем, описаны на примере коффиинита Ю. М. Дымковым (1973).

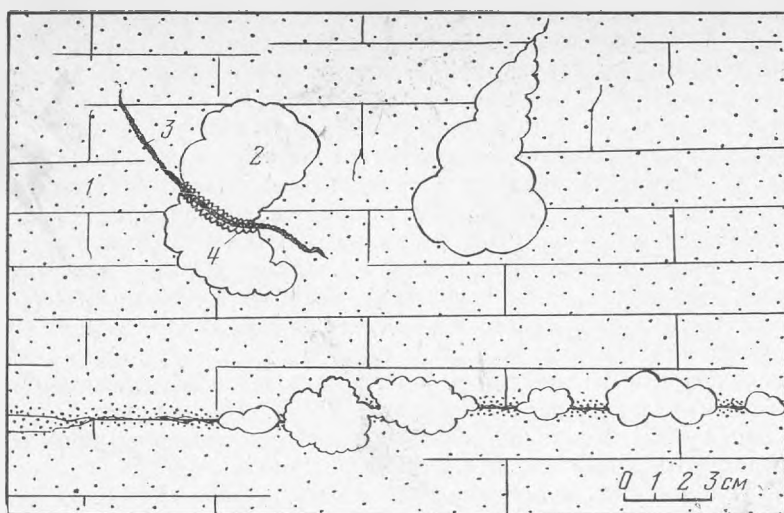


Рис. 5. Карстовые пустоты в известняке

1 — известняк; 2 — полость, 3 — прожилок зернистого кварца; 4 — друзовая корка кварца

тов с пустотами и горизонтов с кремнями. Идентична конкрециям и форма пустот: форме пустоты, если можно так выразиться, отвечают отрицательным конкрециям (рис. 5). Как видно из глубокого сходства в распределении и морфологии кремневых конкреций и пустот, при формировании обоих типов образований поровая миграция растворов первоначально протекала единым образом, но затем в зависимости от местного характера растворов в одном случае в области увлажнения проходил метасоматоз с образованием кремневых конкреций, а в другом — выщелачивание с образованием пустот.

Для кремней характерны так называемые ритмические текстуры (Васильева, 1970), проявляющиеся в полосчатом и концентрически-полосчатом распределении окраски. Состав ритмически чередующихся полос, несмотря на относительное постоянство мотивов рисунка, оказывается в разных конкрециях различным. Часто это первичный рисунок, проявление соответствующего распределения зон более и менее полного замещения известняка кремнеземом или зон, сложенных агрегатом различной зернистости как следствия диффузионных процессов в поровом растворе, отлагавшем кремнезем.

Последующее прокрашивание вторичными минералами, развиваясь по зонам только определенной структуры, подчеркивает их первичный рисунок. Среди первично однородных плотных кремней обычны диффузионные кольца иной природы. Они не являются отражением структуры самого кремнеземистого агрегата, а представляют собой наложенный на кремнезем агрегат окрашенного минерала, как правило гетита или гематита. Кремнезем в данном случае — благоприятная среда для диффузии железистых растворов с последующим отложением в его порах соответствующих минералов. Характерной для подобных наложенных ритмических текстур является конфигурация диффузионных колец вблизи механических трещин в кремне. Это может быть изгибание и резкое изменение толщины колец вблизи трещины, околотрещинное экранирование, а также характерные дифракционные картины. Физико-химическая сущность процессов образования таких картин исследована А. И. Васильевой (1970), в нашем случае они интересны как свидетельство развития ритмических текстур в уже сформировавшемся и успевшем растрескаться кремне.

Кварцевые жеоды. В каменноугольных породах Подмосковья обычны кварцевые жеоды двух разновидностей — кристификационные и метасоматические. Как было показано ранее, метасоматические жеоды формируются путем частичного замещения кремнеземом кальцитовых конкреций и прожилков в породе.

Метасоматическому замещению кремнеземом часто избирательно подвержены различные мономинеральные крупнокристаллические тела — конкреции или прожилки в породе. Метасоматические жеоды аналогичного подмосковным строения обычны в меловых отложениях Таджикистана. В. В. Могаровским (1969) описаны такие жеоды, формирующиеся за счет избирательного замещения кремнеземом целестиновых конкреций. Нами в Южной Исфаре наблюдались частичные и полные псевдоморфозы кремнезема по гипсовым, кальцитовым и целестиновым конкрециям. Исследуя подмосковные кремни, С. Г. Вишняков (1953) обратил внимание на избирательное замещение кремнеземом игл морских ежей, криноидей и раковин брахопод, сложенных, как известно, более крупнокристаллическим, чем известняк, кальцитом.

Замещение кальцитового тела начинается, как правило, от краев, но при этом в общем зернистый агрегат замещается относительно равномерно, как единое целое. Однако в метасоматических кварцевых жеодах из Русавкинских карьеров Московской области встречены агрегаты, своим строением указывающие на замещение первично только определенной части исходного кальцитового тела, отделившейся от остального его объема резкими границами.

Обратимся к рис. 6, а, где изображена сложенная молочно-белым кварцем и красным кварцином жеода, сформировавшаяся путем метасоматического замещения зернистого кальцита. В жеоде четко выделяются три зоны зернистого кварца, разделенные каемками кварцина. В агрегате зернистого кварца имеются бесформенные пустоты, стенки которых сложены метасоматическими друзами короткопризматических кристаллов кварца. Такие пустотки часто содержат зернистый кальцит, возможно, представляющий собой перекристаллизованные реликты первичного карбоната.

Наличие зернистого агрегата говорит о том, что в каждой зоне жеоды кристаллизация кварца идет практически одновременно, не распространяясь при этом за пределы, очерченные кварциновой каймой. Сферолитовая кварциновая кайма нарастает на кристаллы кварца, слагающие краевую часть зернистого агрегата (рис. 6, б). Она в свою очередь резко переходит в маломощную зонку шестоватого кварца, сменяющуюся затем зернистым агрегатом кварца следующей зоны. Таким образом, изображенные зоны являются последовательными ритмическими образованиями: каждый последующий ритм формируется на предыдущем после завершения формирования метасоматического агрегата кварца в пределах ритма.

Форма зон в подобных жеодах всегда близка к сферической, их границы, резко очерченные каймами кварцина, имеют кольцевую конфигурацию, причем кольца касаются друг друга в одной общей точке, находящейся всегда на границе замещаемого кальцитового тела с окружающей породой и представляющей собой, как правило, сильно окремненный участок неправильных очертаний. Описанная картина отвечает картине прерывистой диффузии жидкости в пористой среде от одного центра питания (Поспелов, 1963).

На данном примере мы вновь сталкиваемся с формами и строением минеральных тел, аналогичными таковым для описанных выше кремней. Несомненно, общими являются и причины их появления. В связи с этим механизм образования описанных агрегатов представляется следующим.

Пропитка исходного кальцитового агрегата диффундирующими растворами от одного центра, вероятнее всего, первично трещины, осуществлялась поэтапно, с продолжительными остановками. Происходивший в период остановки метасоматический рост кварца распространялся, естест-

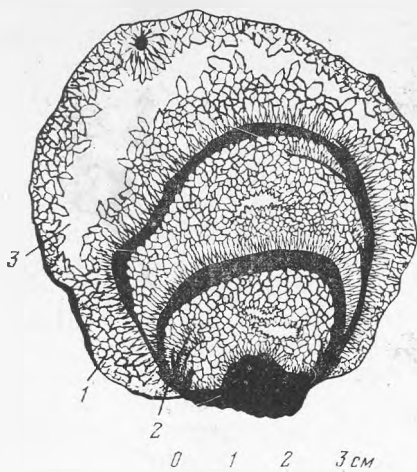
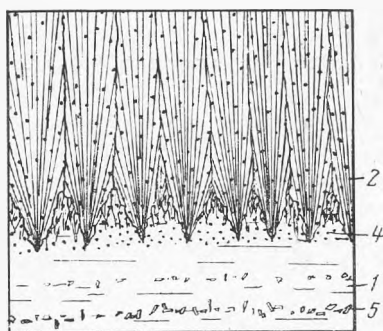
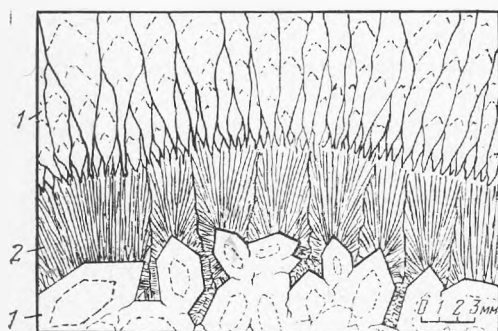


Рис. 6. Метасоматическая кварц-кварциновая жеода

a — крупный план; *б* — фрагмент строения ритма; *в* — фрагмент строения границы кварца с кварцином 1 — молочно-белый кварц; 2 — кварцин; 3 — полость; 4 — включения тонкодисперсных окислов железа; 5 — включения кальцита. Зарисовка полированного среза



венно, только на пропитанную к данному моменту область, в силу известных особенностей явления промачивания (Поспелов, 1963) принимавшую сферические очертания. По окончании метасоматического замещения кварцем кальцита имели место контактирующие зернистые агрегаты кварца и первичного кальцита, разделенные остаточной граничной пленкой раствора кремнезема. Эта граничная пленка раствора, обладая большой адсорбционной способностью (Поспелов, 1973), аккумулировала дисперсные гидроокислы железа. Ввиду поглощения примесей гидроокислов железа кристаллами кварца, продолжающими расти на границе зернистого агрегата из этой пленки, происходит зарождение сферолитов кварца (рис. 6, *в*), которые быстро зарастают кварц, продолжая свой рост за счет питания из пленки.

Дальнейший этап промачивания за счет притока новой порции раствора выражается в резком расширении пленки раствора далее в зернистый кальцит с образованием новой области увлажнения. Реальность предложенного механизма наглядно подтверждается строением двух сообщающихся на незначительном участке жеод, изображенных на рис. 7. Зернистый агрегат кварца почти нацело заполняет одну из жеод, распространяясь в соседнюю жеоду, которую он заполняет лишь частично, образуя в ней тело округлых очертаний. Если исходить из допущения развития метасоматического кварца в пределах области увлажнения поровыми растворами соответствующего состава, то на данном примере мы наблюдаем наглядную картину экранирования фронта промачивания препятствием с огибанием последнего распространяющимся фронтом продвигающегося раствора.

Таким образом, при относительно быстром, скачкообразном разрастании зоны увлажнения возникают увлажненные области, в пределах которых формируется метасоматический зернистый агрегат. В период же медленного (относительно скорости отложения кремнезема) распространения

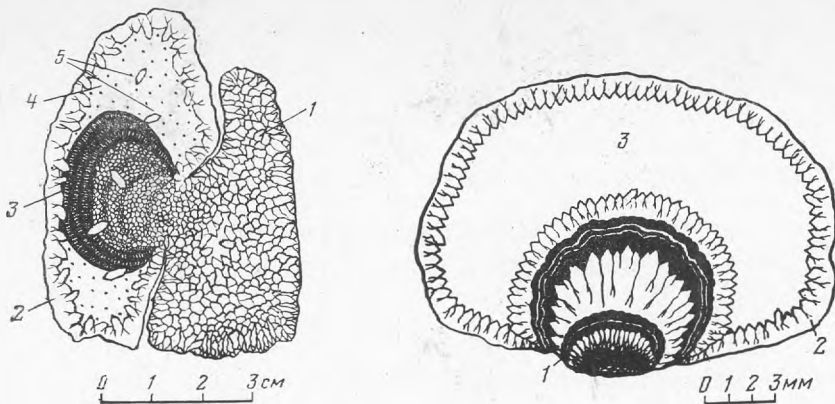


Рис. 7. Строение двух сообщающихся кварцевых жезд:

1 — зернистый кварц; 2 — метасоматическая друзовая корка кварца; 3 — кварцин; 4 — зернистый кальцит; 5 — обособленные метакристаллы кварца

Рис. 8. Агрегат кварца и кварцина ритмического строения в кварцевой жезде

1 — кварцин; 2 — кварц; 3 — полость

промачивающего раствора происходит постепенное наращивание уже имеющихся кристаллических зерен с образованием агрегата друзовой структуры, рост их, по существу, идет из пленки. Если скорости отложения кремнезема и продвижения раствора близки или скорость отложения кремнезема больше на протяжении всего периода кристаллизации, то возникают агрегаты, подобные изображенному на рис. 8. Между агрегатами такого строения и агрегатами типа, изображенного на рис. 6, а, наблюдаются постепенные переходы.

Таким образом, анализ кремневых конкреций и метасоматических кварцевых жезд показал, что при их формировании происходило замещение определенных, заранее подготовленных участков исходной породы, резко индивидуализированных в ней и обладающих специфической округлой формой. Рассмотренные особенности строения агрегатов и их происхождение хорошо объяснимы с позиций Г. Л. Поспелова.

ЛИТЕРАТУРА

- Васильева А. И. Морфогенетические особенности ритмических структур и их роль в выяснении условий рудообразования. «Наука», 1970.
- Вишняков С. Г. Кремнистые образования в карбонатных породах нижнего и среднего карбона северо-западного крыла Подмосковского бассейна. — Изв. АН СССР, серия геол., 1953, № 4.
- Дымков Ю. М. Природа урановой смоляной руды. Атомиздат, 1973.
- Могаровский В. В. Целестиново-кварцевые секреции хребта Джетым-Тау. — Докл. АН ТаджССР, 1969.
- Поспелов Г. Л. О природе границ метасоматических тел и роли гидротермального промачивания при их образовании. — В кн.: Физико-химические проблемы образования горных пород и руд, т. 2. Изд-во АН СССР, 1963.
- Поспелов Г. Л. Парадоксы, геолого-физическая сущность и механизмы метасоматоза. Новосибирск, «Наука», 1973.
- Слётов В. А. К онтогении жезд кремнезема из каменноугольных отложений Подмосковья. — В кн.: Вопросы генетической минералогии. «Наука», 1976.
- Смирнов Г. А., Федорова Г. Г., Пулепянский А. М. Условия образования кремнистых тел в карбонатных породах. — Литол. и полезн. ископ., 1969, № 3.

Э. М. СПИРИДОНОВ, Н. Ф. СОКОЛОВА, Т. Н. ЧВИЛЕВА, Н. Г. ШУМКОВА

ТЕЛЛУРОВИСМУТИТЫ И ТЕТРАДИМИТЫ СЕВЕРНОГО КАЗАХСТАНА

Минералы висмута в месторождениях Северного Казахстана. Руды позднеордовикских золотых месторождений повсеместно содержат те или иные количества висмута, причем, содержания этого элемента в рудах разных месторождений сильно отличаются. Наиболее богаты висмутом руды месторождений, приуроченных к плутонам гранитоидов повышенной калийности — адамеллитов и гранодиоритов II фазы крыккудукского комплекса: Селетинскому (месторождение Ичкеульмес), Буландино-Аккульскому (Бурли), Северо-Аксуйскому (Северный Аксу); самые высокие содержания висмута (1 кг/т и более) установлены в пологозалегающих рудных жилах Северного Аксу — рудные тела этого месторождения представляют золото-висмутовый тип руд; содержания висмута в рудах Ичкеульмеса выше 100 г/т.

Месторождения, приуроченные к гранитоидам К—Na типа, характеризуются более низкими содержаниями висмута. Так, в рудах Жана-Тюбе содержания висмута около 20 г/т. В рудах Декабрьского месторождения, приуроченного к интрузиву плагиигранитов, содержания $Bi \sim 1$ г/т.

В гипабиссальных и менее глубинных из мезоабиссальных месторождениях висмут не образует собственных минералов. В более глубинных месторождениях значительная часть висмута присутствует в виде самостоятельных минералов. Теллуриды висмута — тетрадимит и теллуровисмутит установлены в ряде месторождений. Тетрадимит — на месторождениях Бурли и Джеламбет (Боришанская, 1946), теллуровисмутит — на месторождениях Джеламбет (Вейц и др., 1971; Назьмова, Шалаев, 1971) и Жана-Тюбе (Вейц и др., 1971); О. А. Анкинович и Н. Я. Яценко (1969) на месторождении Ичкеульмес тетрадимит описан в ассоциации с висмутином, рядом сложных сульфидов висмута, самородным висмутом. Авторами (Спирidonov и др., 1974₁, 1974₂) на месторождении Жана-Тюбе определены теллуровисмутит и вольтскит с высокими содержаниями в них сурьмы, на месторождении Северный Аксу установлены тетрадимит и теллуровисмутит и их свинцовистые разновидности.

Характер висмутовой минерализации различен и зависит от минерального состава жил и вмещающих пород. Так, в кварцевых жилах Жана-Тюбе и Джеламбета, залегающих преимущественно в породах основного состава — базальтоидах и габброидах — и содержащих заметное количество пирротина, т. е. сформированных в условиях дефицита серы, развиты исключительно теллуриды висмута — стибитотеллуровисмутит в Жана-Тюбе и теллуровисмутит в Джеламбете. Судя по обилию различных теллуридов в этих месторождениях, в том числе теллуридов золота, железа и никеля и присутствию пирротина, можно полагать, что химический потенциал теллура в гидротермальных растворах был весьма высок, а серы — низок. В малосульфидных кварцевых жилах Северного Аксу, залегающих в гранитоидах повышенной основности — кварцевых диоритах и т. п., установлены тетрадимит и теллуровисмутит примерно в равных количествах, немного калаверита. Наличие в Северном Аксу самородного золота и серебра указывает, что потенциал теллура в растворах был не очень высок.

В бедных сульфидами кварцевых жилах Бурли, залегающих в кремнекислых гранитоидах, отмечен тетрадимит в ассоциации с золотом. В халькопиритовых скарновых рудах Ичкеульмес, там, где они насыщены прожилками и гнездами жильного кварца, широко развиты висмутин, сложные сульфосоли меди, висмута и свинца, тетрадимит, самородный висмут. Обилие в рудах Ичкеульмеса самородного висмута и сульфидов висмута свидетельствует о низком химическом потенциале теллура в растворах и достаточно высоком потенциале серы.

Химический потенциал серы в значительной степени зависел от того, в породах какого состава формировались рудные тела. Таким образом, состав вмещающих пород влиял на появление тех или иных ассоциаций минералов висмута.

Минералы висмута в золоторудных телах выделились одними из последних, они тесно ассоциируют с самородным золотом и теллуридами золота. Для руд большинства месторождений Северного Казахстана характерна сильная положительная корреляция содержаний висмута и золота.

Условия нахождения и ассоциации теллуровисмутита и тетрадимита. Теллуровисмутит относительно широко распространен в рудных жилах Южного и Центрального участков месторождения Желамбет; повсеместно образует в алтаите пластинчатые выделения толщиной от тысячных долей до 0,4 мм, которые ориентированы по [100] или [111] алтаита (рис. 1, а, б). Алтаит с вростками теллуровисмутита часто ассоциирует с галенитом, петцитом и самородным золотом, реже с креннеритом, сильванитом или мелонитом. Лишь мельчайшие (0,00n мм) выделения алтаита, главным образом в галените, не содержат вростков теллуровисмутита. Исследованы образцы теллуровисмутита из кварцевых жил с горизонтов 100—200 м.

Стибиотеллуровисмутит — один из распространенных теллуридов в рудах месторождения Жана-Тюбе. В отдельных участках стибиотеллуровисмутит количественно преобладает над другими теллуридами. Местами отмечен свинцовистый стибиотеллуровисмутит. Обычно стибиотеллуровисмутит слагает пластинчатые (рис. 2, а, б), реже клиновидные или линзовидные зерна, заключенные целиком или большей своей частью в алтаите, значительно реже в сильваните, гессите, фробергите (рис. 3, а—в) или креннерите. Пластины стибиотеллуровисмутита ориентированы параллельно одной из граней зерна алтаита или образуют сложной формы сростания, по-видимому, по [111] алтаита. В крупных пластинах стибиотеллуровисмутита заключены уплощенные линзы алтаита. Отдельные крупные зерна стибиотеллуровисмутита (до 1 мм) имеют изометричную или короткопризматическую форму, сростки их достигают 3—4 мм в поперечнике; в них содержатся небольшие клиновидные или линзовидные выделения алтаита.

Такие взаимоотношения алтаита и теллуровисмутита Жана-Тюбе и Желамбет наводят на мысль, что наблюдаемые сейчас в рудах сростки этих минералов представляют собой продукты распада существовавшего ранее относительно высокотемпературного твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_3 = \text{PbTe}$ на основе PbTe (чаще) или Bi_2Te_3 (значительно реже).

Наблюдаются и агрегатные сростки стибиотеллуровисмутита с алтаитом, гесситом (рис. 4), петцитом, фробергитом, сильванитом, креннеритом. В сростках стибиотеллуровисмутита и гессита по границам сростания изредка наблюдаются удлиненные образования сурьмяного вольтинскита, представляющие реакционные каймы; $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3 + \text{Ag}_2\text{Te} \rightarrow 2\text{Ag}(\text{Bi}, \text{Sb})\text{Te}_2$. Мельчайшие мономинеральные пластинки стибиотеллуровисмутита обособлены в трещинах в жильном кварце, кальците и хлорите.

Свинцовистые тетрадимит и теллуровисмутит являются характерными рудными минералами малосульфидной кварцевой жилы Пологой и ряда более мелких пологих жил, залегающих в гранодиоритах и адамеллитах месторождения Северного Аксу. Они образуют таблитчатые, пластинчатые и сложной формы зерна и сростки размером от тысячных долей до 5 мм,

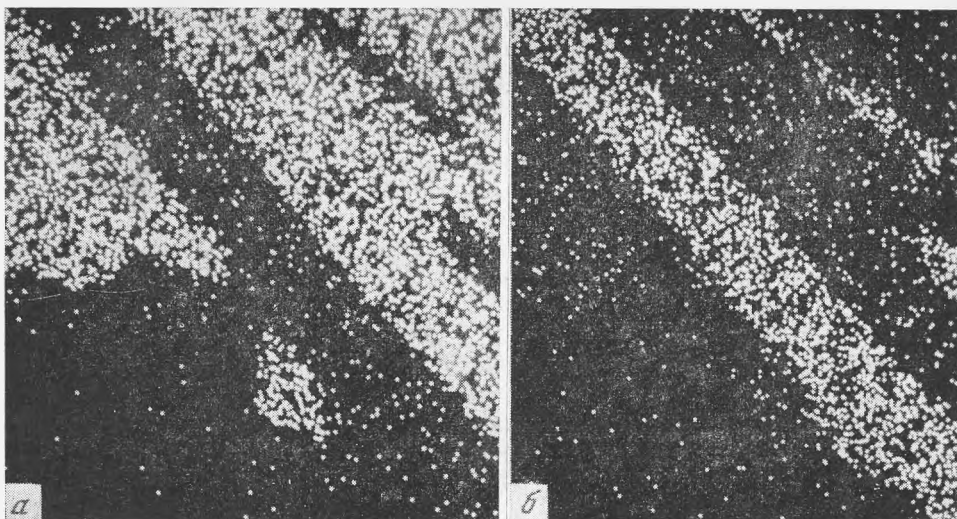


Рис. 1. Сrostок теллуrowисмутита и алтаита, увел. 500. Снимки сделаны в характеристическом рентгеновском излучении

a — распределение свинца; *б* — распределение висмута. Джеламбет, обр. Д-44

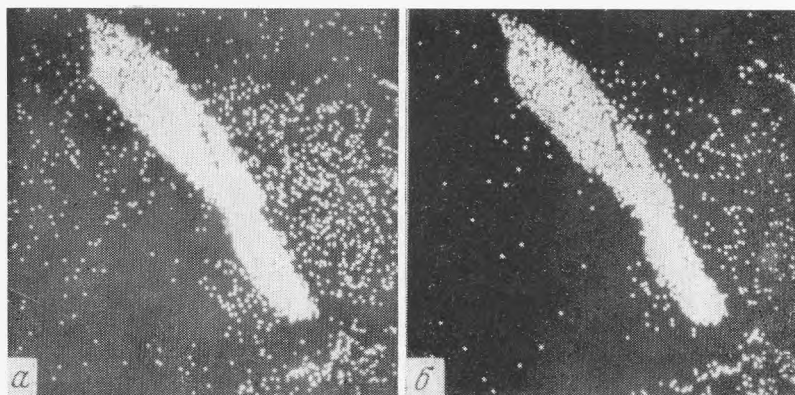


Рис. 2. Пластина стибителлуrowисмутита в алтаите на границе с силванитом, увел. 250. Снимки сделаны в характеристическом рентгеновском излучении

a — распределение висмута (густые точки — стибителлуrowисмутит, более редкие точки — висмутсодержащий алтаит); *б* — распределение сурьмы. Месторождение Жана-Тюбе, обр. Ж-6а-70

чаще менее 0,5 мм. Выделения призматической формы иногда достигают 20 мм в длину. Эти минералы пространственно тесно ассоциируют преимущественно с самородным золотом, тяготея к лежащему зальбанду жилы. В жиле Пологой свинцовистый тетрадимит количественно преобладает над свинцовистым теллуrowисмутитом (более чем вдвое).

Минеральный состав жилы Пологой изменяется от участка к участку. В одних участках преобладает халькопирит и здесь наблюдается главным образом свинцовистый тетрадимит; в других — наряду с халькопиритом содержится заметное количество тетраэдрита, в них свинцовистые тетрадимит и теллуrowисмутит развиты примерно в равных количествах. В третьих — мало сульфидов, руды обогащены самородным золотом, из теллуrowидов отмечен преимущественно свинцовистый теллуrowисмутит. Каждый из теллуrowидов иногда слагает мономинеральные выделения, но

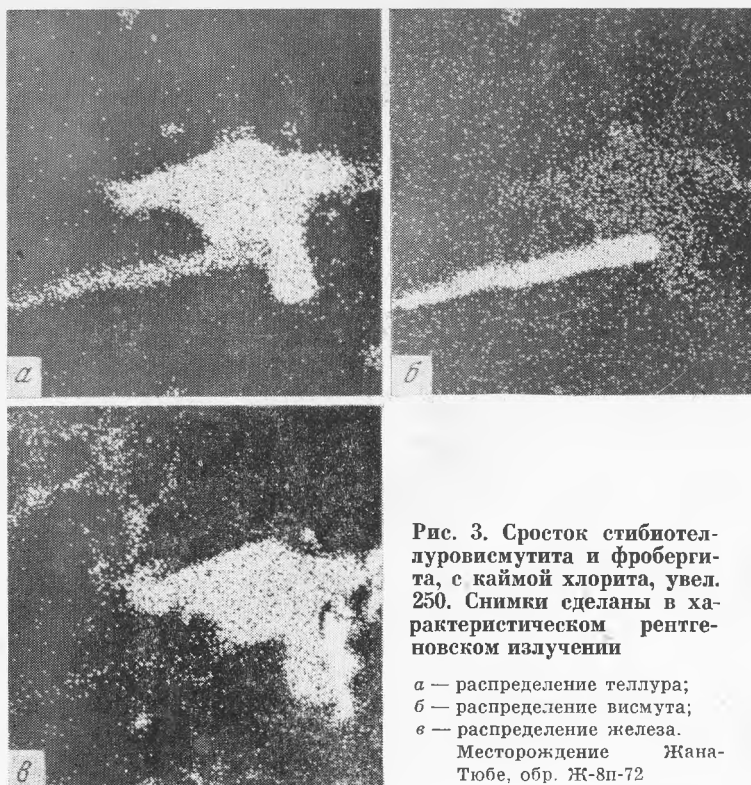


Рис. 3. Сросток стибителлу-
 луровисмутита и фробергита,
 с каймой хлорита, увел.
 250. Снимки сделаны в ха-
 рактеристическом рентге-
 новском излучении

a — распределение теллура;
б — распределение висмута;
в — распределение железа.
 Месторождение Жана-
 Тюбе, обр. Ж-8п-72

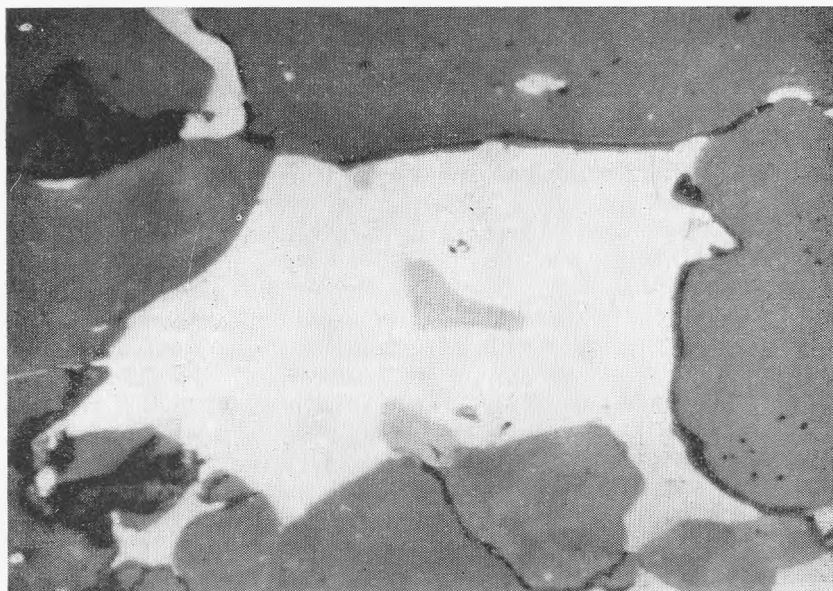


Рис. 4. Сложный сросток стибителлу-
 ровисмутита (τ), алтаита (*a*) и гессита (*g*).
 Месторождение Жана-Тюбе, обр. Ж-74а-68. Шлиф, увел. 20, без анализатора

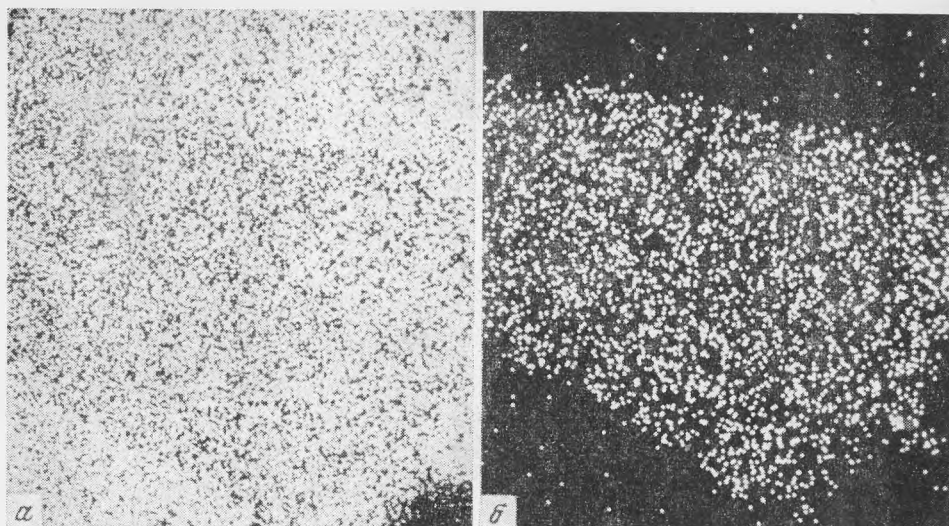


Рис. 5. Сросток свинцовистого теллуrowисмутита и свинцовистого тетрадимита, увел. 750. Снимки сделаны в характеристическом рентгеновском излучении

a — распределение теллура (густые точки — теллуrowисмутит, более редкие — тетрадимит);
b — распределение серы. Месторождение Северный Аксу, обр. А-132в-71

чаще встречаются сростки теллуридов друг с другом (рис. 5*a, б*), с золотом и халькопиритом, с халькопиритом, с золотом и пиритом, иногда с тетраэдритом. В отдельных участках жилы Пологой теллуриды цементируют мелкие идиоморфные кристаллы пирита, обрастают и отчасти замещают халькопирит и пирит. Свинцовистые тетрадимит и теллуrowисмутит обычно содержат мелкие кубоктаэдры пирита. Нередки включения теллуридов в золоте.

В отличие от жилы Пологой, характерными рудными минералами малосульфидной кварцевой жилы № 1, залегающей в кварцсодержащих и кварцевых диоритах, являются тетрадимит и теллуrowисмутит, не содержащие свинца. Они образуют отдельные ксеноморфные зерна, чаще сростки и скопления зерен до 1 см в поперечнике, которые тесно ассоциируют с крупночешуйчатым самородным золотом в промежутках между зернами кварца и карбоната.

Характерны параллельные сростки пластинок тетрадимита (преобладает) и теллуrowисмутита.

В зоне окисления теллуrowисмутиты и тетрадимиты замещены оксикарбонатами и теллуритами висмута (монтанит), теллуритами железа. В псевдоморфозах по стибьотеллуrowисмутиту Жана-Тюбе широко развит трипугит.

Теллуrowисмутиты. Сурьмянистый теллуrowисмутит Джеламбета и стибьотеллуrowисмутит Жана-Тюбе представлены характерными для этого минерала пластинчатыми выделениями серовато-серебристого цвета с розоватым оттенком, с совершенной спайностью по базису. На свежей спайной поверхности минералы имеют отчетливый фиолетовый оттенок. Спайные пластины мягкие и гибкие. Для более крупных зерен стибьотеллуrowисмутита Жана-Тюбе характерна отдельность под углом около 60° к спайности. На воздухе минералы довольно быстро тускнеют и становятся свинцово-серыми. В отраженном свете сурьмянистый теллуrowисмутит и стибьотеллуrowисмутит белые, в сростании с алтаитом — с отчетливым розовым оттенком. Двухотражение заметно достаточно отчетливо.

Химический состав теллуrowисмутита Джеламбета приведен в табл. 1. Минерал постоянно содержит сурьму и свинец. По данным исследования

Таблица 1

Химический состав теллуровисмутита Джеламбета *, вес. %

Образец	Bi	Sb	Pb	Te	Se	S	Сумма
Д-856/9-66	51,07	1,43	—	48,92	—	0,05	101,47
Д-44	49,78	1,38	0,24	48,41	—	0,00	99,81
Д-1021	—	1,59	—	—	—	—	—

* Состав определен микрозондированием, аналитик Э. М. Спиридонов. Микроанализатор JXA-5, 25 кв. эталоны — особо чистые Bi, Sb, Te, Se, Ag, Cu, природные PbTe, FeS₂. Методика расчета стандартная.

на микрозонде состав отдельных выделений сурьмянистого теллуровисмутита однородный и не меняется в участках, контактирующих с алтаитом. Средний состав минерала (вес. %): Bi — 50,42; Sb — 1,47; Pb — 0,24; Te — 48,66; S — 0,02; сумма — 100,86 (из трех), что в расчете на два катиона отвечает формуле $(\text{Bi}_{1,896}\text{Sb}_{0,095}\text{Pb}_{0,009})_2(\text{Te}_{2,997}\text{S}_{0,005})_{3,002}$. По данным спектрального анализа минерал содержит около 0,01% Zn; 0,001% Ag; следы Cu, Mn. Микротвердость минерала (восемь измерений на неориентированных срезах); $H_1=53-76$ кг/мм²; $H_2=30-59$ кг/мм²; $H_{\text{ср}}=62$ кг/мм²; $H_{\text{ср}}=44$ кг/мм²; коэффициент анизотропии твердости 1,4. Рентгенограмма минерала табл. 5 близка с эталонной для теллуровисмутита ASTM 15-863.

В литературе имеется очень мало данных по химическому составу теллуровисмутитов, содержащих заметные количества сурьмы (Odman, 1941; Магакьян, 1956). Самые высокие содержания сурьмы до сих пор были известны в теллуровисмутите из Болидена, Швеция; эта разновидность минерала, содержащая около 3% вес. сурьмы (10% минала Sb₂Te₃), получила название стибиотеллуровисмутита (Odman, 1941). Исходя из этого и учитывая общепринятые в практике минералого-петрографических исследований градации для выделения разновидностей, представляется целесообразным применять название стибиотеллуровисмутит для разновидностей минерала, содержащих не менее 10 мол. % Sb₂Te₃. В литературе описаны всего две находки стибиотеллуровисмутита (одна — упоминавшаяся выше — из месторождения Болиден) и обе они относятся к разновидностям, бедным сурьмой.

Поэтому нами уделено значительное внимание изучению состава стибиотеллуровисмутита Жана-Тюбе, который отличается высокими содержаниями сурьмы (табл. 2).

Состав стибиотеллуровисмутита Жана-Тюбе различен в рудах с алтаит-сильванитовой и петцит-фробергитовой ассоциациями теллуридов. Стибиотеллуровисмутит из алтаит-сильванитовой ассоциации изучен нами из жилы Широкой, гор. 100 м (табл. 2 анализы 1—7); из жилы Северной, гор. 100 м — 8; из жилы Июньской, гор. 100 м — 9. Состав минерала в различных жилах и в серии образцов из одной жилы достаточно устойчив. Анализы 4 — 7 отражают вариации состава минерала в пределах одного штуфа. Микрозондирование показало, что состав отдельных выделений стибиотеллуровисмутита однороден и не меняется в участках вдоль границ с алтаитом, гесситом, сильванитом. Минерал содержит около 7 — 8% Sb.

Наиболее полный анализ типичного стибиотеллуровисмутита алтаит-сильванитовой ассоциации — 5. Пересчет его на два катиона привел к формуле $(\text{Bi}_{1,549}\text{Sb}_{0,437}\text{Pb}_{0,013}\text{Ag}_{0,001})_2\text{Te}_{2,930}\text{Se}_{0,065})_{2,995}$, которая близка к теоретической. Средний состав стибиотеллуровисмутита алтаит-сильвани-

Таблица 2

Химический состав стибителлуrowисмутита Жана-Тюбе * (вес.%) из руд с алтаит-сильванитовой (№ 1—9) и петцит-фробергитовой (№ 10—26) ассоциациями теллуридов

№ п/п	Образец	Bi	Sb	Pb	Ag	Cu	Te	Se	S	Сумма	Ассоциирующие минералы
1	Ж-74а-68	43,91	6,81	сл.	0,08	0,00	49,98	—	—	100,78	Гессит, алтаит
2	Ж-74л-68	42,15	7,33	0,45	0,12	0,05	48,72	сл.	0,03	98,85	Алтаит, гессит
3	Ж-74р-68	40,99	7,66	0,46	0,11	—	49,98	—	—	99,20	Алтаит
4	Ж-74у-68	43,04	7,48	0,54	—	—	49,50	—	0,02	100,58	Алтаит, сильванит
5		42,68	7,02	0,36	0,01	сл.	49,29	0,68	0,00	100,04	Алтаит
6		41,17	9,11	—	—	—	48,99	—	—	99,27	Алтаит
7		41,56	8,41	—	—	—	49,59	—	—	99,56	Гессит, вольтский
8	Ж-7-72	41,33	9,30	—	—	—	50,56	—	—	101,19	Сильванит, гессит
9	Ж-10-72	41,76	8,36	—	—	—	50,19	—	—	100,31	Алтаит
10	Ж-30-68	41,01	8,67	сл.	—	—	48,92	—	—	98,60	Петцит, алтаит
11	Ж-1а-72	39,74	7,27	2,06	0,03	0,00	49,55	0,45	0,02	99,12	Алтаит, фробергит
12		39,47	6,58	2,02	—	—	52,19	—	—	100,26	Алтаит, фробергит, петцит
13	Ж-2а-72	39,65	10,70	—	—	—	49,58	—	—	99,93	Петцит, креннерит, фробергит, алтаит
14	Ж-2в-72	32,35	14,90	сл.	0,02	0,00	52,65	сл.	0,00	99,92	Петцит, фробергит, алтаит
15		35,23	11,97	1,32	сл.	—	51,29	—	—	99,81	Кварц, хлорит
16	Ж-2э-72	39,91	10,54	0,58	—	—	50,64	—	—	101,67	Алтаит
17		43,39	7,57	—	—	—	50,84	—	—	101,80	Хлорит, пирротин
18	Ж-3д-72	39,44	9,46	—	—	—	50,93	—	—	99,83	Петцит, халькопирит
19	Ж-8д-72	34,04	13,00	0,88	—	—	52,73	—	—	100,65	Центр
20		34,43	11,71	0,85	—	—	51,58	—	—	98,49	Край
21		—	10,38	—	—	—	—	—	—	—	Петцит, креннерит
22		—	8,61	—	—	—	—	—	—	—	Кварц
23		—	9,01	—	—	—	—	—	—	—	Кварц, кальцит
24		—	10,51	—	—	—	—	—	—	—	Петцит, алтаит
25		—	10,66	—	—	—	—	—	—	—	Алтаит, петцит
26		—	10,37	—	—	—	—	—	—	—	Петцит

* Состав определен микрозондированием, аналитик Э. М. Спиридонов.

товой ассоциации (из девяти, вес.%) : Bi — 42,06; Sb — 7,94; Pb — 0,36; Ag — 0,08; Cu — 0,02; Te — 59,64; Se — 0,34; S — 0,02; сумма — 100,48, что в расчете на два катиона отвечает формуле $(\text{Bi}_{1,495}\text{Sb}_{0,434}\text{Pb}_{0,013}\text{Ag}_{0,006}\text{Cu}_{0,002})_2(\text{Te}_{2,890}\text{Se}_{0,032}\text{S}_{0,005})_{2,927}$. Таким образом, минерал содержит около 25% минерала Sb_2Te_3 . По данным спектрального анализа в стибителлуrowисмутите из алтаит-сильванитовой ассоциации присутствуют около 0,05% Zn и Ag; 0,01% Cu; 0,001% Mn.

Стибителлуrowисмутит петцит-фробергитовой ассоциации по составу менее постоянен и в целом богаче сурьмой, свинцом, теллуrom. Он изучен нами в образцах из жилы Широкой, № 13, Ноябрьской и из рудной зоны № 1. В этом типе руд обнаружены зональные по составу кристаллы стибителлуrowисмутита — анализы 19 и 20 в табл. 2.

Различия в составе зон — 3% Sb_2Te_3 . Еще один зональный кристалл установлен в образце Ж-2а-72, рудная зона № 1: разница в составе зон — 2% Sb_2Te_3 (11,26% Sb в центре; 10,60% в краевой части кристалла).

Для одного из образцов (Ж-30-68) определены удельный вес $D_{4\cdot c} =$

$=7,50 \pm 0,02 \text{ г/см}^3$ (метод гидростатического взвешивания, как и для других образцов) и параметры элементарной ячейки (табл. 5). Это позволило рассчитать формулу по анализу 10 (табл. 2)

$$K = V \cdot D \cdot 0,006023 / z = 7,539:$$

Ж-30-68	вес. %	Атомное кол-во	Форм. ед.
Bi	41,01	0,1962	1,479
Sb	8,67	0,0712	0,537
Te	48,92	0,3834	2,890
			2,016

Стибиотеллуровисмутит, типичный для петцит-фробрергитовой ассоциации, охарактеризован наиболее полным анализом 14. Пересчет его на два катиона привел к формуле $(\text{Bi}_{1,116}\text{Sb}_{0,883}\text{Ag}_{0,001})_2\text{Te}_{2,976}$, что отвечает содержанию минала Sb_2Te_3 около 40%.

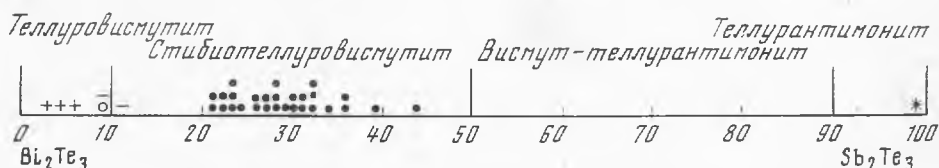


Рис. 6. Схема классификации минералов системы Bi_2Te_3 — Sb_2Te_3

+ — Джеламбет, — — Волиден, o — 3 од: ● Жана-Тюбе, * — Маттагами

Стибиотеллуровисмутит из существенно кварцевой жилы 13, богатой пирротином (анализы 11 и 12), обогащен свинцом и относительно беден сурьмой. Наиболее полный анализ свинцовистого стибиотеллуровисмутита — 11; пересчет его на два катиона привел к формуле $(\text{Bi}_{1,462}\text{Sb}_{0,459}\text{Pb}_{0,077}\text{Ag}_{0,002})_2(\text{Te}_{2,986}\text{Se}_{0,044}\text{S}_{0,005})_{3,035}$.

Средний состав стибиотеллуровисмутита из петцит-фробрергитовой ассоциации (из 17, вес. %): Bi — 38,06; Sb — 10,11; Pb — 0,96; Ag — 0,02; Te — 50,99; Se — 0,23; S — 0,01; сумма — 100,38, что в пересчете на два катиона отвечает формуле $(\text{Bi}_{1,349}\text{Sb}_{0,616}\text{Pb}_{0,034}\text{Ag}_{0,001})_2(\text{Te}_{2,960}\text{Se}_{0,022}\text{S}_{0,002})_{2,984}$. Минерал содержит около 30% минала Sb_2Te_3 .

В целом для Жана-Тюбе из 28 анализированных образцов стибиотеллуровисмутита 17 содержат от 20 до 30% Sb_2Te_3 , 10 — от 30 до 40% Sb_2Te_3 , один — свыше 40% Sb_2Te_3 (рис. 6).

Микротвердость стибиотеллуровисмутита Жана-Тюбе (девять измерений): $H_1 = 39-62 \text{ кг/мм}^2$; $H_2 = 27-54 \text{ кг/мм}^2$; $H_{1cp} = 48 \text{ кг/мм}^2$; $H_{2cp} = 35 \text{ кг/мм}^2$; коэффициент анизотропии твердости минерала 1,37. Величины микротвердости стибиотеллуровисмутитов Жана-Тюбе с несколькими различными содержаниями сурьмы отличаются незначительно.

Спектры отражения стибиотеллуровисмутита Жана-Тюбе (табл. 4, рис. 7) близки к спектрам теллуровисмутитов, приведенным в сводке М. С. Бессмертной и др. (1973). Таким образом, изоморфное замещение висмута сурьмой в теллуровисмутите ощутимо не влияет на его оптические свойства.

Рентгенограмма стибиотеллуровисмутита (табл. 5) близка к эталонной для теллуровисмутита ASTM 15-863, отличаясь заметным сдвигом отражений в сторону больших углов.

Величины межплоскостных расстояний и параметры элементарной ячейки сурьмянистого теллуровисмутита Джеламбет и стибиотеллуровисмутита Жана-Тюбе имеют промежуточные значения между Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 . Мы попытались оценить содержание минала Sb_2Te_3 по этим величинам (табл. 6). Хорошая сходимость с данными химического анализа получена по d_{205} и особенно по $d_{0,1,20}$. Последняя величина измеряется с большей точностью, чем другие. Хорошая сходимость оценок содержания минала Sb_2Te_3 по химическому анализу и по рентгенометрическим дан-

ным получена также по величине параметра a_0 и особенно по величине объема элементарной ячейки. В ряду теллуровисмутит — сурьмянистый теллуровисмутит — стибиотеллуровисмутит постепенно увеличиваются интенсивности отражений 1.0.10, 0.1.11, 0.1.20 (см. табл. 5). Таким образом, рентгенометрические характеристики изоморфного ряда Bi_2Te_3 зависят от состава аддитивно, что позволяет оценивать по ним содержание сурьмы в стибиотеллуровисмутитах.

Теллуровисмутит и свинцовистый теллуровисмутит Северного Аксу представлен пластинчатыми и чаще таблитчатыми и толстотаблитчатыми выделениями серовато-серебристого цвета с весьма совершенной спайностью по базису. На воздухе минералы довольно быстро тускнеют и становятся свинцово-серыми. Спайные пластинки весьма гибкие. Изредка у толстотаблитчатых выделений на спайной поверхности наблюдаются треугольные фигуры, образованные трещинками отдельности. В отраженном свете теллуровисмутиты Аксу белые, двуотражение распознается отчетливо.

Микронзондированием установлено, что состав отдельных зерен теллуровисмутита и их сростков для конкретного образца однороден и не меняется у контактов с тетрадимитом, золотом, тетраэдритом, халькопиритом. Результаты химического анализа двух образцов теллуровисмутита Аксу приведены в табл. 3. Еще в одном образце теллуровисмутита (А-131-71) количественным спектральным анализом определено 0,96% свинца. Чистота монофракций контролировалась рентгенометрически.

В теллуровисмуте Аксу, в отличие от теллуровисмутитов Жана-Тюбе и Джеламбет, содержания сурьмы и селена более низкие, состав минерала близок к теоретическому. Удельный вес теллуровисмутита обр. А-134-71 $D_{10} \cdot c = 7,81 \pm 0,02$ г/см³. Пересчет анализа теллуровисмутита:

А-134-71	вес. %	атомное кол-во	форм. ед.	
Bi	52,17	0,2496	1,981	} 1,990 K=7,936
Sb	0,14	0,0011	0,009	
Te	47,62	0,3732	2,961	} 2,971
Se	0,05	0,0006	0,005	
S	0,02	0,0006	0,005	

По данным спектрального анализа минерал содержит около 0,05% Ag; 0,01% Zn; 0,005% Cu; следы Mn; Pb отсутствует. Рентгенограмма теллуровисмутита Аксу близка эталонной (табл. 5); спектры отражения практически не отличаются от теллуровисмутита Жана-Тюбе (рис. 7).

Свинцовистый теллуровисмутит Аксу содержит от 1 до 2% свинца, изоморфно замещающего висмут. Удельный вес свинцовистого теллуровисмутита обр. А-109-71 $D_{10} \cdot c = 7,76 \pm 0,02$ г/см³. Пересчет его анализа:

А-109-71	вес. %	атомное кол-во	форм. ед.	
Bi	50,35	0,2409	1,927	} 2,010 K=8,000
Pb	2,14	0,0103	0,083	
Te	47,42	0,3716	2,973	} 2,983
Se	0,08	0,0010	0,008	
S	0,01	0,0003	0,002	

Микротвердость (28 измерений): $H_1 = 40-80$ кг/мм²; $H_2 = 24-50$ кг/мм²; $H_{1cp} = 61$ кг/мм²; $H_{2cp} = 37$ кг/мм²; коэффициент анизотропии 1,65. Величина твердости отчетливо зависит от кристаллографической ориентировки. На разрезе, перпендикулярном плоскости базиса, микротвердость максимальна вдоль удлинения — в среднем 65 кг/мм², поперек удлинения — в среднем 47 кг/мм². На плоскости базиса величина микротвердости минимальна — в среднем 35 кг/мм².

Таблица 3

Химический состав теллуровисмутита и свинцовистого теллуровисмутита
Северного Аксу *, вес. %

Образец	Bi	Pb	Te	Se	Sb	S	Fe	Cu	Сумма
A-134-71	51,90	Не обн.	47,38	0,05	0,14	0,27	0,21	0,015	99,97
A-109-71	50,11	2,13	47,20	0,08	Не опр.	0,41	0,35	Не обн.	100,28
То же без пирита, приведенное к 100%									
A-134-71	52,17	—	47,62	0,05	0,14	0,02	—	—	100,00
A-109-71	50,35	2,14	47,42	0,08	—	0,01	—	—	100,00
Bi ₂ Te ₃	52,19	—	47,81	—	—	—	—	—	100,00

* Анализы выполнены из навесок 200—300 мг Н. Г. Шумковой.

Таблица 4

Значения R (%) стибитотеллуровисмутита Жана-Тюбе (1, 2)
и свинцовистого теллуровисмутита Аксу (3—5) *

№ п/п	Образец	R , %	λ , нм						
			420	440	460	480	500	520	540
1	Ж-74р-68	R_g'	62,2	62,2	62,3	62,7	63,0	63,8	64,0
		R_p'	57,5	57,6	57,7	57,8	58,0	58,2	58,3
2	Ж-2э-72	R_g'	56,5	56,8	57,2	57,7	58,4	59,0	59,2
3	A-128а-71	R_g'	62,6	62,4	62,3	62,6	63,0	63,6	63,7
4	A-129-71	R_g'	61,4	61,3	61,4	61,8	62,3	63,0	63,1
		R_p'	57,0	56,8	56,9	57,0	57,2	57,5	57,7
5	A-134-71	R_g'	61,7	61,6	61,6	61,8	62,3	63,0	63,3
		R_p'	58,2	58,0	58,0	58,0	58,2	58,6	58,6

№ п/п	Образец	R , %	λ , нм							
			560	580	600	620	640	660	680	700
1	Ж-74р-68	R_g'	64,7	65,0	65,2	65,5	66,2	66,5	66,8	67,1
		R_p'	58,8	59,1	59,4	59,8	60,5	61,0	61,4	62,1
2	Ж-2э-72	R_p'	59,9	60,1	60,2	60,4	61,0	61,2	61,4	61,6
3	A-128а-71	R_g'	64,1	64,6	64,7	65,0	66,0	66,5	66,9	67,1
4	A-129-71	R_g'	63,8	64,3	64,5	64,9	65,7	66,0	66,4	67,0
		R_p'	58,0	58,4	58,6	59,0	59,9	60,4	61,2	61,9
5	A-134-71	R_g'	63,8	64,3	64,6	64,8	65,6	66,2	66,7	67,0
		R_p'	59,0	59,4	59,6	59,8	60,7	61,3	62,0	62,7

* Измерено Т. Н. Чвилевой, прибор «Блеск», объектив 20* с апертурой 0,40; эталон — кремний.

Рентгенограммы свинцовистых теллуровисмутитов близки к эталонной для теллуровисмутита, отличаясь небольшим сдвигом большинства отражений в сторону меньших углов. Особенностью свинцовистого теллуровисмутита является значительная интенсивность отражений 110 и 205 и малая интенсивность отражения 0.0.15 (табл. 5). С ростом содержания свинца в теллуровисмутитах (0→0,96→2,14% вес.) увеличиваются межплоскостные расстояния, параметр a_0 (4,378→4,393→4,410 Å)

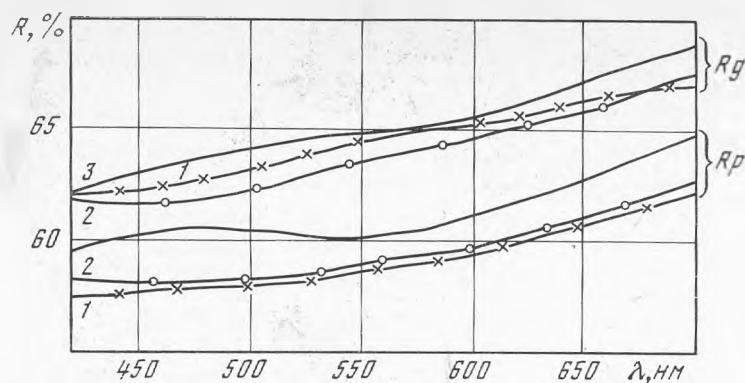


Рис. 7. Спектры отражения теллуrowисмутита

1 — Жана-Тюбе, шлиф Ж-74р-68; 2 — Аксу, шлиф А-134-71; 3 — Робб-Монтбрей (Безсмертная, Чвилева и др., 1973)

и объем элементарной ячейки ($506,1 \rightarrow 509,1 \rightarrow 513,5 \text{ \AA}^3$), соотношение интенсивностей отражений 110 и 1.0.10 (0,3) и (0,9 \rightarrow 1,6).

Химический состав теллуrowисмутитов Северного Казахстана в целом близок к формуле A_2B_3 . Из 24 анализированных теллуrowисмутитов у половины образцов отклонения коэффициента при B от трех менее чем $\pm 0,05$; у двух третей образцов отклонения менее чем на $\pm 0,1$ (рис. 8). В большинстве случаев отмечен некоторый дефицит теллура. Усредненная формула для всех проанализированных теллуrowисмутитов $(\text{Bi}, \text{Sb}, \text{Pb})_2 \cdot (\text{Te}, \text{Se})_{2,955}$.

Наиболее чутко реагируют на изменения химического состава теллуrowисмутитов их рентгенометрические характеристики. Использование табл. 6 и 5 позволяет оценить по рентгеновским данным содержания сурьмы или свинца в теллуrowисмутитах. Интересно заметить, что изоморфное замещение висмута сурьмой или свинцом заметно влияет особенно на величину параметра a_0 , в то время как параметр c_0 практически не меняется. Особенно отчетливо изменение состава теллуrowисмутита отражается на объеме элементарной ячейки. Микротвердость стибитотеллуrowисмутита заметно ниже микротвердости теллуrowисмутита. Микротвердость свинцовистого теллуrowисмутита мало отличается от микротвердости теллуrowисмутита. Величины отражения всех разновидностей теллуrowисмутитов близки.

Тетрадимиты. Тетрадимиг и свинцовистый тетрадимит Аксу представлены чаще таблитчатыми и толстотаблитчатыми выделениями серо-серебристого цвета с совершенной спайностью по базису. Цвет их заметно более темный, чем у теллуrowисмутитов. Спайные пластинки довольно гибкие. В отраженном свете тетрадимиты белые со слабым кремовато-зеленоватым оттенком, несколько более темные, чем теллуrowисмутиты.

Химический состав тетрадимита Аксу приведен в табл. 7, он близок к теоретическому. Удельный вес минерала обр. А-134-71 $D_{4^\circ} = 7,63 \pm 0,03 \text{ г/см}^3$. Пересчет анализа тетрадимита:

А-134-71	вс. %	атомное кол-во	форм. ед.	
Bi	59,40	0,2842	2,001	} K=7,040 1,990
Te	35,96	0,2818	1,984	
Se	0,07	0,0009	0,006	
S	4,57	0,1425	1,003	

По данным спектрального анализа тетрадимит содержит около 0,1% Sb и Zn; 0,05% Ag; 0,01% Pb; 0,003% Cu; следы Mn. Рентгенограмма минерала (табл. 9) близка эталонной ASTM 9-447.

Таблица 5

Межплоскостные расстояния и параметры элементарной ячейки * стибигеллуrowисмутита Жана-Тюбе (Ж-30-68), сурьмянистого теллуrowисмутита Джеламбета (Д-858/9-66), теллуrowисмутита Аксу (А-134-71; А-131-71) и свинцовистого теллуrowисмутита Аксу (А-109-71)

hkl	Ж-30-68			Д-858/9-66			А-134-74			А-131-71			А-109-71		
	I/I ₁	dA _{измер}	dA _{расч}	I/I ₁	dA _{измер}	dA _{расч}	I/I ₁	dA _{измер}	dA _{расч}	I/I ₁	dA _{измер}	dA _{расч}	I/I ₁	dA _{измер}	dA _{расч}
006	18	5,08	5,07	8	5,12	5,08	15	5,09	5,08	7	5,11	5,08	8	5,15	5,08
101 *	5	3,77	3,745	4	3,80	3,761	5	3,75	3,763	4	3,79	3,775	12	3,80	3,790
104 *	2	3,39 ₅	3,392	2	3,41 ₂	3,394	3	3,38 ₆	3,394	2	3,43	3,403	2	3,43	3,415
009 *	2	3,38 ₅	3,382	1	3,373	3,388	5	3,379	3,387	2	3,36	3,384	4	3,36	3,388
015 *	100	3,209	3,208	100	3,223	3,220	100	3,214	3,219	100	3,218	3,227	100	3,23	3,238
018 *	4	2,676	2,679	5	2,690	2,688	3	2,689	2,688	3	2,688	2,691	5	2,710	2,700
0.0.12 *	2	2,539	2,537	1	2,544	2,541	2	2,534	2,541	4	2,530	2,538	2	2,546	2,541
1.0.10 *	55	2,371	2,370	19	2,374	2,376	73	2,372	2,376	45	2,381	2,378	35	2,390	2,386
0.1.11 *	16	2,238	2,232	3	2,239	2,238	9	2,234	2,237	3	2,244	2,239	4	2,251	2,246
110 *	12	2,180	2,179	8	2,187	2,188	26	2,186	2,189	41	2,197	2,197	55	2,203	2,205
0.0.15 *	28	2,030	2,029	19	2,035	2,033	28	2,029	2,033	5	2,039	2,031	5	2,050	2,033
116	8	2,003	2,002		—		4	2,010	2,011		—			—	
1.0.13	7	1,994	1,990		—		1	1,994	1,994	3	1,986	1,995	5	1,988	2,002
0.1.14 *	2	1,878	1,884	4	1,890	1,889	3	1,890 ₄	1,888	4	1,897	1,889	3	1,896	1,895
205 *	6	1,801 ₅	1,8025	6	1,810	1,8098	23	1,808 ₅	1,8103	18	1,813	1,816	38	1,821	1,823
208 *	9	1,699 ₈	1,6996	10	1,703 ₂	1,6995	6	1,701	1,6974	6	1,708	1,702	3	1,715	1,708
0.0.18	3	1,692 ₇	1,6911		—		6	1,695	1,6939		—			—	
0.2.10 *	9	1,604	1,6038	6	1,610	1,6097	8	1,613	1,6100	15	1,613	1,613	19	1,620	1,620
2.0.11 *	4	1,552 ₃	1,5591	5	1,560 ₆	1,5645	5	1,563	1,5641	4	1,565	1,568	6	1,569	1,573
1.1.15 *	15	1,485	1,4853	11	1,488 ₂	1,4896	20	1,488	1,4895	13	1,493	1,491	17	1,499	1,496
0.0.21 *	2	1,450 ₃	1,4495	2	1,452 ₂	1,4519	7	1,450 ₆	1,4519	8	1,454	1,451	4	1,454	1,452
0.1.20 *	17	1,412 ₅	1,4118	8	1,413 ₇	1,4148	6	1,415 ₁	1,4143	15	1,414	1,414	30	1,416	1,418
a ₀ , Å		4,358			4,377			4,378			4,393			4,410	
c ₀ , Å		30,44			30,49			30,49			30,46			30,49	
a ₀ /c ₀		0,1432			0,1436			0,1436			0,1442			0,1446	
V, Å ³		500,67			505,88			506,11			509,08			513,53	
Sb, вес. %		8,67			1,43			0,14			—			0,00	
Pb, вес. %		Сл.			0,00			0,00			0,96			2,14	

* Условия съемки дифрактограмм: ДРОН-1; λCo, ф. Fe (первые три образца); λCu, ф. Ni (два других образца); 1° θ=4 см. на диаграмме. Расчет параметров элементарной ячейки проведен методом наименьших квадратов (МНК) по величинам межплоскостных расстояний отражений, помеченных звездочкой. Аналитик Э. М. Спиридонов.

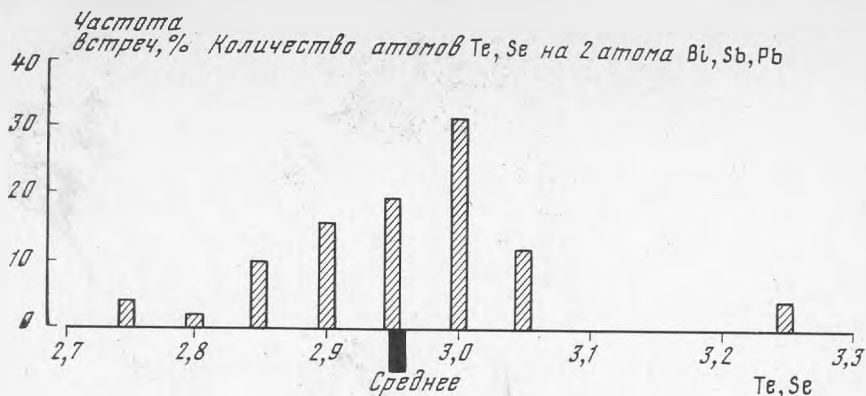


Рис. 8. Вариации состава теллуровисмутита Северного Казахстана

Свинцовистые тетрадимиты Аксу содержат от 1,7 до 3,3% Pb. Они богаче селеном (в среднем 0,21%), чем тетрадимит, не содержащий свинца (0,07% Se). Микрондированием установлено, что свинцовистые тетрадимиты Аксу однородны по содержанию Bi, Te, S, Pb. Состав их не меняется у контактов с теллуровисмутитом, золотом, халькопиритом, тетраэдритом, сфалеритом. Содержания висмута и свинца в тетрадимитах Аксу связаны

Таблица 6
Оценка содержания сурьмы (минала Sb_2Te_3 %) в теллуровисмутите по межплоскостным расстояниям

hkl	Bi_2Te_3 ASTM-15-863	Джеламбет Д-858/9-66	Жана-Тюбе Ж-30-68	Sb_2Te_3 ASTM-15-874
205	1,812	1,810 (4%)	1,801 ₅ (23%)	1,766
0.2.10	1,611	1,610 (3%)	1,604 (21%)	1,578
1.1.15	1,490	1,488 ₂ (9%)	1,485 (25%)	1,470
0.1.20	1,4140	1,4137 (5%)	1,4125 (25%)	1,4080
$a_0, \text{Å}$	4,385	4,377 (6%)	4,358 (22%)	4,262
$V, \text{Å}^3$	507,61	505,88 (6,0%)	500,67 (24,3%)	479,01
Содержание Sb_2Te_3 по данным химического анализа	—	4,6%	26,6%	—

Таблица 7
Химический состав тетрадимита и свинцовистого тетрадимита, Северного Аксу *, вес. %

Образец	Bi	Pb	Te	Se	S	Fe	Cu	Сумма
A-134-71	59,22	Не обн.	35,84	0,07	4,78	0,19	Не обн.	100,10
A-16-71	58,23	1,77	35,17	0,30	4,84	0,16	»	100,47
A-129-71	56,12	2,34	35,76	0,13	5,04	0,51	»	99,90
A-109-71	55,70	3,27	35,73	0,19	4,79	0,21	»	99,89
То же, без пирита, приведенное к 100%								
Bi_2Te_2S	59,26	—	36,19	—	4,55	—	—	100,00
A-134-71	59,40	—	35,96	0,07	4,57	—	—	100,00
A-16-71	58,15	1,77	35,13	0,30	4,65	—	—	100,00
A-129-71	56,81	2,37	36,19	0,13	4,50	—	—	100,00
A-109-71	56,01	3,29	35,93	0,19	4,58	—	—	100,00

* Анализы выполнены из навески 200—300 мг Н. Г. Шумковой.

обратной пропорциональной зависимостью, сумма их практически постоянна $\sim 59,5$ вес.%. Содержания теллура и серы в тетрадимитах устойчивы. Удельный вес свинцовистых тетрадимитов обр. А — $129-71 D_{4\cdot c} = 7,62 \pm 0,03$ г/см³; обр. А = $109-71 D_{4\cdot c} = 7,56 \pm 0,01$ г/см³.

Пересчет химических анализов свинцовистых тетрадимитов Аксу:

А-16-71	вес. %	атомное кол-во	форм. ед.	
Bi	58,15	0,2782	1,944	} 2,004 K=6,986
Pb	1,77	0,0085	0,060	
Te	35,13	0,1753	1,923	} 1,950
Se	0,30	0,0038	0,027	
S	4,65	0,1450	1,013	
А-129-71	вес. %	атомное кол-во	форм. ед.	
Bi	56,81	0,2718	1,918	} 1,999 K=7,058
Pb	2,37	0,0114	0,081	
Te	36,19	0,2836	2,006	} 2,014
Se	0,13	0,0016	0,012	
S	4,50	0,1403	0,990	
А-109-71	вес. %	атомное кол-во	форм. ед.	
Bi	56,01	0,2680	1,887	} 1,999 K=7,043
Pb	3,29	0,0159	0,112	
Te	35,93	0,2816	1,983	} 2,000
Se	0,19	0,0024	0,017	
S	4,58	0,1428	1,006	

По данным спектрального анализа свинцовистые тетрадимиты содержат (вес. %):

	Zn	Cu	Ag	Sb	Mn
А-16-71	0,05	0,01	0,01	0,005	0,001
А-129-71	0,03	0,005	0,05	—	Следы
А-109-71	0,1	0,003	0,001	—	Следы

Таким образом, с ростом содержания свинца в тетрадимитах возрастает содержание цинка и понижаются содержания меди, серебра и сурьмы.

Микротвердость свинцовистых тетрадимитов (18 измерений). $H_1 = 36-49$ кг/мм²; $H_2 = 23-34$ кг/мм²; $H_{1cp} = 42$ кг/мм²; $H_{2cp} = 28$ кг/мм²; коэффициент анизотропии твердости минерала 1,50. Микротвердость свинцовистого тетрадимита заметно варьирует в различно ориентированных сечениях: перпендикулярно базису вдоль удлинения она максимальна — в среднем 48 кг/мм²; поперек удлинения — в среднем 35 кг/мм²; на плоскости базиса минимальна — в среднем 26 кг/мм². Микротвердость свинцовистых тетрадимитов Аксу несколько ниже микротвердости тетрадимитов, не содержащих заметного количества свинца (Дунин-Барковская и др., 1974).

Спектры отражения свинцовистых тетрадимитов Аксу (табл. 8, рис. 9) близки спектрам отражения тетрадимитов, исследованных ранее (Безсмертная и др., 1973). Ощутимые различия наблюдаются в положении R_{max} : общая тенденция к снижению этих значений может быть связана с восхождением в тетрадимит Аксу заметных количеств свинца (2—3%). Возможно, однако, что в изученном материале отсутствовали главные сечения минерала.

Рентгенограммы свинцовистых тетрадимитов (табл. 9) близки с эталонной для тетрадимита ASTM 9-447, отличаясь сдвигом всех отражений в сторону меньших углов. При увеличении содержания свинца (0 →

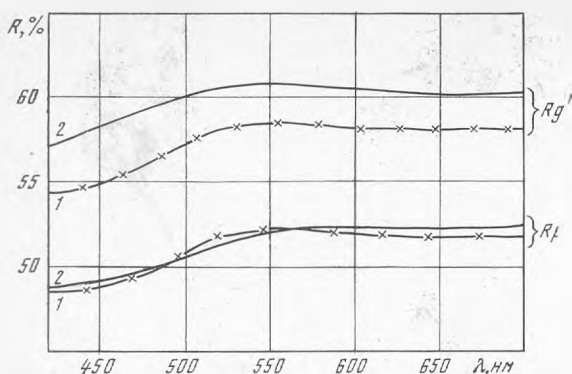


Рис. 9. Спектры отражения тетрадимита

1 — Аксу, шлиф А-109-71;
2 — Мисхана (Безсмертная, Чвилева и др., 1973)

→ 1,77 → 2,37 → 3,29%) постепенно увеличиваются межплоскостные расстояния тетрадимитов, параметр a_0 (4,237 → 4,241 → 4,243 → 4,253 Å) и объем элементарной ячейки (459,6 → 460,9 → 461,3 → 463,8 Å³); соотношения интенсивностей отражений 006 и 009 (1,8 → 2,7 → 3,7 → 6,7) и отражений 303 и 110 (0,36 → 0,56 → 0,62 → 1,6). Такие закономерные изменения в рентгеновских характеристиках свинцовистых тетрадимитов дают возможность оценивать по ним содержания свинца в минерале (табл. 10).

Таблица 8

Значения R (%) свинцовистого тетрадимита Северного Аксу *

Образец	$R, \%$	$\lambda, \text{нм}$						
		420	440	460	480	500	520	540
А-109-71	R_g'	54,6	54,9	55,2	56,3	57,6	58,2	58,3
	R_p'	48,7	48,9	49,0	49,6	50,8	51,8	52,0
А-129-71	R_g'	54,2	54,4	54,7	55,6	56,8	57,5	57,7

* Измерено Т. Н. Чвилевой, прибор «Блеск», объектив 20* с апертурой 0,40; эталон — кремний.

Образец	$R, \%$	$\lambda, \text{нм}$							
		560	580	600	620	640	660	680	700
А-109-71	R_g'	58,4	58,3	58,1	58,0	58,0	58,1	58,1	58,0
	R_p'	52,1	52,1	52,0	51,9	51,7	51,7	51,7	51,7
А-129-71	R_g'	57,9	58,0	57,9	57,8	57,7	57,7	57,7	57,7

* * *

Химический состав исследованных тетрадимитов в целом близок к формуле $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$. Тетрадимиты чаще имеют небольшой дефицит, реже избыток теллура. Содержание серы отвечает теоретическому. Усредненная формула проанализированных тетрадимитов Северного Казахстана $(\text{Bi}, \text{Pb})_{2,001}(\text{Te}, \text{Se})_{1,989}\text{S}_{1,003}$. Наиболее чутко реагируют на изменение состава тетрадимитов рентгенометрические характеристики, что позволяет оценивать по ним содержание свинца в тетрадимитах.

Таблица 9

Межплоскостные расстояния и параметры элементарной ячейки тетраэдрита Аксу (А-134-71) и свинцовистого тетрадимита Аксу (А-16-71, А-129-71, А-109-71)

<i>hkl</i>	А-134-71			А-16-71			А-129-71			А-109-71		
	I/I_1	$d_{\text{измер.}} \text{ \AA}$	$d_{\text{расч.}} \text{ \AA}$	I/I_1	$d_{\text{измер.}} \text{ \AA}$	$d_{\text{расч.}} \text{ \AA}$	I/I_1	$d_{\text{измер.}} \text{ \AA}$	$d_{\text{расч.}} \text{ \AA}$	I/I_1	$d_{\text{измер.}} \text{ \AA}$	$d_{\text{расч.}} \text{ \AA}$
003	5	9,87	9,85	6	9,88	9,86	6	9,87	9,86	6	9,89	9,87
006 *	28	4,92	4,93	35	4,94	4,93	33	4,93	4,93	60	4,95	4,93 ₅
101 *	11	3,64	3,642	10	3,65	3,645	10	3,65	3,646	11	3,66	3,655
104	14	3,290	3,286	12	3,298	3,291	11	3,301	3,291	7	3,305	3,297
009 *	16	3,274	3,284	13	3,290	3,288	9	3,289	3,288	9	3,292	3,289
015 *	100	3,116	3,118	100	3,129	3,121	100	3,126	3,122	100	3,128	3,127
107 *	11	2,772	2,770	12	2,777	2,772	9	2,778	2,774	12	2,782	2,778
018 *	13	2,601	2,605	14	2,612	2,606	15	2,610	2,607	18	2,609	2,610
0.0.12 *	17	2,462	2,463	21	2,466	2,466	19	2,464	2,466	23	2,468	2,467
1.0.10 *	50	2,300	2,302	60	2,308	2,304	56	2,306	2,305	58	2,308	2,307
0.1.11 *	16	2,168	2,168	18	2,173	2,170	17	2,172	2,171	17	2,174	2,173
110 *	39	2,122	2,119	36	2,125	2,121	29	2,126	2,122	19	2,128	2,126
0.0.15 *	18	1,969	1,970 ₇	22	1,972	1,973	16	1,972	1,973	20	1,972	1,974
1.0.13 *	25	1,932	1,932	30	1,936	1,935 ₇	29	1,936	1,935	35	1,938	1,937
0.1.14	3	1,827	1,829	3	1,830	1,832	3	1,832	1,832	4	1,838	1,834
024	4	1,781	1,781	6	1,782	1,782	7	1,783	1,783	5	1,785	1,787
205 *	14	1,754	1,752	16	1,757	1,754	9	1,757	1,754 ₅	11	1,762	1,759
208 *	12	1,644 ₂	1,6432	25	1,644 ₅	1,6447	16	1,650	1,6454	25	1,652	1,6487
0.0.18 *	19		1,6422	25	1,642 ₃	1,6439	17	1,642	1,6439	22	1,647	1,6447
1.1.12 *	15	1,607 ₅	1,6062	9	1,608 ₃	1,6077	6	1,608	1,6082	7	1,609	1,6106
0.2.10 *	14	1,5608	1,5590	14	1,561 ₄	1,5604	9	1,5617	1,5609	15	1,563	1,5637

Таблица 9 (окончание)

hkl	А-134-71			А-16-71			А-129-71			А-109-71		
	I/I_1	$d_{\text{измер}}, \text{Å}$	$d_{\text{расч}}, \text{Å}$	I/I_1	$d_{\text{измер}}, \text{Å}$	$d_{\text{расч}}, \text{Å}$	I/I_1	$d_{\text{измер}}, \text{Å}$	$d_{\text{расч}}, \text{Å}$	I/I_1	$d_{\text{измер}}, \text{Å}$	$d_{\text{расч}}, \text{Å}$
2.0.11	2	1,515 ₂	1,5152	2	1,516 ₇	1,5165	3	1,518	1,5172	4	1,521	1,5198
1.1.15 *	9	1,442 ₇	1,4427	13	1,443 ₈	1,4443	8	1,444 ₅	1,4447	12	1,445	1,4465
0.2.13	5	1,428 ₅	1,4278	9	1,428 ₅	1,4292	5	1,430 ₂	1,4296	9	1,432	1,4320
0.0.21	4	1,408 ₄	1,4076	2	1,4089	1,4090	3	1,409 ₆	1,4090	1	1,410	1,4098
121	2	1,384 ₄	1,3852	2	1,386 ₆	1,3866	3	1,387 ₅	1,3873	3	1,390	1,3905
0.1.20	2	1,368 ₁	1,3706	3	1,372 ₁	1,3723	4	1,372 ₂	1,3725	4	1,374	1,3734
125 *	10	1,351 ₄	1,3503	12	1,352 ₆	1,3514	5	1,352	1,3520	7	1,356	1,3552
128	16	1,299 ₂	1,2985	22	1,299	1,2992	13	1,300 ₅	1,3002	19	1,302	1,3028
1.1.18	17	1,297 ₅	1,2978		—			—		17	1,299	1,3009
2.1.10	11	1,2552	1,2556	11	1,2563	1,2565	10	1,2570	1,2572	8	1,2593	1,2597
303 *	14	1,2130	1,2137	20	1,2148	1,2148	18	1,2153	1,2154	31	1,2175	1,2183
0.1.23	15	1,2120	1,2126	18	1,2140	1,2142	17	1,2142	1,2143	25	1,2150	1,2150
$a_0, \text{Å}$		4,237			4,241			4,243			4,253	
$c_0, \text{Å}$		29,56			29,59			29,59			29,605	
a_0/c_0		0,1433			0,1433			0,1434			0,1436	
$V, \text{Å}^3$		459,57			460,91			461,34			463,75	
Pb, вес. %		0,00			1,77			2,34			3,29	

* Условия съемки дифрактограмм: ДРОП-1; λCo , ф. Fe; $1^\circ \theta=4$ см на диаграмме. Расчет параметров элементарной ячейки проведен МНК по величинам межплоскостных расстояний отражений, помеченных звездочкой. Аналитик Э. М. Спиридонов.

Таблица 10

Рентгенометрические характеристики тетрадимитов с различными содержаниями свинца

Pb, вес. %	Pb, форм. ед.	d_{117} , Å	d_{110} , Å	d_{300} , Å	a_c , Å	V , Å ³	I_{006}/I_{009}	I_{302}/I_{110}
0,00	0,000	2,772	2,122	1,2130	4,237	459,57	1,8	0,36
1,77	0,060	2,777	2,125	1,2148	4,241	460,91	2,7	0,56
2,37	0,080	2,778	2,126	1,2153	4,243	461,34	3,7	0,62
3,29	0,112	2,782	2,128	1,2175	4,253	463,75	6,7	1,60

ЛИТЕРАТУРА

- Безсмертная М. С., Чвилева Т. Н. и др. Определение рудных минералов в полированных шлифах по спектрам отражения и твердости. «Недра», 1973.
- Боришанская С. С. Теллуриды в золоторудных месторождениях СССР и их диагностика. Автореф. канд. дис., М., 1946.
- Вейц Б. И., Крикунова Н. П., Слюсарев А. П. Редкие минералы золоторудного месторождения Жана-Тюбе Северного Казахстана.— Труды ГИН АН КазССР, т. 31. Алма-Ата, 1971.
- Дуниин-Барковская Э. А., Аранова Г. А., Вяльсов Л. Н., Лебедева С. И., Бородин Ю. В. Тетрадимит и условия его образования в Средней Азии.— В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 23, М., «Наука», 1974.
- Магакьян И. Г. Стибиотеллуrowисмутит Зодского золоторудного месторождения.— Изв. АН АрмССР, 1956, XXIII, № 51, Ереван.
- Назьмова Г. Н., Шалаев Ю. С. Минеральные ассоциации золоторудных месторождений Северного Казахстана.— Вестн. МГУ, серия геол., 1971, № 2.
- Спиридонов Э. М., Соколова Н. Ф., Ганеев А. К. Минеральные ассоциации золототеллуридного месторождения Жана-Тюбе (Северный Казахстан).— Геол. рудн. месторожд., 1974, № 1.
- Спиридонов Э. М., Соколова Н. Ф., Шумкова Н. Г. Новые типы минеральных ассоциаций самородного золота Северо-Казахстанской провинции.— В кн.: Минералогия золота. Владивосток, Изд-во ДВНЦ АН СССР, 1974.
- Ödman O.— Sver. geol. undersokn. Arsbok, 1941, 35.
- Thorpe R. J., Harris D. C.— Canad. Min., 1973, 12, N 1.

ПРИЛОЖЕНИЕ

О связи химического состава и рентгенометрических характеристик теллуридов и сульфотеллуридов висмута.

Чтобы рассмотреть связи состава и рентгенометрических характеристик теллуридов и сульфотеллуридов висмута, нужно классифицировать последние. Для этого удобно привести формулы теллуридов и сульфотеллуридов висмута к виду Bi_xA_y ($A = Te + S$) и расположить минералы по возрастанию отношения $Bi : A$ и $Te : S$ (табл. 11). Предлагаемая схема близка к схемам А. А. Годовикова и др. (1971) и Д. О. Онтоева и др. (1974).

В предложенном варианте классификации помимо общеизвестных, приведено несколько минералов по данным А. А. Годовикова и др. (1970), М. С. Сахаровой (1972), Э. А. Дуниин-Барковской и др. (1968), А. С. Глатца (Glatz, 1967), В. С. Аксенова и др. (1968), С. Коха (Koch, 1948), М. А. Пикока (Peacock, 1941). Все эти минералы весьма близки в структурном отношении.

Выделено шесть вертикальных рядов — от Bi_2A_5 до Bi_7A_3 . В ряду Bi_2A_5 известен только минерал Аксенова — теллурид с Алтая. К ряду Bi_2A_3 , ряду теллуrowисмутита — висмутита относятся теллуrowисмутит, тетрадимит, чикловаит и искусственные β - и γ -тетрадимиты (Glatz, 1967).

Ряд BiA представлен искусственным теллуридом $BiTe$, верлитом, минералом М Годовикова и др. (1970), гриндингитом, минералом Коха. К искусственному $BiTe$ близок теллурид из Дарасуна (Сахарова, 1972). М. С. Сахарова предложила именовать последний верлитом. Первоначально верлитом был назван минерал $Bi_4Te_3S_4$.

Таблица 11

Систематика теллуридов и сульфотеллуридов висмута BiA ($\text{A}=\text{Te}+\text{S}$) и величины межплоскостного расстояния их сильнейшего отражения 015 (A)

Te : S	Bi_2A_5	Bi_2A_3	BiA	Bi_4A_3	Bi_3A_2	Bi_2A_5	Bi_7A_3	BiA_6
∞	Минерал Аксенова $\text{BiTe}_{2,5}$ 3,20	Теллуровисмутит $\text{BiTe}_{1,5}$ 3,21	Искусственный BiTe 3,23 Дарасунит BiTe 3,22	?	Пильзенит $\text{BiTe}_{0,67}$ 3,23	?	Хедлейит $\text{BiTe}_{0,42}$ 3,25	Висмут Bi 3,28
4	—	—	?	?	?	—	—	—
3	—	β -тетрадимит $\text{BiTe}_{1,13}\text{S}_{0,37}$ 3,13	Верлит $\text{BiTe}_{0,75}\text{S}_{0,25}$...	?	?	—	—	—
2	—	Тетрадимит $\text{BiTeS}_{0,5}$ 3,11	?	Жозеит В $\text{BiTe}_{0,5}\text{S}_{0,25}$ 3,16	Минерал К $\text{BiTe}_{0,45}\text{S}_{0,22}$...	—	Искусственный $\text{BiTe}_{0,28}\text{S}_{0,14}$ 3,24	—
1	—	γ -тетрадимит $\text{BiTe}_{0,75}\text{S}_{0,75}$...	Минерал М $\text{BiTe}_{0,5}\text{S}_{0,5}$ 3,04	Жозеит Д $\text{BiTe}_{0,37}\text{S}_{0,37}$ 3,09	Минерал L $\text{BiTe}_{0,33}\text{S}_{0,33}$ 3,10	—	—	—
1/2	—	Чикловаит $\text{BiTe}_{0,5}\text{S}$...	?	Жозеит А $\text{BiTe}_{0,25}\text{S}_{0,5}$ 3,07	?	—	—	—
1/3	—	—	Грюнлингит $\text{BiTe}_{0,25}\text{S}_{0,75}$ 3,04	Жозеит С $\text{BiTe}_{0,2}\text{S}_{0,55}$ 3,05	Минерал Пикока $\text{BiTe}_{0,17}\text{S}_{0,5}$...	—	—	—
1/4	—	—	Минерал Коха $\text{BiTe}_{0,2}\text{S}_{0,8}$...	?	Минерал Р $\text{BiTe}_{0,14}\text{S}_{0,53}$...	Оруэтит $\text{BiTe}_{0,12}\text{S}_{0,5}$ 3,07	—	—
0	—	Висмутин $\text{BiS}_{1,5}$?	Икуволит $\text{BiS}_{0,75}$ 3,02	—	—	—	—

в дальнейшем название верлит чаще использовалось как синоним пильзенита Bi_3Te_2 (Рамдор, 1962). Нам представляется рациональным использование названия верлит в первоначальном значении. Минерал М. С. Сахаровой из Дарасуна состава BiTe , видимо, целесообразно именовать дарасунитом.

Ряд Bi_4As_2 представлен жозейтами. Помимо известных жозейта *A* (сульфожозейта) и жозейта *B* (теллуржозейта), здесь представлены жозейт *C* (Годовиков и др., 1971) и жозейт *D* — минерал из Устарасая Э. А. Дунин-Барковской, по составу промежуточный между жозейтами *A* и *B*.

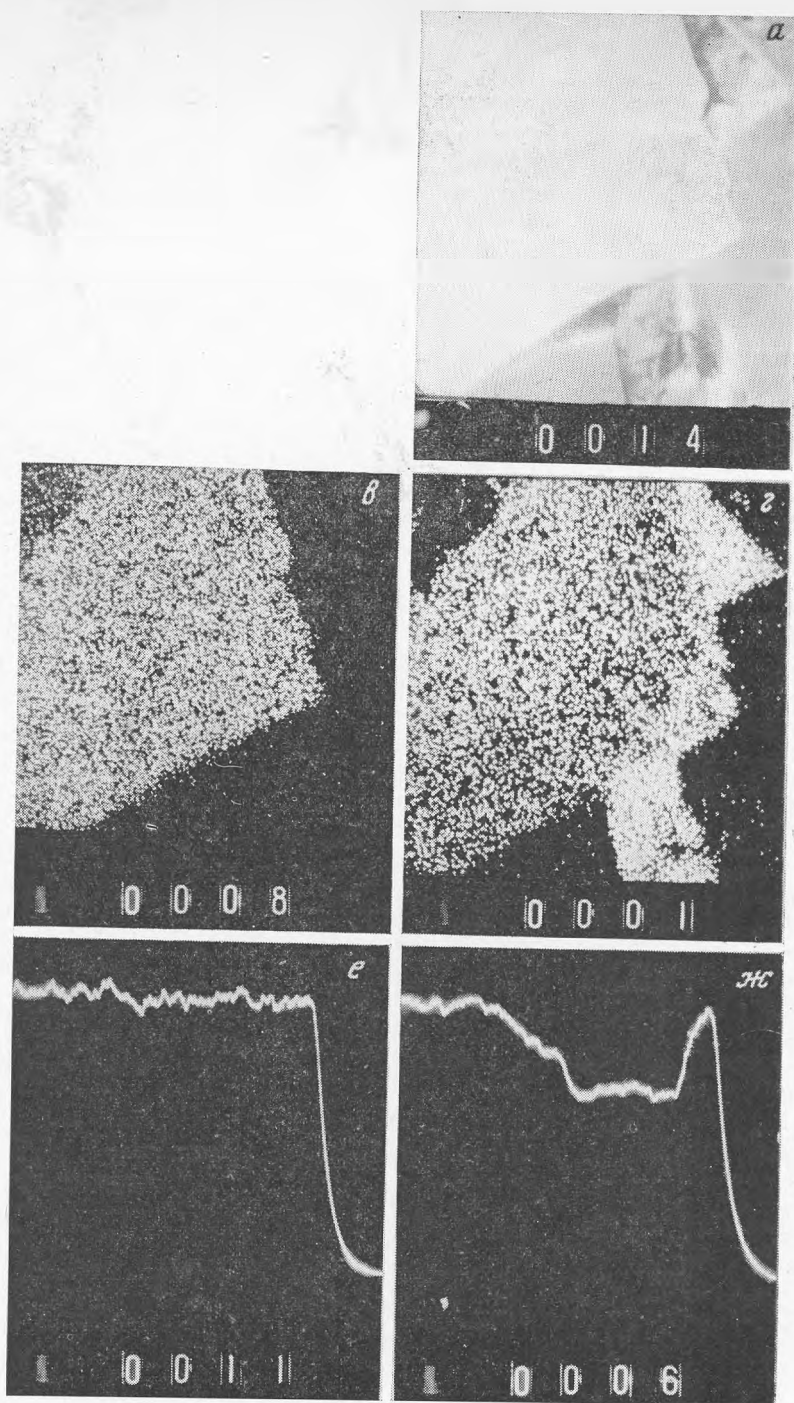
Ряд Bi_3As_2 включает пильзенит, минералы *K*, *L* и *P* (Годовикова и др., 1970), минерал Пикока. Соединения типа Bi_3As_2 представлены оруэтитом. Ряд Bi_7As_3 представлен хедлейитом и искусственным соединением $\text{Bi}_7\text{Te}_2\text{S}$ (Рихтер, 1967). Вопросы отмечены в таблице помечены возможные минералы.

Как видно (табл. 11), с ростом отношения $\text{Te} : \text{S}$ в пределах каждого рассмотренного ряда существенно увеличивается межплоскостное расстояние сильнейшего отражения (015) минералов. Величина d_{015} постепенно возрастает и при увеличении отношения $\text{Bi} : \text{As}$, правда в меньшей степени, чем в первом случае. Это позволяет с достаточной точностью предсказывать величины d_{015} для тех сульфотеллуридов висмута, для которых отсутствуют рентгеновские данные. Заметные различия величины d_{015} наиболее распространенных теллуридов и сульфотеллуридов висмута позволяют надежно диагностировать такие сходные минералы, как жозейты разного состава или теллуровисмутит и тетрадимит в изолированных выделениях, диагностировать эти минералы в тонких сростках и т. п. Так как рассматриваемые минералы обладают слоистой структурой, то на препарат для рентгеновской съемки достаточно одного зерна, которое вместе с внутренним эталоном раздавливается на стеклянной пластинке.

Известно, что теллур в значительной мере может замещаться селеном, а висмут — сурьмой (вплоть до теллурантимонита) и свинцом. Вхождение значительных количеств свинца (до 5%) в теллуровисмутиты и тетрадимиты, по данным М. С. Сахаровой и нашим наблюдениям, практически не влияет на их структуру. Недавно Ж. Раклидж (Rucklidge, 1969) описал теллурид висмута и свинца, по составу отвечающий $(\text{Bi}, \text{Pb})_3\text{Te}_4$. Минерал содержит около 18% свинца. В настоящее время этот минерал рассматривается некоторыми исследователями как свинцовистая разновидность теллуровисмутита или пильзенита, хотя структура раклиджита отличается от структуры теллуровисмутита. Поэтому в соответствии с изложенным выше представляется, что раклиджит не относится к ряду теллуридов висмута и написание формулы, приведенное выше, неправильное. По-видимому, формула раклиджита скорее имеет вид PbBi_2Te_4 , состав минерала весьма точно отвечает этой формуле.

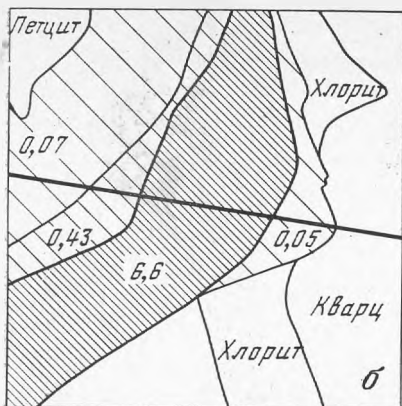
ЛИТЕРАТУРА

- Аксенов В. С., Косяк Е. А., Мергенов Ш. К., Рафиков Т. К. Новый теллурид висмута Bi_2Te_5 .— Докл. АН СССР, 1968, 181, № 2.
- Годовиков А. А., Кочеткова К. В., Лаврентьев Ю. Г. Изучение сульфотеллуридов висмута месторождения Сохондо.— Геол. и геоф., 1970, № 11.
- Годовиков А. А., Кочеткова К. В., Лаврентьев Ю. Г. О систематике сульфотеллуридов и теллуридов висмута.— Зап. ВМО, ч. 100, вып. 4, 1971.
- Дунин-Барковская Э. А., Лидер В. В., Романский В. Н. Свинцовсодержащий жозейт из Устарасая.— Зап. ВМО, ч. 97, вып. 3, 1968.
- Онтоев Д. О., Тронева Н. В., Цепин А. И., Вьяльсов Л. Н., Басова Г. В. Первая находка оруэита в СССР.— Зап. ВМО, ч. 103, вып. 3, 1974.
- Рамдор П. Рудные минералы и их сравнения. ИЛ, 1962.
- Рихтер Т. Л. К вопросу о сульфотеллуридах висмута и их искусственных аналогах.— В кн.: Экспериментальные исследования в области минералогии и геохимии редких элементов. «Наука», 1967.
- Сахарова М. С. О химическом составе минералов висмута из Восточного Забайкалья.— Изв. АН СССР, серия геол., 1972, № 2.
- Glatz A. C. The $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{S}_3$ system and the synthesis of the mineral tetradymite.— Amer. Mineral., 1967, 52, N 1.
- Koch S. Bismuth mineral in the Carpathian Basin.— Acta miner., petrogr., 1948, 2.
- Peacock M. A. On joseite, grundlingite, orueteite.— Univ. Toronto St., ser. geol., 1941, 46.
- Rucklidge I. Frohbergite, montbrayite and new Pb—Bi telluride.— Canad. Mineral., 1969, N 9.



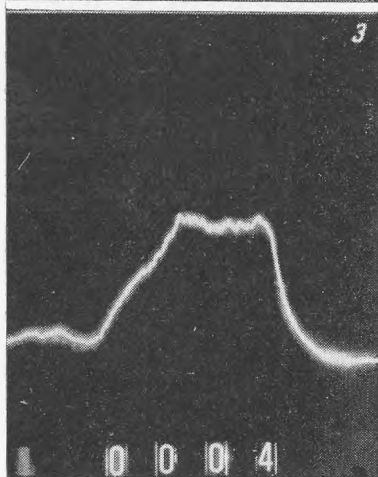
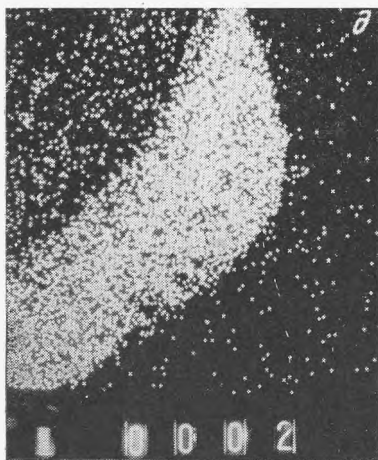
с 8,6% кобальта ближе к искусственному дителлуриду кобальта

	ASTM			Жана-тюбе	
	Фробергит	Кобальт-фробергит		FeTe ₂	CoTe ₂
$a_0, \text{Å}$	5,28	5,30 ₅	5,32 ₅	5,29	5,31
$b_0, \text{Å}$	6,27 ₅	6,29	6,28	6,27	6,31
$c_f, \text{Å}$	3,86 ₅	3,90	3,90	3,86	3,89
$v, \text{Å}^3$	128,1	130,1	130,4	128,0	130,4
Содержания CoTe ₂ , %	0	35	42	0	100



Фрагмент зонального кристалла фробергита-кобальт-фробергита с включением петцита и каймой железистого хлорита в кварце. Обр. Ж-9е-68, увел. 550. Снимки сделаны на микроанализаторе. *а* — Фотография в режиме электронного микроскопа

б — схема строения зонального кристалла, цифры — содержание кобальта в вес.%; *е-д* — фотографии в характеристическом рентгеновском излучении: *е* — теллура (распределен по зональному кристаллу фробергита-кобальт-фробергита равномерно); *г* — железа (резко выделяется кайма железистого хлорита — густые точки, зона кобальт-фробергита — редкие точки); *д* — кобальта (густые точки — зона кобальт-фробергита, более редкие точки — зона кобальтсодержащего фробергита); *е-з* — концентрационные профили теллура (*е*), железа (*ж*), кобальта (*з*). На профилях отчетливо выделяется участок, отвечающий кобальт-фробергиту, и участки внутренней и внешней зон фробергита. Линия профиля проведена на рис. *б*



С ростом содержания кобальта наиболее сильно увеличивается параметр элементарной ячейки a_0 .

В отраженном свете кобальт-фробергит слегка серовато-белый стально-белый со слабым голубоватым или розовато-фиолетовым оттенком, слабо анизотропный, с незначительным двуотражением. Кобальт-фробергит отличается несколько более серым цветом. Величины отражения кобальт-фробергита и фробергита Жана-Тюбе близки (табл. 3). Разница четко заметна лишь в длинноволновой части спектра 660 — 700 нм.

Таблица 2

Рентгенограммы фробергита и кобальт-фробергита Жана-Тюбе

hkl	Фробергит Ж-1а-72			Кобальт-фробергит Ж-9е-68			Кобальт-фробергит Ж-9е-68		
	I	d _{изм.} Å	d _{расч.} Å	I	d _{изм.} Å	d _{расч.} Å	I	d _{изм.} Å	d _{расч.} Å
110	0,5	4,03	4,04	0,5	4,06	4,05 ₅			
011 *	2-3	3,29	3,292	3-4	3,31	3,315	3	3,32	3,316
020 *	1	3,14	3,137	1,5	3,15	3,146	2	3,16	3,142
101 *	2	3,10	3,119	1-1,5	3,11	3,141	1,5	3,13	3,148
111 *	10	2,79 ₅	2,793	10	2,81	2,810	10	2,82	2,815
120 *	8	2,70	2,697	8	2,70 ₅	2,705	8	2,72	2,706
200 *	1	2,63	2,639	1	2,66	2,652	1,5	2,66 ₅	2,662
210	0,5	2,44	2,432	0,5	2,44 ₅	2,443	1	2,46	2,451
121	0,5	2,22	2,212	1	2,24	2,223	0,5-1	2,23	2,221
211 *	6	2,05 ₅	2,059	7	2,06	2,070	5	2,08	2,076
220		—	—	0,5	2,02	2,027	1	2,04	2,032
130 * } 002 }	2-3	1,947	1,945 1,933	3	1,953	1,950 1,949	3	1,957	1,950 1,952
031 *	4	1,838	1,840	3	1,850	1,847	4	1,851	1,846
221	0,5	1,786	1,790	0,5	1,798	1,799		—	—
131 *	2	1,732	1,738	1,5	1,747	1,746	1,5-2	1,749	1,744
310 *	0,5	1,694	1,694	0,5	1,703	1,702	1	1,704	1,709
122 *	3	1,571	1,571	5	1,582	1,582	3-4	1,583	1,583
202		—	—	0,5	1,568	1,571		—	—
311	0,5-1	1,553	1,551		—	—		—	—
320 *	1	1,535	1,535	0,5	1,542	1,541	0,5	1,543	1,545
231 *	2	1,510	1,509	2	1,518	1,516	1,5	1,519	1,517
140	1	1,501	1,504		—	—		—	—
222	1	1,395	1,399		—	—		—	—
240 } 330 }	0,5-1	1,347	1,348 1,346	1,5	1,355	1,352 1,351	1	1,357	1,353 1,354
400	0,5-1	1,322	1,319 ₅	0,5	1,330	1,326	1	1,334	1,331
312	1	1,277	1,274		—	—		—	—
113	1	1,230	1,228	1	1,241	1,238	0,5	1,239	1,239
322 *	2	1,203	1,201	1,5	1,210	1,209	1	1,214	1,214
151	2	1,163	1,164	4	1,170	1,168	2-3	1,170	1,167
213 *	1	1,139	1,139	1,5-2	1,148	1,147	1,5-2	1,150	1,149
341	1	1,121	1,121	1	1,125	1,125	1,5	1,129	1,126
242 *	3-4	1,106	1,106	2	1,110	1,111	1	1,110	1,112
251	1-2	1,088	1,0876	1-2	1,093	1,091		—	—
431 *	2-3	1,072	1,0722	1	1,076 ₅	1,077	2	1,080	1,080
060 *	1	1,046	1,0458	1	1,048 ₅	1,0485	2	1,047 ₅	1,0476
160	2	1,026	1,0259	1-2	1,028	1,0286		—	—
233	1-2	1,014	1,0132	1	1,016	1,0149		—	—
323	1-2	0,9861	0,9869		—	—		—	—
CoTe ₂ , %		0			35			42	

* Условия съемки: Fe — антикатод; $d \sim 0,1$ мм; образец — «резиновый шарик». Индицирование проведено на основе параметров элементарной ячейки эталонного фробергита.

Кобальт-фробергит и фробергит — хрупкие минералы. Микротвердость фробергита колеблется на различных срезах зерен от 208 до 546 кг/мм², в среднем составляет 414 кг/мм² из 26 измерений. Микротвердость кобальт-фробергита, судя по четырем измерениям, колеблется от

Таблица 3

Величины отражения фробергита и кобальт-фробергита Жана-Тюбе *

λ , нм	Фробергит					Кобальт-фробергит		
	Ж-1а-72		Ж-8д-72		Ж-9-68	Ж-9е-68		Ж-9е-68
	R'_g	R'_p	R'_g	R'_p	R'_g	R'_g	R'_p	R'_g
420	53,7	51,9	53,4	51,3	53,2	52,6	49,4	53,8
440	53,1	51,1	52,9	51,0	52,1	51,9	49,0	53,1
460	52,4	50,7	52,3	50,4	51,6	51,5	48,2	52,9
480	52,1	50,6	51,9	49,6	51,4	51,3	48,0	52,5
500	51,8	50,4	51,4	49,2	51,4	51,1	48,0	52,4
520	51,4	50,2	51,0	48,7	51,3	50,9	47,8	52,1
540	51,3	50,1	50,8	48,6	51,7	50,8	47,7	52,0
560	51,7	50,6	50,9	48,7	52,0	50,8	47,7	52,0
580	52,1	51,0	51,4	49,0	52,0	50,9	47,7	52,0
600	52,4	51,4	51,7	49,2	52,1	50,9	47,8	52,0
620	53,1	51,9	52,5	49,6	52,5	51,1	47,9	52,1
640	54,0	52,6	53,4	50,3	53,0	51,6	48,1	52,2
660	54,7	53,2	54,1	50,9	53,6	51,8	48,2	52,3
680	55,2	53,9	54,8	51,4	54,1	52,0	48,4	52,4
700	56,2	54,8	55,4	52,1	54,8	52,0	48,7	52,2
Со, вес. %	0,07		0,37		0,43	6,6		6,7

* Измерено Т. Н. Чвилевой, прибор «Блеск», объектив 20* с апертурой 0,40; эталон — кремний.

318 до 406, в среднем около 360 кГ/мм², т. е. близка или несколько ниже значений микротвердости фробергита.

Комиссия по новым минералам Международной минералогической ассоциации рекомендовала давать новые названия крайним членам изоморфных рядов, а для промежуточных составов употреблять названия производные от крайних членов. В этом плане для минерала состава $Fe_{0,44}Co_{0,59}Te_2$ название маттагамит дано неправильно. Для гипотетического $CoTe_2$ подходящим, очевидно, будет название кобальт-теллурид, а для теллуридов промежуточного состава между $FeTe_2$ и $CoTe_2$ — название кобальт-фробергит или маттагамит, поскольку последнее уже утверждено. Представляется целесообразным в изоморфном ряду $FeTe_2-CoTe_2$ выделять:

фробергит	$Fe_{1-0,7}Co_{0-0,3}Te_2$,
маттагамит или кобальт-фробергит	$Fe_{0,7-0,3}Co_{0,3-0,7}Te_2$,
кобальт-теллурид	$Fe_{0,3-0}Co_{0,7-1}Te_2$.

Может быть, следует именовать маттагамитом минералы с преобладанием кобальта, а название кобальт-фробергит применять для минералов с преобладанием железа:

фробергит	$Fe_{1-0,7}Co_{0-0,3}Te_2$,
кобальт-фробергит	$Fe_{0,7-0,3}Co_{0,3-0,5}Te_2$,
маттагамит	$Fe_{0,5-0,3}Co_{0,5-0,7}Te_2$,
кобальт-теллурид	$Fe_{0,3-0}Co_{0,7-1}Te_2$,

Первый вариант, вероятно, более рациональный.

ЛИТЕРАТУРА

- Вейц В. И., Крикунова Н. П., Слюсарев А. П. Редкие минералы золоторудного месторождения Жана-Тюбе, Северный Казахстан.— Труды ГИН АН КазССР, 1974, 31.
- Спиридонов Э. М., Соколова Н. Ф., Ганеев А. К. Минеральные ассоциации золоторудного месторождения Жана-Тюбе в Северном Казахстане.— Геол. рудн. месторождений, 1974, № 1.
- Berry L. C., Thompson R. M.— Peacock atlas. Geol. Soc. Amer., 1962, 85.
- Ramdorff P., Udubasa G.— Miner. Depos., 1873, 8, N 2.
- Thompson R. M.— Univ. Toronto Stud. ser. geol., 1947, 51.
- Thompson R. M.— Amer. Min., 1949, N 5—6.
- Thorpe R. J., Harris D. C.— Canad. Min., 1973, N 1.

Л. Г. ФЕЛЬДМАН, М. А. ПЛЕСКОВА

К ВОПРОСУ О ХИМИЗМЕ ПОЛЛУЦИТА

Поллуцит, важнейший минерал цезия и единственный пока источник его промышленного получения, встречается в природе редко и только в пегматитах натро-литиевого типа, по классификации А. Е. Ферсмана (1940).

Поллуцит образуется на средних стадиях пегматитового процесса (до начала развития альбитизации) как путем заполнения промежутков между кристаллами более ранних минералов (кварца, калиевого полевого шпата, сподумена, монтебразита), так и (преимущественно) метасоматическим путем, в первую очередь, за счет блоков пертита. В отдельных случаях отмечалось нарастание кристаллов поллуцита в ассоциации с пегматитом (касторитом) на стенках пустот растворяния в пегматитах.

На последующих стадиях формирования редкометалльных пегматитов, начиная с момента появления сахаровидного альбита и далее по мере развития пегматитового процесса, поллуцит подвергается различным изменениям. Выделения поллуцита обычно содержат многочисленные мелкие включения различных минералов — как реликтовых, так и новообразованных. Среди этих минералов отмечаются кварц, альбит, калиевый полевой шпат, сподумен, лепидолит и другие поздние слюдки, глинистые продукты и т. д., причем многие из них по внешнему облику трудноотличимы от поллуцита. Поэтому получение чистых мономинеральных фракций для анализа оказывается весьма важным делом.

К настоящему времени известно сравнительно немного полных анализов поллуцита (табл. 1—3), и они обнаруживают значительное непостоянство его состава. Представляется весьма желательным установить, насколько наблюдаемые колебания состава поллуцита отражают объективные условия его образования (типоморфизм поллуцита из различных пегматитовых провинций и месторождений, различная степень гидратации минерала, изоморфизм между цезием и натрием и т. д.) и в какой мере они обусловлены присутствием механических загрязнений или аналитических ошибок. Однако лишь недавно, после более полной расшифровки кристаллической структуры поллуцита (Beger, 1969), стало возможным предложить ряд критериев, позволяющих оценивать степень достоверности и надежности результатов анализов поллуцита.

Нуждаются в пересмотре также некоторые установившиеся представления о механизме вхождения воды и натрия в состав поллуцита.

Уже на основании первого относительно полного химического анализа поллуцита из пегматитов о-ва Эльбы М. Пизани (Pisani, 1864) высказал предположение о наличии сходства между поллуцитом и анальцимом. Более веские доводы в пользу этого предположения привел Х. Штрунц (Strunz, 1936) на основе пересчета анализов Г. Фуа (Foote, 1896) и Б. Госснера и Е. Рейндля (Gossner, Reindl, 1932) и рентгенографических данных. Структура анальцима была решена У. Х. Тейлором (Taylor, 1930, 1938) и уточнена К. Ноуелсом. Ф. Ринальди и Дж. Смитом (Knowles et al, 1965), структура поллуцита исследована С. Нарай-Сабо (Naray-Szabo, 1938_{1,2}) без выяснения позиций натрия и воды в решетке минерала и более полно и точно определена Р. М. Бегером и М. Бюргером в 1967—1968 гг. (Beger, 1969),

Таблица 1

Химические анализы поллуцитов из зарубежных месторождений (вес.%)

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
SiO ₂	46,48	43,48	43,59	43,51	43,64	47,88	45,25	45,7	48,38	44,28	50,07	45,20	44,7	45,60	46,03
Al ₂ O ₃	17,24	16,41	16,39	16,30	16,84	17,96	16,38	17,2	16,71	16,32	17,19	16,98	14,09	17,60	17,76
Fe ₃ O ₄	—	—	—	—	—	0,14	0,77	—	0,01	—	—	—	—	0,01	0,02
MgO	—	—	—	—	—	0,38	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CaO	—	0,21	0,22	0,22	—	1,04	0,72	—	—	0,13	0,09	—	—	—	0,03
MnO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,03	0,01
Na ₂ O	2,31	1,72	2,03	1,68	2,09	3,58	2,28	2,8	1,87	1,59	4,34	2,04	1,74	1,65	2,08
K ₂ O	0,78	0,47	0,51	0,48	0,37	1,06	0,19	1,3***	0,51	0,38	0,17	0,61	0,06	0,01	1,81
Li ₂ O	сл.	0,03	0,04	0,05	0,08	—	—	—	0,25	—	0,09	—	0,05	0,009	0,16
Rb ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—	1,60	—	—	—	1,0	0,73	0,61
CS ₂ O	30,71	36,77	35,36	36,10	36,14	23,46	32,31	30,2	30,77	35,83	24,54	33,02	36,2	32,43	28,88
H ₂ O ⁺	2,34	1,53	1,53	1,50	1,58	—	2,66	2,66	1,80	—	—	2,04	1,44	1,91	2,74
H ₂ O ⁻	—	—	—	—	—	0,37	—	—	—	—	—	—	—	—	—
П.п.п.	—	—	—	—	—	3,45	—	—	—	1,62	3,81	—	—	—	—
Σ	99,86	100,62	99,67	99,84	100,74	99,46	100,56	99,86	100,08*	100,15	100,30	99,89	99,28	100,392**	100,13
Месторождение	о-в Эльба	Геброн (Мэн, США)			Рамфорд (Мэн, США)	Тин-Маунтин (Южная Дакота, США)	о-в Эльба	Карибид (Юго-западная Африка)	Варутрееск (Норвегия)	Гринвуд (Мэн, США)		Леоминистер (Массачусетс, США)	Берник-Лейк (Манитоба, Канада)	Луоламанни (Финляндия)	Нагатаге (Япония)
Источник	Rammelsberg, 1890	Wells, 1891			Foot, 1896	Schwartz, 1930	Gossner, 1932	Reindl, Nel, 1944	Quenzel, 1938	Richmond Gonyer, 1938		Nickel, 1960	Neuvonen, Vesasalo, 1960	Sakurai e.a., 1972	

* В том числе F=0,03. ** В том числе P₂O₆=0,41; TiO₂=0,003. *** Цифра относится к K₂O+Rb₂O.

Таблица 2

Химический состав поллукита из пегматитов Восточного Саяна и Алтай

Компонент	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	46,92	47,92	49,23	44,89	48,08	45,02	45,46
Al ₂ O ₃	17,27	18,71	18,61	16,29	17,20	16,32	16,30
Fe ₂ O ₃	0,08	Сл.	0,45	0,06	0,32	0,08	0,08
MgO	0,18	—	0,63	—	—	—	—
CaO	0,45	—	0,23	—	0,57	—	—
MnO	—	—	0,06	—	—	—	—
Na ₂ O	1,27	3,15	3,20	1,76	3,10	1,94	1,74
K ₂ O	—	—	0,59	0,33	1,00	0,22	0,35
Rb ₂ O	0,85	—	—	0,64	—	0,20	0,78
Cs ₂ O	30,80	27,20	22,80	33,13	26,61	32,34	32,46
H ₂ O ⁺	1,53	2,55	3,28	2,87	2,79	3,10	2,84
H ₂ O ⁻	0,02	—	—	—	—	—	—
P ₂ O ₅	—	—	—	0,28	—	0,22	—
* Σ	99,57	99,53	99,51	100,29	100,04	99,47	100,35

Обр. 1—4 — Восточный Саян, 5—7 — Алтай.

1 — Минералогия редких элементов, 1964, образцы Г. В. Мелентьева; 2 — данные Ю. И. Филипповой, аналитик А. В. Бакова; 3 — Минералогия редких элементов, 1964; образцы Н. С. Самсоновой; 4 — данные авторов, аналитик С. П. Пурусова; 5 — Гинзбург, 1946, аналитик Н. И. Влодавец; 6, 7 — данные авторов, аналитик С. П. Пурусова. * С учетом Li.

Таблица 3

Химический состав поллукита из пегматитов различных месторождений СССР

Компонент	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	47,65	46,50	43,90	47,29	42,53	46,18	48,81
TiO ₂	0,04	Сл.	Сл.	Сл.	—	—	—
Al ₂ O ₃	17,14	16,76	16,60	16,0	17,15	16,92	18,29
Fe ₂ O ₃	0,08	0,25	0,20	0,60	0,19	Сотые	0,11
FeO	—	—	—	0,53	—	—	—
MgO	0,41	—	—	—	0,18	Сотые	0,19
CaO	0,29	0,30	0,45	0,32	0,61	Десятые	0,37
MnO	—	—	—	—	—	Тысячные	—
Na ₂ O	1,36	2,23	1,52	2,21	1,15	1,70	3,62
K ₂ O	—	—	—	—	0,20	1,18	0,50
Rb ₂ O	—	—	—	—	0,144	0,22	1,30
Cs ₂ O	32,37	32,62	35,63	30,77	36,98	29,00	25,69
H ₂ O ⁺	1,06	0,04	1,49	1,45	1,35	2,30	1,10
H ₂ O ⁻	—	—	—	0,03	—	—	—
* Σ	100,48	99,20	99,79	99,58	100,42	97,50	100,32

* 1—4 — Кольский п-ов, А. Ф. Соседко, 1961; 5 — Памир, В. Ф. Дурнев и др., 1973; 6 — Средняя Азия, К. Л. Бабаев, Е. Н. Окулов, 1972; 7 — Дальний Восток, «Минералогия редких элементов», 1964, обр. Ю. С. Слепнева. * С учетом Li.

После работ Нараи-Сабо для поллуцита была принята формула $\text{CsAl Si}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n < 1$. Г. Нель (Nel, 1944) предположил существование непрерывной серии твердых растворов в ряду поллуцит — анальцит с замещением ионов цезия в тех же структурных позициях ионами натрия и заполнением освободившегося (в силу разницы ионных радиусов обоих катионов) объема молекулами воды. Это предположение, отвечающее схеме $\text{Cs}^+ \leftarrow \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$, получило широкое признание среди большинства минералогов, поскольку имеющиеся химические анализы поллуцита вполне с ним согласовались. Тем не менее ряд моментов оставался неясным. Штрунд (Strunz, 1936) нашел, а Нараи-Сабо (Naray-Szabo, 1938) подтвердил, что поллуцит и анальцит относятся к одной пространственной группе $\text{O}^{10}_n - \text{Ia}3d$ и характеризуется практически одинаковыми размерами элементарной ячейки (закрывающей то же число формульных единиц $z=16$); кроме того, Нараи-Сабо установил, что структура обоих минералов имеет идентичный алюмокремнекислородный каркас с одинаковым статистическим распределением 48 ионов алюминия и кремния в позициях 48g, а 96 ионов кислорода — в позициях 96h. Однако, если позиция натрия в структуре анальцита $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ отвечает системе точек 24c (Taylor, 1930), то позиция цезия в структуре поллуцита, как оказалось, соответствует другой системе точек — 16b. При этом Нараи-Сабо исходил из упрощенной формулы поллуцита $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ и не учитывал постоянного присутствия в составе природных поллуцитов значительных количеств натрия, а положение воды в структуре поллуцита не рассматривал вообще (в решетке анальцита молекулы воды занимают как раз позиции 16b, подобно ионам цезия в решетке поллуцита). Новая более полная расшифровка структуры поллуцита (Beger, 1969) показала, что не только вода, но и натрий занимает в структуре поллуцита точно такое же положение, как и в структуре анальцита, т. е. натрий располагается в позициях 24c, а вода — в вакантных (не заполненных цезием) позициях 16b (рис. 1, а, б, в). При этом ионы натрия обычно ассоциируются между собой и с молекулами воды, образуя небольшие атомно-молекулярные группы (кластеры), в которых внешняя оболочка состоит из молекул воды. Такие кластеры представляют собой как бы островки структуры анальцита статистически беспорядочно распределенные в структуре поллуцита, в окружении ионов цезия; однако внутри каждого такого «островка» (кластера) взаимное расположение атомов натрия, алюмокремнекислородных тетраэдров и молекул воды строго упорядочено¹.

Среднее соотношение натрия и воды в составе кластеров определяется их соотношением по данным химического анализа; оно обычно заметно превышает 1 : 2, но несколько меньше чем 1 : 1, составляя, как правило, 1 : 1,3—1 : 1,6. Таким образом, позиции цезия и воды в решетке поллуцита структурно эквивалентны, а цезия (и других крупных катионов — рубидия, калия) и натрия (кальция, железа, лития) — не эквивалентны. Поэтому замещение по схеме $\text{Cs}^+ \leftarrow \text{Na}^+ + m\text{H}_2\text{O}$, где величина m отвечает соотношению воды и натрия в составе кластеров, фактически осуществляется не путем прямого изоморфного замещения цезия натрием, а посредством вытеснения атомов цезия молекулами воды с одновременным заполнением самостоятельных структурных позиций ионами натрия, обеспечивающим сохранение электростатического баланса. Нетрудно видеть, что условия для реализации такого механизма замещения должны возникать при воздействии на поллуцит водных растворов, содержащих натрий, которые способны одновременно производить выщелачивание цезия из поллуцита и привнос натрия в поллуцит. Подобные условия, скорее всего, могут создаваться либо в связи с развитием процессов поздней альбитизации, сопровождаемых, естественно, явлениями ионного обмена щелочами с более ранними минеральными фазами пегматитов, либо при позднем гидротермальном изменении поллуцита, когда следует даже ожидать образования среди продуктов изменения поллуцита минералов, по составу про-

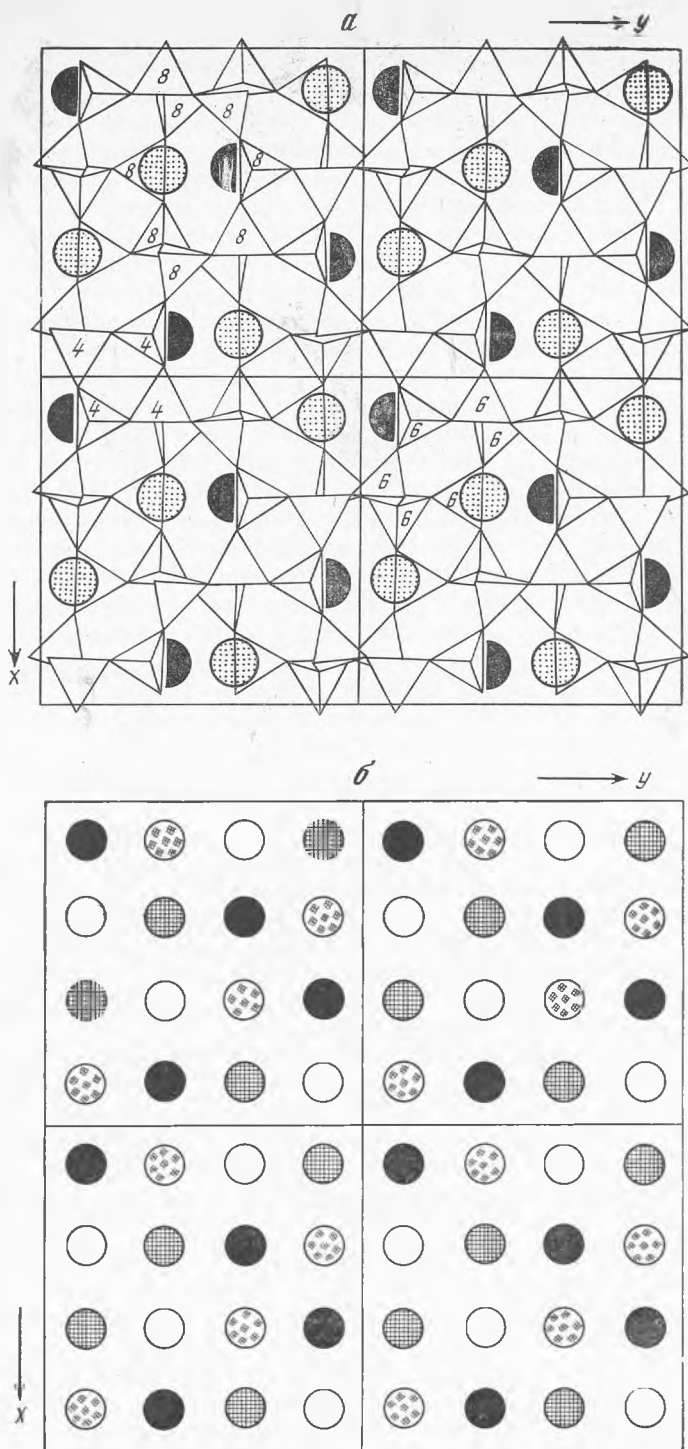
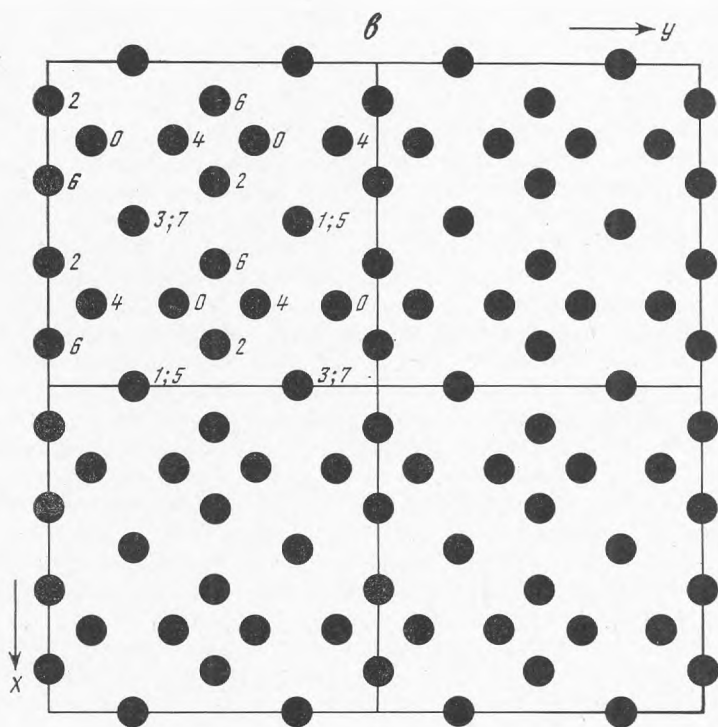


Рис. 1. Проекция алюмосиликатного каркаса поллудита, расположения ионов цезия и молекул воды в нем на плоскость (001) (а)

Показаны нижние половины четырех элементарных ячеек. Зачерненные кружки (на чертеже — полукруг) — ионы Cs (молекулы воды) в позициях $1/8 c$; пунктирные кружки — то же в позициях $3/8 c$ (Begeer, 1963) (а); б — проекция расположения крупных пустот каркаса решетки

межуточных между поллуцитом и анальцитом. Кроме того, поскольку натрий постоянно присутствует и в стекляннопрозрачных поллуцитах, по-видимому, почти не испытавших позднейших изменений, следует полагать, что кристаллизация поллуцита в пегматитах происходила при участии натрий-содержащих водных растворов (в частности, на стадии ранней аутометасоматической альбитизации, параллельно с образованием клевеландита по калиевому полевому шпату). Не исключена также возможность заимствования натрия поллуцитом при его метасоматическом образовании в пегматитах из минералов, подвергавшихся замещению (например, микроклин пертита или клевеландита).

Ввиду того, что согласно рассмотренному выше механизму замещения именно тяжелые ионы цезия непосредственно замещаются легкими молекулами воды с одновременным вхождением в решетку столь же легких ионов натрия, эти явления приводят к нарушению массовых соотношений между главными компонентами состава поллуцита: параллельно с увеличением содержания воды в минерале не только понижается содержание в нем цезия и возрастает содержание натрия, но увеличивается также в массовом выражении содержание кремния и алюминия. Соответственно более высокому содержанию кремния это увеличение для него бывает выражено четче, чем для алюминия. Возникает впечатление о существовании прямой корреляции между содержанием воды и (или) натрия, с одной стороны, и кремния и (или) алюминия — с другой. Но такие корреляции являются кажущимися и при пересчете на атомные (тем более формульные) количества исчезают. Реальное значение сохраняют только обратная корреляция между содержаниями (массовыми, молеку-



поллуцита (занятых ионами Cs и молекулами воды) на плоскость (001). Изображены четыре элементарные ячейки. Черные кружки — позиции на $1/8$ с, серые — на $3/8$ с, пунктирные — на $5/8$ с и пустые — на $7/8$ с; e — проекция расположения ионов Na в решетке поллуцита на плоскость (001). Показаны четыре элементарные ячейки. Частные z -координаты (цифры на чертежах) выражены в восьмых долях с (например, 1,5 означает $1/8$ с, $5/8$ с). (Beger, 1969).

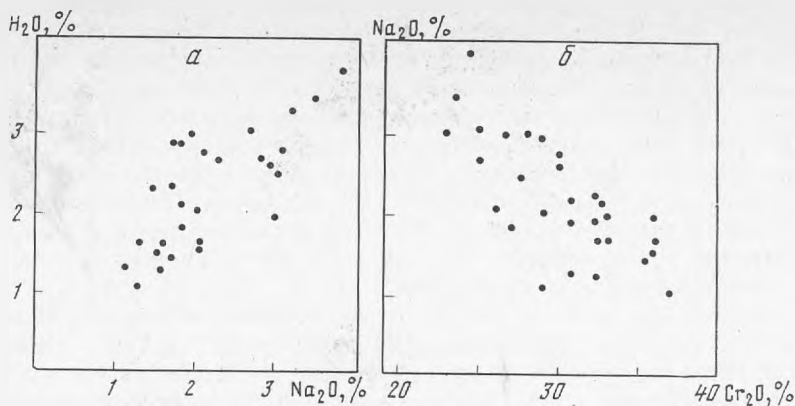


Рис. 2. Соотношения Cs и воды в составе поллцитов

Отчетливо видна прямая корреляция между содержаниями обоих компонентов (а) б — соотношения натрия и цезия в составе поллцитов. Видна отчетливая обратная корреляция между содержаниями обоих компонентов

лярными или атомными — безразлично) цезия и воды, прямая — между содержанием воды и натрия в поллците (рис. 2, а, б).

Рассмотрим более подробно позиции атомов щелочных элементов и молекул воды в структуре поллцита. По данным М. Бегера (Beger, 1969), алюмосиликатный каркас решетки поллцита построен (рис. 1, а) из четырех-шести и восьмичленных колец $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ — тетраэдров, ориентированных нормально четверным, тройным и двойным осям симметрии соответственно. На рис. 1, а некоторые из этих колец для наглядности обозначены цифрами (4, 6 и 8). Внутри каркаса имеются 16 крупных полостей в позициях 16 в (с координатами $1/6$, $1/8$ и т. д.) на тройных осях; каждая из таких полостей ограничена двумя шестичленными и тремя восьмичленными кольцами. Эти полости заняты ионами цезия или заполнены молекулами воды. Каждый ион цезия окружен четырьмя ближайшими соседями на расстоянии $4,84 \text{ \AA}$ и двумя более удаленными на расстоянии $5,93 \text{ \AA}$ (соответственно на двойных и тройных осях). Координационное число цезия равно 12, т. е. координационный полиэдр цезия представляет собой 12-вершинник, в котором шесть вершин (атомов кислорода) отстоят от центра на $3,394 \text{ \AA}$ и шесть — на $3,561 \text{ \AA}$. Крупные полости образуют каналы вдоль непересекающихся тройных осей; стенки каналов состоят из шестичленных колец $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ тетраэдров. Эти каналы сообщаются между собой посредством отверстий в восьми членных кольцах алюмокремнекислородных тетраэдров; такие отверстия М. Бергер образно называет окнами, поскольку восьмичленные кольца соединяют соседние каналы и рассматриваемые отверстия могут быть «заперты» или открыты в зависимости от того, присутствуют в их центре ионы натрия или нет. Центры «окон» располагаются в позициях 24с. Координационный полиэдр натрия (рис. 3) имеет форму слегка искаженного октаэдра, четыре вершины которого заняты кислородом (на расстоянии $2,498 \text{ \AA}$), а две (в идеальном приближении) — водой (на расстоянии $2,420 \text{ \AA}$).

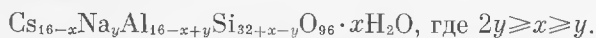
Ионы натрия и молекулы воды в структуре поллцита тяготеют друг к другу; натрий образует атомные кластеры типа коротких цепочек, вокруг которых располагаются водные молекулы¹. По аналогии с натриевыми цеолитами следует полагать, что каждая молекула воды будет иметь в своем ближайшем окружении (на расстоянии $2,4 \text{ \AA}$) лишь два из трех

¹ Размеры этих островков (кластеров), по-видимому, очень малы, так как электронное микрондирование образцов поллцита, проведенное в ВИМС К. В. Юркиной на материале авторов, не выявляет сколько-нибудь заметной неравномерности в распределении натрия; этот результат дополнительно подтверждает статистический характер расположения кластеров в решетке.

возможных (по симметрии) ионов натрия; третья позиция будет оставаться вакантной. Тем самым верхний предел для соотношения молекул воды и атомов натрия в кластерах определяется как 2 : 1. Тем самым, кстати, устанавливаются пределы вариаций коэффициента m при H_2O в схеме замещения $Cs^+ \leftarrow Na^+ + mH_2O$: $1 \leq m \leq 2$.

В соответствии с уточненной структурой поллуцита его развернутая кристаллохимическая формула в расчете на элементарную ячейку с 48 (Si,Al) приобретает следующий вид:

$Cs_x Na_y Al_{x+y} Si_{16-x-y} O_{96} \cdot (16-x) H_2O$, где $2y \geq 16-x \geq y$ (Beger, 1969) при (в более удобной форме записи)



Согласно этой формуле сумма атомов цезия и молекул воды должна быть равна 16 или очень близка к этому значению. Только при наличии в ячейке поллуцита избыточного (по сравнению с указанной предельной суммой) формульного количества воды можно допустить ее расположение в тех же структурных позициях, что и занятые натрием, т. е. в вакантных окошках системы точек 24c.

Такая возможность отчасти подтверждается изучением ИК-спектров поллуцитов с различной степенью гидратированности (см. ниже), которое позволяет предполагать, что в богатых водой разностях поллуцитов она приобретает другое структурное положение. В большинстве случаев появление такого избыточного (по анализу) содержания воды, не коррелирующегося с содержанием натрия и других мелких катионов (т. е. если отношение $H_2O/[Na]$, где $[Na] = Na + Li + Ca + Fe + Mn$, превышает 2,0), следует интерпретировать либо как аналитическую ошибку, либо как указание на измененность анализируемого материала.

Следует отметить, что в структурной формуле поллуцита всегда $(x+y) < 16$ и соответственно число атомов кремния превышает 32 (обычно на 1-2 единицы, если более — возникает подозрение в присутствии примеси кварца в анализируемом материале), а число атомов алюминия настолько же менее 16. Некоторый избыток кремния в ячейке поллуцита электростатически компенсирует постоянный дефицит щелочных катионов, обусловленный заполнением части полостей в структуре молекулами воды. Интересно, что отношение суммы щелочных катионов и атомов алюминия в формуле поллуцита стремится к единице. Это дает нам еще один критерий для проверки достоверности результатов анализа.

Таким образом, обычно принимаемая для поллуцита стехиометрическая формула типа $(Cs_{1-x} Na_x) AlSi_2O_6 \cdot xH_2O$ носит в действительности весьма приближенный характер и по существу не отражает всех особенностей состава природных поллуцитов. Фактически простейшую формулу ряда поллуцита — альандита приходится писать, употребляя две переменные x и y , в следующем виде: $(Cs_x Na_y) Al_{x+y} Si_{16-x-y} (1-x) \cdot H_2O$, где $x-y \leq 1$, причем $2y \geq 1-x \geq y$. Эта формула легко выводится из приведен-

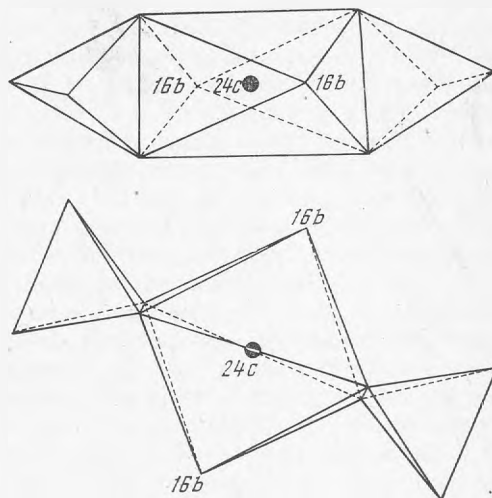


Рис. 3. Координационный октаэдр натрия (вокруг позиция 24c). Показаны также алюмосиликатные тетраэдры (Beger, 1969)

ной выше развернутой кристаллохимической формулы элементарной ячейки поллукцита путем деления на 16.

Несколько дополнительных замечаний о положении воды в структуре поллукцита и особенностях его де- и регидратации. Эти вопросы неоднократно рассматривались в литературе в связи с обсуждением существования изоморфного ряда поллукцит — анальцим. Наиболее полные данные приводятся в работе М. Фляйшера и К. Ксанды (Fleischer, Ksanda, 1940), которые установили, что потеря поллукцитом воды при нагревании происходит очень медленно, в интервале температур 300—600°. Для использования дегидратации поллукцита оказывается необходимым использовать большие навески, выдерживая их в муфельных печах по 24 часа при заданной температуре прокалывания. Стандартная же методика ДТА для поллукцита неэффективна. Полученные обычным путем кривые нагревания поллукцита очень невыразительны.

Дегидратация поллукцита приводит к некоторому понижению его светопреломления (на 0,01 — 0,015), не вызывая, однако, никаких изменений в рентгенограммах (все отражения сохраняют свое положение и интенсивность). Тем не менее у дегидратированного поллукцита появляется слабое двупреломление.

Регидратация поллукцита достигается с большим трудом, только при температуре 500° и давлении порядка 300 атм. При этом показатель преломления поллукцита повышается. Опыты по дегидратации выявили тот факт, что в решетке поллукцита вода связана прочнее, чем в решетке анальцима и тем более цеолитов. Фляйшер и Ксанда все же считают возможным предполагать, что вода в решетку поллукцита не входит, а отличия в поведении воды в обоих структурных аналогах — поллукците и анальциме — всецело обусловлены гораздо большими размерами ионов цезия по сравнению с ионами натрия: первые в отличие от вторых как бы закупоривают пустоты в структуре поллукцита, препятствуя как удалению воды, так и ее вхождению (т. е. определяя более низкое содержание воды в поллукците, чем в анальциме). Наоборот, Нель (Nel, 1944) рассматривает воду как существенный компонент кристаллической решетки поллукцита и объясняет отсутствие изменений рентгенограмм последнего при дегидратации только низким содержанием воды в минерале.

В свете изложенного выше двойственное положение воды в структуре поллукцита и особенности поведения воды при процессах дегидратации и регидратации последнего становятся понятными. Молекулы воды занимают вполне определенное — причем одинаковое — структурное положение в решетках поллукцита и анальцима, располагаясь в больших полостях алюмокремнекислородного каркаса; при этом вода сравнительно слабо связана в каркасе, хотя уже в структуре анальцима она гораздо менее подвижна, чем в большинстве цеолитов (Ducros, 1960), и ее удаление не производит в нем существенных изменений, вызывая лишь возникновение ряда вакантных пустот. Большая часть последних в поллукците остается заполненной цезием, тогда как в анальциме вся система больших полостей освобождается. В решетке поллукцита крупные ионы цезия закупоривают каналы, образуемые большими полостями, в которых размещаются молекулы воды и ионы натрия запирают часть «окон», посредством которых эти каналы сообщаются между собой; тем самым затрудняется возможность как удаления воды из решетки в процессе дегидратации, так и проникновения воды в свободные объемы полостей решетки при регидратации. Кроме того, распределение молекул воды в решетке поллукцита в виде кластеров, в составе которых эти молекулы кристаллохимически ассоциированы с ионами натрия, еще более усиливают эффект «закупорки».

Изучение спектра поглощения поллукцита в ближней ИК-области (Newnham, 1967) показало его близость спектрам водяного пара¹, что интерпретируется как свидетельство отсутствия прочной связи молекул

воды в алюмокремнекислородном каркасе поллукита; водные молекулы должны располагаться в нем таким образом, чтобы они могли вести себя в отношении подвижности, подобно молекулам свободной воды. Очевидно, что эти результаты хорошо согласуются с приведенной выше моделью структуры поллукита, в соответствии с которой молекулы воды находятся в крупных полостях каркаса, но такое поведение воды было бы практически невозможно себе представить, если бы она, подобно натрию, заполняла малые окна.

На рис. 3 приведена серия ИК-спектров поглощения поллукитов из советских месторождений (коллекция авторов и Н. А. Велиховой). Спектры сняты Л. С. Солнцевой (ВИМС) на спектрофотометре UR-20 фирмы К. Цейсс в диапазоне $400-4000\text{ см}^{-1}$. Препараты поллукита готовились для исследования в виде эмульсионного слоя порошка минерала в вазелиновом масле, нанесенного на пластинку КВг.

Область колебаний O—H связей снималась отдельно при утолщенном слое минерала (из-за низкого содержания воды в поллукитах). Были изучены различные разновидности поллукита — водянопрозрачные, замутненные, фарфоровидные. Полученные ИК-спектры можно расположить в ряд с постепенно меняющимися положениями и интенсивностью полос поглощения. Изменения в спектре происходят параллельно в области колебаний в связи O—H ($3000-3800\text{ см}^{-1}$) и в области валентных колебаний каркаса Al—Si—O ($500-1200\text{ см}^{-1}$).

В верхней части рис. 4 (обр. 218, 449, 142, 163) приведены наиболее простые формы ИК-спектра, с небольшим числом полос в области поглощения собственных колебаний алюмокремнекислородного каркаса и воды. Этот тип кривой весьма близок эталонному (Moenke, 1962), который в свою очередь аналогичен спектру анальцима. Все поллукиты с подобным спектром водянопрозрачны и полностью изотропны. Г. Менке в своем атласе (Moenke, 1962) выделяет в спектре поллукита следующие полосы поглощения: $415, 442, 530, 650, 700, 730, 767, 1035, 1630, 3670\text{ см}^{-1}$. В спектрах исследованных прозрачных образцов поллукита в основном наблюдается тот же набор полос, однако имеются и отличия, ясные из рис. 4.

При переходе к замутненным зернистым (кривые в центральной части рис. 4), а затем к фарфоровидным массивным разностям (спектры в нижней части рис. 4) в конфигурации спектров поглощения отмечаются все более усиливающиеся закономерные изменения, отчетливо видимые на серии кривых.

Наибольшие отклонения от эталонного спектра наблюдаются у плотных, непрозрачных, фарфоровидных разновидностей поллукита, богатых механическими примесями (нижняя часть рис. 4). Некоторые образцы этой группы под микроскопом обнаруживают ясную анизотропию. Не исключено, конечно, что часть вновь появившихся мелких полос в спектрах таких поллукитов связана с примесями. Однако суммарное содержание последних все же недостаточно велико, чтобы заметным образом сказаться на форме кривой спектра. Кроме того, исчезновение и перемещение некоторых характерных для чистого поллукита полос говорит в пользу того, что наблюдаемые изменения кривых связаны с изменением структуры самого поллукита. Последнее, по-видимому, происходит со снижением симметрии, так как поллукиты с наиболее сложной кривой поглощения отличаются заметной анизотропией, а это означает, что симметрия поллукита перестает быть строго кубической.

Следует отметить, что в том же ряду — от прозрачных поллукитов к фарфоровидным — их показатель преломления¹ закономерно понижается от 1,527 до 1,517, по литературным данным даже до 1,507 (Richmond, Cooper, 1938). Такое понижение показателя преломления, как уже давно установлено, отвечает повышению содержания воды в поллуките

¹ Измерения производились в иммерсии методом фокального окрашивания с точностью $\pm 0,001$.

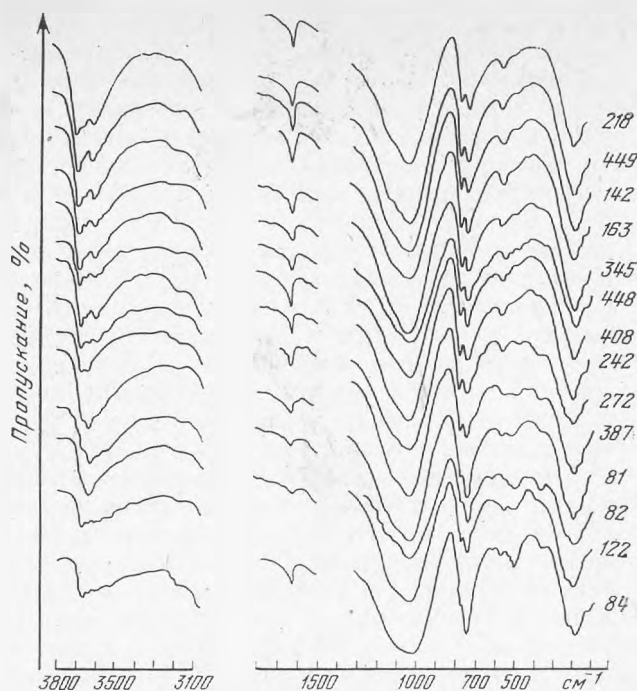


Рис. 4. ИК-спектры поглощения поллуцита

Кольский п-ов, обр. 94, 122, 89, 82 — плотный малопрозрачный поллуцит с большим количеством минеральных включений; Восточные Саяны, обр. 345, 408 — водянопрозрачный поллуцит, обр. 387 — фарфоровидный поллуцит; Алтай, обр. 142, 163, 449 — водянопрозрачный поллуцит, обр. 218 — прозрачный зернистый поллуцит, обр. 242 — малопрозрачный зернистый поллуцит, обр. 272 — фарфоровидный поллуцит; Памир, обр. 448 — полупрозрачный зернистый поллуцит

(Richmond, Gonyer, 1938). Таким образом, мутные и фарфоровидные разновидности поллуцита следует считать максимально гидратированными. Судя по их ИК-спектрам, в частности, по полосам поглощения в области О — Н колебаний, в фарфоровидном поллуците структурное положение воды несколько меняется; не исключено, что в нем присутствует избыточная вода, располагающаяся в малых полостях решетки (в структурных позициях натрия, см. выше).

Возникает естественный вопрос, связаны ли изменения структуры поллуцита, сопровождающиеся понижением симметрии его решетки, с изменением состава минерала, т. е. с вхождением в него воды и натрия. На этот вопрос, по-видимому, следует ответить отрицательно. Действительно, аналогичный эффект — появление анизотропии и отклонение симметрии от кубической — может быть вызван как дегидратацией поллуцита при длительном термическом воздействии, так и его гидратацией, вплоть до перехода в цецеивый анальцит, хотя и имеет структуру поллуцита, но отличается пониженным показателем преломления (до 1,492—1,496) и появлением слабой анизотропии (Cerný, 1972). Для собственно анальцита, как известно, явление анизотропии еще более характерно. Между тем в решетке анальцита и вода, и натрий, как уже упоминалось, занимают те же позиции, что и в решетке поллуцита. Из сказанного явствует, что само по себе вхождение воды и натрия в структуру поллуцита вряд ли может вызвать понижение ее симметрии.

Представляется гораздо более вероятным, что структурные изменения, приводящие к снижению симметрии поллуцита, непосредственно затрагивают алюмокремнекислородный каркас его решетки. В самом деле, заметные изменения на ИК-спектрах поллуцита (рис. 4) наблюдаются и в области, отвечающей валентным колебаниям каркаса. Соответствующие

Таблица 4

Результаты пересчета химических анализов поллудита на состав элементарной ячейки [на 48 (Si+Al)] и некоторые характеристические соотношения

Компоненты	Номер анализа согласно табл. 1 *										согласно табл. 2		согласно табл. 3				согласно табл. 2	
	5	4	10	12	11	8	7	13	14	15	7	6	3	5	6	7	4	4 **
Si	33,00	33,00	33,47	33,26	34,17	33,25	33,65	35,00	32,99	32,99	33,72	33,73	33,33	32,54	33,52	33,35	34,78	35,85
Al	15,00	14,70	14,53	14,74	13,83	14,35	14,35	13,00	15,01	15,01	14,28	14,27	14,67	15,46	14,48	14,65	13,22	13,62
Fe ³⁺	—	—	—	—	—	—	0,43	—	—	0,01	0,04	0,05	0,11	0,11	—	0,06	0,03	0,03
Mn	—	—	—	—	—	—	—	—	0,02	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mg	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,09	—	0,19	—	—
Ca	—	0,18	0,11	—	0,07	—	0,58	—	—	0,02	—	—	0,34	0,50	—	0,27	—	—
Na	3,07	2,50	2,33	2,90	5,74	3,95	3,28	2,64	2,31	2,89	2,50	2,78	2,22	1,71	2,39	4,80	2,34	2,41
K	0,38	0,47	0,37	0,57	0,15	—	0,18	0,06	0,01	1,65	0,33	0,21	—	0,19	1,09	0,44	0,29	0,30
Rb	—	—	—	—	—	0,56	—	0,50	0,34	0,28	1,32	0,09	—	0,07	0,10	0,57	0,28	0,29
Cs	11,65	11,78	11,55	10,36	7,14	9,37	10,24	12,08	10,01	8,83	10,27	10,34	11,38	12,07	8,98	7,49	9,85	10,16
O	99,16	96,28	95,93	95,56	95,79	95,97	96,82	97,52	94,86	95,58	96,25	95,65	95,97	96,95	95,04	96,35	95,82	100,76
H ₂ O	3,99	3,82	4,09	5,00	8,67	6,45	6,61	3,76	4,61	6,55	7,03	7,68	3,52	3,44	5,57	2,51	6,51	6,70
$\Sigma R^{++} + \Sigma R^{2++} + Fe^{3+}$	15,34	15,08	14,36	13,83	13,35	13,88	14,28	15,44	12,72	14,14	14,69	13,47	14,05	14,76	12,56	14,76	12,79	—
$\Sigma R^{+} + \Sigma R^{2++} + Fe^{3+}$	1,023	1,026	0,988	0,965	0,941	0,955	1,188	0,847	0,847	0,942	1,029	0,944	0,958	0,955	0,867	1,008	0,967	—
Al	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cs+Rb+K+H ₂ O	16,02	16,07	16,01	15,93	15,96	16,38	17,02	16,40	14,97	17,31	18,95	18,32	14,90	15,80	15,74	11,01	16,93	—
H ₂ O	1,205	1,350	1,676	1,724	1,431	1,633	1,541	1,343	1,996	1,935	2,538	2,714	1,318	1,416	2,335	0,400	2,747	—
Na+Li+ $\Sigma R^{2++} + Fe^{3+}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

* Для первых семи образцов пересчеты выполнены Р. Бегером (Beger, 1969).

** Пересчет с использованием измеренных значений плотности ($d=2,825$) и параметра элементарной ячейки ($a_0=13,64 \pm 0,001$).

Таблица 5

Пределы вариаций состава поллукита в различных пегматитовых провинциях и месторождениях

Окислы	о-в Эльба	Алтай	Кольский п-ов	Восточные Саяны
SiO ₂	44,0–46,5	44,1–49,6	43,9–47,7	44,9–48,9
Al ₂ O ₃	16,0–17,2	14,6–18,9	16,1–17,1	15,0–18,7
Cs ₂ O	30,0–36,0	21,8–32,5	30,8–35,6	22,8–33,1
Rb ₂ O	Нет данных	0,06–0,9 (обычно 0,2–0,5)	Нет данных	0,09–0,9 (обычно не ниже 0,3)
K ₂ O	сл. — 1,0	0,2–2,7 (обычно до 0,8)	То же	0,3–0,9
Na ₂ O	2,3–3,9	1,7–3,1	1,4–2,2	1,3–3,2
H ₂ O	2,3–2,7	2,0–4,0	0,04(?)–1,5	1,9–3,3

Окислы	Памир	Западные штаты США			Берник Лейк, Манитоба (Канада)	Вару- треск (Швеция)
		Мэн	Южная Дакота	Массачусетс		
SiO ₂	42,5–46,2	43,5–44,3 (до 50,0)	47,9	45,9	44,7	48,4
Al ₂ O ₃	16,9–17,2	16,3–16,4 (до 17,2)	18,0	17,0	14,1	16,7
Cs ₂ O	29,0–37,0	35,4–36,8 (от 24,5)	23,5	33,0	36,2	30,8
Rb ₂ O	0,14–0,2	Нет данных	Нет данных	Нет данных	1,0	1,6
K ₂ O	0,2–1,2	0,4–0,5 (от 0,17)	1,0	0,6	0,06	0,5
Na ₂ O	1,2–1,7	1,6–2,1 (до 4,34)	3,6	2,0	1,7	1,9
H ₂ O	1,4–1,5	1,6–3,8	3,5	2,0	1,4	1,8

Окислы	Луоламаки (Финляндия)	Карибид (Юго-Запад- ная Африка)	Япония	Дальний Восток (СССР)	Общий размах
SiO ₂	45,6	45,7	46,0	48,8	42,5–50,0 (обычно 44–47)
Al ₂ O ₃	17,6	17,2	17,8	18,3	14,1–18,7 (обычно 16–17)
Cs ₂ O	32,4	30,2	28,2	25,7	23,5–37,0
Rb ₂ O	0,7	1,3	0,6	1,3	0,06–1,6 (обычно не менее 0,2–0,5)
K ₂ O	0,01		1,8	0,5	сл. — 2,7 (обычно от 0,2; 0,5 до 0,7–0,8)
Na ₂ O	1,7	2,8	2,1	3,6	1,2–4,3 (обычно 1,5–2,5)
H ₂ O	1,9	2,7	2,7	1,1	(обычно 0,1) 0,04(?)–4,0

структурные перестройки в каркасе протекают параллельно с вхождением воды и натрия в решетку поллукита. Скорее всего, взаимодействие поллукита с водными растворами стимулирует, как и у других каркасных алюмосиликатов, возникновение в его решетке атомных перегруппировок, связанных с процессом упорядочения кремния и алюминия в тетраэдрах. Именно явление упорядочения и следует, очевидно, считать ответственными за снижение симметрии решетки поллукита и ее отклонение от кубической.

В свете изложенного становится понятным также появление анизотропии у дегидратированных образцов поллукита: в этом случае снижение симметрии решетки фактически связано не с удалением воды, а с длительным отжигом поллукита и последующим его постепенным, медленным охлаждением; как известно, именно при таких условиях опыта экспериментально получаются щелочные полевые шпаты с максимальной степенью упорядоченности.

К сожалению, явления Al — Si-упорядочения в структуре поллукита и анальцима пока не изучены (Beger, 1969); все исследователи исходят в первом приближении из статистического, неупорядоченного расположения атомов алюминия и кремния в решетке обоих минералов, но такое представление едва ли можно считать адекватным для любых условий.

Таким образом, хотя гидратация поллукита прямо не связана с понижением симметрии его решетки, но косвенная роль воды как минерализатора, ускоряющего процессы упорядочения в алюмокремнекислородном каркасе его решетки, несомненно, весьма велика. В табл. 1—3 сведены все более или менее полные химические анализы поллукита, имеющиеся в отечественной и зарубежной литературе, включая и три неопубликованных анализа из материалов авторов. Большинство анализов (все, представляющиеся наиболее достоверными) пересчитано на приведенную выше развернутую кристаллохимическую формулу поллукита, т. е. на $48(\text{Si}+\text{Al})^4$. Читатели сами легко могут оценить степень анализов с помощью табл. 4, в которой вычислены главнейшие соотношения, характеристические для химизма поллукита. К сожалению, эта таблица свидетельствует о том, что далеко не все анализы, даже из числа пересчитанных, включая и новые, удовлетворяют тем требованиям, о которых говорилось выше.

Многие анализы, особенно старые, страдают неполнотой; в некоторых анализах приводятся заметные содержания фосфора, которые, очевидно, связаны с механическими примесями (амблигонита, литиофилита, апатита, и др.) но эти примеси ни идентифицировать, ни учесть, а тем более исключить зачастую по данным анализа невозможно (соответствующие катионы не определены или определены лишь частично).

Содержание окиси лития в поллукитах даже из одного месторождения варьирует по данным анализов в слишком широких пределах, чтобы его было правомерно рассматривать в качестве структурной примеси. По-видимому, содержание окиси лития в чистом поллуките не должно превышать сотых долей процента, проявление же более высоких содержаний (иногда почти до 1,5%) обусловлено присутствием литиевых минералов (сподумена, фосфатов, петалита, лепидолита), в частности, в составе характерных для поллукита микропрожилков.

Но наиболее существенные источники аналитических погрешностей в случае поллукита — необходимость определения весьма высоких содер-

⁴ Такой метод пересчета дает наиболее стабильные результаты и позволяет привлечь для сравнения литературные данные, полученные тем же способом (Beger, 1969). Он оказывается, кроме того, практически более приемлемым, чем метод с использованием измеренной плотности (d) и размера элементарной ячейки (a_0), вследствие низкой точности определения d и a_0 поллукита (особенно плотности, из-за обычной микронеоднородности образцов).

жаний цезия и на этом фоне других щелочей, а также малая точность определения содержания воды². Недостаточная достоверность многих полных химических анализов, обусловленная указанными выше причинами, препятствует обсуждению особенностей состава поллудита при изучении его типоморфизма (слишком мала статистика надежных аналитических данных). В табл. 5 представлены интервалы содержаний главных компонентов состава поллудита в образцах из различных пегматитовых провинций или месторождений. Перекрытия оказываются настолько большими, что выявить особенности химизма поллудита из разных месторождений или даже разных районов мира практически не удастся.

ЛИТЕРАТУРА

- Бабаев К. Л., Окулов Е. Н. Поллудит в клеветландитовом пегматите одного месторождения Средней Азии.— Докл. АН УзССР, 1972, № 8.
- Гинзбург А. И. Поллудит в пегматитах Калбинского хребта (В. Казахстан).— Докл. АН СССР, 1946, 52, № 4.
- Дурнев В. Ф., Меленгьев Г. Б., Соколов В. А. и др. Первая находка поллудита в пегматитах Памира.— Докл. АН СССР, 1973, 213, № 1.
- Минералогия редких элементов.— В кн.: Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов, т. II. «Наука», 1964.
- Соседко А. Ф. Материалы по минералогии и геохимии гранитных пегматитов. Госгеолтехиздат, 1961.
- Ферман А. Е. Пегматиты, т. 1. Гранитные пегматиты. Изд. 3. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1940.
- Beger R. M. The crystal structure and chemical composition of pollucite.— Zt. Krist., 1969, 129, N 1—4.
- Cerný P. The Tanco pegmatite at Bernic Lake, Manitoba. VIII. Secondary minerals from the spodumene-rich zones.— Canad. Mineral., 1972, 2, pt. 3.
- Ducros P. Etude de la mobilité et des cations dans quelques zéolites par relaxation diélectrique et résonance magnétique nucléaire.— Bull. Soc. Franç. Minér. Crist., 1960, 83, N 4—6.
- Fleischer M., Ksanda C. J. Dehydration of pollucite.— Amer. Mineral. 1940, 25, N 10.
- Footo H. W. On the occurrence of pollucite, manganocolumbite and mikrolite at Rumford, Maine.— Amer. Journ. Sci., 1896, 1V, 1.
- Gossner B., Reindl E. Über die chemische Zusammensetzung von Cordierite und Pollucite.— Zbl. Min., Geol., Paläont., 1932, A, H. 10.
- Knowless C. R., Rinaldi F. F., Smith J. V. Refinement of the crystal structure of analcime.— Indian Mineral., 1965, 6.
- Moenke H. Mineralspektren. Berlin, 1962.
- Naray-Szabo St. V. Die Struktur des Pollucits ($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$).— Zt. Krist., 1938, 1, 99, H. 4.
- Naray-Szabo St. V. Note on the structure of analcrite.— Zt. Krist., 1938, 2, 99.
- Nel H. J. Pollucite from Karibib, South-West Afrika.— Amer. Miner. 1944, 29, N 11—12.
- Neuvonen K. J., Vesasalo A. Pollucite from Luolamäki, Somero, Finland.— Bull. Com. Géol. Finlande, 1960, N 188.
- Newnham R. E. Cristal structure and optical properties of pollucite.— Amer. Mineral., 1967, 52, N 9—10.
- Nickel E. H. The chemical composition and physical properties of pollucite from Bernik Lake, Manitoba.— Canada Dep. Mines and Tech. Surveys., Min. Sci. Div., Test. Rept., 1960, N 60—14.
- Pisani M. P. Etude chimique et analyse du pollux de l'île d'Elba.— C. R. Acad. Sci. Paris, 1864, 58.
- Quensel P. Minerals of the Varuträsk pegmatite. XIII. Pollucite, ist vein material and alteration products.— Geol. fören. Stockholm förhandl., 1938, H. 4, N 415.
- Rammelsberg C. F. Über die Zusammensetzung des Pollucits von Elba.— Monatsber. Kgl. Preuss. Akad. Wiss. Berlin, 1880.
- Richmond W. E., Gonyer F. A. On pollucite.— Amer. Mineral., 1938, 23, N 11.
- Sakurai K., Kato A., Kuwano N., Negoshima K. Chemical studies of minerals, containing rare elements, from the Far East distrikt. LXV. Pollucite from Nagatare, Fukuoka prefecture, Japan.— Bull. Chem. Soc. Jap., 1972, 45, N 3.
- Schwartz G. M. The Tin Mauntin spodumene mine, Black Hills, South Dakota.— Econ. Geol., 1930, 25, N 3.
- Strunz H. Die chemische Zusammensetzung von Pollucite.— Zt. Krist., 1936, 95, H. 1, 2.
- Taylor W. H. The structure of analcrite ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$).— Zt. Krist., 1930, 74, H. 1.
- Taylor W. H. Note on the structures of analcrite and pollucite.— Zt. Krist., 1938, 99, H. 4.
- Wells H. L. On the composition of pollucite and its occurrence at Hebron, Maine.— Amer. J. Sci., 1891, III, 41, N 4.

² В еще большей мере это относится к частным, не контролируемым общей суммой анализа определениям щелочей (кроме цезия) и воды, что было специально проверено авторами на серии образцов, включая чрезвычайно чистый водянопрозрачный обр. 449.

М. Е. ЯКОВЛЕВА

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ПРИЧИНА ОКРАСКИ ЯШМ КРАСНОГО ЦВЕТА

Проведенное автором в течение ряда лет изучение минералогического состава яшм связано преимущественно с более светлоокрашенными их представителями, а темные коричневые и красные яшмы как более трудоемкие исследовались в меньшей степени. Чтобы восполнить этот пробел тем более, что красные яшмы очень широко распространены в природе, ниже приведены полученные результаты, касающиеся минералогического состава некоторых красных яшм, состава и распределения в них красителя и влияния минералов примесей на основной тон окраски.

Исследованный материал помещен в табл. 1. Там же дана краткая химико-минералогическая характеристика образцов, основанная на микроскопии (иммерсия, прозрачные шлифы, аншлифы), дифрактоскопии, термографии (ДТА, ДТГ, ТГ), спектральных и химических анализах.

Главными минералами, слагающими исследованные красные яшмы, являются *кварц* и *халцедон*, представленные как однородным, так и резко неоднородным (Алтай, Каражал), чаще микрокристоллическим, реже микрозернистым (Алтай, Н. Тунгуска) и кристоллическим (Италия) агрегатом.

По преобладающему минералу выделяются яшмы халцедоновые, кварцевые и кварцево-халцедоновые. Диагностика очень тонкокристоллического кварца и халцедона, не отличимых друг от друга микроскопически, основана на рентгеновском методе (Яковлева и др., 1976), дополненном в ряде случаев данными термического анализа. Результаты, полученные этими методами, сопоставлялись с микроскопическими наблюдениями.

Сущность рентгеновского метода, позволяющего различать кварц и халцедон, заключается в следующем. На весьма близких дифракционных кривых этих минералов резко проявляется различная интенсивность отражений 110, 102 и 111. У халцедона отражение 110 слабее отражения 102, а у кварца, наоборот, отражение 110 сильнее, чем 102. В редких случаях как у кварца, так и у халцедона интенсивности этих отражений близки между собой. Кроме того, рефлекс 111 у обоих минералов слабее рефлекса 102, но высота пика 111 у халцедона всегда меньше половины, а у кварца больше половины высоты пика 102.

Помощь термического метода состоит в том, что на термограммах кварца четко проявляется пик модификационного ($\alpha \rightleftharpoons \beta$) превращения, тогда как на термограммах халцедона он отсутствует или незначителен и растянут (Минералы, 1965).

Сопоставление рентгеновских, термических и микроскопических данных исследованных образцов позволило выявить следующие их особенности. В халцедоновых яшмах Талкасского и Кусимовского месторождений под микроскопом различима примесь кварца в виде тонких прожилков и линзочек, но присутствие кварца не повлияло на четко проявленный халцедоновый характер дифрактограмм и это дало основание считать, что количество кварца в них незначительное. Яшма из Италии состоит из кристоллического слабо действующего на поляризованный свет агрегата, который легко принять за халцедон. Однако на дифрактограмме образца интенсивности рефлексов 110, 102 и 111 свидетельствуют о том, что он сложен кварцем.

Таблица 1

Химико-минералогическая характеристика исследованных образцов

№ п/п	Образец	Месторождение	Название породы	Цвет	Вес. %				Спектральный анализ *	Минералогический состав		
					Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	П.п.п.		Основной минерал	Окрашивающий	Существенная примесь
1	73399	Лигурийские Альпы, Италия	Яшма	Яркий красный, однотонный	2,94	0,18	0,07	2,02	\bar{n} Al; \bar{n} Mg; o, \bar{n} Ca	Кварц	Гематит	Гидрослюда, хлорит
2	76977	Р. Н. Тунгуска, Сибирь	Яшма	То же	2,15	He обн.	0,07	1,32	o, on Al, Mg	Кварц и халцедон	Гематит	Нет
3	39772	Дер. Дорогомилowo, Москва	Кремень	»	0,42	0,16	0,04	1,09	o, on Al, Mg, Ca	Халцедон	Гематит	Нет
4	75944	Калиновское месторождение, Урал	Яшма	Коричнево-красный	2,50	0,09	0,06	0,68	\bar{n} Al; o, n Mg	Кварц	Гематит	Диаспор
5	76978	Пос. Черепанихино, Алтай	Яшма	Красный пятнистый	12,10	0,16	0,09	0,32	o, on Al, Mg	Кварц	Гематит	Нет
6	35453	Дер. Наурузовo, Урал	Яшма	Коричнево-красный	1,66	0,34	0,29	1,01	n/\bar{n} Al, Mg; o, \bar{n} , Ca	Кварц	Гематит	Полевые шпаты, гидрослюда, хлорит, органика
7	39509	Пос. Кусимовo, Урал	Яшма	То же	0,81	0,16	0,05	1,33	\bar{n} Al, Mg; o, \bar{n} , Ca	Халцедон	Гематит	Гидрослюда, хлорит
8	76976	Оз. Талкаское	Яшма	Малиново-красный	3,29	0,55	1,34	1,34	\bar{n} , Al, n Ca ⁺ \bar{n} Mg, Na	Халцедон	Пьезонтит, гематит	Эпидот, альбит, хлорит
9	49363	Р. Вилюй, Якутия	Яшма	Коричнево-красный	0,97	0,18	0,06	2,28	\bar{n} Al, Mg; o, \bar{n} , Ca	Халцедон	Гематит	Гидрослюда
10	72854	Дер. Старомуйнаково, Урал	Яшма	Красно-коричневый	0,69	0,28	0,64	0,49	\bar{n} Al, Ca; o, \bar{n} Mg	Кварц	Пьезонтит (гематит?)	Актинолит, полевые шпаты, гранат, стильномелан
11	76975	Пос. Каражал, Казахстан	Яшма	Темно-красно-коричневый	5,16	He обн.	0,04	1,82	o, on Al, Mg	Кварц (халцедон)	Гематит	Гидрогетит
12	76015	Гора Этукан, Урал	Яшма	То же	1,52	0,16	0,08	0,64	o, \bar{n} Mg; o, on Al, Ca	Кварц	Гематит	Нет

* $\bar{n}=1-3$, $n=4-6$, $n=7-9\%$.

Яшма с нижней Тунгуски, как показал шлиф, состоит из микрокристаллической смеси кварца и халцедона, количественные соотношения которых непостоянны. Термограмма и дифрактограмма образца отвечают кварцу. Яшма на основании микроскопических данных отнесена к кварцево-халцедоновой разновидности.

Среди исследованных яшм выделена группа образцов (Каражал, Калиновское, Старомуйнаково, Наурузово, Этукан), дифрактограммы которых не отвечают типичным дифрактограммам кварца и халцедона. Для них характерна равная интенсивность рефлексов 110 и 102, а высота пика 111 составляет ровно половину высоты пика 102. В шлифах и иммерсионных препаратах различимы единичные зерна кварца, но в целом яшмы этой группы обладают микрокриптокристаллическим сложением. Более определенными являются кривые ДТА, на которых во всех образцах четко выражено модификационное превращение кварца, из чего можно заключить, что он является существенной составной частью этих яшм.

Остается не решенным вопрос о том, почему же интенсивности рассматриваемых отражений в данной группе имеют как бы промежуточное значение между кварцевыми и халцедоновыми. Возможно, это связано с тем, что они сложены смесью кварца и халцедона, примером чего может служить образец из Каражала, в котором оба минерала различимы под микроскопом в редко встречаемых участках мелкозернистого сложения среди преобладающей микрокриптокристаллической массы. Но в то же время обращает внимание постоянство соотношений высоты пиков 110, 102 и 111 на дифрактограммах яшм с месторождений Урала, далеко отстоящих друг от друга. Это постоянство можно объяснить тем, что в яшмах, подвергшихся метаморфическому воздействию, кремнезем находится в промежуточном состоянии между халцедоном и кварцем. Возможно, это параморфозы кварца по халцедону, когда в развивающемся кварце частично сохраняется дефектное строение, заимствованное от замещаемого халцедона, в силу чего интенсивности трех рассматриваемых выше рефлексов, особенно III, оказываются уже не халцедоновыми и еще не кварцевыми, но ближе к последнему. На основании изложенного упомянутые выше яшмы с Урала отнесены к кварцевым.

В фундаментальных справочниках по минералогии сообщается, что в красных яшмах пигментирующим материалом является тонкорассеянный гематит (Бетехтин, 1950; Дэна и др., 1966). Специальные работы, освещающие этот вопрос, немногочисленны. К ним принадлежат исследования А. Е. Малахова и К. М. Надеяева (1940), А. Чаттерджи (Chatterjee, 1962), Л. Д. Медведева (1967), М. Е. Яковлевой (1973). Они касаются красных яшм Урала, Индии и Тянь-Шаня. В преобладающих случаях окраска вызывается гематитом. Однако сургучный тон яшмы горы Полковник А. Е. Малахов и Е. М. Надеяев объясняют присутствием гидратов окислов железа, а малиновый цвет яшмы дер. Старомуйнаково автор связывает с пьезонитом (Яковлева, 1973).

Окраска исследованных образцов связана с двумя минералами — гематитом и пьезонитом. *Гематит* присутствует в виде тончайшей пыли и мелких комочков пыли (рис. 1–3), единичных зерен размером 2–7 мкм, агрегатов тонких чешуек (рис. 4, 5) и микрокристаллических агрегатов с величиной зерен около 25 мкм, (рис. 6). Он хорошо выявляется рентгеном при минимальном содержании около 1,5%. Красная окраска вызывается только тонкодисперсным пылевидным гематитом. Микрокристаллические выделения гематита при небольшом количестве не оказывают влияния на цвет образца, но при значительном — придают породе серый оттенок. Иногда микрокристаллический гематит образует скопления, создающие кружевной рисунок стально-серого цвета, четко выделяющийся макроскопически на красном фоне.

В образце из Каражала совместно с гематитом развит гидрогетит, образующий желтые пятна, различимые под бинокляром. Он хорошо прояв-

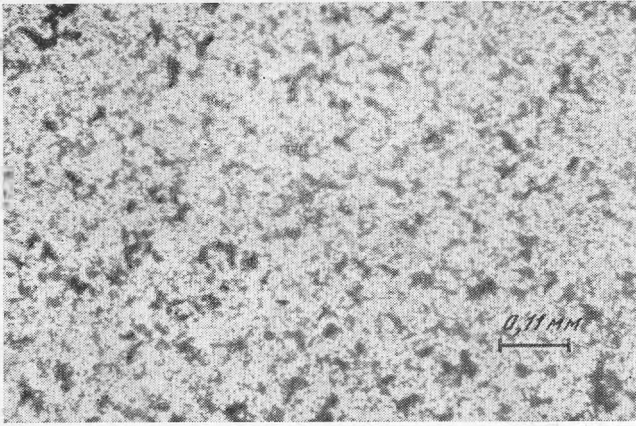


Рис. 1. Гематит в кварце, дер. Дорогомилово (Московская обл.) Прозрачный шлиф, без анализатора



Рис. 2. Гематит в яшме, месторождение Калиновское. Южный Урал. Прозрачный шлиф

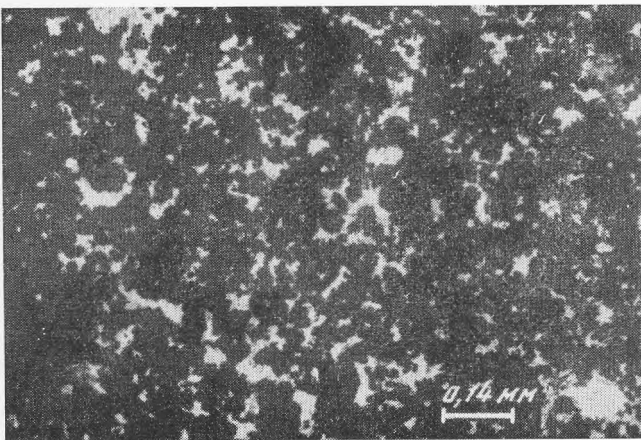


Рис. 3. Комочки пылевидного гематита в яшме р. Нижняя Тунгуска. Прозрачный шлиф, без анализатора

Рис. 4. Тонкочешуйчатый гематит в яшме, дер. Старомуйнаково (Южный Урал). Аншлиф, без анализатора

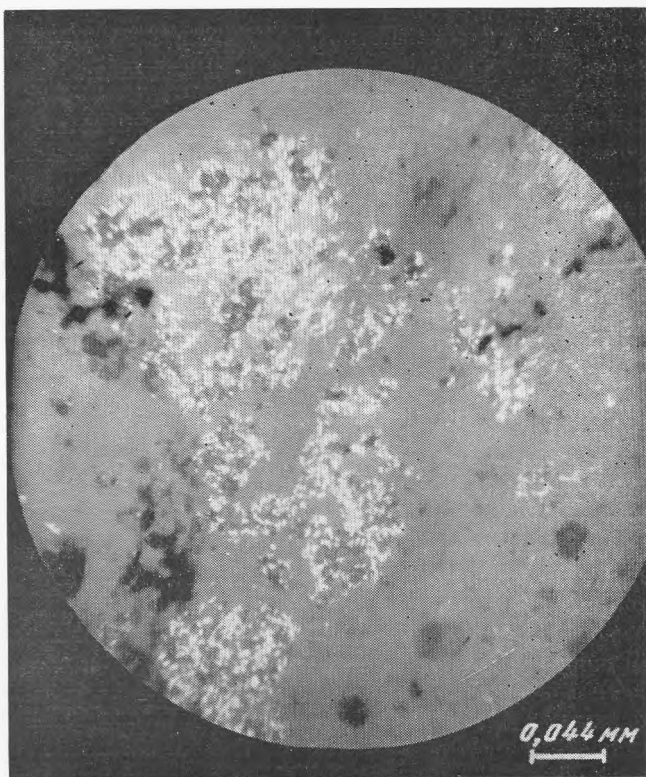
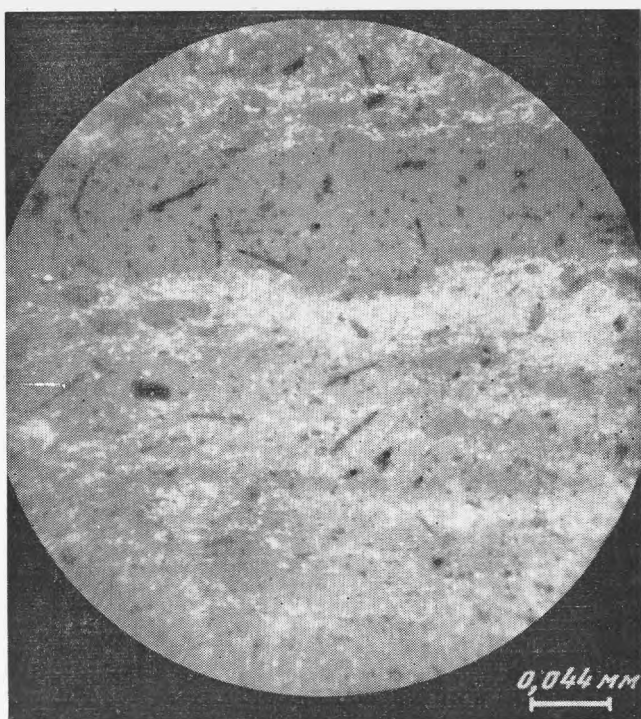


Рис. 5. Тонкочешуйчатый гематит в яшме, пос. Черепанихино (Алтай). Аншлиф. Черные пятна — дефекты шлифа. Без анализатора.

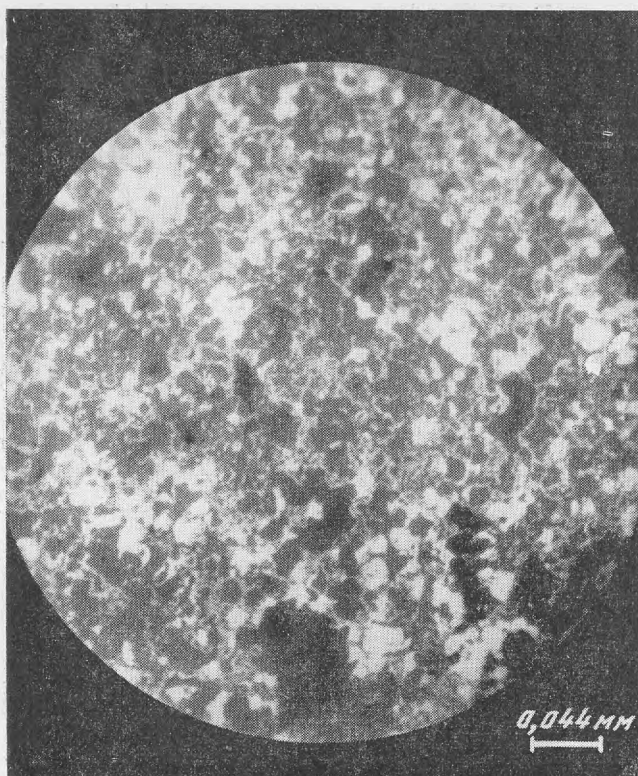


Рис. 6. Микрозернистый гематит в яшме, пос. Каражал (Казахстан). Анплиф. без анализатора

ляется на кривой ДТГ остановками при 75 и 300° (рис. 7), связанными с потерей воды. Гидрогетит не оказывает заметного на глаз влияния на темно-вишневый цвет образца.

В противоположность гидрогетиту примесь к гематиту *пьемонтита* в яшме с Талкаского месторождения придает красному цвету малиновый оттенок. Пьемонтит образует зерна величиной от 7 до 40 мкм и редко больше (рис. 8). Он равномерно распределен в породе и, если считать, что весь марганец, содержащийся в породе (1,34% MnO), входит в состав пьемонтита в виде Mn^{3+} , то количество пьемонтита составит около 14%. На кривой нагревания имеется эндотермическая остановка при 900°, вызванная потерей воды пьемонтином (рис. 7); рентгеном хорошо улавливаются пьемонтит и гематит.

В яшме красно-коричневого цвета с месторождения Старомуйнаково содержится, как показал химический анализ (табл. 2), незначительное количество окиси железа, и если всю ее принять за гематит, то он составит около третьей части процента. Учитывая также, что гематит концентрируется в тончайших полосочках (рис. 4), имеющих стально-серый цвет, можно считать, что практически он не влияет на основную окраску яшмы. В то же время в образце содержится около 6% пьемонтита и его диагностический пик (2,90 Å) хорошо различим на дифрактограмме. Кроме того, отдельные тонкие слои описываемой яшмы обогащены чешуйками стильпомелана коричневого цвета размером до 0,1 мм в длину (рис. 9). Количество стильпомелана оценить трудно, но он, по всей вероятности, является той примесью, которая своим коричневым цветом затушевывает малиновую окраску, вызываемую пьемонтином. Ранее описанная яшма ярко-малинового цвета с этого месторождения (обр. 72835) окрашена только пьемонтином (Яковлева, 1973).

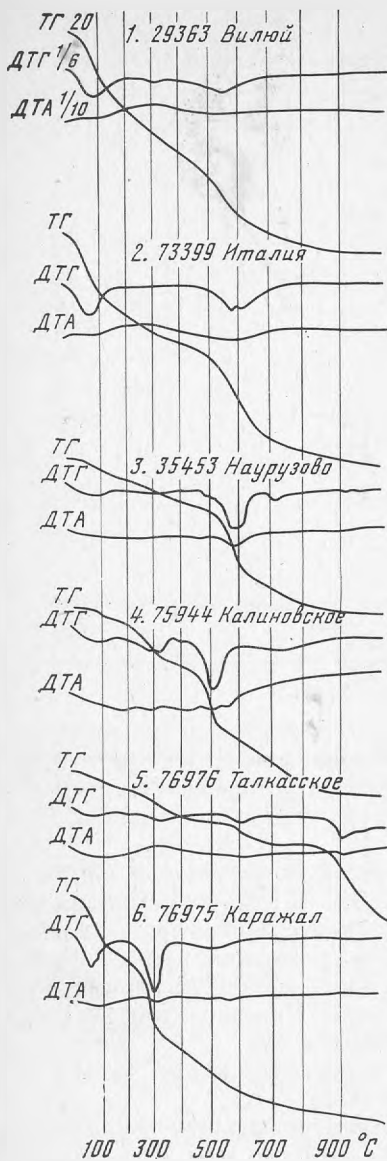


Рис. 7. Кривые дифференциального термического анализа (ДТА, ДТГ, ТГ) яшм: 1 — обр. 29363, р. Виллюй; 2 — обр. 73399, Италия; 3 — обр. 35453, дер. Наурузово (Урал); 4 — обр. 75944, месторождение Калиновское (Урал); 5 — обр. 76976, оз. Талкаское (Урал); 6 — обр. 76975, Каражал (Казахстан)

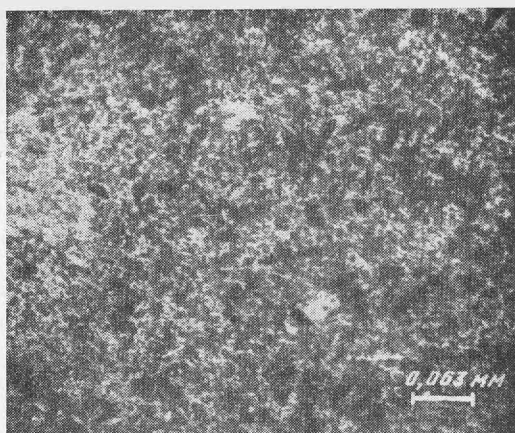


Рис. 8. Пьомонтит в яшме, оз. Талкаское. Урал. Прозрачный шлиф, увел. 150, без анализатора

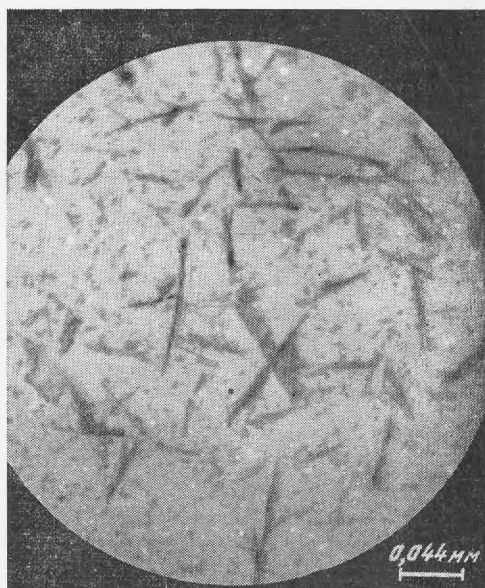


Рис. 9. Стильпномелан в яшме, дер. Старомуйнаково (Урал). Аншлиф, без анализатора

Необходимо отметить, что в некоторых исследованных образцах установлена примесь минералов, влияние которых на окраску никак не устанавливается. В Старомуйнаковской яшме рентгеном обнаружен *гранат*, диагностический пик которого (2,67 Å) проявлен очень четко. В яшме из Италии присутствует значительное количество *гидрослюда*, хорошо выявляющейся рентгеном (четкие пики 9,8, 4,47, 2,57 Å) и термическим анализом (две эндотермические остановки при 100 и 600°, рис. 7). Химический анализ яшмы и приближенный пересчет его на количественный

Таблица 2

Химические анализы яшм и пересчет их на минералогический состав

Окисел					Минерал				
	1	2	3	4		1	2	3	4
SiO ₂	81,16	88,44	90,76	93,04	Кварц, халцедон	69,5	77,4	87	84,7
TiO ₂	0,42	Не обн.	0,11	0,05	Гидрослюда	24	6	10	—
Al ₂ O ₃	10,82	4,60	3,73	2,06	Хлорит	3,5	4	2	—
Fe ₂ O ₃	2,94	1,66	0,97	0,69	Гематит	3	1,6	1	0,3
FeO	0,18	0,34	0,18	0,28	Полевые шпаты	—	11	—	4
MnO	0,07	0,29	0,06	0,64	Пьмонтит	—	—	—	6
MgO	1,16	0,94	0,53	0,49	Гранат	—	—	—	3
CaO	0,27	0,44	0,27	1,66	Актинолит	—	—	—	2
Na ₂ O	0,12	0,13	0,29	0,18					
K ₂ O	0,37	2,33	0,60	0,37					
П.п.п.	2,02	1,01	2,28	0,49					
Сумма	99,53	100,13	99,78	99,95					

1 — Обр. 73399, Лигурийские Альпы, Италия; 2 — Обр. 35453, дер. Наурузово, Урал; 3 — Обр. 29363, р. Вилюй, Сибирь; 4 — Обр. 72854, дер. Старомуйнаково, Урал.

минералогический состав приведены в табл. 2. Значительное количество гидрослюды содержится также в яшме с р. Вилюй; она установлена термическим анализом (эндотермические остановки с потерей веса при 100 и 550°, рис. 7) и подтверждена данными химического анализа (табл. 2). Рентгеном гидрослюда не обнаружена.

Яшма Наурузовского месторождения содержит гидрослюда и хлорит, хорошо улавливаемые рентгеном (хлорит — 14,04, 7,01, 3,52 Å; гидрослюда — 9,8 Å). На кривой нагревания отмечается эндотермическая остановка при 600°, связанная с потерей веса (рис. 7). Яшма содержит, как показали рентген и химический анализ, также значительное количество калиевого полевого шпата, не различимого под микроскопом. Пересчет химического анализа на минералогический состав приведен в табл. 2.

Кусимовская яшма по своему минералогическому составу близка к Наурузовской, но содержит меньше окиси железа.

В яшме Калиновского месторождения есть примесь гидратов глинозема, на что указывают повышенное содержание глинозема (Al — 1—3%) в химическом составе яшмы и потеря веса в интервале 450—550° С (рис. 7). Отсутствие окрашивания порошка спиртовым раствором ализарина дает основание полагать, что развит диаспор, количество которого составляет единицы процентов (рентген не улавливает).

Почти на всех термограммах исследованных образцов хорошо проявлено окисление входящей в их состав органики при температуре 310—350° С, особенно хорошо фиксирующееся при больших навесках. Прокаливание яшм Калиновского, Кусимовского, Наурузовского, Этуканского и Каражальского месторождений показало, что только Наурузовская яшма изменила свой цвет, стала более яркой, цвет же других образцов не изменился.

Для сопоставления с яшмами исследован один образец кремня однотонного ярко-красного цвета из Дорогомиллова, Московской области. Кремень сложен микрокриптокристаллическим халцедоном, в котором иногда встречаются различимые под микроскопом мелкие линзочки, выполненные кварцем и кварцином. Красная окраска вызвана тончайшей пылью и мелкими комочками гематита, равномерно рассеянными в халцедоне (рис. 1). Ге-

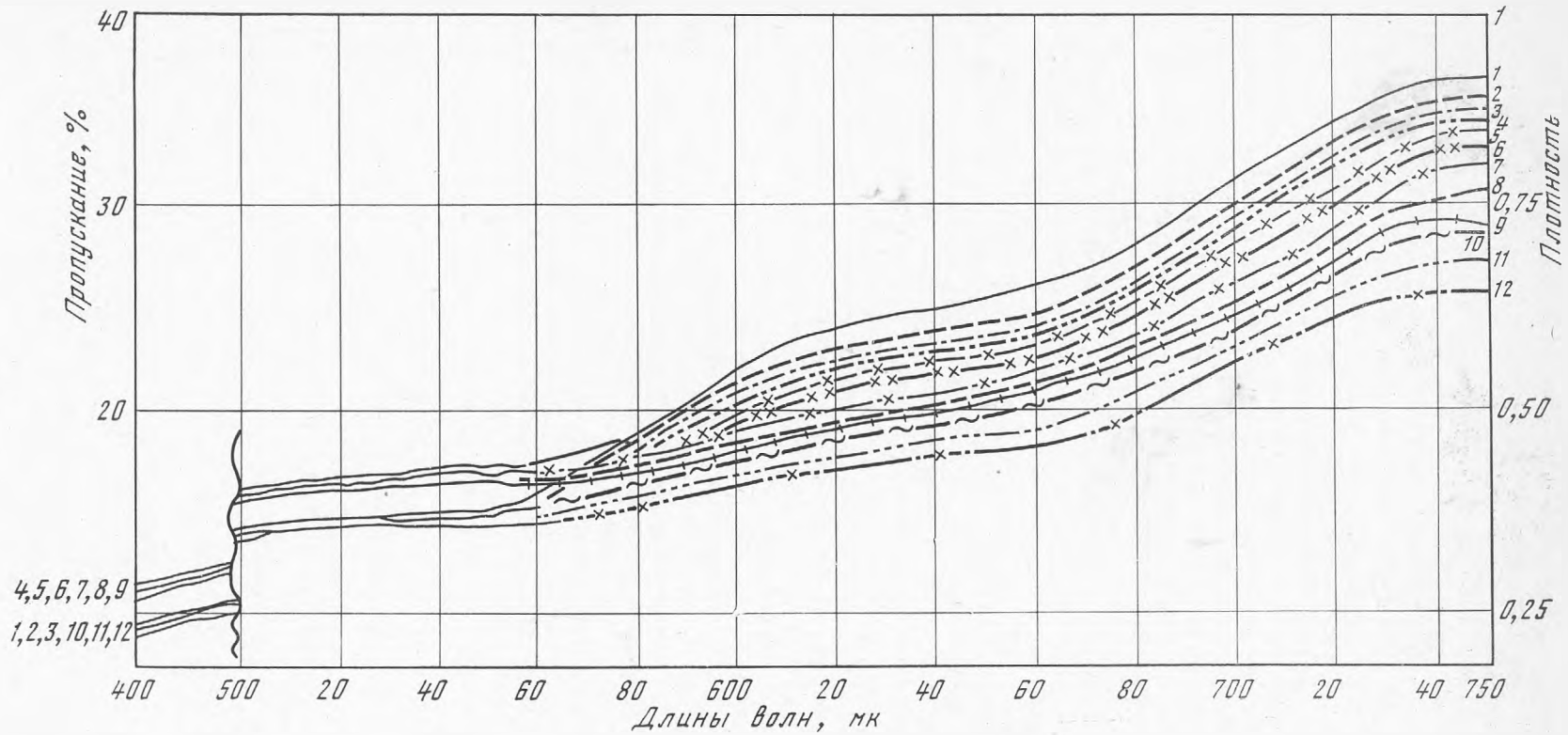


Рис. 10. Кривые спектральных отражений

Обр. 1—12 соответствуют табл. 1.

матит определен на основании термического анализа: при навеске образца около 3,3 г отсутствует пик потери воды, свойственный гидратированной окиси железа.

Для объективной характеристики цвета изученных образцов были сняты на спектрофотометре СФ-10 их спектры отражения, представленные на рис. 10, из которого видно, что все спектральные кривые очень близки друг к другу. Спектрофотометрическая оценка цвета в данном случае не дала желаемых результатов. По этому поводу Т. А. Печкова (1970, стр. 24) пишет следующее: «В то время, как физика цвета позволяет характеризовать цвет количественно, путем измерений или расчетов, цветовые ощущения, зависящие от многочисленных факторов, пока еще не поддаются количественному учету» и «если, например, два окрашенных образца имеют одинаковую доминирующую длину волны, то это не значит, что они всегда будут казаться нам одинаковыми по цветовому тону». Все это, отмечает Т. А. Печкова, следует иметь в виду при получении объективных характеристик для оценки цвета.

В табл. 1 образцы расположены в том же порядке, что и на рис. 10, т. е. от обладающих относительно более сильным отражением до обладающих более слабым. При сопоставлении отражательной способности или цвета образцов с содержанием в них окисного железа видно, что между ними нет прямой зависимости. Так, если рассматривать образцы, окрашенные только гематитом, то оказывается, что самый яркий образец (Италия) и самый темный (Этукан) содержат почти равное количество гематита. Кроме того, красный кремень из Дорогомилова, содержащий 0,52% Fe_2O_3 и цвет которого обусловлен гематитом, обладает более сильным отражением, чем яшма с Алтая, также окрашенная гематитом, в составе которой 12% Fe_2O_3 . Отсутствие зависимости может быть объяснено различной дисперсностью пылевидного гематита, присутствием органики, что проявилось на яшме из Наурузова, и присутствием зернистого гематита стально-серого цвета, как в яшме Алтая и Каражала.

В заключение следует подчеркнуть, что красный цвет яшм в исследованных нами образцах связан большей частью с тонкодисперсным гематитом, реже с пьмонтитом, а также со смесью гематита и пьмонтита. Присутствие органики, зернистого гематита и стильномелана оказывает заметное влияние на основной тон окраски.

Как установлено ранее, примесь гетита так же может влиять на окраску, обусловленную гематитом (Яковлева, 1976), но в исследованных образцах гетит отсутствует, а примесь гидрогетита в яшме Каражала не вызывает заметного изменения цвета, что может быть связано с малым количеством его.

ЛИТЕРАТУРА

- Бегелгин А. Г.* Минералогия. Гостехиздат, 1950.
- Дэна Дж., Дэна Э. С., Фрондель К.* Система минералогии. Минералы кремнезема. «Мир», 1966.
- Малахов А. Е., Наделяев К. М.* Генетические особенности месторождений орских пестроцветных яшм.— Труды и материалы Свердловского Горного ин-та, вып. 6, 1940.
- Медведев Л. Д.* О фациальной природе нижнеордовикских яшм хребта Джетым-Тоо.— Докл. АН СССР, 1967, 175, № 4.
- Минералы, т. II, вып. 2. «Наука», 1965.
- Печкова Т. А.* Инструментальная оценка цвета минералов. ВНИИТЭ, 1970.
- Яковлева М. Е.* Яшмы дер. Старомуйново, Учалинского района, Южного Урала.— В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 23. «Наука», 1973.
- Яковлева М. Е., Свешникова О. Л., Бут Т. С.* О рентгеновской диагностике кварца и халцедона.— В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 25. «Наука», 1976.
- Яковлева М. Е.* Минералогический состав и структура некоторых разновидностей яшм, связанных с основными эффузивами.— В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 25. «Наука», 1976.
- Chatterjee A.* Mineragraphy and genesis of jasper associated with the B.H.J. Rocks of Keonjhar, Dist. Orissa.— Sci. and Cult., 1962, 28, N 5.

Л. К. ЯХОНТОВА, Г. А. СИДОРЕНКО, Н. Е. СЕРГЕЕВА,
Н. Г. ШУМКОВА, И. И. ПЛЮСНИНА, Ю. М. ЗОТКИН, Е. В. СВЕШНИКОВА

О МОРЕСНЕТИТЕ ИЗ ЗОНЫ ОКИСЛЕНИЯ АЧИСАЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Цинковые глинки, являющиеся высоким концентратором цинка, имеют широкое распространение в зоне окисления многих свинцово-цинковых месторождений. По внешнему виду они напоминают типичные глинистые образования. Имеют раковистый излом, полируются ногтем. Их окраска обычно указывается переменной — белой, голубоватой, розоватой, кремовой, бурой. Твердость небольшая — 2—3. Глинки обнаруживаются в виде желваков, линзочек и неправильных гнезд среди лимонитовых и смитсонитовых руд.

Первые сведения о цинковых глинках относятся к середине прошлого столетия, когда из полиметаллических месторождений округа Моресне в Бельгии стал известен мореснетит, содержащий около 30% SiO_2 , 13—15% Al_2O_3 и до 40% ZnO . Позднее из американского месторождения Стерлинг Хилл были описаны цинковые глинки под названием вануксемит, в котором по сравнению с мореснетитом содержалось несколько больше SiO_2 и H_2O и меньше ZnO (около 30%). В американской литературе для обозначения цинковых глинок иногда употреблялся термин «каменный мозг».

Затем появились данные еще об одной цинковой глинке — фрепонтите, обнаруженном в виде корочки на смитсоните в зоне окисления бельгийского месторождения Вьель Монтань (Cesaro, 1927). Если мореснетит и вануксемит считались смесями из глинистого минерала (монтмориллонита) и каламина, то фрепонтит рассматривается в качестве самостоятельного, хотя и неопределенного по своей природе силиката с формулой $\text{Zn}_3\text{Al}_4(\text{OH})_8[\text{SiO}_4]_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, содержащего почти 50% ZnO , около 20% SiO_2 и 15% Al_2O_3 .

В нашей стране цинковые глинки под названием мореснетит впервые описаны из Ачисайского месторождения Я. Д. Готманом (1937) и позднее детально исследованы Л. Э. Ротман (1941), которая высказалась в пользу мономинерального характера мореснетита, отсутствия примесей в нем какого-либо иного цинкового силиката (в частности, каламина) или карбоната (смитсонита), близости химического состава проб (шесть анализов) к бельгийскому мореснетиту.

Позднее мореснетит исследовался из полиметаллических месторождений Горного Алтая (Путинцевское, Зыряновское, Белоусовское и др.) Г. П. Болговым (1956). Химический состав алтайского мореснетита оказался близким к составу ачисайских образцов. Используя данные Л. Э. Ротман, свои материалы и литературные сведения о цинковых глинках из различных зарубежных месторождений, автор высказал мысль о несомненной связи цинка с Si и Al, о доминирующей роли в глинках цинкового алюмосиликата, о возможной близости фрепонтита к галлуазиту, а мореснетита и вануксемита — к монтмориллониту. В этой работе отмечено тонкодисперсное состояние цинковых глинок, характеризующихся слабыми рентгенограммами. Приведены термограммы образцов, вид которых достаточно сложный, но не каламиновый.

В дальнейшей истории изучения цинковых глинок следует указать на обнаружение цинкистого монтмориллонита — соконита (Ross, 1946) и на

детальное изучение цинковых глинок из зоны окисления ряда казахстанских месторождений (Акджал, Алмалык) Ф. В. Чухровым (1956), который на основании результатов химического, термического и рентгеновского изучения образцов пришел к выводу о том, что основу цинковых глинок составляет близкий к галлуазиту силикат Zn и Al — цинальсит $Zn_7Al_4(OH)_2[SiO_4]_6 \cdot 9H_2O$. Признавая самостоятельность соконита и фрепонтита, автор высказался об идентичности вануксемита и цинальсита.

Еще позднее на месторождении Батыстау в Казахстане был найден новый силикат цинка — цинксилит, составивший основу цинковой глинки в виде псевдоморфозы по диопсиду. По-видимому, цинксилит завершает изоморфный ряд монтмориллонит — соконит, т. е. служит чистым цинковым аналогом монтмориллонита.

Большое значение в изучении цинковых глинок имели работы по синтезу цинкистого аналога бертьерина — слоистого алюмосиликата каолинит-серпентинового структурного типа с формулой $Zn_5Al[AlSi_3O_{10}](OH)_8$ (Esquevin, 1957). Эти исследования завершились идеей о цинкбертьериновой основе, по крайней мере, бельгийского мореснетита. Вскоре и фрепонтит стал рассматриваться в числе серпентиновых минералов группы бертьерина (Caillère Hénin, 1963).

Наконец, совсем недавно цинальсит (казахстанские образцы), изученный методами электронной микроскопии, электронной микродифракции и инфракрасной спектроскопии был также огнесен к минералам группы бертьерина с кристаллохимической формулой $Zn_5Al(AlSi_3O_{10})(OH)_8$ (Чухров и др., 1971). Исследованная попутно белая цинковая глинка из Ачисая, по мнению авторов, имела более сложный галлуазит-соконит-цинальситовый состав.

Основной итог истории изучения цинковых глинок заключается в том, что эти своеобразные продукты окисления цинковых месторождений, видимо, не однородны по своему минеральному составу — их цинксодержащая основа могут составлять различные минералы и прежде всего представители монтмориллонитовой или серпентиновой групп (соконит, цинксилит, цинальсит). Цинальсит среди них считается наиболее типичным. Минеральная природа цинковых глинок Ачисайского месторождения, которые здесь всегда назывались мореснетитом, пока оставалась не выясненной. Располагая различными по окраске образцами глинок и используя накопленный опыт и современные методы, мы попытались рассмотреть минеральный состав ачисайского мореснетита.

Исследование ачисайского мореснетита. В свинцово-цинковом месторождении Ачисай окисленные цинковые руды развиты в лежащем боку месторождения, близ рудовмещающих известняков. По мнению Л. Э. Ротман (1941), образование мореснетита в окисленных рудах связано с воздействием цинксодержащих растворов на глинистые прослои в известняках. Мореснетит на месторождении выделяется в виде линзочек среди смитсонитовых и лимонитовых руд. Для него характерен глиноподобный облик, раковистый излом, тонкодисперсное сложение, твердость около 2 — 3. Окраска мореснетита различная. Нами исследованы три типичных образца, различающихся по окраске, — голубовато-белый, кремовый и буроватый.

Изучение образцов в *иммерсионных препаратах* показало, что они состоят из микроагрегатных частиц неправильной формы, надежная оптическая диагностика которых практически невозможна. Голубовато-белый мореснетит характеризуется средним показателем 1,535 — 1,545, низким двупреломлением, без плеохроизма. Кремовая разность сложена также неправильными частицами. Некоторые из них имеют слабый плеохроизм в желтоватых тонах и двупреломление около 0,025. Средний показатель преломления n_g' близок к 1,580, n_p' — около 1,560. Образцы буровой окраски отличаются постоянным плеохроизмом от темно-розового до коричневого. Двупреломление частиц переменное, но не выше 0,025. Средний максимальный показатель преломления попадает в интервал 1,580—1,620.

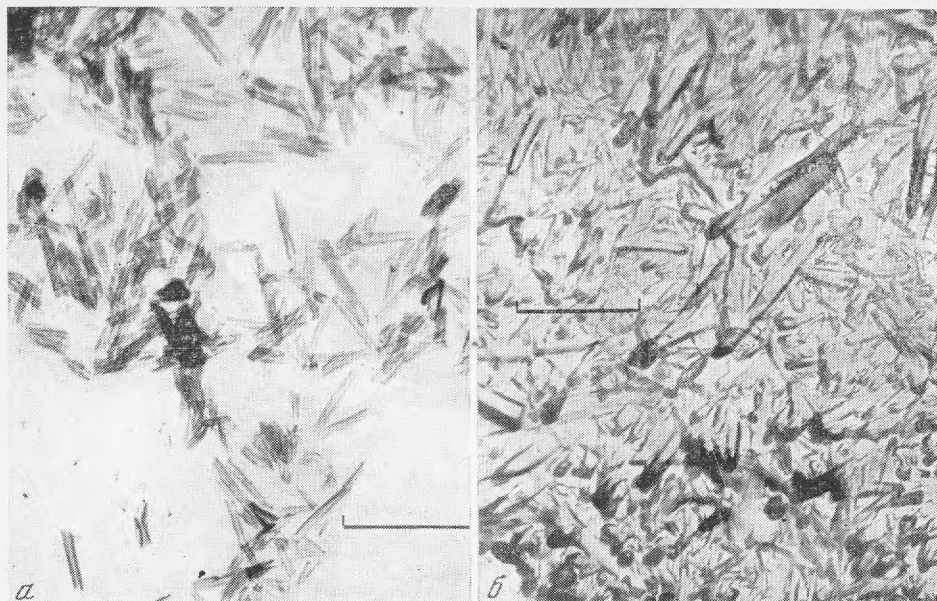


Рис. 1. Суспензия (а) и реплика со скола образца (б) голубовато-белого мореснетита

Методом *полуколичественного спектрального анализа* во всех пробах цинковых глинок определены Si и Al ($\geq 1\%$), Zn (в голубовато-белом образце $\sim 1\%$, в остальных пробах $\geq 1\%$), Mg (не более 1%), Ca, Ba и Sr (каждого около $0,1-0,001\%$), As, Pb, Sn, Cu, Ag (каждого тысячные доли %). Содержание Fe даже в бурых образцах оказалось небольшим (не более 1%). Эти результаты позволяют полагать высокую концентрацию Zn в кремовом и буроватом мореснетите в связи с Si и Al и принадлежность голубовато-белой глинки к малоцинкистому силикату (алюмосиликату) алюминия.

Электронномикроскопическое исследование мореснетита проводилось методом реплик и суспензий с получением в ряде случаев картин микродифракции. Диспергация образцов при приготовлении препаратов суспензий проводилась с помощью ультразвукового диспергатора УЗДН-1 (5 мин при 22 кГц). Со сколов образцов готовились одноступенчатые платино-угольные реплики с отделением их в HF. Препараты изучались на электронном микроскопе ЭМВ-100Л при инструментальном увеличении от 10 000 до 70 000. Результаты оказались следующими.

В препаратах суспензий и реплик голубовато-белый мореснетит однороден. Представлен агрегатом четко выраженных трубчатых частиц галлуазита (рис. 1). Изучение реплик показало беспорядочное расположение трубок в агрегате.

Кремовый образец мореснетита по данным электронно-микроскопического изучения оказался трехфазным (рис. 2). В небольшом количестве в нем встречаются «трубочки» галлуазита. Преобладающим служит гидро-слюдистый материал из скоплений пластинчатых частиц угловатых неправильных очертаний. Кроме того, в образце присутствуют кубовидные формы плотного сложения размером $0,5-1,0$ мк. В препаратах суспензий это непрозрачные ромбовидные частицы, в препаратах реплик — объемно выраженные кубические кристаллы с бороздками, ямками и полигональными скульптурами на гранях.

Полученная с кубовидных частиц микродифракционная картина (рис. 2, в) и ее расчет на межплоскостные расстояния (табл. 1) оказались

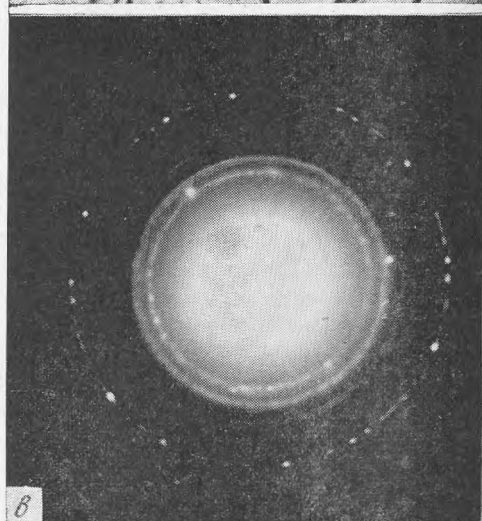
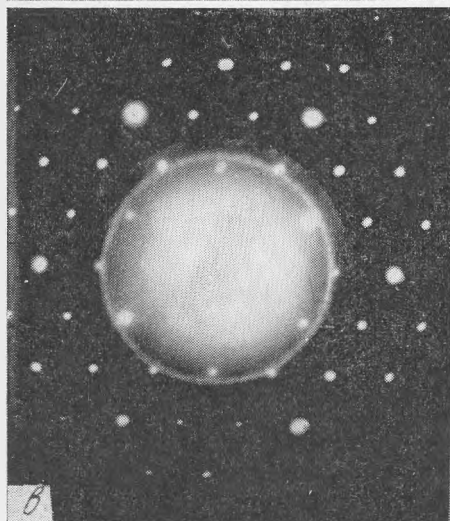
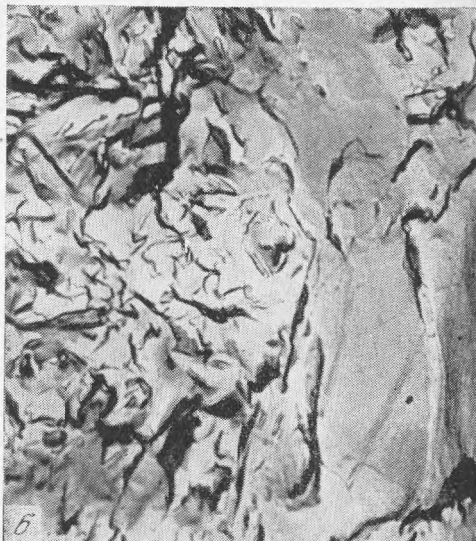
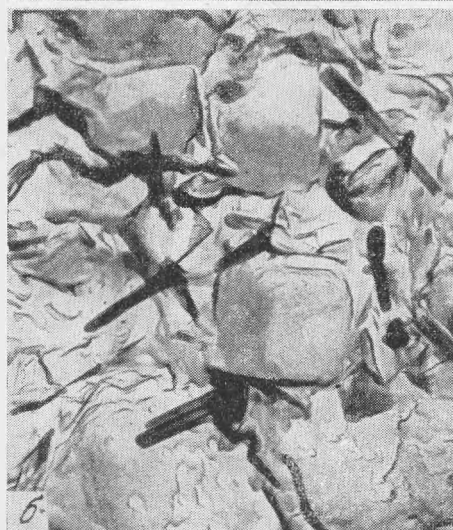
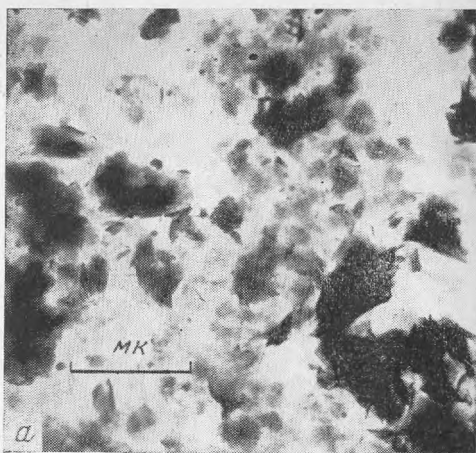
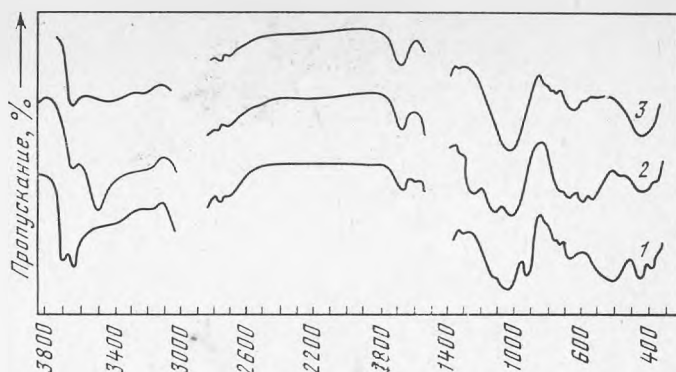


Рис. 2. Суспензия (а), реплика со скола образца (б) и картина микродифракции электронов с квадратной частицы (в) кремневого мореснетита.

Рис. 3. Суспензия (а), реплика со скола образца (б) и микродифракционная картина с пластинчатой частицы (в) буроватого мореснетита.

Рис. 4. ИК-спектры образцов мореснетита

- 1 — голубовато-белый;
2 — кремовый;
3 — буроватый,



соответствующими алуниту. Подобные квадратные формы отмечены для алунита при электронно-микроскопическом изучении продуктов коры выветривания верхнемеловых пород (Аскоченский, Устиновский, 1972), а также для ярозита из коры выветривания осадочных пород (Гильман, Коноплева, 1968).

Буроватый мореснетит под электронным микроскопом представляет преимущественно тонкопластинчатый агрегатом с угловатыми неправильными по форме, но четкими по очертаниям частицами размером от 0,1 до 1 мк (рис. 3). Иногда присутствуют более крупные выделения (до 3 мк), характеризующиеся ступенчатым или неровным сколом. Полученная с пластинчатых частиц микродифракционная картина (рис. 3, в) и ее расчет на межплоскостные расстояния (табл. 1) оказались наиболее

Таблица 1

Межплоскостные расстояния для частиц из образцов мореснетита по расчету микродифрактограмм

Кубовидные частицы из кремового мореснетита		Пластинчатые частицы из буроватого мореснетита		Кубовидные частицы из кремового мореснетита		Пластинчатые частицы из буроватого мореснетита	
n/d	I	d/n	I	n/d	I	d/n	I
3,23	3	4,54	5	1,23	3	1,01	1
2,56	5	2,62	5	1,12	3	0,889	1
2,25	3	1,73	1	1,03	3		
1,69	3	1,53	5	0,977	1		
1,49	5	1,41	2	0,901	3		
1,28	5	1,31	3				

близкими к вермикулиту. Учитывая результаты спектрального анализа можно полагать содержание в буроватом мореснетите не обычного, а цинкового вермикулита.

Дальнейшее исследование образцов производилось методом *инфракрасной спектроскопии* (ВИМС, аналитик А. А. Валueva). Полученный ИК-спектр (рис. 4) и его интерпретация (табл. 2) свидетельствуют о возможности отнесения голубовато-белого мореснетита к галлуазиту (Плюснина, 1967). Кроме обычных полос поглощения, отвечающих колебаниям Si—O—Si, H₂O и OH, в этом спектре есть «галлуазитовая» полоса 918 см⁻¹, отвечающая связи шестикоординационного Al с OH-группами.

ИК-спектр буроватого мореснетита по общему виду и положению отдельных полос поглощения ближе всего сопоставляется со спектрами специально записанных нами нескольких образцов вермикулита. В нем не оказалось полос, связанных с шестикоординационным Al, а также с четы-

Таблица 2

Отнесение полос поглощения (в см⁻¹) в ИК-спектрах мореснетита

Образец			Интерпретация полос
голубовато-белый	кремовый	буроватый	
418	417	415	δ Si-O, δ SO ₄ ⁻²
437	433	430	
472	457	460	
—	523	—	SO ₄ ⁻²
—	570	—	
—	605	—	
—	630	—	
695	667	670	ν Si-O-Si
745	—	—	ν Si-O-Al ^(IV)
755	—	—	
798	778	775	
918	—	—	ν Si-O-Al ^(VI) -OH
1048	1020	1012	ν _{as} Si-O
1085	—	—	
—	1100	—	ν _{as} S-O
—	1225	—	
1580	1525	—	δ H ₂ O
1648	1645	1648	
3200	3200	3200	ν OH ⁻ _{H₂O}
3400	—	3400	
—	3495	—	ν OH ⁻
3633	3640	3640	
3702	—	—	

рехкоординационным Zn. Вермикулиту свойственны поглощения в области 670–770 см⁻¹, отвечающие смешанным Si-O-Al^{IV}-колебаниям и свидетельствующие о наличии в силикате Al в четвертой координации. Они достаточно четко проявлены в ИК-спектре буроватого мореснетита.

Кремовый образец, как и следовало ожидать с учетом данных электро-микроскопического изучения, по минеральному составу оказался смешанным: в его ИК-спектре, кроме полос поглощения слоистых силикатов и алюмосиликатов (галлуазита и вермикулита), зафиксированы колебания аниона SO₄ (570, 605, 630, 1100, 1225, см⁻¹). Становится вполне вероятным содержание в этом образце в виде заметной примеси сульфатного минерала (по электронно-микроскопическим данным — алунита).

В табл. 3 приведены результаты рентгеновского изучения образцов ачисайского мореснетита и необходимые эталонные дебаеграммы. В соответствии с полученными данными исследованные образцы можно отнести вполне однозначно к следующим структурным типам: голубовато-белый мореснетит — к галлуазиту, буроватый — к вермикулиту и кремовый — к смеси, по крайней мере, из двух минералов (вермикулита и алунита). Индексирование дебаеграммы буроватого образца с использованием литературных сведений для вермикулита (Михеев, 1956) позволило рассчитать параметры элементарной ячейки ачисайского цинкистого вермикулита (в Å): $a_0 = 5,33 \pm 0,002$, $b_0 = 9,49 \pm 0,03$, $c_0 = 28,56 \pm 0,02$, $\beta = 96^\circ 10' \pm 15'$. По сравнению с обычным вермикулитом в данном случае

Таблица 3

Межплоскостные расстояния образцов мореснетита

Голубовато- белый мореснетит		Галлуазит (Михеев, 1956)		Кремевый мореснетит		Буроватый мореснетит		Вермикулит			Алунит	
(Михеев, 1956)												
d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n	J	d/n	J	hkl	d/n	J
10,0	4ш	10,4	8	13,9	10ш	14,4	10ш	13,4	8	002	—	
—	—	9,7	7	7,15	7	7,05	5	7,03	2	004	—	
7,3	4ш	7,36	2	—	—	—	—	—	—	—	5,68	3
4,42	6	4,41	10	4,859	8ш	—	—	4,75	2	006	4,91	7
3,65	2	3,62	6	4,584	5	4,58	3	4,58	3	020	—	
—	—	2,82	2	4,061	2	—	—	—	—	—	—	
2,55	2ш	2,57	7	3,694	2	—	—	—	—	—	—	
—	—	2,330	3	3,472	5	3,49	6	3,537	5	008	3,48	8
—	—	2,227	2	3,281	4	—	—	—	—	—	3,27	7
2,44	2	—	—	2,975	10	—	—	—	—	—	2,970	10
1,68	1	1,685	4	2,860	2	2,890	4	2,838	4	0, 0, 10	2,838	3
				2,655	5	2,650	7	2,6	2	200, 204	—	
				2,485	3	2,420	4	2,366	5	136,	—	
				2,275	7	—	—	—	—	204	2,267	9
				—	—	—	—	—	—	—	2,199	5
				2,180	3ш	2,10	2ш	2,069	1	2, 0, 10	2,088	7
				1,910	8	—	—	—	—	—	1,891	10
				1,755	7	—	—	—	—	—	1,738	10
				1,680	4	1,693	5	1,664	3	2, 0, 12	—	
				1,573	2	—	—	—	—	—	1,561	4
				1,543	9	1,532	10	1,526	5	060	—	
				1,510	2	—	—	—	—	—	1,501	7
				1,476	8ш	—	—	—	—	—	1,480	9
				—	—	1,456	1	1,450	2	2, 0, 18	—	
				1,394	5	—	—	—	—	—	1,382	8
				1,375	2	—	—	—	—	—	1,366	6
				1,329	5	1,331	3	1,321	4	2, 0, 20	—	
				1,291	7	—	—	—	—	—	1,283	10
				1,214	6	—	—	—	—	—	1,206	10
				1,153	5	—	—	—	—	—	1,162	7
				1,142	4	—	—	—	—	—	1,146	6
				1,110	4	—	—	—	—	—	1,162	7
				1,089	5	—	—	—	—	—	1,084	8
				1,960	2	—	—	—	—	—	1,053	5
				1,045	5	—	—	—	—	—	1,037	8

оказался несколько завышенным параметр a_0 (против 9,2 Å) и занижен угол моноклинности (против 97° 9').

Таким образом, комплекс использованных методов уже позволил выявить минеральную природу ачисайских цинковых глинок. В одном случае (голубовато-белая разновидность) можно вполне определенно говорить о галлуазите, в другом (буроватая разновидность) — о цинковом минерале из группы вермикулита, в третьем (кремевые образцы) — о галлуазит-алунит-вермикулитовых смесях, в которых, видимо, Zn вновь связан с вермикулитом.

В табл. 4, 5 и 6 приведены результаты химических анализов исследованных образцов ачисайского мореснетита. Голубовато-белый образец в соответствии с этими данными оказался галлуазитом, содержащим около 0,8% ZnO. Его анализ, рассчитанный на 18 атомов кислорода, привел к кристаллохимической формуле рядового галлуазита (табл. 4).

Химический анализ буроватого мореснетита (табл. 5) с учетом возможности отнесения его к группе вермикулита, был рассчитан методом приравнивания атомного количества шестикоординационных катионов (Zn, Mg) к 3. Полученная в результате кристаллохимическая формула

Таблица 4

Химический анализ голубовато-белого мореснетита

Компонент	Вес. %	Мол. кол-во	Кол-во атомов кислорода	Число атомов кислорода, рассчитанное на 18	Число атомов катионов в формуле
SiO ₂	41,37	689	1378	7,74	3,87
Al ₂ O ₃	32,98	323	485	2,72	4,08
Fe ₂ O ₃	0,48	3	5	0,03	0,05
MgO	0,34	8	8	0,04	0,04
CaO	0,15	2	—	—	—
ZnO	0,82	10	10	0,06	0,06
K ₂ O	Не обн.	—	—	—	—
Na ₂ O	»	—	—	—	—
P ₂ O ₅	0,27	—	—	—	—
H ₂ O±	23,96	1331	1331	7,47	14,94
Σ	100,37	—	3247	18,06	—



Таблица 5

Химический анализ буроватого мореснетита

Компонент	Вес. %	Мол. кол-во	Мол. отношение	Число атомов катионов в формуле
SiO ₂	29,61	493	2,8	2,8
Al ₂ O ₃	10,60	104	0,6	1,2
Fe ₂ O ₃	1,10	6	0,6	1,2
MgO	1,09	27	0,15	0,15
CaO	0,27	5	0,03	0,03
ZnO	39,95	493	2,82	2,82
Щелочи	Не обн.	—	—	—
P ₂ O ₅	0,17	—	—	—
±H ₂ O	17,08	949	5,4	10,8
Σ	99,87	—	—	—



$(Zn_{2,82}Mg_{0,15}Ca_{0,03})^{+2}_3[Si_{2,8}Al_{1,2}O_{10}]^{-5,2}[OH]_{0,8} \cdot 5H_2O$ отвечает цинк-стому вермикулиту с высокой ролью четырехкоординационного Al. Цинк в нем практически занимает все шестикоординационные позиции катионов, уступая лишь небольшое число мест магнию. Отношение ZnO : SiO₂ : Al₂O₃ в минерале близко к 1 : 1 : 0,3.

Химический анализ полиминерального кремового мореснетита, как видно из табл. 6, рассчитан на смесь из алунита (около 30%) и цинк-стого вермикулита (около 70%). Примечательно, что отношение ZnO : SiO₂ : Al₂O₃ в последнем оказалось практически тем же, что и в мономинеральном образце — буроватом мореснетите.

Очень трудно вести сопоставление химического состава исследованного нами ачисайского мореснетита с известными анализами ачисайских цинковых глинок, приведенными у Л. Э. Ротман (1941). Прежде всего, старые анализы (их шесть) относятся исключительно к белым глинкам, хотя буроватые разности их на месторождении в то время также указы-

Таблица 6

Химический анализ кремового мореснетита

Компонент	Вес. %	Мол. кол-во	На алунит $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 6H_2O$	На Zn-вермикулит	Мол. отношение в вермикулите
SiO ₂	19,30	321	—	321	2,6
Al ₂ O ₃	19,29	189	126	63	0,5
Fe ₂ O ₃	0,46	3	—	3	
MgO	0,38	9	—	9	66
CaO	0,18	3	—	3	
ZnO	27,85	342	—	342	354
K ₂ O	2,56	27	27	—	
Na ₂ O	0,95	15	15	—	42
P ₂ O ₅	0,10	—	—	—	
SO ₃	14,20	177	177	—	5
±H ₂ O	15,45	858	252	606	
Сумма	100,72	1944	597	1347	—
		400	~30	~70	—

ваются. Для анализированных белых глинок рентгеновские данные не опубликованы — отмечено лишь очень плохое качество дебаграмм. Только в одном анализе из шести было обнаружено незначительное присутствие SO₃ (около 0,6%). Следовательно, в белом мореснетите Ачисая (кстати, как и в голубовато-белом) примесь сульфатного минерала отсутствует. В этих пробах обнаружено постоянно высокое, но колеблющееся (от 11 до 40%), содержание ZnO, очень переменное количество Al₂O₃ (9—20%) и более или менее одинаковое SiO₂ (около 30%). Л. Э. Ротман вполне справедливо считала, что проанализированные ею пробы по химическому составу наиболее близки к классическому (бельгийскому) мореснетиту.

Как уже отмечалось, Г. П. Болгов (1956) на основании изучения мореснетита из месторождений Рудного Алтая и анализа работы Л. Э. Ротман отнес ачисайский и алтайский мореснетит к образованиям галлуазит-монтмориллонитового типа. С другой стороны, изучение белой цинковой глины из Ачисая Ф. В. Чухровым с сотрудниками (Чухров, и др., 1971) привело их к выводу о галлуазит-соконит-цинальситовой природе исследованного образца.

Вполне возможна распространенность в зоне окисления Ачисайского месторождения различных по минеральному составу цинковых глинок. Не исключено, что именно белые разности глинок из этого месторождения в своей основе содержат цинальсит, но голубоватые, кремовые и буроватые разности в соответствии с результатами проведенного исследования принадлежат к цинкосодержащему галлуазиту, к цинкистому вермикулиту или к смесям их друг с другом и с алунитом.

Осталось рассмотреть *дифференциальные кривые нагревания* исследованных образцов ачисайского мореснетита (рис. 5). Голубовато-белый образец, как и положено, характеризуется типичной галлуазитовой кривой нагревания. Кремовый и буроватый имели более сложные кривые, но в них четко проявились эндоэффекты алунита (550 и 850°С), иногда галлуазита (530 и 950°С) и эффекты, видимо, принадлежащие цинкистому вермикулиту (150, 250—260, 450, 670—680, 800°С). В последнем случае только эндоэффект 450°С и несколько заниженный экзоэффект отличают полученную картину от свойственной обычно вермикулиту.

Мы сопоставили полученные термокривые с известными для цинковых глинок из месторождения Акджал в Казахстане (Чухров, 1956), основа которых теперь отнесена к цинальситу, т. е. к цинк-бертьерину (группа серпентиновых минералов), а также с кривыми нагревания белых ачи-

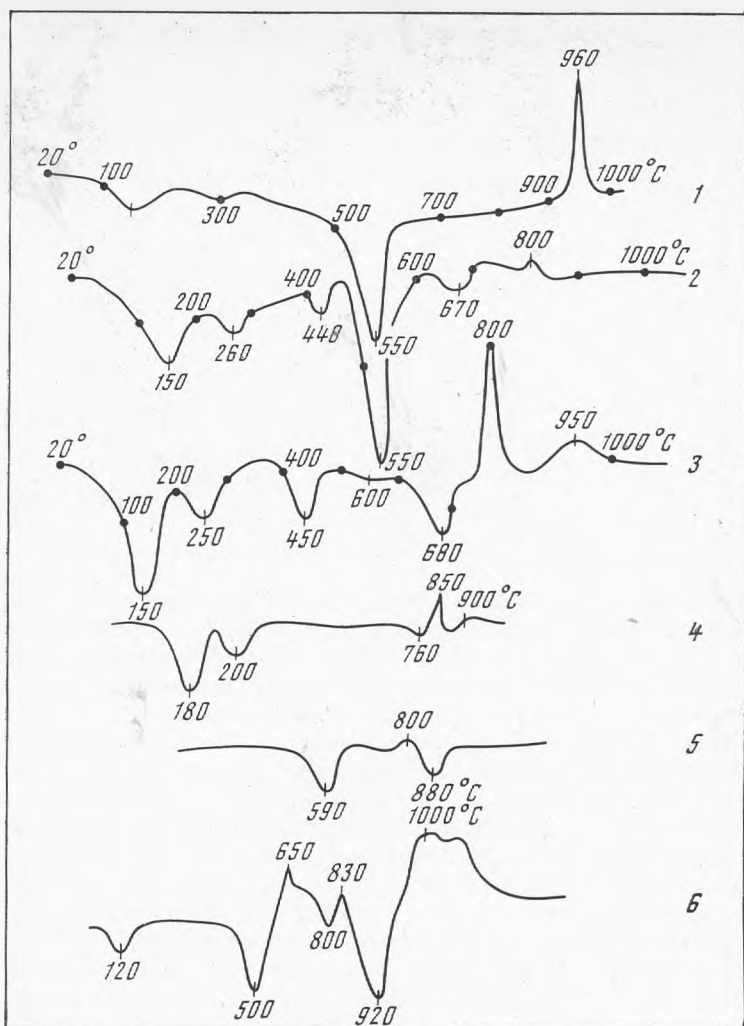


Рис. 5. Дифференциальные кривые нагревания образцов ачисайского морсетита (1—3). Кривые алунита (5), вермикулита (4), и бертьерина (6), по Mackenzie, 1957

сайских глинок (Ротман, 1941) (рис. 5), хотя последние мало удачны по качеству записи. Надо признать несомненное сходство этих кривых. В них имеется тот же набор эндо- (120, 250, 415, 560, 680° С) и экзоэффектов (800 и 920—930° С). Возможно, это обстоятельство объясняется большой изменчивостью вида термокривых серпентиновых силикатов. Известно (Mackenzie, 1957), что характерной особенностью серпентиновых минералов служит варьирующий в зависимости от состава проб эндоэффект в интервале 450—650° С, а также сильно меняющийся по интенсивности и положению экзоэффект около 850° С. К примеру, представители этой группы бовенит и кронштедтит вообще не имеют последнего, а термокривая бертьерина еще более своеобразна (рис. 5).

Таким образом, данные термоанализа цинковых глинок сами по себе, видимо, не могут иметь решающего значения в диагностировании их минерального состава. Их, как всегда, следует использовать в комплексе с прочими методами исследования.

Изученные цинковые глинки из зоны окисления Ачисайского свинцово-цинкового месторождения оказались принадлежащими либо к цинкосо-державшему галлуазиту (голубовато-белые разновидности; ZnO около 1%), либо к цинкистому вермикулиту (буроватые разновидности ZnO до 40%) с возможной переменной примесью галлуазита и алунита, либо к смесям с высоким содержанием отмеченных минералов (кремовые глинки).

Цинкистый вермикулит является неизвестной до сих пор разновидностью этого минерала. Более того, в Ачисае он обнаружен в виде полного цинкового аналога вермикулита, в котором катионная часть представлена практически одним цинком ($Zn_{2,82} Mg_{0,15} Ca_{0,03} \rightleftharpoons^+ \cdot [Si_{2,8} Al_{1,2} O_{10}] (OH)_{0,8} \cdot 5H_2O$). Концентратором цинкистого вермикулита на месторождении служит буроватый мореснетит.

Если сопоставить друг с другом исследованные в настоящее время цинкистые силикаты из цинковых глинок зоны окисления, то в ряду цинксилит — цинальсит — Zn -вермикулит увеличивается роль Al в четверной координации: в цинксилите Al только шестикоординационный, в цинальсите одна половина Al в шестерной, а другая в четверной координации при отношении $Si:Al$ в анионном радикале 3:1, в Zn -вермикулите Al только четырехкоординационный с отношением к Si , большим, чем 1:3.

В поведении цинка в зоне гипергенеза рудных месторождений примечательна его связь с силикатным (цинксилит, соконит, Zn -галлуазит) и алюмосиликатным (цинальсит, Zn -вермикулит) анионами и шестерная координация в отмеченных силикатах и алюмосиликатах. Видимо, вполне справедлива идея о значении степени разбавления вод для фиксации Zn в той или иной координации в силикатных системах (Чухров и др., 1971), когда высокое разбавление вод становится благоприятным фактором для закрепления цинка в минералах цинковых глинок. В противном случае идет образование каламина (реже виллемита) — силикатов с четырехкоординированным катионом. Действительно, в ачисайской зоне окисления образование мореснетита происходило на сравнительно позднем этапе ее формирования, в обстановке перемещения разбавленных кремневых вод (Ротман, 1941).

Что касается конкретных условий образования цинксилита, цинальсита и Zn -вермикулита, концентрирующих цинк, то, к сожалению, пока они остаются не выясненными. Видимо, здесь имеют значение степень разбавленности вод зоны окисления, отношение в них $Si:Al$, роль других анионов и катионов, величина pH и др.

Изученные образцы ачисайского мореснетита переданы на хранение в Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана АН СССР.

ЛИТЕРАТУРА

- Аскоценский В. В., Устиновский В. А. Опыт использования электронной микроскопии при диагностике превращения глинистых минералов в коре выветривания верхнемеловых отложений. — Труды Воронежского гос. ун-та, 1972, 86.
- Болгов Г. П. Мореснетит из полиметаллических месторождений Рудного Алтая. — Геохимия, горное дело и металлургия, 1956, № 13.
- Гильман Ф. И., Коноплева Н. Б. Изучение типоморфных особенностей тонкодисперсных минералов группы ярозита с помощью электронного микроскопа. — Зап. Всес. мин. общ. 1968, ч. 97, в. 5.
- Готман Я. Д. Минералогическое изучение цинковых руд окисленной зоны месторождений Ачисая. — Мин. сырье, 1937, № 5.
- Михеев В. М. Рентгенометрический определитель минералов. Госнаучтехиздат, 1956.
- Плюснина И. И. Инфракрасные спектры силикатов. Изд. МГУ, 1967.
- Ротман Л. Э. Руды зоны окисления полиметаллических месторождений Каратау, их минеральный состав и геохимические условия образования. — Учен. зап. Ленингр. пед. ин-та им. Герцена, 1941, вып. 32.

- Чухров Ф. В.* О цинковых глипках из месторождения Акджал в Казахстане.— Кора выветривания, 1956, вып. 2.
- Чухров Ф. В., Звягин Б. В., Горшков А. И., Ермилова Л. П., Рудницкая Е. С.* О природе некоторых цинковых глинок и дианальсита.— В кн.: Вопросы однородности и неоднородности минералов. «Наука», 1971.
- Caillère S., Hénin S.* Minéralogie des Argilles. Masson et C^{ie}. Paris, 1963.
- Cesaro C.* Sur la fraipontite, silicate basique hydrate de zinc et d'aluminium.— Soc. Geol. Belgique, 1927, 50.
- Esquevin J.* Sur la composition minéralogique des morèsnétites et l'existence probable d'une nouvelle phyllite zincifère.— Acad. Sci. Parts, C. r., 1957, 244, N 2.
- Mackenzie R. C.* The differential thermal investigation of clays. London, 1957.
- Ross C. S.* Sauconite — a clay mineral of montmorillonite group.— Amer. Mineral., 1946, 31, N 9/10.

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

В. В. АНДРОНОВ

ДВУХФАЗНАЯ РОГОВАЯ ОБМАНКА ИЗ АМФИБОЛИТОВ ВОРОНЫХ ТУНДР

Амфиболиты Вороньих Тундр входят в состав вулканогенноосадочного комплекса зоны Колмозеро — Воронья, метаморфизованного в условиях эпидот-амфиболитовой фации.

Минеральная ассоциация амфиболитов включает плагиоклаз, роговую обманку, куммингтонит, эпидот и кварц. Сочетания этих минералов образуют устойчивые парагенезисы куммингтонитовых амфиболитов (кварцевых и бескварцевых), эпидотовых амфиболитов и обычных амфиболитов, не содержащих ни куммингтонита, ни эпидота. Наиболее распространены обычные амфиболиты, сложенные тонкозернистым (0,1—0,4 мм) агрегатом плагиоклаза № 28—46 и обыкновенной роговой обманки. Структура амфиболитов нематогранобластовая с реликтами офитовой и габровой структур.

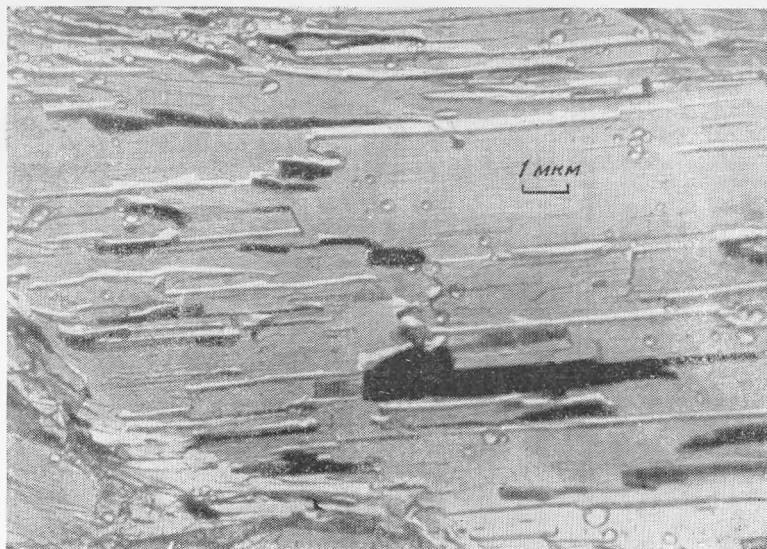
Роговая обманка в шлифе синевато-зеленая с плеохроизмом от бледно-зеленого Np до темно-синезеленого $II Ng$; $n_g = 1,671 - 1,684$, $n_p = 1,649 - 1,667$, $2V_{np} = 74 - 82^\circ$, $c:n_g = 15 - 17^\circ$. Химический состав проанализированной нами роговой обманки из амфиболитов Вороньих Тундр (табл. 1) согласуется с данными других исследователей этого района

Таблица 1

Химический состав роговой обманки из амфиболитов Вороньих Тундр *

Окислы	Вес. %	Атомное кол-во	Кол-во катионов в пересчете		
			$x + y + z = 15$		$y + z = 13$
SiO ₂	48,30	0,804	Si	7,11	6,82
TiO ₂	1,73	0,022	Al ^{IV}	0,89	1,18
Al ₂ O ₃	12,14	0,239	Al ^{VI}	1,22	0,85
Fe ₂ O ₃	2,90	0,036	Ti	0,19	0,19
FeO	14,10	0,196	Fe ³⁺	0,32	0,30
MnO	0,31	0,004	Fe ²⁺	1,73	1,66
MgO	9,34	0,232	Mn	0,04	0,03
CaO	9,13	0,163	Mg ^{VI}	1,50	1,97
Na ₂ O	0,81	0,026			13,00
K ₂ O	0,20	0,004	Mg ^{VIII}	0,56	—
H ₂ O ⁺	1,07	0,119	Ca	1,44	1,38
H ₂ O ⁻	0,08			15,00	—
F	0,03	0,003	Na	0,23	0,22
O ^{=-F}	0,01		K	0,03	0,03
P ₂ O ₅	0,20	0,003	Валентность катионов	47,33	45,38
Σ	100,34		(OH)	1,05	1,01

* Проба К-620/1n, роговая обманка — 84%, $n_g = 1,674$, $n_p = 1,655$, $2V_{Np} = 82^\circ$; плагиоклаз — 14%. Аналитик Л. Н. Матвеева, лаборатория СибГЕОХИ.



Пластинчатые вроски куммингтонита в роговой обманке. Проба К-620/1п. Двух-ступенчатая целлюлозно-угольная реплика. 6 мм = 1 мкм

(Белолипецкий и др. 1971). Она относительно высококремнистая, высокоглиноземистая, малонатриевая и почти не содержит калия. Формула роговой обманки удовлетворительно рассчитывается только на основе 15 катионов, т. е. в предположении, что часть *Mg* занимает место в позиции X. Такой состав является промежуточным между роговой обманкой и куммингтонитом.

Электронно-микроскопические исследования, проведенные Л. Д. Головатенко в лаборатории кафедры минералогии МГРИ, показали, что роговая обманка анализированного образца не однофазная. Параллельно спайности в ней наблюдаются редкие тонкие (менее 1 мкм) пластинчатые вроски второй фазы (см. рисунок).

Рентгеноструктурные исследования, проведенные в той же лаборатории А. А. Небольсиним, выявили в этой роговой обманке присутствие линий (дублет 12 и 13), не характерных для обыкновенной роговой обманки, но типичных для куммингтонита (табл. 2). Аналогичные линии обнаружены на рентгенограммах всех исследованных роговых обманок из амфиболитов Вороньих Тундр.

На эти особенности состава роговой обманки из аналогичных парагенезисов уже не раз указывалось в литературе (Seitsaari, 1954; Vernon, 1962; Kisch, Warnaas, 1969). Практически во всех этих роговых обманках в результате рентгеновского и электронно-микроскопического исследования (Ross Malkolm et al., 1969) были обнаружены вроски куммингтонита в виде тонких (около 1 мкм) пластин, ориентированных параллельно (101) или (100).

Роговая обманка из амфиболитов Вороньих Тундр по составу является стандартной для эпидот-амфиболитовой фации метаморфизма (Костюк, 1970; Закруткин, 1968). Это позволяет предполагать, что и в других случаях она представляет собой твердый раствор или распад его — тонкие срастания двух фаз: обыкновенной роговой обманки и куммингтонита.

При дальнейшем усилении метаморфизма (в зонах региональной базификации) роговая обманка становится гомогенной, а состав ее изменяется в сторону уменьшения содержания кремния и увеличения содержания алюминия и щелочей. Таким образом, она становится идентичной роговой обманке амфиболитовой фации метаморфизма.

Таблица 2

Данные рентгеновского анализа роговой обманки из амфиболитов Вороных Тундр *

1		2		3	
<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>
		5	3,450		
7	3,38			90	3,38
5	3,23	7	3,261	70	3,29
2	3,15				
9	3,09	5	3,073	95	3,09
6	2,92	2	2,990	5	3,03
				65	2,94
4	2,80			40	2,82
				25	2,76
10	2,69	10	2,759	100	2,70
				70	2,59
8	2,58	10	2,623	70	2,568
8	2,53	9	2,513		
1	2,34			5	2,383
7	2,32	8	2,301	60	2,349
2	2,28				
2	2,28	2	2,229		
8	2,14	9	2,189		
		4	2,099		
4	2,07	4	2,038	40	2,058
				10	2,019
6	2,00			10	1,998
2	1,98	4	1,956	3	1,957

* 1 — Роговая обманка амфиболитов Вороных Тундр, проба К-620/1п; 2 — куммингтонит (Мягеев, 1957); 3 — роговая обманка из картотеки XRDC. Fe_{K α} -излучение, камера РКУ — 86 мм.

Расчет рентгенограммы *I* проведен в области межплоскостных расстояний от 3,5 до 2,0 Å, т. е. в интервале, где обычно наблюдаются наибольшие различия.

ЛИТЕРАТУРА

- Белолипецкий А. П., Бологов В. И., Ильин Ю. И. Амфиболы метаморфических пород зоны Колмозера-Воронья. — В кн.: Материалы по минералогии Кольского полуострова, вып. 9. Л., «Наука», 1971.
- Закругкин В. В. Об эволюции амфиболов при метаморфизме. — Зап. Всес. минер. об-ва, ч. XCVII, вып. 1, 1968.
- Костюк Е. А. Статистический анализ и парагенетические типы амфиболов метаморфических пород. «Наука», 1970.
- Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. Госгеолтехиздат, 1957.
- Kisch, Warnaas. Distribution of Mg and Fe in Cummingtonite-Hornblend and Cummingtonite-Actinolite Pairs from Metamorphic Assemblages. — Contr. Min. Petr., 1969, 24.
- Ross Malcolm, Papike I. I., Shaw K. Wier. Exolution textures in amphiboles as indicators of subsolidus thermal histories. — Mineral. Amer. Spec. Pap., 1969, N 2.
- Seitsaari J. On association of cummingtonite and hornblend. — Ann. Acad. Sci. Fenn., 1954, ser. III, N 30.
- Vernon R. H. Co-existing cummingtonite and hornblend in amphibolite from Duchess, Australia. — Amer. Min., 1962, 47.

ПОСТУПЛЕНИЯ В МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ МУЗЕЙ АН СССР
В 1975 г.

За 1975 г. собрание Минералогического музея им. А. Е. Ферсмана АН СССР увеличилось на 1070 образцов. При комплектовании фондов главное внимание уделялось пополнению систематической коллекции отсутствовавшими минеральными видами. В результате планомерной работы было собрано 57 новых для музея минералов, причем 15 из них открыты советскими специалистами и как оригиналы авторских исследований демонстрируются на выставке «Минералы, открытые на территории России и СССР».

Ниже следует список всех новых для музея минералов, полученных в 1975 г.

Алюмогидро- кальцит	Красноярский край, Потехино
Асбекасит	Швейцария, Wallis
Ацетамид	Украинская ССР, Львов
Баураноит	Восточная Сибирь
Бахианит	Бразилия
Бехоит	США, Texas
Вануралит	Табон, Mounana
Викманит	Карельская АССР, Питкяранта
Гейдоннеит	Канада, Quebec
Гулсит	США, Аляска
Гутчинсонит	Швейцария, Binnen-Tal
Джансит	США, New Hampshire;
	Намибия, Sandameb
Джезказганит	Казахская ССР, Джезказган
Дрессерит	Канада, Quebec
Индигирит	СССР, р. Индигирка
Кайсикхит	Канада, Quebec
Калиофилит	Италия, Tivoli
Капъкит	Чехословакия, Kutna Gora
Каритонит	Канада, Quebec
Каттерит	Заир, Shinkolobve
Крутовит	Чехословакия, Jachimov
Купрогарниерит	Бурунди, Musongati
Куранахит	Якутская АССР, Куранахское
Ладлоцит	Намибия, Tsumeb
Латрапит	Канада, Quebec
Лемуанит	Канада, Quebec
Ленгенбахит	Швейцария, Binnen-Tal
Макиनावит	Якутская АССР, трубка Удачная
Метакальц- ураноит	СССР, Восточная Сибирь
Метановачекит	СССР
Миласенит	Чехословакия, Моравия
Миллисит	Руанда, Buranga
Моусонит	Япония, Нуодо
Натисит	Кольский п-ов, Ловозеро
Натросилит	Кольский п-ов, Ловозеро
Пайгеит	Якутская АССР; США, Аляска
Паравоксит	Боливия, Llallagua; Бразилия, Minas Gerais
Родаккиларит	Испания, Rodalquilar
Спенсит	СССР; Канада, Ontario
Стокезит	Карельская АССР, Питкяранта
Стоттит	Намибия, Tsumeb
Твалчрелидзеит	Грузинская ССР
Теларгпалит	Красноярский край, Норильск
Терлингвайт	США, Nevada
Тыретскит	Восточная Сибирь, Иркутская обл.
Уиллиит	США, Dakota
Федоровскит	Бурятская АССР, Солонго
Ферригидрит	Казахская ССР, Кара-Оба

Ферросилит	Норвегия, Lofoten
Фосинаит	Кольский п-ов, Ловозеро
Хеддиит	Канада, Hedley
Хибинский	Кольский п-ов, Хибины
Шенфлисит	Карельская АССР, Питкяранта
Шнайдерхёнит	Намбия, Tsumeb
Шольцит	Австралия, Rearhook Hill
Шуилингит	Заир, Kasompi
Эсколаит	Гайана, Merum River

Большой (более 400 образцов) и разнообразный материал собран в 1975 г. экспедициями музея. Он позволил дополнить коллекции необычными формами нахождения некоторых минералов, а также расширить наши представления о комплексе минералов ряда известных месторождений.

Особенно результативными были поездки по месторождениям среднеазиатских республик, которые дали очень эффектный материал. В первую очередь следует назвать штуфы крупнопластинчатого аурипигмента из Хайдаркана (Киргизская ССР), в которых размер отдельных пластин достигает 5×10 см и даже 8×15 см. Аурипигмент таких размеров представляет большую редкость, и привезенные мономинеральные штуфы 20×25 см, 30×40 см являются уникальными. Многие экспозиции украсили кристаллы до 10—20 см и сростки тонкопризматического антимонита из той же республики. Наряден штуф 20×35 см, где на фоне снежно-белого кварца сверкает радиально-лучистый (до 15 см) антимонит.

Из Узбекской ССР привезены штуфы плотного, слегка просвечивающего стеатита ярко-розового цвета и аллофан, покрывающий плоскость 10×20 см в виде сплошной сине-зеленой корки 0,5—3 см толщины.

На известном железорудном Сарбайском месторождении (Казахская ССР), помимо главных рудных минералов — мушкетовита и магнетита, были найдены кристаллы (до 5 см) красновато-бурого апатита и крупнопластинчатый полупрозрачный ангидрит фиолетового цвета (размер агрегатов до 15×17 см).

Как всегда, богаты сборы отряда, работавшего по музейной традиции на щелочных массивах Кольского п-ова. Следует отметить находки крупных (до 4×10 см) кристаллов лампрофиллита и пектолита, сравнительно редких даже для такого минералогического «рая», как Хибины. Неудивительно, что подобные образцы пополнили различные экспозиции музея. Например, на выставке, посвященной процессам минералообразования щелочных пегматитов, демонстрируется штуф 40×40 см с пластинчатыми кристаллами (до 6×10, 7×15 см) серого тонковолокнистого пектолита, сцементированного спутанноволокнистым эгирином. Лампрофиллит, пектолит, астрофиллит, эвдиалит, рамзаит и другие минералы из сборов этого года пополнили обменный фонд музея, поскольку они пользуются большой популярностью у наших зарубежных коллег.

В 1975 г. была продолжена наметившаяся в прошлые годы тенденция к организации поездок в районы, ранее не посещавшиеся экспедициями музея. Если в 1972—1974 гг. были организованы североякутская и норильская экспедиции, то в 1975 г. состоялась экспедиция на Чукотку. Сотрудники музея имели возможность посетить ряд месторождений и собрать материал по типам руд для коллекции месторождений, а также получить некоторые интересные минералогические образцы. Среди них касситерит в кристаллах до 3 см, медово-желтые и бесцветные кристаллы пеелита в вольфрамите, кристаллы бесцветного топаза и полные псевдоморфозы по нему с сохранением четких кристаллографических форм. Наибольший интерес представляют образцы гердерита из кварцевых прожилков, секущих штокверк с касситеритом и вольфрамитом. Гердерит образует чечевицеобразные светло-желтые кристаллы от 5 до 12 мм в диаметре. В самом крупном образце на плоскости 8×20 см можно насчитать до 20 таких кристаллов.

Как и в предыдущие годы, большой вклад в коллекцию музея внесли геологи-практики и научные работники разных городов страны. Это и образцы из новых месторождений, и материалы специальных минералогических исследований, и минеральные виды, впервые установленные на территории СССР (например, гаухекорнит, спенсит, ризерит), и новые минералы (баураноит, федоровскит, теларгпалит и др.), открытые советскими учеными.

Из Министерства геологии СССР поступили в музей образцы из новых месторождений — кристаллы цитрина ювелирного качества с необычным зеленоватым оттенком и штуф (30×45 см) кварца с антимонитом из крупного промышленного месторождения Якутской АССР. Московский геолог К. А. Беляев передал обширную коллекцию образцов киновари Камчатки и Закарпатья, Северного Кавказа и Горного Алтая, которая расширила представления о географии рудных проявлений и о генетических особенностях самих месторождений. Ленинградский исследователь Е. И. Нефедов прислал в музей образцы шенфлисита, стокезита, викманита, битиита, валлерита, кубанита, широаурита, найденных им на месторождении Питкяранта (Карельская АССР). Все перечисленные минералы являются редкими аксессуарами и размеры их выделений очень невелики. Так, обломок хорошо оформленного кристалла стокезита с ярким алмазным блеском граней достигает всего лишь 1,5 мм, хотя следует сказать, что для стокезита эти размеры значительны, поскольку до сих пор из-за недостатка материала не сделан полный химический анализ этого минерала. Скарны Питкяранты изучаются с 1812 г., и только очень тщательные исследования позволили Е. И. Нефедову обнаружить на давно известном и описанном месторождении целую серию таких разных по составу редчайших минералов. Часть из них — битиит, стокезит, викманит, шенфлисит — найдены на территории нашей страны впервые.

Москвичи М. Д. Дорфман, В. А. Коваленкер, М. Г. Добровольская передали материалы своих исследований — образцы цеофиллита, гаухекорнита, макинавита вместе с результатами полных химических анализов, оптическими и рентгеновскими константами. Трудно переоценить значимость для музея подобных поступлений.

От украинских минералогов музей получил хорошо оформленный кристалл (20×30 см) микроклина с присыпками мелких кристаллов топаза и фенакита, гентгельвип в ассоциации с галенитом, редкий по величине (6×12 см) обломок кристалла колумбита, лангбейнит, виллемит и другие ценные экспонаты.

Большой интерес вызвали в музее образцы бишофита, присланные геологами Волгограда из недавно открытого ими месторождения этого сравнительно редкого минерала. Полупрозрачный крупнокристаллический бишофит слагает мономинеральные образцы до 5×12 см.

Уникален переданный в музей сибирским геологом В. И. Гальченко штуф (22×25 см) флюорит-полевошпатового состава с прожилками фенакита. В раздуве 4×10 см прожилка фенакита образует сферолитовые коры, причем радиус сферолитов составляет 1,5—2 см, а окраска фенакита от белой в центре становится светло-фиолетовой по краю сферолита, что обусловлено мельчайшими включениями флюорита.

Уральские геологи В. С. Лунев и С. И. Кузнецов подарили музею красочную коллекцию минералов зоны окисления Гайского месторождения: деляфоссит, гетит, ярозит, ковеллин, различные сульфаты меди. Последние особенно хороши. Пизанит, халькантит (13×18 см), бутит (11×14 см), мелантерит (9×10 см) благодаря яркой окраске и значительным размерам — прекрасный экспозиционный материал.

Ряд интересных образцов получен музеем и от коллекционеров-любителей камня. Это факолит (6 см в диаметре) с Таймыра, уральский уваровит в виде присыпки блестящих кристаллов до 1 мм на плоскости 13×16 см, ловдарит, развивающийся по периферии зерна чкаловита поло-

сой от 0,5 см до 1,5 см. Оригинальный образец гетита поступил из Волынского месторождения (Украинская ССР). Он найден в запорыше пегматита и состоит из слюдоподобных пластинок бронзово-коричневого цвета, собранных в лучистые агрегаты (длина луча до 7 см). Уникален по размерам поступивший от уральского любителя сросток 6×9 см кристаллов (до 4 см) хризоберилла сочного ярко-зеленого цвета, который при искусственном освещении меняется на асфальтово-черный.

Редкий геденбергит привезли любители с Дальнегорского месторождения (Сибирь) — радиально-лучистые сростки состоят из тонкопризматических кристаллов 5—6 см длины с четко ограниченными головками. Аналогичный образец геденбергита передан в музей В. А. Слетовым — студентом Московского государственного университета, который в течение нескольких лет помогает пополнять коллекции музея редкими образцами. В 1975 г. от него были получены кристаллы ильваита, датолита, борнита, халькозина, а также образец 4×6 см с кристаллами шпинели в белом форстерите, вызывающий наибольший интерес. Хорошо оформленные октаэдрические кристаллы шпинели (0,5—1 см высотой, а самый большой кристалл — 2 см) полупрозрачны и окрашены в ярко-розовый цвет, часть мелких кристаллов sdвойникова по флюоритовому закону. Этот привезенный с Памира образец можно отнести к уникальным экспонатам.

В 1975 г. собрание музея активно пополнялось и образцами из зарубежных месторождений. Всего в результате международного обмена минералами в коллекции записано 285 экспонатов из 35 стран мира, так как каждый четвертый образец года был образцом из месторождений других стран. При обмене с зарубежными коллегами преследовались две цели: во-первых, пополнение систематической коллекции новыми минеральными видами; во-вторых, получение материала по месторождениям Центральной Африки, которые недостаточно полно представлены в нашем собрании.

В 1975 г. из иностранных месторождений поступило около 40 новых для музея минералов, причем большинство из них, как это видно из приведенного в начале обзора списка, — новые минеральные виды, утвержденные Комиссией по новым минералам в 70-ые годы. Из африканских месторождений музей получил более 80 образцов, и в основном это минералы из Центральной Африки. Среди них парагопсид из Замбии, вануралит из Габона, прекрасный штурф церуссита и кристалл вульфенита (ребро основания тетрагональной пирамиды — 7 см) из Конго, бастнезит из Бурунди, коллекционные образцы феррисиклерита, шурпурита и других фосфатов из Руанды и обширная, насчитывающая более 50 образцов, коллекция из Заира. Как нам кажется, заирские образцы являются наиболее ценным итогом года, так как дают возможность составить представление о минералогии ряда медных месторождений, таких как Колвези, Кипуши (галлит, борнит, дендриты малахита, карролит, шаттукит и т. д.), а также довольно подробно характеризуют известные пегматиты Кобокобо (берилл и апатит, эвкрипит и плюмбомикролит, гюролит и церулеолит, фосфуранилит и боливарит и т. д.).

Среди образцов других стран Африки следует назвать коллекцию минералов Намибии. Она включает 11 названий, в том числе три новых минерала — робертсит, джансит, ладлокит и такие редкости, как стоттит, ставит и еремеевит. Еремеевит был описан в Забайкалье в 1870 г. русским геологом П. В. Еремеевым и с тех пор нигде больше не встречался, хотя изучению боратов уделялось много внимания, особенно в последние десятилетия. В советских музеях сохранилось только девять мелких кристаллов. Неудивительно, что сообщение о находке этого почти легендарного минерала в Намибии вызвало большой интерес у советских минералогов. Образец с мелкими (до 1 мм) голубыми зернами еремеевита демонстрируется на выставке «Новые поступления». Пополнение музея подобными образцами, ранее известными только в одном месторождении

мира, очень важно для изучения минерала. С этой точки зрения интересны полученные в 1975 г. тонковолокнистый точилинит из Италии (впервые описан в Воронежской области в 1971 г.), келдышит из Норвегии (открыт в Ловозере в 1962 г.), бьярбиит из США и Руанды.

Очень ценно для музея получение тех минералов, что были представлены в коллекции единственным экземпляром. Так, к единственному образцу голландита из Норвегии добавился экспонат 10×14 см из Швеции с тонкопризматическими кристаллами голландита до 3—4 см, а к галлиту из Намибии — галлит из Заира. Или, например, до 1975 г. музей располагал двумя небольшими образцами хюнеркобелита, а в 1975 г. поступило три образца, в том числе прекрасный штуф 13×17 см хюнеркобелита из Заира.

Помимо редких и новых минералов, в течение года музей получил из разных стран ряд образцов, примечательных по размерам, окраске, формам нахождения минерала. Это друза галенита из Болгарии, буковскиит из Чехословакии, парсеттенсит из Италии, штуф с раунталитом из Франции, итротунстит из Малайзии, волосовидный окенит из Индии, шольцит из Австралии. Привлекают внимание малиновый берилл из США, давсонит из Канады, тонкозернистый кокимбит (8×16 см) из Чили, фольбортит из Аргентины, коллекция разноокрашенных агатов из Мексики.

В целом, записанный в 1975 г. материал ясно отразил сложившуюся в 70-х годах новую структуру поступлений музея. В предыдущее десятилетие доминирующим источником пополнения музейных коллекций были находки экспедиций музея, доставлявших интересный экспозиционный, но, как правило, недостаточно изученный материал. В последние годы в новых поступлениях значительно возросло число минералов, получаемых по международному обмену и от специалистов — геологов и минералогов из различных городов Советского Союза. Распирение непосредственных контактов с научными работниками и геологами-практиками позволяет получать точно диагностированные и разносторонне изученные образцы, которые могут служить эталонами определенных минеральных видов. Целенаправленный международный обмен способствовал существенному увеличению количества представленных в музее минералов. Таким образом, сдвиги в структуре поступлений ведут к качественному улучшению музейного фонда.

В. Г. БАЛАКИРЕВ, В. М. РАДЯНСКИЙ, Л. Н. ХЕТЧИКОВ,
Л. И. ЦИНОБЕР

О ХИМИЧЕСКОМ ДЕКОРИРОВАНИИ СКОЛОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО КВАРЦА

Ранее было установлено (Васильев, 1969) явление выпадения микрокристаллов на сколах природного кварца при воздействии на них растворов плавиковой кислоты и высказано предположение, что микрокристаллы являются разновидностью кремнезема, а само явление описано как автодекорирование. Цель настоящей работы — изучение процессов автодекорирования и выяснение закономерностей эпитаксии микрокристаллов на поверхностях сколов кварца различных кристаллографических ориентировок. В нашем сообщении приняты буквенные обозначения основных кристаллографических плоскостей кварца: основной положительный ромбоэдр $\{10\bar{1}1\}$ —R, основной отрицательный ромбоэдр $\{01\bar{1}1\}$ —r, гексаго-

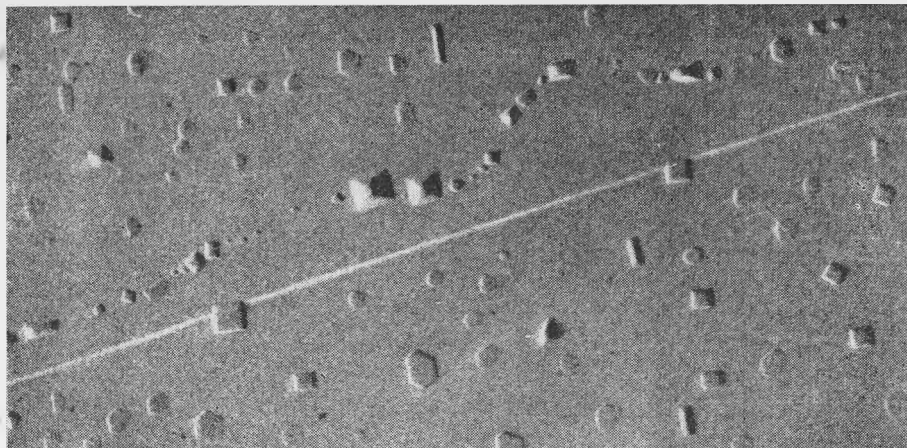


Рис. 1. Микрористаллы на ориентированных сколах кварца

$(10\bar{1}0) - m$ (а), $(0001) - c$ (б), $(11\bar{2}0) - -a$ (в), $(11\bar{2}0) - +a$ (г), $(01\bar{1}\bar{1}) - r$ (д), $(10\bar{1}1) - h$ (е). Направление оси z на рис. а, в указано стрелкой

нальная призма $\{10\bar{1}0\} - m$, тригональная положительная призма $\{11\bar{2}0\} - «+a»$, тригональная отрицательная призма $\{11\bar{2}0\} - «-a»$, пинакоид $\{0001\} - «-c»$.

Методика эксперимента. В качестве объектов исследования использовались особо чистые кристаллы синтетического кварца, выращенные на c — затравках при низких пересыщениях, а также образцы синтетического и природного кварца с определенными типами дефектов. Из этих кристаллов по способу, описанному ранее (Балакирев и др., 1971), готовились сколы, ориентированные по плоскостям $m, R, r, c, +a$ и $-a$. Следует оговорить, что поверхности, соответствующие плоскостям положительной и отрицательной тригональных призм, образуются одновременно при раскалывании кристалла по плоскости, перпендикулярной оси x .

После проведения процесса автодекорирования проводилось ориентированное нанесение на скол платиноугольной реплики (Балакирев и др., 1971), отделение ее и просмотр на микроскопе ИЕМ-6А.

Было опробовано три способа декорирования путем воздействия на сколы кварца: а) паров HF, б) водных растворов плавиковой кислоты и в) раствора, полученного обработкой кремнезема плавиковой кислотой. Первые два способа обсуждались ранее (Васильев, 1969).

При воздействии паров или растворов HF на свежие сколы кварца наблюдается образование большого числа микрористаллов, которые по своей форме четко подразделяются на три типа: квадратные, треугольные и игольчатые (рис. 1, 2).

При малых временах экспозиции (до 10 сек.) в любом из указанных способов автодекорирования образуются мелкие (0,01 — 0,03 мкм) частицы без каких-либо признаков огранки. При увеличении экспозиции до 5 мин наблюдается формирование хорошо ограненных микрористаллов трех указанных типов. При экспозициях 10 — 15 мин становится заметным процесс травления поверхности скола [особенно для кристаллов, содержащих неструктурную примесь (Хаджи, 1962)], четко ограненные микрористаллы исчезают, наблюдаются лишь отдельные крупные (более 3 мкм) кристаллы со скругленными ребрами и вершинами (рис. 3, а).

Для получения хорошей воспроизводимости процесса автодекорирования в парах HF следует учитывать, что это явление зависит не только от

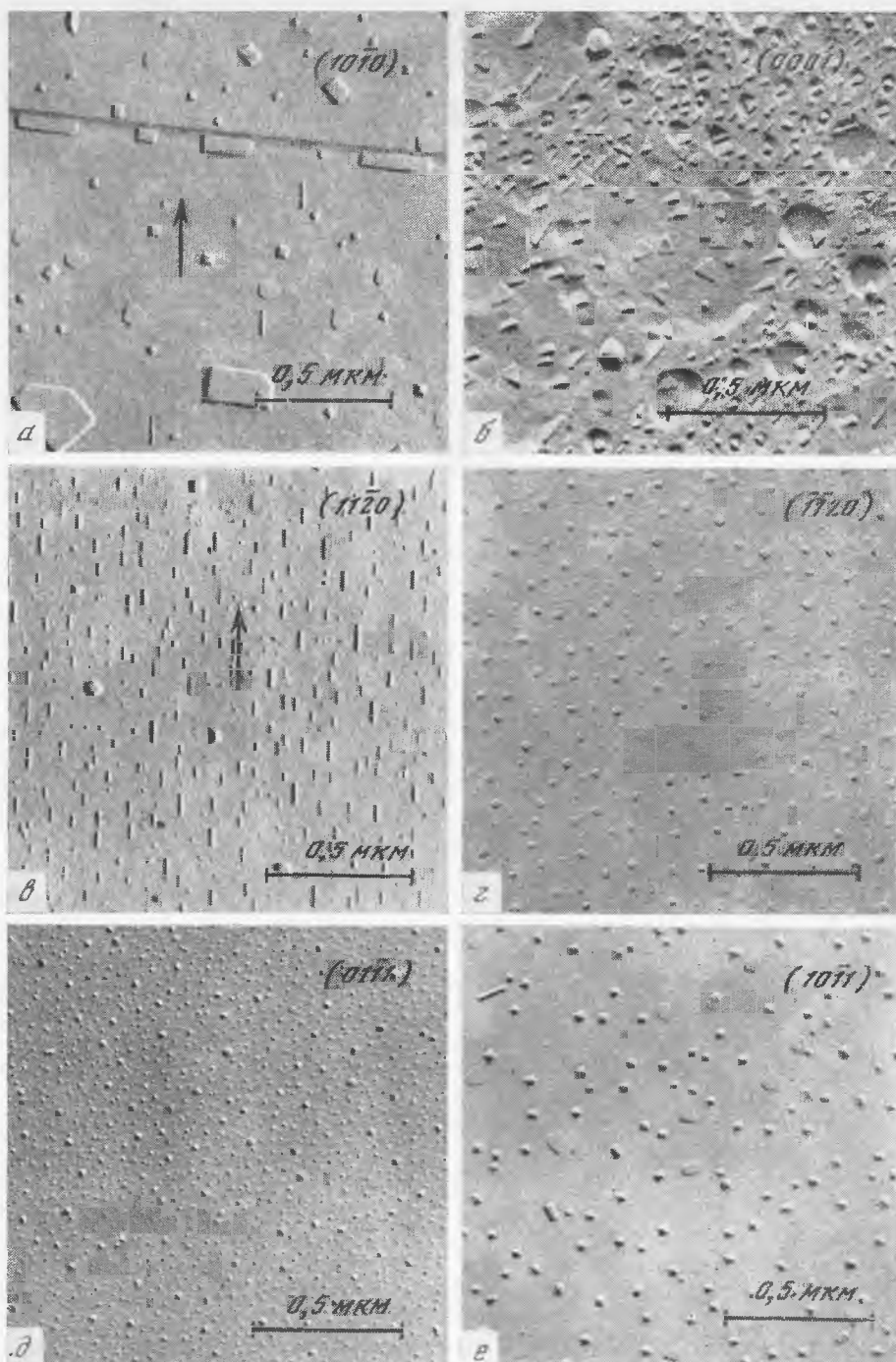


Рис. 2. Микрокристаллы образовавшиеся из кварцевого волокна

времени экспозиции, но и ряда других (по крайней мере, трех) взаимосвязанных факторов.

1. Время экспозиции, необходимое для образования хорошо ограниченных микрокристаллов, в первом приближении обратно пропорционально скорости травления скола плавиковой кислотой. Так, например, для скола t (для которого характерна наименьшая скорость растворения) вре-

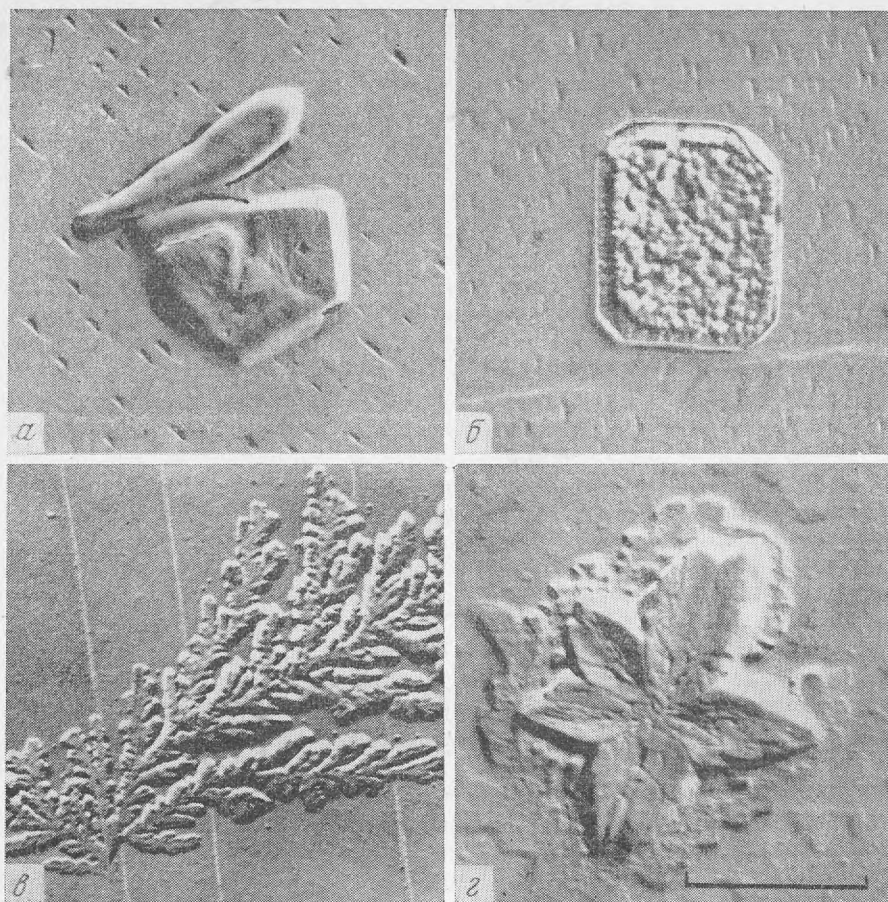


Рис. 3. Микрористаллы на сколах кварца

a — образовавшиеся на сколе кристалла кварца, содержащего неструктурную примесь при длительном воздействии паров HF; *б* — после прогрева в вакууме при 700° С; *в*, *г* — дендритные микрористаллы, образующиеся в системе $\text{HF} + \text{H}_2\text{SiF}_6 + \text{H}_2\text{O}$

мя экспозиции составляет 3 мин. (рис. 1, *a*), а на сколе с аналогичные по размеру микрористаллы формируются за 30 с (рис. 1, *б*). При указанных временах экспозиции на грани *m* отсутствуют какие-либо видимые признаки травления, тогда как поверхность *c* интенсивно растворяется.

2. Процесс автодекорирования существенно зависит от температуры. Ниже 19° С образуются лишь плохо оформленные микрористаллы, а выше 50° С автодекорирования вообще не наблюдается. Наилучший эффект удается получить в интервале 20 — 25° С.

3. Процесс автодекорирования в парах HF проводится на воздухе, влажность которого влияет на время экспозиции. Подмечено, что с увеличением влажности это время увеличивается.

Прогрев отдекорированных сколов в вакууме при температуре выше 50° С приводит к полному исчезновению хорошо огранных микрористаллов. Однако особо крупные кристаллы >3 мкм (полученные при длительном воздействии на скол паров HF) не испаряются полностью, а при $T = 700^\circ \text{C}$ переходят в образования, подобные приведенному на рис. 3, *б*.

Хорошее автодекорирование, почти такое же, как в парах HF, наблюдается при выдержке кварца в течение 2 — 5 мин. в предварительно приготовленном растворе кремнезема в концентрированной плавиковой кислоте с избыточным содержанием HF. После выдержки в растворе образец

можно высушить двумя способами: либо удалить капли раствора бумажным фильтром, либо, предварительно осторожно промыв, погрузить образец в теплую ($25 - 30^\circ\text{C}$) воду на 1—2 сек.; оставшиеся капли также осушить фильтром. При осушке по второму способу картина автодекорирования получается более четкой, а поверхность скола менее загрязненной. Необходимо обратить внимание на то, что микрокристаллы еще частично сохраняются при времени промывки до 5—6 сек. и при температуре воды $40 - 50^\circ\text{C}$. Лишь интенсивная промывка при температуре $90 - 100^\circ\text{C}$ не менее 20 сек. полностью удаляет остатки микрокристаллов.

Гораздо хуже воспроизводимость процесса автодекорирования при использовании раствора HF, содержащего избыток кремнезема. В этих условиях наблюдается образование большого количества дендритов (рис 3, в, з).

Наименее воспроизводимые результаты получаются при выдержке образцов кварца непосредственно в плавиковой кислоте (без предварительного насыщения ее кремнеземом). При этом микрокристаллы на сколе формируются эпизодически и требуют для своего образования длительно-го времени (до 2 суток); при столь длительном воздействии кислоты поверхность сколов интенсивно протравливается.

Термическая устойчивость микрокристаллов, полученных в растворах, совершенно аналогична той, которая наблюдается для кристаллов, формирующихся в парах HF.

Сопоставление различных методов автодекорирования показывает, что наилучшая воспроизводимость и качество картин декорирования получается при воздействии на кварц паров HF. В этом методе оптимальные результаты можно получить, варьируя концентрацию кислоты, используемой в качестве источника паров HF, и экспозицию, начиная эксперимент с 3 мин. и 30% HF.

Основные результаты. Как уже отмечалось, выпадающие микрокристаллы неустойчивы при температуре выше 50°C , поэтому они распадаются под электронным пучком и их не удается изучить с помощью микродифракции. Это обстоятельство исключает прямое исследование микрокристаллов.

Однако четкая огранка, хорошо фиксируемая на реплике, позволяет сделать ряд косвенных заключений о природе микрокристаллов и о закономерностях их эпитаксии на различных кристаллографических сколах кварца.

Эпитаксия микрокристаллов. Наиболее совершенная эпитаксия (в широком диапазоне экспериментальных условий) характерна для сколов по гексагональной призме m , на которых образуются микрокристаллы всех трех типов. Как правило, преобладают кристаллы треугольной формы; примерно в равном количестве выпадают квадратные (двух ориентаций) и игольчатые микрокристаллы (рис. 1, а, 2). Для этой плоскости характерна высокая степень упорядоченности в расположении частиц (отклонения чрезвычайно редки). Подавляющее большинство игольчатых микрокристаллов вытянуто вдоль оси z кварца.

Резко отличающаяся картина декорирования наблюдается для плоскостей двух основных ромбоэдров — отрицательного r и положительного R . Эпитаксия на r -сколе самая несовершенная: наблюдается большое количество ($\sim 10^{10}$ см $^{-2}$) очень мелких (0,01—0,03 мкм) и плохо ограненных микрокристаллов (рис. 1, в).

На плоскости R (рис. 1, е) преобладают микрокристаллы квадратной формы (примерно 85% от общего количества), размером от 0,05 до 0,08 мкм и плотностью $1 - 3 \cdot 10^9$ см $^{-2}$. Эти монокристаллы имеют несколько ориентировок, однако преобладает одна из них. На этой плоскости микрокристаллы квадратной формы располагаются в виде субпараллельных цепочек.

На сколах, соответствующих граням положительной (+а) и отри-

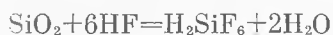
цательной ($-a$) тригональных призм, также наблюдаются резко различные картины автодекорирования. Следует еще раз подчеркнуть, что этим граням соответствуют две плоскости одного и того же раскола.

Картина автодекорирования на плоскости $+a$ (рис. 1, z) в известной мере сходна с тем, что наблюдается для плоскости R . Отличие заключается в примерно равной распространенности квадратных и треугольных кристаллов и в значительно худшей эпитаксии (большом числе различных ориентировок для каждого типа микрокристаллов).

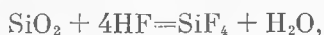
Для плоскости $-a$ характерно резкое преобладание микрокристаллов игольчатой формы и весьма совершенная эпитаксия: большинство кристаллов вытянуто в направлении оси z кристалла кварца (рис. 1, e).

Картина автодекорирования по грани пинакоида c приведена на рис. 1, b . Достаточно протяженные плоские участки поверхности скола, соответствующие этой грани, в связи с отсутствием спайности по этому направлению встречаются редко. Процесс декорирования сопровождается сильным травлением поверхности. Микрокристаллы с плохой огранкой располагаются большей частью в ямках травления.

О природе декорирующих частиц. Из литературных данных известно, что при взаимодействии плавиковой кислоты с кварцем возможно протекание химических реакций по схеме (Руководство..., 1956)



или с образованием дигидрата кремнефтористоводородной кислоты



В зависимости от концентрации HF взаимодействие протекает по первой или второй схеме.

Наиболее вероятным соединением для микрокристаллов следует считать кремнефтористоводородную кислоту H_2SiF_6 , которая может быть представлена наиболее устойчивым кристаллогидратом $\text{H}_2\text{SiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; температура плавления и испарения этого соединения составляет соответственно 19 и 40° С (Рысс, 1956). Некоторая устойчивость этих кристаллогидратов до 50° С может быть объяснена размерным фактором и специфическим влиянием кристаллической подложки.

Косвенным подтверждением состава микрокристаллов могут служить следующие положения.

1. Микрокристаллы на сколах кварца при воздействии водного раствора HF , в котором растворен кремнезем, устойчиво образуются в том случае, когда HF в избытке. По данным работы (Фтор..., 1953) считается, что в этом случае реакция идет с образованием H_2SiF_6 .

2. Выше 50° С микрокристаллы испаряются в вакууме, а на образцах кварца, нагретых выше 50° С, автодекорирования не наблюдается. Это, в частности, указывает на то, что образующиеся кристаллы не являются ни одной из полиморфных модификаций SiO_2 .

3. В тех случаях, когда на поверхности сколов имеются монокристалльные кварцевые волокна (Васильев, 1970; Балакирев, 1971), взаимодействие их с плавиковой кислотой приводит к формированию микрокристаллов квадратной и треугольной формы (непосредственно по волокну) (рис. 2). Следовательно, SiO_2 является исходным веществом образующихся микрокристаллов и обе формы микрокристаллов относятся к одному и тому же соединению.

Таким образом, наши предположения, касающиеся природы декорирующих частиц, сводятся к следующему. Все три формы микрокристаллов относятся к одному и тому же соединению $\text{H}_2\text{SiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Различие форм микрокристаллов определяется несколькими типами эпитаксии. Одновременное выпадение квадратных и треугольных (псевдогексаго-

нальных) форм указывает на принадлежность этих кристаллов к кубической сингонии: в случае квадратной формы плоскостью срастания является (001), а в случае треугольной — (111). Можно полагать, что игольчатые формы соответствуют прирастанию кристаллов по плоскости (110). Удлинение формы микрокристаллов может быть следствием резкого различия скоростей роста для граней куба, составляющих различный входящий угол с плоскостью подложки.

При раскалывании синтетических кварцев, выращенных во фторидных растворах, и природных кварцев, содержащих газово-жидкие включения и кристаллизовавшихся совместно с флюоритом (месторождения Акжайляу, Кент), установлено, что на поверхности свежего скола вблизи газово-жидкого включения выделяются микрокристаллы, аналогичные микрокристаллам, полученным при воздействии HF на обычный кварц. Можно полагать, что фтористоводородные соединения в этих кристаллах были капсулированы в газово-жидких включениях. Некоторая невоспроизводимость может быть объяснена различием состава газово-жидких включений и неоднородностью их локализации в объеме кристалла.

ЛИТЕРАТУРА

- Балакирев В. Г., Бутузов В. П., Цинобер Л. И., Хаджи В. Е.* Электронно-микроскопическое исследование монокристалльных кварцевых волокон. — Кристаллография, 1971, 16, вып. 2.
- Васильев В. И.* Автодекорирование кварцев. Тезисы докладов на 7-ом совещании по электронной микроскопии. Киев, 1969.
- Руководство по препаративной неорганической химии. ИЛ, 1956.
- Рысс И. Г.* Химия фтора и его неорганических соединений. Госхимиздат, 1956. Фтор и его соединения. Т. 1, 2. ИЛ, 1953.
- Хаджи В. Е.* Исследование закономерностей распределения неструктурной примеси в искусственном кварце. — Труды ВНИИП, 6, 1962.

В. А. ВАСИЛЬЕВ, А. К. ВАЙТЕКУНАС

ПЕРВАЯ НАХОДКА БАСТНЕЗИТА В ЛИТОВСКОЙ ССР

При детальном минералогическом изучении пород кристаллического фундамента Литовской ССР в 1970 г. установлен аксессуарный редкоземельный минерал — бастнезит — (Ce, La...,) FCO₃. Минерал обнаружен при бурении биотит-амфиболовых гнейсов (первая скважина) и микроклиновых гранатов (вторая скважина) в районе северо-западного склона Белорусско-Мазурского поднятия.

Кристаллическое основание этого поднятия залегает на глубине 300—350 м от поверхности и сложено комплексом метаморфических пород (биотитовых, роговообманково-биотитовых гнейсов и амфиболитов) нижнепротерозойского возраста, интенсивно измененных метасоматически и прорванных интрузиями гранитоидов (различного состава), диоритов и габбро. Кроме того, здесь широко развиты гранитизированные породы и мигматиты, приуроченные к зонам тектонических нарушений (Васильев, 1972).

Амфиболиты и биотит-амфиболовые гнейсы, пробуренные первой скважиной, содержат маломощные прожилки гранитов и гранитных пегматитов, в незначительной степени изменены метасоматически и обогащены рудными минералами. В составе гнейсов присутствуют (в %): плагиоклаз (андезин № 45 — 48) — 50, роговая обманка — 30 — 35, биотит — 20 — 25, кварц — 5.

Рентгенограммы бастнезита *

Образец из Калифорнии (ASTM)		Образец из Колорадо (Михеев, 1957)		Образец из Литонской ССР		
I	da/n	I	da/n	I	da/n	hkl
40	4,88	2	4,94	10	4,928	002
70	3,564	8	3,544	8ш	3,633	110
100	2,879	10	2,871	8ш	2,885	112
1	2,610	—	—	—	—	202
9	2,445	3	2,435	2ш	2,462	004
3	2,273	4	(2,264)	1	2,298	104
3	2,238	4	(2,213)	1	2,254	203
40	2,057	9	2,052	6ш	2,014	300
40	8,016	9	2,005			114
—	—	1	1,954	1	1,973	
40	1,898	10	1,884	5ш	1,895	302
9	1,783	4	1,773	2	1,781	220
21	1,674	6	1,667	3	1,669	222
1	1,629	3	(1,624)	0,5	1,631	006
15	1,573	5	1,568	2	1,573	304
9	1,481	5	1,477	2	1,483	116
11	1,439	4	(1,433)	2	1,443	224
7	1,347	4	1,365	2	1,349	410
15	1,298	9	1,293	3	1,301	412
7	1,277	5	1,272	1	1,276	306
2	1,223	1	1,219	—	—	008
6	1,204	3	1,199	—	—	226
3	1,190	—	—	—	—	330
9	1,180	3	1,180	3	1,182	414
11	1,156	7	1,175	3	1,159	118, 382
—	—	7	1,149	—	—	
—	—	3	1,130	—	—	
—	—	2	1,106	—	—	
—	—	2	1,083	0,5	1,074	
4	1,068	5	1,064	0,5	1,059	334
4	1,050	4	1,047	1	1,042	308
6	1,038	5	1,030	—	—	416
2	1,028	—	—	—	—	600
6	1,006	—	—	2р	1,009	228, 602
3	0,988	—	—	1	0,990	520
7	0,9689	—	—	0,5	0,9717	522
2	0,9585	—	—	0,5	0,9608	336
3	0,9480	—	—	—	—	604
3	0,9425	—	—	—	—	1.1.1.0
5	0,9162	—	—	0,5	0,9181	524
5	0,9048	—	—	0,5	0,9070	418
2	0,8408	—	—	—	—	440
2	0,8827	—	—	—	—	3010
3	0,8766	—	—	—	—	442
3	0,8701	—	—	—	—	606

* Условия съемки: Fe — антикатод ($\alpha+\beta$); $R=57,3$; $d=0,3$ мм (шарик); экспозиция — 3 часа.

После дробления и соответствующей обработки валовой пробы биотит-роговообманкового гнейса (лаборатория разделения минералов ИМГРЭ) в полученном концентрате класса (+0,25) и (-25) мм, кроме зерен бастнезита, обнаружены следующие акцессорные минералы: магнетит, пирит, марказит, ильменит, сфен, циркон, циртолит, апатит, ксенотим, халькопирит, халькозин, молибденит, гранат, кальцит.

Микроклиновые граниты, вскрытые второй скважиной, являются продуктом интенсивно микроклинизированных плагногранитов с четкими признаками воздействия метасоматических процессов, выражающихся в серицитизации, мусковитизации и альбитизации реликтов плагноклаза. Состав породы довольно однообразен: микроклин и ортоклаз (иногда сдвойникованные по карлсбадскому закону) — до 70—80, кварц — 20—30%, редкие зерна плагноклаза и чешуйки слюды. Среди акцессорных минералов наиболее обильны магнетит, пирит, ильменит, рутил (вторичный), циркон (и циртолит), апатит, в меньшей степени — ксенотим, лопарит, флюорит, халькопирит, молибденит и кальцит.

Обнаруженный акцессорный бастнезит является, безусловно, минералом метасоматического (более позднего) происхождения, ибо встречен в ассоциации с такими вторичными минералами, как лопарит, халькопирит, молибденит, флюорит и др.

Ввиду ничтожного содержания бастнезита в породе его трудно встретить в шлифах. Однако в полученных концентратах акцессорных минералов его зерна довольно часты, хотя и мелкие (0,2—0,5 мм). Порой они почти бесцветны, но чаще всего имеют восково-желтый или бурый цвет, неровный излом, жирный блеск, прозрачны. Твердость 4,5; удельный вес (определен пикнометром) около 5; $N_m = 1,715—1,720$. Рентгенограмма (см. таблицу) из одного зерна весьма типична для бастнезита (Михеев, 1957; АТМ, 1950). Наиболее интенсивные линии соответствуют межплоскостным расстояниям в 4,928, 3,633, 3,885 и 1,895 *кэ*.

Наличие признаков гидротермально-метасоматической измененности пород района и присутствие в них повышенных содержаний редкоземельных элементов (установлены количественным спектральным анализом) позволяют предположить, что бастнезит как акцессорный минерал распространен здесь весьма широко и может быть встречен совместно с другими редкоземельными минералами позднего происхождения в любых разновидностях как метаморфических, так и изверженных пород.

ЛИТЕРАТУРА

Васильев В. А. Об эффективности использования геолого-геофизических материалов при изучении строения докембрия закрытых областей.— В кн.: Геофизические исследования в Южной Прибалтике.— Труды ЛитНИГРИ, вып. 21. Вильнюс, «Минтис», 1972.

Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. Госгеолтехиздат, 1957.

XRDC, 1950. X-ray diffraction data cards. Philadelphia.

М. Д. ДОРФМАН, А. Н. ПЛАТОНОВ, Э. В. ПОЛЬШИН

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ФЕНАКСИТЕ

Фенаксит $FeNaK[Si_4O_{10}]$, открытый в 1959 г. М. Д. Дорфманом (1959), характеризуется своеобразными кристаллохимическими особенностями (Головачев и др., 1971). Основным компонентом его структуры является новый вид трубчатого кремнекислородного радикала $[Si_8O_{20}]^\infty$. Кроме того, в фенаксите установлена необычная для силикатов пятерная коорди-

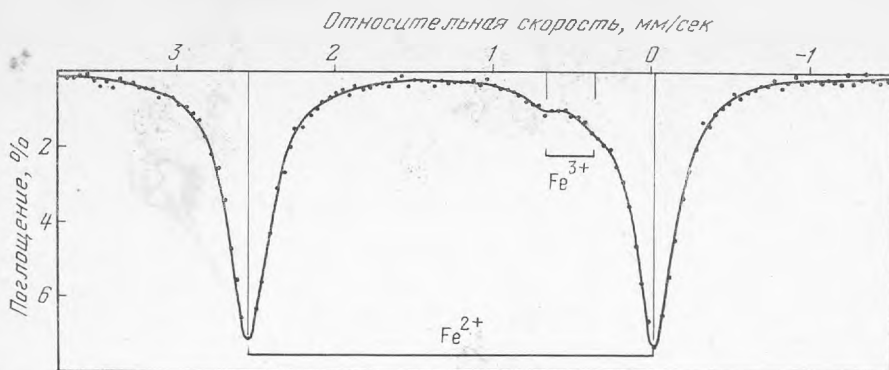


Рис. 1. Мессбауэровский ЯГР-спектр фенаксита

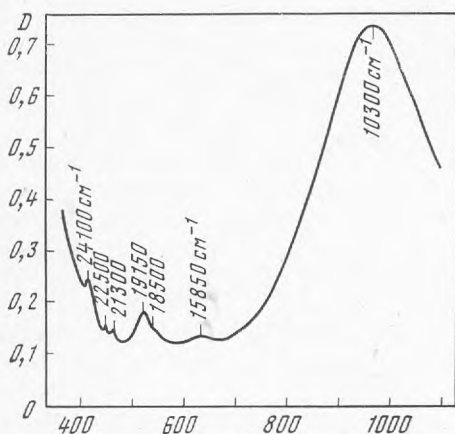


Рис. 2. Оптический спектр поглощения бледно-розового фенаксита

нация видообразующих атомов железа (искаженная тетрагональная пирамида).

Известно, что ионы железа обуславливают многие физические свойства минералов, которые для фенаксита практически не изучены. Последнее обстоятельство и послужило поводом для более детального исследования фенаксита с помощью ряда спектроскопических методов — ядерной гамма-резонансной спектроскопии и оптической спектроскопии.

ЯГР-спектр фенаксита получен на мессбауэровском спектрометре электродинамического типа в режиме постоянного ускорения. Для накопления сигнала поглощения использовался амплитудный анализатор импульсов АИ-4096-3М. Спектр накапливался в 256 каналах. Стабильность задания скорости источника — 0,002 мм/сек. Разрешающая способность в измерявшемся диапазоне скоростей — 0,02 мм/сек. Образец исследован в виде порошка с нейтральным разбавителем.

Экспериментальный спектр показан на рис. 1 (нанесены только четные точки измерения). Спектр обработан с помощью программы метода

Параметры ЯГР-спектров ионов железа в фенаксите

Fe ²⁺			Fe ³⁺		
δ^* , мм/сек	Δ , мм/сек	Γ , мм/сек	δ^* , мм/сек	Δ , мм/сек	Γ , мм/сек
1,254±0,01	2,561±0,01	0,309±0,007	0,51±0,03	0,31±0,03	0,29±0,03
	S=93%			S=7%	

* Изомерный сдвиг (δ) рассчитан относительно Fe⁵⁷ в нержавеющей стали.

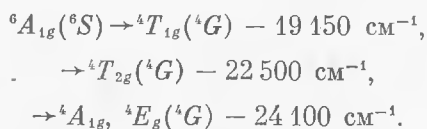
наименьших квадратов на ЭЦВМ М-220. Результаты обработки приведены в таблице.

В ЯГР-спектре фенаксита выделяются два квадрупольных дублета, соответствующих по своим параметрам ионам Fe^{2+} и Fe^{3+} в высокоспиновом состоянии в октаэдрической координации. Узкая ширина линий (Γ) поглощения указывает, что эти ионы в структуре занимают по одной структурной позиции. Квадрупольные расщепления (Δ) в спектрах ионов Fe^{2+} характерны для структур силикатных минералов с высокой степенью ионности химической связи.

Оптические спектры фенаксита снимали на специальном микроспектрофотометре в области 350—1100 нм при комнатной температуре. Изучались образцы (зерна) фенаксита, отличающиеся по окраске — светло-розовые и розовато-бурые.

В спектре поглощения фенаксита наблюдается серия слабых узких полос поглощения в видимой области спектра (рис. 2) и интенсивная широкая полоса в ближней инфракрасной области. Узкие полосы в видимой области наиболее четко проявляются в спектрах розовых образцов, в то время как в спектрах розовато-бурых зерен они обладают меньшей интенсивностью и наложены на длинноволновый край полосы поглощения, максимум которой расположен в УФ-области и нами не зафиксирован.

Анализ спектра и рассмотрение данных по химическому составу фенаксита (Дорфман и др., 1959) позволяет заключить, что некоторые узкие полосы поглощения в видимой области связаны с $d-d$ -переходами в ионе Mn^{2+} :



Интенсивная широкая полоса в ближней инфракрасной области обусловлена разрешенным переходом ${}^5T_{2g}({}^5D) \rightarrow {}^5E_g({}^5D)$ ионе Fe^{2+} , являющимся одним из основных видообразующих элементов фенаксита.

Следует отметить, что необычная координация ионов Fe^{2+} в фенаксите не оказывает сколько-нибудь заметного влияния на форму и спектральное положение полосы перехода $\rightarrow {}^5E_g$. Симметричная форма полосы подтверждает вывод о том, что ионы Fe^{2+} занимают в фенаксите одну структурную позицию.

Слабые узкие полосы $\approx 15\,850$, $18\,500$ и $21\,300 \text{ см}^{-1}$ связаны, скорее всего, с запрещенными переходами в ионах Fe^{2+} . Вследствие весьма незначительной интенсивности эти полосы не оказывают существенного влияния на окраску фенаксита, которая обусловлена в основном ионами Mn^{2+} .

Роль ионов Fe^{3+} , установленных на основании ЯГР-исследования фенаксита, сводится, очевидно, к проявлению полосы переноса заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, длинноволновый край которой, захватывая синюю область спектра, обуславливает бурый оттенок некоторых образцов фенаксита. Если учесть при этом заметное уменьшение интенсивности полос поглощения Mn^{2+} , можно сделать вывод о наличии в фенаксите изоморфизма $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$, определяющего при различных соотношениях этих компонентов различную окраску образцов.

ЛИТЕРАТУРА

- Дорфман М. Д., Рогачев Д. Л., Горощенко Э. И., Мокрицова А. В. Фенаксит — новый минерал. — Труды Минерал. музея АН СССР, вып. 9, 1959.
- Головачев З. П., Дроздов Ю. Н., Кузьмин Э. А. и др. Кристаллография, 1971, 16, № 4.

В. А. КОВАЛЕНКЕР, Т. Л. ЕВСТИГНЕЕВА, В. Д. БЕГИЗОВ,
Л. Н. ВЯЛЬСОВ, А. В. СМИРНОВ, Ю. К. КРАКОВЕЦКИЙ, В. С. БАЛБИН

ГАУХЕКОРНИТ ИЗ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУД ОКТЯБРЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

(Первая находка в СССР)

Гаухекорнит $Ni_3(Bi, Sb)_2S_8$, открытый Р. Шайбе (Минералы, 1970) в рудах месторождения Фридрих в Вестфалии, не был известен в других месторождениях до 1972 г., когда его описали Р. Гэйт и Д. Харрис (Gait, Harris, 1972) в медно-никелевых месторождениях Вермильон и Страткона (Садбери, Канада). В 1975 г., появилось сообщение о находке минерала в урановом месторождении Циммер Лэйк (С. Саскачеван, Канада) (Watkinson, 1975), а также месторождениях Тсумо и Михара (префектура Окаяма, Япония) (Soeda, Higowatari, 1975). В месторождениях СССР гаухекорнит до настоящего времени не встречался.

Нами гаухекорнит найден в своеобразных прожилково-вкрапленных рудах Октябрьского медно-никелевого месторождения (Норильский район), которые залегают в экзоконтактах залежей сплошных пентландит-кубанит-халькопиритовых руд.

Минерал встречается в виде удлиненных, нередко таблитчатых, прямоугольных кристаллов (рис. 1), размерами от 10×30 до 200×700 мкм². Помимо халькозина и галенита, находящихся в сростаниях с гаухекорнитом, в руде присутствуют борнит, пентландит, хизлевудит, паркерит, электрум, алтаит, мончеит, гессит, теллуристый соболевскит, а также валлерит.

В отраженном свете цвет гаухекорнита — кремово-розовый. При скрещенных николях минерал умеренно анизотропен. Спектр отражения минерала¹ приведен на рис. 2. Там же для сравнения показаны спектры отражения сурьмянистого, мышьяковистого и теллуристого гаухекорнитов (Gait, Harris, 1972). По типу спектра отражения гаухекорнит характеризуется аномальной дисперсией. Кривизна спектра (параметр $F = R_{480} - R_{680}$) достигает 8,5 абс. %. Двухотражение минерала весьма слабое. По данным Р. Гэйта и Д. Харриса можно видеть, что разброс значений $R_{max} R_{min}$ превышает величину R в 2—3 раза.

Наиболее высокими значениями обладает теллуристый гаухекорнит, минимальными — сурьмянистый (рис. 2). Измерение R гаухекорнита в иммерсии позволило расчетным путем (Вяльсов, 1975) впервые получить значения показателей преломления (n) и поглощения (K) этого минерала. Спектры, характеризующие n и K гаухекорнита показаны на рис. 3.

Микротвердость гаухекорнита из Октябрьского месторождения (ПМТ-3, $H_{NaCl} = 21$ кгс/мм² при $P = 5$ Г) варьирует от 360 до 392, средняя — 375 кгс/мм² (шесть замеров, $P = 10$ Г).

Химический состав гаухекорнита определялся на рентгеновском микроанализаторе MAP-2 при ускоряющем напряжении 35 квт. В качестве эталонов использовались химически чистые металлические никель, кобальт, железо, висмут, синтетический NiAs, пирит стехиометрического состава, а также образец гаухекорнита из Вестфалии (эталонная коллекция лаборатории минераграфии ИГЕМ АН СССР, № Э-346). При расчете концентраций вводились поправки на атомный номер и поглощение по методике Г. Шпрингера (Springer, 1967).

Весьма интересен тот факт, что в составе гаухекорнита из Октябрьского месторождения (табл. 1) практически отсутствуют примеси таких элементов, как сурьма, теллур и мышьяк, характерные для гаухекорнита из

¹ Оптические свойства гаухекорнита из Октябрьского месторождения исследовались на спектрофотометре ПИОР. Описание установки и условия измерений приведены в работе Л. Н. Вяльсова (Вяльсов, 1973).

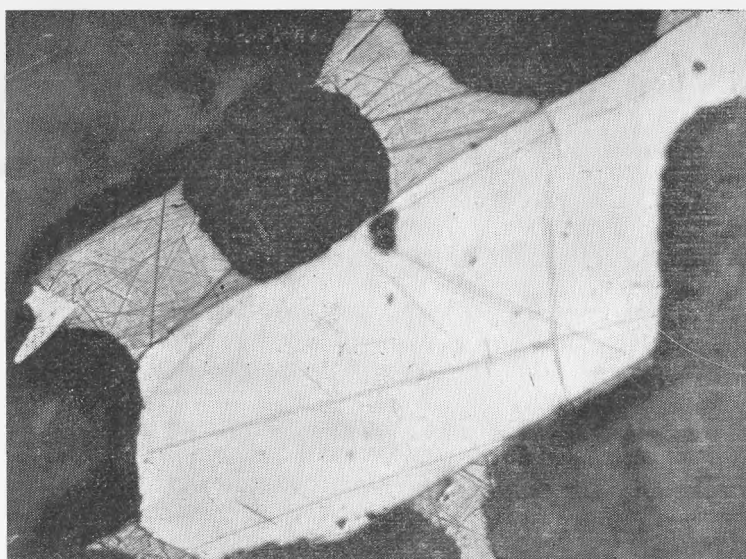


Рис. 1. Гаухекорнит (светло-серое), находящийся в сростаниях с галенитом (серое), среди нерудных минералов (темно-серое). Полированный шлиф, увел. 320

других месторождений. Так, составу гаухекорнита из Вестфалии отвечает формула $(Ni_{9,1}Co_{0,1})_{9,2}(Bi_{1,2}Sb_{0,7})_{1,9}S_8$ (сурьмянистый гаухекорнит), мышьяковистому гаухекорниту из Вермильона — $(Ni_{8,9}Fe_{0,3}Ca_{0,1})_{9,2}(Bi_{1,5}As_{0,7})_{2,2}S_8$ и теллуристому из Страткона — $(Ni_{8,8}Fe_{0,2}Co_{0,2})_{9,2}(Bi_{1,2}Te_{0,8})_{2,0}S_8$ (Gait, Haggis, 1972).

Наиболее близок состав изученного нами минерала гаухекорнита из месторождения Циммер Лэйк (Watkinson et. al., 1975).

Таблица 1
Химический состав гаухекорнита из Октябрьского месторождения

Образец	Элемент	Содержание вес. %	Атомное кол-во	Атомные соотношения (при S=8)
1	Ni	43,8	0,746 04	8,90
	Co	0,7	0,011 88	0,14
	Fe	0,2	0,003 58	0,04
	Bi	33,6	0,160 78	1,92
	As	0,6	0,008 01	0,09
	S	21,5	0,670 53	8,00
	Сумма	100,4	$(Ni_{8,9}Co_{0,14}Fe_{0,04})_{9,08}Bi^{VI}(Bi_{0,92}As_{0,09})^{VIII}_{1,01}S_8$	9,08
2	Ni	43,6	0,742 63	8,90
	Co	0,8	0,013 58	0,16
	Fe	0,2	0,003 58	0,04
	Bi	33,9	0,162 22	1,94
	As	0,5	0,006 67	0,08
	S	21,4	0,667 42	8,00
	Сумма	100,4	$(Ni_{8,9}Co_{0,16}Fe_{0,04})_{9,1}Bi^{VI}(Bi_{0,94}As_{0,08})^{VIII}_{1,02}S_8$	9,10

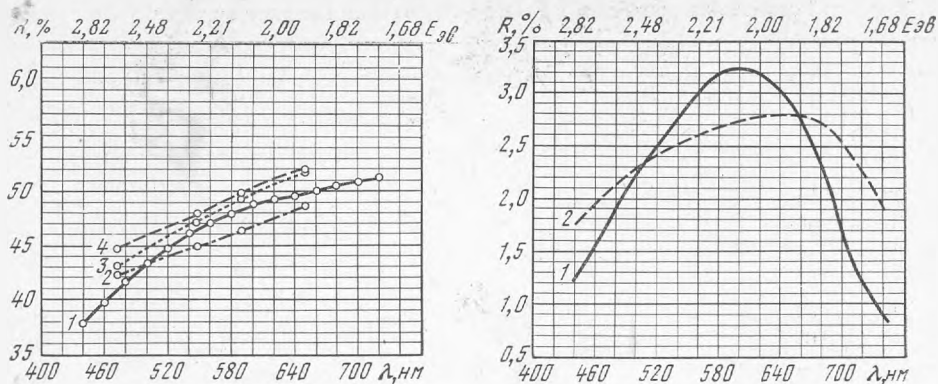


Рис. 2. Спектры отражения

1 — гаухекорнит из месторождения Октябрьское; 2 — сурьмянистый гаухекорнит из Вестфалии; 3 — мышьяковистый гаухекорнит из Вермильон; 4 — теллуристый гаухекорнит из Стратконы

Рис. 3. Спектры, характеризующие дисперсию оптических констант

1 — показателя преломления (n); 2 — показателя поглощения (K)

Рентгенограмма гаухекорнита (табл. 2) получена в камере РКД-57,3 на железном излучении (образец — шарик из резинового клея с порошком минерала, извлеченным из полированного шлифа, $d \approx 0,2$ мм). Она практически идентична дебаграммам сурьмянистого гаухекорнита из Вестфалии (Berry, Thompson, 1962) и теллуристого гаухекорнита из Стратконы (Gait, Harris, 1972). Отсутствие в составе изученного минерала сурьмы, теллура и мышьяка приводит к тому, что шести- и восьми-координационные позиции в кристаллохимической структуре гаухекорнита (Kosman, Nuffield, 1974) оказываются занятыми только атомами висмута.

Это свидетельствует о более сильном металлическом характере связи в минерале из Октябрьского месторождения. Наиболее вероятной у исследуемого гаухекорнита была бы тетрагональная элементарная ячейка с $a = 7,37$ и $c = 5,88$ Å, так как сверхструктура, приводящая к удвоению обоих параметров, свойственна гаухекорнитам со значительными содержаниями или теллура, или сурьмы, или мышьяка, т. е. элементов с более металлоидными свойствами, однако, несмотря на такой состав гаухекорнита из Октябрьского месторождения, его рентгенограмма может быть проиндексирована только в «большой» ячейке с $a = 14,65 \pm 0,01$ и $c = 10,76 \pm 0,01$ Å.

Таким образом, исследованный нами минерал является чисто висмутовой разновидностью гаухекорнита. Отсутствие в нем существенных примесей сурьмы и мышьяка, очевидно, связано с особенностями состава минералообразующих растворов, поскольку в ассоциации с ним не встречаются ни минералы сурьмы, ни минералы мышьяка. В то же время, с гаухекорнитом ассоциирует целый ряд теллуридов (алтаит, гессит, мончеит, теллуристый соболевскит), что должно было бы привести и к вхождению теллура в структуру гаухекорнита. Однако структурные взаимоотношения минералов в полированных шлифах указывают на более позднее по сравнению с гаухекорнитом, образование теллуридов, что может свидетельствовать о значительном повышении активности теллура в растворах только после образования гаухекорнита.

В настоящее время в природных условиях встречены различные по составу разновидности гаухекорнита: висмутовая — $Ni_3Bi^{VI}Bi^{VIII}S_8$ (месторождения Октябрьское, Циммер Лэйк), сурьмянистая — $Ni_3Bi^{VI}Sb^{VIII}S_8$ (Вестфалия), мышьяковистая — $Ni_3Bi^{VI}As^{VIII}S_8$ (Вермильон), теллуристая — $Ni_3Bi^{VI}Te^{VIII}S_8$ (Страткона). По-видимому, вероятны находки и

Таблица 2
 Результаты рентгенографического изучения гаухекорнита *

1		2			3		
<i>I</i>	<i>dα</i>	<i>I</i>	<i>dα</i>	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>dα</i>	<i>hkl</i>
1	6,16	3	5,20	111	1	—	
3	5,66		—	002		—	
2	5,19	3	5,20	220	1	5,22	110
	—	1	4,80	112		—	
6	4,34	4	4,35	022	5	4,35	011
5	3,67	4	3,66	040	4	3,65	020
	—	4	3,23	240	4	3,25	120
3	3,03	3	3,04	042	1	3,03	021
10	2,80	10	2,80	242	10	2,80	121
	—	0,5	2,71	004		—	
1	2,56	2	2,53	0,24	1	2,55	012
6	2,40	5	2,405	224	6	2,40	112
6	2,32	6	2,314	260	6	2,32	221
2	2,22	2	2,228	062			130
2	2,17	1	2,171	044	0,5	2,21	031
2	2,08	2	2,083	244	0,5	2,17	022
3	1,897	1	1,890	462	1	2,08	122
8	1,867	4	1,868	444		—	
3	1,836	1	1,833	080	5	1,866	222
					3	1,824	040
4	1,808	3	1,811	064	1	1,804	082
	—			006			
		0,5	1,766	280		—	
2	1,757	2	1,758	264			132
				026	1	1,759	013
4	1,730	3	1,725	660	2	1,722	330
2	1,687	2	1,686	282	1	1,684	141
	—	0,5	1,611	046	0,5	1,616	232
3	1,572	3	1,577	246			023
1	1,515	2	1,515	084	2	1,578	123
					1	1,510	042
	—	0,5	1,448	664	0,5	1,455	332
				066			
2	1,415	2	1,412	682	0,5	1,412	051
							341
2	1,399	2	1,401	484	1	1,397	242
2	1,351	1	1,359		2	1,354	004
2	1,323	2	1,320		2	1,318	251
	—	1	1,292		1	1,284	052
							342
3	1,271	3	1,269				043
	—	1	1,254		3	1,266	024
					0,5	1,252	152
3	1,224	1	1,220				350
	—				1	1,217	124
		0,5	1,205			—	061
							351

* Гаухекорнит из месторождения Октябрьское (1), теллуристый (2) (Gait, Harris, 1972), сурьмянистый (3) (Berry, Thompson, 1962).

Таблица 2 (окончание)

1		2			3		
<i>I</i>	<i>dα</i>	<i>I</i>	<i>dα</i>	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>dα</i>	<i>hkl</i>
2	1,166	2	1,167		2	1,168	} 161 442
	—	1	1,156		0,5	1,157	
1	1,140	1	1,136		1	1,137	
		0,5	1,109				
3	1,087ш	2	1,086		2	1,085	
2	1,064	2	1,064		2	1,064	
1	1,035		—		1	1,034	
2	1,028	1	1,026				
3	1,016	2	1,013		1	1,011	
$a_0=14,65\pm 0,01 \text{ \AA}$ $c_0=10,76\pm 0,01 \text{ \AA}$		еще 5 линий до $d\alpha=0,8593$ $a_0=14,64 \text{ \AA}$ $c_0=10,87 \text{ \AA}$			еще 10 линий до $d\alpha=0,783$ $a_0=7,29 \text{ \AA}$ $c_0=5,40 \text{ \AA}$		

других членов этой группы минералов: чисто теллуровой разновидности — $\text{Ni}_9\text{Te}^{\text{VI}}\text{Te}^{\text{VIII}}\text{S}_8$, сурьмяной — $\text{Ni}_9\text{Sb}^{\text{VI}}\text{Sb}^{\text{VIII}}\text{S}_8$, мышьяковой — $\text{Ni}_9\text{As}^{\text{VI}}\text{As}^{\text{VIII}}\text{S}_8$, которые заслуживают собственных названий. Поэтому название гаухекорнит целесообразно сохранить за чисто висмутовой разновидностью.

ЛИТЕРАТУРА

- Вяльсов Л. Н.* Спектры отражения рудных минералов.— Труды ИГЕМ АН СССР. М., 1973.
- Вяльсов Л. Н.* Исследование оптических свойств анизотропных минералов в отраженном свете.— Геол. рудн. месторожд., 1975, № 1.
- Минералы, т. I. «Наука», 1960.
- Berry L. G., Thompson R. M.* X-ray powder data for ore minerals. New — York, 1962.
- Gait R. J., Harris D. C.* Hauchecornite-antimonian, arsenian and tellurian varieties.— Canad. Mineral., 1972, 11, p. 4.
- Kosman V., Nuffield E. W.* The crystal structure of antimonian hauchecornite from Westphalia.— Canad. Mineral., 1974, 12, p. 4.
- Soeda A., Hirowatari F.* Ann. Meeting Abstr., June, 10—12, 1975.
- Springer G.* Die Berechnung von Korrekturen für die quantitative Elektronenstrahl-Mikroanalyse.— Fortschr. Miner., 1967, 45, N 1.
- Watkinson D. M., Heslop J. E., Ewert W. D.* Canad. Mineral., 1975, 13.

Н. Н. ПЕРЦЕВ

АФВИЛЛИТ В КАРБОНАТНЫХ РОГОВИКАХ СИБИРИ

Редкий силикат афвиллит ($\text{Ca}_3[\text{SiO}_3\text{OH}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ранее достоверно не описывавшийся в СССР, обнаружен в карбонатных роговиках, возникших в контакте с долеритами на месте мергелистых пород кочумдекской свиты (S_1), в обнажении близ дер. Кузьмовка (р. Подкаменная Тунгуска, правый берег, 200 км от устья) и в обнажении Анактского купола (р. Нижняя Тунгуска, правый берег, 10 км ниже пос. Ногинский). Кон-

тактовые роговики на этих объектах довольно детально изучались рядом исследователей (Соболев, 1935; Ревердатто, 1964_{1,2}; Перцев, Шмулович, 1972; Перцев, Лапутина, 1974).

В точке на объекте возле дер. Кузьмовка роговики развиты в контактах довольно мощного силла (около 80 м) долерита, причем мощность роговиков верхнего контакта превосходит 10 м, тогда как в нижнем контакте она едва превосходит 2 м. Роговики верхнего контакта имеют следующую температурную зональность:

- 1) спуррит-мелилит-кальцитовый мрамор (0,3—0,4 м),
- 2) тиллеит-мелилит-кальцитовый мрамор (0,7—1,2 м),
- 3) мелилит-волластонит-кальцитовый мрамор (1—2 м),
- 4) гранат-пироксен-кальцитовый мрамор (более 6 м).

Макроскопически карбонатные роговики нижнего контакта похожи на роговики верхнего контакта. Здесь за зонкой гранат-пироксенового скарна, развитой в непосредственном контакте и имеющей мощность 1—2 м такая же более поздняя зона есть и в верхнем контакте), следует зона 1 — зона мрамора с псевдоморфозами гроссулярового граната по мелилиту. В зоне в небольшом количестве присутствуют везувиан, волластонит и тонкие продукты изменения силикатов. Мощность зоны — 0,1—0,2 м. К ней примыкает зона 2 — мрамор с псевдоморфозами граната и везувиана по мелилиту и полосами, обогащенными вкрапленностью афвиллита, которые макроскопически очень похожи на полосы вкрапленности тиллеита в верхнем контакте. На выветрелой поверхности и тиллеит и афвиллит замещены белыми тонкими продуктами изменения. В составе зоны 2 нижнего контакта отмечается небольшое количество пирита. Мощность зоны — 0,5 м. Зона 3 — мрамор с полосами вкрапленности силикатов, в значительной степени измененных. Среди них встречаются реликты монтичеллита, призматический волластонит, гроссуляр и гидрогроссуляр, везувиан и в небольшом количестве афвиллит. В верхней части зоны гранат присутствует в виде псевдоморфоз по мелилиту, а в остальной части зоны выглядит независимым минералом. Мощность — около 0,4 м. Далее следует зона мрамора, аналогичная зоне 4 верхнего контакта (мрамор с гранатом и пироксеном). Мощность 1,2 м.

В объекте на Анакитском куполе тоже установлена температурная зональность карбонатных роговиков. Здесь также после зоны более позднего пироксен-гранатового скарна и скарна с глаукохроитом идет наиболее высокотемпературная зона известковых мраморов с мервинитом, спурритом и мелилитом или мервинитом, монтичеллитом и мелилитом. Мощность зоны около 2 м в крутом контакте и 6—7 м — в пологом. В кремнеземистых нодулях среди этих мраморов установлен ранкинит (Королюк и др., 1974).

Зона 2 сложена спуррит-мелилитовым мрамором. Мощность зоны 2—3 м в крутом контакте и около 10 м — в пологом.

Зона 3 представлена мрамором с тиллеитом и мелилитом. Мощность в крутом контакте около 5 м.

Зона 4 сложена кальцитовым мрамором с нодулями и полосами вкрапленников волластонита, клинопироксена и граната. Мощность — около 10 м в крутом контакте.

Зона 5 — слабо мраморизованные мергели с глинистыми и кремнистыми стяжениями.

Интересно, что в каждой зоне проявляется свой набор ретроградных минералов. В зоне 1, в наиболее близкой к контакту с долеритом ее части, ассоциация мервинит+кальцит замещается более низкотемпературной ассоциацией спуррит+монтичеллит. В остальной части зоны 1 мервинит частично замещается ассоциацией акерманитовый мелилит+кальцит. Ранкинит и спуррит в зонах 1 и 2 замещаются куспидином и тиллеитом. Этот ретроградный тиллеит образует крупные пойкилитовые кристаллы и морфологически четко отличается от тиллеита первичного в зоне 3. Тил-

Порошкограммы афвиллита *

1		2		3		
d	I	d	I	d	I	hkl
6,55	(5)	6,53	(7)	6,46	(80)	202
—		—		5,74	(80)	200
5,12	(2)	5,05	(6)	5,08	(50)	110
4,74	(1)	4,69	(4)	4,73	(80)	002
4,18	(1)	4,12	(5)	4,15	(50)	406; 42
3,830	(1)	3,70	(5)	3,91	(50)	312
—		—		3,75	(50)	311
3,525	(3)	—		—		
3,276	(1)	3,28	(5)	3,28	(50)	404
3,186	(8)	3,16	(9)	3,19	(100)	310
3,143	(2)	—		—		
3,029	(3)	3,02	(4)	3,05	(50)	204
2,839	(10)	2,82	(10)	2,84	(100)	314
2,734	(10)	2,71	(9)	2,74	(100)	512
2,679	(2)	2,64	(3)	2,67	(50)	604
2,597	(1)	2,57	(5)	2,59	(50)	311
—		—		2,44	(40)	114
2,358	(2)	2,33	(7)	2,35	(60)	004
2,318	(1)	2,30	(4)	2,31	(50)	422
—		—		2,21	(50)	221
2,152	(2)	2,14	(7)	2,145	(80)	406; 424; 510

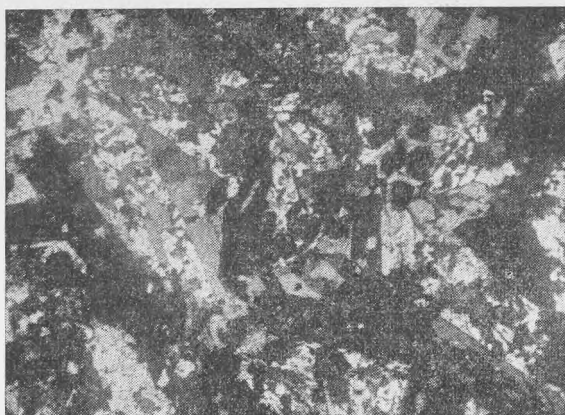
* 1 — Афвиллит с Подкаменной Тунгуски, обр. Т-156, выполнена Г. В. Басовой в шарике Н-0,2; Fe-излучение; 2 — афвиллит из Дютуаспана (Михеев, 1957); 3 — афвиллит из Дютуаспана, АТМ, 9-454, С-К-излучение (Минералы, 1972).

леит в зоне 3 распадается на ассоциацию волластонит + кальцит. Во вторичном тиллеите зон 1 и 2 таких замещений не встречено. В зоне 3 местами образуются скопления кристаллов афвиллита.

Таким образом, в обоих объектах афвиллит встречен как минерал вторичный, развивающийся на месте тиллеита. Вероятно, тиллеит является наиболее благоприятной средой для образования афвиллита: $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot [\text{CO}_3]_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}_3[\text{SiO}_3\text{OH}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CaCO}_3$, т. е. образование афвиллита с кальцитом из тиллеита происходит посредством простой гидратации. Образование афвиллита с кальцитом по слурриту — более сложный процесс гидратации-карбонатизации и при прочих равных условиях должен происходить при увеличении химической активности CO_2 , что не характерно для эволюции постмагматических растворов с падением температуры (Перцев, 1974). Следует отметить, что объем правой части приведенного уравнения на 45% больше объема твердых фаз левой части. Поэтому образование афвиллита возможно только метасоматическим путем с выносом значительной части (80%) возникающего кальцита или в открытых полостях.

Афвиллит является сравнительно низкотемпературным минералом, стабильным, по-видимому, ниже 300°C (природный афвиллит выделяет основное количество воды до 300°). Высокое отношение $\text{Ca} : \text{Si}$ в минерале свидетельствует о его абиссофобности. Действительно, проявления афвиллита связаны с очень малыми глубинами минералообразования.

Приуроченность афвиллита к нижнему контакту долеритового силла в объекте у дер. Кузьмовка, вероятно, объясняется экранирующим действием водоупорного силла. Вдоль нижнего контакта, видимо, была значительно более сильная циркуляция термальных вод.



Призмы афвиллита в кальцитовой массе. Подкаменная Тунгуска, обр. Т=156, увел. 30, николи скрещены

Изучение состава минерала не проводилось, поскольку предполагается, что минерал не имеет заметных колебаний состава и весьма удовлетворительно диагностируется физическими методами.

Исследования под микроскопом показали, что афвиллит образует скопления призматических кристаллов в кальцитовой ксеноморфной матрице (см. рисунок). Минерал обладает довольно низким двупреломлением ($0,014 - 0,015$) и косым погасанием призм ($cNp = 31 \pm 2^\circ$); $n_g = 1,632$; $n_m = 1,623$; $n_p = 1,618$ (все $\pm 0,002$); $2v = +55 \pm 2^\circ$; rv — заметная. По оптическим свойствам образцы из обоих объектов тождественны. Порошкограмма минерала, выполненная из зерен из шлифа, оказалась близкой к эталонной (см. таблицу).

Образцы и шлифы афвиллита переданы в Минералогический музей АН СССР им. А. Е. Ферсмана и Центральный сибирский геологический музей (Новосибирск).

ЛИТЕРАТУРА

- Корольков В. Н., Лаврентьев Ю. Г., Пальчик Н. А., Ревердатто В. В. Первая находка ранкинита в СССР.— Зап. Всесоюз. минер. об-ва, вып. 1, 1974.
- Минералы, т. III, вып. 1. «Наука», 1972.
- Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. Госгеолтехиздат, 1957.
- Перцев Н. Н. Эволюция постмагматических флюидов и растворов в отношении химической активности CO_2 .— Геол. рудн. месторожд., 1974, № 1.
- Перцев Н. Н., Лапутина И. П. Глаукохройт в скарнах на Анаките, Нижняя Тунгуска.— Докл. АН СССР, 1974, 216, № 6.
- Перцев Н. Н., Шмулович К. И. Оценка физико-химических условий контактового метаморфизма ларнит-мервинитовой фации на примере проявлений в бассейне р. Подкаменной Тунгуски.— Изв. АН СССР, серия геол., 1972, № 6.
- Ревердатто В. В. Проявление высокотемпературного контактового метаморфизма известняков в бассейне Подкаменной Тунгуски.— Докл. АН СССР, 1964, 155, № 1.
- Ревердатто В. В. Метаморфизм в контактах Анакитского траппового массива на р. Нижняя Тунгуска.— Материалы по генет. и экспер. минералогии, вып. 2. Новосибирск, 1964₂.
- Соболев В. С. Редкий тип контактового метаморфизма известняков.— Зап. Всеросс. минерал. об-ва, № 1, 1935.

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ И ФОРМА НАХОЖДЕНИЯ U^{4+}
В ТЕМНО-ЗЕЛЕНОМ ОТЕНИТЕ

В геологической литературе неоднократно сообщалось о находках типичных минералов уранила, в которых наряду с шестивалентным ураном присутствует четырехвалентный. Впервые на эту тему опубликовал статью Г. Лео (Leo, 1960), в которой описал отенит из Спокейна, (штат Вашингтон, США), содержащий четырехвалентный уран. Отенит имел зональную окраску. Во внешней части кристаллов желтого цвета установлено 0,66 — 0,70% UO_2 во внутренней части, окрашенной в темно-зеленый цвет, — 1,2—4,0% двуокиси урана. Позже А. А. Черников (1962) привел анализ темно-зеленого уранофана, в котором определено 2,48% UO_2 . В статье А. А. Черникова, Г. А. Сидоренко и Д. Н. Князевой (1964) описан темно-зеленый, почти черный отенит, содержащий 5,15% UO_2 . Л. Н. Белова и Е. В. Тимофеев (1966) описали отенит, в котором содержание UO_2 колеблется от 0,43 до 2,46%. Кроме того, разные авторы отмечали наличие четырехвалентного урана в β -уранотиле, торберните, ураноцирците, салеите, трегерите и др.

Характерная особенность всех минералов уранила, содержащих от 1% и более двуокиси урана, — изменение окраски от светлых тонов до темных, почти черных. Обычные отениты, окрашенные в желтый цвет, при наличии четырехвалентного урана в количестве $> 1\%$, приобретают серовато-зеленую до темно-зеленой, почти черной окраску. Меняется также значительно их люминесценция. Если желтый отенит обладает яркой люминесценцией, то зеленовато-желтый слабой, а темно-зеленый, почти черный отенит с 5% UO_2 совсем не люминесцирует. Удельный вес и показатели преломления у темно-зеленых отенитов увеличиваются по сравнению с желтыми (Leo, 1960; Черников и др., 1964; Белова и Тимофеев, 1966).

О форме вхождения U^{4+} в минералы уранила высказаны разные предположения. Г. Лео (1960) по результатам детального оптического, химического, рентгеновского и термического исследований приходит к выводу, что весь U^{4+} в светлом отените замещает Ca^{2+} , а в темно-зеленом отените частично, в то время как большая часть четырехвалентного урана обособлена в виде уранинита. А. А. Черников (1962) по поводу вхождения U^{4+} в уранофан высказал следующие два предположения: 1) четырехвалентный уран частично замещает шестивалентный в ионе $(UO_2)^{2+}$ или 2) в минерале присутствует ион пятивалентного урана. Позже сравнением полученных Л. С. Солнцовой ИК-спектров светлого и темно-зеленого отенитов было установлено наличие ионных групп, аналогичных группам в соединениях U^{6+} и U^{4+} в темно-зеленом отените; в то время как в желтом отените — только ионных групп, аналогичных группам в соединениях U^{6+} .

На основании рентгеновского исследования и расчетов химических анализов А. А. Черников и соавторы (1964) сделали предположение о частичном замещении шестивалентного урана в уранильной группе четырехвалентным ураном. Л. Н. Белова и Е. В. Тимофеев (1966), подтвердив свойства темно-зеленого отенита, установленные Г. Лео и другими пришли к выводу, что U^{4+} «каким-то образом должен быть связан с уранильной группой». Используя разную растворимость U^{4+} и U^{6+} авторы получили концентрат, в котором они рентгеновским способом идентифицировали уранинит. Было сделано заключение, что появление U^{4+} в составе отенита обязано частичному разрушению уранильных групп и образованию UO_2 под воздействием каких-то, к сожалению, пока еще не выясненных процессов. Таким образом, хотя и было доказано присутствие UO_2 в отените, содержащем U^{4+} , тем не менее характер распределения уранинита в отените не был выяснен. Кроме того, ни Г. Лео, ни Л. Н. Бе-

лова и Е. В. Тимофеев не объясняют причин изменения физических свойств отенита, содержащего четырехвалентный уран. Остался также открытым вопрос, каким образом компенсируется отрицательный заряд излишка $(\text{PO}_4)^{3-}$, если часть уранила восстановилась до U^{4+} . Во всех результатах химических анализов, приведенных Г. Лео (1960), А. А. Черниковым с соавторами (1964), Л. Н. Беловой и Е. В. Тимофеевым (1966), сумма молекулярных количеств $\text{UO}_2 + \text{UO}_3$ близка к двум, как это требуется по формуле минерала $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. В некоторых анализах она ниже двух и равна 1,9. Если вычесть из этой суммы молекулярное количество UO_2 , то отношение молекулярного количества UO_3 к молекулярному количеству CaO снизится до 1,7, что Л. Н. Белова и Е. В. Тимофеев никак не объясняют.

Основным вопросом остается форма вхождения четырехвалентного урана в состав темно-зеленого отенита. Наиболее информативным в этом отношении является высокоразрешающая электронная микроскопия, дополненная микродифракцией как средством диагностики фаз. Этот метод и был применен авторами к ревизионному изучению отенита. Минерал был отобран из рудопоявления, приуроченного к крупнозернистым биотитовым графитам верхнемезозойского возраста, содержащим ксенолиты среднезернистых биотитамфиболовых гранодиоритов, диоритов и гнейсов. Район рудопоявления характеризуется среднегорным рельефом, гумидным климатом, с широким распространением заболоченных участков. Подземные подпочвенные воды обогащены органическим веществом и имеют кислую реакцию (рН 5,0—5,5). Урановая минерализация контролируется крутопадающими, сложно построенными зонами дробления и брекчирования северо-восточного простирания. Вмещающие породы в пределах зоны дробления интенсивно изменены. Наиболее широко проявлена аргиллизация, цеолитизация и лимонитизация пород.

Слабее выражена гематитизация, хлоритизация, карбонатизация и окварцевание. Урановые минералы представлены β -уранотилом, склодовским, желтым и темно-зеленым отенитом. Отенит широко распространен в зоне дробления, вскрытой поверхностными горными выработками (канавами, неглубокими шурфами), тогда как силикаты уранила развиты на горизонтах, подсеченных буровыми скважинами. Темно-зеленый отенит развит только среди гнезд и выделений обычно желтого отенита, главным образом около поверхности в заболоченных местах. С глубины 3 м он значительно уменьшается, и глубже 20 м он нигде не отмечался.

Среди желтых слюдок темно-зеленый отенит образует выделения хорошо оформленных квадратных пластинок (рис. 1), часто выделяясь в пустотах, стенки которых покрыты корочками желтого отенита. Нередко отмечаются скопления кристаллов темно-зеленого отенита, которые секут гнезда желтого отенита. Просечки и прожилки темно-зеленого отенита никогда не выходят за пределы участков, насыщенных желтым отенитом. Часто кристаллы отенита имеют пятнистую окраску: одна часть кристалла окрашена в темно-зеленый цвет, а другая — в светлый желтый или зеленовато-желтый (вклейка, рис. 1), светлоокрашенные участки, как и кристаллы, полностью окрашенные в желтый и зеленовато-желтый цвет, ярко люминесцируют в ультрафиолетовых лучах. Люминесценция темно-окрашенных участков (аналитик Б. С. Горобец) несколько приглушена, однако спектр люминесценции — типичный для метаотенита с упорядоченной водой (Горобец, Сидоренко, 1974).

Под микроскопом желтый отенит, как и светлоокрашенные участки зонального отенита, прозрачен, почти бесцветен, изотропен, $N_m = 1,600 - 1,605$. Темно-зеленая слюдка под микроскопом полупрозрачна, изотропна, $N_m = 1,607 - 1,608$. Удельный вес светлого отенита — 3,356—3,340; темно-зеленого — с 3,548—3,550. Состав отенита охарактеризован в работе А. А. Черникова с соавторами (1964), он отвечает формуле $(\text{Ca}, \text{Sr})(\text{UO}_2)_2 \cdot (\text{PO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, где $\text{U} = \text{N}^{4+} + \text{U}^{6+}$.



Рис. 1. Выделение кристалла темно-зеленого отенита (черный) на корочке желтого отенита (светло-серый), увел. 20

На вклейке дана зональная окраска отенита; светлая — зона желтого отенита, черная — зона темно-зеленого отенита, увел. 320.

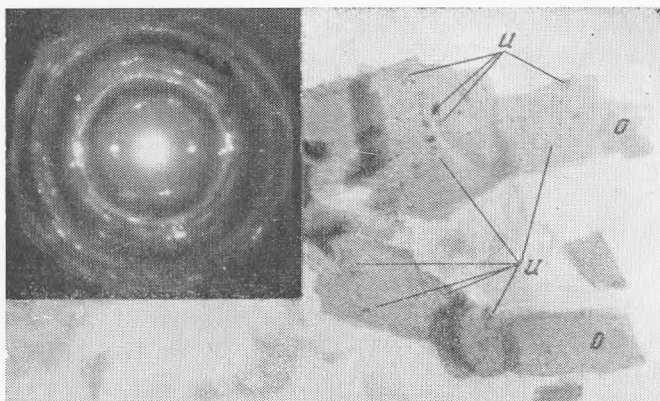


Рис. 2. Выделение уранинита (\bar{u}) (темно-серые точки) на кристаллах зеленовато- и серовато-желтого отенита (o). Электронно-микроскопический снимок, увел. 16 000

На вклейке — микродифракционная картина уранинита и отенита с кристаллов

Рентгенографическое изучение желтого, зелено-желтого и темно-зеленого отенита (камера РКУ-114, $FeK_{\alpha\beta}$ -излучение) показало структурную идентичность этих разноокрашенных разностей минерала, которые на основании проиндцированной дебаеграммы (см. табл.) могут быть отнесены к нормальному тетрагональному метаотениту с параметрами элементарной ячейки равными $a = 6,97 \text{ \AA}$; $c = 8,45 \text{ \AA}$. Дополнительные к отенитовым отражения на дебаеграмме темно-зеленого отенита не наблюдаются.

Электронно-микроскопическое исследование объекта проведено на микроскопе Tesla BS-513 методом прямого репликования и изучением суспензии. Последний оказался в данном случае более эффективным, о чем речь пойдет ниже. Реплики позволяют обнаружить на плоскостях спайности кристаллов зеленовато-желтого отенита при увеличениях в 16 000 раз присыпку второй фазы (рис. 2). При суспензировании подобных кристаллов присыпка диагностируется микродифракционно как уранинит в

Значения межплоскостных расстояний темно-зеленого метатенита

<i>hkl</i>	<i>d/n</i> *	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>
001	8,36	10	213	2,091	2
101	5,341	8	123	2,063	1
110	4,901	6	302	2,037	1
111, 002	4,242	6ш	114	1,944	2
102	3,602	9	321	1,914	1
200	3,482	10	204	1,803	1
201	3,212	8	303	1,793	1
211	2,920	5	322	1,757	1
202, 022	2,722	1	400	1,746	1
103	2,603	5	401	1,719	1
202	2,505	2	005	1,699	1
220	2,479	1	323	1,595	3
113	2,429	1	412	1,570	3
221	2,372	2	421	1,543	1
301	2,238	2	314	1,523	1
310	2,202	3	501	1,381	1
311	2,134	2	511	1,352	1
004	2,105	3			

* β-отражения исключены.

весьма высокой степени дисперсности: на вклейке рис. 2 на фоне точечной микродифракции отенита от матрицы минерала видна кольцевая дифракционная картина уранинита. На отдельностях по плоскостям спайности темно-зеленого отенита наблюдаются уже сплошные уранинитовые корочки (рис. 3), которые дают отчетливую точечную дифракцию монокристалликов уранинита (вклейка рис. 3).

Естественно, что присутствие уранинита в высокодисперсной механической примеси к отениту объясняет темную окраску минерала, притягивает его люминесценцию и содержание в пробе четырехвалентного урана. Вместе с тем этот факт порождает новый вопрос: пересчет данных химического анализа на кристалло-химическую формулу отенита дает отношения $(\text{UO}_2) : (\text{PO}_4)$, равное 1. Вычитание из анализа пробы некоторого количества урана на простой окисел нарушает это равенство и порождает «избыток» Са и Р.

Такой набор «лишних» элементов позволяет предполагать наличие в примеси апатита, с которым мог бы быть связан и обнаруженный химическим анализом строений. Для решения этой задачи была приготовлена «специальная» суспензия, особенность препарирования которой основывалась на различной хрупкости отенита и апатита. Усиленная диспергация, практически разрушив отенит, сохранила призматические кристаллики (вклейка рис. 4), как бы обогатив ими пробу. Микродифракция (рис. 4) этих кристалликов позволяет диагностировать их как апатит с параметрами $a = 9,40 \text{ \AA}$, $c = 6,90 \text{ \AA}$, которые наиболее близки к параметрам элементарной ячейки гидроксилapatита.

Изложенные результаты не оставляют сомнения в том, что основной формой вхождения четырехвалентного урана в темно-зеленый отенит является механическая примесь уранинита, а эквивалентные содержания апатита могут свидетельствовать о формировании этих двух минеральных фаз за счет разрушения отенита.

Описанные выше условия нахождения темно-зеленого отенита также свидетельствуют об образовании его за счет желтого отенита. Выделение

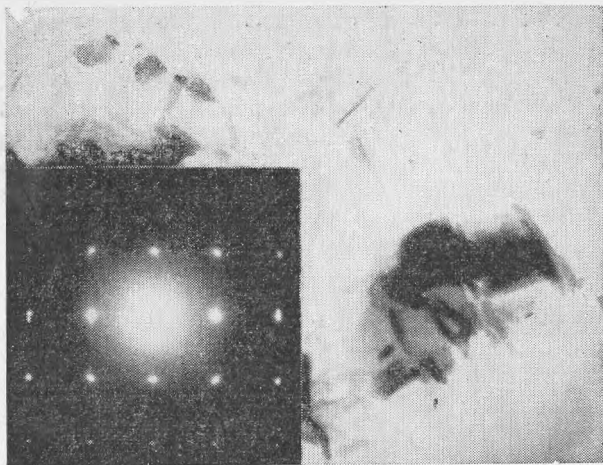


Рис. 3. Кристаллы темно-зеленого отенита с корочками уранинита и апатита (темно-серый) по плоскостям спайности. Электронно-микроскопический снимок, увел. 16 000

На вклейке — точечная микродифракционная картина с крупного выделения уранинита (частица обведена)

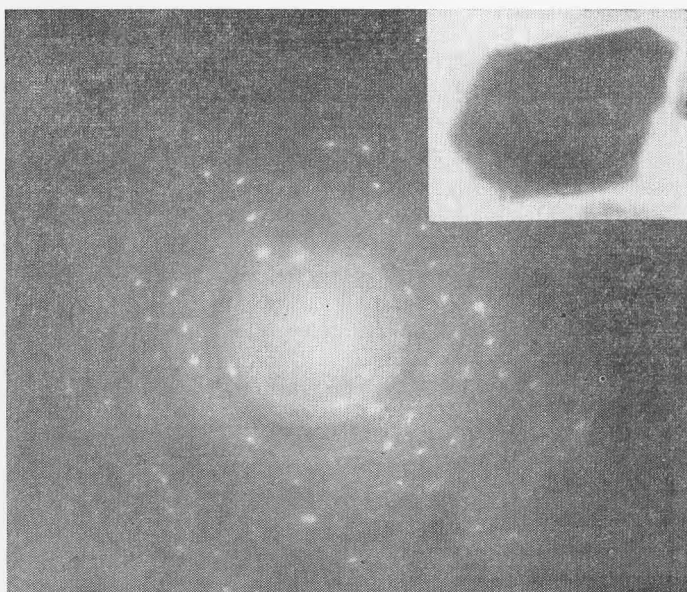


Рис. 4. Микродифракционная картина апатита

На вклейке приведена частица апатита

темно-зеленого отенита в виде тонких просечек и прожилков, секущих скопления желтых слюдок, образование его в пустотах, стенки которых покрыты налетами желтого отенита, развитие в заболоченных местах и исчезновение минерала с глубиной — все это позволяет полагать, что в данном случае темно-зеленый отенит формировался в результате воздействия кислых восстановительных подпочвенных вод заболоченных участков на скопления обычного желтого отенита. Восстановление уранила до U^{4+} приводило к разрушению уранилфосфатных комплексов и формированию UO_2 и гидроксилапатита. Образование уранинита приводит к увеличению

удельного веса, изменению цвета и других физических свойств отенита. Ослабление люминесценции темно-зеленого отенита можно в какой-то мере связать с уранинит-апатитовыми корочками или даже «встройками» последних по плоскостям спайности отенита.

Таким образом, привлечение электронной микроскопии с микродифракцией дало, наконец, прямые доказательства формы вхождения четырехвалентного урана в темно-зеленый отенит — форму механической примеси высокодисперсного уранинита.

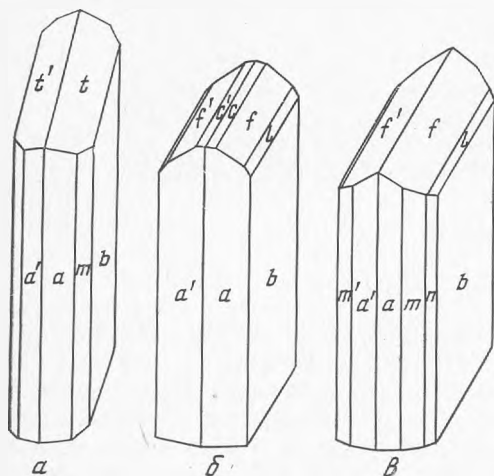
ЛИТЕРАТУРА

- Белова Л. Н., Тимофеев Е. В. О вхождении U^{4+} в состав отенита.— Изв. АН СССР, серия геол., 1966, № 7.
- Горбеев В. С., Сидоренко Г. А. Люминесценция вторичных минералов урана при низкой температуре.— Атомная энергия, 1974, 36, вып. 1.
- Черников А. А. Гипергенная зональность на сульфидно-урановых месторождениях и причины ее возникновения.— Труды ИГЕМ, 1962, вып. 70.
- Черников А. А., Сидоренко Г. А., Князева Д. Н. Некоторые данные о четырехвалентном уране в темно-зеленом отените.— В кн.: Химический анализ минералов и их химический состав. «Наука», 1964.
- Leo G. W. Autunite from Mt. Spoken, Washington.— Amer. Mineral., 1960, 45, N 1 2.

Т. А. ЯКОВЛЕВСКАЯ

О МОРФОЛОГИИ ТУНДРИТА

Редкий минерал тундрит состава $(Na, K)_{3-x}(TR, Ca)_4(Ti, Nb)_2(SiO_4)_2 \cdot (CO_3)_3O_4(OH) \cdot 2H_2O$ обнаружен в щелочных массивах Ловозерском, Хибинском и Илимаусакском (Греппландия) (Семенов, 1963; Шлюкова и др., 1973; Семенов, 1969). Хорошо образованных кристаллов тундрита до сих пор найдено не было, и морфология минерала не изучалась. Кристаллы тундрита были переданы нам для измерения на гониометре Э. В. Шлюковой. Они были обнаружены ею в экзоконтактной зоне Хибинского массива, в арфведсонит-полевошпатовом пегматите, залегающем в зеленокаменных породах Имандраварзуга вместе с арфведсонитом, эгирином, ринколитом (мозандритом), ниоболопаритом, апатитом, флюоритом (Шлюкова и др., 1973). Кристаллы тундрита мелкие (около 1 мм), длиннопризматические, удлинены по оси c и уплощены по (010) . Как оказалось, все кристаллы представляют собой двойники с плоскостью двойниковаия (010) (см. рисунок). В результате двойниковаия габитус кристаллов псевдоромбический. Входящих углов не наблюдалось. Измерения проводились на двукружном гониометре Гольдшмидта. Результаты измерения сравнивались с данными, полученными



Сдвойникованные кристаллы тундрита

наблюдениями в арфведсонит-полевошпатовом пегматите, залегающем в зеленокаменных породах Имандраварзуга вместе с арфведсонитом, эгирином, ринколитом (мозандритом), ниоболопаритом, апатитом, флюоритом (Шлюкова и др., 1973). Кристаллы тундрита мелкие (около 1 мм), длиннопризматические, удлинены по оси c и уплощены по (010) . Как оказалось, все кристаллы представляют собой двойники с плоскостью двойниковаия (010) (см. рисунок). В результате двойниковаия габитус кристаллов псевдоромбический. Входящих углов не наблюдалось. Измерения проводились на двукружном гониометре Гольдшмидта. Результаты измерения сравнивались с данными, полученными

Н. Г. Шумяцкой при рентгеновском изучении. Параметры триклинной ячейки получены ею для минерала из Хибинского массива; $a_0=7,51$, $b_0=13,84$, $c_0=5,04$ Å; $a_0:b_0:c_0=0,543:1:0,364$; $\alpha=98^\circ$, $\beta=70^\circ40'$, $\gamma=99^\circ$ (Шлюкова и др., 1973). Исходя из этого отношения осей и угловых параметров обнаруженные грани на кристаллах тундрита получили следующие символы: $c(001)$, $b(010)$, $a(100)$, $n(130)$, $m(110)$, $l(031)$, $f(011)$ и $t(201)$.

Символы и координаты граней тундрита (вычисленные):

		φ	ρ			φ	ρ
c	001	62°25'	21°36'	m	110	57°23'	90°00'
b	010	0 00	90 00	l	031	15 11	53 17
a	100	83 14	90 00	f	011	32 23	33 14
n	130	30 44	90 00	t	201	75 55	47 48

Гранные углы:

fb	(011):(010)=62°26'	ff'	(011):(011)=55°08'
fm	(011):(110)=60 13	aa'	(100):(100)=13 32
fa	(011):(100)=69 45	mm'	(110):(110)=65 24
ta	(201):(100)=42 43	tt'	(201):(201)=20 46
tb	(201):(010)=79 37	cc'	(001):(001)=19 38

ЛИТЕРАТУРА

- Семенов Е. И. Минералогия редких земель. М., 1963.
 Семенов Е. И. Минералогия щелочного массива Илимаусак. М., 1969.
 Шлюкова Э. В., Власова Е. В., Казакова М. Е., Пилоян Г. О., Шумяцкая Н. Г., Боруцкий Б. Е. Новые данные о тундрите.— Докл. АН СССР, 1973, 211, № 2.

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Амичба Т. М., Воронцова Л. А.</i> Касситериты оловорудных месторождений Северо-Восточной Якутии	3
<i>Бочек Л. И., Еремич Н. И., Округин В. М.</i> Стибиопирсеит в рудах Стрежанского колчеданно-полиметаллического месторождения (Рудный Алтай)	15
<i>Глаголев А. А., Тронева Н. В.</i> Характерные вростки куммингтонита в антофиллит-жедрите с Кольского полуострова	22
<i>Добровольская М. Г., Тронева Н. В., Илупин И. П., Басова Г. В.</i> Макинавит из кимберлитов Якутии	33
<i>Доломанова Е. И., Зиборова Т. А., Лосева Т. И., Мартынова А. Ф., Панова М. А.</i> Турмалин оловорудных месторождений Забайкалья и его типоморфное значение	40
<i>Здорик Т. Б., Фельдман Л. Г.</i> Об условиях возникновения кристаллического фергусонита в редкометалльных гранитах и карбонатитах	70
<i>Куприянова И. И., Гетманская Т. И., Жухлистов А. П., Солнцева Л. С., Полосин А. В.</i> Особенности состава и структуры слюд редкометалльных грейзеновых месторождений	77
<i>Малинко С. В., Кузнецова Н. Н., Юркина К. В.</i> Боркарит из Солонго, его парагенезисы, состав и свойства	94
<i>Нечелюстов Г. Н., Степанов В. И., Шумкова Н. Г., Халезова Е. Б.</i> Икунолит — Vi_4S_3 из вольфрамового месторождения Кара-Оба (Центральный Казахстан) — первая находка в СССР	105
<i>Слетов В. А.</i> Морфология кремнистых тел в карбонатных породах Подмосковья и их генезис	112
<i>Спиридонов Э. М., Соколова Н. Ф., Чвилева Т. Н., Шумкова Н. Г.</i> Теллуровисмутиты и тетрадимиты Северного Казахстана	120
<i>Спиридонов Э. М., Соколова Н. Ф., Гапеев А. К., Чвилева Т. Н.</i> Кобальт-фробергит (маттагамит) месторождения Жана-Тюбе в Казахстане (первая находка в СССР)	140
<i>Фельдман Л. Г., Плескова М. А.</i> К вопросу о химизме поллуцита	146
<i>Яковлева М. Е.</i> Минералогический состав и причина окраски яшм красного цвета	161
<i>Яхонтова Л. К., Сидоренко Г. А., Сергеева Н. Е., Шумкова Н. Г., Плюснина И. И., Зоткин Ю. М., Свешников Е. В.</i> О морсетите из зоны окисления Ачисайского месторождения	171

Минералогические заметки

<i>Андронов В. В.</i> Двухфазная роговая обманка из амфиболитов Вороньих Тундр	183
<i>Анненкова Г. А.</i> Поступления в Минералогический музей АН СССР в 1975 г.	186
<i>Балакирев В. Г., Радянский В. М., Хетчиков Л. Н., Цинобер Л. И.</i> О химическом декорировании сколов синтетического кварца	190
<i>Васильев В. А., Вайгекунас А. К.</i> Первая находка бастнезита в Литовской ССР	196
<i>Дорфман М. Д., Платонов А. Н., Польшин Э. В.</i> Новые данные о фенаксите	198
<i>Коваленкер В. А., Евстигнеева Т. Л., Бегизов В. Д., Вяльсов Л. Н., Смирнов А. В., Краковецкий Ю. К., Балбин В. С.</i> Гаухекорнит из медно-никелевых руд Октябрьского месторождения (первая находка в СССР)	201
<i>Перцев Н. Н.</i> Афвиллит в карбонатных роговиках Сибири	205
<i>Черников А. А., Дубинчук В. Т., Сидоренко Г. А.</i> Условия образования и форма нахождения U^{4+} в темно-зеленом отените	209
<i>Яковлевская Т. А.</i> О морфологии тундрита	214

ПИСЬМО В РЕДАКЦИЮ

В сборнике «Новые данные о минералах СССР», вып. 25 помещена наша статья о линдстремите (Г. Н. Нечелюстов, Е. Б. Халезова, А. С. Авдонин, Н. Г. Шумкова. Новые данные о линдстремите). В то время как сборник находился в печати, вышла статья о кристаллической структуре линдстремита (Л. Н. Каплуник, Е. А. Победимская, Н. В. Белов. Кристаллическая структура линдстремита CuPbV_3S_6 . Кристаллография, 1975 г., № 5, стр. 1037—1039). При съемке на дифрактометре «Синтекс» аналогичного материала авторы этой статьи не обнаружили сверхструктуры, о которой говорится в нашей статье. Повторные исследования, проведенные нами, также не показали вставных плоскостей на рентгенограмме качания вдоль оси a . По-видимому, наша ошибка в определении сверхструктуры произошла из-за загрязнения излучения. Таким образом, описанный нами линдстремит имеет параметры: $a=11,19 \text{ \AA}$; $b=11,51 \text{ \AA}$; $c=4,00 \text{ \AA}$; Пр. гр. $R\bar{6} 2, m; z=2$.

Е. Б. Халезова

УДК 549.514.71

Касситериты оловорудных месторождений Северо-Восточной Якутии. Амичба Т. М., Воронцова Л. А.— В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 26, Изд-во «Наука», 1977.

Изучены касситериты 40 оловорудных месторождений и рудопроявлений Якутии, принадлежащих касситерито-кварцевой и касситерито-силикатно-сульфидной формациям, и связанных с ними россыпей. Устойчивыми типоморфными признаками, определяющими условия рудообразования месторождений, являются состав, содержания и соотношения элементов-примесей в касситеритах. Элементы-примеси в касситеритах либо изоморфно замещают олово, либо входят в состав микровключений минералов. В окраске касситеритов высокотемпературных месторождений определяющую роль играют тантал и ниобий, а месторождений касситерито-силикатно-сульфидной формации — железо. Наблюдается зависимость микротвердости, магнитной восприимчивости и параметров ячейки касситеритов от окраски и происхождения. Табл. 5, библи. 24 назв., ил. 2.

УДК 549.359.11.12

Стибиопирсент в рудах Стрежанского колчеданно-полиметаллического месторождения (Рудный Алтай). Бочек Л. И., Еремин Н. И., Округин В. М.— В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 26, Изд-во «Наука», 1977.

При изучении руд месторождения впервые в СССР установлен стибиопирсент — член пирсент-стибиопирсентовой серии твердых растворов. Минерал присутствует в сульфидно-кварцевых жилах в ассоциации с цинкосодержащим теннантитом, галенитом, пиритом, самородным серебром. Приведены результаты комплексного изучения данного минерала. Химический состав (микросопд ЖХА-5, в %): Cu — 18, Ag — 60,70, As — 6,00, Sb — 1,90, S — 16,00. Формула: $(Ag_{10,66}Cu_{5,34})_{16,0} (As_{1,56}Sb_{0,31})_{1,81}S_{11,0}$. Главные линии дебаграммы (в Å): 3,04 (6), 2,96 (10), 2,79 (7), 2,34 (5), 2,29 (5), 1,813 (7). Приведен спектр отражения стибиопирсента в интервале длин волн 460—1050 нм. Микротвердость (средняя) — 165 кг/мм². Табл. 5, библи. 14 назв., ил. 2.

УДК 549.643.1

Характерные вроски куммингтонита в антофиллит-жедрите с Кольского полуострова. Глаголев А. А., Тронева Н. В.— В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 26, Изд-во «Наука», 1977.

Рассмотрены некоторые минералогические особенности ромбического амфибола из высокоглиноземистых пород района Вороньих Тундр. В ромбическом амфиболе установлены признаки распада твердого раствора — пластинчатые сростания антофиллита и жедрита. Изучены характерные пластинчатые гомосеовые вроски куммингтонита в жедрит-антофиллите. Сделан вывод, что эти пластинчатые включения являются реликтами куммингтонита из более низкотемпературной минеральной ассоциации. Этот факт, а также значительная негомогенность ромбического амфибола расцениваются как признаки неравновесности этой породы. Сравнительная редкость изученных явлений свидетельствует о преобладании равновесных соотношений в этих породах.

Табл. 2, библи. 10 назв., ил. 9.

УДК 549.3:552.323.6(571.56)

Макинавит из кимберлитов Якутии. Добровольская М. Г., Тронева Н. В., Илупин И. П., Басова Г. В.— В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 26, Изд-во «Наука», 1977.

Макинавит обнаружен в двух различных по условиям образования ассоциациях: в глубинных включениях, где он замещает пирротин, и среди поздних пирит-марказитовых агрегатов. Наиболее детально изучены образцы макинавита из трубки Удачная-Западная, по которым получены химические и рентгенометрические данные.

Условия нахождения и соотношения макинавита с другими сульфидами показывают, что он образовался в поздние периоды гидротермальной деятельности, вызвавшей изменение кимберлитов и появление низкотемпературных минералов. Табл. 2, библи. 23 назв., ил. 3.

УДК 549.612.3

Турмалин оловорудных месторождений Забайкалья и его типоморфное значение. Доломанова Е. И., Зиборова Т. А., Посева Т. И., Мартынова А. Ф., Панова М. А.— В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 26, Изд-во «Наука», 1977.

В статье изложены результаты комплексного изучения шерлов. Типоморфные свойства турмалина обусловлены совокупностью химического состава гидротермальных растворов, из которых он кристаллизуется, и составом вмещающих пород. Колебания концентраций элементов, слагающих турмалин, в растворе определяют особенности его состава и структуры и отражаются на физических свойствах. В вакуолях, содержащих включения гидротермального раствора, в составе осадков обнаружены хлориды, сульфаты (или сульфиды) многих элементов и реже фосфаты и окислы. Эти элементы отражают химический состав минералов, кристаллизующихся вместе с турмалином. Табл. 6, библи. 12 назв., ил. 18.

УДК 549.752.142

Об условиях возникновения кристаллического β-фергусонита в редкометаллических гранитах и карбонатах. Здорик Т. Б., Фельдман Л. Г.— В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 26, Изд-во «Наука», 1977.

Кристаллическая разновидность β -фергусонита (моноклинной модификации структурного типа фергусонита) появляется в редкометалльных гранитах и карбонатах в качестве промежуточного продукта многоступенчатого постмагматического изменения (включая перекристаллизацию путем растворения и перетотложения вещества) ранних генераций кальциево-редкоземельных ниобатов. Аналогичный механизм возникновения, по-видимому, присущ также природным кристаллическим разновидностям ряда других обычно метамиктных минералов. Табл. 1, библи. 15, назв., ил. 2.

УДК 549.623.5:548.75

Особенности состава и структуры слюд редкометалльных грейзеновых месторождений. Куприянова И. И., Гетманская Т. И., Жухлисов А. П., Солнцева Л. С., Полосин А. В.— В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 26. Изд-во «Наука», 1977.

Изучены закономерности распространения слюд (мусковита, протолитонита, биотита-флогопита и др.) в различных типах грейзеновых редкометалльных (Be, W) месторождений. Методами электронографии, ИК- и ЯГР-спектроскопии изучались структурные особенности и характер изоморфизма в различных разновидностях слюд. Намечено постепенное заполнение транс-позиций в октаэдрическом слое мусковитов при их обогащении железом и магнием. Табл. 2, библи. 16 назв., ил. 7.

УДК 549.74:549.73:549.021+552.13(571.54)

Боркарнит из Солонго, его парагенезисы, состав и свойства. Малинко С. В., Кузнецова Н. Н., Юркина К. В.— В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 26. Изд-во «Наука», 1977.

В статье описана вторая в СССР находка магниево-кальциевого карбонатовобората — боркарнита, установленного в боратовых рудах Солонго в Бурятии. Приводятся сопоставление результатов исследования свойств и состава боркарнита Солонго и месторождения Полярной Якутии, где этот минерал был открыт впервые. Устанавливаются количественные различия в катионной и анионной группах минерала из разных месторождений, приводящие к некоторым изменениям его физических свойств. Локальным микрорентгеноспектральным анализом в боркарните из Солонго выявлена тонкая вкрапленность якобита и неизвестного Mg-Ca-Mn-минерала; приводятся изученные характеристики последнего.

Новая находка боркарнита в рудах месторождения Солонго наряду с широко развитым в них сахаитом приводит к выводу о вероятности значительного распространения в природе карбонатовоборатов. Табл. 3, библи. 7 назв., ил. 6.

УДК 549.313

Икунолит W_4S_3 из вольфрамового месторождения Кара-Оба (Центральный Казахстан) — первая находка в СССР. Нечелюстов Г. Н., Степанов В. И., Шумкова Н. Г., Халезова Е. Б.— В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 26. Изд-во «Наука», 1977.

Детально исследован свинцовистый икунолит из вольфрамито-кварцевых жил в ассоциации с висмутом, висмутином и галеновисмутином. По данным химического анализа и микровзондирования его состав (в %): Bi — 82,96; —82,0; Pb — 3,68; —7,0; Ag — 0,05; Cu — 0,02; S — 10,36—10,6; Se — 0,07; Te — 0,57—0,6. Пространственная группа $R\bar{3}m$, $d_1 = 4,14$; $d_2 = 39,16$; $a_1 = 13,27$; $\alpha = 17^\circ 58'$. Уточнена эталонная рентгенограмма, основные линии: 3,01(100); 2,21(38); 3,27(32); 4,32(30); 2,06(23); 1,865(22); 3,56(15); 1,388(12). Плотность 7,7 (выч. 7,9). Твердость 2,5. Микротвердость кг/мм^2 : спайности 71—82 (ср. 76), I спайности 50—56 (ср. 53). Спайность весьма совершенная (0001), ясная (1011). Цвет свинцово-серый, блеск металлический. Похож на теллуриды В. В шлифах умеренно анизотропен. Одноосный отрицательный. Коэффициенты отражения R_0 (λ , нм): 46,4(440); 46,9(460); 47,2(480); 47,3(500—540); 47,1(560); 47,0(580); 46,7(600); 46,4(620); 46,2(640); 46,0(660). $n = 0,011$ по всему спектру. Травится HNO_3 и $FeCl_3$. Табл. 5, библи. 8 назв., ил. 2.

УДК 549.514.5

Морфология кремнистых тел в карбонатных породах Подмосковья и их генезис. Слетов В. А.— В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 26. Изд-во «Наука», 1977.

Морфологический анализ кремневых конкреций и метасоматических кварцевых жезд показал, что при их формировании происходило замещение определенных, заранее «подготовленных» участков исходной породы. Рассмотренные особенности строения агрегатов и их происхождение хорошо объяснимы с позиций Г. Л. Поспелова. Библи. 8 назв., ил. 8.

УДК 549.313.6+549.313.5(574.24)

Теллуровисмутиты и тетрадимиты Северного Казахстана. Спиридонов Э. М., Соколова Н. Ф., Шумкова Н. Г., Чвилева Т. Н.— В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 26. Изд-во «Наука», 1977.

В статье сообщаются результаты детальных исследований теллуровисмутитов и тетрадимитов золото-кварцевых месторождений Северного Казахстана, в том числе стибителлуровисмутита (до 14,9% Sb), свинцовистого теллуровисмутита (до 2,14% Pb), свинцовистого тетрадимита (до 3,27% Pb). Установлены связи химического состава и рентгенометрических характеристик этих минералов. Табл. 11, библи. 23 назв., илл. 9.

УДК 549.342.6(574.24)

Кобальт-фробергит (маттагамит) месторождения Жана-Тюбе в Казахстане (первая находка в СССР). Спиридонов Э. М., Соколова Н. Ф., Гапеев А. К., Чвилева Т. Н.— В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 26. Изд-во «Наука», 1977.

В статье сообщаются результаты детальных исследований кобальт-фробергита (6,2—8,8% Co) и фробергита золото-кварцевого месторождения Жана-Тюбе в Казахстане. Установлены связи химического состава и рентгенометрических характеристик дителлуридов железа и кобальта. Табл. 3, библи. 7 назв., ил. 1.

УДК 549.647.2

К вопросу о химизме поллудита. Фельдман Л. Г., Плескова М. А.— В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 26. Изд-во «Наука», 1977.

В свете уточненных кристаллохимических представлений рассмотрены особенности химического состава поллудита из советских и зарубежных месторождений, вероятный механизм вхождения воды и натрия в поллудит и соотношения между главными группами компонентов его состава, которые могут служить критериями оценки достоверности результатов полного химического анализа поллудита. Табл. 5, библи. 30 назв., ил. 4.

УДК 549.553.89

Минералогический состав и причина окраски яшм красного цвета. Яковлева М. Е.— В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 26. Изд-во «Наука», 1977.

Исследовано 11 образцов кварцевых, халцедоновых и кварцехалцедоновых яшм красного цвета. Цвет яшм вызывается преимущественно пылевидным гематитом, реже пьомонитом и их смесью. Примесь других окрашенных минералов и зернистого гематита может оказать влияние на основной тон окраски. Табл. 2, библи. 10 назв., ил. 10.

УДК 549.623

О мореснетите из зоны окисления Ачисайского месторождения. Яхонтова Л. К., Сидоренко Г. А., Сергеева Н. Е., Шумкова Н. Г., Плюснина И. И., Зоткин Ю. М., Свешникова Е. В.— В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 26. Изд-во «Наука», 1977.

Исследованы голубовато-белые, кремовые и буроватые цинковые глинки (мореснетит), залегающие на месторождении среди лимонитовых и смитсонитовых окисленных руд. Голубовато-белый мореснетит сложен цинксодержащим (ZnO около 0,8%) галлуазитом. Буроватый состоит из впервые обнаруженного тонкодисперсного цинкистого вермикулита состава (в %): SiO_2 —29,61, Al_2O_3 —10,60, ZnO—39,95, MgO—1,09; CaO—0,27, H_2O —17,08. Кристаллохимическая формула минерала: $(\text{Zn}_{0,82}\text{Mg}_{0,15}\text{Ca}_{0,03})[\text{Si}_{2,8}\cdot\text{Al}_{1,2}\text{O}_{10}](\text{OH})_{0,8}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Вермикулитовая природа буроватой цинковой глинки доказана характером ИК-спектра и рентгенограммы, данными электронно-микроскопического и микродифракционного исследования. Кремовый мореснетит представлен смесью галлуазита, Zn-вермикулита и алунита (до 30%). Образование мореснетита происходило в условиях воздействия цинксодержащих растворов на глинистые прослои во вмещающих известняках. Табл. 6, библи. 14 назв., ил. 5.

УДК 549.643.25

Двухфазная роговая обманка из амфиболитов Вороньих Тундр. Андронов В. В.— В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 26. Изд-во «Наука», 1977.

Химический состав проанализированной роговой обманки из наиболее распространенных амфиболитов (плагиоклаз+роговая обманка) является промежуточным между роговой обманкой и куммингтонитом. Проведенные электронно-микроскопические и рентгеноструктурные исследования показали, что она представляет тонкие сростания двух фаз: обыкновенной роговой обманки и куммингтонита. Табл. 2, библи. 8 назв., ил. 1.

УДК 549(1)

Поступления в Минералогический музей АН СССР в 1975 г. Анненкова Г. А.— В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 26. Изд-во «Наука», 1976.

Дается обзор образцов, поступивших в музей из советских и зарубежных месторождений. Приводится список новых для музея минеральных видов и разновидностей, полученных за 1975 г.

УДК 548.54

О химическом декорировании сколов синтетического кварца. Балакирев В. Г., Радянский В. М., Хетчиков Л. Н., Цинобер Л. И.— В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 26. Изд-во «Наука», 1977.

Проведено электронно-микроскопическое изучение микрокристаллов, выпадающих на ориентированных сколах синтетического кварца, при воздействии на них паров или водных растворов плавиковой кислоты. Определены оптимальные параметры, обеспечивающие хорошую воспроизводимость процесса химического декорирования. Наблюдаемые закономерности эпитаксии монокристаллов позволяют определять различные кристаллографические сколы кварца, а в некоторых случаях ориентацию осей на этих сколах. Высказано предположение, что наблюдаемые три различные формы микрокристаллов являются тремя различными ориентациями одного и того же химического соединения — кристаллогидрата кремнефтористоводородной кислоты $\text{H}_2\text{SiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Библи. 6 назв., ил. 3.

УДК 549.72(474.5)

Первая находка бастнезита в Литовской ССР. Васильев В. А., Вайтекунас А. К.— В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 26. Изд-во «Наука», 1977.

Кратко сообщается о геологическом строении района, в породах которого обнаружен акцессорный редкоземельный минерал бастнезит; приводятся его оптические и физические свойства, рентгенограмма. Табл. 1, библи. 3 назв.

УДК 549.6:535.34

Новые данные о фенаксите. Дорфман М. Д., Платонова А. Н., Польшин Э. В.— В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 26. Изд-во «Наука», 1977.

Приводятся результаты исследования фенаксита с помощью некоторых спектроскопических методов— ядерной гамма-резонансной спектроскопии и оптической спектроскопии. Показано, что ионы Fe^{2+} в структуре фенаксита занимают позиции, близкие по симметрии к октаэдрической координации. Ионы Mn^{2+} , ответственные за розовую окраску фенаксита, могут частично замещаться ионами трехвалентного железа, вызывающими бурые оттенки окраски образцов. Табл. 1, библи. 2 назв., ил. 2.

УДК 549.352:553:48:43(571.51)

Гаухекорнит из медно-никелевых руд Октябрьского месторождения (первая находка в СССР). Коваленкер В. А., Евстигнеева Т. Л., Бегизов В. Д., Вяльсов Л. Н., Смирнов А. В., Краковецкий Ю. К., Балбин В. С.— В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 26. Изд-во «Наука», 1977.

Приводится описание впервые установленного на территории СССР гаухекорнита. Сообщаются результаты микроскопического, химического и рентгеновского анализов. Табл. 2, библи. 9 назв., ил. 3.

УДК 549.6

Афвиллит в карбонатных роговиках Сибири. Перцев Н. Н.— В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 26. Изд-во «Наука», 1977.

Редкий водный силикат кальция афвиллит встречен в проявлениях высокотемпературного контактового метаморфизма возле дер. Кузьмовка (р. Подкаменная Тунгуска) и возле Анакитского массива (р. Нижняя Тунгуска). В обоих объектах минерал возник при низкотемпературном гидротермальном изменении тиллеитсодержащих мраморов. Афвиллит диагностирован оптически и рентгенометрически. Табл. 1, библи. 9 назв., ил. 1.

УДК 546.791:549

Условия образования и форма нахождения U^{+} в темно-зеленом отените. Черников А. А., Дубинчук В. Т., Сидоренко Г. А.— В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 26. Изд-во «Наука», 1977.

Описывается темно-зеленый отенит, содержащий четырехвалентный уран. Минерал развит в рудопроявлении, приуроченном к мезозойским крупнозернистым биотитовым гранитам. Темно-зеленый отенит формируется только в заболоченных участках около поверхности, где циркулируют кислые восстановительные воды. Электронно-микроскопическое исследование с применением микродифракции для диагностики фаз показало наличие в отените уранинита и апатита, наличие которых по плоскостям спайности отенита изменяет цвет, удельный вес, люминесценцию, показатели преломления и другие физические свойства минерала. Табл. 1, библи. 5 назв., ил. 4.

УДК 548.54:549.61

О морфологии тундрита. Яковлевская Т. А.— В кн.: Новые данные о минералах СССР, вып. 26. Изд-во «Наука», 1977.

Сообщаются данные о габитусе и простых формах кристаллов тундрита из Хибинского массива. Библи. 3 назв., ил. 1.

**Новые данные о минералах СССР,
вып. 26**

Утверждено к печати
Институтом геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии.
Минералогическим музеем им. А. Е. Ферсмана

Редактор издательства Л. М. Бекасова
Художественный редактор И. К. Капралова
Технический редактор Л. И. Курьянова
Корректоры Л. В. Письман, Л. А. Сулханова

Сдано в набор 21/VI-1977 г.
Подписано к печати 29/XI-1977 г.
Формат бумаги 70×108^{1/16} Бумага типографская № 2
Усл. печ. л. 19,8 Уч. изд. л. 19,4
Тираж 1000 экз. Т-48653 Тип. зак. 2561
Цена 2 р.

Издательство «Наука»,
117485, Москва, В-485, Профсоюзная ул, 94а
2-я типография издательства «Наука»,
121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

ГОТОВЯТСЯ К ПЕЧАТИ КНИГИ:

Марганцевые месторождения складчатых областей СССР. М., «Наука», 1978, 20 а. л. (Институт геологии рудных месторождений, петрографии минералогии и геохимии).

В сборнике изложены исследования ниже- и среднепалеозойских марганцевых месторождений, развитых в складчатых областях Урала, Казахстана и Средней Азии, а также юго-восточной части Альпийской геосинклинали Малого Кавказа. Описаны особенности геологического строения марганцеосных районов, условия залегания рудных тел и характер распределения рудоносных фаций. Выделены и охарактеризованы генетические и промышленные типы руд. Установлены особенности минеральных сростаний и парагенетические ассоциации минералов. Намечены возможные источники рудного вещества.

Сборник рассчитан на научных работников и геологов территориальных геологических управлений, специалистов, занимающихся изучением месторождений марганцевых руд.

КУЗЬМЕНКО М. В. Геохимия тантала и генези эндогенных танталовых месторождений. М., «Наука», 1978, 15 л. (Институт минеральных, геохимии и кристаллохимии редких элементов).

Монография посвящена проблеме закономерностям распределения и концентрации тантала в эндогенных процессах и месторождениях с акцентом на месторождения гранитных формаций. Выявлены основные черты изоморфизма тантала. Установлены: главные факторы формирования танталовых месторождений, механизм обогащения богатых танталом литийфтористых расплавов-флюидов. Предложены практические рекомендации по поискам и оценке редкометальных месторождений. Намечены задачи дальнейших исследований.

Работа рассчитана на широкий круг геохимиков, минералов, петрологов, металлогенистов и геологов-производственников, изучающих граниты, пегматиты и месторождения редких элементов.

ГРИГОРЬЕВ Н. А. Бериллий в экзогенном цикле.

Бериллий — один из наиболее важных в техническом отношении, однако токсичных редких элементов. Изучение механизма и путей его экзогенной миграции представляет интерес как для решения вопроса о возможности обнаружения новых источников бериллиевого сырья, так и в связи с проблемой защиты окружающей среды от загрязнения. Судьба любого элемента на земной поверхности в значительной мере определяется в процессе выветривания эндогенных минералов-носителей. Поведение бериллия в этом процессе до недавнего времени оставалось не изученным. Сведений о геохимии его в зоне гипергенеза было очень мало. Наибольшее распространение имели теоретические представления В. М. Гольдшмидта и К. Ранкама о близости путей миграции бериллия и алюминия и А. Е. Ферсмана о быстрой адсорбции иона Be^{2+} тонкодисперсными минералами.

В конце 50-х — начале 60-х годов появились новые данные. Бериллий был обнаружен в природных водах, стал известен первый его экзогенный минерал — беарсит. Событием, окончательно показавшим необходимость пересмотра существующих представлений, оказалось выявление

ние автором экзогенных бериллиевых фосфатов. Это и определило основное направление его исследований в последующий период. В результате выяснилось, что бериллий ведет себя при выветривании как элемент промежуточный между щелочноземельными металлами, в группу которых он входит, а алюминием, с которым он имеет ряд сходных химических свойств.

При коаглизации полевых шпатов — главных эндогенных минералов-носителей больше половины атомов бериллия остается в составе каолиновых минералов. Распределение их на земной поверхности, очевидно, определяется сортирующей деятельностью водных потоков. Меньшая часть растворяется в подземных водах, но затем быстро осаждается в таких формах, что может быть относительно легко растворена вновь при изменении гидрогеохимической обстановки. Таким образом, выветривание приводит к образованию в осадочных породах резерва потенциально-подвижных атомов бериллия. Этим предопределяется возможность образования инфильтрационных бериллиевых месторождений в осадочно-вулканогенных толщах.

Поведение бериллия при выветривании горных пород и руд, содержащих эндогенную бериллиевую минерализацию, зависит от особенностей последней. Наиболее распространенный и технологически освоенный берилл весьма устойчив. Выветривание горных пород с некондиционной его вкрапленностью может приводить к образованию ценных руд. Гельвин и гадолинит наоборот легко разрушаются, а бериллий при этом выносится.

Полученные данные позволяют считать возможной разбраковку металлOMETрических аномалий по результатам приближенных определений форм нахождения бериллия в типовых пробах. Кроме того, они свидетельствуют о том, что угроза загрязнения окружающей среды может быть связана не только с появлением отходов производства, богатых этим элементом, но и с растворением части его атомов из природных образований под влиянием хозяйственной деятельности.