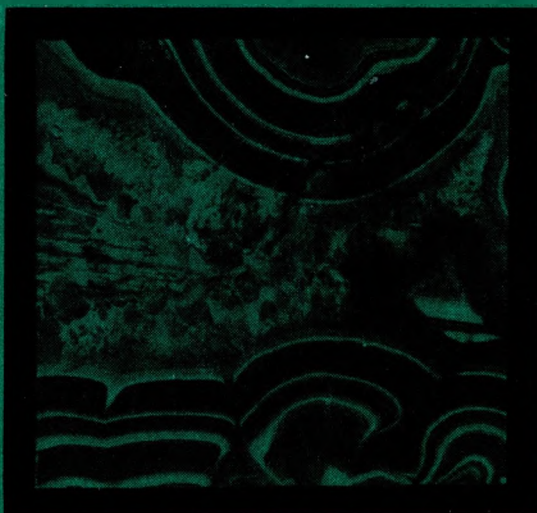
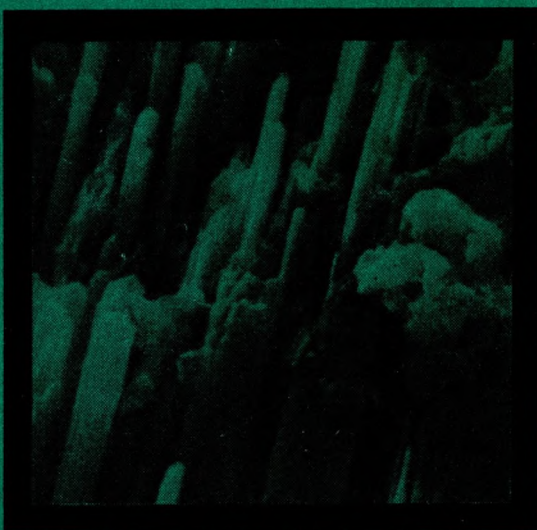


Академия наук СССР



Новые данные о минералах



АКАДЕМИЯ НАУК СССР

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ МУЗЕЙ им. А.Е. ФЕРСМАНА АН СССР

ЛАБОРАТОРИЯ
МИНЕРАЛОГИИ
Л. ПАУТОВА И К^о

НОВЫЕ ДАННЫЕ О МИНЕРАЛАХ

Выпуск 31



ИЗДАТЕЛЬСТВО "НАУКА"

МОСКВА 1983

Новые данные о минералах. М.: Наука, 1983, вып. 31.

Статьи сборника посвящены различным вопросам минералогии, кристаллохимии и генезиса минералов. Они содержат новые данные как о широко распространенных минералах (агаты, халцедон, серпентин, аквамарин, клинопироксены), так и о редких минералах (алмаз, берцеллианит, радиобарит). Ряд статей посвящен стабильности фазовых превращений в группе пироклора, настурана, природному ионному обмену при образовании оксисоединений в группе эвдиалита. Предлагается опыт диагностики минералов никеля и кобальта в проходящем свете, приводятся данные по содержанию воды и углекислоты в кварце, а также методика изучения ориентировки включений в кварце и флюорите. Освещаются особенности взаимоотношений минералов структурных типов пироклора и колумбита и микроморфологии иризирующих агатов, халцедонов, байкалита. Сообщается о результатах прецизионного изучения структуры железистого увита.

Редакционная коллегия

профессор Г.П. БАРСАНОВ (ответственный редактор)

доктор геол.-мин. наук М.Д. ДОРФМАН

кандидат геол.-мин. наук В.А. КОРНЕТОВА (ответственный редактор выпуска)

кандидат геол.-мин. наук О.Л. СВЕШНИКОВА

кандидат геол.-мин. наук М.Б. ЧИСТЯКОВА

кандидат геол.-мин. наук М.Е. ЯКОВЛЕВА

мл. н. с. А.Н. ПЕТРОПАВЛОВСКАЯ (секретарь)

ОСНОВОПОЛОЖНИК СОВЕТСКОЙ ГЕОХИМИИ

8 ноября 1983 года исполняется 100 лет со дня рождения академика Александра Евгеньевича Ферсмана — выдающегося ученого, замечательного представителя русской минералогии.

Родился А.Е. Ферсман в Петербурге в семье военного. С 1901 по 1903 г. учился в университете в Одессе, а затем с 1903 по 1907 г. в Московском университете. После окончания университета ему предоставляется возможность познакомиться с рядом известных ученых минералогических кафедр Европы. В 1912 году Александр Евгеньевич возвращается в Петербург и назначается старшим хранителем Минералогического музея Академии наук. С тех пор и до последних дней своей жизни он не порывает связи с Минералогическим музеем.

На кафедре минералогии Московского университета Александр Евгеньевич впервые встречается с В.И. Вернадским в качестве его ученика. В то время В.И. Вернадский, глава Московской минералогической школы, взамен чисто описательной науки создает новое направление, выдвигая на первый план вопросы генезиса, углубленное изучение минерала как продукта химических процессов, протекающих в земной коре, а вместе с тем и изучение истории химических элементов. К этому периоду и относится начало деятельности Александра Евгеньевича, выдающегося минералога и геохимика. Интерес к геохимии возник у Александра Евгеньевича уже в самых ранних его работах и к последнему периоду усиливается и преобладает. Александр Евгеньевич Ферсман становится одним из создателей нового направления — генетической минералогии и новой науки — геохимии. Завершением этих работ является классический четырехтомный труд "Геохимия". Но Александр Евгеньевич прежде всего был минералогом и не было бы Ферсмана — геохимика, если бы прежде всего он не был минералогом.

"Научный крутозор и интересы Александра Евгеньевича в минералогии необъятны, — писал проф. Н.А. Смольянинов в день его 60-летия. — Его интересует описательная минералогия, генетическая, региональная, прикладная; его работы вместе с тем проникнуты геохимией; его минералы, прежде всего, носители определенных химических элементов, откуда их роль в природе, место в процессах, отношение к другим минералам, практическое значение и т.д., а минералообразующие процессы, прежде всего, процессы, приводящие к распределению, накоплению и перемещению химических элементов в земной коре".

А.Е. Ферсман глубоко изучает и интересуется отдельными минералами, но даже в блестящих своих описательных работах характеристику минерала дает не отвлеченно, а в окружении других минералов, говорящих о парагенезисе, о их генетических особенностях. Примером тому является одна из первых его работ "Алмазы", написанная совместно с Гольдшмидтом (1911 г.), выдвинувшая начинающего минералога в число выдающихся знатоков драгоценного камня. "Алмаз" описан так, с таким вдохновением, как если бы автор был духовно связан с этим камнем, — пишет об этой работе Н.А. Смольянинов. В этой, казалось бы, чисто описательной работе автор на основании изучения формы и скульптуры граней выясняет генезис форм кристаллов и создает теорию образования этих форм в результате их растворения в природных условиях".

Замечательна другая его ранняя работа по магнезиальным силикатам, до сего дня не потерявшая своего научного значения. В ней автор с исключительной тщательностью



Академик А.Е. Ферсман

стью изучает весь трудно поддающийся расчленению минералогический комплекс и устанавливает определенные генетические и парагенетические соотношения между ними. Александр Евгеньевич обращает внимание на существование здесь своеобразных реакций при исключительном участии коллоидных растворов, которым до этого не придавалось особого значения. В ходе процесса возникают многочисленные необыкновенно подвижные и неустойчивые образования — силикаты. Работа является непревзойденным образцом того, как нужно подходить к минералогическим вопросам и исследованиям. Она послужила началом той области минералогии, которая называется сейчас областью изучения коры выветривания и зоны окисления и с которой связаны ряд практически важных месторождений.

Изучая драгоценные камни, Александр Евгеньевич посетил остров Эльбу с его замечательными пегматитами. Здесь впервые зародился у него интерес к пегматитам. Их изучение стало основной темой работ Александра Евгеньевича, а интерес к пегматитам сохранился у него до последних дней. С целью изучения пегматитов он посещает на Урале Ильменские горы, Липовку, Изумрудные копи, а позднее пегматиты Забайкалья, Средней Азии и др. Завершается эта многолетняя работа капитальной монографией "Пегматиты". Эта книга является одной из лучших работ А.Е. Ферсмана.

Большое внимание уделяет Александр Евгеньевич явлениям изоморфизма, которому дает новое объяснение на основе новейших достижений кристаллохимии. Цвет минералов, причина их окраски издавна интересовала Александра Евгеньевича. В 1936 г. выходит в свет монография "Цвета минералов".

Особенно широко развернулась научно-организационная деятельность А.Е. Ферсмана после Великой Октябрьской революции. Не отделяя практику от теории, он организует ряд экспедиций в Хибин, Среднюю Азию, на Урал, в Сибирь, в которых принимает непосредственное участие. Началом послужили ежегодные экспедиции сотрудников Минералогического музея Академии наук в Хибинские и Ловозерские тундры, в результате которых было открыто крупнейшее в мире апатитовое месторождение, медно-никелевые руды Мончетундры.

Вот что пишет по этому поводу сам Александр Евгеньевич Ферсман: "Среди всех переживаний прошлого, среди разнообразных картин природы, человека, хозяйства, самым ярким в моей жизни явились впечатления Хибин — целого научного эпоса, который почти 20 лет заполнял всю мою душу, силы, энергию, овладел всем моим существом, заострил волю, научную мысль, желания, надежды. Были годы, когда вся жизнь, все интересы вращались только вокруг Хибин, заостряя целеустремленность, укрепляя взаимным интересом, создавая "молодых" и "старых" хибинцев — целое племя увлеченных людей. Только этим упорством, только огромной работой над Хибинами мы смогли добиться результатов в этой стране чудес, стране, как в сказке, постепенно раскрывающей перед нами свои богатства".

Александр Евгеньевич был замечательным популяризатором. Подлинная поэзия сквозит в каждом описании минерала. Достаточно вспомнить изумительные по красоте новеллы о целостине, легенды об эвдиалите и другие, чтобы возник образ яркого живого ученого, влюбленного в минерал, сумевшего проникнуть в душу камня, в тайны его рождения. Для многих молодых людей его талантливая книга "Занимательная минералогия" определила выбор специальности, судьбу на всю жизнь.

Современная минералогия глубоко проникнута идеями школы В.И.Вернадского и А.Е.Ферсмана и каждый из советских минералогов по праву может быть назван учеником Ферсмана.

Правительство высоко оценило заслуги академика А.Е. Ферсмана и за труд "Полезные ископаемые Кольского полуострова" наградило его Государственной премией 1-й степени. Лондонское Королевское общество за минералогические и геохимические исследования наградило его чрезвычайно редко присуждаемым знаком отличия — медалью им. Воллостона, сделанной из очень редкого металла — палладия. Учение академика Ферсмана в минералогии было той могучей научной силой, которая прокладывает новые пути в науке.

Г.Л. БАРСАНОВ, М.Е. ЯКОВЛЕВА

МИКРОМОРФОЛОГИЯ ИРИЗИРУЮЩИХ АГАТОВ И ХАЛЦЕДОНОВ

Иризирующие (радужные) агаты и халцедоны встречаются редко. Иризирующие агаты обнаружены только в концентрическизональном типе, обладающем в разрезе тонкополосчатой текстурой. В иризирующих халцедонах тонкая полосчатость макроскопически не проявляется или выражена на разрезах очень неясно¹. Такой халцедон можно считать нечетковыраженным скрытым агатом. Иризация в агатах и халцедонах обнаруживается при прохождении или отражении белого света, но цветовые эффекты, как сообщает Ф.Т. Джонс [2], различимы только в пластинках, хорошо отполированных с обеих сторон, при этом наиболее ясные цвета проявляются у пластинок толщиной от 1 мм и менее, вырезанных перпендикулярно микрослоистости. На сечениях параллельных полосчатости иризация отсутствует. С.В. Раман и А. Джаяраман [3] отмечают, что максимальное пропускание света пластинками иризирующего агата наблюдается тогда, когда лучи параллельны плоскостям полосчатости, но как только параллельность нарушается, интенсивность света ослабевает и он приобретает глубоко красный цвет. Вышеупомянутые исследователи считают, что цветовая игра в агатах вызывается периодической структурой, заключающейся в параллельном расположении тонких полосок, действующих как дифракционная решетка, разлагая белый свет на его составные части. Они также отмечают, что чередующиеся полоски прозрачны, обладают разными показателями преломления и число их иногда достигает 1000 на 1 миллиметр, т.е. толщина тонких полосок опускается до 1 мкм.

Наши наблюдения проведены на обычных прозрачных шлифах, вырезанных перпендикулярно слоистости. Толщина шлифов, как известно, колеблется в пределах 0,02—0,03 мм. Иризирующие участки полосок в шлифах распознаются в одних случаях невооруженным глазом или с помощью ручной лупы при сильном солнечном освещении, в других — только при просмотре шлифов под бинокулярной лупой и под микроскопом. Под микроскопом, при объективе 3—3,5, одном николе и почти полностью закрытой диафрагме, в некоторых шлифах иризирующие участки, помещенные в темную часть поля зрения вблизи границы с освещенным центром, светятся серебристым цветом, а неиризирующие представляют однородное темное поле; исключение составляет иризация, вызываемая очень тонкой полосчатостью, различимой только при большом увеличении, в ней серебристого свечения не наблюдается.

Всего нами исследованы микроскопически шлифы 12 образцов². Шесть образцов с месторождения Кафигшем (Туркменская ССР) представлены серым просвечивающим халцедоном и молочно-белым слабо просвечивающим в тонких сколах агатом (обр. 79750—79755); один образец с Кавказа — просвечивающий халцедон, содержащий узкий около 1 мм ширины молочно-белый непросвечивающий слой, разделя-

¹ Как и в нашей статье об агатах [1], применяемые нами далее понятия "слой" относится к макроструктурному сложению агата, а выражения "полосы" и "полосочки" мы применяем в микроструктурном понимании, как проекцию микрослоистости на разрезы, секущие последнюю.

² Номера шлифов в шлифотеке Минералогического музея: 1284 и 1287—1299.

ющий светло-серую и молочную зоны (обр. 79756); два образца агата с месторождения Чайчье (Северный Тиман) — тонкослоистые концентрическизональные светло-серого и молочно-белого цвета, просвечивающие (обр. 79707, 79708); один образец агата из Судет, сложенный серыми и желтоватыми непрозрачными слоями халцедона и редкими прозрачными слоями (обр. ПДК 967); два образца неизвестных месторождений, при этом один из них буро-красный непросвечивающий агат (обр. 79757), другой — светло-серый просвечивающий халцедон (обр. 3757).

Исследование в световом микроскопе подтвердило существующие наблюдения о том, что иризирующие участки в агатах и халцедоне сложены ритмически чередующимися очень тонкими микрослоями, обладающими разными показателями преломления.

В шлифах, вырезанных перпендикулярно микрослоистости, нами выделены два типа такого переслаивания. В одном — тонкие полоски халцедона чередуются с тонкими же полосками, обладающими более высоким, чем у него, показателем преломления, в другом — с более низким.

Представители первого типа с наиболее ярко выраженной иризацией встречаются в жеодах халцедонов с месторождения Кафигшем (шд. 1287, 1289—1292). Халцедон при заполнении полостей нарастал на зернах кварца, образуя сростки концентрическизональных почек с радиальнолучистой структурой. Концентрические полосы халцедона обладают в пределах шлифа постоянной шириной и при этом некоторые иризируют либо полностью, либо отдельными участками. Наиболее ярко выраженными примерами, находящимися в нашем распоряжении для характеристики данного типа, являются шлифы 1287 и 1292, в которых цветовые эффекты различимы невооруженным глазом. Под микроскопом оказалось, что более широкие иризирующие участки в указанных шлифах состоят из нескольких самостоятельных узких полосок разной ширины (от 0,0035 до 0,3 мм), разделенных более узкими полосками неиризирующего однородного халцедона; суммарная ширина радужных участков 0,6—0,8 мм. По протяженности иризирующие полосы прерываются в нескольких местах, переходя в участки неиризирующего халцедона (рис. 1, а).

Иризирующие полосы описываемого типа при одном никеле обычно прозрачные и бесцветные, но встречаются иногда и с резко выраженным псевдохроизмом (шл. 1289 и 1292), который, как известно [3], служит указанием на тонкопластинчатую структуру (рис. 1, б). В полосах, обладающих псевдохроизмом, отмечается в проходящем свете также несколько необычная фактура материала, которую можно отождествлять с маслянистым или шелковистым блеском. Тонкополосчатая структура иризирующих полос выражена очень четко и заключается, как уже сказано, в чередовании полосок с разными показателями преломления. Полоски, выдержанные по протяженности, обладают пологой волнистостью и непостоянной шириной. Ширина тонких полосок в иризирующих участках колеблется от 0,8 до 8,5 мкм. При этом она может быть близкой у всех полосок, но может быть также разной, например бывают более широкими полоски с меньшим показателем преломления и соответственно более узкими — с большим, или ширина тех и других полосок колеблется по мере формирования иризирующей полосы, что видно на рис. 1б. Как уже отмечено в литературе [2], иризирующие полосы в халцедоновых почках пространственно тяготеют к кварцу. В одних случаях они расположены вблизи кварцевых ядер, на которых формируются и нарастают почки (шл. 1289 и 1292), в других — к кварцу, нарастающему на халцедон (шл. 1296). В последнем примере наблюдается непосредственная смена иризирующей полосы кварцевым агрегатом, в котором присутствуют тонкие резко изогнутые полоски вероятно халцедона, отлагавшегося по зонам роста кварца, обладающие более низким показателем преломления чем у кварца (рис. 2).

В скрещенных николях халцедоновые волокна в зонах иризации в одних случаях геликоидально закручены, при этом закрученность сохраняется, не меняя шага винта, также и в участках, лишенных иризации, которыми они сменяются по длине (шл. 1289 и 1292), в других закрученность волокон халцедона в радужных зонах отсут-

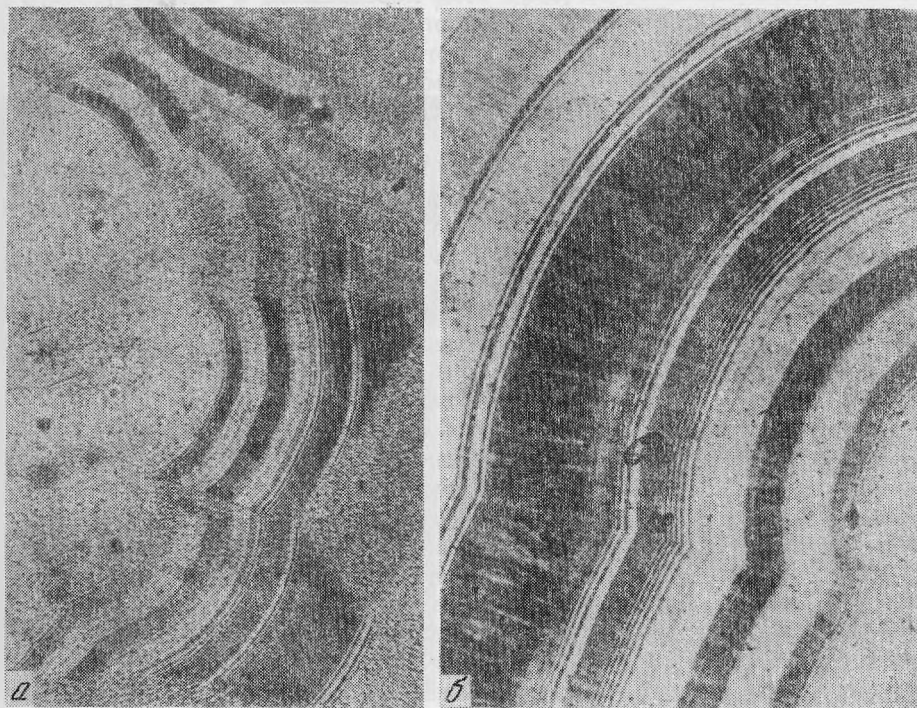


Рис. 1. Халцедон, Кафигшем, ТССР (обр. 79752, шлиф 1289)

а — черное — иризирующие участки полос с резко выраженным псевдохроизмом; серое (на продолжении черного) — неиризирующие участки; без анализаторов, увел. 45; *б* — черное — псевдохроичные иризирующие полосы, состоящие из тонких полосок или почти одинаковой, или разной ширины; без анализатора, увел. 100

стует (шл. 1296), из чего можно заключить, что иризация и геликоидальная закрученность не связаны друг с другом.

Второй тип иризации характеризуется тем, что в нем прозрачные, лишенные включений тонкие халцедоновые полоски чередуются с полосками также прозрачного халцедона, но обогащенного мельчайшими порами, заполненными газовой-водной смесью с возможным присутствием битуминозных веществ. Последние в обр. 79756 составляют 0,005%. Поры, размер которых в основном меньше 0,5 мкм, придают содержащим их полоскам буроватый оттенок и уменьшают суммарный показатель преломления, что отличает их от соседних полосок халцедона, лишенных включений (шл. 1285, 1293, 1297–1299). Этот тип иризации труднее различим, чем первый и распознается в шлифах невооруженным глазом только при сильном солнечном освещении.

Строение иризирующих полос второго типа бывает как однородным, состоящим из чередующихся тончайших полосок почти одинаковой ширины, так и неоднородным, когда тонкие полоски имеют разную ширину. Примером однородного сложения является шлиф 1293 (рис. 3), у которого ширина иризирующего слоя равна 3 мм, а составляющих ее тончайших полосок колеблется в пределах 0,8 мкм в молочном халцедоне и 1,1 мкм — в прозрачном. Сравнительно однородное сложение отмечается также в шлифе 1299, где присутствует 12 самостоятельных параллельных узких иризирующих полос, шириной 0,015–0,02 мм, разделенных более широкими (около 0,3 мм) неиризирующими полосами халцедона. Иризирующие же полосы сложены тончайшими чередующимися полосками халцедона шириной около 0,5 мкм. Неоднородная ширина тонких полосок отмечается в шлифах 1284, 1297 и 1298. В первом разрозненные иризирующие полосы с постепенно увеличивающейся шириной от 0,03 до 0,085 мм, состоят из тонких полосок, среди которых обогащенные порами имеют



Рис. 2. Агат. Биркенфельд, Оберштейн (обр. ПДК 967, шлиф 1296)

Иризирующая полоса внизу сменяется нарастающим на него кварцем, у которого видны грани кристаллов; без анализатора, увел. 800

Рис. 3. Халцедон. Кавказ (обр. 79756, шлиф 1293)

Однородное чередование тонких полосок халцедона, обогащенного включениями пор (темные) и не содержащего их (светлые); чередование полосок наблюдается в прозрачном халцедоне (внизу — светлое поле) и в молочном (вверху — темное поле). Большие черные пятна — сор в шлифе; без анализатора, увел. 630. В левом верхнем углу представлен участок из молочной части халцедона; без анализатора; увел. 1000

в основном ширину 0,5 мкм, реже 1–2 и даже 4,6 мкм в одной и той же полосе; полоски же лишенные пор имеют ширину около 2 мкм и реже менее (рис. 4). В шлифе 1297 иризирующий слой имеет ширину около 4 мм, у основания он сложен тонкими полосками халцедона одинаковой ширины равной 1 мкм, которые затем переходят в серию разобленных узких полосок шириной 2–5 мкм и редко 16 мкм, отстоящих друг от друга на расстоянии 14–22 мкм и даже более. В свою очередь перечисленные узкие иризирующие полоски состоят из чередующихся еще более тонких полосок халцедона шириной не более 0,5 мкм, при этом в полосках, обогащенных порами, последние не превышают 0,5 мкм в диаметре. В описываемом шлифе под микроскопом при сильном увеличении и ярком освещении различима цветовая игра в виде блеклого спектра.

В агатах с месторождения Чайчье, содержащих кварциновые полосы (шл. 1284 и 1299), в последних также наблюдается тончайшее ритмичное чередование зигзагообразно изгибающихся полосок с разными показателями преломления, но иризация была отмечена только однажды в узкой полоске, сложенной чередующимися тонкими полосочками, обогащенными порами и лишенными их; ширина тех и других около 0,7 мкм; в шлифе при большом увеличении и сильном освещении слабо различимы красноватые и зеленоватые цвета (шл. 1284). Обычно же иризация в кварциновых полосках отсутствует и даже в случае, когда полоска шириной 62 мкм с одного конца оказалась сложенной халцедоном, а с другого кварцином (шл. 1284), цветовая

игра отмечена только в халцедоновой части и отсутствует в кварциновой. Такое явление возможно объясняется тем, что тончайшие полосочки в кварциновой части полосы обогащены порами, размеры которых меньше длины волны видимого света, а когда величина их достигает 0,5 мкм, т.е. соизмерима с длиной волны видимого света, что наблюдается в халцедоновой части, то иризация становится различной. Строение иризирующего халцедонового конца полосы представлено на рис. 5.

Аналогичная картина чередования зигзагообразных тонких полосочек с разными показателями преломления встречена в шестоватом кварце, нарастающем на агат в шл. 1299 (рис. 6). В нем среди полосочек с более низким показателем преломления преобладают однородные и реже встречаются содержащие округлые поры размером не более 0,5 мкм иногда цепочкой вытянутые вдоль полосочек. Определить состав полосочек с низким показателем преломления не представляется возможным, но вероятнее всего они принадлежат группе халцедона. По-видимому, кварц описываемой структуры образовался в процессе зонарного роста, сопровождающегося нарастанием на гранях ромбоэдра тонких зоннок группы халцедона, иногда содержащего поры. Ритмичное чередование полосочек кварца с полосочками, сложенными минералами группы халцедона, вызывает иризацию, различимую под бинокулярной лупой.

Несколько иной тип иризации обнаружен в молочно-белом агате с месторождения Кафигшем, Таджикской ССР, обогащенном мельчайшими порами (обр. 79751 шл. 1288). Разрозненные иризирующие участки полос, наибольшая величина которых 0,8 мм в длину и 0,09 мм в ширину (рис. 7, а), сложены из тончайших полосок трех видов: прозрачные, обладающие наибольшим показателем преломления и имеющие ширину около 2 мкм, прозрачные халцедоновые шириной до 9 мкм с показателем преломления меньше, чем у первых и полоски, обогащенные мелкими порами шириной в среднем около 2 мкм с наименьшим показателем преломления. Все три составные части иризирующих полос отражены на рис. 7, б, где видно, что поры образуют цепочки вдоль верхней границы халцедоновых полосок и нижней — прозрачных полосок с наибольшим показателем преломления, тогда как на верхнюю границу последних халцедон нарастает непосредственно и поры отсутствуют. При переходе по протяженности иризирующих участков полос в неиризирующие, в последних иногда различимы слабо проявленные параллельные цепочки пор.

Наконец, необходимо охарактеризовать краснокоричневый непрозрачный агат (обр. 79757 шл. 1294 и 1295), обогащенный округлыми образованиями гематита красного цвета размером от 7 мкм и менее и аналогичными по форме и размерам бесцветными включениями анизотропного ближне не определенного минерала. Наибольшая ширина иризирующих слоев в агате около 2,4 мм. Ритмичность тончайших полосок очень четкая и постоянная (рис. 8). Ширина полосочек с меньшим показателем преломления — 1 мкм, с большим — 2 мкм. Особенность этого образца состоит в том, что в нем, несмотря на обилие включений, иризация при солнечном освещении различима невооруженным глазом.

Из наших наблюдений следует, что во всех изученных шлифах иризация халцедона и агатов связана с их структурно-текстурными особенностями, состоящими в чередовании тончайших полосок с разными показателями преломления. Эти наблюдения полностью совпадают с данными Ф.Т. Джонса [2] и дополняют их новыми сведениями, заключающимися в том, что существует два типа полосчатости, вызывающей иризацию. В одном типе чередуются полоски халцедона с полосками иного минералогического состава, обладающими более высокими показателями преломления, но с такой же как у халцедона оптической ориентировкой (оси N_g лежат в плоскости полосчатости). Следовательно, этот тип полосчатости связан с чередованием двух кристаллических веществ — одно представлено халцедоном, а о другом мы можем высказать только предположение, что оно принадлежит кварцу. Предположение это основано на следующих наблюдениях: 1) тонкая ритмичность микроскопически различимых халцедоновых и кварцевых полос существует в концентрическизональных агатах [1]; 2) тончайшая кристаллизация кварца на плоскостях расщепления ага-

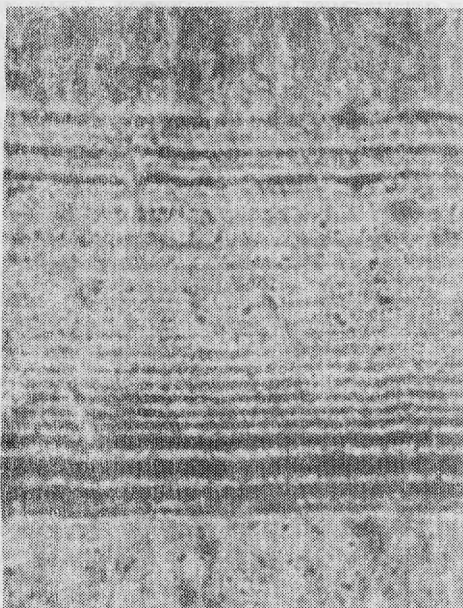


Рис. 4. Агат, Чаичье, Северный Тиман (обр. 79708, шлиф 1284)

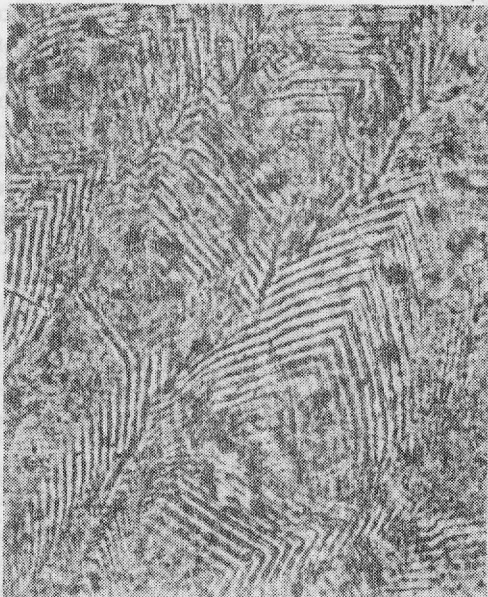
Иризирующая полоса, состоящая из тонких полосок разной ширины; без анализатора; увел. 630

Рис. 5. Агат, Чаичье, Северный Тиман

Иризирующая полоса, сложенная тонкими полосочками халцедона, содержащего черочки пор однородного размера и чередующегося с полосочками халцедона, не содержащего пор; без анализатора; увел. 630

Рис. 6. Агат, Чаичье, Северный Тиман (обр. 79707, шлиф 1299)

Тонкая зигзагообразная полосчатость в шестоватом кварце: без анализатора, увел. 1200



та с месторождения Чаичье установлена электронным микроскопом; размер кристалликов от 0,25 до 2,3 мкм, ориентировка осей c у них параллельная плоскости расслаивания: 3) в шл. 1288 вблизи иризирующего участка присутствует полоска шириной 15 мкм с показателем преломления выше, чем у примыкающего халцедона; у основания полоски ориентировка слагающих ее зерен такая же как у халцедона, т.е. они имеют отрицательное удлинение, а у верхней границы зерна приобретают положительное удлинение; такое поведение зерен может быть объяснено нарастанием кристаллов кварца на волокнах халцедона как а затравках и соответственно наследовани

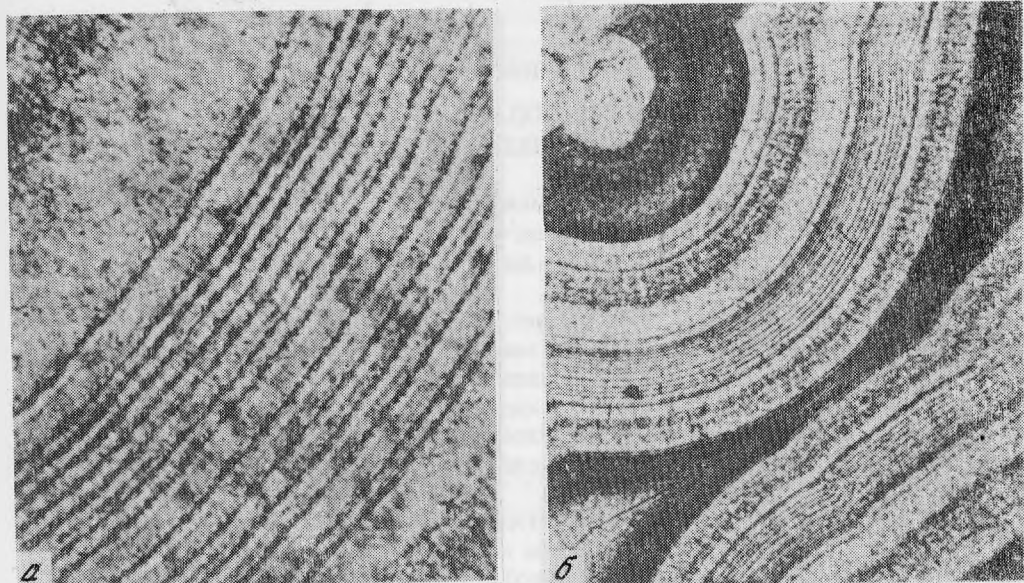


Рис. 7. Агат, Кафигшем, ТССР (обр. 79751, шлиф 1288)

a — узкие прерывающиеся иризирующие полосы (в пределах фигурных скобок); без анализатора, увел. 100; *b* — чередование трех типов тонких полосок: серые — халцедон; черные — халцедон обогащенный порами; светло-серые — полоски с показателем преломления большим, чем у халцедона (кварц?); без анализатора, увел. 500

ем его ориентировки, а при дальнейшем росте происходит поворот кристаллов кварца осью "С" перпендикулярно субстрату [5], что отмечалось у кварцевых полосок в агатах [1]; 4) в шл. 1296 в одном из иризирующих участков присутствует полоска шириной 5 мкм с большим показателем преломления, чем у халцедона, верхняя граница которой имеет очертания, соответствующие граням кристаллов кварца, что отмечалось в агатах с микроскопически различными кварцевыми полосами [1].

Итак, иризация данного типа вызывается чередованием полосок халцедона и кварца. Ширина полосок кварца 1,7–3,5 мкм. Ширина переслаивающихся с ними полосок халцедона в одних случаях такая же, как ширина кварцевых полосок, в других более узкая, с трудом различима под микроскопом и в третьих — достигает 8–48 мкм, а по данным Ф.Т. Джонса [2] может быть 62 и даже 250 мкм. Максимальное количество таких полосок, наблюдавшихся нами, составляет около 45 в 0,1 мм, но присутствуют также полоски, состоящие всего из 2–3 тонких полосочек и даже бывают представлены всего только одной полосочкой шириной до 4 мкм, опоясывающей волокна халцедона (рис. 9). В другом типе иризация халцедона и агатов вызывается ритмичным чередованием отложений халцедонового субстрата, насыщенного мелкими порами, заполненными газово-водной смесью с соответственным образованием тончайших полосок халцедона, лишенного микроскопически различных пор, и халцедона, обогащенного порами. Последние обладают суммарно более низкими, чем у первых показателями преломления. Ширина полосок халцедона, обогащенных порами, колеблется от 0,5 до 1–2 и редко 4,6 мкм, а полосок, лишенных пор, 0,5–2 мкм. Ширина иризирующих полос варьирует от 15 мкм до 3 мм. Наибольшее количество полосок в 0,1 мм составляет около 120.

Подобная, но более грубая ритмичность в халцедоне, различима под микроскопом при небольших увеличениях, уже отмечена нами ранее (1), однако она не вызывает иризации, что возможно связано или со значительно большей шириной чередующихся слоев, или с преобладанием более крупных пор.

Описанные два типа иризации являются крайними и поскольку они образуются

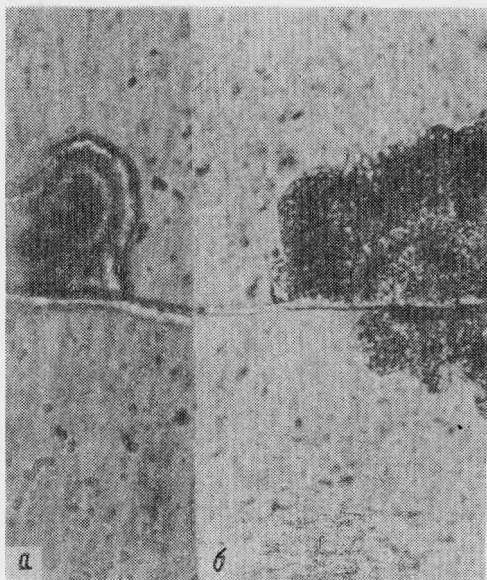
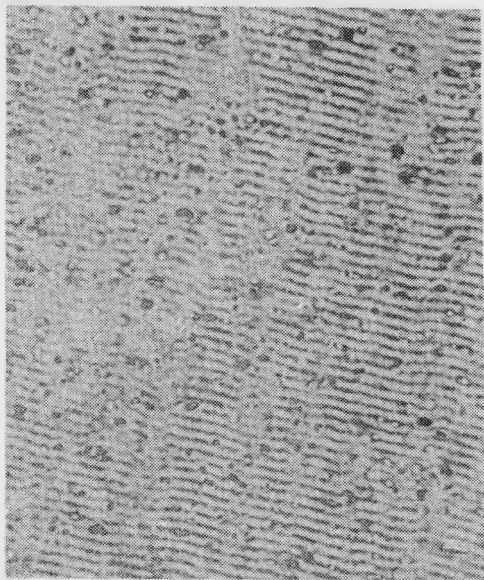


Рис. 8. Агат красновато-коричневый. Месторождение неизвестно (обр. 79757, шлиф 1294 и 1295)
Однородная тонкая полосчатость иризирующего слоя, обогащенного пылевидными включениями гематита и прозрачного минерала; без анализатора; увел. 450

Рис. 9. Халцедон, Кафигшем, ТССР

Волосовидная полоска в средней части рисунков имеет более высокий показатель преломления (кварц?), чем окружающий ее халцедон. *a* — обр. 79753, шлиф 1290, темное пятно — пленка гидроксидов железа; без анализатора, увел. 600; *b* — обр. 79750, шлиф 1287, темное поле — агрегат тонкозернистого сульфата (?); без анализатора, увел. 250

независимо друг от друга, то всегда возможно наложение их и формирование более сложного типа подобного наблюдаемому в обр. 79751, в котором иризирующие участки состоят из таких полосок кварца, халцедона и пор.

Таким образом, как показали наши исследования, цветовая игра в халцедоне и агатах явление более распространенное, чем предполагалось до сих пор, и обнаружить ее можно не только в макропластинках, но также и в шлифах.

Цветовая игра в агатах и халцедоне, как уже установлено, связана с интерференцией света, которая вызывается присутствующими в них слоями и полосами, состоящими из ритмично чередующихся тонких полосочек вещества с разными показателями преломления, действующими как дифракционная решетка. Цветовая гамма возникает при прохождении света через такие участки и при отражении его от них тогда, когда пластинки или шлифы вырезаны по плоскостям перпендикулярным (или близким) к микрослоистости халцедонов и агатов с указанными особенностями их структуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Барсанов Г.П., Яковлева М.Е. Минералогия, макро- и микроморфологические особенности агатов. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1982, вып. 30.
2. Jones F.T. Ires agate. — Amer. Miner. 1952, v. 37, N 7—8.
3. Raman C.V., Jagaraman A. The structure and optical behaviour of iridescent agate. — Proc. Indian Acad. Sci., 1953, v. 38, ser. A, N 3.
4. Татарский В.Б. Кристаллооптика и иммерсионный метод определения вещества. Л.: ЛГУ, 1949.
5. Григорьев Д.П. Онтогенез минералов. Львов, 1961.

Р.А. ВИНОГРАДОВА

ДИАГНОСТИКА МИНЕРАЛОВ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА
В ПРОХОДЯЩЕМ СВЕТЕ

Определение минерального состава кобальт-никелевых руд и прежде всего минеральной формы нахождения Ni и Co в них — по-прежнему актуальная задача для работающих в области поисков, разведки, изучения и использования кобальт-никелевых месторождений.

Среди разнообразных методов, применяемых для диагностики минералов никеля и кобальта, доступным и, как показывает опыт, достаточно эффективным является оптический метод диагностики в отраженном и проходящем свете. Диагностика в отраженном свете освещена в предыдущих статьях [1, 2]. В этой статье приводятся материалы, которые могут оказаться полезными при определении минералов никеля и кобальта в проходящем свете (в шлифах и иммерсионных препаратах).

Минералы никеля и кобальта, диагностируемые в проходящем свете, относятся прежде всего к различным кислородным соединениям: силикатам, арсенатам, фосфатам, сульфатам, карбонатам, селенитам, боратам, гидроокислам, отчасти к окислам, — а также известны среди хлоридов и органических соединений. Эти минералы возникают преимущественно в экзогенных условиях и встречаются в корях выветривания ультраосновных, основных горных пород и серпентинитов или в зонах гипергенеза кобальт-никелевых рудных месторождений. Некоторые из минералов широко распространены и имеют важное промышленное или поисковое значение. Отдельные минералы (либенбергит, люсакит, бонаккордит, бунзениит, треворит), вероятно, образовались в условиях метаморфизма или при магматической кристаллизации.

Рассматриваемые минералы обычно образуют землистые агрегаты, реже хорошо выраженные мелкие кристаллы призматической, игольчатой, волокнистой или пластинчатой формы. Им свойственна специфическая и достаточно яркая окраска. Никелевые минералы имеют различный по густоте и оттенкам зеленый цвет с переходом к желто-зеленому или сине-зеленому. Кобальтовые минералы обладают розовой, розово-красной и розово-фиолетовой окраской. Реже окраска этих минералов может быть оранжево-красной, красновато-бурой, бурой, охряно-желтой, лимонной, кремовой или синей. Перед оптической диагностикой подобных по окраске минералов, встреченных в соответствующей геологической обстановке, желательнее провести простые и надежные микрохимические испытания капельным методом на присутствие Ni и Co [1].

В проходящем свете оптически охарактеризован 51 минерал никеля и кобальта. Все имеющиеся для них сведения по оптике обобщены и систематизированы в табл. 1, предназначенной для диагностики этих минералов в шлифах и иммерсионных препаратах. В таблице для каждого минерала, помимо названия, формулы, сингонии и степени распространения в природе, приводятся: осьность, оптический знак, величины показателей преломления, двупреломления, угла $2V$ и угла погасания, ориентировка оптической индикатриссы, характер плеохроизма, а также особенности морфологии и характер спайности. Минералы в табл. 1 объединены в группы: изотропные и анизотропные (одноосные и двuosные соответствующего оптического знака и неизвестного оптического знака). Внутри этих подразделений минералы расположены по возрастанию наименьшего показателя преломления.

В качестве дополнения к оптическому методу диагностики, особенно в затруднительных случаях, можно использовать также метод рентгеновской дифрактометрии или порошкографии. В связи с этим табл. 2 представляет рентгеновские характеристики минералов, приведенных в табл. 1. Минералы в табл. 2 объединены в классы в соответствии с типом химического соединения, что удобно для случая, если рассматриваемые

Таблица 1
Сводная таблица диагностических признаков минералов
никеля и кобальта в проходящем свете

№№ п/п	Название минерала, формула	Сингония	Показатели преломления; двупреломление
1	2	3	4
Изотропные			
1.	Заратит** $Ni_3 [CO_3] (OH)_4 \cdot 4H_2O$	Кубич.	$n = 1,56-1,61$
2.	Бунзенит*** NiO	Кубич.	$n = 2,23$
3.	Треворит** $NiFe_2O_4$	Кубич.	$n = 2,37 (?)$
Анизотропные			
Одноосные положительные			
4.	Жюльенит*** $Na_2Co(CSN)_4 \cdot 8H_2O$	Тетрагон	$n_o = 1,556$ $n_e = 1,642$ $N_e - N_o = 0,086$
Одноосные отрицательные			
5.	Ретгерсит** $Ni[SO_4] \cdot 6H_2O$	Тетрагон	$n_e = 1,486$ $n_o = 1,510$ $N_o - N_e = 0,024$
6.	Хошиит*** $(Mg, Ni)[CO_3]$	Тригон.	$n_e = 1,519-1,534$ $n_o = 1,711-1,728$ $N_o - N_e = 0,192-0,194$
7.	Каррбойдит*** $Ni_7Al_{4,5}[(SO_4)_{2,30}(CO_3)_{0,50}]_{2,80}(OH)_{22} \cdot 3,7H_2O$	Гексагон.	$n_{ср.} = 1,54-1,56$
8.	Сферокобальтит* $Co[CO_3]$	Тригон.	$n_e = 1,600$ $n_o = 1,855$ $N_o - N_e = 0,255$
9.	Эрдлиит** $Ni_6Al_2[CO_3](OH)_{16} \cdot 4H_2O$	Гексагон.	$n_{ср.} \approx 1,600$ $N_g - N_p$ незначит.
10.	Джамборит*** $(Ni, Co, Fe)(OH)_2(OH, S, H_2O)?$	Гексагон.	$n_e = 1,602$ $n_o = 1,607$ $N_o - N_e = 0,005$
11.	Гаспеит*** $(Ni, Mg, Fe)[CO_3]$	Тригон.	$n_e = 1,610$ $n_o = 1,830$ $N_o - N_e = 0,220$
12.	Метакирхеймерит*** $Co(UO_2)_2[AsO_4]_2 \cdot 8H_2O$	Тетрагон.	$n_e = 1,617$ $n_o = 1,644$ $N_o - N_e = 0,027$
13.	Ривесит*** $Ni_6Fe_2[CO_3](OH)_{16} \cdot 4H_2O$	Тригон.	$n_e = 1,650$ $n_o = 1,735$ $N_o - N_e = 0,085$
Двуосные положительные			
14.	Биберит** $Co[SO_4] \cdot 7H_2O$	Монокл.	$n_p = 1,477$ $n_m = 1,483$ $n_g = 1,489$ $N_g - N_p = 0,022$

Угол $2V$, угол погасания	Оптическая ориентировка	Окраска в проходящем свете	Особенности морфологии, спайность	Ссылка на литературу
5	6	7	8	9
		Изотропные		
		Зеленый, частично двупреломляющий и плеохроирующий		[3]
				[4]
				[5]
		Анизотропные		
		Одноосные положительные		
			Игольчатый	[3]
		Одноосные отрицательные		
		Бледно-зеленый	Волокнистый; Сп. по (001)	[3]
				[6]
		Голубовато-зеленый до желтовато-зеленого	Геленоподобный, войлокоподобный и тонкопластинчатый	[7]
		Плеохроирует от фиолетово-красного до розово-красного	Сп. сов. по (1011)	[3]
$2V$ – иногда до 10°		Плеохроирует от желтовато-зеленого до голубовато-зеленого		[8]
	Пл. о.о. и пластинчатости		Волокнистый или пластинчатый	[9]
		Светло-зеленый	Сп. сов. по (1011)	[10]
Иногда аномально двуосный ($2V = 0-20^\circ$)			Игольчатые и таблитчатые кристаллы; Сп. сов. по (001)	[11]
		Светло-желтый	Пластинчатый	[12]
		Двуосные положительные		
$2V = (+) 88^\circ$ $cN_g = 29^\circ$	$N_g = b$	Бесцветный до бледно-розового	Сп. сов. по (001) и (110)	[3]

Таблица 1 (продолжение)

1	2	3	4
Двуосные положительные			
15.	Никельбуссенготит*** (NH ₄) ₂ Ni[SO ₄] ₂ · 6H ₂ O	Монокл.	$n_p = 1,490$ $n_m = 1,494$ $n_g = 1,501$ $N_g - N_p = 0,011$
16.	Албриттонит*** CoCl ₂ · 6H ₂ O	Монокл.	$n_p = 1,525$ $n_m = 1,550$ $n_g = 1,576$ $N_g - N_p = 0,051$
17.	Никелистый роценит*** (Fe, Ni)[SO ₄] ₂ · 4H ₂ O	Монокл.	$n_p = 1,539$ $n_g = 1,545$ $N_g - N_p = 0,006$
18.	Никельбишофит*** NiCl ₂ · 6H ₂ O	Монокл.	$n_p = 1,589$ $n_m = 1,617$ $n_g = 1,644$ $N_g - N_p = 0,055$
19.	Смоляниновит* (структурные разности "желтого кобальта") Fe ²⁺ Ca(Co, Ni, Mg) ₃ [AsO ₄] ₄ O · 11H ₂ O	Ромбич.	$n_{ср.} = 1,620 - 1,630$ $N_g - N_p = 0,007$
20.	Кеттигит** (Zn, Co, Ni) ₃ [AsO ₄] ₂ · 8H ₂ O	Монокл.	$n_p = 1,619 - 1,662$ $n_m = 1,645 - 1,683$ $n_g = 1,680 - 1,717$ $N_g - N_p = 0,061 - 0,055$
21.	Розелит-α** Ca ₂ Co[AsO ₄] ₂ · 2H ₂ O	Монокл.	$n_p = 1,694 - 1,725$ $n_m = 1,704 - 1,728$ $n_g = 1,719 - 1,735$ $N_g - N_p = 0,025 - 0,010$
22.	Розелит-β*** Ca ₂ Co[AsO ₄] ₂ · 2H ₂ O	Трикл.	$n_p = 1,705 - 1,723$ $n_m = 1,718 - 1,737$ $n_g = 1,737 - 1,756$ $N_g - N_p = 0,032 - 0,033$
Двуосные отрицательные			
23.	Хеллиэрит*** Ni[CO ₃] ₂ · 6H ₂ O	Трикл.?	$n_p = 1,455$ $n_m = 1,503$ $n_g = 1,549$ $N_g - N_p = 0,094$
24.	Моренозит** Ni[SO ₄] ₂ · 7H ₂ O	Ромбич. (псевдотетра- гон.)	$n_p = 1,467$ $n_m = 1,489$ $n_g = 1,492$ $N_g - N_p = 0,025$
25.	Никельгексагидрит** Ni[SO ₄] ₂ · 6H ₂ O	Монокл.	$n_m = 1,469$ $n_g = 1,494$
26.	Мурхаусит** Co[SO ₄] ₂ · 6H ₂ O	Монокл.	$n_p = 1,470$ $n_g = 1,496$ $N_g - N_p = 0,026$
27.	Кашпарит*** (Mg, Co)Al ₃ [SO ₄] ₅ (OH) · 28H ₂ O	Триклин. (псевдо- монокл.)	$n_p = 1,481$ $n_m = 1,485$ $n_g = 1,487$ $N_g - N_p = 0,006$

5	6	7	8	9
		Двуосные положительные		
$cN_g = 0-4^\circ$		Плеохроирует: N_g – желтый, N_p – голубоватый	Призматический	[13]
$2V = (+) 53^\circ$ $cN_g = 3^\circ$	$b = N_m$	Плеохроирует от розового до красновато-фиолетового	Сп. сов. по (010)	[14]
		Бесцветный	Призматический	[13]
$2V = (+) 87^\circ$ $cN_g = 8^\circ$	$b = N_m$	Слабо плеохроирует от светло-зеленого до зеленого	Сп. сов. по (001)	[15]
Угасание прямое		Тонковолокнистый		[16] [17, 18]
$2V = (+) 77^\circ-85^\circ$ $cN_g = 32^\circ-37^\circ$	$N_p = b$	Бледно-розовый, слабо плеохроирует	Призматические или волокнистые кристаллы Сп. по (010)	[3, 19]
$2V = (+) 75^\circ-60^\circ$ $aN_m = 12-20^\circ$	пл.о.о-(010)	Плеохроирует: N_p – темно-розовый; N_m – бледно-розовый; N_g – почти бесцветный	Пластинчатый Сп. сов. по (010)	[3, 18]
$2V = (+) 80^\circ-90^\circ$ $cN_g = 30^\circ$		Плеохроирует: N_p – ярко-розовый, N_m – светло-розовый, N_g – почти бесцветный	Полисинтетич. двойники и зональность; сп. сов. по (010)	[18, 20]
$2V \approx (-) 85^\circ$		Двуосные отрицательные Слабый плеохроизм в зеленовато-голубых тонах	Сп. в 3-х направл.; тонкие полисинтетич. двойники	[21]
$2V = (-) 42^\circ$	$N_g = a$ $N_p = b$		Игольчатый, волокнистый	[3]
cN_g до 45°			Сп. сов. (010); пластинчатые кристаллы	[22]
$2V = (\mp) 10^\circ$		Плеохроирует в розовых тонах: $N_p \gg N_g$		[23]
	$N_m \wedge$ спайн. = 30°		Тонкоигольчатый и волокнистый; характерны спайн., полисинтетич. двойники	[24, 3]

Таблица 1 (продолжение)

1	2	3	4
Двуосные отрицательные			
28.	Никельблётит (никельстраханит) *** $\text{Ni}_2\text{Ni}[\text{SO}_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Монокл.	$n_p = 1,513$ $n_m = 1,518$ $n_g = 1,520$ $N_g - N_p = 0,007$
29.	Никельвермикулит*** $(\text{Mg}, \text{Ca})_{0,35}(\text{Mg}, \text{Ni}, \text{Al}, \text{Fe})_3$ $[(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_{10}] (\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Монокл.	$n_p = 1,542$ $n_m = n_g = 1,573$ $N_g - N_p = 0,031$
30.	Пимелит* (Ni-сапонит) $(\text{Ni}, \text{Mg})_3 [\text{Si}_4\text{O}_{10}] (\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Монокл.	$n_{\text{ср.}} = 1,595$ $N_g - N_p = 0,014 - 0,018$
31.	Виллемсеит*** (Ni-талк) $(\text{Ni}, \text{Mg})_3 [\text{Si}_4\text{O}_{10}] (\text{OH})_2$	Монокл.	$n_p = 1,600$ $n_m = 1,652$ $n_g = 1,655$ $N_g - N_p = 0,055$
32.	Кабрерит кобальтовый*** $(\text{Ni}, \text{Mg}, \text{Co})_3 [\text{AsO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Монокл.	$n'_p = 1,600$ $n'_g = 1,650$
33.	Кабрерит** $(\text{Ni}, \text{Mg})_3 [\text{AsO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Монокл.	$n_p = 1,620$ $n_m = 1,654$ $n_g = 1,689$ $N_g - N_p = 0,069$
34.	Аннабергит* $\text{Ni}_3 [\text{AsO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Монокл.	$n_p = 1,622$ $n_m = 1,658$ $n_g = 1,687$ $N_g - N_p = 0,055$
35.	Эритрин* $\text{Co}_3 [\text{AsO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Монокл.	$n_p = 1,626$ $n_m = 1,661$ $n_g = 1,699$ $N_g - N_p = 0,073$
36.	Непуит* $\text{Ni}_6 [\text{Si}_2\text{O}_{10}] (\text{OH})_8$	Монокл.	$n_p = 1,625 - 1,629$ $n_g = 1,643 - 1,665$ $N_g - N_p = 0,018 - 0,036$
37.	Нимит*** (Ni - хлорит) $(\text{Ni}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_6 [\text{AlSi}_3\text{O}_{10}] (\text{OH})_8$	Монокл.	$n_p = 1,637$ $n_m = n_g = 1,647$ $N_g - N_p = 0,010$
38.	Кобальтомениит*** $\text{Co}[\text{SeO}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Монокл.	$n_p = 1,681$ $n_m = 1,728$ $n_g = 1,769$ $N_g - N_p = 0,088$
39.	Альфелдтит*** $\text{Ni}[\text{SeO}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Монокл.	$n_p = 1,703$ $n_m = 1,744$ $n_g = 1,786$ $N_g - N_p = 0,083$
40.	Люсакит*** (Co - ставролит) $(\text{Fe}, \text{Co})\text{Al}_4 [\text{SiO}_4]_2\text{O}_2 (\text{OH})_2$	Ромбич.	$n_p = 1,739$ $n_m = 1,746$ $n_g = 1,753$ $N_g - N_p = 0,014$

5	6	7	8	9
Двуосные отрицательные				
$2V = (-) 60-70^\circ$			Таблитчатые кристаллы	[25]
$2V = (-) 8^\circ-0^\circ$		Плеохроирует: N_p – светло-зелен., $N_m = N_g$ – светло-буро-зеленый	Сп. сов. – по (001)	[26]
$2V = (-) 30-80^\circ$			Сп. сов. по (001)	[27]
$2V = (-) 27^\circ$			Пластинчатый; сп. сов. по (001)	[28]
$cN_g = 35^\circ$		Не плеохроирует	Зерна удлинённой формы. Сп. по (010), ясная	[29]
$2V = (-) 60^\circ$ $cN_g = 33^\circ$	$N_p = b$		Удлиненные зерна; сп. по (010) сов.	[3]
$2V = (-) 84^\circ$ $cN_g = 35^\circ$	$N_p = b$	Слабо плеохроирует в зеленоватых тонах	Призматические или таблитчатые кристаллы, иногда зональные, сп. сов. по (010)	[3, 18, 30]
$2V = (-) 89^\circ$ $cN_g = 31^\circ$	$N_p = b$	Плеохроирует: N_p – бледно-розовый, N_m – бледно-фиолетовый, N_g – красный	Призматические или таблитчатые кристаллы, иногда зональные; сп. сов. по (010)	[3, 18, 30]
$2V = (-) \text{ до } 12^\circ$		Плеохроирует: N_p – зеленый, $N_m = N_g$ – желто-зеленый	Сп. сов. по (001)	[27]
$2V = (-) 15^\circ$		Слабо плеохроирует: N_g – яблочно-зеленый, N_p – зеленовато-желтый	Сп. сов. по (001)	[31]
$2V = (-) 83^\circ$ $cN_g = 13^\circ$		Слабо плеохроирует в розовато-красных тонах	Зерна удлиненные или удлиненно-пластинчатые	[32]
$2V = (-) 87^\circ$ $cN_g = 12^\circ$	$N_m = b$	Слабо плеохроирует в зеленых тонах	Сп. сов. по (010) и (103) Зерна удлиненные или удлиненнопластинчатые	[32, 33]
$2V = (-) \sim 90^\circ$		Плеохроирует: N_p – кобальтово-синий, N_m – фиолетово-синий, N_g – фиолетовый	Сп. по (010)	[27]

Таблица 1 (окончание)

1	2	3	4
Двуосные отрицательные			
41.	Либенбергит*** (Ni - оливин) (Ni, Mg, Fe) ₂ [SiO ₄]	Ромбич.	$n_p = 1,820$ $n_m = 1,854$ $n_g = 1,888$ $N_g - N_p = 0,068$
Неизвестного оптического знака			
42.	Эплоуит (апловит)*** Co[SO ₄] · 4H ₂ O	Монокл.	$n_{ср.} \sim 1,528 - 1,536$
43.	Фалькондоит*** (Ni - сепиолит) (Ni _{0,58} Mg _{0,42}) ₂ [Si ₆ O ₁₅] (OH) ₄ · 8H ₂ O	Ромбич.	$n_{ср.} < 1,55$ $N_g - N_p = 0,01 - 0,02$
44.	Пекораит*** (Ni - клинохризотил) Ni ₆ [Si ₄ O ₁₀] (OH) ₈	Монокл.	$n_{ср.} = 1,565 - 1,603$
45.	Хонессит*** (водный основной сульфат Ni и Fe ³⁺)	Синг.?	$n_{ср.} \sim 1,615$ $N_g - N_p$ - очень низкое
46.	Отуэйит*** Ni ₂ [CO ₃] (OH) ₂ · H ₂ O	Ромбич.	$n_p = 1,650$ $n_g = 1,720$ $N_g - N_p = 0,070$
47.	Кассидит*** Ca ₂ (Ni, Mg)[PO ₄] ₂ · 2H ₂ O	Триклин.	$n_p = 1,64 - 1,65$ $n_g = 1,67 - 1,68$ $N_g - N_p = 0,030$
48.	Ховахсит ("бурый кобальт")* Fe ₂₋₄ ³⁺ Co ₀₋₃ (Co, Ni, Mg) _{4-1,5} [AsO ₄] ₄ O ₁₋₄ · · (16-6H ₂ O)	Синг.?	$n_{ср.} = 1,660 - 1,730$
49.	Глаукосферит*** (Cu, Ni) ₂ [CO ₃] (OH) ₂	Монокл.	$n_p = 1,69 - 1,71$ $n_m = n_g = 1,83 - 1,85$ $N_g - N_p = 0,140$
50.	Гидроокисел никеля*** (Уильямса) Ni(OH) ₂	Тригон.	$n_{ср.} = 1,88$
51.	Боннакордит*** Ni ₂ Fe[BO ₃]O ₂	Ромбич.	$n_p = 1,9$ (вычисл. 2,2)
Примечание. * распространенные, ** мало распространенные, *** редкие.			

Таблица 2
Рентгеновская характеристика минералов никеля и кобальта

Класс соединений	Название минерала	№ минерала в табл. 1	Сингония
1	2	3	4
	Виллемсеит***	31	Монокл.
Силикаты	Либенбергит***	41	Ромбич.

5	6	7	8	9
		Двуосные отрицательные		
$2V = (-) 88^\circ$		Плеохроирует: $N_m \approx N_p$ – бесцветный до бледно-зеленого; N_g – зелено-вато-желтый		[34]
		Неизвестного оптического знака		
		Слегка розоватый		[23]
	Удлинение пологит.		Волокнистый	[35]
				[36]
Угол погасания 12°	Удлинение пологит.		Неясно волокнистый	[37]
Погасание прямое		Светло-зеленый, слабо плеохроирует	Волокнистый	[38]
		Бесцветный	Сп. сов. по (001)	[12]
			Гелевидный, тонкодисперсный	[18, 39]
$cN_g = 7^\circ$	Удлинение пологит.	Плеохроирует: N_p – зеленый, $N_g \sim N_m$ – желто-зеленый	Волокнистый, сферолитовый	[40]
			Пластинчатый	[5]
		Красновато-бурый	Тонкопризматический, игольчатый	[41]

Пространственная группа	Параметры элементарной ячейки	Интенсивные линии порошковой дифракции	Ссылки на литературу
5	6	7	8
$C_2^6 - C2/c$	$a_0 = 5,138$ $b_0 = 9,149$ $c_0 = 18,994$ $\beta = 99^\circ 59'$	9,30 (100); 4,57 (16); 3,12 (28); 2,503 (23)	[28]
$D_{2h}^7 - Pbnm$	$a_0 = 4,727$ $b_0 = 10,191$ $c_0 = 5,955$	2,759 (90); 2,503 (80); 2,442 (100); 1,738 (90)	[34]

Таблица 2 (продолжение)

1	2	3	4
	Люсакиит***	40	Ромбич.
Силикаты	Непуит*	36	Монокл.
	Никельвермикулит***	29	Монокл.
	Нимит***	37	Монокл.
	Пекораит***	44	Монокл.
	Пимелит**	30	Монокл.
	Фалькондоит***	43	Ромбич.
Арсенаты, фосфаты	Аннабергит*	34	Монокл.
	Аэругит*** $Ni_3As_3O_{16}$	Оптически не охарактеризован	Монокл.
	Кабрерит**	33	Монокл.
	Кабрерит кобальтовый***	32	Монокл.
	Кассидит***	47	Триклин.
	Ксантиозит*** $Ni_3[AsO_4]$	Оптически не охарактеризован	Монокл.
	Кёттигит**	20	Монокл.
	Метакирхеймерит***	12	Тетрагон.

5	6	7	8
$D_{2h}^{1,7} - Ccm$	$a_0 = 7,88$ $b_0 = 16,65$ $c_0 = 5,66$		[44]
$C_2 - C_2^3$ $Cm - C_s^3$ $C_2/m - C_{2h}^3$	$a_0 = 5,29$ $b_0 = 9,18$ $c_0 = 14,55$ $\beta = 93^\circ$	7,26; 3,61; 2,480; 2,425; 1,527; 1,494	[27]
$C_s^4 - Cc$			[26]
$C_{2h}^1 - P_2/m$	$a_0 = 5,320$ $b_0 = 9,214$ $c_0 = 14,302$ $\beta = 97^\circ 06'$	14,2 (25); 7,10 (100); 4,74 (6); 3,55 (45)	[31]
		7,43 (8); 4,50 (5); 3,66 (6); 2,620 (5); 1,529 (6)	[36]
$C_s^4 - Cc$	$a_0 = 13,5$ $b_0 = 29,9$ $c_0 = 5,24$	12,07 (100); 3,36 (30); 3,19 (25); 2,61 (30); 2,57 (35); 2,44 (30)	[27] [35]
$C_{2h}^3 - C_2/m$	$a_0 = 10,14$ $b_0 = 13,31$ $c_0 = 4,71$ $\beta = 104^\circ 45'$	7,77 (5); 6,62 (7); 6,29 (6); 3,19 (10); 2,998 (9); 1,680 (8); 1,649 (8); 1,557 (9); 1,077 (7)	[18, 30]
$C_2 - C_2^3$ $Cm - C_s^3$ или $C_2/m - C_{2h}^3$	$a_0 = 10,29$ $b_0 = 5,95$ $c_0 = 9,79$ $\beta = 110^\circ 19'$	5,05; 3,76; 2,862; 2,492; 2,329; 2,060; 1,485	[42]
		9,20 (3); 8,91 (4); 6,73 (10); 3,19 (8); 2,989 (8); 2,711 (6); 1,666 (9); 1,637 (9)	[43]
		7,68 (8); 6,63 (10); 3,43 (10); 3,18 (8); 2,98 (9); 2,69 (8); 1,656 (9); 1,632 (8)	[29]
$C_1^1 - P\bar{1}$	$a_0 = 5,71$ $b_0 = 5,73$ $c_0 = 5,41$ $\alpha = 96^\circ 49,5'$ $\beta = 107^\circ 21,5'$ $\gamma = 104^\circ 35'$	3,23 (65); 3,13 (48); 3,03 (90); 2,70 (100); 2,67 (79)	[12]
$C_{2h}^5 - P_2,1/c$	$a_0 = 10,17$ $b_0 = 9,558$ $c_0 = 5,77$ $\beta = 92^\circ 58'$	4,32; 3,46; 2,61; 2,529; 1,544; 1,527; 1,492; 1,436	[42]
$C_{2h}^3 - C_2/m$	$a_0 = 10,240$ $b_0 = 13,401$ $c_0 = 4,752$ $\beta = 105,07^\circ$	3,220 (50); 3,006 (50); 2,994 (90); 2,734 (60); 2,462 (50)	[19]
$D_{2h}^2 - P4/nmm$	$a_0 = 7,15$ $c_0 = 8,62$	8,55 (10); 5,07 (6); 4,30 (6); 3,56 (10); 3,41 (5); 3,00 (6); 2,52 (5)	[11]

Таблица 2 (продолжение)

1	2	3	4
	Розелит- α **	21	Монокл.
Арсенаты, фосфаты	Розелит- β ***	22	Триклин.
	Смоляниновит*	19	Ромбич.
	Ховахсит*	48	
	Эритрин*	35	Монокл.
Сульфаты	Биберит**	14	Монокл.
	Каррбойдит***	7	Гексагон.
	Кашпарит***	27	Триклин. (псевдо- монокл.)
	Моренозит**	24	Ромбич. (псевдо- тетрагон.)
	Мурхаусит***	26	Монокл.
	Никельбледит*** (никельастраханит)	28	Монокл.
	Никельбуссенгетит***	15	Монокл.
	Никельгексагидрит***	25	Монокл.
	Ретгерсит**	5	Тетрагон.

5	6	7	8
$C_{2h}^5 - P2_1/c$	$a_0 = 5,61$ $b_0 = 12,83$ $c_0 = 5,61$ $\beta = 100^\circ 45'$	6,32; 3,66; 3,11; 2,73; 2,07; 1,79	[18]
$C_i^1 - P\bar{1}$	$\alpha = 90^\circ 21'$ $\beta = 91^\circ$ $\gamma = 89^\circ 20'$ $a_0 = 6,40$ $b_0 = 11,72$ $c_0 = 21,9$	3,55 (4); 3,07 (10); 2,77 (8); 1,92 (4) 21,94; 11,58; 3,20; 2,92; 1,642; 1,486	[18, 20] [16, 17, 18]
		Обычно рентгеноаморфен. Иногда фиксируется 4 слабых отражения, близких к смоля- ниновиту: 11,9-12,1; 3,27-3,30; 2,7; 2,5	[18, 39]
$C_{2h}^3 - C2/m$	$a_0 = 10,20$ $b_0 = 13,37$ $c_0 = 4,74$ $\beta = 105^\circ 01'$	8,52 (4); 6,85 (7); 3,23 (9); 3,010 (10); 2,729 (8); 2,319 (7); 1,679 (6); 1,485 (6); 1,041 (6)	[18, 30]
$C_{2h}^5 - P2_1/c$	$a_0 = 14,13$ $b_0 = 6,55$ $c_0 = 11,00$ $\beta_0 = 105^\circ 05'$ $a_0 = 9,14$ $c_0 = 10,34$	4,87 (100); 4,82 (55); 3,76 (75); 3,71 (20); 2,725 (25) 10,5 (оч. сильн.); 5,25 (сильн.); 3,48 (средн.); 2,55 (средн.); 1,51 (средн.)	[44, 45] [7]
		4,83 (100); 4,25 (90); 4,12 (80); 3,48 (70); 1,92 (60)	[24]
$D_2^4 - P2_1 2_1 2_1$	$a_0 = 11,8$ $b_0 = 12,0$ $c_0 = 6,81$	5,3 (6); 4,20 (10); 2,85 (4); 2,65 (3)	[43]
$C_{2h}^6 - C2/c$	$a_0 = 10,0$ $b_0 = 7,2$ $c_0 = 24,3$ $\beta = 98^\circ 22'$	4,39 (10); 4,01 (6); 2,91 (5)	[23]
$C_{2h}^5 - P2_1/a$	$a_0 = 10,87$ $b_0 = 8,07$ $c_0 = 5,46$ $\beta = 100^\circ 43'$	4,466 (9); 4,193 (7); 3,720 (6); 3,223 (10); 3,290 (8); 2,589 (6)	[25]
$C_{2h}^3 - P2_1/a$	$a_0 = 9,21$ $b_0 = 12,46$ $c_0 = 12,50$ $\beta = 106^\circ 52'$	2,076 (4); 1,859 (3); 1,806 (6); 1,493 (3)	[13]
$C_{2h}^4 - C2/c$	$a_0 = 9,84$ $b_0 = 7,17$ $c_0 = 24,0$ $\beta = 97^\circ 30'$	4,35 (10); 3,98 (9); 3,89 (7); 2,89 (9); 2,27 (7); 1,990 (7)	[22]
$D_4^2 - P4_1 2_1 2$	$a_0 = 6,79$ $c_0 = 18,28$	4,26 (10); 2,96 (8); 2,72 (9); 2,57 (9); 2,34 (8); 2,13 (10)	[44, 45]

Таблица 2 (продолжение)

1	2	3	4
	Роценит никелистый***	17	Монокл.
	Хонессит***	45	?
	Эплюит***	42	Монокл.
Карбонаты	Гаспеит***	11	Тригон.
	Глаукоферит***	49	Монокл.
	Заратит**	1	Кубич.
	Никелькарбонат***	Оптически не охарактеризован	Тригон.
	Отуэйит***	46	Ромбич.
	Ривесит***	13	Тригон.
	Сферокобальтит*	8	Тригон.
	Хеллиэрит***	23	Триклин. (?)
	Хошиит***	6	Тригон.
	Эрдиит**	9	Гексагон.
Бораты	Бонаккордит***	51	Ромбич.
Селениты	Альфельдит***	39	Монокл.

5	6	7	8
	$a_0 = 5,87$ $b_0 = 13,48$ $c_0 = 8,03$ $\beta = 91^\circ 5'$	2,112 (7); 1,961 (3); 1,937 (3); 1,881 (3)	[13]
$C_{2h}^5 - P2_1/n$	$a_0 = 5,94$ $b_0 = 13,56$ $c_0 = 7,90$ $\beta = 90^\circ 30'$	8,7 (10); 4,33 (2); 2,67 (2); 1,542 (2)	[37]
	$a_0 = 5,94$ $b_0 = 13,56$ $c_0 = 7,90$ $\beta = 90^\circ 30'$	5,44 (9); 4,46 (10); 3,95 (8); 3,39 (6); 2,95 (7)	[23]
	$a_0 = 4,621$ $c_0 = 14,93$ или $a_{rh} = 5,65$ $\alpha = 48^\circ 18'$	3,543 (36); 2,741 (100); 2,098 (36); 1,692 (45)	[10]
	$a_0 = 9,368$ $b_0 = 11,99$ $c_0 = 3,387$ $\beta = 92,12^\circ$	5,04 (3); 3,68 (7); 2,587 (10); 2,516 (4); 2,124 (3)	[40, 46]
$D_{3d}^6 - R3c$	$a_0 = 6,16$	9,4 (10); 6,06 (10); 3,65 (7); 3,40 (6); 3,11 (4)	[43]
	$a_{rh} = 5,85$ $\alpha = 103^\circ 40'$	3,512 (50); 2,708 (100); 2,086 (35); 1,681 (45); 1,673 (35)	[47]
	$a_0 = 10,18$ $b_0 = 27,40$ $c_0 = 3,22$	6,84 (10); 5,67 (8); 3,022 (5); 2,737 (6); 2,529 (5)	[38]
$D_{3d}^5 - R\bar{3}m$ или $C_{3v}^5 - R\bar{3}c$	$a_0 = 6,15$ $c_0 = 45,61$	7,63 (100); 3,80 (73); 2,60 (81); 2,30 (61); 1,946 (48)	[12]
$D_{3d}^6 - R\bar{3}c$	$a_{rh} = 5,92$ $\alpha = 103^\circ 22'$	3,64 (6); 2,76 (10); 1,71 (10); 1,50 (4); 1,415 (4)	[43]
	$a_0 = 6,15$ $c_0 = 45,61$	9,4 (10); 6,06 (10); 3,65 (7); 3,40 (6); 3,11 (4); 2,38 (5)	[21]
$D_{3d}^6 - R\bar{3}c$	$a_0 = 4,637$ $c_0 = 5,004$ или $a_{rh} = 5,673$ $\alpha = 48^\circ 15'$	2,739 (10); 2,103 (9); 1,698 (8)	[6]
	$a_0 = 3,018$ $c_0 = 22,58$	7,53 (10); 3,763 (8); 2,546 (8); 2,262 (7); 1,918 (7); 1,509 (5); 1,479 (5)	[8] Установлено, что по составу и свойствам эрдлит аналогичен таковиту [48]
$D_{2h}^2 - Pbam$	$a_0 = 9,213$ $b_0 = 12,229$ $c_0 = 3,001$	5,100 (50); 4,61 (40); 2,548 (100); 2,514 (100); 1,898 (50)	[41]
$C_{2h}^5 - P2_1/n$	$a_0 = 7,53$ $b_0 = 8,76$ $c_0 = 6,43$ $\beta = 99^\circ 05'$	5,69 (100); 3,426 (80); 3,772 (60); 2,992 (75); 2,719 (60)	[33]

Таблица 2 (окончание)

1	2	3	4
	Кобальтоменит***	38	Монокл.
Гидроокислы	Бунзениит***	2	Кубич.
	Гидроокисел никеля*** (Джамбора и Бойла) $4\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{NiOOH}$	Оптически не охарактеризован	Тригон. (?)
	Гидроокисел никеля (Уильямса) Джамборит***	50	Тригон.
	Никельсодержащая гидро- окись магния*** $4\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot (\text{Ni}, \text{Mg})\text{OOH}$	10	Гексагон.
	Никельсодержащая гидро- окись магния***	Оптически не охарактеризована	Тригон.
Окислы	Треворит***	3	Кубич.
Хлориды	Албриттонит***	16	Монокл.
	Никельбишофит***	18	Монокл.
Органические соеди- нения	Абелсонит*** $\text{C}_3\text{N}_2\text{N}_4\text{Ni}$	Оптически не охарактеризован	Триклин.
	Жюльениит***	4	Тетрагон.

Примечание: * распространенные; ** мало распространенные; *** редкие.

минералы будут диагностироваться и по химическому составу. Внутри каждого класса минералы располагаются по алфавиту с указанием порядкового номера минерала в табл. 1.

Таким образом, табл. 2 одновременно можно использовать и как своеобразный указатель минералов к табл. 1. По сравнению с табл. 1, табл. 2 дополнительно содержит еще шесть минералов, относящихся к рассматриваемым соединениям, но не вошедших в табл. 1 из-за отсутствия в литературе их оптической характеристики.

5	6	7	8
$C_{2h}^5 - P2_1/n$	$a_0 = 7,615$ $b_0 = 8,814$ $c_0 = 6,499$ $\beta = 98^\circ 51'$	5,72 (100); 3,46 (70); 3,80 (50); 3,017 (55); 2,738 (45); 2,378 (40)	[32]
$O_h^5 - Fm3m$	$a_0 = 4,171$	2,42 (8); 2,085 (9); 1,476 (9); 1,261 (9); 1,208 (9); 1,045 (7)	[4]
	$a_0 = 3,07$ $c_0 = 22,74$	7,58 (10); 3,79 (6); 2,585 (6); 2,296 (5); 1,946 (4)	[5]
$D_{3d}^3 - P\bar{3}m1$	$a_0 = 3,08$ $c_0 = 4,62$	4,63 (10); 2,71 (6); 2,34 (10); 1,757 (8)	[5]
	$a_0 = 3,07$ $c_0 = 23,3$	7,78 (10); 3,89 (4); 2,592 (6); 1,530 (5); 1,500 (3)	[9]
	$a_0 = 3,198$ $c_0 = 23,190$	7,75 (100); 3,86 (55); 2,330 (25); 1,975 (25)	[49]
$O_h^7 - Fd3m$	$a_0 = 8,32$ $-8,34$	2,50 (10); 1,598 (5); 1,473 (7); 1,087 (4)	[5, 50]
$C_{2h}^3 - C2/m$	$a_0 = 8,899$ $b_0 = 7,065$ $c_0 = 6,644$ $\beta = 97,25^\circ$	5,637 (10); 5,521 (6); 4,827 (8); 2,934 (5); 2,758 (3); 2,411 (3); 2,219 (3); 2,206 (3)	[14]
$C_{2h}^3 - C2/m$	$a_0 = 10,318$ $b_0 = 7,077$ $c_0 = 6,623$ $\beta = 122,37^\circ$	5,59 (100); 5,49 (40); 4,82 (30); 2,924 (40); 2,747 (30); 2,180 (3)	[15]
	$a_0 = 8,51$		[51]
	$b_0 = 11,18$ $c_0 = 7,29$ $\alpha = 90^\circ 53'$ $\beta = 114^\circ 08'$ $\gamma = 79^\circ 59'$ $a_0 = 19,00$ $c_0 = 5,47$		[44, 52]

ЛИТЕРАТУРА

1. *Боришанская С.С., Виноградова Р.А.* Диагностика минералов никеля и кобальта в отраженном свете (1). — В кн.: Новые данные о минералах СССР, 1980, вып. 29.
2. *Боришанская С.С., Виноградова Р.А.* Диагностика минералов никеля и кобальта в отраженном свете (2). — В кн.: Новые данные о минералах СССР, 1981, вып. 30.
3. *Ларсен Е., Берман Г.* Определение прозрачных минералов под микроскопом. М.: "Недра". 1965.
4. *Минералы.* — Справочник, Изд-во АН СССР, 1965, т. 2, вып. 2.
5. *Минералы.* — Справочник, Изд-во АН СССР, 1967, т. 11, вып. 3.
6. *Chu-siang Y., Kuo-fun F., Chen-ee S.* Hoshiite (a new mineral). — "Acta geol. sinica", 1964, vol. 44, N 2.

7. *Nickel E.H., Clarke R.M.* Carboydite, a hydrated sulfate of nickel ad aluminium: a new mineral from Western Australia. — *Amer. Miner.*, 1976, vol. 61, N 5–6.
8. *Nickel E.H., Davis Ch.E.S., Bussell M.* et al. Eardleyite as a product of the supergene alteration of nickel sulfides in Western Australia. — *Amer. Miner.*, 1977, vol. 62, N 5–6.
9. *Morandi N., Dalrio G.* Jamborite: a new nickel hydroxide mineral from the northern Apennines, Italy. — "Amer. Miner.", 1973, vol. 58, N 9–10.
10. *Kohls D.W., Rodda J.L.* Gaspeite, a new carbonate from the Gaspé peninsula, Quebec. — *Amer. Miner.*, 1966, vol. 51, N 5–6.
11. *Бонштедт-Куплетская Э.М.* Новые минералы. VIII. — Запис. Всесоюз. минералог. об-ва, 1959, вып. 3, с. 316.
12. *White J.S., Henderson J.E.P., Mason B.* Secondary minerals of the Wolf Creek meteorite. — *Amer. Miner.*, 1967, vol. 52, N 7–8.
13. *Яхонтова Л.К., Сидоренко Г.А., Столярова Т.И., Плюснина И.И., Иванова Т.Л.* Никельсодержащие сульфаты из зоны окисления Норильских месторождений. — Запис. Всесоюз. минер. об-ва, 1976, вып. 6.
14. *Crook W.W., Marcotty L.A.* Albrittonite, a new cobalt chloride hydrate from Oxford, Llano Country, Texas. — *Amer. Miner.*, 1978, vol. 63, N 3–4.
15. *Crook W.W., Jambor J.L.* Nickelbischofite, a new nickel chloride hydrate. — *Canad. Miner.*, 1979, vol. 17, N 1.
16. *Яхонтова Л.К.* Новый минерал смольяниновит. — ДАН СССР, 1956, т. 109, № 4.
17. *Яхонтова Л.К., Сидоренко Г.А., Сергеева Н.Е., Рыбакова Л.И.* Новые данные о смольяниновите. — Конституция и свойства минералов, 1973, вып. 7.
18. *Яхонтова Л.К.* Минералогия и генезис зоны окисления арсенидных никель-кобальтовых месторождений (на примере Ховуаксинского рудного поля). — Автореф. докт. диссертации. Изд-во МГУ, 1972.
19. *Sturman B.D.* New data for kottigitte and parasymplepsite. "Canad. Miner.", 1976, vol. 14, N 4.
20. *Fronzel C.* Neomesselite and beta-rosellite: two new members of the fairfieldite group. — "Amer. Miner.", vol. 40, N 9–10.
21. *Williams K.L., Threadgold J.M., Hounslow A.W.* Hellyerite, a new nickel carbonate from Heazlewood, Tasmania. — "Amer. Miner.", 1959, vol. 44, N 5–6.
22. *Олейников Б.В., Шварцев С.Л., Мандрикова Н.Т., Олейникова Н.Н.* Никельгексагидрит — новый минерал. — Зап. Всесоюз. минерал. об-ва, 1965, вып. 5.
23. *Jambor J.L., Boyle R.W.* Moorhouseite and aplowite, new cobalt minerals from Walton, Nova Scotia. — *Canad. Miner.*, 1965, vol. 8, N 2.
24. *Dubanský A.* Príspevky k poznání geochimie sokudárních sulfátů. III. Sulfáty z Dubníku u Prešova. — *Cem. Listy*, 1956, vol. 50, N 9.
25. *Nickel E.H., Bridge P.J.* Nickelblöddite, a new mineral from Western Australia. — "Miner. Mag.", 1977, vol. 41, N 317.
26. *Дир У.А., Хаури Р.А., Зусман Дж.* Породообразующие минералы. М.: Мир, 1966, т. 3.
27. *Фекличев В.Г.* Диагностические спектры минералов. М.: Недра, 1977.
28. *Waal S.A. de.* Nickel minerals from Barberton, South Africa, III. Willemsite, a nickel-rich talc. — *Amer. Miner.*, 1970, vol. 55, N 1–2.
29. *Яхонтова Л.К., Столярова Т.И.* Находка кобальтового кабрерита. — Тр. Минерал. музея АН СССР, 1972, т. 21.
30. *Яхонтова Л.К.* Вопросы состава и свойств минералов группы эритрина. — Тр. Минерал. музея АН СССР, 1961, т. 11.
31. *Hiemstra S.A., Waal S.A. de.* Nickel minerals from Barberton. II. Nimite, a nickelian chlorite. (по реферату М. Флейшера в "Amer. Miner.", 1969, vol. 54, N 11–12).
32. *Sturman B.D., Mandarino J.A.* The ahlfeldite — cobaltomenite series. — "Canad. Miner.", 1974, vol. 12, N 5.
33. *Aristarain L.F., Hurlbut C.S. Jr.* Ahlfeldite from Pasajake, Bolivia: a restudy. — "Amer. Miner.", 1969, vol. 54, N 3–4.
34. *Waal S.A. de, Calk L.C.* Nickel minerals from Barberton, South Africa. IV. Liebenbergite, a nickel olivine. — "Amer. Miner.", 1973, vol. 58, N 8.
35. *Springer G.* Falcondoite, nickel analogue of sepiolite. — "Canad. Miner.", 1976, vol. 14, N 4.
36. *Faust C.T., Fahey J.J., Mason B., Dwornik E.J.* Pecoraite, nickel analogue of clinochrysotile, formed in the Wolf Creek meteorite. — "Science", 1969, vol. 165, N 3888.
37. *Heyl A.V., Milton Ch., Axelrod J.M.* Nickel minerals from near Linden, Iowa Country, Wisconsin. — "Amer. Miner.", 1969, vol. 44, N 9–10.
38. *Nickel E.H., Robinson B.W., Davis Ch.E.S., MacDonald R.D.* Otwayite, a new nickel mineral from Western Australia. — "Amer. Miner.", 1977, vol. 62, N 9–10.
39. *Яхонтова Л.К., Сидоренко Г.А.* Минеральный состав охр из зоны окисления арсенидных месторождений. — Тр. Минерал. музея АН СССР, 1974, вып. 23.
40. *Pryse M.W., Just J.* Glaukosphaerite, a new nickel analogue rosasite. — *Miner. Mag.*, 1974, vol. 39, N 307.
41. *Яковлевская Т.А.* Новые минералы. XXXI. — Запис. Всесоюз. минерал. об-ва, 1977, вып. 1, с. 76.
42. *Davis R.J., Hey M.H., Kingsbury A.W.G.* Xanthiosite and aerugite. — *Miner. Mag.*, 1965, vol. 35, N 269.
43. *Мухеев В.И.* Рентгенометрический определитель минералов. М.: Гостеолтехиздат, 1957.
44. *Strunz H.* Mineralogische Tabellen. Leipzig, 1970.
45. *Костов И.* Минералогия. М.: Мир, 1971.
46. *Jambor J.L.* A possible unit cell for glaucosphaerite. — *Can. Miner.*, 1976, vol. 14, N 4.
47. *Mariano A.N., Poissek W.J., Bender S.L.* — *Canad. Miner.*, 1969, vol. 10, N 1.
48. *Bish D.L., Brindley G.W.* A reinvestigation of takovite, a nickel-aluminium hydroxy-carbonate

- of the pyroaurite group. — Amer. Miner., 1977, vol. 62, N 5–6.
49. *Lapham D.M.* A new nickeliferous magnesium hydroxide from Lancaster country Pennsylvania. — Amer. Miner., 1965, vol. 50, N 10.
50. *Waal S.A.de.* Nickel minerals from Barberton, South Africa. V. *Trevvorite*, redescribde. — Amer. Miner., 1972, 57, N 9–10.
51. *Pabst A., Ester R.A., Dwornik E.J., Finkelman R.B., Milton C.* Crystallized nickel porphyrim from the Creen River Formation, Utah. (по реферату М. Флейшера в Amer. Miner., 1976, vol. 61, N 5–6).
52. *Круров Г.А.* Месторождения кобальта. М.: Госгеолтехиздат. 1959.

УДК 549.1:549.642

• В.С. ГАЙДУКОВА, Г.А. СИДОРЕНКО •

О СТАБИЛЬНОСТИ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ ПИРОХЛОРА

При изучении минералов группы пирохлора выявляются как метамиктные, так и кристаллические разности. Первые диагностируются по продуктам прокаливания, в которых наряду с пирохлоровой фазой наблюдается луешит (NaNbO_3), либо другие минералы группы перовскита, ферсмит (CaNb_2O_6) и другие фазы типа сложных окислов. Это явление связывалось с нарушением стехиометрии первичного пирохлора в период пребывания его в метамиктном состоянии [1]. А.И. Комков [2] полагает, что многофазность и тип новообразования несут информацию о составе метамиктного минерала. Собственно большинство работ по изучению продуктов прокаливания пирохлора посвящено именно метамиктным его разновидностям, так как термическая обработка, в данном случае, необходима для диагностики минерала.

В обстоятельной работе, посвященной изучению пирохлора, Ван-дер-Вином [3] сделана попытка объяснить появление в пирохлорах (как метамиктных, так и кристаллических) после прокаливания наряду с пирохлоровой фазой дополнительных ферсмитовой и перовскитоподобной фаз. Он приходит к выводам: (1) если после стандартного нагревания пирохлора ферсмитовая фаза преобладает, вакансий в группе А должно быть около половины. Чтобы появились другие фазы, дефицит должен быть больше; (2) если после стандартного нагревания наблюдается лишь пирохлоровая фаза, дефицит в группе А возможен от 20–0%; (3) если после стандартного нагревания получается дополнительная перовскитоподобная фаза, определенное количество (?) вакансий должно иметь место в группе А пирохлора. Ван-дер-Вин предполагает, что перовскитоподобная фаза скорее всего является NaNbO_3 или NaTaO_3 в зависимости от исходного материала — пирохлора или микролита.

Авторами проводилось нагревание и исследование стабильности кристаллического пирохлора при температурах 1000–1200°C (на воздухе), которое также обнаружило появление дополнительных новообразованных фаз. Это позволяет внести коррективы в интерпретацию данных рентгеноструктурного анализа продуктов прокаливания пирохлоров метамиктных, но вместе с тем требует объяснения наблюдаемого явления фазового распада кристаллического пирохлора.

В предлагаемой работе исследовалось поведение кристаллических пирохлоров из карбонатитов Восточного Саяна, по составу приближающихся к собственно пирохлору $\text{NaCaNb}_2\text{O}_6(\text{OH}, \text{F})$ с незначительным количеством других элементов. В табл. 1–3 даны результаты химического анализа и рассчитанных по нему кристаллохимических формул ряда изученных минералов.

Изучение исходных пирохлоров и продуктов их прокаливания в электронном микроскопе дало дополнительный фактический материал о стабильности минерала и претерпеваемых им фазовых превращениях.

При нагревании кристаллических пирохлоров на воздухе до 1200°C в течение 1–2 часов (иногда до 1000°C) в продуктах прокаливания были обнаружены наряду с пирохлоровой фазой луешит, лопарит $[(\text{Ca}, \text{Ce})(\text{J}, \text{Nb})\text{O}_3]$, ферсмит (табл. 4). Количество

Таблица I
Химический состав кристаллических пирохлоров

Оксиды	4814	2319	3301	4-182	86-24
SiO ₂	—	0,14	0,74	4,77	0,65
Al ₂ O ₃	—	—	—	—	0,50
Fe ₂ O ₃	0,46	1,05	0,67	0,51	0,78
TiO ₂	1,44	5,90	2,70	0,66	2,52
CaO	15,38	16,56	13,34	16,18	16,20
MgO	0,06	0,19	0,12	0,93	0,23
K ₂ O	0,15	0,04	0,01	0,29	0,08
Na ₂ O	7,57	7,40	7,31	0,34	6,60
SrO	0,57	0,55	1,66	0,30	и/о
MnO	0,12	0,05	0,02	0,64	0,10
ZrO ₂	1,36	1,34	—	1,11	1,38
Ta ₂ O ₅	—	—	—	—	сл.
Nb ₂ O ₅	68,57	61,80	65,00	62,50	65,39
P ₂ O ₅	0,08	0,08	0,08	—	—
ΣP.Э.	1,42	2,48	2,80	0,40	2,06
U ₃ O ₈	—	0,06	0,007	—	0,0006
UO ₃	—	—	—	1,40	—
ThO ₂	0,48	0,79	0,75	0,94	0,13
H ₂ O ⁻	0,40	0,15	0,60	0,12	} 2,64
H ₂ O ⁺	0,40	2,05	2,68	2,50	
F	0,90	1,10	2,37	5,75	0,40
Сумма	99,74	101,86	100,99	99,35	99,51
После 1200°С	Пирохлор луешит	Пирохлор луешит	Пирохлор луешит	Ферсмит лопарит (мало)	Пирохлор ферсмит

дополнительной фазы может быть различным: от незначительного до полного исчезновения собственно пирохлора. Нередко при исчезновении пирохлоровой фазы отмечаются два новообразования: лопарит и ферсмит. Причем, в одних случаях ферсмит проявляется после 900–1000°С, в других – ферсмит выявляется после того, как в пирохлоре уже появилась перовскитоподобная фаза.

У кристаллического пирохлора (обр. 4814) скол имеет ровную поверхность (микровключения других фаз отсутствуют); после прокаливания до 1200°С (2 часа) обнаружилось, что большая часть образца обладает решетчатой структурой, подобной структуре распада твердого раствора. Мелкие закономерно расположенные игольчатые кристаллики являются луешитом (рис. 1). Наряду с подобным явлением отмечаются участки, где количество игольчатых кристаллов резко уменьшается, наблюдается гладкая поверхность матрицы минерала (пирохлора), и, кроме того, появляются скопления округлых выделений; последние являются аморфными, что доказывается микрофракционными исследованиями.

Интересно отметить, что минерал луешит, являясь ромбическим, в природе встречается исключительно в виде псевдокубов. Но, как известно, псевдокубы луешита образуются благодаря сложному двойникованию двух и более индивидов. При прокаливании же пирохлоров при быстром увеличении температуры луешит образуется в виде игольчатых (рис. 1) или пластинчатых кристаллов.

В пирохлоре образца 2100 (после прокаливания) в электронном микроскопе отмечаются агрегаты разноориентированных кристаллов кубического габитуса с четкими

Таблица 2
Химический состав метамиктных пирохлоров

Оксиды	Пирохлоры		Гатчеттолиты		
	1/57	3298	8-6	5-3а	4504д
SiO ₂	—	0,42	3,48	0,48	—
Al ₂ O ₃	—	—	0,83	0,53	—
BaO	—	—	—	—	0,70
Fe ₂ O ₃	0,70	0,94	2,59	2,68	1,91
TiO ₂	2,00	3,02	0,53	3,21	7,56
CaO	14,51	15,29	13,42	6,37	5,50
MgO	0,07	0,036	1,74	—	н/о
K ₂ O	0,18	0,01	0,04	—	0,40
Na ₂ O	7,19	5,98			
SrO	0,69	1,55	0,36	0,44	0,50
MnO	0,12	0,05	0,12	—	н/о
ZrO ₂	1,28	1,52	0,40	0,20	0,50
Ta ₂ O ₅	—	—	5,28	13,91	10,54
Nb ₂ O ₅	67,42	65,00	53,68	40,13	43,76
P ₂ O ₅	0,10	0,07	—	—	—
Σ P.З.	1,01	0,87	0,08	0,09	2,03
UO ₂	—	0,002	4,43	7,98	—
UO ₃	—		—	1,21	11,81
ThO ₂	2,06	2,18	8,11	15,28	2,60
H ₂ O ⁻	0,28	0,20	0,45	2,51	3,37
H ₂ O ⁺	0,68	2,05	3,10	4,96	5,57
F	0,45	0,18	1,76	0,90	н/о
Сумма	98,48	99,44	99,52	100,42	
После 1000–1200° С	Пирохлор перовскит	Ферсмит	Пирохлор ферсмит	Пирохлор ферсмит	Пирохлор самирезит

пирамидами роста (рис. 2,3). По-видимому, здесь наблюдается типичная перекристаллизация исходного монокристалла пирохлора в результате нагревания образца до 1200°С. В этом же образце рентгенографически установлено небольшое количество кубической перовскитоподобной фазы, более близкой к лопариту. На электронномикроскопических снимках различить кристаллы пирохлора и лопарита невозможно, так как оба минерала кубические (рис. 2).

После прокаливании ряда образцов пирохлора в электронном микроскопе наблюдались выделения ферсмита. Ферсмит может быть представлен пластинчатыми кристаллами, иногда и пирохлоровая и ферсмитовая фазы образуют участки неправильной формы. В отдельных случаях ферсмит образует прекрасной формы кристаллы, погруженные в весьма тонкодисперсную массу пирохлора (рис. 4), которая дает четкую кольцевую микродифракционную картину этого структурного типа.

Кристаллохимический анализ полученных результатов позволяет сделать ряд новых наблюдений относительно стабильности минералов группы пирохлора. Так, обращает на себя внимание тот факт, что метамиктные пирохлоры обеднены фтором, но часто содержат значительные количества Та. Это позволяет говорить о стабилизирующей роли фтора и дестабилизирующей роли Nb-Ta-замещений, определенным образом разупорядочивая кристаллическую структуру минерала. Определенная неустойчивость структуры пирохлора проявляется и в формировании по нему ферсмита в естественных условиях, в то время как формирование таких фаз как луешит и лопарит

Таблица 3
Кристаллохимические формулы пироксидов

Образец	Кристаллохимическая формула	Формула пироксидора с учетом локальной валентности
4814	$(Ca_{1,00}Na_{0,90}Sr_{0,02}Mn_{0,01}Ce_{0,02}Th_{0,01})_{1,97}$ $(Nb_{1,87}Ti_{0,07}Zr_{0,04}Fe_{0,02}^{3+})_2$ (O, OH, F) _{6,94}	$A_{1,87}^{+1,54}B_2^{+4,92}$ (O, OH, F) _{6,94}
2319	$(Ca_{1,06}Na_{0,86}Sr_{0,02}Mn_{0,01}Ce_{0,05}Th_{0,01})_{2,01}$ $(Nb_{1,64}Ti_{0,26}Zr_{0,04}Fe_{0,05}^{3+})_2$ (O, OH, F) ₇	$A_{2,01}^{+1,81}B_2^{+4,76}$ (O, OH, F) ₇
3301	$(Ca_{0,88}Na_{0,87}Sr_{0,06}Mg_{0,01}Ce_{0,06}Th_{0,01})_{1,89}$ $(Nb_{1,81}Ti_{0,12}Fe_{0,03}^{3+}Si_{0,04})_2$ (O, OH, F) ₇	$A_{1,89}^{+1,50}B_2^{+4,98}$ (O, OH, F) ₇
86-24	$(Ca_{1,03}Na_{0,76}Mg_{0,02}Ce_{0,04})_{1,85}$ $(Nb_{1,74}Ti_{0,11}Fe_{0,03}^{3+}Zr_{0,04}Si_{0,04}Al_{0,04})_2$ (O, OH, F) ₇	$A_{1,85}^{+1,49}B_2^{+4,80}$ (O, OH, F) ₇
3298	$(Ca_{0,95}Na_{0,69}Sr_{0,03}Mg_{0,03}Ce_{0,02}Th_{0,03})_{1,80}$ $(Nb_{1,75}Ti_{0,14}Fe_{0,04}^{3+}Zr_{0,04}Si_{0,03})_2$ (O, OH, F) ₇	$A_{1,80}^{+1,50}B_2^{+4,86}$ (O, OH, F) ₇
Наиболее устойчивый пироксидор, по Пятенко	$(Ca_{1,12}Na_{0,88})_2(Nb_{1,88}Ti_{0,12})_2O_6$ (OH, F)	$A_2^{+1,56}B_2^{+4,94}O_6$ (OH, F)

наблюдалось только в продуктах прокаливания кристаллических пироксидов; феррит отмечался в прокаленных и кристаллических метамиктных образцах.

Механизм образования луешита представляется следующим. При теоретическом рассмотрении устойчивости структуры пироксидора с привлечением правила локальной компенсации валентностей в кристаллической структуре Ю.А. Пятенко [4] пришел к выводу, что "одновалентные анионы повышают стабильность структурного типа пироксидора" и что "не существует никаких противопоказаний к вхождению в структуру наряду с ионами F^{1-} также групп $(OH)^{1-}$ ". Позже [5] он показал, что наиболее типичными и устойчивыми представителями разбираемого структурного типа являются такие, состав которых отражают кристаллохимические формулы: $A_2^{+1,56}B_2^{+4,94}O_6$ (OH, F) и $A_2^{+3,12}B_2^{+3,88}O_6O_6$, т.е. при В-пятивалентном (Nb, Ta) позиция А должна быть занята $A_1^{2+} + A_2^{4+}$, в то время как при В-четыревалентном (Ti) в позицию А пойдет трехвалентный катион.

Учитывая эти теоретические посылки, появление луешита в продуктах прокаливания кристаллического пироксидора находит свое объяснение:

1) при прокаливании кристаллического пироксидора при $1200^\circ C$ (иногда до $1000^\circ C$) удаляются анионы $(OH)^-$ и F^- ,

2) оксиформа требует повышения валентности А-катиона и снижения валентности катиона В, что осуществляется обогащением пироксидора Ca^{2+} и Ti^{4+} и сбросом Na^+ и Nb^{5+} , формирующих фазу луешита.

Подтверждением этого вывода является прецизионное измерение величины a_0 исходного пироксидора и после его прокаливания до $1200^\circ C$. Так, у пироксидора образца 4814 $a_{исх} = 10,431 \pm 0,002 \text{ \AA}$, после нагревания: $a_{прок} = 10,422 \pm 0,002 \text{ \AA}$. Уменьшение размера a_0 объясняется тем, что при прокаливании пироксидора и выделении луешита, пироксидор обогащается титаном, что и уменьшает a_0 .

Из табл. 4 видно, что пироксидоры, в которых после прокаливания появляется фаза луешита, содержат наибольшие количества Na_2O (не ниже 7,30%), а также заметные количества титана, воды и фтора; надо также учитывать, что при образовании фаз пироксидора и луешита $\approx 1:1$, после удаления при этом воды и фтора, содержание титана (как впрочем и других элементов) увеличивается приблизительно в 1,5 раза.

¹ Здесь и ниже – суммарная валентность, [5].

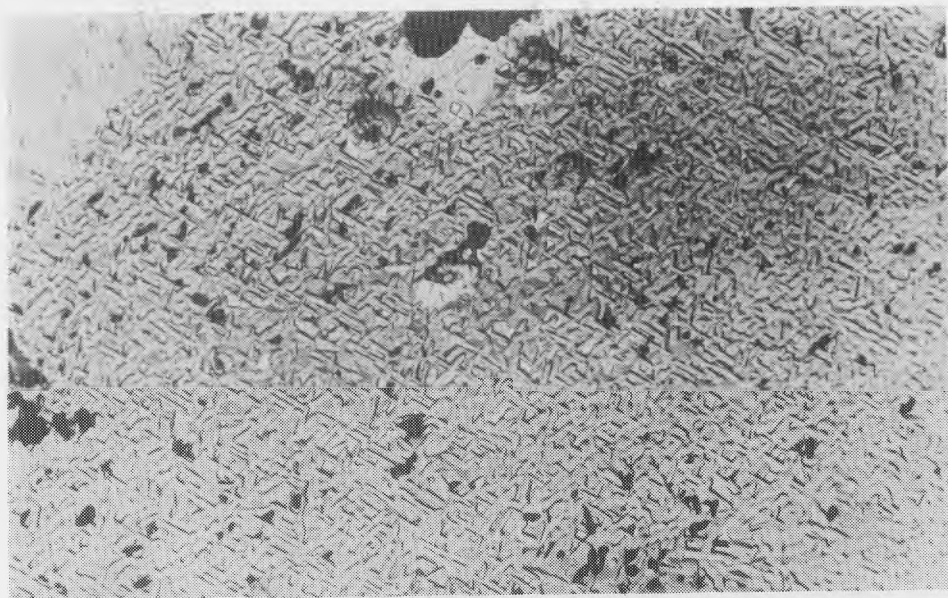


Рис. 1. Закономерно ориентированные призматические кристаллики луэшита в кристаллическом пирохлоре, прокаленном до 1000 °С (1 час). Обр. 4814, увел. 7000

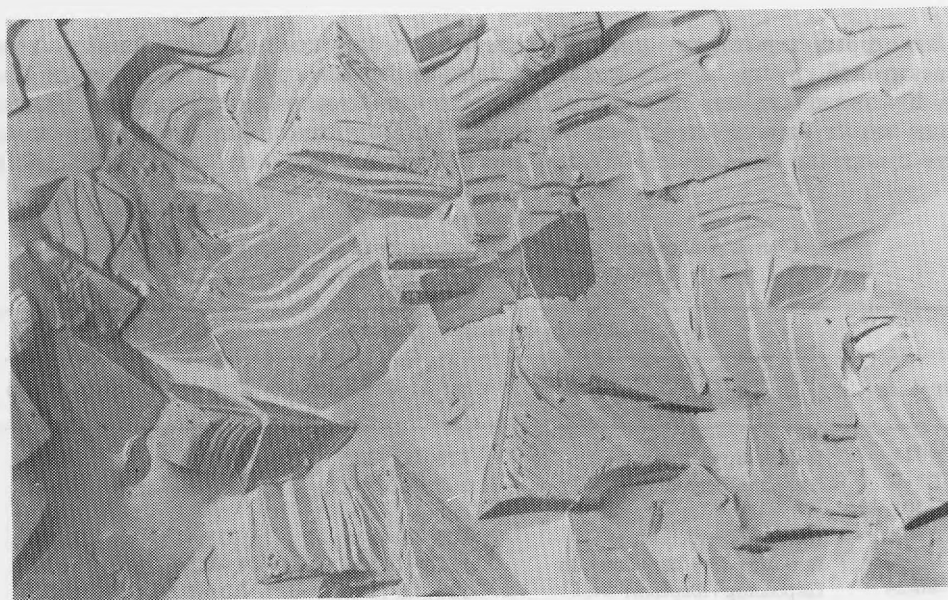


Рис. 2. Кристаллический пирохлор после нагревания до 1200 °С (2 часа) (пирохлор + мало лопарита). Обр. 2100, увел. 5000

Пересчет анализов пирохлоров обр. 4814 и 3301 на кристаллохимические формулы (табл. 4) показывает, что суммы локальных валентностей в группах А и В почти совпадают с идеальным вариантом, предложенным Ю.А. Пятенко [5]. Пирохлор обр. 2319 имеет несколько иной баланс валентностей, но как видно из тех же таблиц, в нем содержатся повышенное количество кальция и большое количество титана. Очевидно, подобное соотношение компонентов позволяет после сброса Na и части Nb (NaNbO_3) образовать устойчивую пирохлоровую фазу.

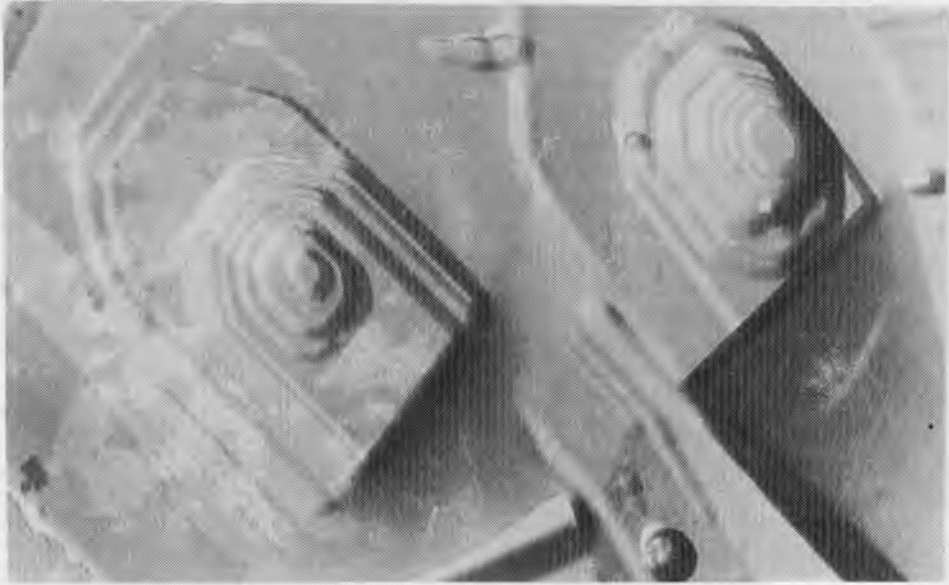


Рис. 3. Перекристаллизация в результате прокаливания пироксидов: видны ступени роста кристаллов (1200° С, 2 часа). Обр. 2100, увел. 3200

В некоторых пироксидовых группах после прокаливания образуется не ромбический минерал перовскитовой группы, а кубический, по данным рентгенографии ближе всего к лопариту. К сожалению, для этих образцов нет полных химических анализов, поэтому выводы могут быть только предварительными. Лопаритовая фаза может появляться вместе с пироксидом (обр. 2100), но чаще совместно с ферсмитом (см. табл. 1). По-

Таблица 4
Состав новообразованных фаз в пироксидовых группах после прокаливания
и количество некоторых окислов в них

Кристаллические пироксиды				
Образец	Новообразованные фазы в пироксиде	t° С и время прокаливания	Na ₂ O	CaO+Sr O
4814	Пироксид+луешит (1 : 1)	1200° С (2 ч)	7,57	15,95
2319	Пироксид+луешит	1000° С (?)	7,40	17,11
3301				
3301	Пироксид+луешит	1000° С (2 ч)	7,31	15,00
4-182	Ферсмит (~90%) +лопарит	1200° С (1 ч)	0,34	16,48
86-24	Пироксид+ферсмит	1200° С (1 ч)	6,60	16,20
3-20а	Пироксид+ферсмит (очень мало)	1200° С (1 ч)	4,98	н/о
2100	Пироксид+лопарит (мало)	1200° С (1 ч)	7,08	"
2-18	Лопарит+ферсмит	1200° С (1 ч)	7,58	"
Метамиктные пироксиды				
1/57	Пироксид+перовскитоподобная фаза	900° С (?)	7,19	15,20
3298	Только ферсмит (!)	1200° С (1 ч)	5,98	16,84
8-6	Пироксид+ферсмит	1000° С (?)	0,04	13,78
4504д	Пироксид+самирезит	1000° С (1 ч)	0,40	6,00

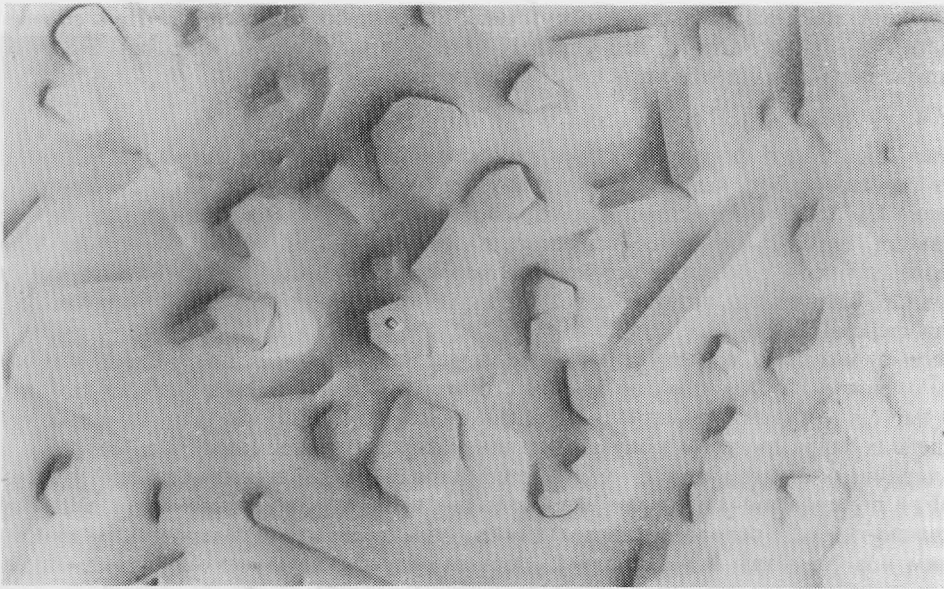


Рис. 4. Кристаллы ферсмита в тонкодисперсной массе пирохлора, образовавшиеся в результате прокаливании кристаллического пирохлора до 1200 °С (2 часа). Обр. 3-20а, увел. 7000

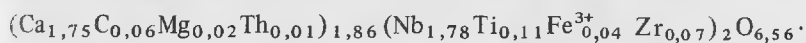
видимому, лопаритовая фаза содержит в группе А кроме кальция, также Na, TR, Th, U, а в группе В, помимо Ti, также Nb.

На электронномикроскопических снимках, кроме призматических кристаллов лущита, наблюдались гладкие участки матрицы основного пирохлора, образовавшегося после выделения NaNbO_3 , а также округлые зерна аморфного вещества (микро-

Кристаллические пирохлоры

TR_2O_3	ThO_2	U_3O_8 (UO_2 , UO_3)	TiO_2	$\text{H}_2\text{O}_{\text{общ}}$	F
1,42	0,48	—	1,44	0,80	0,90
2,48	0,75	0,06	5,90	2,20	1,10
2,80	0,75	0,007	2,70	3,28	2,37
—	0,94	1,40	0,66	2,62	5,75
2,06	0,13	0,0006	2,52	2,64	0,40
н/о	4,51	н/о	1,90	н/о	н/о
”	0,65	”	3,64	2,74	”
”	н/о	”	н/о	1,46	”
Метамиктные пирохлоры					
1,01	2,06	—	2,00	0,96	0,45
0,87	2,18	0,002	3,02	2,25	0,18
0,08	8,11	4,43	0,53	3,55	1,76
2,03	2,60	11,81	7,56	8,96	н/о

дифракция показывает полное отсутствие каких-либо отражений). При сбросе Na и части Nb в виде NaNbO_3 , испарения H_2O и F, оставшиеся компоненты могут образовывать пирохлор с приблизительной формулой



Как видно из формулы, основным катионом в группе А является кальций, а из многих работ известно, что наименее устойчивым пирохлором является соединение $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$; не исключено, что подобные или близкие к ним соединения разрушаются, образуя аморфное вещество, далее происходит перераспределение компонентов, дающих в результате устойчивую форму пирохлора (матрица), а в ряде случаев пирохлор, разрушаясь, исчезает совсем и совместно с лусшитом или лопаритом наблюдается ферсмит.

Рассмотрим причины появления после нагревания пирохлора другой дополнительной фазы — ферсмита. Очевидно, появление его можно объяснить несколькими причинами.

В настоящее время известны и детально описаны на многих карбонатитовых месторождениях мира процессы колумбитизации и ферсмитизации пирохлора [6], [7], [3]. Ван-дер-Вин описал процесс ферсмитизации пирохлора, наблюдаемый в протравленных (HBF_4) полированных шлифах. Ферсмитовые иголки в пирохлоре были ясно ориентированы по трем основным направлениям, параллельным октаэдрическим или кубическим поверхностям в кристалле. Подобный рисунок очень напоминал видманштеттовые текстуры в метеоритах, либо структуры распада твердого раствора в титаномагнетитах. Предлагаемый распад твердого раствора в пирохлоре Ван-дер-Вин объяснил следующим образом. Принимая для пирохлора идеальную формулу $\text{CaNaNb}_2\text{O}_6\text{F}$, можно считать его состоящим из CaNb_2O_6 и NaF , в случае распада формируются минералы ферсмит (CaNb_2O_6) и виллиомит (NaF). А так как виллиомит растворяется в горячей воде, возможность найти его в пирохлоре очень мала. Однако ямки, часто наблюдаемые на границах ферсмитовых иголок, могут указывать на растворение виллиомита.

Однозначно доказать существование подобного распада в пирохлоре трудно. Тем более что решетчатые структуры при образовании ферсмита в пирохлоре не так уж часто наблюдаются, обычно при ферсмитизации ферсмит образует каемки вокруг зерен пирохлора, проникает по трещинам, зонам внутрь кристалла. Ван-дер-Вин, в конечном итоге, склоняется к тому, что ферсмит является так называемым "Zerfall" (разрушение) — продуктом разрушения пирохлора, имеющего катионные замещения.

Авторы данной работы считают ферсмитизацию процессом замещения пирохлора на поздних стадиях формирования карбонатитовых месторождений. Развитие ферсмита по пирохлору (обр. 86-24) наблюдалось и в электронном микроскопе (рис. 5). После нагревания этого пирохлора до 1200°C (1 ч) рентгенографически определяются две фазы: пирохлор+ферсмит. В электронном микроскопе ферсмитоподобная фаза (сноповидные сростки кристаллов) отмечается в больших количествах уже после прокаливании до 900°C (рис. 6).

Очевидно в подобных случаях мы имеем дело не с новообразованием ферсмитовой фазы в результате нагревания пирохлора, а лишь с укрупнением уже имевшихся ферсмитовых кристаллитов, являющихся начальной стадией процесса ферсмитизации пирохлора. Интересно отметить, что в этом случае размер элементарной ячейки (a_0) исходного пирохлора и пирохлоровой фазы, сосуществующей с ферсмитом после прокаливании, практически не меняется.

Вместе с тем, помимо псевдоморфного ферсмита по пирохлору, ферсмит может образовываться, как уже отмечалось выше, и в результате разрушения структуры пирохлора при температурах не ниже 1200°C (ферсмит, образующийся за счет укрупнения имеющихся в пирохлоре кристаллитов, выявляется рентгенографически уже при $800-900^\circ\text{C}$).

В частично метамиктном пирохлоре (обр. 3298) (табл. 1 и 4), в котором отсутствует псевдоморфный ферсмит, при 900°C в электронном микроскопе наблюдаются снопо-

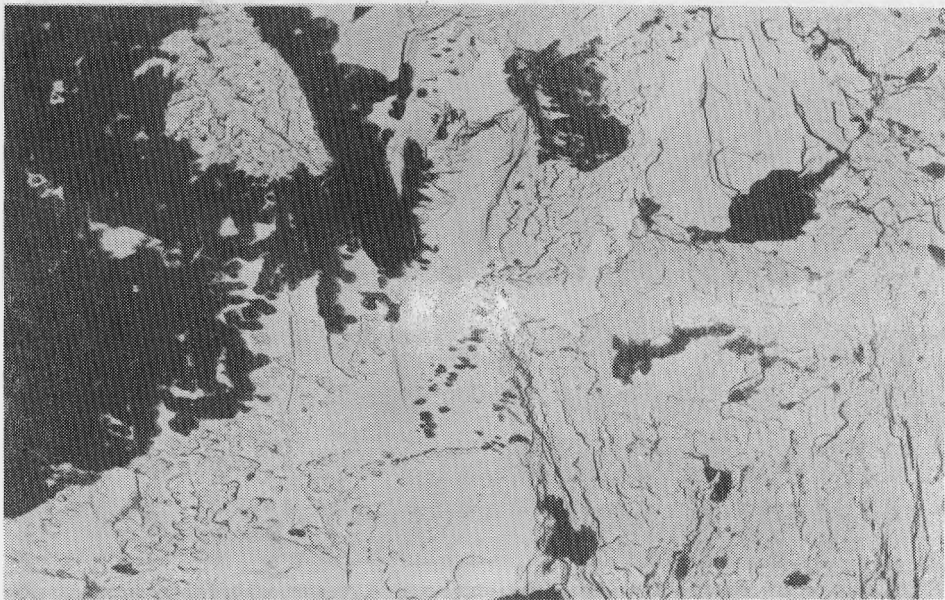


Рис. 5. Развитие ферсмита (черные и светлые мелкие кристаллики) в природном кристаллическом пирохлоре. Обр. 86–24, увел. 15000

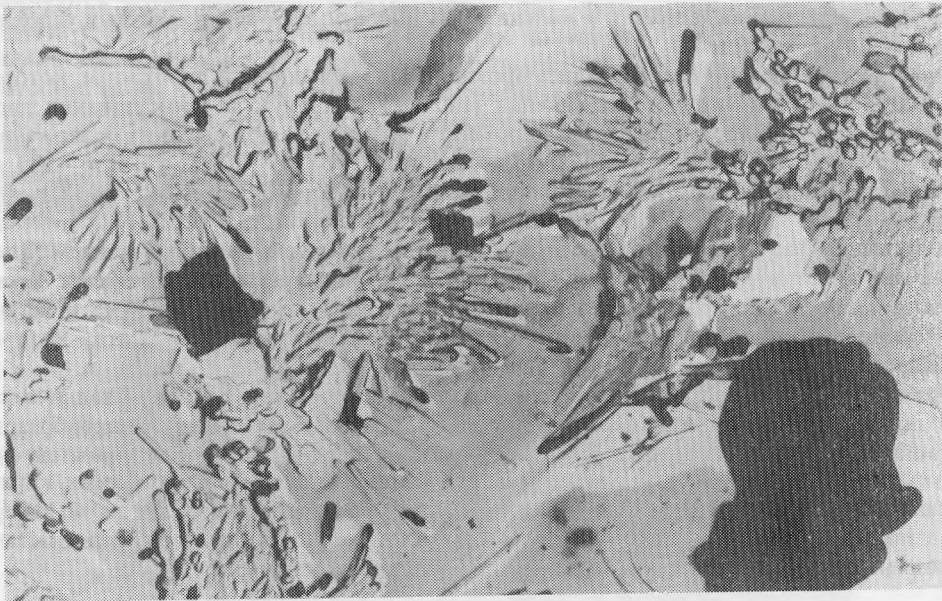


Рис. 6. Сноповидные сростки кристаллов ферсмита в полуметамиктном пирохлоре, прокаленном до 900°С (1 час). Обр. 3298, увел. 7000

видные сростки фермитовых кристаллов (рис. 6), иногда закономерно ориентированные призмы ферсмита относительно матрицы пирохлора. При 1200°С (2 ч) почти весь пирохлор разрушается и образуется одна минеральная фаза – ферсмит; на электронномикроскопических снимках наблюдаются скопления мелких кристаллов ферсмита.

После нагревания кристаллических пирохлоров фермитовая фаза иногда появляется после перовскитоподобной фазы; возможно, что образование такого ферсмита



Рис. 7. Призматические кристаллы самирезита в метамиктном уранпирохлоре после прокаливания до 1000°C (1 час). Обр. 4504, увел. 14000

может быть связано с разрушением пирохлора, имеющего после выделения лушига или лопарита, состав, близкий к кальциевому ниобату, который в обычных условиях неустойчив и разрушается.

В работе параллельно исследовались прокаленные метамиктные пирохлоры, которые содержат пониженные количества кальция (табл. 2). В продуктах прокаливании таких образцов, как правило, наблюдаются пирохлор и ферсмит, а при высоких содержаниях в минерале урана и тантала – пирохлор и самирезит $[\text{U}(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_8]$ (обр. 4504 д).

Особого внимания заслуживает уранпирохлор, в котором Гасперин в 1957 г. [8], Лима-де-Фария в 1969 г. [9] позже и неоднократно Комков А.И. [10], [11] отмечали формирование фазы самирезита и считали ее лишь синтетическим образованием. Электронномикроскопическое изучение позволяет нам утверждать, что самирезит может образовываться и в природных условиях. Так в уранпирохлоре (обр. 4504 д) электронная микроскопия позволяет наблюдать тончайшие иголки самирезита, которые после прокаливании образца несколько укрупняются (рис. 7).

Результаты кристаллохимического исследования, прежде всего кристаллических пирохлоров, должны учитываться при изучении процессов естественного преобразования минералов группы пирохлора и выявлении их типоморфных особенностей (что следует делать с особой осторожностью), при интерпретации дифракционных картин прокаленных метамиктных разновидностей, при процессах технологической переработки тантало-ниобиевого минерального сырья (пиromеталлургия), когда редкометаллическая минерализация представлена минералами группы пирохлора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горжевская С.А., Сидоренко Г.А., Гинзбург А.И. Титано-тантало-ниобаты. М.: Недра, 1974.
2. Комков А.И., Дубик О.Ю. Рентгенографическое исследование бетафитов. – В кн.: Рентгенография минерального сырья. Воронеж, 1979, с. 117–129.
3. Van der Veen A.H. A study of pyrochlore. Verhandelingen van het Koninklijk Nederlands geologisch mijnbouw. genoot. geol. ser., d. 22, 1963, p. 188.
4. Пятенко Ю.А. О нормальных и дефектных структурах типа пирохлора. – Журн. структурной химии, 1961, № 5, с. 591–596.
5. Пятенко Ю.А. Второе правило Полинга и минералы группы пирохлора. – Тр. Минерал. музея АН СССР, 1966, вып. 17, с. 119–123.

6. Гайдукова В.С. Процессы изменения пирохлора в карбонатитовых месторождениях. — В кн.: Минеральное сырье. 1960, вып. 1, с. 111–120.
7. James T.S., McKie D. Alteration of pyrochlore to columbite in carbonatites of Tanganyika. — Miner. Mag., 1958, vol. 31, N 240, p. 559–570.
8. Gasperin M. Identification aux rayens X des produits obtenus lors de la recristallisation de la betafites. — Bull., Soc. franc. mineral. et cristall. vol. 80, N 4–6, 1957.
9. Lima-de-Faria J. Heat treatment of metamict euxenite, polymignite, yttriotantalite, samarskite, pyrochlore and allanite. — Miner. Mag., 1958, vol. 31, p. 941.
10. Комков А.И. Замечания к статье С.А. Горжевской и Г.А. Сидоренко "Структурный тип самирезита" — Рентгенография минерального сырья, 1971, вып. 8, с. 60–62.
11. Комков А.И., Дубик О.Ю. Кристаллические фазы в системах UO_2 ($U_3O_8-Nb_2O_5$) и их рентгеновские характеристики. — Рентгенография минерального сырья, 1971, вып. 8.

УДК (549.351.1+549.331.1):553.21

Ю.М. ДЫМКОВ, Т.И. ЛОСЕВА, В.Е. БОЙЦОВ

ИЗМЕНЕНИЕ Cu—Fe-СУЛЬФИДОВ В ПРОЦЕССЕ ОБРАЗОВАНИЯ БЕРЦЕЛИАНИТА НА МЕСТОРОЖДЕНИИ РОЖНА (МОРАВИЯ, ЧССР)

В процессе исследования парагенезиса селенидов меди в жилах с различных, преимущественно урановых, месторождений особое внимание уделялось генетическим взаимоотношениям их с сульфидами. Первоначально было установлено, что сульфиды меди образуются позже селенидов и замещают их [1]. Затем было обнаружено замещение борнита умангитом и отмечено, что селениды появляются как эпизод в развитии сульфидной минерализации [2], изучено образование эскеборнита по халькопириту [3], построена схема эволюции сульфидов и селенидов меди [4]. Однако, материалов для детального изучения генетических взаимоотношений ранних сульфидов меди с селенидами не было. Оставался загадкой механизм образования крупных массивных гнезд селенидов — в большинстве месторождений это берцелианит ($Cu_{2-x}Se$) — которые, как правило, встречаются обособленно от сульфидов.

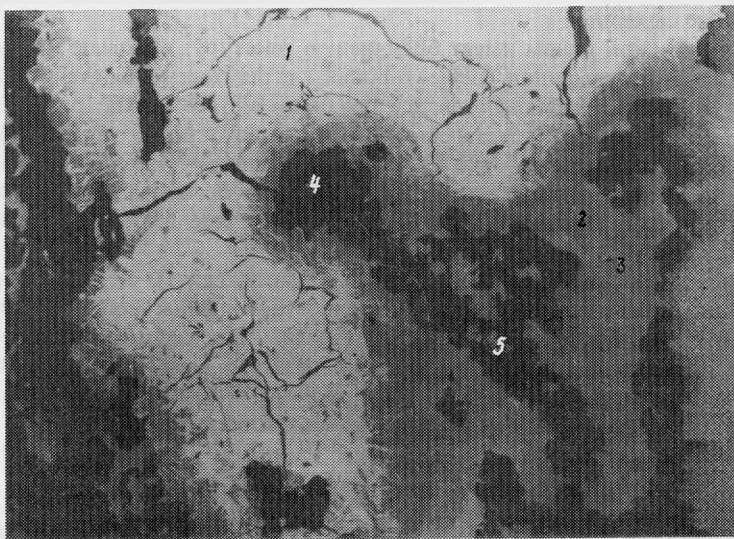


Рис. 1. Перекристаллизованные реликты халькопирита (1) с каймой борнита (2) и халькозина (3).
Микрофото шлифа, увел. 200
4 — кальцит, 5 — гетит

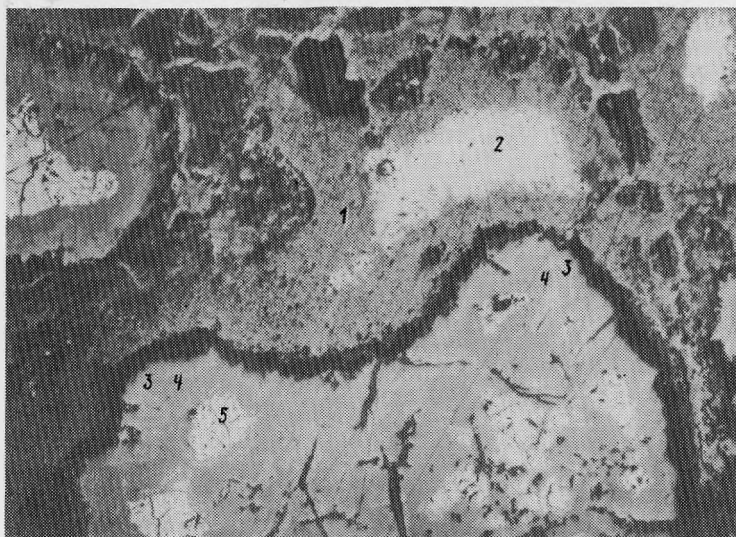


Рис. 2. Контакт берцелианита (1) с гнездами тиррелита (2) и сульфидами меди. Микрофото аншлифа, увел. 50

3 — халькозин, 4 — борнит, 5 — халькопирит. Черное — кальцит-гематитовый агрегат

В этом плане оказались интересными образцы селенидов меди с участка замещения берцелианитом сульфидной линзы, присланные в минералогический музей АН СССР из ЧССР с месторождения Рожна (Моравия).

Один из образцов с разрешения дирекции музея был взят авторами на исследование, разрезан на серию отполированных затем пластин и изучен минераграфически и на микрозонде.

В полированных образцах можно наблюдать четкую картину образования типичных для месторождения Рожна берцелианитовых гнезд в результате замещения сульфидов меди (халькопирита, борнита и халькозина), что существенно уточняет общие представления о генезисе селенидов.

Участок сульфидной линзы имеет брекчиевую текстуру: обломки крупнокристаллического кальцита и сульфидов сцементированы агрегатом кальцита с более мелкими обломками. Отчетливо наблюдаются все признаки метасоматоза: реликты сульфидов меди окружены и пронизаны метасоматическими прожилками красно-бурого агрегата кальцита и окислов железа (рис. 1), широко развиты "раскрошенные" структуры с различным изменением отдельных реликтов. В реликтах сульфидов меди установлены халькопирит, борнит, халькозин и Co-Ni-Cu-сульфид; среди окислов железа — гематит и гетит.

Участок селенидов более плотный; это небольшое (до 10 см) линзовидное гнездо массивной или пятнистой текстуры, сложенное преимущественно берцелианитом, с мелкими (до 1 см в поперечнике) микрогнездами тиррелита, круксита и клаусталита. Берцелианит с микрогнездами тиррелита проникает между реликтами сульфидов, пересекает гетит-гематитовые прожилки (рис. 2), т.е. характеризуется однозначно более поздним по отношению к сульфидам временем образования.

Реликты сульфидов меди

Минераграфически среди сульфидов меди установлены халькопирит, борнит, халькозин в виде нескольких, отличающихся по цвету, разновидностей, а также светлокремовый недиагностированный минерал. Электронно-зондовым микроанализом определен состав сульфидов меди, в том числе отдельных фаз халькозина (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав сульфидов по данным микронзондового анализа, в вес. %
(аналитик Т.И. Лосева, МГРИ)

Халькопирит (эталон Cu, FeS ₂)	Борнит (эталон Cu, FeS ₂)	Халькозин				
		Железистый	Голубая фаза	Голубая фаза	Бледно-серая фаза	Серая фаза
Cu 34,2	62,0	75,5	79,9	80,3	80,7	81,2
Fe 29,0	11,2	4,2	0,27	0,30	0,02	0,33
S 33,0	23,6	17,9	19,8	18,1	18,2	17,9
Se 0,45	1,2	2,5	0,5	0,2	0,3	0,6
Σ 96,65	98,0	100,1	100,5	98,9	99,2	100,0
Cu _{1,045} Fe _{1,005} (S, Se) ₂	Cu _{5,15} Fe _{1,06} (S, Se) ₄	Cu _{2,15} S	Cu _{1,98} S	Cu _{2,24} S	Cu _{2,22} S	Cu _{2,26} S

Микроанализатор Самеса, ускоряющее напряжение 20 кВ, ток, проходящий через образец 25 кА.
Эталоны и аналитические линии см. в табл. 2.

Таблица 2

Химический состав сульфида Co, Ni, Cu (аналитик Т.И. Лосева, МГРИ)

Элементы	Эталон	Аналитические линии	Содержание, вес. %	Атомные количества
Co	Co метал.	CoK _α	27,4	0,465
Ni	Ni ₃ S ₂	NiK _α	21,8	0,372
Cu	CuS	CuK _α	9,6	0,151
Fe	FeS ₂	FeK _α	0,9	0,016
S	CuS	SK _α	39,8	1,242
Se	CdSe	SeK _α	0,2–0,3	–
Сумма	–	–	99,5	–

Формула: (Co, Ni, Cu)_{3,22}S₄.

Светло-кремовый сульфид имеет идеальную формулу (Ni, Co, Cu)₃S₄ (табл. 2), т.е. принадлежит к группе линнеита. Отношение катионов Co:Ni:Cu ≅ 3:2:1. Однородность распределения элементов в сульфиде не изучалась. Если основываться на справочных данных, то отмеченный минерал в химическом плане можно рассматривать как промежуточный между зигенитом – (Co, Ni)₃S₄ с $a_0 = 9,42\text{Å}$ и карролитом – Co₂CuS₄ с $a_0 = 9,48\text{Å}$. Содержание катионов в зигените (в вес. %) колеблется в пределах: Co 15–26; Ni 29–31; Cu 0–4. В карролите: Co 35–42; Ni 1,7–5,7; Cu 15–20 вес. % [5]. Рентгенографически изученный сульфид определяется как зигенит с параметром кристаллической решетки $a_0 = 9,43\text{Å}$ (аналитик Е.Н. Завьялов).

Co-Ni-Cu-сульфид в виде тонкой зернистой метасоматической каймы окружает зерна халькопирита, борнита, образуется по зальбандам кальцит-гетит-гематитовых прожилков, пересекающих зерна сульфидов Cu-Fe. В некоторых зернах ядра халькопирита окружены каймой Co-Ni-Cu-сульфида, а затем каймой борнита. Мелкие линзовидные зернистые прожилки этого минерала (рис. 3) можно встретить во всех сульфидах меди.

Выделено несколько фаз халькозина, отличающихся по цвету в отраженном свете (табл. 1). Почти во всех фазах обнаружены примеси железа и селена. Железо обычно содержится в количестве от 0,02 до 0,33 вес. %, однако встречаются зерна с содержанием железа в количестве от 1,64 до 5,7 вес. %.

Во всех сульфидах обнаружен селен, причем в центре крупных зерен количество

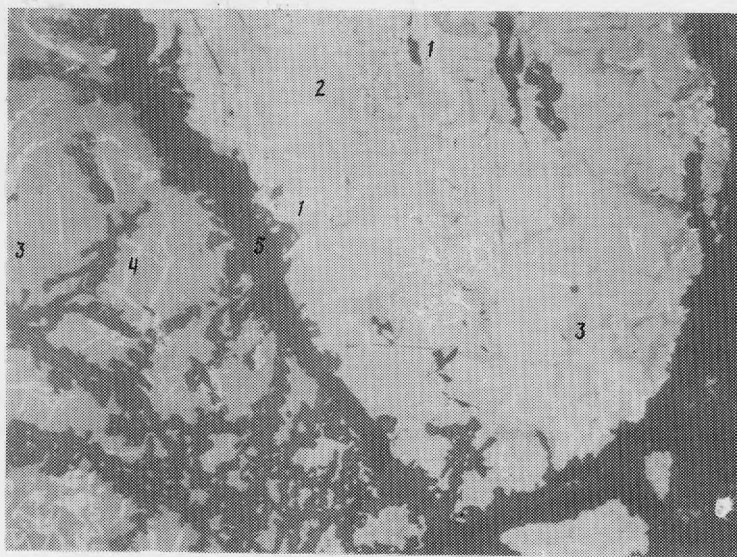


Рис. 3. Зигенит (1) в халькозине (2). Микрофото аншлифа, увел. 100
3 — борнит, 4 — халькопирит, 5 — кальцит-гематитовый агрегат

селена уменьшается примерно вдвое. По этой причине мелкие зерна содержат больше селена, чем крупные — признак вытеснения серы сульфидов селеном. В мелких зернах халькозина количество селена достигает 2 вес. %. По краям зерен содержание селена в халькопирите в среднем 0,1%, в сульфиде Co, Ni, Cu — 0,2–0,3%, в борните 0,9–1,1%.

Селениды

Гнездо берцелианита, как уже отмечалось, более плотное: оно имеет местами массивную текстуру с мелкими пятнистыми выделениями зерен кальцита (рис. 4), с удлиненными (до 1 см в длину) микрогнездами тиррелита, с которым вместе ассоциирует круксит (рис. 2,5).

Селениды, как и сульфиды, изучались на микрозонде и ниже показаны некоторые химические особенности отдельных минералов (табл. 3).

Берцелианит. В ранее изученных на микрозонде образцах селенидов с этого же месторождения, наряду с серой, изоморфно входящей в состав берцелианита, были обнаружены микровключения Cu_2S . Наличие таких включений, по мнению Н.Д. Синдеевой, говорит об ограниченном характере изоморфизма серы и селена [6]. Известно, что с увеличением температуры и давления пределы изоморфных замещений расширяются, а с уменьшением их — сужаются. Поэтому форма нахождения серы в селенидах в виде Cu_2S может служить указателем на их образование в процессе низкотемпературного метасоматоза.

В исследованном образце берцелианита из контактной зоны микровключений сульфидов не обнаружено. Содержание серы в разных частях зерна составляло 0,2–1,1%. По-видимому, вся сера изоморфно замещает селен. Изучение распределения серы (рис. 5,6) показало, что края зерен берцелианита обогащены серой, где ее содержание достигает 1,12%, в то время как центр зерна обеднен серой: содержание серы здесь составляет 0,2–0,3 вес. %.

Тиррелит. Химический состав тиррелита значительно изменяется при переходе от одного зерна к другому, что отличается от результатов, полученных Г.П. Кудрявцевой (см. анализы 1,2 табл. 2 в работе [7]).

В изученных нами зернах тиррелита содержания Ni колебались от 15,8 до 28,4%,

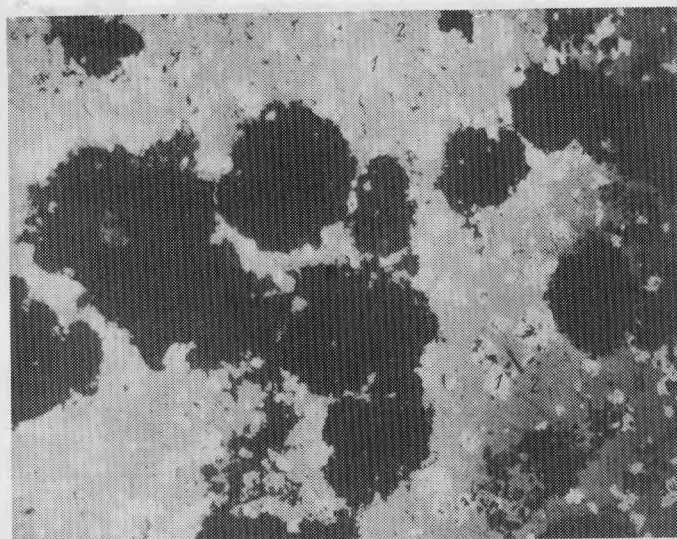


Рис. 4. Тиррелит (1) в берцелианите (2). Микрофото аншлифа, увел. 200

содержания Co — от 1,7 до 14,2%, содержания Cu — от 6,1 до 11,1%. Наиболее часто зерна тиррелита имеют состав, приведенный в табл. 4.

Иногда встречаются зерна тиррелита почти не содержащие кобальта, как, например, это имеет место в зерне 1 (рис. 7). Состав этого зерна, приведенный в табл. 3, показывает, что тиррелит здесь представлен почти чистой разновидностью $(Ni, Cu)_3Se_4$.

Кроме того, в изученных зернах тиррелита наблюдаются значительные изменения состава в пределах одного и того же зерна вследствие зональности зерен тиррелита. Как показывает рис. 7, в 1-м зерне содержание Ni значительно превосходит его содержания во 2-м и 3-м зернах, в то время как содержание Co в нем значительно меньше (всего 1,7% вес.), чем в двух других зернах.

Зерна 2 и 3 имеют ярко выраженную зональность: края зерен обогащены никелем и обеднены кобальтом, следующая зона наоборот обеднена никелем и обогащена ко-

Таблица 3
Химический состав селенидов (аналитик Г.И. Лосева)

Элементы	Берцелианит		Тиррелит		Круксит		Неизвестный минерал		Клаусталит
	А	Б	А	Б	А	Б	А	Б	А
Cu	65,0	1,02	6,1	0,096	53,8	0,845	18,1	0,285	1,76
Co	—	—	1,7	0,029	—	—	—	—	0,22
Ni	—	—	28,4	0,485	—	—	—	—	0,65
Pb	—	—	—	—	—	—	59,5	0,288	71,5
Tl	—	—	—	—	15,1	0,074	—	—	—
Se	35,1	0,443	62,0	0,785	30,4	0,385	22,2	0,281	25,7
S	0,14	0,004	0,2	0,006	0,10	0,03	—	—	0,10
Сумма	100,24	—	98,4	—	99,4	—	99,8	—	99,93
Формула	$Cu_{2,28}(Se, S)$		$(Ni, Cu, Co)_{3,09}Se_4$		$(Cu, Tl)_{2,22}(Se, S)$		Cu, Pb, Se		$Pb_{1,1}Se$

А — содержание в весовых процентах, Б — атомные количества.

Эталонные: CuS, CdSe, PbS. Микроанализаторы Сатеса, ускоряющее напряжение 20 кВ, ток, проходящий через образец, 25 нА.

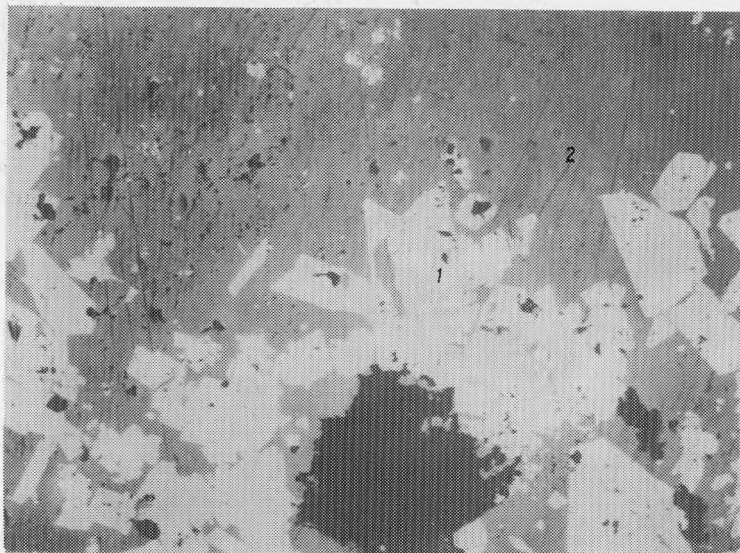


Рис. 5. Кристаллы тиррелита (1) в берцелианите (2)
Микрофото аншлифа, увел. 200

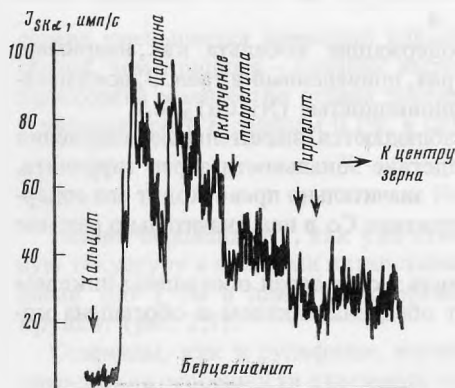


Рис. 6. График распределения серы в краевой части зерна берцелианита

бальтом, а в центре зерна снова наблюдается увеличение содержания никеля и уменьшение содержания кобальта. Из концентрационных кривых (рис. 7) видно, что Ni и Co имеют обратную корреляционную связь, в то время как для Cu и Co характерна (для данных зерен) прямая корреляционная зависимость.

Параметр кристаллической решетки тиррелита (проба из крупного не анализированного на микрозонде зерна) определен Е.Н. Завьяловым (МГРИ), он имеет значение $a_0 = 9,97\text{\AA}$.

Круксит. Химический состав приведен в табл. 3. Серебро, как и в некоторых ранее анализированных образцах в количествах, превышающих 0,1% вес., не обнаружено. Количественный анализ выполнен по эталонам CuS, CdSe и PbS, использованному для определения таллия (в связи с отсутствием эталона на таллий).

Клаусталит. В анализированных зернах обнаружены значительные количества меди (до 5% вес.). Известно, что "наличие небольших количеств Co, Hg и Cu в анализе клаусталита объясняется присутствием минеральных включений" [6]. Однако электронно-зондовые исследования показали, что распределение меди в исследованных зернах клаусталита равномерное, что было бы невозможно при наличии микровключений Cu-содержащих минералов. В тех случаях, когда в исследованных зернах клауста-

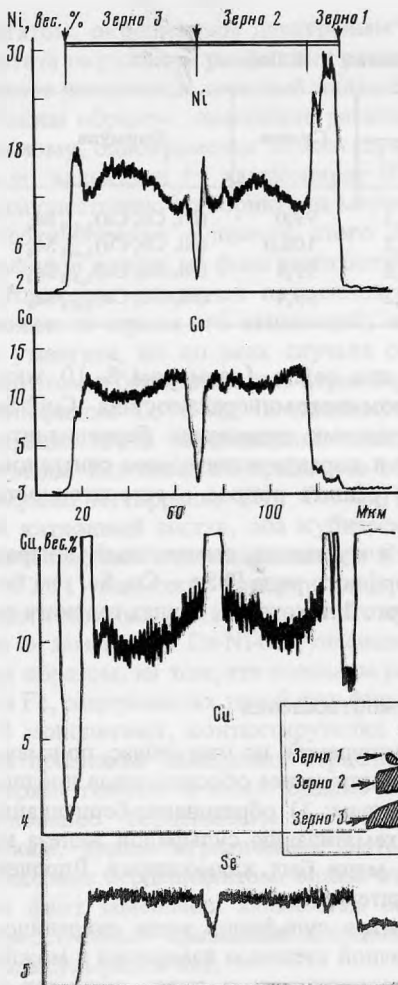


Рис. 7. Графики распределения никеля, кобальта, меди и селена в тиррелите

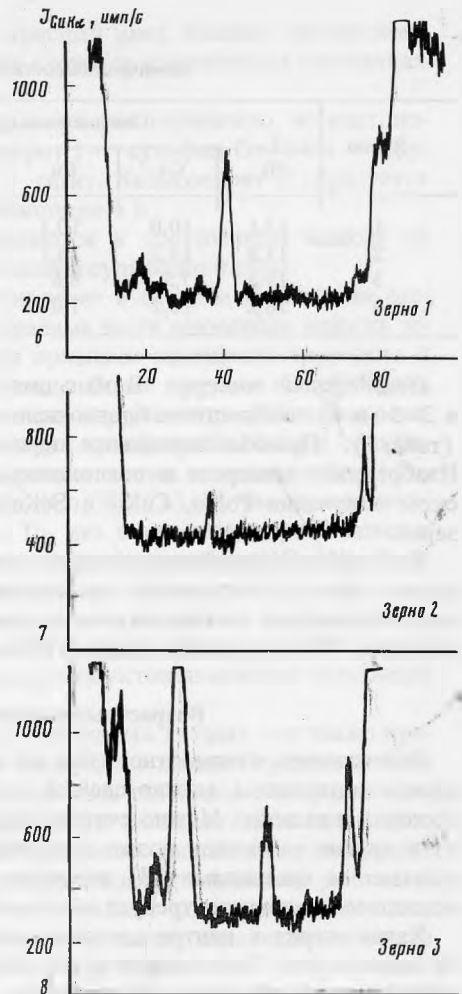


Рис. 8. График распределения меди в клаусталите

лита имеются микровключения тиррелита, они отчетливо фиксируются на концентрационной кривой $\text{CuK}\alpha$, хотя размеры некоторых из них не превышают 0,3 мкм.

В отдельных микрогнездах обнаружена зависимость содержания в клаусталите от размера зерен, которую можно выразить в первом приближении следующим образом: размер зерен > 100 мкм — содержание Cu 0,5–0,7%; размер зерен < 100 мкм — содержание Cu 2–5%.

На рис. 8 представлены концентрационные кривые Cu в разных зернах клаусталита. Кривые 6 и 7 характеризуют распределение меди в клаусталите с размером 90 мкм, а кривая 8 — 30 мкм. Содержание меди в зерне 2 (кривая 7 на рис. 8) примерно 3%, а в зерне 1 (кривая 6) примерно 2%, т.е. при одинаковых размерах зерен содержание меди в них различно. Это говорит о том, что флуоресцентное излучение матрицы, т.е. тиррелита, не ответственно за наличие меди в клаусталите. В противном случае количество меди в обоих зернах было бы одинаковым.

Наложение каких-либо спектральных линий также не может привести к псевдооткрытию меди, так как в районе линии CuK расположена лишь линия $\text{PbL}_{\gamma 4}$, интенсивность которой лежит за пределами обнаружения электронно-зондового метода.

Таблица 4
Химический состав тиррелита (аналитик Т.И. Лосева)

Зерно	Содержание, вес. %					Сумма	Формула
	Ni	Co	Cu	Se	S		
1	17,1	10,0	10,1	62,4	0,2	99,0	(Ni, Co, Cu) _{3,10} Se ₄
2	15,8	11,2	10,1	62,9	0,2	100,0	(Ni, Co, Cu) _{3,08} Se ₄
3	19,8	7,5	8,6	63,3	0,2	99,4	(Ni, Co, Cu) _{2,98} Se ₄
4	16,2	13,2	7,0	62,8	0,2	99,4	(Ni, Co, Cu) _{3,00} Se ₄

Неизвестный минерал. В кальците обнаружены два зерна (размером 8–10 мкм и 3–5 мкм) неизвестного бледно-желтого в отраженном свете минерала состава CuPbSe (табл. 3). Проанализированное зерно окружено тонкими полосками берцелианита. Изображение минерала в поглощенных электронах и характеристическом рентгеновском излучении Pb α , CuK α и SeK α не позволяет решить вопрос о гетерогенности зерен.

Поскольку медь обнаружена и в изученных зернах клаусталита, неизвестный минерал можно также рассматривать как крайний член изоморфного ряда PbSe – Cu₂Se, тем более, что известен соответствующий сульфидный аналог. В некоторых зернах галенита из Абакамы (Чили) установлено до 17% меди [8].

Возрастные и генетические взаимоотношения

Генетические взаимоотношения все еще требуют уточнений, но уже сейчас, по имеющимся материалам, можно сделать некоторые более или менее обоснованные предположения и выводы. Можно считать твердо установленным: 1) образование берцелианита и других селенидов позже сульфидов меди; 2) гематизацию сульфидов железа на контакте с селенидами; 3) первичным сульфидом меди был халькопирит. Впрочем последнее положение требует дополнительных доказательств.

Халькопирит в центре сложных зональных реликтов сульфидов меди сохранился не повсеместно. Халькопирит в них отличается различной степенью изменения и можно наблюдать все переходы от плотного первичного халькопирита в ядрах реликтов к трещиноватым (рис. 1, 2) и полностью перекристаллизованным.

Перекристаллизация здесь не совсем обычна и сопровождается регенерацией, т. е. переотложением с растворением или иным разрушением первичного материала. Появляется халькопирит II, образующий линзовидные метасоматические прожилки в борните (по типу "структур распада"), причем эти прожилки разрастаются от ядер первичного халькопирита (рис. 1). Метасоматический процесс идет по схеме: халькопирит \leftarrow борнит \leftarrow халькопирит II (здесь стрелками указана направленность замещения).

Создается впечатление, что количество железа, вынесенного из халькопирита, было меньше, чем требовалось для образования борнита и избыточное железо пошло на образование халькопирита II.

Одним из ранних метасоматических минералов является сульфид Co-Ni-Cu. Отчетливо видно, что этот сульфид замещает халькопирит и первым откладывается на фронте метасоматических прожилков. Под микроскопом выявляются детали таких взаимоотношений: сульфид Co-Ni-Cu корродируется или пересекается тончайшими прожилками борнита, халькопирита II, халькозина.

Халькозин образует внешнюю зону сложных реликтов сульфидов меди и образует тончайшую вкрашенность, образовавшуюся на разных стадиях метасоматического диспергирования. Замещая реликты халькопирита I или борнит, он создает в отдельных участках ложное представление о последовательности явлений.

Метасоматические прожилки в реликтах сульфидов сложены кальцит-гематитовым

агрегатом, окрашенным дисперсным гематитом в красный цвет. Каемки дисперсного гематита окружают сульфидные реликты, но в более крупных кальцитовых прожилках в центре появляется лучистый желто-бурый гетит.

Таким образом, замещение развивается в отдельном зерне ступенчато, но идет, по-видимому, одновременно на всех ступенях: халькопирит I \leftarrow сульфид Co-Ni-Cu \leftarrow борнит \leftarrow халькозин \leftarrow халькопирит II \leftarrow гематит \leftarrow гетит. Халькопирит II образуется преимущественно по борниту на месте реликтов халькопирита I.

Геохимическая сущность этого процесса заключается в постепенном выносе из сульфидов железа, на фоне частичного выноса и окисления сульфидной серы.

Отложение селенидов начинается с тиррелита. Тиррелит в берцелианите также расположен по краям его выделений; он вырастает в краевые части единичных мелких зерен умангита, но во всех случаях обнаруживаются признаки замещения тиррелита и умангитом, и берцелианитом. Зерна тиррелита несколько более крупные по сравнению с сульфидом Co-Ni-Cu; в количественном отношении тиррелит преобладает и концентрация его в берцелианите выше, чем концентрация сульфида Co-Ni-Cu в сульфидах меди. Нет никаких признаков образования тиррелита за счет замещения Co-Ni-Cu-сульфида. И тиррелит $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu})_3\text{Se}_4$ и сульфид $(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu})_3\text{S}_4$ имеют одинаковый катионный состав, оба кубические минералы. То, что в тиррелите преобладает в количественном отношении никель ($\text{Ni} > \text{Co} \cong \text{Cu}$), а в сульфиде кобальт ($\text{Co} : \text{Ni} : \text{Cu} \cong 3 : 2 : 1$) возможно говорит лишь о различии условий кристаллизации.

Хотя прямых доказательств этому нет, логически можно подойти и к предположению о замещении Co-Ni-Cu-сульфида тиррелитом. Это предположение основано, главным образом, на том, что селениды развиваются среди продуктов изменения сульфидов Cu и Fe, содержавших такой сульфид.

В монолитных, контактирующих с сульфидами, селенидных гнездах нет также прямых признаков замещения берцелианитом линзы сульфидов: гнезда берцелианита не содержат гематит и гетит. Однако на контакте сульфидов и селенидов мы видим проникновение берцелианита с крукситом и тиррелитом по кальцит-гематитовым прожилкам, видим ограниченное вытеснение гематит-гетитового агрегата и замещение халькозина берцелианитом, видим оторочки берцелианита вокруг зональных реликтов. Сам факт замещения халькозина берцелианитом не вызывает сомнений, однако непосредственных признаков псевдоморфного образования гнезда селенидов на месте гнезда сульфидов нет.

Образование берцелианита происходило в процессе полного разложения сульфидов. Этот процесс сопровождался выносом железа и сульфидной серы при высокой активности углекислоты. Реликты кальцита в берцелианите перекристаллизованы и некоторые из них приобрели волокнистое строение. С высокой активностью углекислоты связан и вынос окисного железа и активная перекристаллизация в процессе замещения халькозин \leftarrow берцелианит. Гнездо берцелианита формировалось за счет разложения или изменения и полного перераспределения вещества в контактирующем с ним гнезде халькопирита.

Последовательность образования среди селенидов расшифрована недостаточно. Тиррелит встречен в виде относительно крупных кристаллов в гнездах среди берцелианита, а также внутри берцелианитовых зерен; по краям гнезда селенидов и вблизи включений тиррелит образует более мелкие кристаллы (см. рис. 4). Мелкие кристаллы тиррелита в берцелианите окружают кристаллы круксита в то время как крупные кристаллы тиррелита идиоморфны по отношению к крукситу и время образования их неясно.

В промежутках между крупными гнездами берцелианита в кальците можно встретить мельчайшие включения умангита, единичные зерна ферроселлита и других селенидов. В относительно крупных зернах умангита удастся установить, что цепочки идиоморфных мелких кристаллов тиррелита развиваются по границам зерен в умангите, но не известно, какой минерал здесь замещен умангитом. Повсюду в мелких зернах умангита можно видеть признаки замещения его берцелианитом.

Резкая разница в условиях образования селенидов, слагающих мелкие зерна в каль-

ците и более или менее монолитные гнезда может быть вызвана двумя причинами: 1 — мелкие зерна умангита образовались позже основной массы берцелианита; тогда здесь умангит замещается берцелианитом II; 2 — условия в кальцитовых гнездах и в берцелианитовых гнездах были настолько различны, что одновременно в них формировались разные минералы.

Интересно ведут себя окислы железа. Непосредственно по борниту, халькозину или же вокруг зерен халькозина развивается кайма дисперсного буро-красного гематита. В более широких промежутках между реликтами сульфидов, где появляется кальцит, гематитовые, кальцит-гематитовые красные каймы переходят в гетитовые (кальцит-гетитовые, желтые); гетит в них еще дисперсный, но вокруг скоплений зернистого кальцита он перекристаллизовывается в "самшетку" — "бархатные" корочки, сложенные тонковолокнистыми сферокристаллами.

Заключение

Последовательность минералогических и геохимических событий, предшествующих и сопровождающих образование гнезд берцелианита, вырисовывается следующим образом:

Изменение сульфидов:

халькопирит ← борнит ± образование зигенита ← (переотложение халькопирита) ← халькозин + вынос железа

Эволюция окисных форм железа:

разложение халькопирита и других сульфидов = извлечение окисного железа (в халькопирите железо окисное — Fe^{3+}) и образование дисперсного гематита ← гидратация и фазовый переход гематита в гетит ← перекристаллизация гетита.

Отложение селенидов (а/б или а — б?):

а) Монолитные гнезда: тиррелит I ← берцелианит I (основной, резко преобладающий селенид) + крусит;

б) Тонкая вкрапленность: ферроселит (время не уточнено) ← умангит (место? по эскеборниту?) ← тиррелит II ← берцелианит II ← эвкайрит + клаусталлит + $CuPbSe$.

Полученные данные служат важным звеном представлений о генезисе селенидов меди в общем плане.

Образование селенидов по халькопириту может начаться на любой стадии его изменения, причем во всех случаях образуется близкий по соотношению катионов и анионов селенид. По Б.В. Бродину [2], образование селенидов начинается с умангита, замещающего борнит. Изучен ряд селенидов, возникающих при непосредственном замещении халькопирита эскеборнитом и "Cu-Fe-селенидом" (буковитом) [3]. В данной работе прослежено образование селенидов при далеко зашедшем окислении халькопирита — замещение халькозина берцелианитом.

Таким образом, полная картина замещения халькопирита селенидами может быть отображена рядами:



ЛИТЕРАТУРА

1. Бойцов В.Е. Об ассоциации настурана и селенидов в рудах гидротермального месторождения урана. — Атомная энергия, 1966, т. 20, 46.
2. Бродин Б.В. Гидротермальная настурано-коффинито-селенидная ассоциация. — В кн.: Вопросы прикладной радиогеологии. М.: Атомиздат, 1967, вып. 2.
3. Бойцов В.Е., Дымков Ю.М. Уран-селен-ва-

- надиевое оруденение карбонатно-настурановых жил. — В кн.: Месторождения урана: зональность и парагенезисы. М.: Атомиздат, 1973.
4. Дымков Ю.М. Природа урановой смоляной руды. Вопросы генетической минералогии. М.: Атомиздат, 1973.
 5. Минералы. Справочник, т. I. Изд-во АН СССР, 1965.
 6. Синдеева Н.Д. Геохимия и минералогия селена. — В кн.: Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. М.: Наука, 1964, т. 1, 2.
 7. Коваленкер В.А., Бойцов В.Е., Вяльсов Л.Н., Кудрявцева Г.Н., Басова Г.В. Новые данные по минералогии селенидов Моравии (ЧССР). — Изв. АН СССР, Сер. геол., 1976, № 5.
 8. Clark A., Sillitoe R.H. Cuprum galena solid solution. Zibillir mining district, Abacama. — Amer. Miner., 1961, vol. 56, N 11—12.

УДК 549.514.8: (543.226+542.422.8)

Г.А. ДЫМКОВА, П.В. ПРИБИТКОВ, Н.Г. НАЗАРЕНКО,
Ю.М. ДЫМКОВ, И.И. ШИЛЯКОВА, В.Д. КОЗЫРЬКОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОГЕННОСТИ НАСТУРАНОВ И ПРОДУКТОВ ИХ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ

Обширные материалы по минералогии и кристаллохимии природных окислов урана-настурана и уранинита неоднократно обсуждались в печати; в последние годы — Е.С. Макаровым [1], В.А. Киркинским [2], Ю.М. Дымковым [3], Г.А. Сидоренко [4] и др. Тем не менее ряд важных представлений до сих пор надежно не обоснован. Так, все еще недостаточно доказательств существования в природе самостоятельной фазы U_4O_9 , хотя она и положена Г.Б. Наумовым [5] в основу термодинамических расчетов при построении модели гидротермального процесса уранового рудообразования. Установленная В.А. Киркинским [6] пропорциональность изменения (при прокаливании) параметра решетки окислов урана и содержания свинца в них, по-видимому, недостаточна для подтверждения "принудительного" изоморфизма $Pb^{2+} \rightarrow U^{4+}$. Вместе с тем зависимость размера кристаллической решетки от содержания свинца в настуранах, которая могла бы служить прямым подтверждением изоморфизма, по мнению В.М. Ершова и др. [7], отсутствует. Многие вопросы, в том числе и положение свинца в кристаллической решетке настурана и уранинита, пытаются решить путем прокаливании минералов. Надо сказать, что здесь также еще далеко не все ясно. Так, например, В.И. Жукова (цит. по [3]) сомневается в правильности отнесения появляющейся при прокаливании фазы с $a_0 = 5,38 \text{ \AA}$ к окислу урана $UO_{2,6}$. Ею высказано предположение в том, что продукты прокаливании настуранов с $a_0 \approx 5,38 \text{ \AA}$ принадлежат уранату кальция — CaU_2O_6 . В этом плане проведена ревизия материалов.

Большое значение для генетической и технологической минералогии окислов урана имеют сведения о гетерогенности настуранов. Расшифровка неоднородности сферолитов и сферокристаллических зерен настурана помогает восстановить онтогенетические и парагенетические особенности первичных руд, в частности, установить скрытые признаки преобразования и изменения настурана¹. Данные о растворении отдельных фаз настурана и коффинита могут быть использованы для качественной оценки технологических свойств руд в отношении подземного выщелачивания и переработки [10].

В процессе минералого-технологических исследований урановых смолков были получены новые данные о гетерогенности (многофазности) настуранов, которые существенно дополняют ранее опубликованные [3, 11, 12] материалы.

В ранее проведенных работах исследовались выделения настурана из жил пятиметальной формации Рудных гор, из калцит-настурановых и доломит-настурановых жил U-Pb-Zn-формации Судет и Богемского массива. В настоящей работе полученные данные дополнены результатами изучения образцов настурана из железоурановой (обр. 1204, 001, 430, 533, 370), уран-молибденовой (обр. 221, А-3) и пятиметальной формации

¹ Примеры можно найти в работах [8, 9].

(обр. 4262, 133, 147). Настураны из указанных формаций представляют серию существенно разновозрастных минералов, с параметрами кристаллической решетки a_0 от 5,37 до 5,489 Å и микротвердостью от 300 до 1100 кгс/мм².

Такой широкий диапазон колебаний свойств настурана позволяет более четко выявить некоторые неясные особенности его природы и генезиса.

Фазовый состав настуранов

Образцы настурана исследовались минераграфическими, рентгенографическими и химическими методами. Все настураны при детальном изучении оказались в той или иной мере гетерогенными, состоящими из двух и более фаз UO_{2+x} , отличающихся значениями x , размерами элементарной ячейки и микротвердостью. Кроме того, во многих образцах настурана обнаружена небольшая примесь неизмененного коффиинита. Многие фазы UO_{2+x} в настуранах представляют собой продукты распада или замещения коффиинита.

При изучении полированных шлифов микротвердость определяли по известной схеме [13] на приборе ПМТ-3 методом вдавливания квадратной алмазной пирамиды в течение 10с при оптимальной нагрузке 100 г. Отражение настурана исследовано в области спектра 420–760 нм на трех приборах разными аналитиками: на двух приборах ПООС-1 (в ЦНИГРИ, эталон кремний, а в ИМГРЭ эталон СТФ-2) Дымковой Г.А., а также на экспериментальной установке ПИОР [14] в ИГЕМ (аналитик Вяльсов Л.Н.). Измерения дали сходные результаты.

Параметр кристаллической решетки основной фазы в образцах настуранов определялся рентгенографически, главным образом, в порошках. Для определения параметров решетки "второстепенных" фаз с полированной поверхности образца высверливались фазы с различными отражениями и микротвердостью. Дифрактограммы природных образцов настурана снимались на аппарате ДРОН-1,5, с использованием Cu -излучения с Ni фильтром. Точность определения 0,001–0,005 Å в зависимости от диффузности линий.

Результаты измерения твердости, отражения и параметра кристаллической решетки настуранов приведены в табл. 1. В нее включены, помимо новых определений (табл. 2), ранее опубликованные [11, 15], но уточненные данные², а также материалы исследований образцов В.В. Казанцева [16] (обр. 20, 21, 24 в табл. 1).

Общее содержание урана определялось объемным феррифосфатнонитратным методом [17], свинец – полярографически, щелочные металлы – методом пламенной фотометрии, двуокись углерода – весовым методом (табл. 2). Анализ проводился из отобранного под стереомикроскопом МБС-1 материала весом 300 мг.

Как известно, при рентгенографическом исследовании образцов настурана определяется лишь параметр главной фазы, обычно минимально окисленный³. Фазы, присутствующие в пробе в количестве менее, чем 10%, рентгенографически не всегда улавливаются без специальной для этого подготовки (высверливание с поверхности шлифа непосредственно самих фаз). Химический состав дается суммарно для фаз, присутствующих в исследуемом образце настурана. В связи с этим рентгенографические и химические определения кислородного коэффициента $O : U$ настурана в многофазовых образцах часто не соответствуют друг другу. При наличии в образцах неокисленного коффиинита (обр. 4262, 6708 и др.) в химических анализах наблюдается занижение кислородного коэффициента.

Для ряда образцов настурана сделан расчет кислородного коэффициента (отношение $O : U$) с учетом поправки на двухвалентное железо, так как известно, что 1 мг Fe^{2+} вос-

² Полные анализы образцов (в табл. 1): 22, 23, 25, 27, 29 приведены в работе [15].

³ В графе 6 табл. 1 приводится отношение $O : U$, определяемое химически суммарно для всех фаз настурана в образце; здесь же в скобках приведено значение $O : U$ с поправкой на содержание Fe^{2+} . В графе 7 – взятое по графику зависимости $x = f(a_0)$ для каждой фазы настурана, определенной рентгенографически.

Таблица 1
Физические и химические свойства настурана

№ п/п	Образец	Минералы урана, % (площадь)	Микротвердость, Н, кгс/мм ²	Параметр a_0 , Å кристалл. решетки	Кислородный коэффициент O:U		Содержание Pb, %	Отражение R, % для $\lambda = 580$ мм
					определенный химически	рентгенографически		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
А. Из карбонатно-настурановых жил уран-сульфидной и пентиметальной формации								
1	1008	Настуран	412–300	5,375	2,63 (2,71)	2,74	1,06	–
2	4262	Настуран I (10%)	920–800	5,44	–	2,28	–	–
		Настуран II (80%)	650–600	5,375	–	2,74	–	13,3
		Изотропиз. коффинит (10%)	420–350	–	2,26 (2,29)	–	2	5,2
3	11	Настуран I (60%)	760–620	5,40	–	2,54	–	13,6
		Настуран II (30%)	500–460	–	2,56 (2,59)	–	1,47	–
		Изотропиз. коффинит (80%)	450–400	5,39	–	2,6	–	–
4	477	Настуран (50%)	750–650	5,405	–	2,55	–	–
		Изотропиз. коффинит (50%)	450–400	5,39	2,66	–	2,6	–
5	3416	Настуран I (70%)	750–650	5,406	–	2,55	–	14,7
		Настуран II (30%)	650–600	–	2,32 (2,38)	–	5,73	13,8
6	10	Настуран I (70%)	750–600	5,41	–	2,48	–	14,7
		Гидронастуран (30%)	580–500	5,39	2,75	–	2,6	1,75
7	133	Настуран I (80%)	750–700	5,41	–	2,48	–	15,3
		Настуран II (10%)	680–500	–	–	–	–	14,9
		Настуран по коффиниту (10%)	430	5,39	2,34 (2,37)	–	2,6	–
8	6708	Настуран I (70%)	800–720	5,41	–	2,48	–	13,6
		Настуран II (25%)	680–580	5,40	–	2,55	–	10,2
		Коффинит (5%)	300–250	–	2,30 (2,32)	–	3,11	–
9	4725	Настуран (60%)	820–730	5,410	–	2,5	–	11,6
		Настуран II (20%)	420	–	–	–	–	9,8
		Гидронастуран (15%)	–	–	2,37 (2,40)	–	4,78	–
10	5	Настуран (50%)	750–700	5,42	–	2,40	–	10,6
		Настуран II по коффиниту (50%)	450–400	5,39	–	2,6	–	8,9
		Коффинит (5%)	420–400	–	–	–	–	–
11	15	Настуран I (70%)	980–860	5,42	–	2,4	–	15,4
		Настуран II по коффиниту (20%)	–	–	2,22 (2,27)	–	4,75	–
		Коффинит	420–400	–	–	–	–	–
12	100	Настуран I (60%)	750–700	5,426	–	2,38	–	13,4
		Настуран II (30%)	600–550	–	–	–	–	–
		Настуран по коффиниту (10%)	420–400	5,39	2,35 (2,43)	–	2,6	3,08
13	147	Настуран I грещин. (90%)	1000–900	5,425	–	2,38	–	–
		Настуран II монок. (10%)	950–780	–	2,20 (2,22)	–	3,22	–
14	31	Настуран I (70%)	850–750	5,42	–	2,4	–	–
		Настуран II (30%)	700–600	5,405	2,31 (2,35)	–	2,53	3,0
15	9	Настуран I (90%)	900–800	5,429	–	2,37	–	14,3
		Настуран II (10%)	–	–	2,38	–	10,0	14,6
16	202	Настуран I (60%)	900–800	5,43	–	2,34	–	–
		Настуран II (40%)	550–400	5,40	2,43	–	2,55	4,0
17	233	Настуран I (90%)	1100–900	5,43	–	2,34	–	–
		Настуран II (10%)	800–700	5,42	2,26 (2,31)	–	2,4	2,71
18	25	Настуран I (90%)	1000–900	5,43	–	2,34	–	–

Таблица 1 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	
А. Из карбонатно-настурановых жил уран-сульфидной и пьитметальной формации									
		Настуран II (20%)	800-700	—	2,30	(2,35)	—	6,30	—
		Настуран по коф- финиту (10%)	300-220	5,39	—	—	2,60	—	—
19	32	Настуран I (70%)	850-800	5,44	—	—	2,28	—	—
		Настуран II (20%)	700-680	5,42	—	—	2,40	—	—
		Коффинит (10%)	420-350	—	2,35	—	—	9,49	—
Б. Из рудных тел месторождений уран-молибденовой формации									
20		Настуран (главная фаза)	382-330	5,395	—	—	2,57	—	(10-12)
		Настуран (по коффиниту)	—	5,375	2,48	—	2,74	—	—
21		Настуран	603-548	5,39-5,38	2,37	—	2,65	—	(12-14)
22	105	Настуран (главная фаза)	—	5,40-5,39	—	—	2,55	—	—
		Настуран	—	5,44 (диф.)	—	—	2,28	—	—
23	105-130	Настуран (главная фаза)	575	5,416	—	—	2,45	—	—
		Настуран	—	—	2,186	—	—	2,05	—
24		Настуран	910	5,436	—	—	2,30	—	—
		Настуран (главная фаза)	870-825	5,42	—	—	2,40	—	—
		Настуран	—	5,39-5,38	—	—	2,65	—	(13-17)
25	3-89	Настуран (главная фаза)	789-730	5,42	—	—	2,40	—	—
		Настуран	—	5,43	—	—	2,34	—	—
26	111	Настуран I (70%)	800-750	5,425	—	—	2,38	—	—
		Настуран II (20%)	700-650	5,40	—	—	2,54	—	—
		Коффинит (10%)	420-400	—	2,15	—	—	2,71	—
27	14-18	Настуран (главная фаза)	945	5,43	—	—	2,34	—	—
		Настуран	840	5,42	—	—	2,40	3,14	—
28	3	Настуран I (60%)	850-750	5,435	—	—	2,34	—	—
		Настуран II (30%)	730-650	—	—	—	—	—	—
		Коффинит (10%)	420-350	—	2,34	(2,36)	—	1,88	—
29	73	Настуран (главная фаза)	—	5,446	—	—	2,25	—	—
		Антраксолит	—	5,43-5,42	2,369	—	2,38	1,72	—
		Настуран (диф.)	—	—	—	—	—	—	—
30	221	Настуран (60%)	800-750	5,45	—	—	2,15	—	—
		Настуран II (15%)	700-650	—	—	—	—	—	—
		Коффинит (25%)	420-400	—	2,19	—	—	1,08	—
В. Из прожилковых руд месторождения железо-рудной формации									
31	001	Настуран I (70%)	700-600	5,445	—	—	2,25	—	—
		Настуран II (20%)	600-550	5,48	—	—	—	—	—
		Уранинит (10%)	—	—	2,16	(2,19)	—	11,88	—
		Коффинит	—	—	—	—	—	—	—
32	430	Настуран (70%)	700-650	5,445	—	—	2,25	—	15,3
		Уранинит (20%)	700-650	—	2,29	(2,34)	—	11,99	—
		Коффинит (10%)	450-400	—	—	—	—	—	—
33	1204	Настуран I (70%)	750-650	5,45	—	—	2,2	—	19,7
		Настуран II (20%)	600-550	—	2,29	(2,35)	—	13,79	—
		Коффинит (10%)	—	—	—	—	—	—	—
34	370	Настуран (100%)	600-550	5,47	2,30	—	2,1	15,48	15,1
35	533	Настуран (100%)	555-533	5,489	2,21	—	—	14,42	15,8
36		Настуран	947-845	5,495	2,24	—	—	15,77	19,69

Примечание. Цифры в графах 6 и 8 относятся не к отдельным фазам, а к пробе в целом.

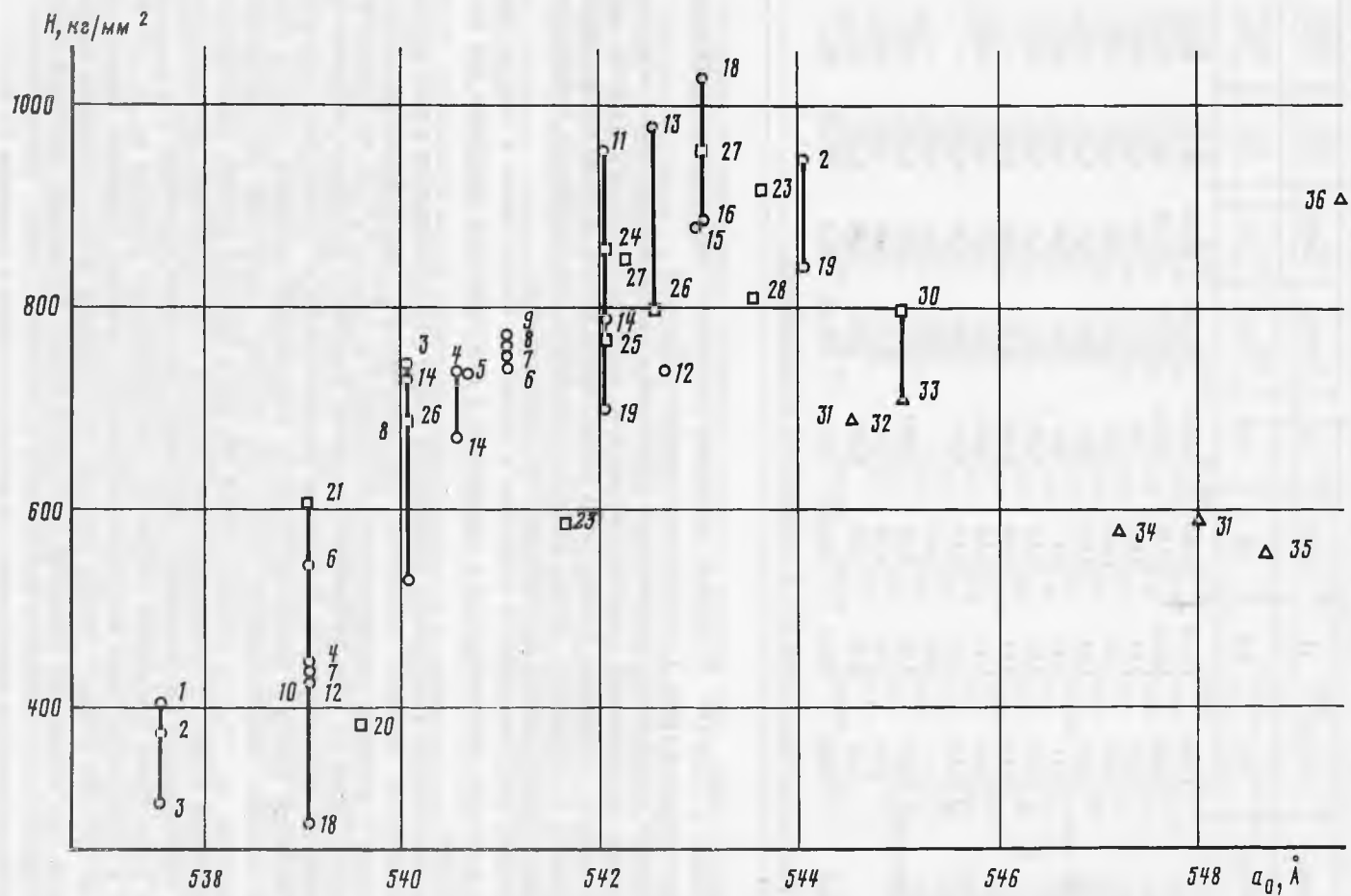


Рис. 1. Зависимость между параметром кристаллической решетки и микротвёрдостью окислов урана

Таблица 2
Состав настуранов по данным химического анализа, в %

Образец	147 (2)	15	4725	32	6708	3416	233	133
Плотность	7,8	6,7	7,3	6,9	7,2	5,9	8,5	Н/о
UO ₃	17,03	17,10	29,09	28,04	26,43	30,56	20,23	26,01
UO ₂	64,26	56,35	47,01	51,76	59,35	52,34	54,55	48,20
SiO ₂	1,78	2,54	2,82	2,21	3,18	1,04	2,13	3,99
Fe ₂ O ₃	0,94	2,07	1,84	2,50	1,22	0,90	2,64	4,98
Al ₂ O ₃	1,44	1,44	0,92	Н/о	0,66	0,51	1,13	1,18
ΣРЗЭ	0,11	0,32	0,1	Н/о	Н/о	0,08	1,91	0,95
CaO	5,74	5,84	6,42	4,96	3,11	5,31	7,12	6,18
MgO	0,16	0,81	0,28	0,28	0,16	0,36	0,41	—
PbO	3,48	5,13	6,16	10,25	3,46	6,17	3,01	3,58
Na ₂ O	0,16	0,12	0,16	0,17	0,06	0,09	0,25	—
K ₂ O	—	0,05	0,63	—	0,02	Н/о	0,19	—
H ₂ O _{100–110°}	0,08	0,06	0,58	0,044	0,59	0,11	0,20	0,38
S	1,31	3,28	0,78	0,55	0,77	0,64	1,85	0,61
CO ₂	2,58	3,70	4,80	0,80	1,05	1,39	6,10	2,11
Сумма	99,07	98,81	100,69	101,76	101,06	99,5	101,72	98,17

* В сумму входит также 6,76% CuO, в остальных обр. не определялась.

становливает 2,12 мг U⁶⁺. В среднем завышение суммарного кислородного коэффициента для настуранов (табл. 1) колеблется в пределах 0,03–0,08.

Выявление связей между физическими свойствами и химическим составом настурана представляет определенный практический интерес, поскольку такие его свойства, как микротвердость, отражение, размер ребра элементарной ячейки, а также кислородный коэффициент и содержание свинца являются основными типоморфными признаками настурана и служат основой для выявления его гетерогенности.

Изменение микротвердости и отражения в различных частях одного и того же сферолита настурана свидетельствует о проявлении в нем процессов окисления или восстановления.

При исследовании в настуранах зависимости между микротвердостью и параметром кристаллической решетки выявилось, что наименьшей микротвердостью (360–420 кгс/мм²) обладают псевдоморфозы настурана ($a_0 = 5,37–5,39 \text{ \AA}$) по кристаллам коффинита. Далее по мере увеличения параметра решетки у настуранов наблюдается увеличение их микротвердости. Повышение микротвердости в соответствии с возрастанием параметра решетки происходит лишь до определенной величины (рис. 1). Наибольшее значение микротвердости (1000–1100 кгс/мм²) характерно для настуранов с параметром $a_0 = 5,43 \text{ \AA}$. Предполагается, что такое высокое значение микротвердости настурана связано с появлением фазы, сходной с искусственным окислом урана U₄O₉, отличающимся упорядочением избыточного кислорода в решетке UO_{2,25} [12].

При дальнейшем увеличении параметра кристаллической решетки a_0 от 5,44 до 5,49 \AA у исследуемых нами настуранов наблюдается заметное понижение микротвердости до 550–600 кгс/мм². Можно полагать, что основную роль в понижении микротвердости при повышении параметра настуранов играют возрастные изменения минерала, и прежде всего количество накопленного радиогенного свинца, "растягивающего" тем или иным способом кристаллическую решетку настурана и уранинита [8, 19, 2].

Высокое содержание свинца (до 16,68%) характерно для настуранов из железоурановой формации; радиологический возраст их, по А.В. Тарханову и В.И. Жуковой, достигает 1,8 миллиардов лет [20]. Часть радиогенного свинца со временем выносятся

4262	221	001	3	1008	1204	430	370	533
He опр.	5,5	5,8	4,5	4,3	6,0	He опр.	He опр.	He опр.
21,14	14,83	8,62	18,10	30,06	16,62	16,49	21,42	13,74
56,27	61,21	43,64	49,64	19,70	36,40	38,40	47,82	49,20
3,54	3,72	8,08	15,70	3,82	6,27	12,06	2,20	0,93
2,42	3,84	0,99	3,33	2,45	3,14	1,56	0,30	0,88
2,50	2,26	1,70	3,07	4,19	6,09	3,83	0,06	H/o
H/o	0,07	0,15	H/o	0,32	H/o	He опр.	He опр.	H/o
3,91	6,94	9,85	5,56	13,89	6,50	5,94	5,61	7,90
1,52	1,48	3,94	3,37	1,26	1,68	1,39	1,00	4,23
3,29	1,20	12,29	2,03	1,14	14,89	12,92	16,68	15,53
0,05	1,24	0,15	0,49	0,01	0,78	1,62	0,53	0,09
—	H/o	0,19	0,65	0,014	0,23	0,26	0,01	0,05
0,53	0,56	0,29	0,82	1,37	0,05	0,36	H/o	0,90
1,37	0,53	0,85	1,41	5,90	3,84	1,90	1,02	2,44
2,20	4,19	9,00	2,64	4,70	1,51	4,71		
98,74	102,07	99,74	106,81	100,58*	98,00	101,44	96,65	95,89

из настурана, но значительное количество остается в решетке UO_{2+x} или в образовавшемся на месте галените.

Минералографически в изученных образцах из железо-урановой формации, помимо галенита, в небольшом количестве встречен пирит, поэтому какая-то часть серы (табл. 2) должна быть связана железом. При больших увеличениях в иммерсии в образце местами можно видеть тончайшую сетку коффинита, развивающегося в виде пленок по контакту между кристаллическими волокнами сферокристаллов настурана. С таким, едва уловимым замещением, по-видимому, связано снижение микротвердости до 600 кгс/мм².

По трем образцам настурана из железо-урановой формации В.И. Жукова установила прямую зависимость между изменением микротвердости и параметра кристаллической решетки от 802 кгс/мм² при $a_0 = 5,45 \text{ \AA}$ и до 926 кгс/мм² при $a_0 = 5,495 \text{ \AA}$ [21]. Такая же зависимость обнаружена ею и для уранинита.

В отличие от этого в изученных нами пяти образцах микротвердость настурана даже с $a_0 = 5,48 \text{ \AA}$ не превышает 600 кгс/мм² (рис. 1), т.е. не достигает максимального значения, характерного для фазы с $a_0 = 5,43 \text{ \AA}$. По-видимому, для выяснения зависимости между свойствами древних настуранов и параметрами кристаллической решетки количество замеров и в том и в другом случае еще недостаточно.

Вместе с тем имеющиеся данные позволяют говорить о существовании определенной зависимости значения параметра кристаллической решетки настурана от количества содержащегося в нем свинца. С увеличением содержания свинца в настуранах наблюдается и увеличение размеров элементарной ячейки (рис. 2). Естественно, эта зависимость характеризует преобладающую, главную фазу (U, Pb) O_{2+x} , а в целом затушевана примесями, гетерогенностью настурана и формой нахождения свинца⁴.

Из анализа двух графически установленных связей ($H - a_0$ и $a_0 - Pb$) можно предпо-

⁴ Помимо структурной примеси, в дефектной решетке UO_{2+x} и широко распространенного галенита свинец в небольшом количестве может входить в состав уранатов типа $PbUO_4$ или находится в свободном, металлическом состоянии (самородный свинец) [22].

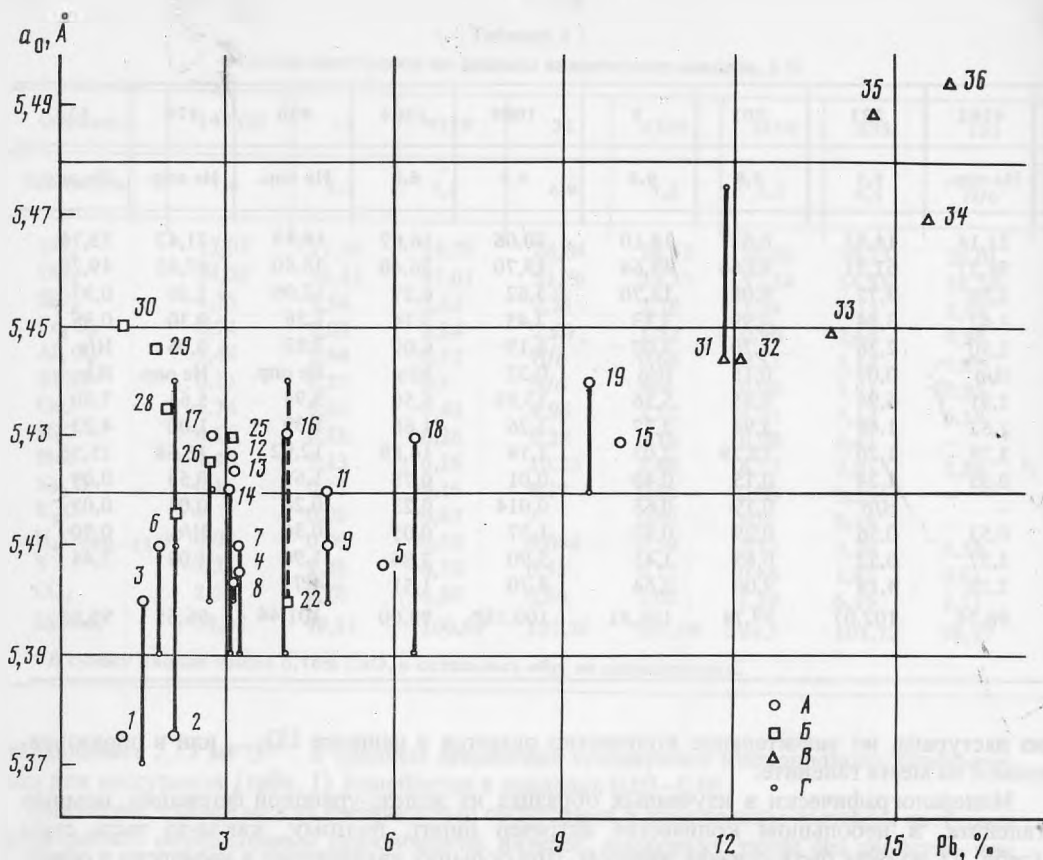


Рис. 2. Соотношение между размерами кристаллических решеток настуранов и содержанием свинца, определенного суммарно для всех фаз, присутствующих в исследуемых настуранах

A - B - главная фаза UO_{2+x} ; Γ - сопутствующая фаза UO_{2+x} ; Формации: A - U-Bi-Co-Ni-Ag и U-Pb-Zn; B - U-Mo; B - Fe-U

Таблица 3
Размер кристаллитов исследуемых настуранов*

№ п/п	Образец	Размер блоков, Д, Å	O : U	a_0 , Å
1	4262	70	2,20	5,375
2	9	70	(2,74) 2,36	5,429
3	10	80	2,76	5,39 5,41
4	У-1	90	2,66	5,45 5,467
5	1204	100	2,29	5,45
6	233	100	2,26	5,43 5,42
7	15	105	2,22	5,40 5,42
8	111	105	2,15	5,40 5,425
9	147	115	2,20	5,425

* Размеры кристаллитов определялись по уширениям дифракционных максимумов и проведением гармонического анализа профиля линий по методу Стокса [24].

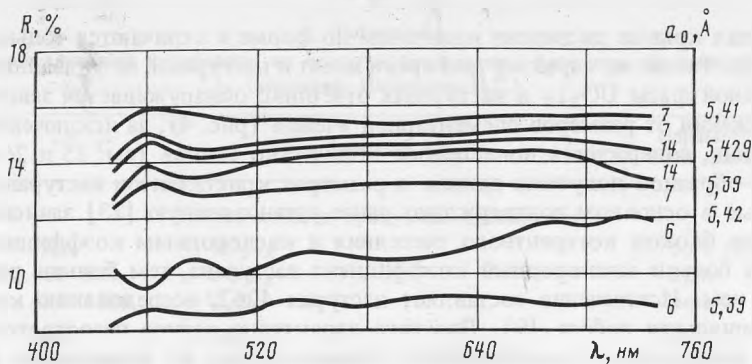


Рис. 3. Кривые отражения различных частей сферолитов настурана

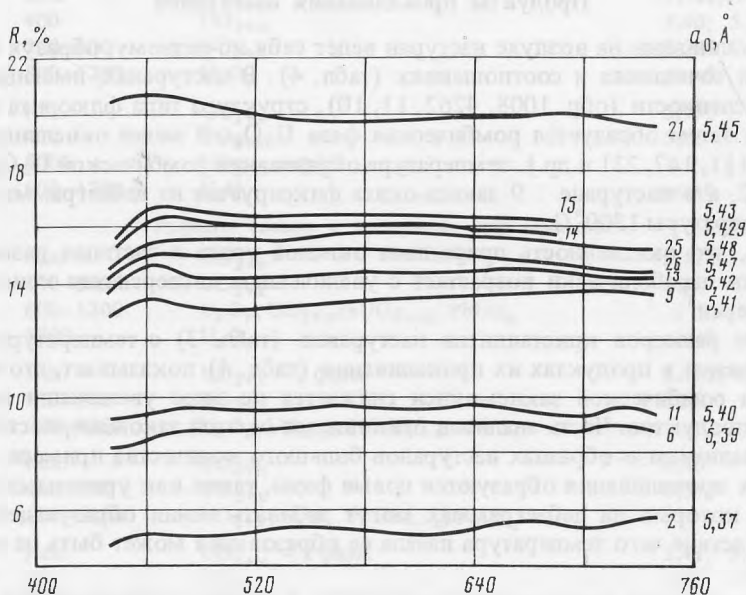


Рис. 4. Характерные кривые отражения окислов урана

ложить, что на изменение микротвердости в окислах урана влияют различного уровня и вида дефекты, связанные с окислением основной фазы настурана и, возможно, с вхождением свинца в его решетку. Это ведет в обоих случаях к снижению микротвердости, к снижению параметра решетки при окислении настурана и к увеличению параметра при вхождении свинца в его решетку (см. рис. 1 и 2).

Данные измерения отражений окислов урана (см. табл. 1) показали удовлетворительную сходимость результатов, полученных в разных лабораториях. Кривые отражения настурана обладают небольшой тенденцией к повышению в области спектра 450–460 нм.

Гетерогенность настурана, наличие нескольких фаз UO_{2+x} в аншлифах определяется прежде всего по отражению минерала. Отражение минералов, так же как микротвердость и параметр кристаллической решетки, может меняться в пределах одного и того же сферолита (рис. 3), где в различно измененных зонах с уменьшением отражения происходит уменьшение параметра a_0 и микротвердости.

Настураны, входящие в состав радиогенных псевдоморфов по коффеину и характеризующиеся низким параметром кристаллической решетки ($a_0 = 5,37\text{--}5,40 \text{ Å}$), в этой части спектра имеют плавно повышающиеся кривые дисперсии (без пика). На осталь-

ных интервалах кривые дисперсии идентичны по форме и отличаются только значениями R (рис. 4). Такой же характер дисперсии носят и настураны, не указанные на графике. Для главной фазы UO_{2+x} в настуранах отчетливо обнаруживается зависимость величины отражения от размеров элементарной ячейки (рис. 4), за исключением некоторых настуранов, содержащих повышенное количество свинца (см. 25 и 26 на рис. 4).

Для ряда образцов получены данные о размерах кристаллитов настурана (табл. 3). Новые данные в основном подтверждают ранее установленную [23] зависимость между размерами блоков когерентного рассеяния и кислородным коэффициентом у настурана. Чем больше кислородный коэффициент настурана, тем больше размер кристаллитов в нем. Исключение составляет настуран 4262, исследованию которого посвящена специальная работа [9]. Для него характерно резкое несоответствие между значениями кислородного коэффициента определенными по химическим и рентгенографическим данным.

Продукты прокаливания настуранов

При прокаливании на воздухе настуран ведет себя по-разному, образуя новые фазы в различных сочетаниях и соотношениях (табл. 4). В настуранах, имеющих большую степень окисленности (обр. 1008, 4262, 11, 10), структура типа флюорита сохраняется до $600^{\circ}C$, а затем образуется ромбическая фаза U_3O_8 . В менее окисленных образцах настурана (111, 147, 221 и др.) температура образования ромбической U_3O_8 повышается до $800^{\circ}C$, а в настуране ⁹ закись-окись фиксируется на дебаграммах только начиная с температуры $1300^{\circ}C$.

Известно, что окисленность природных окислов урана в частицах размером менее 1 мкм почти параболически возрастает с увеличением дисперсности кристаллических волокон и зерен⁵.

Сравнение размеров кристаллитов настуранов (табл. 3) с температурой образования закись-окиси в продуктах их прокаливания (табл. 4) показывает, что температура образования ромбической закись-окиси снижается по мере увеличения дисперсности спекаемых продуктов. Часть анализов отклоняется от этой закономерности, что можно объяснить наличием в образцах настуранов большого количества примеси. За счет них в продуктах прокаливания образуются новые фазы, такие как уранаты свинца и кальция, линии которых на дебаграммах могут забивать линии образующейся закиси-окиси, вследствие чего температура начала ее образования может быть не всегда точно установлена.

Возможно, что при прокаливании настуранов в решетку образующейся закиси-окиси входит и свинец. Если исключить (табл. 5) из рассмотрения два образца с наименьшим объемом элементарной ячейки (15 и 4725), то для остальных образцов настурана параметры образовавшейся закись-окиси (a , b , c или один из них, особенно c) увеличиваются по мере уменьшения количества свинца в исходных настуранах, установленных до прокаливания.

Это в какой-то мере подтверждает предположение В.А. Киркинского [6] о том, что в полученной при прокаливании природных образцов закись-окиси имеет место изоморфная примесь свинца. Отметим, что это предположение было высказано им на основании прокаливания лишь одной пробы.

Что касается прокаливания аномальных образцов, то здесь мы, по-видимому, имеем образование каких-то новых соединений со строго фиксированным количеством в них свинца, равным 4,75–4,78%.

В некоторых образцах, начиная с $600^{\circ}C$, при дальнейшем повышении температуры начинает формироваться вторая кубическая фаза с параметром 5,60 Å, принадлежащая соединению $PbUO_{4-x}$.

При дальнейшем увеличении температуры прокаливания появляется ромбический

⁵ См. рис. 26 в работе [3].

Таблица 4

Продукты прокаливания настуранов на воздухе (результаты фазового рентгеновского анализа, (аналитик Назаренко Н.Г.)

Образец	T°, C	Фазовый состав	Параметр кубической фазы, Å
1. Закись-окись в продуктах прокаливания			
6708	Исх.	UO_{2+x}	5,41 (5,42)
	400–500	UO_{2+x}	5,38
	600–1200	U_3O_8	ромб.
147	Исх.	UO_{2+x}	5,425
	400–600	UO_{2+x}	5,41
	700–1200	U_3O_8	ромб.
111	Исх.	UO_{2+x} – 2 фазы	5,426; 5,40
	400	UO_{2+x}	5,40; 5,375
	500–600	UO_{2+x}	5,395
	800–1200	U_3O_8	ромб.
25	Исх.	UO_{2+x}	5,433
	400	UO_{2+x}	5,41
	500	UO_{2+x} дифф.	–
	600–1200	U_3O_8	ромб.
2. Уранаты свинца в продуктах прокаливания			
9	Исх.	UO_{2+x}	5,42
	400–500	UO_{2+x}	5,41
	600–1200	$U_3O_8, UO_{2+x}PbUO_{4-x}, PbUO_4$	
	1300	U_3O_8	ромб.
447	Исх.	UO_{2+x} – 2 фазы	5,405; 5,39
	400–500	UO_{2+x}	5,38
	600–1200	$U_3O_8, UO_{2+x}, PbUO_{4-x}, PbUO_4$	
3416	Исх.	UO_{2+x}	5,40
	400–500	UO_{2+x}	5,395
	600–1200	$UO_{2+x}, U_3O_8, PbUO_{4-x}, PbUO_4$	
133	Исх.	UO_{2+x} – 2 фазы	5,41; 5,39
	400	UO_{2+x}	5,40
	500–600	UO_{2+x}	5,39
	800–1200	$UO_{2+x}, U_3O_8, PbUO_{4-x}, PbUO_4$	
202	Исх.	UO_{2+x} – 2 фазы	5,40; 5,42
	400	UO_{2+x}	5,39
	500	UO_{2+x}	5,38
	600–1200	$U_3O_8, UO_{2+x}, PbUO_{4-x}, PbUO_4$	
4725	Исх.–500	UO_{2+x}	5,41
	600	UO_{2+x}	5,395
	800–1200	$UO_{2+x}, U_3O_8, PbUO_{4-x}, PbUO_4$	
001	Исх.	UO_{2+x} – 2 фазы	5,48; 5,445
	400–500	UO_{2+x} – 2 фазы	5,475; 5,445
	600–1200	$U_3O_8, UO_{2+x}, PbUO_{4-x}, PbUO_4$	
31	Исх.	UO_{2+x} – 2 фазы	5,421; 5,405
	400–600	UO_{2+x}	5,395
	800–1150	$U_3O_8, UO_{2+x}, PbUO_{4-x}, PbUO_4$	
3. Уранаты кальция в продуктах прокаливания			
1008	Исх.	UO_{2+x}	5,375
	400	UO_{2+x}	5,37

Таблица 4 (окончание)

1	2	3	4
3. Уранаты кальция в продуктах прокаливания			
	600–800	U_3O_8	ромб.
	1050–1200	U_3O_8, CaU_2O_6	5,37
4262	Исх.	UO_{2+x}	5,375
	600–800	U_3O_8	ромб.
	1000–1150	U_3O_8, CaU_2O_6	ромб. + 5,36
100	Исх.	UO_{2+x}	5,42; 5,39
	400	UO_{2+x}	5,41
	500	UO_{2+x}	5,40
	600–1100	U_3O_8	ромб.
	1150	$CaU_2O_6, \text{сл. } U_3O_8$	5,38
10	Исх.	$UO_{2+x} - 2 \text{ фазы}$	5,41; 5,39
	400–500	UO_{2+x}	5,40
	600–1200	U_3O_8	ромб.
	1150	$CaU_2O_6, \text{сл. } U_3O_8$	5,38
15	Исх.	$UO_{2+x} - 2 \text{ фазы}$	5,42; 5,39
	400	UO_{2+x}	5,385
	500–600	UO_{2+x}	5,38
	800–1000	U_3O_8	ромб.
	1150	$CaU_2O_6, \text{сл. } U_3O_8$	5,37
221	Исх.	UO_{2+x}	5,45
	400–500	UO_{2+x}	5,415
	600	$UO_{2+x}, \text{сл. } U_3O_8$	5,41
	700–1000	U_3O_8	ромб.
	1150	$CaU_2O_6, \text{сл. } U_3O_8$	5,37
11	Исх.	$UO_{2+x} - 2 \text{ фазы}$	5,37; 5,40
	400–500	UO_{2+x}	5,36
	600–700	U_3O_8	ромб.
	800–1100	$U_3O_8, PbUO_4-x, PbUO_4$	
	1200–1300	$CaU_2O_6, \text{сл. } U_3O_8$	
32	Исх.	$UO_{2+x} - 2 \text{ фазы}$	5,44; 5,42
	400	UO_{2+x}	5,425
	500–600	UO_{2+x}	5,415
	800–1000	$U_3O_8, UO_{2+x}, PbUO_4-x, PbUO_4$	
	1150	$CaU_2O_6, \text{сл. } U_3O_8$	

уранат свинца $PbUO_4$. В некоторых образцах увеличение температуры прокаливания до 1150°C приводит к образованию нового соединения — ураната кальция CaU_2O_6 . Рентгенографические данные подтвердили предположение В.И. Жуковой о том, что при прокаливании настурана выше 1000°C возникают уранаты кальция.

Настураны, в которых образуются уранаты кальция, претерпели метаморфизм и имеют сложное строение. В них отчетливо заметны следы диффузионных процессов, которые привели к образованию интенсивно окисленных участков и накоплению продуктов изменения в сферолитах настурана. Например, настуран 211, несмотря на сравнительно высокий параметр главной фазы ($a_0 = 5,45 \text{ \AA}$), неоднороден. Совместно со сферокристаллами здесь наблюдается измененный настуран, параметр которого не удалось определить. Малоизмененные участки представляют собой сравнительно плотные сферолитовые агрегаты с микротвердостью $800\text{--}700 \text{ кгс/мм}^2$ и находятся в мас-

Таблица 5
 Параметры решетки U_3O_8 , обнаруженной в продуктах прокаливания настуранов

Образец	Т прокаливания, °С	Параметры решетки, Å			Объем ячеек, Å ³	Содержание Pb, вес. %
		a	b	c		
111	1000	11,594	6,98	8,407	673,14	2,71
	1150	11,954	6,698	8,407	673,14	
4262	1150	11,920	6,600	8,252	649,20	3,00
133	800	11,915	6,604	8,247	648,60	
	1150	11,912	6,610	8,230	646	3,22
3416	1150	11,908	6,605	8,271	650	5,73
32	1150	11,974	6,652	8,180	650	9,49
001	1100	11,902	6,600	8,180	643	11,88
15	1000	11,809	6,665	8,124	639	4,75
4725	1000	11,834	6,703	8,06	639	4,78

се тонкозернистого агрегата, состоящего из смеси сильно окисленных окислов урана с изотропизированным коффинитом, гидроокислами урана и неизвестного силиката урана. В этом образце настурана, как и во многих других, определены не все фазы, а отношение O : U, очевидно, занижено в связи с примесью коффинита. Таким образом, судя по минералогическим данным, мы имеем дело с довольно окисленными (в целом) образцами урановой смолки.

Чем более окислен настуран, тем выше его дисперсность и, следовательно, интенсивней при прочих равных условиях происходит взаимодействие при прокаливании между окислами урана и присутствующими в них механическими примесями. Такими примесями могут быть CaO, образующийся в результате диссоциации кальцита при нагревании выше 700°С и, что более вероятно, какие-то уранаты кальция (во всех исследованных настуранах имеется избыток кальция, не связанного с CO₂), образующиеся в природе в процессе изменения настурана.

Из 16 проанализированных продуктов прокаливания настуранов 8 содержали только уранат свинца, 6 — только уранат кальция и лишь 2 — оба ураната совместно. Здесь, как и в исследованном французами [25] уранините из природного ядерного реактора Окло (Габон), мы видим определенный антагонизм между кальцием и свинцом. Поскольку свинец в основном образуется в процессе радиоактивного распада, появление в окислах урана кальция — свидетельство влияния внешних факторов. Естественно, в продуктах прокаливания отражены первичное состояние минерала и содержание в нем привнесенного кальция.

Равномерное распределение кальция в зернах уранинита, обнаруженное при микронзондовом исследовании урановых минералов [26], не может служить доказательством изоморфного вхождения кальция в решетку UO_{2+x} . Вопрос об изоморфизме решается на другом уровне.

В связи с изучением гетерогенности настурана необходимо выяснить роль продуктов изменения коффинита и ненадкевита в обогащении настурана кальцием. Известно, например, что в метамиктном коффините и ненадкевите из железо-урановой формации содержится⁶ 3,9–4,3 вес. % кальция [27], и при неоднократных замещениях $UO_{2+x} \rightleftharpoons USiO_4$ кальций может в виде тонкой примеси оставаться в настуране.

Вопрос этот требует дальнейшего изучения.

⁶ Согласно рентгенографическим [23] и микродифрактометрическим [27] исследованиям, ненадкевит относится к моноклинной модификации $USiO_4$ (коффинит в неизменном состоянии тетрагональный).

Псевдокристаллы ненадкевита с вогнутыми гранями содержат 4,0 вес.% CaO (микронзондовый анализ: U_3O_8 53%, SiO_2 — 4,0%, Fe_2O_3 — 0,36%, PbO — 1,3%, ThO_2 — 1,48%).

Выводы. 1. Проведенные минераграфические исследования отражения различных частей сферолитов настурана в аншлифах подтвердили их гетерогенность, а также прямую зависимость увеличения отражения отдельных фаз от параметра кристаллической решетки и микротвердости.

2. В гетерогенных образцах настурана рентгенографические и химические определения кислородного коэффициента не всегда соответствуют друг другу, однако размеры кристаллитов главной фазы в исследованных примерах находятся в обратной зависимости от общего кислородного коэффициента.

3. Дефекты, связанные с окислением настурана, ведут к снижению микротвердости и параметра кристаллической решетки; дефекты, связанные с вхождением свинца в решетку настурана, ведут к увеличению параметра кристаллической решетки; данные о микротвердости окислов урана, содержащих в своей решетке свинец, противоречивы.

4. Получены дополнительные доказательства в пользу существования в природе окисла урана типа U_4O_9 : наивысшее значение микротвердости $1000-1100$ кгс/мм² соответствует параметру кристаллической решетки $a_0 = 5,43 \div 5,44$ Å, близкому к параметру ячейки U_4O_9 ($5,44$ Å).

5. В процессе прокаливания настуранов с $a_0 = 5,42 \div 5,43$ Å образуется (при $600^\circ C$) лишь ромбическая фаза U_3O_8 ; уранаты до конца прокаливания ($1100^\circ C$) не появляются. Температура образования U_3O_8 снижается по мере увеличения дисперсности настуранов.

6. Уранаты свинца образуются начиная с $600^\circ C$ и выше преимущественно в настуранах, где кроме "негаленитного" свинца до прокаливания фиксируется окисел урана с $a_0 = 5,41$ Å в молодых отложениях и окисел урана с $a_0 = 5,45 \div 5,48$ Å в древних. В образцах с высоким содержанием "негаленитного" свинца помимо кубического ураната образуется ромбический уранат свинца.

7. Уранаты кальция образуются преимущественно при прокаливании настуранов с $a_0 = 5,37 \div 5,39$ Å выше $1150^\circ C$. Близость параметров решеток исходных и конечных продуктов прокаливания позволяет предполагать возможность существования в природных урановых чернях дисперсного ураната кальция.

ЛИТЕРАТУРА

1. Макаров Е.С. Кристаллохимия минералов урана. — В кн.: Основные черты геохимии урана. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 27–45.
2. Киркинский В.А. О кристаллохимии природных и искусственных окислов урана. — В кн.: Материалы по генетической и экспериментальной минералогии, Новосибирск, 1967, т. V, с. 90.
3. Дымков Ю.М. Природа урановой смоляной руды. Вопросы генетической минералогии. М.: Атомиздат, 1973.
4. Сидоренко Г.А. Кристаллохимия минералов урана. М.: Атомиздат, 1978, с. 216.
5. Наумов Г.Б. Основы физико-химической модели уранового рудообразования. М.: Атомиздат, 1978, с. 216.
6. Киркинский В.А. Природа продуктов прокаливания уранинитов и настуранов. — В кн.: Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Новосибирск, 1966, т. 17, с. 30.
7. Ершов В.М., Первухина К.И., Ивонина Т.Ю. О радиогенном свинце в настуранах. — В сб.: Минералогия и петрография Урала. Вып. 106, Свердловск, СГИ, с. 110–118.
8. Дымкова Г.А., Дымков Ю.М. Влияние строения индивидов настурана на процессы карбонатного и кислотного растворения. — В кн.: Текстуры и структуры урановых руд эндогенных месторождений. М.: Атомиздат, 1977, с. 168.
9. Дымков Ю.М., Дымкова Г.А., Павлов Е.Г. Диффузионная текстура агрегатных псевдоморфоз по сферолитам настурана. — В кн.: Текстуры и структуры урановых руд эндогенных месторождений. М.: Атомиздат, 1977, с. 36.
10. Несмеянова Г.М., Прибытков П.В., Дымкова Г.А. и др. Физико-химические исследования компактных образцов урановых минералов в растворах серной кислоты и соды. — Доклад на Менделеевском съезде, Алма-Ата, 1975.
11. Дымков Ю.М., Дымкова Г.А., Назаренко Н.Г. Минераграфическое и рентгеноструктурное изучение продуктов прокаливания и восстановления природных окислов урана. — В кн.: Месторождения урана. Зональность и парагенезис. М.: Атомиздат, 1970, с. 274.
12. Дымкова Г.А., Кузьмина Л.Н., Несмеянова Г.М., Прибытков П.В. Исследование растворения настурана в компактных образцах растворами серной кислоты. — Атомная энергия, 1973, т. 35, вып. 1, с. 48.
13. Лебедева С.И. Микротвердость минералов. М.: Недра, 1977. 118 с.

14. *Вальсов Л.Н.* Спектры отражения рудных минералов. М.: Изд-во АН СССР, 1973.
15. *Дымков Ю.М., Волков Н.И., Шлякова И.И.* и др. Настуран из уран-молибденового месторождения. — Атомная энергия, 1974, т. 36, вып. 6.
16. *Казанцев В.В.* Минералогия и текстурно-структурные особенности руд уран-молибденового месторождения в фельзит-порфирах. — В кн.: Текстуры и структуры урановых руд эндогенных месторождений. М.: Атомиздат, 1977.
17. *Алимарин Н.П., Фрид В.Н.* Количественный анализ минералов и руд. М.: Госхимиздат, 1961.
18. *Леонова В.А.* К минералогии и кристаллохимии уранинитов Северной Карелии. — Зап. Всес. Минер. об-ва, 88, вып. 1, 21, 1959.
19. *Киркинский В.А., Макаров Е.С.* Форма нахождения свинца в уранинитах и настуранах по экспериментальным данным. — В кн.: Проблемы геохимии. М.: Наука, 1965.
20. *Тарханов А.В., Жукова В.И.* Генезис ореолов радиогенного свинца докембрийских месторождений. — Атомная энергия, т. 34, вып. 6, 1973.
21. *Жукова В.И.* Минералогия и первичная зональность гидротермально-метасоматического месторождения урана и железорудной формации докембрия. — В кн.: Месторождения урана. Зональность и парагенезисы. М.: Атомиздат, 1970.
22. Атлас электронно-микроскопических фотографий урановых и урансодержащих минералов. М.: Недра, 1978.
23. *Сидоренко Г.А.* Рентгенографическое изучение природных окислов урана. — Геохимия, 1958, № 1, с. 22–37.
24. *Русakov А.А.* Рентгенография металлов. М., 1969.
25. *Branche G.R. et al.* Donnels chimiques et mineralogiques sur le gisement d'Oklo. — In: The Oklo Phenomenon, ZAEA. Vienna, 1975.
26. *Стрельцов В.А., Воронихин В.А., Тишкин А.И.* О составе уранинита из месторождений пегматитового и уран-молибденового типов. — Атомная энергия, 1974, т. 37, вып. 4, с. 306.
27. *Павлов Е.Г., Жукова В.И., Дымков Ю.М.* Структура распада коффинита и ненадквита — В кн.: Текстуры и структуры урановых руд эндогенных месторождений. М.: Атомиздат, 1977.

УДК 549.623.7.:552.323.6 (571.56)

Н.Н. ЗИНЧУК, А.Д. ХАРЬКИВ, Д.Д. КОТЕЛЬНИКОВ, А.Д. ДЗЮБЛО

ОСОБЕННОСТИ СЕРПЕНТИНА ИЗ КИМБЕРЛИТОВ И АССОЦИИРУЮЩИХ С НИМИ ПОРОД ЯКУТИИ

Серпентин относится к одному из наиболее распространенных минералов в кимберлитах и в ксенолитах родственных с ними пород Якутии. Он, как и другие вторичные минералы, систематически изучался, начиная с момента открытия якутских кимберлитов. Результаты этих исследований опубликованы в монографиях А.П. Бобривича с соавторами [1, 2], с также В.М. Милашева и др. [3]. Позднее основное внимание ученых было сосредоточено на изучении первичных минералов кимберлитов и включений глубинных пород — пирропа, пикроильменита, хромшпинелидов, оливина, клино- и ортопироксенов, а вторичные минералы, составляющие 95–98% объема кимберлитовых пород, практически не исследовались. В то же время слабая изученность серпентина из кимберлитов в значительной мере затрудняет решение ряда научных и практических задач.

К настоящему времени опубликовано лишь около двух десятков химических анализов серпентинов, слагающих псевдоморфозы по оливину первой генерации, основную массу кимберлитов и включения серпентинизированных ультраосновных пород. Наибольшее число химических анализов относится к серпентину из прожилков и гнезд, так как в этой позиции он представляет собой наиболее удобный материал для отбора на анализы. Выполнено также небольшое число термических анализов серпентина, а также сделаны замеры показателей преломления многочисленных выделений этого минерала, что позволило получить основные представления о характере локализации и химическом составе серпентина из кимберлитов. Процесс серпентинизации кимберлитов и образование серпентина рассматривается в работах А.А. Лебедева [4, 5], по данным которого серпентинизация кимберлитов происходила на глубине до формирования

кимберлитовых тел, а образование серпентина основной массы кимберлитов — в трубках и трещинах, но также до окончания консолидации кимберлитовой массы.

Наиболее интенсивно серпентинизированы кимберлиты центральных алмазоносных районов Якутии (Мало-Ботуобинского и Далдыно-Алакитского), где сконцентрированы практически все коренные и россыпные месторождения алмазов промышленного значения. Главными минералами кимберлитов, за счет которых образовался серпентин, являются оливин двух генераций, клино- и ортопироксены и основная масса породы.

Псевдоморфозы по оливину первой генерации сложены серпентином весьма разнообразного строения, вследствие чего структура породы характеризуется в этом случае сложным узором. Наиболее часто встречаются волокнистые, чешуйчатые, пластинчатые и листоватые выделения серпентина. Различные комбинации морфологических разновидностей серпентина дают обычно сложные типы структур, среди которых можно выделить петельчатые, решетчатые, ленточные и др. Окраска псевдоморфоз серпентина бледно-зеленая, желтовато-зеленая, зеленая, синевато-зеленая, кремовая и светло-коричневая. Показатели преломления серпентина этого типа колеблются в незначительных пределах ($N = 1,550-1,579$). Несколько повышенные значения светопреломления ($N = 1,565-1,579$) характерны обычно для окрашенных разновидностей серпентина, что, по-видимому, связано с вхождением Fe в кристаллическую решетку минерала. Цвета интерференции — серые до желтых, в окрашенных разновидностях они повышаются до красных и синих. Погасание, как правило, агрегатное. Серпентин указанных псевдоморфоз тесно ассоциирует с кальцитом и магнетитом, в редких случаях с бруситом, таумаситом, хантитом и некоторыми другими вторичными минералами.

Псевдоморфозы по оливину второй генерации имеют более простое строение. Они обычно сложены пластинчатыми кристаллами серпентина с низким двупреломлением. За счет пироксенов образуются своеобразные серпентины, псевдоморфозы которых напоминают баститовые образования. Серпентин является также довольно распространенным минералом келифитовых оболочек, образующихся вокруг пироба, в редких случаях вокруг желваков ортопироксена. Имеет место развитие серпентина по гранату под келифитовой оболочкой. Одновременно с этим в гранате, хромшпинелиде и даже в алмазе наблюдаются включения округлых, овальных, иногда ограненных псевдоморфоз серпентина, образовавшихся по оливину.

Во многих трубках существенная часть основной массы кимберлита сложена серпентином, замещающим магнийсодержащие минералы и, по-видимому, ультраосновное стекло. При этом степень серпентинизации включений пород ультраосновного состава находится в зависимости от серпентинизации собственно кимберлитов. Учитывая, что кимберлиты сильно серпентинизированы, ультраосновные включения во многих трубках также превращены в серпентины. Минералы, содержащиеся во включениях основных пород (эклогитах), обычно замещаются серпентиноподобным минералом, окрашенным в грязно-зеленый цвет.

Серпентин ультраосновных включений образует сложные и разнообразные структурные формы, которые во многом напоминают серпентин псевдоморфоз по оливину первой генерации. Ксенолиты других пород — траппов, кристаллических сланцев и гнейсов фундамента платформы и осадочных образований — подвержены серпентинизации в меньшей степени, но и в этих породах серпентин встречается часто. В траппах серпентин замещает участки мезостазиса, которые в несерпентинизированных породах сложены иддингситом и другими относительно поздними минералами. В кристаллических сланцах серпентин концентрируется в периферийных участках ксенолитов в виде небольших гнезд и прожилков. В этом случае весьма интересны каймы (шириной 1–4 см) сплошного серпентина коричневого цвета, образующиеся вокруг обломков указанных пород. В центре этих частично серпентинизированных ксенолитов сохраняется первичная порода типа гнейса. Присутствие подобных серпентинизированных ксенолитов в кимберлитах, как например в трубке Удачная, может свидетельствовать о базификации пород кислого состава под воздействием ультраосновной среды. При этом

состав кимберлитов меняется в сторону повышения основности. Однако подобные ксенолиты в кимберлитах представляют исключительно редкое явление. Гораздо чаще серпентин замещает ксенолиты карбонатного и глинисто-карбонатного состава — обломки вмещающих пород нижнего палеозоя.

Степень серпентинизации карбонатных ксенолитов различна и изменяется от начальных стадий до почти полного замещения и образования желваков серпентина размером 2—8 см. Для серпентина этого типа характерно пластинчатое и мелкочешуйчатое строение, обычно он не образует сложных структурных узоров, имеет низкое светопреломление (цвета интерференции серые) и мерцающее погасание. Серпентин также установлен во вмещающих породах (карбонатного состава) на контакте с кимберлитами. Однако больших скоплений этого минерала в указанных породах не обнаружено, что пока не имеет удовлетворительного объяснения, поскольку кимберлиты на контакте с вмещающими породами всегда интенсивно карбонатизированы. При этом процесс карбонатизации кимберлитов является более поздним, чем процесс серпентинизации, и сопровождается выносом значительного количества магния (хотя повышенного количества его в приконтактных участках вмещающих пород также не установлено).

Кроме того, в кимберлитах и ксенолитах вмещающих пород довольно часто встречаются прожилки и гнезда, выполненные гелевидным изотропным серпентином. Он представлен плотными фарфоровидными выделениями с плоскораковистым изломом и характеризуется разнообразной окраской: бледно-кремовой, бледно-розовой, бледно-зеленой и от светло- до темно-коричневой. Иногда наблюдается закономерное изменение окраски от кремовой или желтовато-зеленоватой в центре до коричневой по периферии гнезда. В соответствии с изменением окраски происходит повышение светопреломления, что, по-видимому, связано с увеличением железистости серпентина. В центре гнезд серпентина наблюдаются пустоты с отходящими от них радиальными трещинами, возникающими, вероятнее всего, в результате усыхания, что может быть доказательством образования серпентина из раствора через стадию гелеподобного вещества.

Как известно [1, 2], при поисках кимберлитовых трубок, наряду со шпиховым методом, широко применяются также геофизические методы, основанные на различии физических свойств кимберлитов и вмещающих карбонатных пород. Однако в процессе вторичного изменения пород физические свойства кимберлитов резко меняются. Поэтому успешное применение при поисках кимберлитовых трубок геофизических методов невозможно без детального изучения вторичных минералов в кимберлитовых телах, в том числе серпентина, занимающего, как известно, значительный объем. В свою очередь, при разработке технологии обогащения и извлечения алмазов из кимберлитов большое значение имеют физические свойства содержащих их пород. Эти свойства определяются минеральным составом кимберлитов, среди которых, как мы показали выше, серпентин является доминирующим. Кроме того, извлечение алмазов из гравитационных концентратов нередко сопряжено с трудностями, обусловленными наличием на поверхности кристаллов тонких пленок, которые нередко имеют серпентиновый состав.

Отсюда следует, что всестороннее изучение серпентина из кимберлитов должно способствовать совершенствованию поисков месторождений алмазов, а также технологии обогащения кимберлитов и извлечения алмазов из породы. С этой целью нами проведено комплексное исследование серпентина из различных по степени изменений включений ультраосновных пород, серпентинизированных обломков известняков, а также желваков и линзовидных участков серпентина в кимберлите с применением рентгеновской дифрактометрии, электронографии, электронной микроскопии, дериватографии, метода ИКС, оптического и химического анализов.

Серпентин ультраосновных включений в кимберлите (обр. 478, 385, М-523, Ин-511) характеризуется волокнистыми, чешуйчатыми, пластинчатыми и листоватыми выделениями, напоминающими псевдоморфозы по оливину первой генерации.

На рентген-дифрактометрических кривых воздушно-сухих образцов большей части

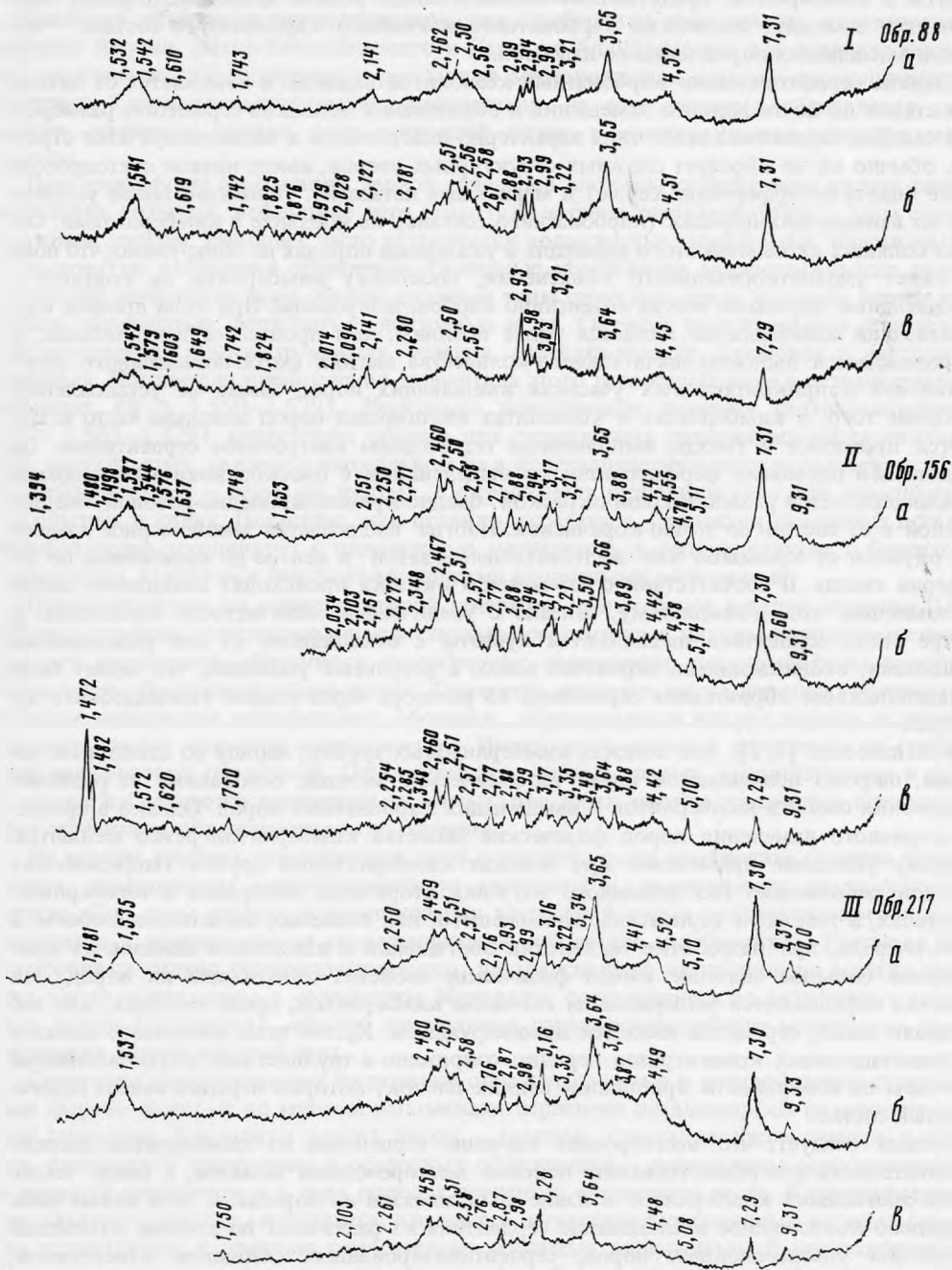


Рис. 1. Дифрактометрические кривые фракции мельче 0,001 мм из серпентинизированных включений гранатовых лепролитов
 а — исходный, частично ориентированный препарат; б — насыщенный глицерином; в — прокаленный при 600° С (2 часа)

исследованного материала из ксенолитов измененных ультраосновных пород наиболее интенсивные рефлексы серпентина со значениями 7,30–7,31 и 3,65–3,66 Å имеют значительную ширину и некоторую асимметрию (рис. 1, обр. Ia–IIIa). Однако на дифрактограммах аналогичных препаратов серпентина из включений некоторых гранатовых серпентинитов и других ксенолитов ультраосновных пород (рис. 2, обр. Ia–IIIa) рефлексы узкие и характеризуются симметричным профилем, что указывает на более высокую окристаллизованность минерала [6]. Положение указанных диагностических отражений серпентина при насыщении образцов глицерином (рис. 1, обр. Ib–IIIб; рис. 2, обр. Ib–IIIв и рис. 3, обр. Ib) практически не изменяется. После 2-часового прокаливания препаратов при 600°C (рис. 1, обр. Ib–IIIв; рис. 2, обр. Iг–IIIг и рис. 3, обр. Iг) интенсивность отмеченных выше основных рефлексов серпентина довольно существенно понижается, однако острая форма их, как правило, сохраняется. Одновременно с изменением интенсивности несколько уменьшаются также значения межплоскостных расстояний указанных отражений минерала.

Сохранение кристаллической структуры серпентина при нагревании до указанной температуры является одним из отличительных признаков его от таких ди- и триоктаэдрических слоистых минералов, как каолинит, монтмориллонит и хлорит, а также слоисто-цепочечных минералов типа сепиолита и палыгорскита. В ассоциации с серпентином нередко присутствует оливин, характеризующийся на дифрактограммах интенсивными рефлексами со значениями 5,10; 3,88; 3,72; 3,49; 3,17; 3,00; 2,88; 2,77; 2,51; 2,46 Å (рис. 2, обр. IIa,в,г).

Кроме того, постоянно отмечается колеблющаяся в количественном отношении примесь кальцита, а также моноклинных пироксенов, доломита, полевых шпатов и талька. Судя по кристаллохимической формуле наиболее характерного среди рассмотренных разновидностей обр. 385: $[Mg_{2,67}Mn_{0,01}Fe^{2+}_{0,09}Fe^{3+}_{0,20}Al_{0,03}]_3 Si_2 O_5 (O,OH)_4$ в структуре серпентина этого типа в относительно пониженном количестве содержится Mg^{2+} и в несколько повышенном — Fe^{2+} (табл. 1). Такой химический состав обуславливает увеличение параметров элементарной ячейки некоторых разновидностей серпентина данной группы до следующих значений: $a = 5,35$ и $b = 9,27$ Å (табл. 2). Серпентины из включений измененных ксенолитов ультраосновных пород, выделенные нами в I группу, характеризуются также в целом нечеткой дифракционной картиной на электронограммах.

ИК-спектры образцов этой группы характеризуются (рис. 4, а–г) интенсивной полосой поглощения с частотой около 990 (обр. М-523 и Ин-511) или 980 cm^{-1} (обр. 478 и 385) и двумя полосами с частотами 615–570 и 450 cm^{-1} (обр. 478, М-523 и Ин-511) соответственно в области валентных и деформационных колебаний Si–O-связи. Валентные колебания OH-групп проявляются в виде узкой сильной полосы с максимумом 3700 cm^{-1} , что обычно свойственно антигориту, но отмечается и у лизардита, т.е. в целом характерно для пластинчатых разновидностей серпентина. Иногда последняя полоса осложняется слабой ступенькой в области, соответствующей частоте со значением 3670 cm^{-1} (обр. М-523 и Ин-511), отражающей примесь хризотилла — волокнистого серпентина. Все образцы содержат в большей (Ин-511) или меньшей (обр. 478, 385, М-523) степени карбонат кальция (полоса с частотой 1470–1460 cm^{-1}). В ИК-спектре обр. 385 (рис. 4, б) в области деформационных колебаний Si–O-связи, вместо полосы с максимумом 450, наблюдается полоса 500 cm^{-1} с двумя ступенями, характеризующимися частотами со значениями 550 и 485 cm^{-1} , а полоса с максимумом около 615 cm^{-1} не имеет ступени с частотой 570 cm^{-1} , что связано с отмеченной уже рентгеновским методом (рис. 2, обр. IIa,в,г) примесью в образце оливина.

Под электронным микроскопом (метод суспензий) серпентин этой группы представлен в основном псевдоизометричными пластинками, которые наиболее развиты в обр. 478 и 385 (рис. 5а), причем, согласно микродифракционным картинам, они относятся к лизардиту. С ним ассоциируют также волокнистые кристаллы хризотила, имеющие относительно небольшую длину и преобладающие в обр. М-523 и Ин-511.

В отдельных образцах (385 и др.) серпентин почти полностью представлен пластин-

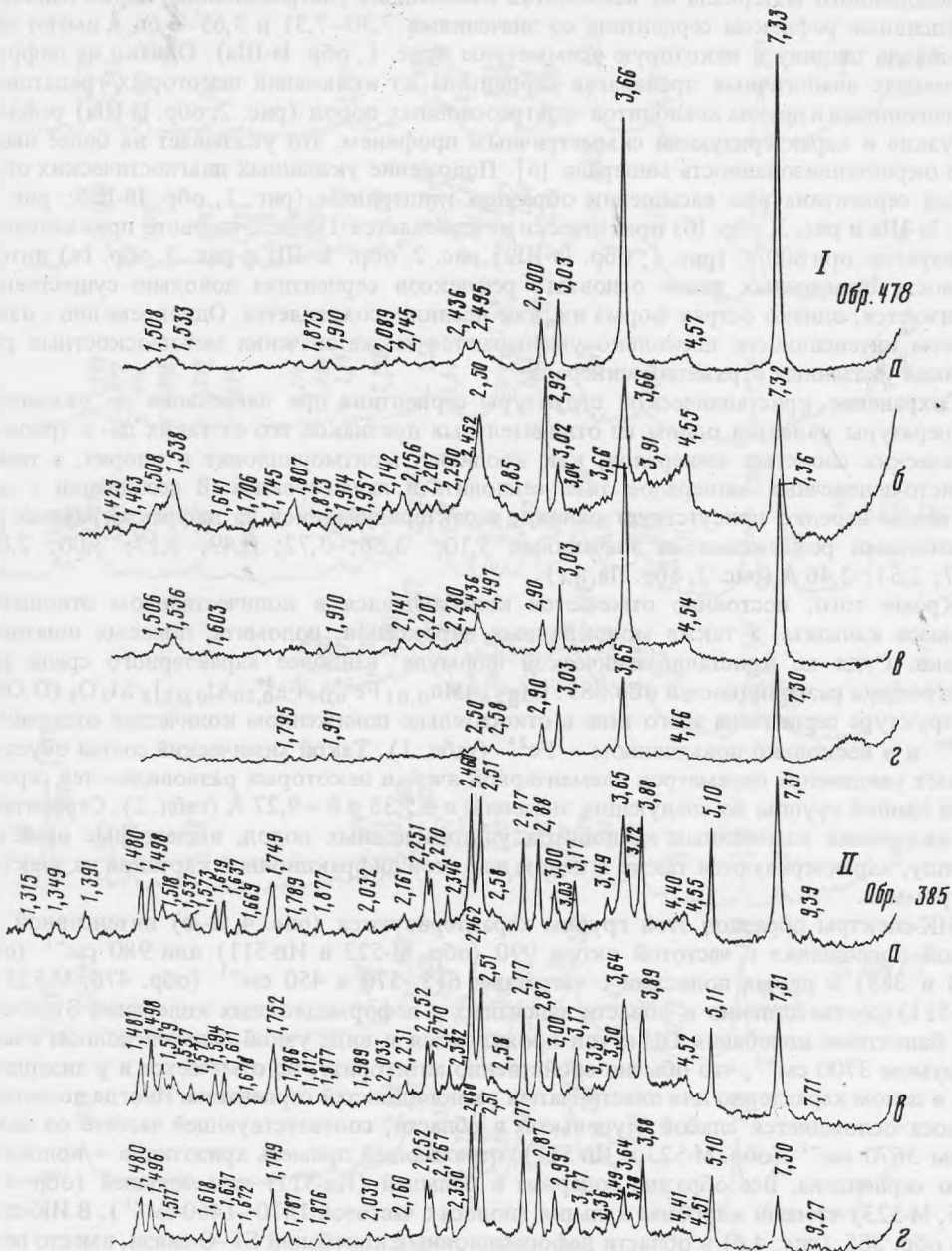


Рис. 2. Дифрактометрические кривые фракции мельче 0,001 мм из серпентинизированных включений гранатового серпентинита (обр. 478), ксенолита ультраосновной породы в кимберлите (обр. 385) и измененного гранатового серпентинита (М-523)

a — исходный частично ориентированный препарат, *б* — исходный неориентированный препарат, *в* — обр. *a*, насыщенный глицирином, *г* — обр. *a*, прокаленный при 600°C (2 часа)

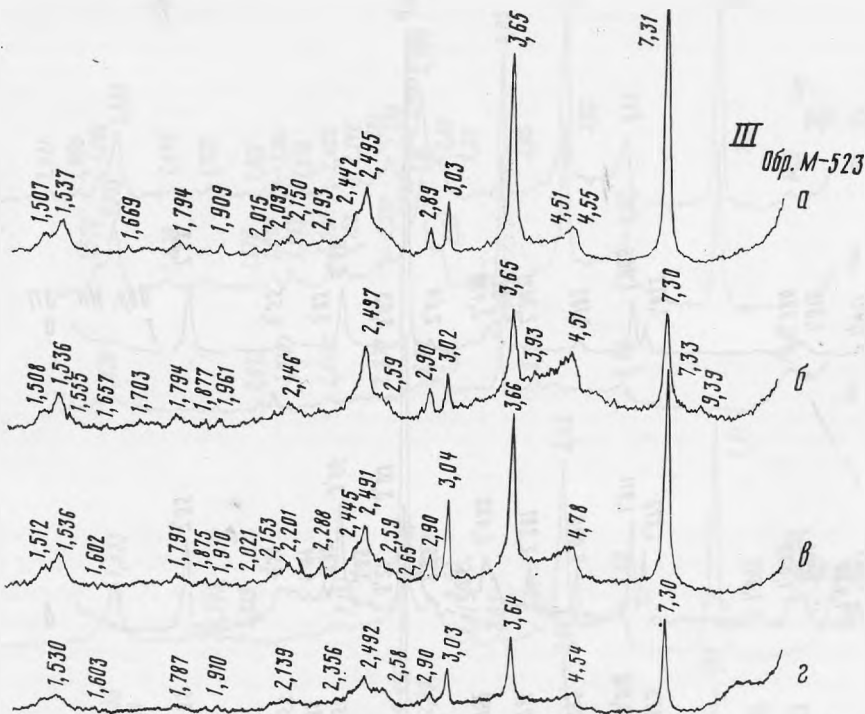


Рис. 2 (окончание)

чатой разновидностью. Следует отметить, что на электронномикроскопических снимках наблюдаются пластинки как со сглаженным, так и угловатым контуром. Средний размер пластинок в поперечнике колеблется от 0,2–1,3 (обр. Ин-511) до 0,5–2,0 мкм (обр. 385).

Ксенолиты других пород (траппов, кристаллических сланцев и гнейсов фундамента платформы и осадочных образований) подвержены серпентинизации в меньшей степени. Гораздо чаще серпентин замещает ксенолиты карбонатного и глинисто-карбонатного состава — обломки вмещающих пород нижнего палеозоя (обр. Ст-205, Ст-205а). Для серпентина этого типа характерно волокнистое и мелкочешуйчатое строение.

Диагностические рефлексы на дифрактограммах этих образцов (см. рис. 3, обр. Ша–г и Шаб, б) имеют довольно значительную интенсивность, но отличаются некоторым увеличением их ширины, что указывает на уменьшение степени окристаллизованности минерала. Согласно кристаллохимической формуле обр. Ст-205: $[Mg_{2,67}Fe_{0,06}Fe_{0,27}^{3+}]_3 \times Si_2O_5(O, OH)_4$, указанные серпентины, относимые нами к II группе, содержат примерно такое же, как в первой группе, количество Mg^{2+} , однако меньше Fe^{2+} и повышенное Fe^{3+} . Это отражается на уменьшении (особенно величины b , параметров элементарной ячейки минерала в среднем до следующих значений: $a = 5,28 \text{ \AA}$; $b = 9,14 \text{ \AA}$ (табл. 2).

На ИК-спектрах образцов этой группы (см. рис. 4, д, е) основная полоса Si–O-связи, по сравнению с образцами I группы, несколько смещается в сторону меньших длин волн и отличается меньшей шириной, а также более четко выраженной ступенью, характеризующейся частотой 1090 см^{-1} . В целом положение и соотношение полос поглощения указывают, что эти образцы, как и разновидности I группы, содержат хризотил и лизардит, однако иного состава, в частности, с более значительным содержанием

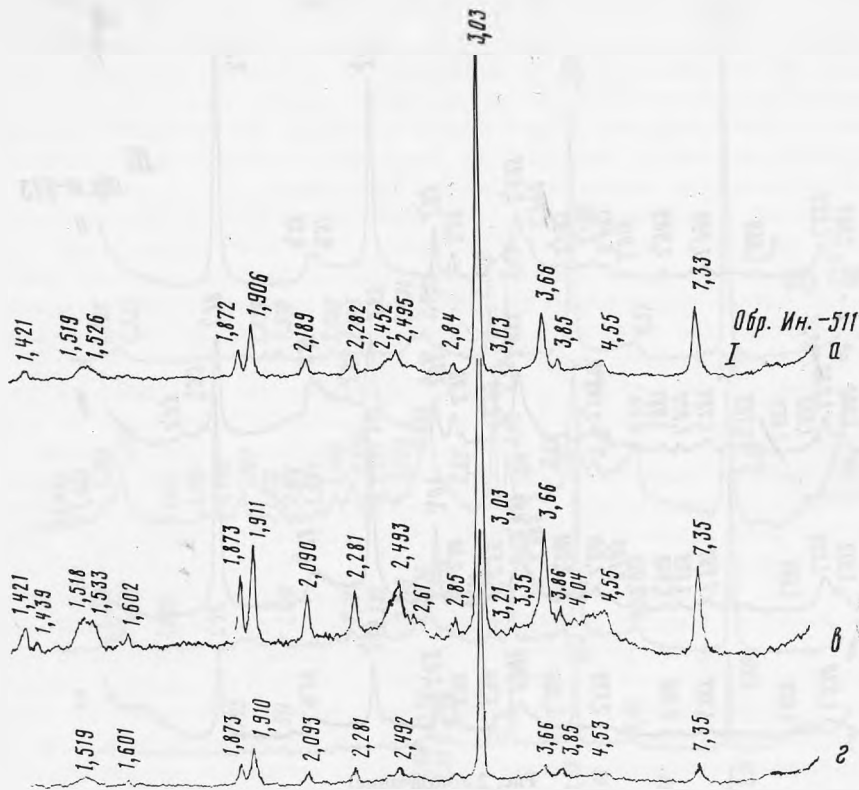


Рис. 3. Дифрактометрические кривые фракции мельче 0,001 мм из серпентинизированного ксенолита ультраосновной породы (обр. Ин-511) и серпентинита в ксенолите известняка (обр. Ст-205а)

а — исходный частично ориентированный препарат, б — исходный неориентированный препарат, в — обр. а, насыщенный глицерином, г — обр. а, прокаленный при 600 °С (2 часа)

легких элементов в структуре (например, кислорода за счет повышенной степени окисления Fe^{2+}). Полоса валентных колебаний OH-групп у обр. Ст-205а, кроме основного максимума, с частотой 3700 см^{-1} , имеет слабые ступени, соответствующие частотам $3670\text{--}3650\text{ см}^{-1}$. Оба образца содержат повышенную примесь карбоната кальция (полоса со значением $1460\text{--}1450\text{ см}^{-1}$).

Указанный фазовый состав образцов II-й группы подчеркивается также данными электронной микроскопии, т. е. серпентин в этих образцах представлен смесью хризотила и лизардита. При этом хризотил отличается значительной длиной частиц. В частности, в обр. Ст-205 кристаллы хризотила имеют длину от 0,3 до 1,5 мкм при ширине около 0,1 мкм. Отдельные частицы псевдоизометричной формы характеризуются средним размером в поперечнике порядка 0,4–0,5 мкм.

В кимберлитах и ксенолитах вмещающих пород довольно часто встречаются гнезда (обр. А-62S и У-3) и прожилки (обр. У-39/56 и М-524), выполненные плотным изотропным серпентином.

На дифрактометрических кривых серпентин из гнезд (рис. 6, обр. Ia–в и IIa–в) характеризуется более узкими, чем у разновидностей карбонатного и глинисто-карбонатного состава, рефлексами со значением $7,31\text{--}7,34$ и $3,65\text{--}3,66$ Å. Однако по сравнению с серпентинизированными включениями ультраосновных пород (см. рис. 2)

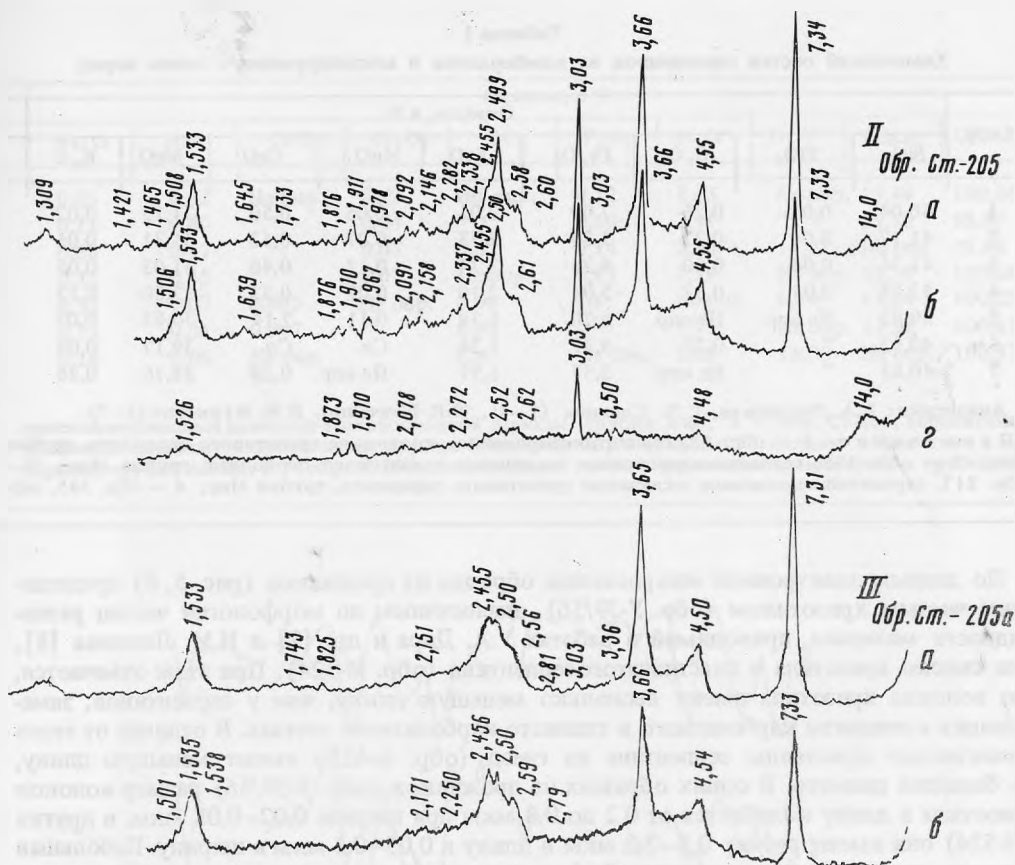


Рис. 3 (окончание)

и особенно серпентинизированными лерцолитами (см. рис. 1) рефлексы рассматриваемых серпентинитов имеют несколько более значительную ширину. В то же время дифракционная картина серпентинитов из прожилков (рис. 7, обр. Ia—г и IIa—г) отличается увеличением ширины рефлексов. Это указывает на различную окристаллизованность минерала в гнездах и прожилках. В соответствии с типичной кристаллохимической формулой обр. М-524: $[\text{Mg}_{2,80}\text{Fe}_{0,07}\text{Fe}_{0,13}^{2+}]_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{O}, \text{OH})_4$ эти разновидности серпентина, объединенные нами в III-ю группу, характеризуются несколько повышенным количеством Mg^{2+} и средним по сравнению с рассмотренными выше группами содержанием Fe^{2+} . В связи с этим рассматриваемая группа серпентинитов имеет следующие значения параметров элементарной ячейки: $a = 5,30\text{--}5,33$; $b = 9,18\text{--}9,24$ Å (табл. 2).

ИК-спектры рассматриваемой группы образцов (рис. 4, ж, з) характеризуются интенсивной полосой с основным максимумом, соответствующем частоте со значением $900\text{--}980\text{ см}^{-1}$ и ступеньками с частотами $1090\text{--}1010$ и $1095\text{--}1015\text{ см}^{-1}$. В области деформационных колебаний Si—O-связи у образцов этой группы присутствуют две полосы со значениями $570\text{--}615$ и 440 см^{-1} . В области валентных колебаний OH-групп в ИК-спектре обр. А-62S наблюдается полоса с одним максимумом 3700 , а у обр. М-524, кроме основного максимума 3700 см^{-1} , слабо проявляются ступени, соответствующие частотам $3670\text{--}3650\text{ см}^{-1}$. По форме основной полосы валентных колебаний Si—O-связи ИК-спектры образцов этой группы характерны для хризотила, которому свойственна недостаточно хорошая упорядоченность структуры. В обоих образцах содержится примесь карбоната кальция (полоса с частотой 1460 см^{-1}).

Таблица 1

Химический состав серпентинов из кимберлитов и ассоциирующих с ними пород

№ п/п	Оксиды, в %								
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	K ₂ O
1	40,04	0,05	0,26	7,09	2,01	0,05	0,50	31,13	0,02
2	41,17	0,04	0,27	5,29	2,73	0,07	0,52	31,31	0,05
3	41,36	0,04	0,60	4,21	3,74	0,12	0,40	31,03	0,05
4	42,18	0,06	0,52	5,01	2,10	0,07	0,33	32,50	0,13
5	39,82	Не опр.	Не опр.	6,70	1,39	0,11	2,14	30,65	0,05
6	40,93	"	0,27	3,37	1,24	Сл.	Сл.	39,17	0,09
7	40,85	"	Не опр.	3,57	1,97	Не опр.	0,28	38,76	0,28

Аналитики: Е.А. Луговская, С.П. Славина (1-4), Ю.В. Шевченко, Б.М. Журкевич (5-7).

Примечание. 1 - обр. 88, серпентинизированное включение гранатового лерцолита, трубка Мир; 2 - обр. 155, серпентинизированное включение гранатового лерцолита, трубка Мир; 3 - обр. 217, серпентинизированное включение гранатового лерцолита, трубка Мир; 4 - обр. 385, сер-

По данным электронной микроскопии образцы из прожилков (рис. 5, б) представлены чистым хризотилом (обр. У-39/56), аналогичным по морфологии частиц разновидности минерала, приводимой в работах У.А. Дира и др. [7] и И.М. Лашнева [8], или смесью хризотила и пластинчатого серпентина (обр. М-524). При этом отмечается, что волокна хризотила имеют несколько меньшую длину, чем у серпентинов, замещающих ксенолиты карбонатного и глинисто-карбонатного состава. В отличие от этого волокнистые кристаллы серпентина из гнезд (обр. А-62S) имеют меньшую длину, но больший диаметр. В одних образцах из прожилков (обр. У-39/56) размер волокон хризотила в длину колеблется от 0,2 до 0,8 мкм при ширине 0,02-0,08 мкм, в других (М-524) они имеют размер 0,5-2,0 мкм в длину и 0,05-0,1 мкм в ширину. Небольшая примесь частиц псевдоизометричной формы в этом случае имеет средний размер в поперечнике порядка 0,8-1,1 мкм.

Проведенные исследования показали, что изученные группы серпентина в целом, особенно по электрографическим данным (отсутствие четких рефлексов на 1-м эллипсе), характеризуются низкой степенью совершенства структуры, что не позволило установить их политипные модификации. В свою очередь, по морфологической характеристике рассмотренные выше разновидности минерала представлены двумя типами частиц: волокнами (хризотил) и псевдоизометричными пластинками (лизар-

Т а б л и ц а 2

Параметры элементарных ячеек серпентинов

№ п/п	Образец	Значения параметров элементарной ячейки, в Å		Группа
		a	b	
1	478	5,35	9,27	I
2	385	5,34	9,25	I
3	М-523	5,31	9,21	I
4	Ин-511	5,27	9,13	I
5	Ст-205	5,28	9,14	II
6	А-62S	5,30	9,18	III
7	У-39/56	5,32	9,22	III
8	М-524	5,33	9,24	III

Аналитик Э.В. Врублевская (ИГЕМ АН СССР).

Окислы, в %									
Na ₂ O	NiO	CoO	Cr ₂ O ₃	CO ₃	P ₂ O ₅	H ₂ O ⁻	H ₂ O ⁺	П.п.п.	Сумма
0,05	0,02	Не опр.	0,03	Не опр.	0,12	1,45	Не опр.	17,44	100,26
0,11	0,49	"	0,04	"	0,10	2,41	"	15,32	99,97
0,08	0,43	"	0,07	0,83	0,14	2,36	14,02	Не опр.	99,48
0,21	0,45	"	0,07	Не опр.	0,11	1,55	Не опр.	15,39	100,68
0,31	0,03	0,005	Не опр.	0,68	Сл.	Не опр.	6,24	12,24	100,25
0,25	0,05	0,007	"	0,42	"	1,93	Не опр.	12,52	100,15
0,18	0,06	Не опр.	"	Сл.	Не опр.	3,00	11,20	Не опр.	100,37

пентинизированный ксенолит ультраосновной породы, трубка Мир; 5 – обр. Ст-205, серпентинизированный ксенолит известняка из трубки Сытыканская; 6 – обр. А-62S, желвак серпентина в кимберлите, трубка Айхал; 7 – обр. М-254, линзовидный участок серпентина в кимберлите, трубка Мир.

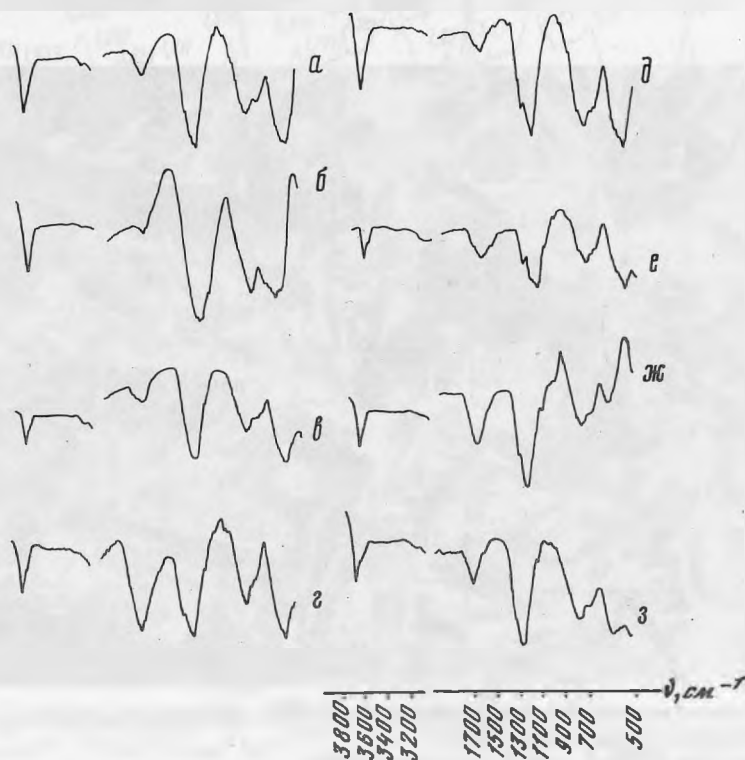


Рис. 4. ИК-спектры поглощения серпентинов из кимберлитовых и ассоциирующих с ними пород Якутии

a–*г* – серпентинизированные включения ультраосновных пород из кимберлитов трубки Мир: *a* – обр. 478, *б* – обр. 385, *в* – обр. М-523, *г* – обр. И-511; *д* – обр. Ст-205 (желтовато-серый серпентин в ксенолите известняка, трубка Сытыканская); *е* – обр. Ст-205а (темно-серый серпентин в ксенолите известняка, трубка Сытыканская); *ж* – обр. А-62S (желвак серпентина из кимберлитовой трубки Айхал); *з* – обр. М-524 (линзовидный участок серпентина в кимберлите, трубка Мир)

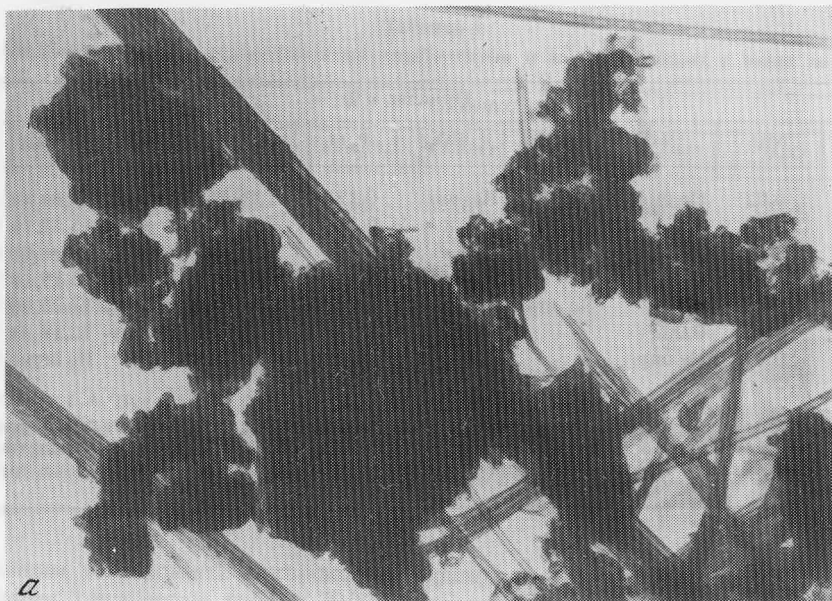


Рис. 5. Электронные микрофотографии серпентинизированных включений гранатового серпентинита (а) и линзовидного участка серпентина (б)

а — обр. 478, увел. 45000, б — обр. У-39/56, увел. 38000

дит). Это следует не только из прямого наблюдения формы частиц под электронным микроскопом и свойственной им микродифракционной картины, но и анализа дифрактометрических кривых, полученных при частичной ориентировке материала и в неориентированном состоянии. Так, при наличии в образцах смеси пластинчатой и волокнистой разновидностей серпентиновых минералов на дифрактограммах ориентированных препаратов отмечается резкое увеличение интенсивностей рефлексов со значениями

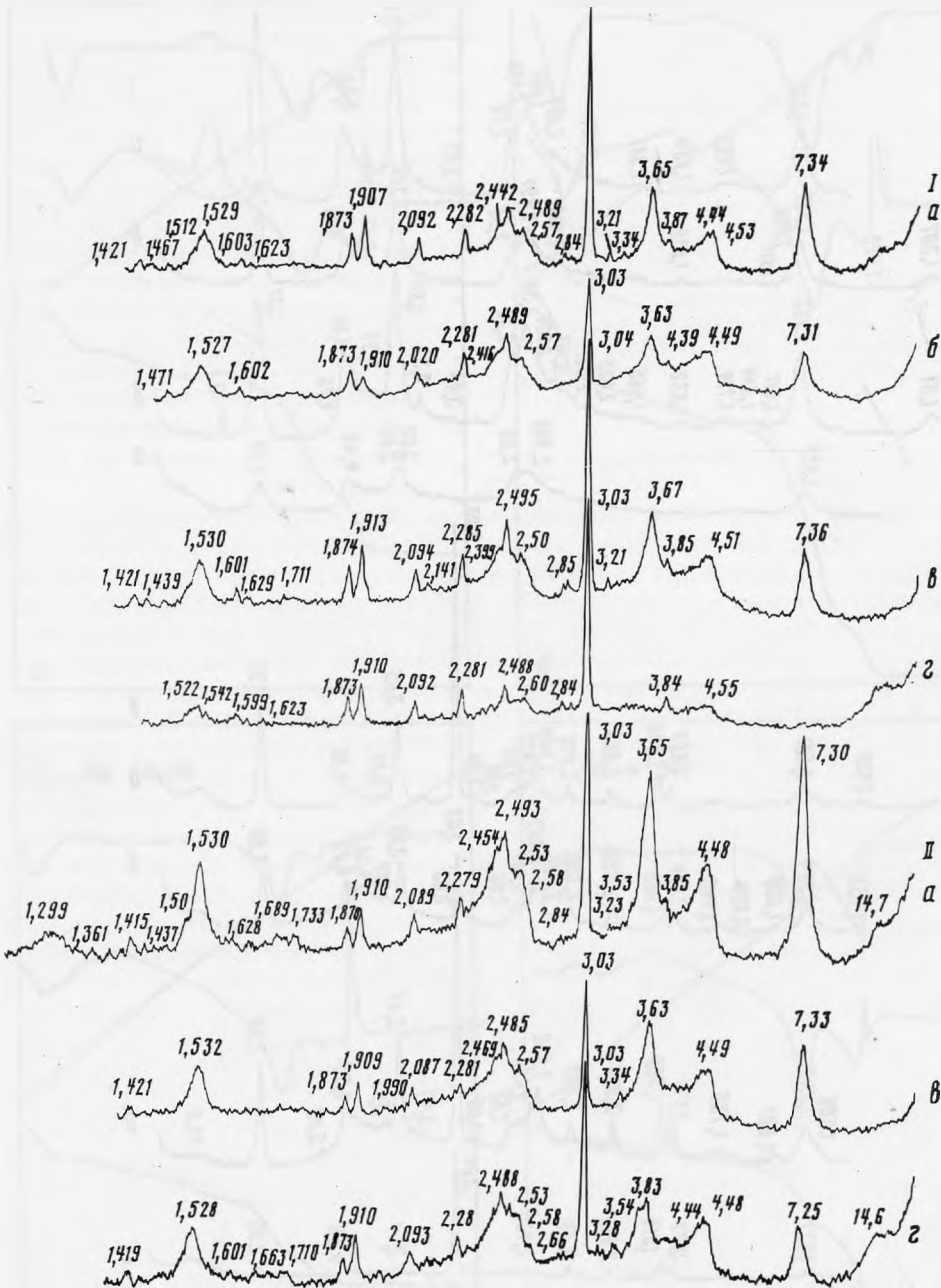


Рис. 6. Дифрактометрические кривые фракции мельче 0,001 мм серпентина из гнезд в кимберлитах трубок Айхал (I) и Удачная (II)

I — обр. А-62S, II — обр. У-3; а — исходный, частично ориентированный препарат; б — исходный, неориентированный препарат; в — обр. а, насыщенный глицерином; г — обр. а, прокаленный при 600°С (2 часа)

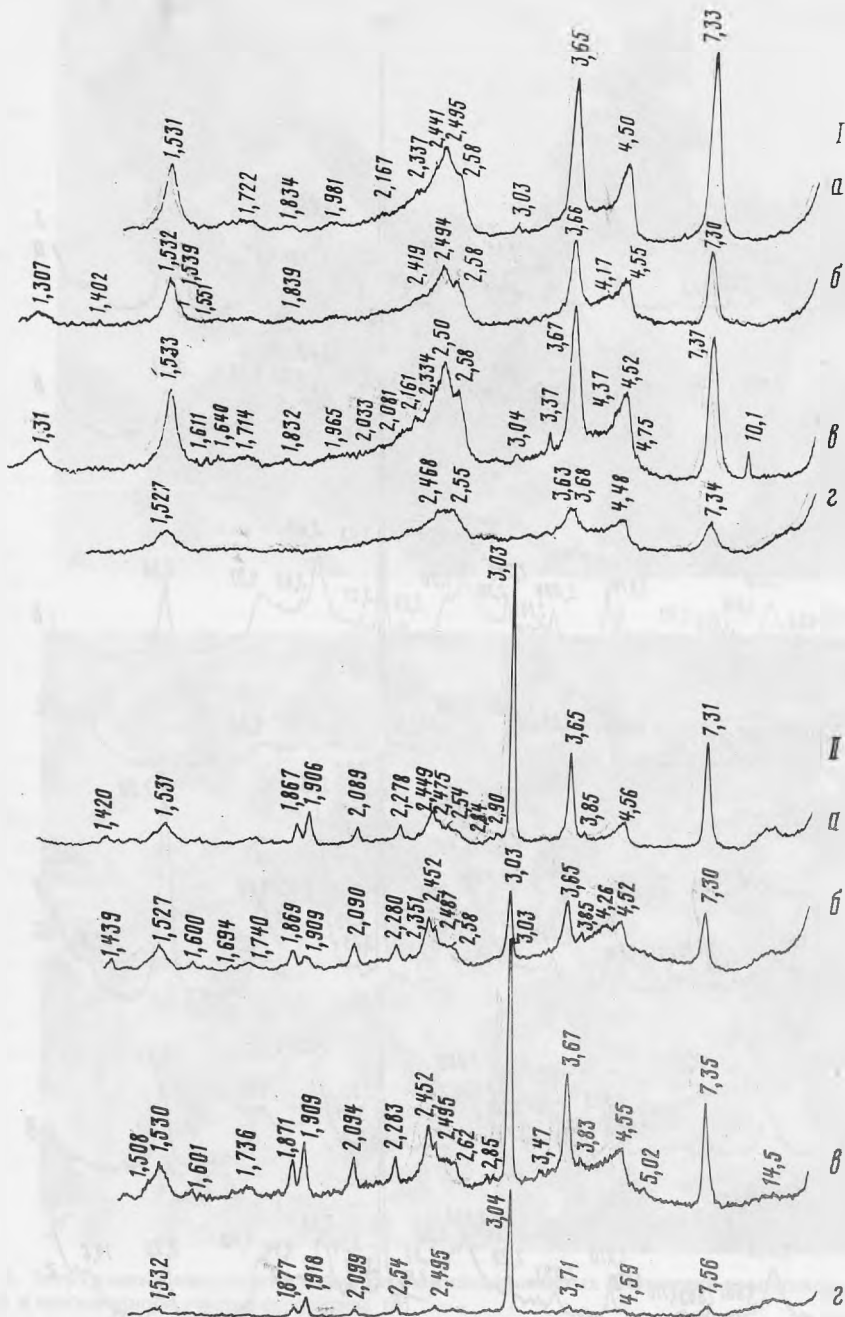


Рис. 7. Дифрактометрические кривые фракции мельче 0,001 мм из линзовидных участков серпентина в кимберлитах трубок Удачная (I) и Мир (II)

I — обр. У-39/56, II — обр. М-524; а — исходный, частично ориентированный препарат; б — исходный неориентированный препарат; в — обр. а, насыщенный глицерином; г — обр. а, прокаленный при 600°С (2 часа)

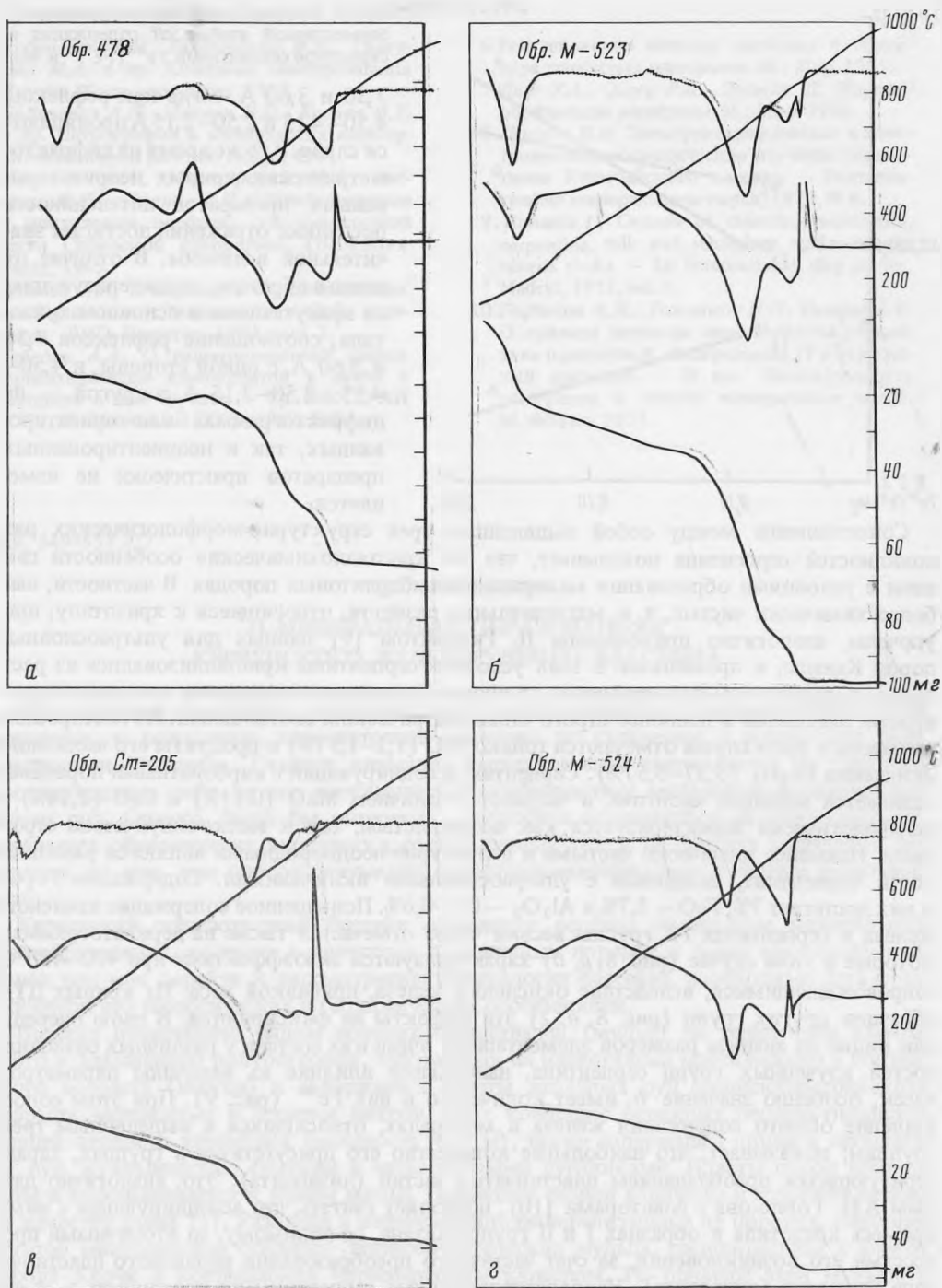


Рис. 8. Дериватограммы серпентинизированных включений гранитового серпентинита (а), измененного гранатового серпентинита (б), серпентина в ксенолите известняка (в) и линзовидного участка серпентинита (г)

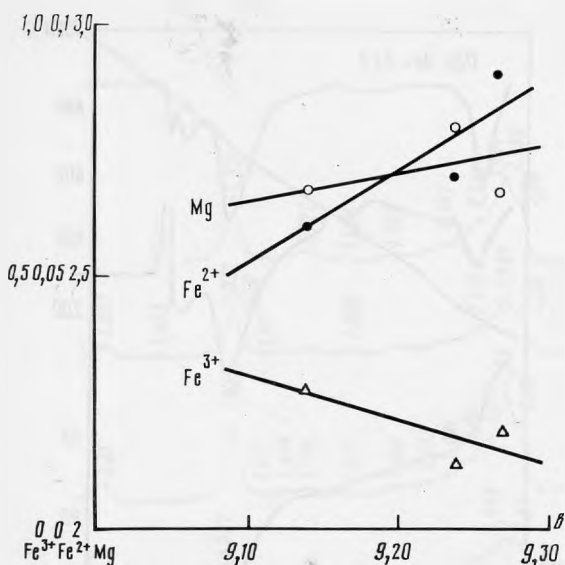


Рис. 9. График зависимости параметра b элементарной ячейки от содержания в структуре серпентинов Fe^{3+} , Fe^{2+} и Mg

7,30 и 3,60 Å, тогда как рефлексы 4,50–4,15 и 2,50–2,15 Å проявляются слабо. В то же время на дифрактометрических кривых неориентированных препаратов интенсивность последних отражений достигает значительной величины. В отличие от этого в образцах, характеризующихся присутствием в основном хризотила, соотношение рефлексов 7,30 и 3,60 Å, с одной стороны, и 4,50–4,15; 2,50–2,15 Å с другой, — на дифрактограммах как ориентированных, так и неориентированных препаратов практически не изменяется.

Сопоставление между собой выделенных трех структурно-морфологических разновидностей серпентина показывает, что их кристаллохимические особенности связаны с условиями образования минерала в кимберлитовых породах. В частности, наиболее химически чистые, т. е. магнезиальные разности, относящиеся к хризотилу, приурочены, аналогично приводимым Д. Римсайтом [9] данных для ультраосновных пород Канады, к прожилкам. В этих условиях серпентины кристаллизовались из растворов, в связи с чем формирование их происходило путем соединения исходных структурных элементов в наиболее строго стехиометрическом соотношении. Из посторонних примесей в этом случае отмечаются только FeO (1,2–1,97%) и продукты его частичного окисления Fe_2O_3 (3,37–3,57%). Серпентин, ассоциирующий с карбонатными породами, отличается меньшей чистотой, в частности, наличием MnO (0,11%) и CaO (2,14%) и морфологически характеризуется как волокнистым, так и мелкочешуйчатым строением. Наименее химически чистыми и структурно-неоднородными являются разновидности серпентина, связанные с ультраосновными включениями. Содержание Fe_2O_3 в них достигает 7%, FeO — 3,7% и Al_2O_3 — 0,3–0,6%. Повышенное содержание закисного железа в серпентинах I-й группы весьма четко отмечается также на дериватограммах, которые в этом случае (рис. 8, а, б) характеризуются экзозффектами при 470–480°С, сопровождающимися, вследствие окисления железа, прибавкой веса. На кривых ДТА образцов других групп (рис. 8, в, г) эти эффекты не фиксируются. В свою очередь, как видно из анализа размеров элементарных ячеек и их состава у различных разновидностей изученных групп серпентина, наибольшее влияние на величины параметров ячеек, особенно значение b , имеет количество в них Fe^{2+} (рис. 9). При этом сопоставление общего содержания железа в минералах, относящихся к выделенным трем группам, показывает, что наибольшее количество его присутствует в группах, характеризующихся преобладанием пластинчатых частиц (лизардита). Это, аналогично данным А.И. Горшкова с соавторами [10], позволяет считать, что ассоциирующая с ними примесь хризотила в образцах I и II групп связана, по-видимому, со вторичными процессами его возникновения, за счет частичного преобразования первичного пластинчатого минерала (лизардита). Наиболее однородные серпентины из прожилков, в связи с весьма низким содержанием железа, кристаллизовались, вероятно, непосредственно в виде волокнистой разности. Таким образом, комплексное структурно-морфологическое исследование серпентинов из кимберлитов и ассоциирующих с ними пород Якутии позволило выявить закономерности их образования как за счет замещения кимберлитового материала и некоторых ксенолитов иного состава, так и кристаллизации минерала из растворов в пустотах и трещинах первичных пород.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бобривич А.П., Бондаренко М.Н., Гневушев М.А. и др. Алмазные месторождения Якутии. Госгеолтехиздат, 1959.
2. Бобривич А.П., Илутин И.П., Козлов И.Т. и др. Петрография и минералогия кимберлитовых пород Якутии. Недра, 1964.
3. Милашев В.А., Крутойярский М.А., Рабкин М.И., Эрлих Э.Н. Кимберлитовые и пикритовые порфиры северо-восточной части Сибирской платформы. Госгеолтехиздат, 1963.
4. Лебедев А.А. К востоку о серпентинизации кимберлитов. — Записки Вост.-Сиб. отделения ВМО. Иркутск, 1960, вып. 2.
5. Лебедев А.А. О гидротермальной стадии серпентинизации кимберлитов в связи с находкой в них брусита. — Тр. ЯФ СО АН СССР, М.: Изд-во АН СССР, 1962, № 8.
6. Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов. М.: Мир, 1965.
7. Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Д. Породообразующие минералы. М.: Мир, 1966.
8. Лашиев И.М. Электронографическое и электронно-микроскопическое изучение серпентинов Кiemбайского массива. — Рентгенография минерального сырья, 1970, № 8.
9. Rimsaite I. Genesis of chlorite, vermiculite, serpentine, talk and secondary oxides in ultrabasis rocks. — In: International clay confer. Madrid, 1972, vol. 1.
10. Горшков А.И., Токмаков П.П., Сивцов А.В. О прямом переходе пластинчатого серпентина политипной модификации IT в трубчатый хризотил. — В кн.: Неоднородность минералов и тонкие минеральные смеси. М.: Наука, 1977.

УДК 549+553.277

В.В. МОРОШКИН

О МИНЕРАЛЬНЫХ ОБРАЗОВАНИЯХ КЕРЧЕНСКОГО ЖЕЛЕЗОРУДНОГО БАСЕЙНА

При изучении осадочных месторождений эпигенетическому минералообразованию уделяется, к сожалению, недостаточное внимание по сравнению с процессами седиментации и диагенеза. Главное внимание исследователей направляется на геологию месторождения, либо на его геохимические особенности и минерально-вещественный состав руд. Однако было бы интересно подробнее остановиться на собственно минеральных образованиях, входящих в состав рудных тел, и на формах выделения минералов, на том, как они рассказывают о постседиментационном развитии осадочных толщ.

Керченский железорудный бассейн отличается особым богатством минеральных новообразований, которые встречаются в различных породах и зонах месторождений. Перед тем как перейти к рассмотрению минералогии бассейна, необходимо дать краткий очерк его геологических и геохимических особенностей.

Бассейн представлен рядом пологих синклиналией (мульд) на территории Керченского и Таманского полуостровов, заложенных на известняках мезотического и понтийского возраста (неоген) и содержащих пласты железных руд среднекиммерийского возраста мощностью в десятки метров. Этот комплекс перекрыт песчано-глинистой толщей верхнего киммерия (мощность 4—5 м), также содержащей линзы и пропластки руд, куяльницкими глинами и четвертичными суглинками. Пласты пород приподняты и выклиниваются к краям мульд. Последние разной величины и содержат разные по качеству руды [1]. Различна и интенсивность минерализации в их породах. Наиболее богатой минералогией обладает Эльтиген-Ортельская мульда, расположенная к югу от города Керчи и вскрываемая Черноморским карьером. На примере этой мульды и будут рассмотрены особенности минерализации керченских месторождений.

Железные руды бассейна образовались в прибрежно-морских условиях на глубинах 1—10 м, в жарком и влажном климате. Вследствие локальных трансгрессий и регрессий рудные пласты обладают сложной фациальной изменчивостью. Выделяются следующие главные типы руд:

1) табачные — первично-осадочные, составляющие нижнюю часть рудных пластов.

Это плотные зеленовато-бурые породы, состоящие из лептохлористо-гетитовых оолитов, сцементированных глинисто-хлоритово-песчаной массой;

2) коричневые — окисленные, довольно рыхлые. Залегают в верхах пластов, в основном выше уровня грунтовых вод по периферии мульд;

3) икряные — переотложенные, состоящие из обломков табачной руды, сильно омарганцованных и почти не сцементированных. Они залегают линзами среди коричневых руд;

4) табачные глины — маложелезистые породы, фациально замещающие табачные руды.

Геохимия месторождений весьма своеобразна. Керченские руды содержат в среднем около 40% железа, до 3% марганца, до 1,5% фосфора и по 0,1% ванадия и мышьяка, причем особенности распределения примесных элементов на месторождениях указывают на значительную роль постседиментационных процессов миграции при формировании современного геохимического облика бассейна [2, 1]. Первично их накопление осуществлялось, видимо, путем сорбции на осаждающихся лептохлоритах [3], о чем говорит положительная корреляция марганца, фосфора и ванадия с железом. На некоторых участках наблюдаются землистый вивианит и митридатит в виде горизонтальных прослоев в руде, что указывает на его осадочное происхождение.

Главными минералами пород, выполняющих мульды, являются лептохлориты, сидерит, родохрозит, гидроокислы железа и марганца, фосфаты железа и кальция, гипс, барит, кальцит и обломочный кварц. Наиболее распространены следующие эпигенетические минералы: сидерит, в разной степени окисленные вивианит и анапат, гипс, псиломелан, гетит и барит. Несмотря на значительное богатство месторождения минеральными видами, дающими очень разнообразные формы выделения, весь минеральный комплекс можно разбить на ряд морфолого-генетических минеральных групп по устойчивому, многократно повторяющемуся сонахождению определенных минералов в определенных формах выделения, всегда приуроченных к определенным породам и зонам месторождения (и следовательно, образовавшихся в близкой литолого-гидрохимической обстановке).

Здесь будут рассмотрены лишь наиболее характерные минеральные группы, так как общее их число свыше двадцати. Последнее несомненно связано с разнообразием локальных условий и процессов минералообразования в породах и рудах Керченского бассейна; единство эпигенетического процесса для месторождения в целом доказывается устойчивой, одинаковой во всех участках и горизонтах рудника последовательностью выделения минералов: вивианит — сидерит — барит — гетит, псиломелан — анапат — гипс. Лишь изредка наблюдался совместный рост вивианита с баритом или сидеритом и анапата с баритом. Так как гетит и псиломелан встречаются в виде тонких сферолитовых кор и налетов в составе почти всех групп, то они в дальнейшем не описываются. Детально не рассмотрен и сидерит, очень широко развитый в табачных рудах и обычно образующий конкреции и метасоматические тела, сходные по морфологии с кремневыми [4, 5].

Минеральные группы размещены на месторождении зонально по вертикали в связи с определенными горизонтами осадочной толщи; по горизонтали они также распределены неравномерно. Ниже их описание дано согласно зональности сверху вниз по разрезу. Поскольку в характеристику минеральных групп, кроме собственно минеральных выделений, входит также и обстановка их нахождения (вмещающие породы, системы полостей, трещин и т. д.), то эти группы являются по существу небольших размеров участками месторождения, иногда даже рудными телами (крупные сидерит-родохрозитовые конкреции). По типам их можно разделить на сплошные минеральные тела, участки вкрапленной минерализации (с мелкими минеральными выделениями) и относительно более крупные щели и полости с минеральными агрегатами. Особый тип составляют псевдоморфозы минералов по древесине. Таким образом, наименования групп состоят из названий типа минерализованной среды (с макровыделениями минералов), минеральных видов и главных форм выделения последних.

1. *Участки перекрывающих кузальнических серых глин с кристаллами, сростками и "розами" гипса.* Они встречаются почти на всей площади мульды в нижних слоях кузальнических и в слое железисто-песчаных глин, переходном к плату промышленных руд. Величина кристаллов гипса достигает 40 см, огранка обычно плохая. Облик кристаллов разнообразен — призматический, обелисковидный, уплощенный. Хорошо развиты грани (010), (111) и (110). Грани кристаллов редко бывают гладкие — чаще они шероховаты, с формами растворения. Кристаллы мутные, изобилуют включениями глинистых частиц, песчинок и обломков породы.

2. *Железисто-марганцевые конкреции с кристаллами фосфатов и гипса.* В оолитовых железных рудах, дающих прослой в верхнекимерийских глинах, содержится много крупных (до метра в поперечнике) караваеобразных конкреций, сложенных скрытокристаллической серо-зеленой сидерит-родохрозитовой массой. Они часто окислены с поверхности или нацело до гидроокислов, образующих прочные шлаковидные агрегаты [2]. В центре таких конкреций нередко раковины двустворчатых моллюсков, содержащие наросшие на стенки кристаллы, друзы и "жевидные" сростки кристаллов вивианита (почти всегда окисленного), щетки анапайта, прозрачные кристаллы гипса. Наиболее распространены здесь оливково-зеленые или синие керчениты — малопрозрачные, с тусклым блеском, содержащие несколько процентов окисного железа [2]. Кристаллы керченитов обычно плоско-удлиненные, кривогранные; развиты грани (100) и (401). Индивиды вивианита и продуктов его окисления (керченитов) почти всегда расщепленные или сильно блочные; они находятся в пазухах раковин и различно ориентированы по отношению к стенкам. Величина их достигает 3 см. Хорошо огранные, оптически-прозрачные кристаллы гипса нарастают на вивианит и анапайт, причем в пазухах пласта гипс редок, а в верхней его части раковины и пустоты выполнены в основном гипсом и оксикерченитом (продукты полного окисления вивианита краснобурого цвета).

3. *Щели с кораллитовым баритом.* В железистых глинах переходного слоя были встречены горизонтальные межпластовые щели шириной в 3—5 см и протяженностью до нескольких метров выполненные своеобразной сферолитовой коркой барита с отдельными или сливающимися в сплошной агрегат выростами сферодендритов — кораллитов, в разной степени разветвленных, тонколучистого строения. Составляющие их субиндивиды обладают зонарной текстурой, фиксируемой примесью гидроокислов железа и показывающей сферойдолитовую природу этих образований [6]. Величина отдельных кораллитов достигает 3 см.

4. *Полости с кристаллами гипса — гипсовые "погреба".* Эти интересные образования встречаются в нижней части зоны окисления табачных руд на периферических участках мульды, т. е. среди коричневых руд. Генетически содержащий их слой является подзоной вторичного инфильтрационного обогащения коричневых руд — омарганцевания и огипсования. Здесь наблюдаются протяженные субгоризонтальные щели с раздувами и неправильной формы полости, достигающие величины полуметра; их стенки сложены угловатыми обломками породы. Вокруг полостей обычно имеется множество трещин и мелких щелей. Пленки окислов марганца покрывают и цементируют обломки породы и стенки трещин. В полостях нередко встречаются сростки кристаллов оксикерченита и сферойдолиты барита весьма сложной морфологии. Эти агрегаты развиты трещинами, а также покрыты гидроокислами марганца. Барит и фосфаты принадлежат уже к другой группе (см. ниже). Содержащие их полости, очевидно, попали в зону окисления, где в процессе выветривания табачных руд происходили усадка и как следствие — дробление породы и минеральных выделений в основании зоны, а затем осаждение марганца, вынесенного из окисленных руд нисходящими водами.

Большая часть полостей, особенно в местах интенсивного омарганцевания, содержит гипс, нарастающий на остальные минералы и стенки пустот. Он образует кристаллы различной величины (0,5—10 см), исключительной чистоты, с зеркальными гранями. Габитус разнообразен, с преобладанием граней (111) и (110). Правильные много-

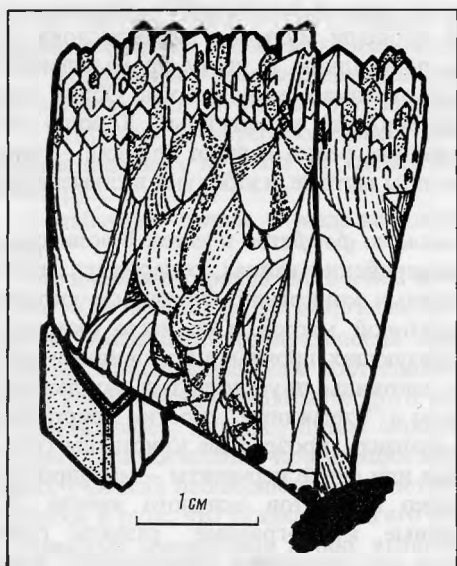
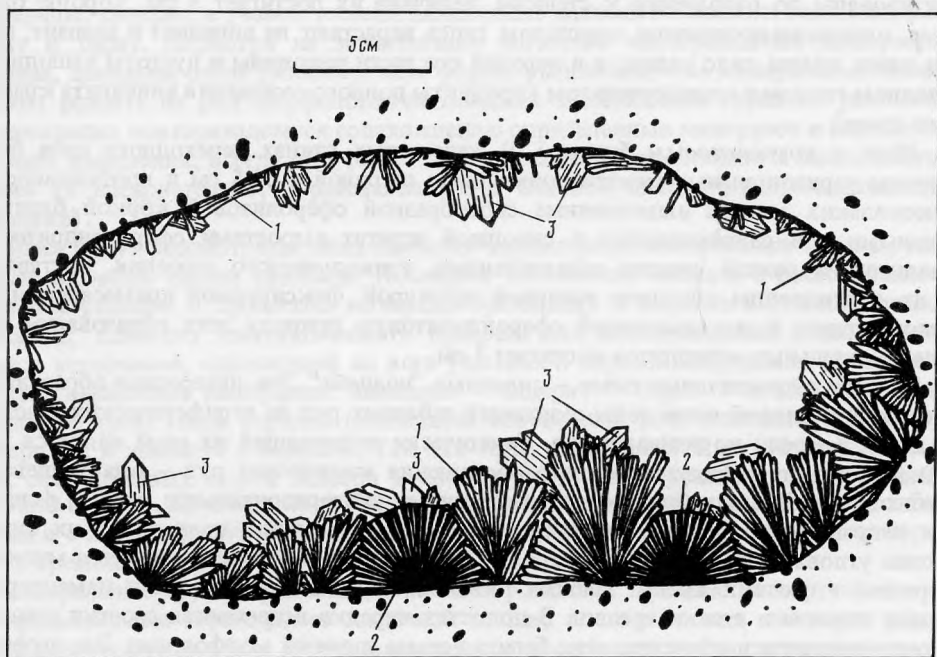


Рис. 1. Кристалл оптического гипса (на породе)

Рис. 2. Полость в табачной руде (средняя часть рудного пласта), содержащая выделения вивианита (1), барита (2) и гипса (3)



границы характерны только для мелких кристаллов, индивиды крупнее (5–10 см) многоглавы, с аксессуями и конусами роста на гранях, часто блочные (рис. 1). Кристаллы содержат включения оолитов и обломков породы, что указывает на существование небольших подвижек и дробление пород во время их роста.

Друзы оптического гипса (или сообщества несросшихся кристаллов одной полости) характеризуются резко различной величиной и ориентировкой индивидов (рис. 2), т. е. хаотической структурой и текстурой агрегата [7, 8], слабым проявлением или отсутствием зоны геометрического отбора и индукционных поверхностей срастания

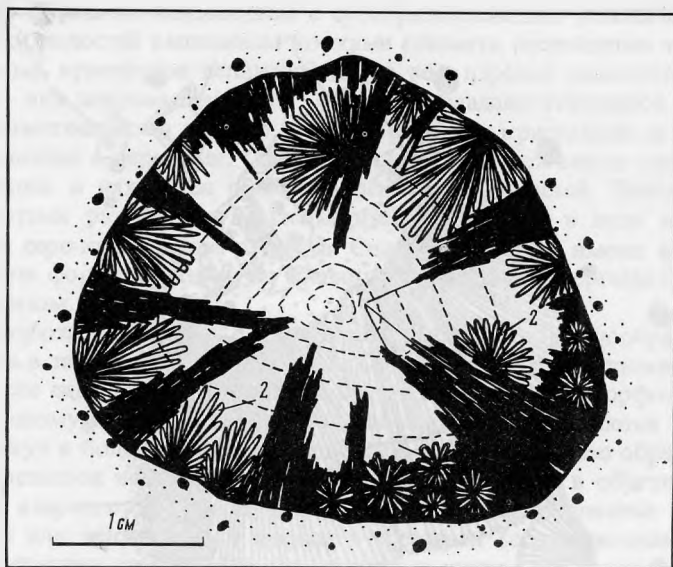


Рис. 3. Псевдоморфоза вивианита по древесине
1 — остатки обугленной древесины, 2 — кристаллы вивианита

между кристаллами. Эти признаки присущи многим друзовым агрегатам минералов из альпийских жил и хрусталеносных погребов [9, 10], полостей серных месторождений [11], минерализованных пустот в скарнах (Дашкесан в Азербайджане, Назямские копи на Урале), в гидротермальных (Кадамджай и Хайдаркан в Киргизии, Лухуми в Грузии) и на осадочных месторождениях (Шурабское и Кызыл-Каинское месторождения целестина и гипса в Средней Азии). Целесообразно поэтому подобные, весьма распространенные минеральные агрегаты выделить в особый тип "друз погребов", а содержащие их полости — в тип "минеральных погребов", распространяя термин "погреб" на все минерализованные полости, аналогичные хрусталеносным.

В опытах автора по выращиванию из водных растворов сростков кристаллов различных веществ (сульфатов, нитратов, хлоридов, комплексных солей калия, натрия, железа и никеля) было найдено, что агрегаты типа "друз погребов" образуются при более низких скоростях кристаллизации, чем крустификационные щетки. При крайне медленной кристаллизации получают друзы перекристаллизации [12], при очень высокой — гравитационные отстойники зернистого строения (вследствие спонтанной кристаллизации в массе раствора и осаждения кристалликов на дне камеры). Границы между всеми этими типами продуктов кристаллизации условны: практически при изменении скорости кристаллизации происходит непрерывное изменение строения агрегата и образуется непрерывный генетический ряд форм. При этом абсолютные скорости, соответствующие образованию определенных форм выделения, различны для разных веществ.

Из сказанного можно сделать вывод, что минеральные погреб (в том числе и керченские гипсовые) это результат сравнительно медленного роста минералов в застойных условиях, обычно на конечных стадиях процесса минерализации.

Что касается источника гипса, то это, очевидно, перекрывающие куяльницкие глины, содержащие много этого минерала — недаром большая часть кристаллов гипса в глинах сильно корродирована. Гипсовая минерализация, связанная с формированием зон окисления на месторождении, завершает эпигенетическое минералообразование в керченских рудах.

5. Полости в табачных рудах, инкрустированные щетками анапайта. Они встречаются на отдельных участках Черноморского карьера в средней и нижней частях рудного

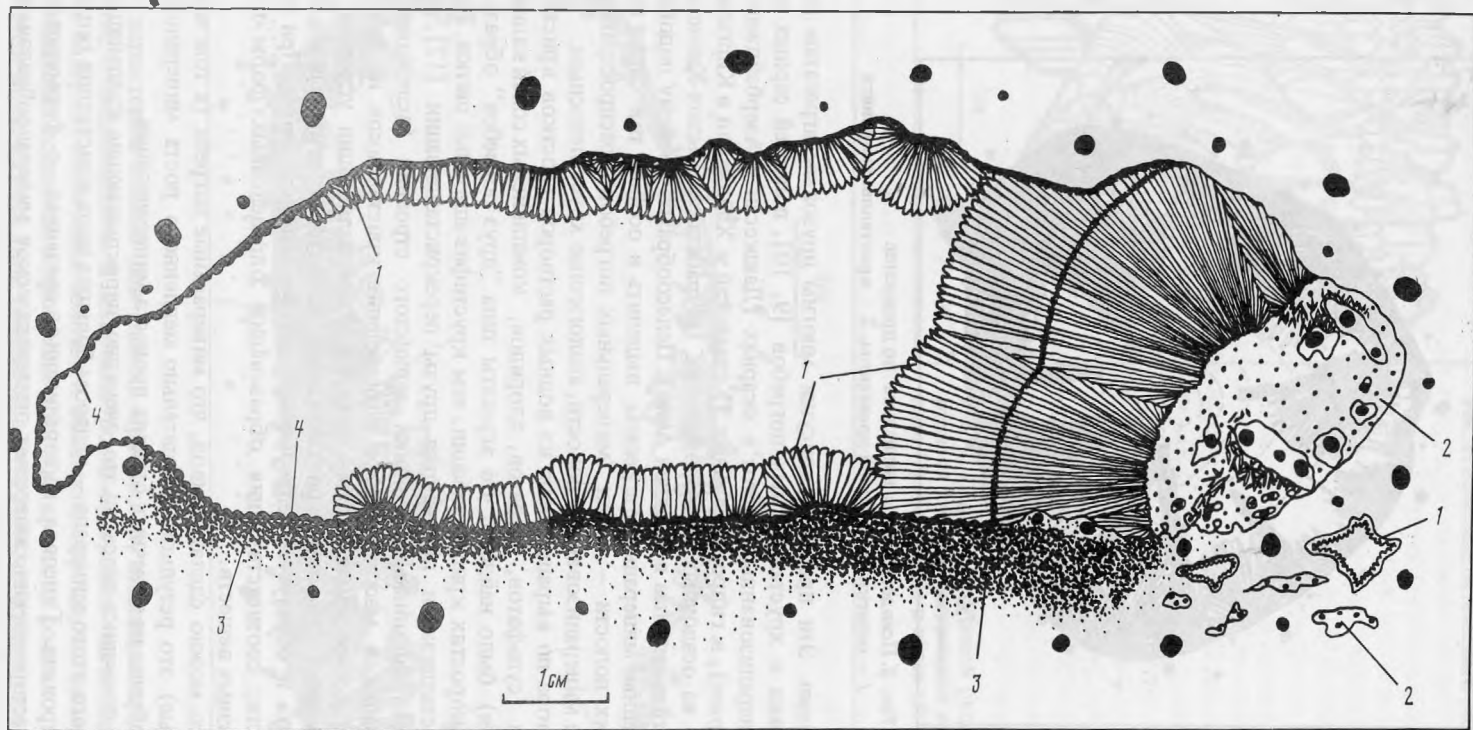


Рис. 4. Пещера с вивианитом в табачной руде

1 — лучистый вивианит, 2 — землистый вивианит, 3 — мелкозернистый метасоматический сидерит, 4 — сферолитовая корка сидерита

пласта. Обычно форма их линзовидная с субгоризонтальным уплощением, размеры — 5—30 см. Стенки полостей выполнены корками анапайта, состоящими из изометричных слабоуплощенных кристаллов величиной до 15 мм, изредка расщепленных. Цвет минерала травяно- или желтовато-зеленый. Агрегаты обладают отчетливой гравитационной текстурой, проявляющейся в гораздо большей величине кристаллов на нижних стенках пустот по сравнению с верхними. Сферокристаллы анапайта всегда крупнее нерасщепленных индивидов и находятся обычно в основании полостей. Любопытно, что под многими пустотами развивается метасоматический сидерит в виде мелкозернистого очень плотного серо-коричневого агрегата. Сидеритовые тела имеют караваеобразную и более сложную форму и размытую границу с породой, подвергаемой пропитке и замещению сидеритом.

6. *Псевдоморфозы минералов по древесине.* Чрезвычайно разнообразны псевдоморфозы, обильные в табачных рудах и глинах. Обычно они бывают сложены баритом или вивианитом, реже сидеритом и анапайтом. В руде вокруг псевдоморфоз нередко развит сидерит. Частичному замещению минералами иногда подвергаются целые бревна величиной до двух и более метров. Наиболее простой случай — это обрастание щетками и "ежами" кристаллов вивианита или анапайта стенок пустот в обугленной древесине (рис. 3). Чаще встречаются тонколучистые, местами мелкозернистые агрегаты барита лепешковидной или неправильной формы в трещинах (с раздвиганием стенок) и на поверхности древесных стволов. Обычны лучистые агрегаты плоских кристаллов вивианита в трещинах или непосредственно в массе древесины (рис. 3, нижняя часть). Последние, по-видимому, образовались метасоматически. По такому вивианиту часто развивается барит, сохраняя в себе его реликты, окрашивающие барит местами в синий цвет. В шлифе обнаруживается тонколучистое или игольчатое его строение с пучками и спутанными массами иголок. Еще более обычны случаи полного замещения древесины скрытокристаллическим баритом или сидеритом, с инкрустацией стенок клеток древесины и каналов в ней [1]. Наконец, встречаются вивианитовые и полиминеральные псевдоморфозы весьма сложного строения с комбинациями землистых, лучистых и друзовых агрегатов вивианита. Особенно примечательны образования, в которых вивианит участками замещает древесину с сохранением особенностей ее фактуры. Вивианит такого типа чаще всего почти непрозрачен и имеет зеленовато-бурый цвет из-за переполняющих его реликтов незамещенного органического вещества.

7. *Полости в табачных рудах с агрегатами вивианита и барита.* Эта весьма обширная группа включает в себя множество самых разных образований — полостей, щелей и незаполненных рудой раковин, содержащих всевозможные агрегаты вивианита и нарастающие на них сфероидолиты барита. Они встречаются по всему разрезу табачных руд, концентрируясь в средних горизонтах. Полости в коричневых рудах, описанные выше, также фактически принадлежат этой группе, если не считать наложенного на них гипса. Распределение полостей с вивианитом по простиранию пласта очень неравномерное: от полного отсутствия микровыделений минералов в руде до содержания фосфатов в десятые доли процента на иных участках. В последнем случае обильны также прослойки и гнезда землистого вивианита и других фосфатов в руде, органические остатки и конкреции сидерита, гетита и псиломелана.

Наиболее распространены линзовидные полости с шестовато-лучистым вивианитом, заполняющим всю полость; кристаллы минерала растут в них от нижней части полости — от породы или от зернистых агрегатов вивианита. Под такими пустотами, точнее гнездами, часты сидеритовые тела (как под полостями с анапайтом). Если шестоватый вивианит заполняет не всю полость, то остальная ее часть содержит тонкую крустификационную корку минерала (рис. 4). Особенности текстуры такого сложного вивианитового агрегата с переменной толщиной коры, пропорциональной расстоянию данного ее участка от зернистого минерала, и линзовидной формой агрегата не совсем обычны. Они подобны таковым у агрегатов некоторых других минералов: настурана [6] и гетита [13]. Описанные аномальные крустификационные агрегаты вивианита проявляют признаки влияния на их рост гравитации и "сферы влияния" раннеотло-

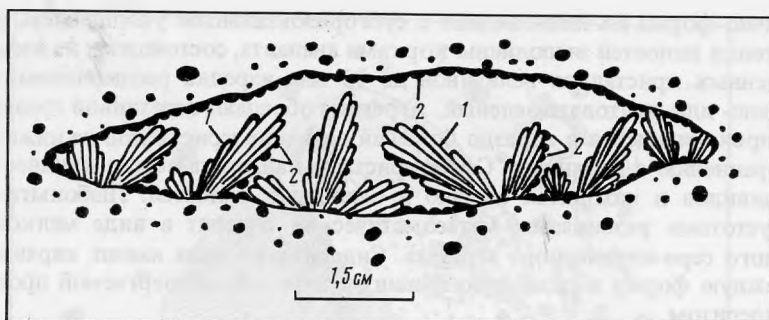


Рис. 5. Вивианитовый "погреб"

1 — расщепленные кристаллы вивианита, 2 — сферолитовая корка и отдельные сферолиты сидерита

женного вещества. В их структуре четко проявлен геометрический отбор, идущий как между пучками игольчатых кристаллов вивианита, так и между самими кристаллами в пределах пучка.

В средней части рудного пласта имеются серии протяженных пологих щелей шириной в 1–5 мм, содержащих плоские лучистые выделения вивианита, иногда с баритом. При раскалывании породы вдоль этих щелей получают плиты с эффектными "звездами" вивианита, переливающимися синими, зелеными и сиреневыми цветами вследствие сильного плеохроизма свежего минерала. Величина "звезд" достигает подчас 10 см. Щели с вивианитом тянутся через всю мульду.

В принципе имеется полный переходный ряд вивианитовых агрегатов — от кристификационных к "друзам погребов", однако вивианитовые "погреба" крайне редки. Это небольшие пустоты с довольно крупными для вивианита слабо расщепленными призматически-уплощенными кристаллами (рис. 5). Близкие к "погребам" полости также редки — это более крупные пустоты с лучисто-друзовым вивианитом и сфероидолитами барита; агрегаты имеют четкую гравитационную текстуру (см. рис. 2). Подобные полости встречаются чаще у кровли рудного пласта, однако вивианит здесь окислен до оксикерченита и присутствует в малых количествах, а барит образует сплошные сферолитовые корки или сложно устроенные сфероидолиты (формы, переходящие к кораллитовым).

В нижних горизонтах вместе с вивианитом иногда встречается нарастающий на него анапат в виде щеток кристаллов.

8. *Сидеритовые конкреции с щелями, инкрустированными анапатом и баритом.* В подошве рудного пласта на контакте его с известняками наблюдается интенсивное развитие сидерита в виде крупных линзовидных конкреций, содержащих в своем составе также кальцит и родохрозит. Конкреции образуют почти непрерывный пласт. Цвет конкреций темно-серый до черного, сложение очень плотное и мелкозернистое. Происхождение их скорее всего метасоматическое: непосредственно над сидеритовым горизонтом руда часто замещается послойно с образованием плитчатых сидеритовых тел. Конкреции имеют множество небольших щелей, в которых сосредоточена главная масса анапата на месторождении. Минерал инкрустирует стенки щелей корочками мелких (до 2 мм) кристаллов, иногда в сростании с баритом. В более широких щелях и раздувах барит находится в виде правильных шаровидных сферокристаллов, но не сфероидолитов, как в верхних горизонтах. Размеры сферолитов барита не превышают 5–6 см. Щетки анапата, обрастающие барит, в данной ассоциации не несут признаков влияния гравитации.

Таковы главные эпигенетические минеральные группы месторождения. Заслуживает внимания размещения этих групп в толще пород, выполняющих мульду. Прежде всего это резкая неоднородность распределения их по горизонтали. Гипсовые "погреба" встречаются только ограниченными участками в местах развития зоны окисления.

Группы, приуроченные к табачным рудам, тесно между собой ассоциируют и резко обогащают либо обедняют те или иные участки рудника.

Другая важнейшая черта месторождения — его вертикальная зональность как в отношении минералов, так и форм их выделения. Барит концентрируется в основном у кровли рудного пласта, вивианит — в срединных горизонтах, сидерит и анапат — в подошве пласта. Указанная выше последовательность кристаллизации не соответствует этой зональности, и поскольку она везде одинакова и не зависит от места образования минералов, то можно предположить стадияльное развитие процесса катагенеза на месторождении. При этом каждый минеральный вид должен был выделяться в свою стадию, а распределение его в пространстве месторождения должно было контролироваться своими факторами скорее всего фациальной природы. Механизмы образования минералов в рудах также должны существенно различаться. Как указывается в [2], образование барита на месторождении можно связать с окислением в процессе катагенеза небольшого количества сульфидов, содержащихся в рудном осадке, и образованием при этом сульфат-иона. Так как этот процесс должен идти быстрее у кровли рудного пласта, то очевидно, что именно здесь образование барита должно идти наиболее интенсивно и скорость его кристаллизации должна быть наибольшей. Этим и можно объяснить как и преимущественное развитие барита у кровли, так и то, что минерал встречается здесь в виде сфероидолитовых и дендритных форм, т. е. форм быстрого роста [6]. Сверху вниз по разрезу у барита происходит смена сфероидолитовых форм на сферолитовые, что указывает на уменьшение в этом направлении скорости его роста.

Иной механизм формирования нужно предположить для фосфатов. Выше говорилось, что в участках интенсивного развития вивианита обилеи также сидерит и нередки псевдоморфозы минералов по древесине. Последнее обстоятельство заставляет предположить важную роль органического вещества при создании благоприятной для кристаллизации вивианита среды. Были найдены участки месторождения, где в руде имелись только псевдоморфозы и отсутствовали другие типы макровыделений вивианита. С другой стороны, лучистый вивианит также встречается в основном вблизи от остатков древесины. Так как главную массу вивианита составляет землистый минерал, по-видимому осадочного происхождения, и агрегаты его несут четкие признаки перекристаллизации и растворения, то именно этот вивианит вместе с рассеянным в руде может служить источником для образования крупнокристаллических агрегатов.

Как показывает рис. 4, землистый вивианит является более ранним по отношению к лучисто-друзовому. Локальный перенос вещества в руде предполагает в основном диффузионное или слабое боковое движение растворов и незначительное их вертикальное движение. Действительно, почти симметричное стягивание вещества к образующимся в руде конкрециям псиломелана и гетита (фиксируемое осветлением породы вокруг них) указывает, что просачивание вод шло очень медленно, слабо влияя на диффузию вещества во влажной породе. Характерное для равнинных областей вертикальное движение вод [14] установилось позже и повлекло за собой развитие на месторождении зон окисления.

Весьма характерна для минералогической зональности месторождения смена сверху вниз вивианита анапатом. Здесь, вероятно, также основную роль сыграли фациальные факторы, создававшие благоприятные условия для накопления анапата в подошве рудного пласта. По имеющимся данным, анапат обладает наименьшей растворимостью при большем значении рН среды, нежели вивианит [15, 2], а значение это, как правило, растет в зоне гипергенеза сверху вниз [16, 14]. К тому же требуемые значения рН в общем отвечают данной литолого-гидрохимической обстановке, т. е. отсутствию в породах заметного количества сульфидов и растворимых солей и обилием гипса в верхних горизонтах толщи [17]. Возможно, что в этом и кроется причина локализации фосфатов по разрезу. Что касается сидеритового горизонта в основании рудного пласта, то для него можно предположить, во-первых, инфильтрационное происхождение, подобное таковому Алапаевского месторождения на Урале [18], а во-вторых, своего рода биометасоматическое происхождение за счет диффузионного взаимодействия между влажной табачной рудой и известняками.

Таким образом, даже далеко не полно рассмотренная в данной работе эпигенетическая минерализация осадочного месторождения железных руд достаточно сложна. Вследствие их сильного влияния на качество руд, эпигенетические минералы представляют несомненный интерес, не говоря о чисто научной стороне дела. Поэтому дальнейшее изучение этих минералов и процессов их образования на осадочных месторождениях несомненно было бы важно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Керченский железорудный бассейн. М.: Недра, 1966. 576 с.
2. Юрк Ю.Ю., Шнюков Е.Ф., Лебедев Ю.С., Кириченко О.Н. Минералогия железорудной формации Керченского бассейна. Симферополь: Крымиздат, 1960. 450 с.
3. Тугаринов А.И. Общая геохимия. М.: Атомиздат, 1973. 288 с.
4. Смирнов Г.А., Федорова Г.Г., Пумпянский А.М. Условия образования кремнистых тел в карбонатных породах. — В кн.: Литология и полезные ископаемые. М.: Изд-во АН СССР, 1969, № 3, с. 119.
5. Слетов В.А. Морфология кремнистых тел в карбонатных породах Подмосковья и их генезис. — В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1977, вып. 26, с. 112.
6. Дымков Ю.М. Природа урановой смоляной руды. Вопросы генетической минералогии. М.: Атомиздат, 1973. 240 с.
7. Степанов В.И. О происхождении так называемых "колломорфных" агрегатов минералов. Сб.: Онтогенетические методы изучения минералов. М.: Наука, 1970, с. 198.
8. Морозкин В.В. О генезисе агрегатов кристаллитового типа. — В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1976, вып. 25, с. 82.
9. Леммлейн Г.Г. О происхождении плоских кварцев с "белой полосой". — В кн.: Вопросы минералогии, геохимии и петрографии. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1946, с. 98.
10. Буканов В.В. Горный хрусталь Приполярного Урала. Л.: Наука, 1974. 212 с.
11. Юшкин Н.П. Минералогия и парагенезис самородной серы в экзогенных месторождениях. Л.: Наука, Ленингр. отд., 1968. 187 с.
12. Григорьев Д.П., Капитонов М.Д. Два типа друз минералов. — ДАН СССР. 1953, т. 89, № 3, с. 543.
13. Слетов В.А. Морфология сталактитоподобных образований гетита из Байкальского месторождения. — В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1976, вып. 25, с. 205.
14. Котляр В.Н. Основы теории рудообразования (Общий курс месторождений полезных ископаемых). М.: Недра, 1970. 463 с.
15. Бушинский Г.И. Условия накопления сидеритов, вивианитов и бурых железняков в болотах Белоруссии. — Бюлл. МОИП, Нов. серия, т. 51, отд. геол., 1946, т. 21, № 3, с. 65.
16. Смирнов С.И. Геохимия подземных вод в зоне гипергенеза сульфидных месторождений. — В кн.: Проблемы гидрогеологии. М.: Недра, 1960, с. 277.
17. Перельман А.И. Геохимия эпигенетических процессов (Зона гипергенеза). Изд-е 3-е, перераб. и дополнен. М.: Недра, 1963. 331 с.
18. Магакьян И.Г. Рудные месторождения (Промышл. типы мест-й металл. пол. ископ.). Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1961. 542 с.

УДК 550.43

М.И. НОВГОРОВОДА, Е.В. ВЛАСОВА

ВОДА И УГЛЕКИСЛОТА В КВАРЦЕ ЗОЛОТОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ (по данным ИК-спектроскопии)

Спектры поглощения кварца в инфракрасной области неоднократно использовались для характеристики этого минерала в месторождениях самых различных генетических типов. В работах Г. Бруннера [1], А. Каца [2] было показано, что наблюдаемые в области $3300-3600 \text{ см}^{-1}$ полосы поглощения различной степени разрешенности могут быть отнесены к валентным колебаниям ОН-группировок, ассоциированных с Al, замещающим Si, а также с Na, K, Li, локализованных в дефектах структуры кварца.

Используя температурные зависимости изоморфных замещений в кварце $[\text{Si}^{4+} \rightleftharpoons$

$\rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + \text{Li}, \text{K}, \text{Na}^{+1}$] А.Л. Комов с соавторами [3] предложил новый геотермометр, основанный на соотношении плотности полос поглощения $\text{OH}(\text{Li})/\text{OH}(\text{Al})$. Однако В.И. Павлишиным с соавторами [4] отмечается противоположная тенденция изменения этого отношения с температурой и справедливо подчеркивается, что помимо температурного фактора, возможности насыщения кварца примесями щелочных металлов диктуются прежде всего различным поведением щелочей в минералообразующих процессах разного типа. Следовательно, различия в интенсивностях и позиции полос поглощения, обусловленных гидроксильными группировками, стабилизированными в структуре кварца катионами щелочей, могут служить типоморфными признаками кварца разного генезиса. Возможности ИК-спектроскопии при изучении типоморфизма кварца положительно рассмотрены в ряде работ [4 – 6].

Следует отметить, что помимо различий в позиции полос поглощения гидроксидов, в образцах кварца из разных месторождений варьирует интенсивности полос поглощения в области 2360 см^{-1} , обусловленные присутствием линейных молекул газообразной CO_2 , локализованных в дефект-каналах кварца. Н.Б. Бархударян и А.М. Гребенчиковым был предложен способ оценки потенциальной золотоносности кварцевых жил по максимальному насыщению кварца углекислотой [5]. Однако этот способ нельзя считать универсальным. Как было показано авторами настоящей статьи [6], золотоносные генерации кварца одного из малоглубинных месторождений Узбекистана характеризуются интенсивными полосами поглощения OH -группировок при отсутствии полос поглощения газообразной CO_2 .

В настоящей работе предпринята попытка сопоставления кварца, изученного методом ИК-спектроскопии, из двух групп золоторудных месторождений: малоглубинной формации и формации больших глубин.

Кварц из малоглубинных кварцево-жильных руд изучался на примере ряда золоторудных месторождений одного из районов Средней Азии. Геологическое строение района определяется наличием жесткого фундамента (гнейсированные гранитоиды среднего палеозоя), перекрытого чехлом вулканогенно-осадочных пород верхнего палеозоя [7]. По данным М.О. Сулейманова и О.В. Белополютовой [8, 9], месторождения тяготеют к полого-падающей межформационной зоне окварцевания и контролируются протяженным разломом. В пределах одного из них в зоне окварцевания наблюдается большое количество обломков гранитоидов, цементируемых гидротермальным кварцем различных генераций. Золотоносные кварцевые прожилки маломощны, часто с раздувами и пустотами интраминерализационного выщелачивания. Рудные тела другого месторождения представлены простыми и сложными крутопадающими карбонат-кварцевыми жилами, секущими измененные гранитоиды, а также пологими зонами окварцевания. Такие зоны наиболее характерны для третьего месторождения, в котором известны также тела минерализованных эруптивных брекчий среднего состава. По геологическим построениям глубина формирования верхних частей золоторудных месторождений была не более 600 м.

Рудные тела содержат незначительное (около 2%) количество сульфидов, увеличивающееся с глубиной. Минеральные ассоциации и признаки последовательности их формирования, в кварцевых жилах на изученных верхних горизонтах месторождений типичны для золото-кварцевых руд зоны малых глубин. Выделяются ранне- и позднепродуктивные ассоциации кварца с самородным золотом и сульфидами меди, железа, свинца, межпродуктивные – локализующиеся в пустотах гидротермального выщелачивания ранних агрегатов кварца и послепродуктивные – обычно в виде маломощных кварц-карбонатных прожилков, секущих ранее образованные минеральные агрегаты. Детальная минералогическая характеристика разновременных генераций кварца приведена в работах исследователей Узбекистана [10 – 12]. Первые золото-содержащие генерации кварца представлены мелкозернистыми халцедоновидными агрегатами с признаками раскристаллизации из первичного гелевого состояния. Межпродуктивные генерации кварца (2-я генерация) отличаются более крупнозернистым строением агрегатов (размер зерен 1–3 мм), нередко они обнаруживаются также в виде одиночных

хорошо оформленных кристаллов гексагонально-призматического облика, окрашенных в дымчатый, сиреневатый или серый цвет. Поздние золотоносные генерации кварца образуют среднезернистые (так называемые сахаровидные) агрегаты молочно-белого цвета, либо грубошестоватые сростки. Кварц такого типа наиболее распространен в пределах первых двух месторождений. Послепродуктивный кварц (4-я генерация) разнообразен по морфологии своих выделений, цвету, прозрачности и размерам зерен; встречаются как тонкополосчатые тонкозернистые агрегаты, так и гребенчатые сростки. Отличить его от раннего золотоносного кварца-I удастся лишь по текстурно-структурным соотношениям с ранее образованными минеральными агрегатами. Эти разновидности кварца широко развиты в рудах верхних горизонтов третьего месторождения.

Кварц из глубинных кварцево-жильных руд изучался на примере одного из месторождений Южного Урала, расположенного в пределах грабен-синклинальной структуры, приуроченной к одной из ветвей регионального глубинного разлома, прослеживающегося по всему восточному склону Урала [13]. Рассланцованные и метаморфизованные в фации зеленых сланцев вулканогенно-осадочные породы D_2-S_1 рассечены телами серпентинитов и амфиболитов, развитых по породам базит-ультрабазитового состава, гранитоидами ранне- и позднегеосинклинальных стадий развития региона (D_2-S_1 , S_{1-2}) и дайками микроклиновых гранитов. Золото-карбонатно-кварцевые жилы тяготеют к меридионально-вытянутым участкам углисто-сланцевой полосы на востоке рудного поля и эффузивно-осадочной толщи в его центральной части. Кварцевые жилы, подчиняясь в своем распределении основным разрывным нарушениям субмеридионального, северо-восточного и северо-западного простирания, представлены мощными (до 2–3 м) телами, сопровождающимися зонами прожилкового окварцевания. В рудоносных измененных породах с неравномерной вкрапленностью пирита, магнетита, хромшпинелидов наблюдается система мелких кварцевых прожилков лестничного или штокверкового типа (участки в вулканогенных породах), линейно вытянутых или нечетких с "размытыми" границами (участки песчано-сланцевой полосы). Прожилки сложены грубозернистыми минеральными агрегатами полупрозрачного жильного кварца с неправильными скоплениями карбонатов (анкерита, кальцита, сидерита); в краевой части прожилков концентрируется полевой шпат. Нечетко полосчатые текстуры прожилков обусловлены линейно-вытянутыми параллельно зальбандам реликтами вмещающих пород.

В образовании кварцевых жил и прожилков большую роль играли процессы мобилизации, переотложения и перекристаллизации. Наиболее ранний кварц (первая генерация) интенсивно деформирован с признаками пластических деформаций, свидетельствующих о воздействии медленно нараставших тектонических напряжений в условиях сжатия. Ко второй генерации кварца отнесен тонкий гетерогранобластовый агрегат его зерен, развивающийся в межблоковом и межзерновом пространстве крупнозернистого деформированного кварца. В участках наложения поздних минеральных ассоциаций количество такого кварца возрастает за счет захвата и перекристаллизации вещества пограничных деформированных блоков. К третьей генерации относится кварц, входящий в состав маломощных кварцевых или кварц-карбонатных прожилков, секущий мелкозернистый кварц. Этот кварц, образованный после того, как ранний кварц испытал хрупкие и пластические деформации, по всей видимости, является результатом местного переотложения и перегруппировки вещества. Унаследованность размещения различных генераций кварца в одних и тех же системах жил и прожилков, заимствование вещества ранее отложенного кварца поздними его генерациями в процессах перекристаллизации и локального переотложения привели к однотипности геохимических особенностей кварца различных его генераций.

Переходя к обсуждению результатов ИК-спектроскопического исследования кварцев, следует вкратце остановиться на методике получения спектров. Плоскопараллельные полированные пластинки кварца толщиной 0,5–1 мм были сняты на приборе UR-10 в диапазоне $2000-3800\text{ см}^{-1}$. В области $700-1800\text{ см}^{-1}$ образцы снимались обычным порошковым методом. Получены спектры 80 образцов кварца, кроме того, для ряда

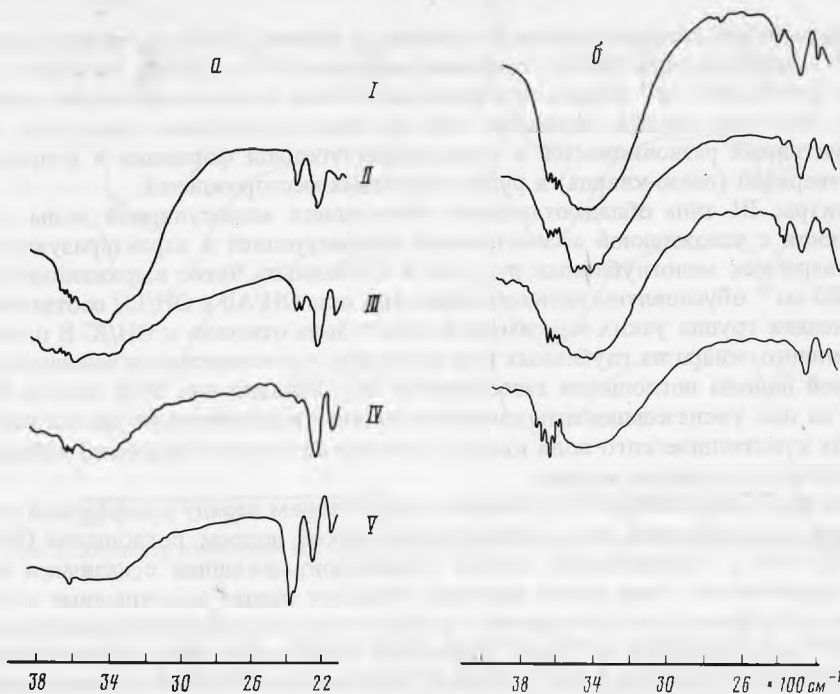


Рис. 1. ИК-спектры различных типов кварца (I–V) из месторождений глубинной (а) и малоглубинной (б) формации

образцов проведен ступенчатый прогрев в вакууме в интервале температур 400–600° с последующей съемкой.

Конфигурация спектров позволила выделить среди них характерные типы (рис. 1).

Анализируя полученные данные, следует иметь в виду, что состояние протонных группировок (H_2O и OH^-) и CO_2 , находящее отражение в ИК-спектрах, является интегральной функцией генетических факторов роста кварца и наложенных процессов его преобразования. Именно этим можно объяснить факт непостоянства корреляции установленных типов ИК-спектров кварца с выделенными ранее его генерациями. Тем не менее отмечено различие в ИК-спектрах поглощения золотоносных и незолотоносных кварцев описанных выше двух групп месторождений. Как можно видеть из рис. 1, специфическими типами спектра являются I для малоглубинных месторождений и V для глубинных, тогда как II, III и IV типы несут в себе черты сходства.

В спектрах I типа наблюдаются сильные диффузные полосы поглощения полимеризованных молекул воды с максимумом около 3400 см^{-1} . Высоочастотное крыло этой полосы осложнено узкими, очень слабыми полосами поглощения $3580, 3600, 3620, 3640 \text{ см}^{-1}$. Эти полосы, согласно исследованиям Гриффитса и Рочестера [14], вызваны поверхностными OH -группами с различной степенью водородной связи: гидроксилы на активных центрах поверхности пластинки кварца или же группы OH , возникающие при диссоциации воды, сорбированной на поверхности индивидов кварца. По данным Саксена [15], данная группа полос может быть вызвана дефектами типа OH/K . ИК-спектры I-го типа свойственны кварцу, наиболее насыщенному водой. Такой кварц встречается среди всех генераций в малоглубинных рудах и отсутствует в рудах глубинной формации. Существование полимеризованных молекул воды характерно для газово-жидких включений, однако низкотемпературный облик спектра может быть обусловлен в равной мере как первоначальной средой кристаллизации кварца, так и обстановкой более позднего его преобразования.

В ИК-спектрах II-го типа диффузная полоса поглощения молекулярной воды нало-

жена на дискретный спектр с заметной ступенью в области 3300 см^{-1} и иногда полосой 3370 см^{-1} — дефекты типа ОН/Al/, слабыми полосами 3475 — ОН/К/ и 3580 — ОН/К/. В области 2350 — 2365 см^{-1} иногда присутствуют слабые полосы поглощения газообразной CO_2 . Этот тип спектра отмечался для крупных прозрачных кристаллов кварца межпродуктивных разновидностей в рудах малоглубинной формации и допродуктивных его генераций (пьезо-кварца) в рудах глубинных месторождений.

ИК-спектры III типа обладают полосой поглощения молекулярной воды средней интенсивности с усложненной асимметричной конфигурацией и характеризуют золотоносный кварц как малоглубинных руд, так и глубинных. Четко выраженные ступени 3300 и 3480 см^{-1} обусловлены наличием дефектов типа ОН/Al/ и ОН/Li/ соответственно, а обособленная группа узких максимумов может быть отнесена к ОН/К/. В отличие от малоглубинного, кварц из глубинных руд постоянно характеризуется наличием четкой раздвоенной полосы поглощения газообразной CO_2 . Расщепление этой полосы (2360 — 65 см^{-1}) на две узкие компоненты свидетельствуют о несимметричности молекул CO_2 в условиях кристаллического поля кварца. Спектры этого типа чаще всего наблюдались в продуктивных генерациях кварца.

ИК-спектры IV типа близки III, отличаясь присутствием наряду с диффузной полосой поглощения молекулярной воды, обособленной четкой полосы поглощения ОН-групп (3610 — 3620 см^{-1}), усложненной тонкой структурой, связанной с наличием поверхностных гидроксидов. Этим типом спектров обладают ранние золотоносные генерации кварца малоглубинных месторождений и ранний кварц из кварц-полевошпатовых жил глубинного месторождения на Урале. Уральский кварц этого типа, помимо меньшего содержания воды, характеризуется широкой нерасщепленной полосой поглощения CO_2 (2360 см^{-1}) и постоянным присутствием тонких примесей карбонатного вещества (1470 см^{-1}). Отсутствие расщепления полосы валентных колебаний углекислоты свидетельствует о симметричности ее линейной молекулы.

ИК-спектры V типа, на которых фиксируется интенсивная полоса поглощения газообразной CO_2 , а также весьма слабая диффузная полоса поглощения молекулярной воды, характерны для крупнозернистого кварца, слагающего жилы, секущие кварц-карбонат-полевошпатовые метасоматиты (глубинное месторождение на Урале). Значительные количества углекислоты в структуре кварца не сопровождаются примесью карбонатного вещества.

Особенности структурного состояния воды уточнены при анализе изменений ИК-спектров в диапазоне 2000 — 4000 см^{-1} , снятых с пластинок кварца после каждого этапа их ступенчатого прогрева (рис. 2).

Нагревание до 400° образцов, характеризующихся ИК-спектрами I и IV типов, приводит к уходу небольших количеств H_2O , что сопровождается изменением структурного состояния воды. Удаление части воды в конденсированном состоянии приводит к ослаблению водородных связей между ее молекулами, что ведет к увеличению асимметрии полос поглощения валентных колебаний Н—О со стороны низких частот. На основной полосе поглощения появляется ряд дополнительных максимумов, свидетельствующих как о дискретных энергетических состояниях молекул воды в газовой-жидких включениях, так и о наличии групп ОН, связанных с дефектами структуры кварца: полосы поглощения, соответствующие им, до нагрева образцов были перекрыты сильными полосами поглощения воды газовой-жидких включений.

При более высоких температурах интенсивность диффузной полосы H_2O постепенно снижается, а отдельные максимумы обособляются. Таким образом, на ИК-спектрах можно выделить ступень 3290 — 3300 см^{-1} четкие полосы 3380 , 3440 , 3475 см^{-1} , ступень 3560 см^{-1} , отвечающие соответственно ОН/Al/, ОН/Li/ и ОН/К/ дефектам. В ИК-спектрах некоторых образцов можно заметить обособление полосы 3610 см^{-1} , отвечающей валентным колебаниям ОН-групп со слабыми водородными связями. Судя по исчезновению тонкой структуры в этой области ИК-спектра, гидроксильные группы, адсорбированные на поверхности анализируемых образцов, отсутствуют. Сохранение поглощения в области 3400 см^{-1} свидетельствует о том, что часть молекулярной воды

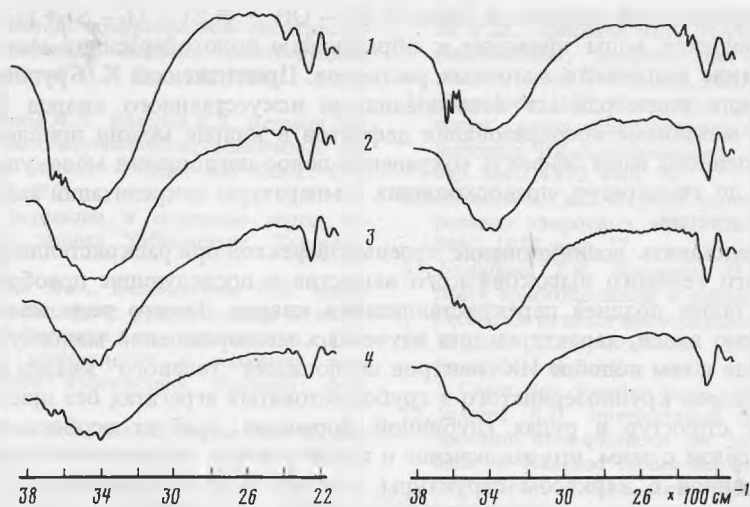


Рис. 2. Характер изменений ИК-спектров кварца в процессе их ступенчатого прогрева
 1 — 25°, 2 — 400°, 3 — 500°, 4 — 600°C

не удаляется даже при 600°. Аналогичное явление было отмечено В.И. Павлишиным с соавторами [4]. Возможно, что удаление части воды и ослабление водородных связей между ее молекулами способствует образованию связей между H₂O и кремнекислородным каркасом.

Следует отметить, что изменения ИК-спектров при нагревании, описанные выше, свойственны генерациям кварца, с которыми ассоциирует самородное золото. Поздние, практически безрудные агрегаты кварца почти полностью теряют воду при 500°.

Образцы кварца, характеризующиеся ИК-спектрами II и III типов, претерпевают при нагревании ряд изменений, аналогичных указанному, однако вода уходит из них значительно легче, почти полностью удаляясь при 600°; на спектрах остается и очень четко обособляется узкая полоса поглощения в области 3380 см⁻¹ — OH/Li/.

Таким образом, в исследованных генерациях кварца поведение воды при нагревании различно и определяется как различным структурным состоянием воды в вакуолях, так и характером дефектности структуры кварца, кристаллы которого захватывали при своем росте включения маточного раствора. Особо следует отметить факт неполного удаления воды при нагревании кварца до температур порядка 600°, существенно превышающих обычные температуры декристаллизации и гомогенизации газовой-жидких включений в кварце гидротермального генезиса.

Проведенные исследования подтверждают сделанный ранее вывод [6] о типоморфном значении факта наличия в ИК-спектрах полос поглощений гидроксильных группировок, наиболее четко проявленных в золотоносных генерациях кварца. Можно предположить, наличие хорошо известных дефектов [3], связанных как с замещениями кремния на алюминий, с компенсирующими избыточный заряд гидроксильными группировками в структурных каналах (дефекты типа OH Al/), так и с точечными дефектами типа OH/Me/. В изученных образцах кварца, судя по данным спектральных анализов и позиции полос поглощения в ИК-спектрах, компенсирующими щелочными металлами являются Na, K и Li. Вероятно, присутствуют также дефекты, получившие название гелевых [1]. Полосы поглощения, обязанные геле-дефектам, разрешены в области полос, отвечающих гидроксильным группировкам; они отличаются от полос поглощения OH-групп меньшей разрешенностью и поляризованностью (полосы поглощения в области 3290, 3300, 3380 см⁻¹) и остаются стабильными после нагрева образцов до 500–600°. Модель гелевого дефекта предполагает наличие в кварце локальных участков разупорядоченной и менее плотной структуры с дефектами типа Si — OH,

преобразующимися при нагреве по схеме $\equiv \text{Si} - \text{OH} \rightarrow \equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} + \text{H}_2\text{O}$. Давление высвобождающейся воды приводит к образованию водосодержащих каверн, имитирующих жидкие включения маточных растворов. Предложенная К. Бруннером с соавторами модель подтвердилась исследованиями искусственного кварца [16]. Представления о механизме преобразования дефектов в кварце можно привлечь к объяснению выявленного нами эффекта сохранения полос поглощения молекулярной воды при нагреве до температур, превосходящих температуры декрепитации газовой-жидких включений в кварце.

Легко представить возникновение гелевых дефектов при раскристаллизации кварца из первичного гелевого высоковязкого вещества и последующие преобразования их в процессе более поздней перекристаллизации кварца. Такого рода кварц, как это было отмечено выше, характерен для изученных месторождений малоглубинной формации. Вместе с тем подобие ИК-спектров поглощения "гелевого" кварца малоглубинных руд и кварца крупнозернистого в грубошестоватых агрегатах без признаков метакolloидных структур в рудах глубинной формации, требует особого обсуждения. Отметим в связи с этим, что заключение о присутствии в кварце молекулярной воды, прочно связанной с каркасом структуры, сделано В.И. Павлишиным с соавторами [4] на примере кристаллов горного хрусталя из гидротермальных жил Криворожского бассейна. Такого рода особенности общие для кварца различного генезиса, являются следствием общей причины, их обусловившей. В качестве последней можно принять известные представления Ф.В. Чухрова и О.О. Левицкого о кристаллизации кварца в жильных гидротермальных системах из высококонцентрированной по кремнезему массы гелеобразной консистенции с дальнейшим преобразованием кварца либо с сохранением метакolloидных структур (условия малых глубин), либо с полным их отсутствием (глубинные условия). В последнее время получены экспериментальные подтверждения этой гипотезы: В.Н. Румянцевым (устное сообщение; Годичная сессия МО ВМО, 1980), приведены экспериментальные данные по строению водных силикатных систем $\text{H}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}$, расслаивающихся в гидротермальных условиях с образованием гелеобразных (вследствие полимеризации силикатных ионов) существенно кремнеземистых масс.

Все вышеизложенное позволяет сделать следующие выводы:

1. Типоморфной особенностью золотоносных кварцев как из месторождений глубинной, так и малоглубинной формации является присутствие дефектов типа $\text{OH}/\text{Me}/$, где $\text{Me} - \text{Al}, \text{K}, \text{Na}, \text{Li}$.

2. Газообразная CO_2 , локализованная в дефект-каналах кварца в виде одиночных линейных молекул, наиболее четко проявляется на ИК-спектрах кварца глубинных месторождений. Не исключено, что стабилизация такого рода молекул в структуре кварца обусловлена влиянием давления, несомненно большим при кристаллизации кварца в глубинных условиях по сравнению с малоглубинными.

3. В золотоносных генерациях кварца предполагается наличие так называемых геле-дефектов, возникновение которых связано с раскристаллизацией кварца из первичного высоковязкого вещества.

ЛИТЕРАТУРА

1. Brunner G.O., Wondratschek H., Laves F. Ultra-rotuntersuchung über den Einbau von H in natürlichen Quartz. — Z. Elektrochem., 1961, В. 56, N 3.
2. Kats A. Hydrogen in α -quartz. — Philips Res. Repts. 1962, v. 17, 155.
3. Комов И.Л., Хетчиков Л.Н., Цинобер Л.И., Самойлович М.И. Применение ИК-спектроскопии и ЭПР к изучению геохимических особенностей формирования кристаллов кварца. Сб. Кристаллохимия минералов и геологические проблемы. М., 1975.
4. Павлишин В.И., Геворкьян С.В., Возняк Д.К. Типоморфные особенности кварца Украины по данным ИК-спектроскопии (на примере кварца камерных пегматитов, гидротермальных жил и редкометалльных метасоматитов). — Респ. межвед. сб. Региональная и генетическая минералогия, 1978, № 1.
5. Бархударян Н.Б., Гребенчиков А.М. При-

- менение метода инфракрасной спектроскопии к изучению кварцев золоторудных месторождений. — Тр. ЦНИГРИ, 1974, вып. 112.
6. Новгородова М.И., Власова Е.В., Бершов Л.В. и др. Золото-карбонатно-кремнеземные минеральные смеси. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1976, № 7.
 7. Рудные формации и основные черты металлогении золота Узбекистана. Ташкент: Фан, 1969.
 8. Сулейманов М.О., Белоплотова О.В. Минеральные комплексы рудного поля и некоторые особенности их размещения. Сб.: Геология, минералогия и геохимия рудных районов Узбекистана. Ташкент: Фан, 1969.
 9. Сулейманов М.О., Белоплотова О.В. К систематизации золоторудных проявлений. — Зап. Узбек. отд. ВМО, 1970, вып. 23.
 10. Николаева Э.П., Бадалова Р.П., Рашидова Г.Ш., Ципкина П.Е. Изучение термолюминесценции, декрепитации и плотности кварца. — Зап. Узбек. отд. ВМО, 1975, вып. 28.
 11. Рашидова Г.Ш. Некоторые результаты изучения кварца золоторудного месторождения методом ИК-спектроскопии. — Зап. Узбек. отд. ВМО, 1973, вып. 26.
 12. Рашидова Г.Ш. О роли коллоидов в образовании кварцевых жил. — Зап. Узбек. отд. ВМО, 1974, вып. 27.
 13. Билибина Т.В., Богланов Ю.В. О перспективах золотоносности в районе Мугоджар. — Геология рудных месторождений, 1959, № 5.
 14. Griffiths D.M., Rochester C.H. YR-investigations water absorbtion on the surface of TiO_2 . — J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1977, v. 1, N 10.
 15. Saksena B.D. Interpretation of the infrared spectrum of α -quartz in the 3μ region on the basis of localized modes due to substitutional impurities. — J. Phys. chem. Solids, 1963, v. 26, p. 247–255.

УДК 535.34

И.И. ПЛЮСНИНА

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ КВАРЦА И ХАЛЦЕДОНА МЕТОДАМИ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ, ДИФРАКТОМЕТРИИ И ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Для исследования совершенства кристаллов очень широко применяют такие дифракционные методы как рентгенография, электронография и нейтронография. Наибольшее распространение имеет рентгеновская топография, дающая непосредственное изображение отдельных дефектов кристалла, и метод, основанный на измерении угловой ширины рентгеновских дифракционных максимумов. Показателем совершенства в этом случае является угловая ширина дифракционного максимума. Более совершенным считается кристалл, у которого угловая ширина дифракционного максимума близка к теоретическому значению, вычисленному для данного отражения в идеальном кристалле. Теоретическое значение зависит от данного вещества и от индекса межплоскостных отражений, наиболее распространенным для совершенного кристалла является значение порядка нескольких угловых секунд.

В работе Юм-Розери и Рейнора [1] показано, что при медленном вращении кристалла в параллельном пучке рентгеновских лучей для многих веществ каждое отражение наблюдается не в узком интервале углов, согласно закону Брэгга, а в интервале углов, оцениваемом от нескольких минут до нескольких градусов. Последнее является следствием того, что узкий пучок претерпевает отражение в некоторой области положений кристалла. Это означает, что реальный кристалл состоит из многочисленных блоков, слегка различающихся по ориентировке. Существование блочности или мозаичности кристаллов было впервые показано в работах Дарвина, Брэгга, Джеймса и др. [2, 3, 4].

В результате дальнейших рентгеновских исследований было признано, что реальные кристаллы состоят из большого числа блоков. Таким образом, существование в монокристалле и зернах поликристаллов участков со слабо отличающейся ориентировкой, стало экспериментально установленным фактом. Однако многие авторы называют это явление мозаичной структурой без его научного объяснения. Как известно, многие свойства минералов, их генезис, морфология, структурные особенности и границы существования фаз могут быть приняты, если рассматривать их с позиций структур-

ного совершенства. В настоящее время достигнуты определенные успехи в исследовании степени порядка-беспорядка кристаллических веществ, главным образом, с помощью дифракционных методов, что обуславливает более глубокую разработку отдельных аспектов структурной неупорядоченности. Так, наиболее заострено внимание, например, на О/Д, связанном со статистическим распределением атомов по позициям кристаллической решетки. В настоящей работе рассматривается возможность привлечения как дифракционного метода — рентгеновской дифрактометрии, так и недифракционного — ИК-спектроскопии, к исследованию проблемы кристалличности кварца и халцедона. Кристалличность кварца впервые была изучена методом рентгеновской дифрактометрии в 1976 г. [5].

Природные разновидности кремнезема обычно подразделяют на две большие группы: 1) крупнокристаллические и 2) мелкокристаллические до скрытокристаллических.

Крупные кристаллы кварца, его бесцветные и окрашенные разновидности встречаются в разнообразных условиях — в гидротермальных жилах, образовавшихся при относительно низких температурах, в жилах альпийского типа, в пустотах пегматитов и гранитов и т.д.

Нами были исследованы образцы природного и синтетического кварца для оценки кристалличности методом ИК-спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии. В результате этих исследований, сочетаемых с данными электронных микрофотографий можно сделать заключение, что степень кристалличности кварца варьирует в некоторых пределах.

Инфракрасные спектры образцов кварца записывались на инфракрасном спектрофотометре ИР-10 в диапазоне 1700—400 и 3800—3000 см^{-1} . Препараты были подготовлены по стандартной методике тонкодисперсных пленок, приготовленных в равных условиях и близких по плотности. Исследованная серия образцов обнаруживает спектральную картину α -кварца: интенсивную полосу поглощения в области 1167—1080 см^{-1} , средней интенсивности дублет 803—780 см^{-1} , слабую полосу 695 см^{-1} и две весьма интенсивные полосы около 525 и 465 см^{-1} (рис. 1).

Сопоставление спектров образцов показало, что спектральная картина меняется таким образом, что полосы в ряде случаев становятся несколько более диффузными: полоса 1167—1080 см^{-1} слегка уширяется за счет правого плеча около 1000—950 см^{-1} ; интенсивность дублета 803—780 см^{-1} слегка уменьшается, в особенности для пика 780 см^{-1} ; интенсивность полос 525 и 465 см^{-1} также может уменьшаться.

Согласно сравнительному ИК-спектроскопическому анализу кварц представляет собой совокупность — ряд, представители которого обладают составом и кристаллической структурой α -кварца и отличаются степенью кристалличности. Наиболее высокой степенью кристалличности обладает кварц хорошо ограненный, с визуальной высокой прозрачностью, обычно горный хрусталь. Развитие хорошо выраженных плоских граней рассматривается как один из характерных признаков высокой кристалличности [1]. Критерий кристалличности кварца может быть предложен по аналогии с халцедонами.

Для кварца, также как это отмечалось для халцедонов, наиболее зависят от степени кристалличности полосы в области 800—780 см^{-1} , относимые к Si—O—Si-колебаниям и отвечающие мостиковым связям. Степень кристалличности, условно выраженная с помощью $K_{\text{ИК}}$ — индекса кристалличности, определяется из выражения: $K_{\text{ИК}} = Q \cdot a/b$, где Q — коэффициент, подобранный так, что $K_{\text{ИК}}$ для наиболее совершенного кварца равен 10, "a" и "b" определяются для полосы 780 см^{-1} или 525 см^{-1} [6]. Степень кристалличности для образцов кварца, согласно этим подсчетам, заключена в области 10—8 (максимальную величину $K_{\text{ИК}} = 10$ имеет бразильский кварц).

Халцедоны по принятой нами шкале ИК-кристалличности занимают широкую область от 8 до 1 и меньше.

Следует отметить также, что спектры крупнокристаллического кварца обнаруживают при разупорядочении слабые полосы в области валентных и деформационных ОН-колебаний (3660, 3630, 3440 и 960—930 см^{-1}) весьма стабильные по положению

Таблица 1
Рентгеновские коэффициенты кристалличности (K_p) кварца и халцедонов,
рассчитанные по отражению (212)

№ образца, месторождение	a	b	F	$K_p(212) = \frac{10a F}{b}$	Описание образца
Бразильский кварц, эталон	32,5	100,4	3,09	10	Бесцветные прозрачные кристаллы
№ 59, кварц УзССР	21,2	97,8		6,70	Белый, плотный, полупрозрачный кварц
Марджанбулак, № 1, кварц УзССР	11,2	80,7		4,28	Бело-серый, плотный, полупрозрачный кварц
№ 232, халцедон, МНР	9,4	73,2		3,97	Серо-розовый, плотный, полупрозрачный, в центре жеодыкристаллы кварца
№ 234, халцедон, МНР	3,0	49,1		1,90	Красно-коричневый, просвечивающий
№ 233, халцедон, МНР	2,2	60,8		1,12	Светлый, опаловидный, просвечивающий

дифрактограммах халцедонов отдельных рефлексов тридимита, например 3,80 Å (или реже 4,52; 3,61; 3,09; 2,76; 2,59 Å) при отсутствии наиболее сильных рефлексов, например, 4,075 Å. Последнее, по-видимому, обусловлено присутствием тридимитоподобных участков структуры, но не тридимита. Халцедоны обнаруживают, кроме упомянутых выше, слабые рефлексы в области высоких значений d , например, 9,82; 10,0; 14,25; 14,6 Å, что можно считать проявлением увеличения параметров ячейки, свойственного неупорядоченным кристаллам. Ряд халцедонов заканчивается образцами со значительно измененной дифрактограммой α -кварца, большинство рефлексов которого, кроме главного, 3,34 Å, становятся диффузивными; присутствуют слабые рефлексы тридимита 4,52; 3,80 Å и др. Для некоторых образцов исследованного ряда часть рефлексов α -кварца остается наиболее сильными: 3,34; 4,25; 2,282; 1,815 Å; остальные практически не видны, в то же время видны резкие максимумы α -кristобалита 4,10 и 2,50 Å.

В 1976 г. Мюрата и Норман [5] предложили способ оценки коэффициентов кристалличности для кварца по данным дифрактометрического анализа. Для этой цели они рассматривали квинтет рефлексов кварца, расположенный на дифрактограмме в области $2\theta = 66^\circ - 69^\circ$. Наиболее интенсивными являются отражения (203) и (212).

Была замечена закономерность такого рода, что с уменьшением рентгеновского коэффициента кристалличности кварца квинтет $2\theta = 66^\circ - 69^\circ$ становится более "размазанным", некоторые отражения исчезают. Нами зарегистрированы дифрактограммы образцов кварца и халцедона со скоростью $1/4^\circ$ мин. За эталон был принят бразильский кварц, известный своей высокой кристалличностью. Были рассчитаны коэффициенты кристалличности по отражению (212) по методу Мюрата и Нормана и составлена шкала коэффициентов (рис. 2, табл. 1).

Контрольные образцы снимались в интервале 2θ , равном $66^\circ - 69^\circ$ и $34^\circ - 44^\circ$. В интервале $66^\circ - 69^\circ$ фиксируется квинтет рефлексов, главный пик которого обнаруживается у $2\theta = 68,14^\circ$. Полученные методом Мюрата и Нормана рентгеновские коэффициенты кристалличности обнаружили заметное различие для исследованных образцов. Кроме того, было обнаружено, что этим методом может быть оценена кристалличность некоторых халцедонов.

Коэффициенты кристалличности по Мюрату и Норману рассчитывались по отражению

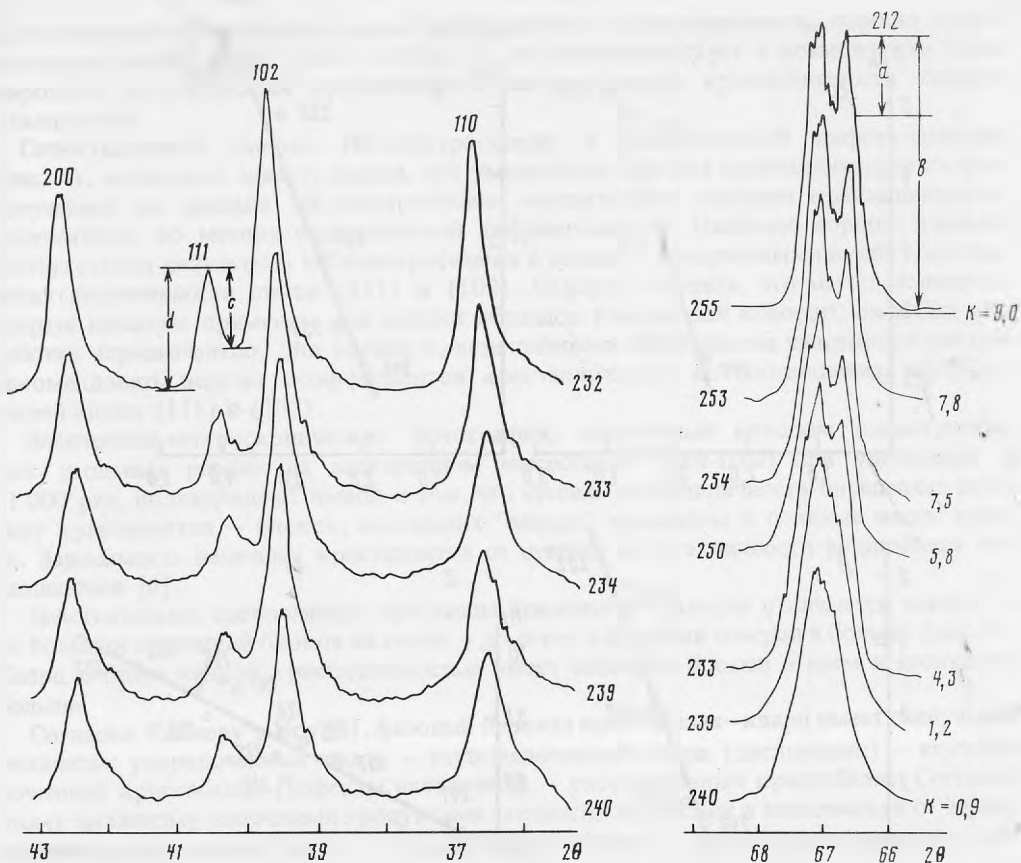


Рис. 2. Дифрактограмма образцов халцедона (степень кристалличности, K_p , увеличивается снизу вверх)

Рис. 3. Зависимость очертания рефлексов в области $2\theta \approx 67^\circ$ от степени кристалличности образцов кварца и халцедона

(212) ($2\theta = 67,74^\circ$) и имеют десятибальную оценку для кварца. При переходе к кварцу с пониженной кристалличностью и к халцедонам квинтет постепенно вырождается в единственный, пониженной интенсивности пик (рис. 2).

Оценка кристалличности кварца представляет интерес в отношении возможности оценить кристалличность более широкого ряда образцов кремнезема. Другими словами, хотелось бы распространить эти исследования на скрытокристаллические разновидности кремнезема, в частности, на представителей модифицированного кварца — халцедон. В связи с тем, что метод Мюрата и Нормана практически применим только к халцедонам с высокой кристалличностью следует рассмотреть возможность использования других рефлексов дифрактограммы. Были замечены определенные изменения в области $2\theta = 34^\circ - 44^\circ$ с уменьшением кристалличности: закономерное уменьшение соотношений интенсивности отражений (111) и (102), а также отражений (110) и (102), уменьшение интенсивности отражения (111).

Количественные расчеты, производимые по этим отражениям, аналогично Мюрата и Норману, приводят к заключению, что коэффициенты кристалличности можно определить и для скрытокристаллических халцедонов.

Коэффициенты кристалличности были рассчитаны по интенсивности отражения (111) и по соотношениям интенсивности отражений (111)/(102) и (110)/(102).

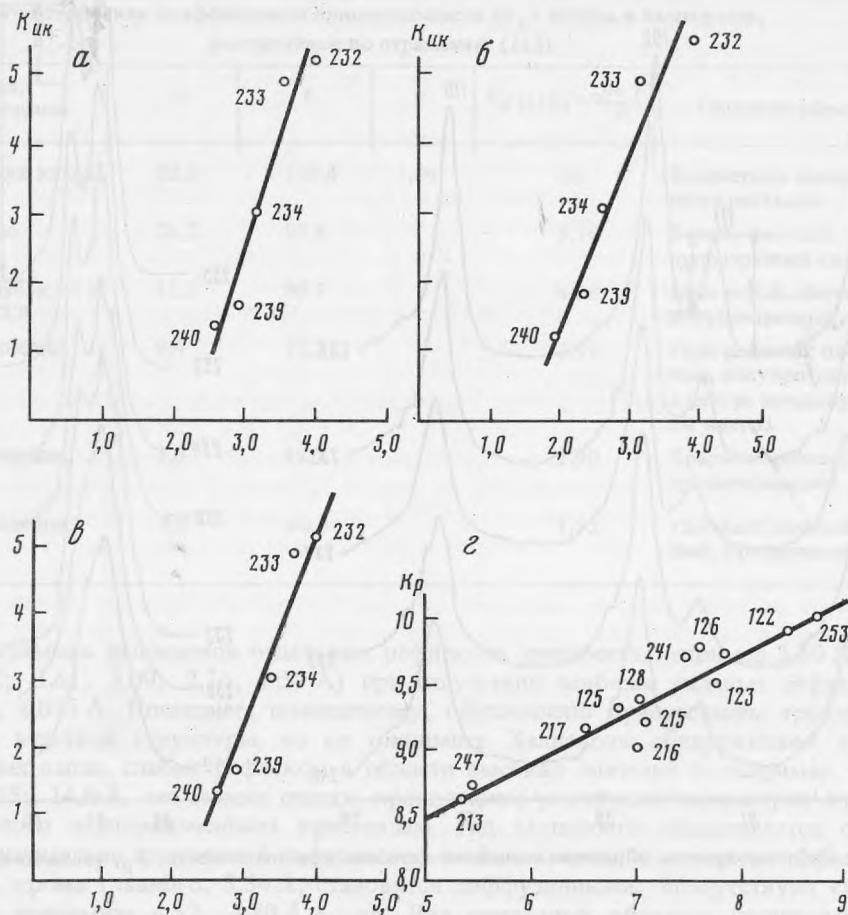


Рис. 4. Графики зависимости коэффициентов кристалличности $K_{ук}$ и K_p
 а - $K_{ук}$ и $K_{p'''}; б - K_{ук}$ и $K_{p''}(I(111)/I(102)); з - K_{ук}$ и $K_p(212)$

Таблица 2

Рентгеновские коэффициенты кристалличности (K_p' , K_p'' и K_p''') кварца и халцедона, рассчитанные по отражению (111), (102) и (110) (D' , D'' , и D''' - коэффициенты, аналогичные коэффициенту F , табл. 1 [5])

№ образца, месторождение	c	d	D'	$K_p'(111) = \frac{10cD^d}{d}$	$I(111)$
Бразильский кварц, эталон	36,2	44,6	1,23	10	44,6
№ 59, кварц, УзССР	41,2	51,4		9,86	51,4
Марджанбулак, № 1, кварц УзССР	20,8	29,0		8,83	20,0
№ 232, халцедон, МНР	25,6	36,6		8,67	36,6
№ 234, халцедон, МНР	12,2	19,0		7,90	19,0
№ 233, халцедон, МНР	17,85	29,4		7,47	29,4

В результате были получены ряды коэффициентов кристалличности, хорошо коррелирующие между собой (рис. 3, табл. 2), что свидетельствует о возможности более широкого использования предлагаемого метода оценки кристалличности кварцев и халцедонов.

Сопоставленные данных ИК-спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии (рис. 4), позволило сделать вывод, что уменьшение индекса кристалличности кварца, полученное по данным ИК-спектроскопии соответствует падению кристалличности, полученному по методу рентгеновской дифрактометрии. Наиболее хорошо взаимно соответствуют результаты ИК-спектроскопии с данными, полученными путем сопоставления интенсивности пиков (111) и (102). Следует отметить, что метод Нормана и Мюрата наиболее применим для оценки образцов кварца, для которого он и был разработан первоначально. Для оценки кристалличности большинства халцедонов следует рекомендовать подсчет коэффициентов кристалличности по соотношению интенсивностей пиков (111) и (102).

Электронно-микроскопические фотографии, полученные методом одноступенчатых угольных реплик на электронном микроскопе ЭВМ-100Л при увеличении в 11 000 раз, подтверждают вывод о том, что степень кристалличности определяет величину кристаллитов – блоков, слагающих "макро" кристаллы и сливные массы кварца. Зависимость величины кристаллитов от степени кристалличности установлена для халцедонов [6].

Действительно, совершенные кристаллы бразильского кварца отличаются значительно большей величиной блоков на сколе – до сотен и десятков микрон и больше (рис. 5). Кварц с более низкой кристалличностью имеет величину блоков 5 мкм и несколько больше.

Согласно Келмеру и Поу [8], фазовый переход кристобалит–кварц имеет следующий механизм: упорядоченный кварц – неупорядоченный кварц (дислокации) – неупорядоченный кристобалит (дефекты наложения) – упорядоченный кристобалит. Согласно этому механизму конечными продуктами законченной реакции в зависимости от термодинамических условий будут – упорядоченный кварц (с наименьшим значением свободной энергии) или упорядоченный кристобалит.

Упорядоченность-неупорядоченность как состояние, зависящее от времени, так и промежуточные "замороженные" состояния, должны сопровождать процессы фазовых превращений в системе низкотемпературного кремнезема.

Таким образом, из основных типов разупорядочения для простой двухкомпонентной системы:

$I_{(102)}$	D''	K_p''	$I_{(110)}$	$I_{(102)}$	D'''	K_p
71,8	1,61	10	80,85	71,8	0,89	10
92,8		8,92	102,0	92,8		9,97
56,0		8,34	58,4	56,0		9,28
	92,1		6,40	76,2	92,1	7,36
	52,8		5,79	37,4	52,8	6,30
	83,7		5,66	56,8	83,7	6,03

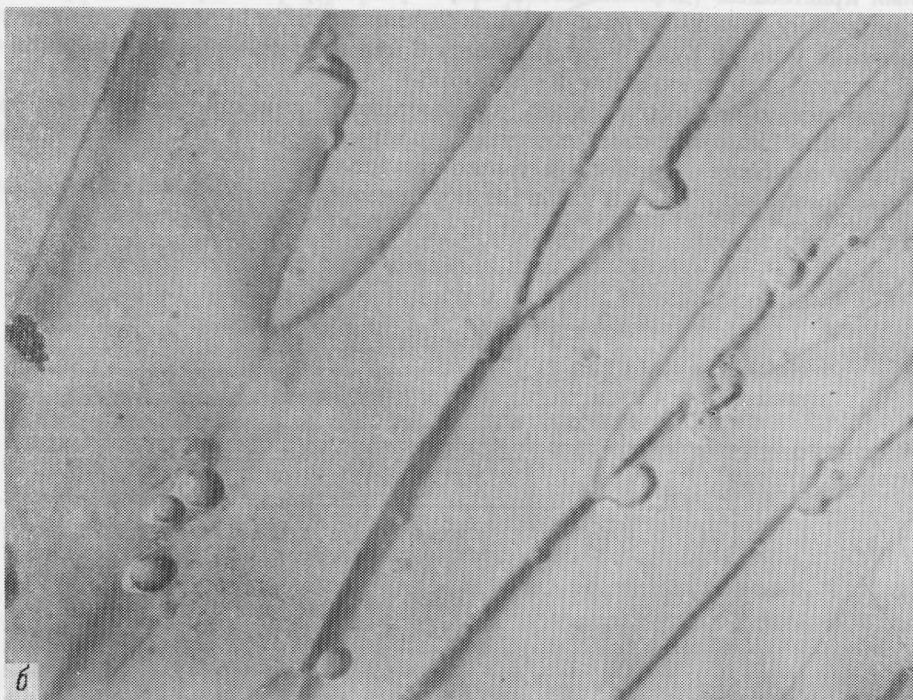
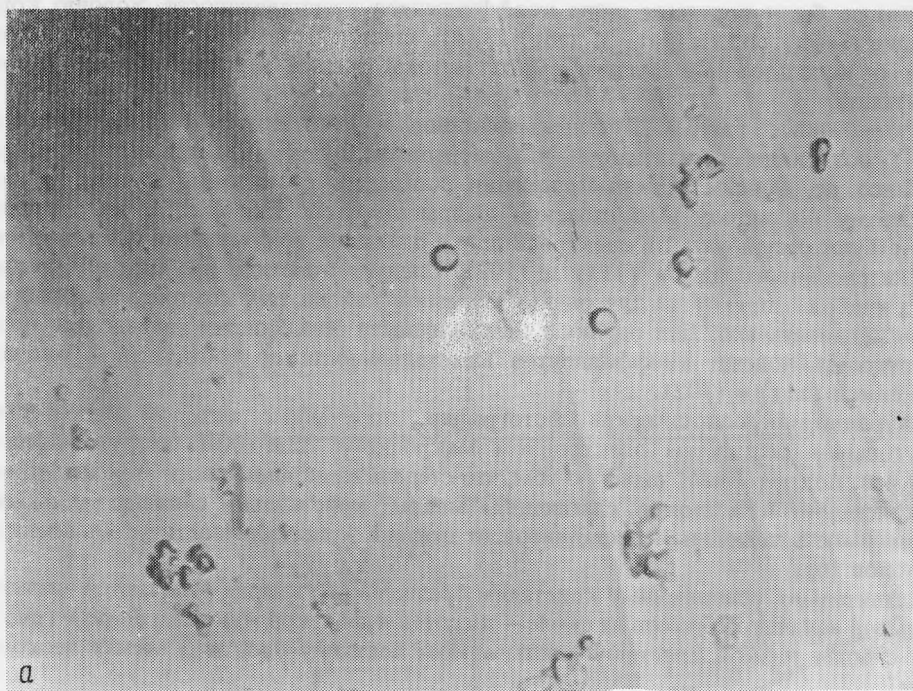
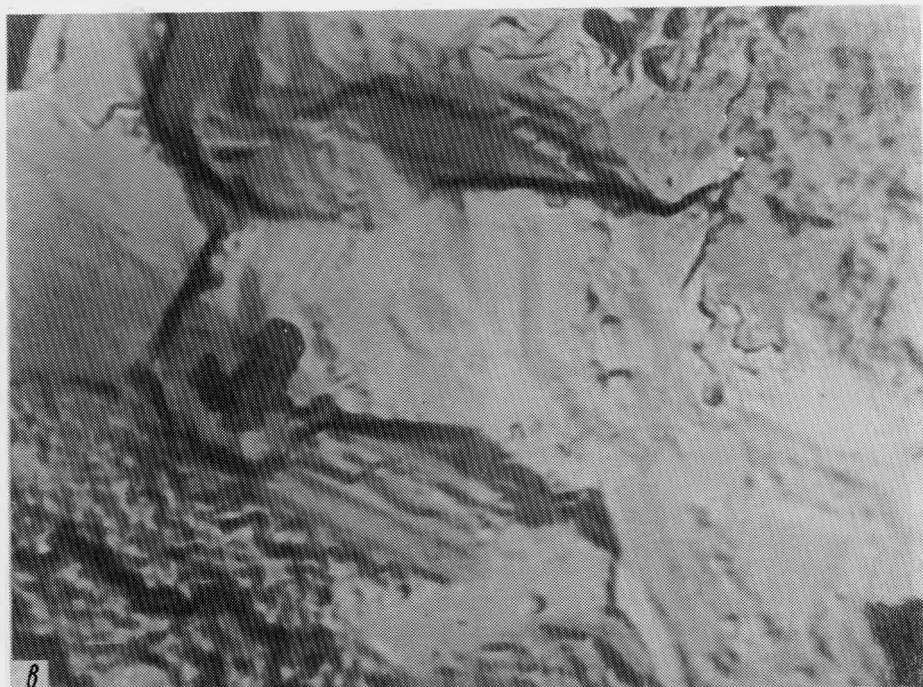
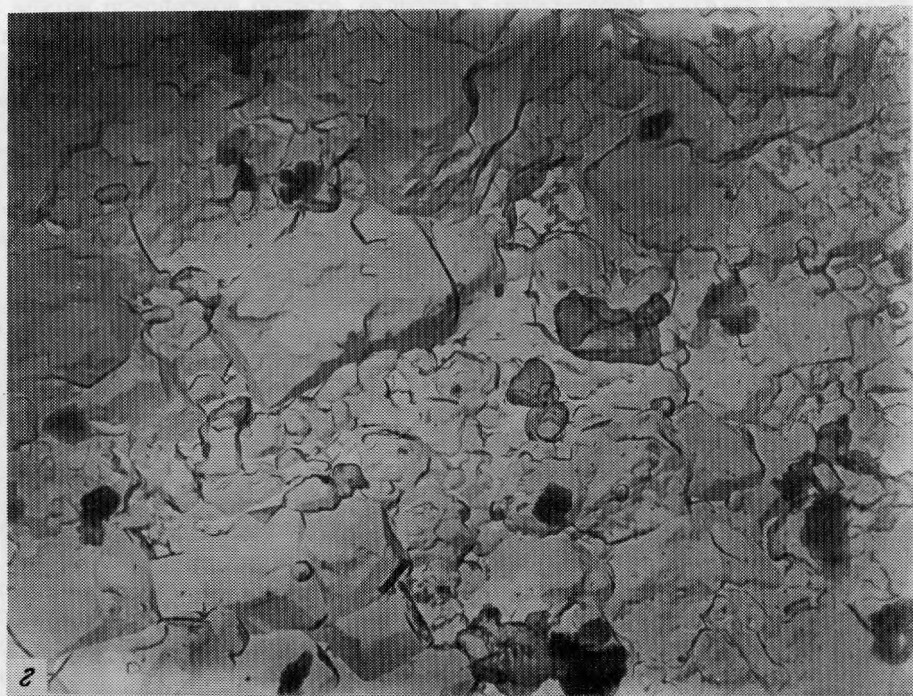


Рис. 5. Электронномикроскопические снимки кварца и халцедона. Увел. 12000

a, б – кварц, Бразилия, высокой кристалличности ($K_{ик} \approx 10$); *в* – халцедон, Шкляръг, ПНР ($K_{ик} \approx 6$); *г* – халцедон, Армянская ССР ($K_{ик} \approx 4$); *д* – халцедон, Исландия ($K_{ик} \approx 2$); *е* – халцедон, Ступино, Московская обл. ($K_{ик} \approx 0,2$)



8



2

Рис. 5 (продолжение)

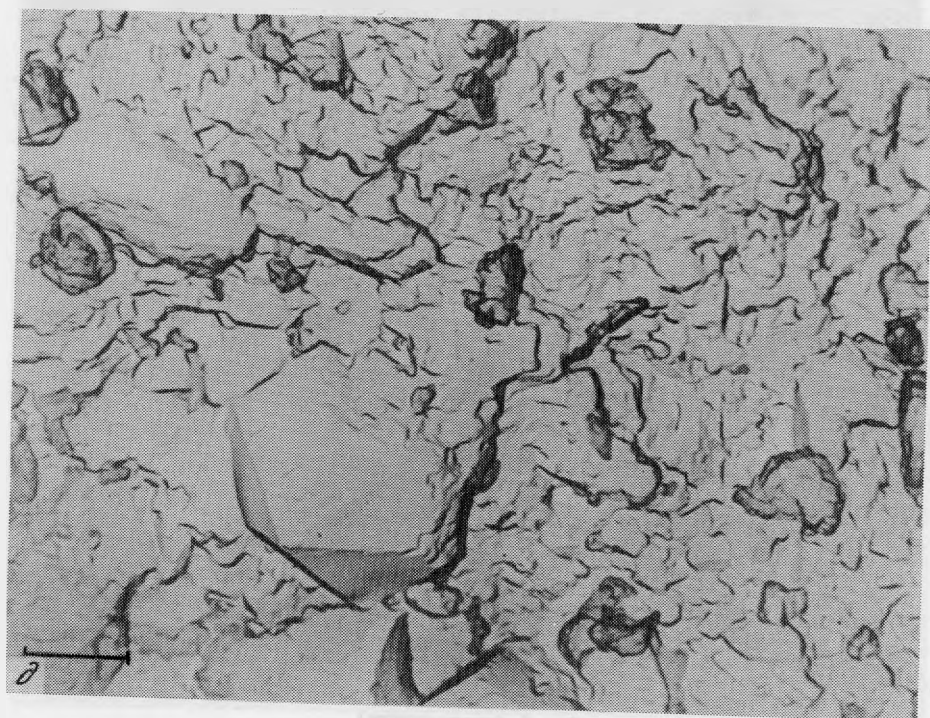
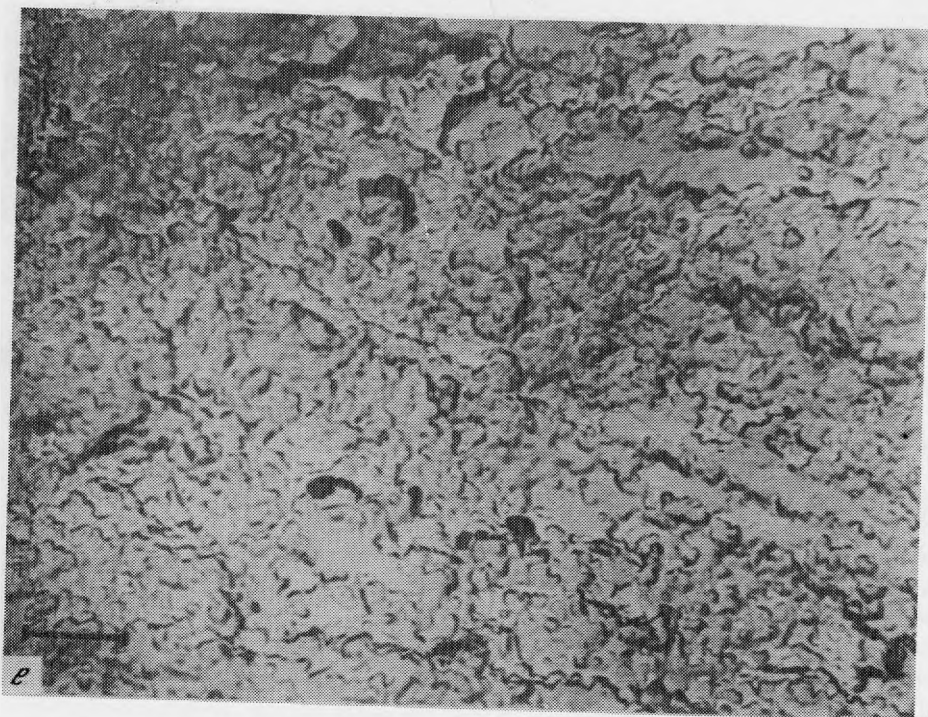


Рис. 5 (окончание)

а) позиционного разупорядочения, проявляющегося в некотором смещении атомов из равновесного положения кристаллологически эквивалентных позиций;

б) разупорядочения, вызванного заполнением атомами более одного сорта одного и того же типа эквивалентных кристаллографических позиций;

в) разупорядочения решеточно-трансляционного, проявляющегося в образовании в решетке индентичных по мотиву областей, взаимосвязанных посредством сдвига — смещения на величину, дробную по отношению к трансляции.

Для группы кремнезема наиболее вероятно актуален третий тип разупорядочения.

Для реальных кристаллов обнаруживаются выше перечисленные типы разупорядочения в изолированном виде, совместно, а также в их производных и комбинациях.

Теоретически частичная потеря трансляционной симметрии, неодинаковая для всех элементарных ячеек кристаллического индивидуума, приводит к снижению кристалличности. Реально это осуществляется в наличии в кристалле субиндивидов, которые имеют граничные поверхности и разориентированы друг относительно друга. Размер субиндивидов определяет степень кристалличности и вероятно, обратно. Например, стекло рассматривается обычно в качестве примера некристаллического состояния, не имеющего трансляционной симметрии. Ближний порядок, однако, в стекле сохраняется.

Другим проявлением потери кристалличности и трансляционной симметрии является кластерообразование. В случае метастабильного состояния, когда взаимные переходы фаз имеют некоторый p, t -интервал значений и фазы имеют сходные кристаллические структуры, тогда в соседних блоках кристалла возможно образование различных фаз граничащих друг с другом. Когда две фазы находятся в равновесии, что весьма характерно для системы кремнезема, их свободные энергии равны. На примере сплавов было показано, что в подобных случаях, вещества, расположенные вблизи границы внутри однофазной области, склонны к образованию структур с ошибками упаковки [9]. Образование ошибок упаковки тесно связано с образованием двойников. По граничным поверхностям развиваются явления дислокаций, напряжений, замещений одних атомов другими и т.д.

Таким образом, для кристалла с трансляционным разупорядочением и разделением на относительно упорядоченные блоки, типично явление — сдвига, смещения, при этом размер сдвига, сбора неидентичен по величине трансляции. Следовательно, кристалличность, как качественная оценка состояния вещества, имеет часто две стороны этого явления: трансляционное разупорядочение с уменьшением размеров блоков и, нередко, при равновесности фаз, кластерообразование, сопровождающееся ошибками упаковки, дислокациями и т.д. Довольно распространенным явлением, очевидно, будет замещение части пограничных кислородов на гидроксильные группы и внедрение в каналы структуры и интерстиции молекул воды.

Таким образом, проблему кристалличности кварца и халцедона следует отнести к разупорядочению, обусловленному "расщеплением" — разделением решетки на тесно примыкающие области; эти области — кристаллиты — имеют один и тот же мотив расположения атомов, а их взаимная связь осуществляется посредством сдвига — сброса, — шага, составляющего величину, дробную трансляции, и проходящего по границе области. Однако размеры кристаллитов и их разориентация определяют степень кристалличности кварца и халцедона. Так, на рис. 6 показана схема порядка и беспорядка для 2-х компонентной системы и разориентация зерен при понижении кристалличности. Иллюстрацией к этой схеме могут служить электронно-микроскопические снимки совершенного и менее совершенного кварца и халцедона более упорядоченного и менее упорядоченного (рис. 5).

Критерием высокой кристалличности кварца служит его ряд физических свойств. Таким образом, определение степени кристалличности, как размера областей структурной упорядоченности (кристаллитов) и их количества в единице объема, может быть полностью отнесено к исследованной группе кремнезема.

Таким образом, кристалличность — термин, который следует употреблять в случае,

когда нарушения — неупорядоченность относится уже не к отдельным атомам или ионам, а к их совокупности, т.е. когда имеет место неупорядоченность блоков решетки, ее прерывность, т.е. наличие кристаллитов, — упорядоченных "внутри" участков, связанных посредством сброса, шаг которого равен дробной величине трансляции.

Поэтому, нередко, величина степени дисперсности служит мерилем кристалличности; для дифракционных методов значительное уменьшение величины кристаллитов способствует размыванию контуров дифракционных пиков в результате невозможности усреднения по всему объему кристаллической решетки. Таким образом, в понижении кристалличности, т.е. в нарушении, главным образом, дальнего порядка заключена основная причина снижения чувствительности для дифракционных методов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Юм-Розери В., Рейнор Г.В. Структура металлов и сплавов. — Изд-во Иностран. лит., М., 1959.
2. Darwin C.J. — Phil. Mag., 1914, 27, 675.
3. Darwin C.J. — Phil. Mag., 1922, 43, 800.
4. Bragg W.L., Darwin C.J., Yames R.W. — Phil. Mag., 1926, 1, 897.
5. Murata K.Y., Norman M.B. An Index of crystallinity for Quarz. — Amer. Journ. Sci., 1976, v. 276, N 9, 1120.
6. Плюснина И.И. Исследование структурной неупорядоченности халцедона методом инфракрасной спектроскопии. — ДАН СССР, 1978, т. 240, № 4, 839.
7. Яковлева М.Е., Свешникова О.Л., Бут Т.С. О рентгеновской диагностики кварца и халцедона. — Тр. Мин. Музея АН СССР, 1975, вып. 25, с. 234—237.
8. Kuellmer F.J., Poe T.J. The quartz-cristobalite transformations. — J. Amer. Ceram. Soc., 1964, vol. 47, p. 311.
9. Barret C.S. Symposium on Imperfections in Nearly Perfect Crystals. 1952, vol. 97, N 4.

УДК 548.736.6

З.П. РАЗМАНОВА, В.А. КОРНЕТОВА, М.Н. ШИПКО, Н.В. БЕЛОВ

УТОЧНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ЖЕЛЕЗИСТОГО УВИТА, ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАСЕЛЕННОСТИ ЕЕ ПОЗИЦИЙ

В обширной группе турмалина с общей формулой: $XY_3Z_6Si_6O_{18}(VO_3)_3(OH)_{1+3}$ к настоящему времени четко обозначаются следующие типы: тип шерла, "ferric iron", бюргерита, эльбайта, увита [1]. Среди увитов, т.е. Са-содержащих турмалинов¹, формула которых по Кунитцу [3] $CaMg_3(Mg, Al_5)(Si_6O_{18})(VO_3)_3(OH)_{1+3}$, обращает на себя внимание (помимо магнодравита) группа железосодержащих кальциевых турмалинов, в которых всегда наблюдается дефицит Al в позиции Z, и место Mg в этой же позиции занимает Fe как двухвалентное [4], так и трехвалентное.

Турмалины этой группы обладают специфическими типоморфными особенностями. Они обычно встречаются либо на контактах пегматитов с карбонатными породами (Похабиха, Забайкалье [5]) или в боромagneзиальных скарнах [6]. Для них характерна очень темная окраска и густые цвета плеохроизма [5]. Для турмалинов из магнезиальных скарнов, откуда происходит и исследуемый нами турмалин, характерны короткостолбчатый облик, интенсивно черный цвет, который в тонких сколах меняется на темно-зеленовато-синий. У представителей этой группы турмалинов всегда заметно увеличен параметр *c* элементарной ячейки [1], и они, будучи сильно кальцийсодержащими, могут обнаруживать дефицит Al в позиции Z до двух формульных единиц. В отличие от турмалина, описанного Фронделем, так называемого ferric iron [7], наш турмалин не только высококальциевый, но в нем дефицит Al в позиции Z восполняется еще и двухвалентным и трехвалентным железом.

¹ Недавно описанный, богатый Са лиддиокатит относится к типу эльбайта [2].

Таблица 1
Железистый увит. Анализ заселенностей позиций Y, Z катионами, определенные методами РСА

Структурная позиция	Заселенности позиций	Расстояния катион-анион		B_j	R_{hkl} анизотропное уточнение	R_{hkl} изотропное уточнение
		Средние по полиэдрам	Суммы ионных радиусов			
I вариант						
X	$(Na_{0,11} K_{0,04} Ca_{0,85})_1^*$	2,645	2,58?*			
Y	$(Ca_{0,11} Mg_{2,50} Fe_{0,33}^{2+} Ti_{0,04})_3$	2,049	2,09	0,37	0,040	0,048
Z	$(Fe_{0,33}^{2+} Fe_{0,67}^{3+} Al_{5,00})_{5,98}$	1,936	1,91	1,09		
II вариант						
Y	$(Fe_{0,35}^{2+} Fe_{0,11}^{3+} Mg_{2,50} Ti_{0,04})_3$	2,050	2,07	0,37	0,037	0,045
Z	$(Ca_{0,11} Fe_{0,33}^{2+} Fe_{0,56}^{3+} Al_{5,00})_{5,98}$	1,936	1,91	1,06		
III вариант						
Y	$(Fe_{0,33}^{2+} Mg_{2,30} Fe_{0,33}^{3+} Ti_{0,04})_3$	2,050	2,06	0,59	0,033	0,041
Z	$(Ca_{0,11} Fe_{0,33}^{2+} Fe_{0,34}^{3+} Mg_{0,20} Al_{5,00})_{5,98}$	1,937	1,92	0,94		
IV вариант						
Y	$(Fe_{0,33}^{2+} Fe_{0,50}^{3+} Mg_{2,13} Ti_{0,04})_3$	2,051	2,05	0,75	0,029	0,038
Z	$(Ca_{0,11} Fe_{0,17}^{2+} Fe_{0,33}^{3+} Mg_{0,37} Al_{5,00})_{5,98}$	1,936	1,93	0,86		
V вариант						
Y	$(Fe_{0,67}^{3+} Fe_{0,33}^{2+} Mg_{1,96} Ti_{0,04})_3$	2,051	2,04	0,91	0,027	0,036
Z	$(Ca_{0,11} Fe_{0,33}^{2+} Mg_{0,54} Al_{5,00})_{5,98}$	1,936	1,93	0,78		
VI вариант						
Y	$(Fe_{0,67}^{3+} Fe_{0,49}^{2+} Mg_{1,80} Ti_{0,04})_3$	2,051	2,03	1,05	0,028	0,037
Z	$(Ca_{0,11} Fe_{0,17}^{2+} Mg_{0,70} Al_{5,00})_{5,98}$	1,935	1,93	0,67		
VII вариант						
Y	$(Fe_{0,67}^{3+} Fe_{0,66}^{2+} Mg_{1,63} Ti_{0,04})_3$	2,051	2,03	1,05	0,031	0,040
Z	$(Ca_{0,11} Mg_{0,87} Al_{5,00})_{5,98}$	1,935	1,94	0,56		
VIII вариант						
Y	$(Fe_{0,22}^{3+} Fe_{0,33}^{2+} Mg_{2,41} Ti_{0,04})_3$	2,050	2,06	0,47	0,036	0,042
Z	$(Ca_{0,11} Fe_{0,33}^{2+} Fe_{0,45}^{3+} Mg_{0,09} Al_{5,00})_{5,98}$	1,937	1,91	1,02		
IX вариант						
Y	$(Fe_{0,22}^{3+} Fe_{0,33}^{2+} Mg_{2,30} Ca_{0,11} Ti_{0,04})_3$	2,050	2,06	0,53	0,035	0,043
Z	$(Fe_{0,33}^{2+} Fe_{0,45}^{3+} Mg_{0,20} Al_{5,00})_{5,98}$	1,936	1,91	0,99		

* Заселенность позиции X в вариантах II–IX такая же, как в варианте I.

** Ионные радиусы Na и K с к.ч. = 9 рассматриваются в [15] (с. 939) как сомнительные.

Структуры многих представителей группы турмалина уже прецизионно изучены. Самой первой была изучена структура дравита [8], затем шерла [9], бюргерита [10], эльбанита [11, 12], обычно, богатого Mg увита [13]. В настоящей работе этот список дополнен данными по уточнению кристаллической структуры ранее не изученного железного увита. Целью изучения было не только получение точной информации о координатах, межатомных расстояниях, валентных углах и тепловых параметрах колебания атомов (табл. 1–5), но также анализ по данным РСА и мессбуаэровской спектроскопии сложной системы замещений изоморфными атомами структурных положений Y, Z исследуемого турмалина.

Таблица 2

Координаты и изотропные тепловые параметры базисных атомов структуры железистого увита

Атомы и число их в ячейке	x/a	y/b	z/c	B_j
X^1 (3)	0	0	0,8700 (3)	1,43 (4)
Y^1 (9)	0,0619 (1)	-x	0,4586 (2)	0,91 (2)
Z^1 (18)	0,2617 (1)	0,2980 (1)	0,4811 (6)	0,78 (2)
Si (18)	0,1900 (1)	0,1919 (1)	0,0933 (6)	0,62 (2)
B (9)	0,8902 (1)	-x	0,6417 (8)	0,63 (8)
O_1^* (3)	0	0	0,3158 (8)	1,05 (3)
O_2 (9)	0,9395 (2)	-x	0,6186 (5)	1,04 (7)
O_3 (9)	0,1330 (2)	-x	0,5830 (5)	1,10 (7)
O_4 (9)	0,9079 (2)	-x	0,0209 (5)	1,02 (7)
O_5 (9)	0,0908 (2)	-x	0,0015 (5)	1,00 (7)
O_6 (18)	0,1867 (2)	0,1956 (2)	0,3148 (3)	0,88 (5)
O_7 (18)	0,2840 (2)	0,2847 (2)	0,0135 (3)	0,92 (5)
O_8 (18)	0,2699 (2)	0,2090 (2)	0,6520 (3)	1,02 (5)

* Атом O в группе OH.

Примечание. $X = (Na_{0,11}K_{0,04}Ca_{0,85})_1$; $Y = (Mg_{1,96}Fe_{0,67}^{2+}Fe_{0,35}^{2+}Ti_{0,4})_3$; $Z = (Ca_{0,11}Mg_{0,54}Fe_{0,33}^{2+}Al_5)_{5,98}$.

Таблица 3

Анизотропные параметры B_{ij} тепловых колебаний атомов кристаллической структуры железистого увита

Атом	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{23}	B_{13}
X^1	0,00183 (5)	0,00183 (5)	0,0071 (2)	0,00183 (9)	0	0
Y^1	0,00097 (5)	0,00097 (5)	0,0051 (2)	0,00063 (9)	-0,0007 (2)	0,0007 (2)
Z^1	0,00106 (4)	0,00099 (5)	0,0035 (2)	0,00098 (8)	0,0004 (2)	0,0001 (2)
Si	0,00079 (4)	0,00082 (5)	0,0029 (2)	0,00078 (9)	0,0005 (2)	0,0005 (2)
B	0,0007 (1)	0,0007 (1)	0,0038 (5)	0,0007 (2)	0,0002 (4)	-0,0002 (4)
O_1^*	0,0013 (1)	0,0013 (1)	0,0061 (5)	0,0013 (2)	0	0
O_2	0,0014 (1)	0,0014 (1)	0,0064 (5)	0,0020 (2)	-0,0004 (4)	0,0004 (4)
O_3	0,0014 (1)	0,0014 (1)	0,0034 (5)	0,0007 (2)	0,0003 (4)	0,0003 (4)
O_4	0,0011 (1)	0,0011 (1)	0,0047 (5)	0,0002 (2)	0,0000 (4)	0,0000 (4)
O_5	0,0011 (1)	0,0011 (1)	0,0050 (5)	0,0004 (2)	0,0004 (4)	0,0004 (4)
O_6	0,0015 (1)	0,0013 (1)	0,0027 (5)	0,0015 (2)	0,0005 (4)	0,0009 (4)
O_7	0,0012 (1)	0,0014 (1)	0,0039 (5)	0,0012 (2)	0,0003 (4)	0,0008 (4)
O_8	0,0013 (1)	0,0008 (1)	0,0068 (5)	0,0010 (2)	-0,0005 (4)	-0,0010 (4)

¹ и * — см. примечание к табл. 2.

Экспериментальные структурные факторы и параметры элементарной ячейки получены на автоматическом монокристалльном дифрактометре CAD=4F, сферический обр. $r = 0,015$ см, $843 |F|_{\text{эксп.}} \geq 2\sigma(I)$ $0,1 \leq \sin\theta/\lambda \leq 1,18 \text{ \AA}^{-1}$, $a = 15,979$ (2), $c = 7,222$ (2) \AA, $V_{\text{элемент. яч.}} = 1596,9 \text{ \AA}^3$, $z = 3$, пр. гр. $R3m$, Мо-излучение, $\mu r = 0,30$, $\mu = 19,9 \text{ см}^{-1}$, $d_{\text{рентг.}} = 3,175 \text{ г/см}^3$.

Уточнение МНК кристаллической структуры железистого увита осуществлялось по программе [14] с введением поправок на поглощение и вторичную экстинкцию на изготовленном нами сферическом монокристалле. Исходными служили координаты атомов дравита [8], а исходный химический состав взят из [1].

Таблица 5
 Параметры мессбауэрского спектра железистого увита

Параметры	Дублеты			
	Z	Y	Z'	Y'
Квадрупольное расщепление Δ , мм/с	1,53	2,34	0,98	0,38
Химический сдвиг δ , мм/с	1,04	1,06	0,41	0,42
Погрешность $\pm 0,04$ мм/с				

Заселенности катионных позиций Y, Z определялись методом проб и ошибок. На основе кристаллохимических соображений задавались составы позиций Y, Z и затем проводилось для каждого пробного варианта заселенности полное уточнение МНК (уточнение координат и анизотропных тепловых параметров колебаний атомов B_{ij}). Критериями правильности результата служили уменьшение фактора расходимости и близость экспериментальных средних по полиэдрам расстояний катион-анион к суммам средневзвешенных (с учетом состава позиций) эффективных ионных радиусов из [15]. При этом сохранялся неизменным общий химический состав [1]. В расчетах МНК для факторов атомного рассеяния использованы средние f -кривые для нейтральных атомов железа и др. [16]. Выбранный рентгеновский метод определения заселенностей трудоемок, однако дает надежные результаты.

Проанализированы 13 вариантов замещений изоморфными катионами позиций u и Z . Полученные результаты по заселенностям представлены в табл. 1 и на рис. 1, 2, из которых следует, что V вариант заселенностей является лучшим — ему соответствует низкий фактор расходимости $R_{hkl} = 0,027$ и удовлетворительное соответствие межатомных расстояний (табл. 1). Этот вариант характеризуется замещением одной единицы Al в позиции Z двухвалентными катионами Mg, Fe²⁺, Ca. В позиции Y находятся атомы Mg, Fe³⁺, Fe²⁺ и Ti. Состав позиций X не изменялся, так как X-девятывершинник структуры заполнен единственным образом наиболее крупными катионами [1]. Однако среднее по полиэдру экспериментальное расстояние в X больше на 0,06 Å, чем соответствующая сумма ионных радиусов (см. табл. 1). Это, возможно, объясняется недостаточной точностью ионных радиусов Na и K с к.ч. = 9 [15, с. 939].

Анализ результатов уточнений МНК показал, что уменьшение для варианта заселенностей V (по сравнению с I) достигнуто за счет изменения относительных координат атомов максимально до 2,7 σ и тепловых параметров колебаний атомов, изображенных на рис. 2. С увеличением полного содержания железа в позициях Y, Z изотропный температурный фактор D_j увеличивается, причем варианту заселенностей V соответствуют близкие значения B_j атомов в октаэдрах Y и Z.

Заключительные координаты (табл. 2), анизотропные тепловые параметры атомов B_{ij} (табл. 3), межатомные расстояния и валентные углы (см. табл. 4), величины и ориентация главных осей эллипсоидов тепловых колебаний определены из уточнения МНК со схемой заселенностей варианта V.

Дополнительно методом Мессбауэра было произведено определение валентности железа и распределения его по позициям Y и Z.

Рис. 3 мессбауэровского спектра железистого увита (при комнатной температуре) показывает, что он представляет собой суперпозицию нескольких дублетов от ионов Fe³⁺ и Fe²⁺, расположенных в неодинаковых кристаллографических позициях. Заметное уширение компонент дублетов свидетельствует о значительном структурном расупорядочении решетки турмалина.

Химический сдвиг дублетов Y и Z (табл. 5) указывает на то, что они обусловлены ионами Fe²⁺. Кроме того, низкое значение квадрупольного расщепления дублета Z

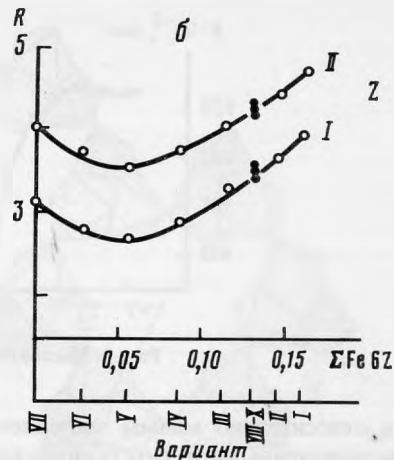
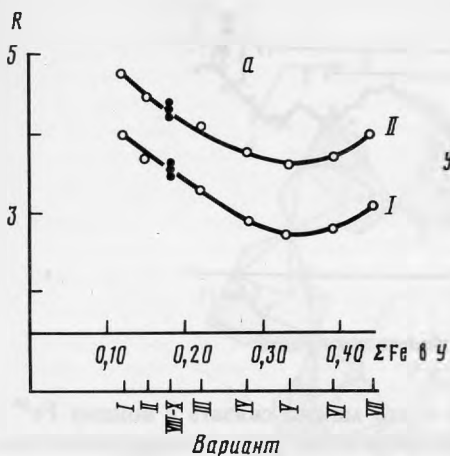
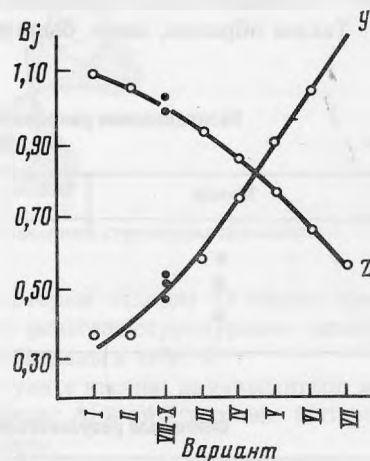


Рис. 1. Факторы расхожимости R_{hkl} для анизотропного (I) и изотропного (II) уточнений МНК железистого увита в зависимости от содержания Fe в позициях Y (а) и Z (б)

Точки на графиках соответствуют вариантам I–VII, крестики – VIII–X (табл. 1)

Рис. 2. Изотропные тепловые параметры колебания атомов В для структурных положений Y, Z железистого увита для вариантов заселенностей позиций I–X (табл. 1)

Светлые кружки – варианты I–VII, темные – VIII–X.



по сравнению с дублетом Y указывает на то, что он обусловлен ионами Fe^{2+} , локализованными в наиболее искаженных октаэдрических положениях¹.

В структуре турмалина наиболее высокая степень локального искажения координационного полиэдра свойственна октаэдрическим позициям, образуемым пятью атомами кислорода и группой OH (Z-октаэдр). В свою очередь, дублет Y обусловлен ионами железа, расположенными в менее искаженных октаэдрических позициях (Y-октаэдрах).

Из анализа интегральной интенсивности дублетов от ядер ионов, расположенных в Y и Z позициях следует, что их заселенности ионами Fe^{2+} в пределах ошибки эксперимента одинаковы.

В соответствии с результатами работы [18] спектр от ионов Fe^{3+} был разложен на два дублета Y' и Z' (табл. 5). Величина квадрупольного расщепления дублета Z' указывает на то, что он обусловлен ядрами ионов Fe^{3+} , расположенных в сильно искаженных октаэдрических позициях (Z-октаэдрах)². В то же время дублет Y' характеризует-

¹ Для силикатов с шестерной координацией ионов Fe^{2+} химический сдвиг и квадрупольное расщепление спектров уменьшается с увеличением степени искажения координационного полиэдра [17].

² Квадрупольное расщепление спектров от ионов Fe^{3+} растет с увеличением степени искажения их локального окружения.

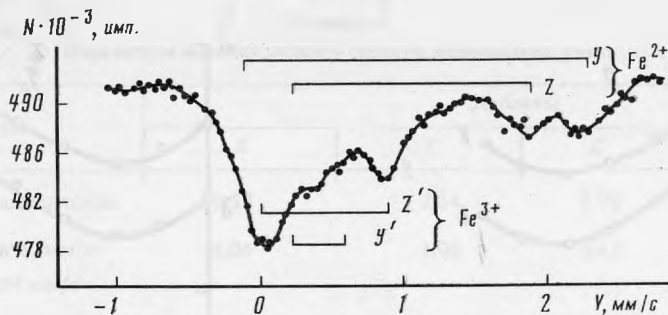


Рис. 3. Мессбауэровский спектр железистого увита

ся относительно малым значением величины Δ и его можно связать с ионами Fe^{3+} , расположенными в Y-октаэдрах, причем в них находится в два раза меньшее количество ионов Fe^{3+} по сравнению с Z-октаэдрами.

Важной особенностью исследованного увита является высокий коэффициент окисления железа, составляющий $0,56 \pm 0,01$ в результате чего в образце содержится 56% ионов Fe^{3+} от общего количества железа.

Таким образом, нами были изучены заселенности позиций Y и Z тремя разными мето-

Таблица 6
Распределение разновалентного железа по позициям Y и Z в железистом увите, установленное тремя методами

Метод	Y	Z
а	$Fe_{0,33}^{2+}$	$Fe_{0,31}^{2+} Fe_{0,67}^{3+}$
б	$Fe_{0,33}^{2+} Fe_{0,67}^{3+}$	$Fe_{0,33}^{2+}$
в	$Fe_{0,33}^{2+} Fe_{0,22}^{3+}$	$Fe_{0,33}^{2+} Fe_{0,45}^{3+}$

Таблица 7
Основные результаты баланса валентностей структуры железистого увита

Отношение кратностей	Анионы структуры	Валентные суммы на анионах для вариантов заселенностей позиций Y, (табл. 1)			
		I	Y	VIII**	IX
1	O_1^*	1,095	1,245	1,152	1,152
3	O_2	1,940	1,995	1,954	1,950
3	O_3^{**}	1,124	1,108	1,115	1,118
3	O_4	2,085	2,070	2,080	2,064
3	O_5	1,982	1,997	2,002	1,987
6	O_6	1,962	1,989	1,967	1,966
6	O_7	2,044	2,009	2,032	2,046
6	O_8	2,016	1,977	2,003	2,006
	Σv	58,62	58,61	58,62	58,62
	$\Sigma \Delta v $	0,480	0,474	0,463	0,483
	D в %	3,4	3,3	3,2	3,4
	$\Delta V_{\text{макс}}/2$ в %	6,2	12,3	7,6	7,6

* атом O в группе OH. ** в вариантах VIII, IX одинаковое распределение Fe^{2+} , Fe^{3+} по позициям Y, Z, определенное из спектров Мессбауэра (табл. 1).

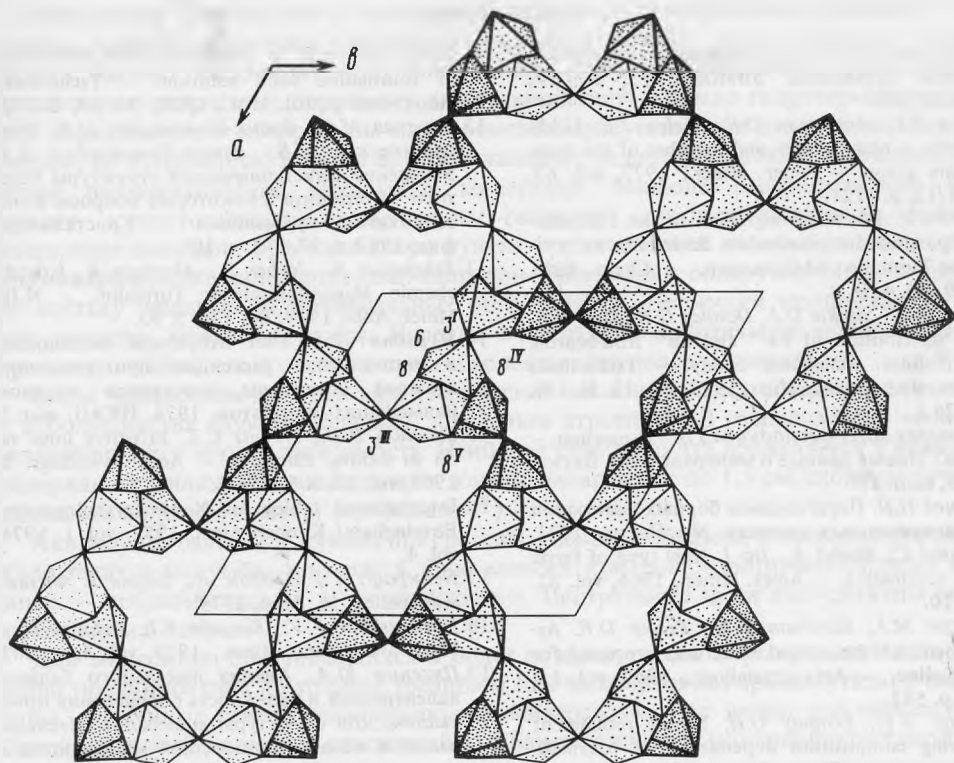


Рис. 4. Проекция на плоскость(001)-каркаса кристаллической структуры турмалина

дами: а) методом пересчета химических анализов, который исходит из общих представлений об изоморфных замещениях; б) методом рентгено-структурного анализа (РСА), вариант V; в) методом Мёссбауэра. Результаты сведены в табл. 6.

Из изложенного следует вывод, что в железистом увите именно двухвалентное железо входит в позицию Z наряду с Mg, восполняя дефицит Al в этой позиции. Интересно также, что трехвалентное железо входит и в Y-октаэдры.

Примерно такую же картину в распределении разновалентных катионов железа по позициям Y и Z мы находим в работе Фортье и Донней [9], посвященную изучению Са-содержащего шерла Саксонии.

Увеличение размера параметра c , всегда наблюдавшееся в увитах [1], обусловлено замещением "маленького" иона Al ($r_{\text{ион.}} = 0,530 \text{ \AA}$) в Z-каркасе, на большие по размерам двухвалентные катионы Ca ($r_{\text{ион.}} = 1,00$), Mg ($r_{\text{ион.}} = 0,720$), Fe^{2+} ($r_{\text{ион.}} = 0,61 \text{ \AA}$) [15].

Хотя структура турмалина достаточно хорошо описана, мы приводим проекцию на плоскость(001)-каркаса из Z-октаэдров. В работах [21, 12] говорится обычно о "стержнях" и витых колонках из Z-октаэдров. Последние, однако, не являются изолированными, а объединяются в единый трехмерный каркас (рис. 4). Этот каркас увязывает между собой непрерывные дискретные "колонки" (параллельные поворотной оси третьего порядка) сложного состава и строения, состоящие из "антигоритовых островов" (Y-октаэдров), шестерных колец (Si_6O_{18}) и девятивершинников, которые дополнительно скрепляются В-треугольниками.

Балансы валентностей вычислены по методу [19] с учетом расстояний катион-анион для крайних составов I, V, VIII, IX (см. табл. 1), валентные суммы из которых приведены в табл. 7; при расчетах использовались средние параметры n и средние (при гетерогенных замещениях) валентности катионов в позициях X, Y, Z.

ЛИТЕРАТУРА

1. Корнетова В.А. О классификации минералов группы турмалина. ЗВМО, 1975, ч. CIV, вып. 3, 532.
2. Dunn P.J., Appleman D.E., Nelen J.E. Liddicoutite, a new calcium and member of the tourmaline group. — Amer. Miner., 1977, vol. 62, N 11/12, p. 1121.
3. Kunitz W. Die Mischungreihen in der Turmalin-gruppe und die genetischen Beziehungen zwischen Turmalin und Glimmern. — Chem. Erde, 1929, Bd. 4, N. 2.
4. Hermon E., Simkin D.J., Donnay G.H., Muir W.B. The distribution of Fe²⁺ and Fe³⁺ iron-bearing tourmalines: Mössbauer Study. — Tschermaks miner. und petrogr. Mitt., 1973, Bd. 19, N. 1/4, S. 124.
5. Яковлева М.Е., Осолодкина Г.А. Турмалин. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1966, вып. 17.
6. Перцев Н.Н. Парагенезисы борных минералов в магнезиальных скарнах. М.: Наука, 1971.
7. Frondel C., Biedel A., Ito I. New type of ferric iron tourmaline. — Amer. Miner., 1966, vol. 51, N 9/10.
8. Buerger M.J., Burnham M.W., Peacor D.R. Assessment of the several structures proposed for tourmaline. — Acta crystallogr., 1962, vol. 15, N 6, p. 583.
9. Fortier S.V., Donnay G.H. Schorl refinement showing composition dependence of tourmaline structure. — Canad. Miner., 1975, vol. 13, N 2.
10. Barton R. Refinement of the crystal structure of Buergerite and the absolute orientation of tourmalines. — Acta crystallogr. B, 1969, vol. 25, N 8, p. 1524.
11. Donnay G.H., Barton R. Refinement of the crystal structure of Elbaite and the mechanism of tourmaline solid solution. — Tschermaks miner. und petrol. Mitt., 1972, Bd. 18, S. 273.
12. Горская М.Г., Франк-Каменецкая О.В., Рождественская И.В., Франк-Каменецкий В.А. Уточнение кристаллической структуры богатого Al эльбаита и некоторые вопросы кристаллохимии турмалинов. — Кристаллография, 1982, т. 27, № 1, с. 107.
13. Schmetzer K., Nuber B., Abraham K. Kristallchemie Magnesiumreicher Turmalin. — N.Jb. Miner. Abh., 1979, Bd. 136, S. 93.
14. Мурадян Л.А. Учет вторичной экстинкции и аномального рассеяния при уточнении атомной структуры кристаллов методом наименьших квадратов. 1974, ИКАН, вып.3.
15. Shannon R.D., Prewitt C.T. Effective ionic radii in oxides, fluorides. — Acta crystallogr. B, 1969, vol. 25, N 5, p. 925.
16. International tables for X-ray crystallography. Birmingham: Kynoch press, 1952, vol. 1; 1974, vol. 4.
17. Бенкрофт Г., Меддок А., Барнс Р. Физика минералов. М.: Мир, 1979.
18. Korovushkin V.V., Kuzmin V.I., Belov V.F. — Phys. and Chem. Miner., 1979, vol. 4, p. 209.
19. Пятенко Ю.А. Анализ локального баланса валентностей и надежность определения кристаллической структуры минералов. Исследования в области прикладной минералогии и кристаллографии. М., 1973. 51 с.
20. Zachariazen W.M. The crystal structure of monodinic metaboric acid. — Acta crystallogr., 1963, vol. 16, N 5, p. 385.
21. Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии. М.: Недра, 1976. 75 с.

УДК 548.646.3

Г.Н. ТАРНОВСКИЙ, В.А. ШИРЯЕВА

АКВАМАРИН ИЗ ГИДРОТЕРМАЛИТОВ И ПЕГМАТИТОВ ВОСТОЧНОЙ СИБИРИ

Берилл является обычным аксессуарным, реже второстепенным породообразующим минералом редкометалльных пегматитов.

Аквамарин — голубая, прозрачная, бесщелочная или с низким содержанием щелочей разновидность берилла, в пегматитах встречается весьма редко. Аквамарин описан из альбит-микроклиновых пегматитов Памира [1], а также из хрусталоносных пегматитов Сибири [2]. Находки аквамарина в редкометалльных пегматитах неизвестны.

На одном из месторождений редкометалльных пегматитов Восточной Сибири установлены поздние гидротермальные образования, выполняющие трещины в пегматитах. Мощность таких жил и прожилков колеблется в пределах 0,3–6 см; по простиранию они прослеживаются на расстояние до 5 м и, как правило, пересекают по всей мощности крупные жильные тела, сложенные среднезернистым сподумен-микроклиновым пегматитом.

Мнеральный состав жил и прожилков довольно разнообразен: ортоклаз, кварц, альбит, адуляр, гейландит, жильбертит, кукеит, апатит, опал, халцедон, кварцин, берилл, бавенит, касситерит, колумбит-танталит, графит, пирит, халькопирит, сфалерит, арсенопирит, гидрогетит, пиролюзит, монтмориллонит¹. Однако гидротермальные жильные образования, в которых бы одновременно присутствовали все перечисленные минералы, не встречались. В то же время в жильных гидротермалитах установлены устойчивые парагенетические ассоциации минералов. Наиболее распространены: кварц-кукеит, кукеит-гейландит, кварц-кукеит-гейландит, ортоклаз-кварц-опал, ортоклаз-кварц-опал-халцедон, ортоклаз-кварц-кукеит-apatит и более сложный по составу ортоклаз-кварц-кукеит-жильбертит-опал-халцедон. Аквамарин обнаружен лишь в сложных по составу жильных гидротермальных образованиях. Прожилки мощностью до 1 см, как правило, мономинеральны. Нередко встречаются практически мономинеральные прожилки гейландита, кукеита и лучистого калиевого полевого шпата.

Жилы мощностью до 6 см характеризуются сложным, полиминеральным составом и в большинстве случаев обладают зональным строением. В распределении минералов устанавливается четкая зависимость. Наиболее отчетливо это проявляется в аквамарин-содержащих жилах. Призальбандовые зоны их мощностью до 1,5 см, сложены лучистым калиевым полевым шпатом (ортоклазом²).

Аквамарин, бавенит и кукеит приурочены, главным образом, к промежуточной зоне. Касситерит и колумбит-танталит в виде мелких кристаллов встречаются лишь в двух зонах — призальбандовых и промежуточных. Центральные части жил сложены опалом, халцедоном и кварцем.

Для минералов, образовавшихся в более поздние стадии формирования жил, характерно проникновение по тонким трещинам или межзерновым промежуткам в смежные зоны, сложенные ранее образовавшимися минералами. Как видно под микроскопом, белый лучистый ортоклаз, слагающий зальбанды жил, нередко приобретает необычный желтый цвет, что вызвано частичным замещением его опалом или халцедоном, выделения которых приурочены к центральным частям жил.

Поверхность контакта между лучистым ортоклазом и следующей за ним зоной, сложенной главным образом агрегатом сферолитов кукеита, явилась субстратом для растущих длиннопризматических кристаллов бесцветного прозрачного кварца и аквамарина. Кристаллы ориентированы к поверхности контакта под углами, близкими к 90° , с отклонениями от нормали в отдельных случаях не более, чем на $20-25^\circ$. Самые крупные кристаллы достигали по длинной оси 3 мм и 0,8 мм в поперечнике.

Кварц и аквамарин образуют щетки кристаллов на ортоклазовом субстрате, а также наблюдаются в виде свободных, двухконечных кристаллов в опале или метакolloидном кварце на участках, непосредственно примыкающих к зоне кукеита.

В опале, слагающем центральные части жил, встречались также выделения лучистых агрегатов ортоклаза размером до 4 мм в диаметре. Включения ортоклаза окружены тонкой оторочкой сферолитов кукеита, на которую нарастают длиннопризматические кристаллы кварца и аквамарина.

Аквамарин в некоторых случаях был обнаружен в небольших пустотах в призальбандовых зонах, сложенных лучистым ортоклазом.

В экзоконтактных зонах жил, на расстоянии до 5 см в альбитизированном мелкозернистом пегматите между зернами альбита аквамарин образует кристаллы и сростки различно ориентированных кристаллов, тесно ассоциирующих с монтмориллонитом³.

Таким образом, устанавливается довольно широкий диапазон выделения аквамарина в поздних гидротермальных жильных образованиях, в которых аквамарин является

¹ Гейландит, кукеит и гидрогетит из гидротермалитов были описаны ранее [3-5].

² Принадлежность калиевого полевого шпата к ортоклазу установлена рентгенометрическим анализом (аналитик Г.М. Кашаева).

³ Монтмориллонит диагностирован рентгенометрическим анализом (аналитик Г.М. Кашаева).

"сквозным" минералом. Этой особенностью обладают несколько минералов, входящих в состав гидротермальных жил (ортоклаз, кукцит, опал, халцедон), но наиболее ярко это проявлено у аквамарина.

Для каждого из этих минералов существует главная фаза выделения, в течение которой из растворов выделяется большее по объему количество данного минерала, что приводит к формированию практически мономинеральных зон. Так, например, большая часть аквамарина, приурочена к промежуточной зоне, сложенной агрегатом сферолитов кукцита. Количество аквамарина в этой зоне в некоторых случаях достигает 40% по объему, в то время как в зальбандах он встречается в качестве аксессуарного минерала.

Облик кристаллов аквамарина — от короткопризматического до длиннопризматического, с соотношением поперечника кристаллов к их длине от 1:3 до 1:10. В единичных случаях в пустотах были обнаружены двухконечные кристаллы облика, близкого к изометричному, с соотношением поперечника кристаллов к длине 1:1,2. Наиболее крупные кристаллы аквамарина достигают 3 мм по длинной оси; обычно размеры кристаллов — 1,5–2,0 мм по длине и 0,2–0,3 мм в поперечнике.

Кристаллы аквамарина бедны формами — присутствуют лишь гексагональная призма и базопинакOID. Мелкие кристаллы обладают ровными, гладкими гранями. Поверхности граней более крупных кристаллов неровны, и, как правило, содержат включения ассоциирующих с аквамарином минералов. Наряду с монокристаллами аквамарина нередки параллельные сростки. В пустотах были обнаружены сложные по морфологии образования — относительно крупный при зарождении кристалл аквамарина в процессе роста "расщепился" на несколько более тонких в поперечнике индивидов, завершающих кристалл.

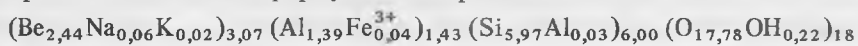
Кристаллы аквамарина в пустотах нередко покрыты тонкой (0,1–0,2 мм) коркой халцедона, обладающего мелкобугорчатой поверхностью.

Аквамарин характеризуется неоднородным распределением окраски. Наиболее часто нижние части кристаллов обладают светло-голубой окраской; в направлении к головкам кристаллов интенсивность окраски ослабевает. Относительно редко встречается аквамарин зеленовато-голубого или светло-зеленого цвета. В более крупных кристаллах в светло-голубом аквамарине выделяются пятнистые участки более интенсивного цвета. В редко наблюдающихся случаях концентрически-зонального распределения окраски центральные части кристаллов аквамарина светлоокрашены и прозрачны, периферийные зоны обладают более густой окраской и непрозрачны.

Исследованный аквамарин является оптически одноосным отрицательным минералом с показателями преломления $N_o = 1,596 \pm 0,002$; $N_e = 1,588 \pm 0,002$. Показатели преломления нашего аквамарина близки к наиболее высоким показателям преломления аквамарина с увеличенным содержанием щелочей.

Рентгенометрические константы аквамарина из гидротермалитов (табл. 1) довольно близки к константам аквамарина из кварц-топазового грейзена. Для сравнения приведены рентгенометрические константы щелочного (литиево-цезиевого) розового берилла из редкометалльных пегматитов. Химический анализ аквамарина выполнен В.А. Ширяевой (табл. 2). Для сравнения приведены анализы аквамарина из кварц-топазового грейзена и пегматитов. По содержанию окислов, входящих в формулу берилла, наш аквамарин наиболее близок к аквамарину из кварц-топазового грейзена.

Кристаллохимическая формула аквамарина:



По степени и характеру щелочности наш аквамарин по классификации В.Г. Фекличева [6] относится к слабощелочным калиевым и натро-калиевым бериллам.

Одновременное с аквамарином образование минералов, содержащих K, Na, Li — ортоклаза, жильбертита и кукцита нашло свое отражение в характере щелочей, входящих в состав аквамарина. Принимая во внимание тесный парагенезис его с K-содержащими минералами — ортоклазом и жильбертитом, следовало бы ожидать преобладание K над Na в составе щелочей, входящих в аквамарин. Однако химический анализ обна-

Таблица 1
Рентгенометрические константы берилла

Аквамарин из гидротермалитов (Восточная Сибирь)				Аквамарин из кварц-топазового грейзана (Восточная Сибирь)				Розовый (щелочный) берилл из редкометалльных пегматитов (Восточная Сибирь)			
I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å
								10	8,3		
8	4,58	8	1,52	8	4,6	8	1,52	6	4,62	9	1,519
8	3,99	8	1,45	8	3,99	6	1,456	6	3,99	7	1,46
10	3,234	8	1,428	10	3,24	7	1,429	10	3,28	7	1,429
8	2,995	8	1,38	7	3,02	7	1,37	8	2,99	8	1,370
10	2,88	2	1,37	10	2,88			10	2,89	8	1,282
9	2,52	2	1,30	9	2,521			8	2,54	8	1,270
8	2,285	8	1,28	6	2,287	8	1,279	7	2,31		
6	2,20	8	1,26	5	2,214	8	1,26	4	2,23		
9	2,15	2	1,21	7	2,15						
4	2,058	9	1,202	3	2,048	8	1,20	7	2,01	7	1,208
8	1,998	5	1,18	9	1,984	3	1,185				
9	1,831	6	1,15	8	1,828	6	1,149	9	1,829		
7	1,802	5	1,14	8	1,80	4	1,14	7	1,81		
7	1,74	7	1,12	8	1,742	5	1,12	8	1,75		
5	1,71	3	1,11	4	1,715			4	1,73		
5	1,598	8	1,082	5	1,605	8	1,085	5	1,612		
5	1,573	8	1,070	4	1,58	7	1,068	5	1,550		
4	1,53	8	1,052	2	1,531	8	1,051				

Аналитик Г.М. Кашаева. Условия съемки: Fe-излучение, камера $D = 57,3$ мм.

ружил двойное превышение Na над K, что позволяет наш аквамарин отнести к слабощелочным калиево-натриевым бериллам. Следует заметить, аквамаринсодержащие позднегидротермальные жильные образования залегают в альбитизированных редкометалльных пегматитах, что несомненно отразилось на характере щелочей, входящих в состав аквамарина.

А.И. Гинзбургом [7] для редкометалльных пегматитов установлена частичная унаследованность состава минералов замещающих комплексов от состава минералов первичной кристаллизации. В данном случае это относится к гидротермально-метасоматическим (автометасоматическим) процессам, развивающимся в пегматитах без значительного разрыва во времени.

Особенности минерального состава поздних гидротермальных жильных образований, секущих пегматитовые тела (присутствие редкометалльных минералов: берилла, бавенита, куккеита, касситерита и колумбит-танталита), позволяют говорить об унаследованности состава поздних гидротермальных жильных образований. Эту унаследованность следует объяснить геохимическими особенностями магматического очага, с которыми, генетически связаны как редкометалльные пегматиты, так и гидротермалиты, разделенные более длительными периодами по времени образования.

В литературе не удалось найти полных аналогов изученных нами гидротермальных жильных образований. В.В. Могаровским [8] были описаны ортоклаз-халцедон-опаловые жилы, обладающие сходным зональным строением, но не содержащие редкометалльных минералов и генетически связанные с иным типом месторождений.

А.А. Беус в монографии, посвященной геохимии бериллия и генетическим типам бериллиевых месторождений [9], отметил крайне слабую изученность геохимической истории бериллия в эпитептермальном процессе.

В монографии, посвященной генетическим типам гидротермальных месторождений бериллия [10], среди рассмотренных авторами разнообразных гидротермальных мета-

Таблица 2
Химический состав аквамарина, вес. %

Окислы	Гидротермалиты Сибирь	Кварц-топазовый грейзен Сибирь (П.П. Сушинский)	Пегматиты Памир (Е.П. Соколова)	Пегматиты Сибирь (В.А. Корнетова, Г.А. Осолодкина)
SiO ₂	65,58	65,72	65,54	65,71
TiO ₂	Не обн.	—	Не обн.	—
Al ₂ O ₃	17,85	17,23	28,57	17,88
Fe ₂ O ₃	0,49	1,47	1,15	0,19
FeO	—	—	—	0,79
BeO	13,66	13,39	13,0	12,29
CaO	Не обн.	—	—	0,85
MgO	Не обн.	—	0,15	0,64
Na ₂ O	0,35	—	Не обн.	0,27
K ₂ O	0,17	—	Не обн.	0,77
Li ₂ O	0,009	—	—	0,02
Cs ₂ O	—	—	—	0,07
H ₂ O	2,42	1,05	0,15	0,82
П.п.п.	—	—	1,68	—
Сумма	100,53	99,87	99,85	100,30

Аналитики В.А. Ширяева. М.Е. Славский. М.М. Стукалова. Г.А. Осолодкина.

соматических и жильных образований, содержащих бериллиевые минералы, отсутствуют сколь-нибудь близкие по составу к описанным нами гидротермалитам.

Таким образом, принимая во внимание тесный парагенезис аквамарина с халцедоном, опалом и монтмориллонитом, аквамаринсодержащие гидротермальные жильные образования можно рассматривать как наиболее низкотемпературные среди известных жильных бериллсодержащих гидротермалитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соколова Е.П. Аквамарин из пегматитов Памира. — В кн.: Материалы к минералогии месторождений полезных ископаемых. — ВСЕГЕИ, вып. 26, Л., 1959.
2. Корнетова В.А., Осолодкина Г.А. Аквамарин из хрусталеносных пегматитов и монацит, отложившийся в пустотах его выщелачивания. — В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1966, вып. 17.
3. Тарновский Г.Н. Гейландит из пегматитов. — Зап. Вост.-Сиб. отд. Всесоюз. минер. о-ва, 1959, вып. 1.
4. Тарновский Г.Н. Кукеит из пегматитов Восточной Сибири. — Зап. Вост.-Сиб. отд. Всесоюз. минер. о-ва. Иркутск, 1960, вып. 2.
5. Тарновский Г.Н., Васильев Е.К. Гидрогетит из пегматитовых жил одного из месторождений Восточного Забайкалья. — Зап. Вост.-Сиб. отд. Всесоюз. минер. о-ва. Иркутск, 1962, вып. 3.
6. Фекличев В.Г. Берилл. М.: Наука, 1964.
7. Гинзбург А.И. Минералого-геохимическая характеристика литиевых пегматитов. — Тр. Минер. музея АН СССР. Изд-во АН СССР, 1955, вып. 7.
8. Могаровский В.В. Околорудная ортоклазизация на некоторых флюоритовых месторождениях южного склона Гиссарского хребта. — Докл. АН СССР, 1965, т. 163, № 2.
9. Беус А.А. Геохимия бериллия и генетические типы бериллиевых месторождений. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
10. Гинзбург А.И., Заболотная Н.П., Куприянова И.И. и др. Генетические типы гидротермальных месторождений бериллия. М.: Недра, 1975.

МИКРОКРИСТАЛЛОМОРФОЛОГИЯ И МЕХАНИЗМ РОСТА БАЙКАЛИТА

Байкалит можно рассматривать как провинциальное название своеобразного диопсида, впервые обнаруженного в районе р. Слюдянки (Южное Прибайкалье) К. Лаксманом около 1786 г. и отнесенного им к зеленоватому шерлу. И.М. Ренованц дал этому минералу название "байкалит" [1, 2]. Принадлежность байкалита к пироксенам группы диопсида установил Н.И. Кокшаров [3].

Крупные и мелкие серо-зеленые, иногда темно-зеленые или почти белые толсто-призматические кристаллы байкалита и их сростки заключены в крупно-кристаллический желтый кальцитовый мрамор или в метасоматическую породу с разным соотношением кальцита, флогопита, реже апатита. Позднее на месте находки байкалита К. Лаксманом стало разрабатываться всемирно известное Слюдянское месторождение флогопита. Многочисленными работами был установлен его метасоматический генезис, а кристаллы байкалита стали рассматриваться как пример метакристаллов [4–7, и др.].

Особенности микрокристалломорфологии слюдянского байкалита

Макрокристаллография слюдянского байкалита изучалась Н.И. Кокшаровым [3, 8] и С.К. Крыловой [9]. По их данным, байкалит имеет грани следующих простых форм: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$, $m\{110\}$, $p\{101\}$, $z\{021\}$, $v\{221\}$, $u\{111\}$, $s\{111\}$, $o\{221\}$, $\lambda\{331\}$, $\gamma\{151\}$.

Наши исследования были сосредоточены на микроморфологии кристаллов слюдянского байкалита, так как ее особенности проливают свет на механизм роста подобных макрокристаллов. Материал для исследования был нами собран на Слюдянском месторождении в 1974 г. Кроме того, в Минералогическом музее АН СССР была просмотрена под микроскопом MeF "Reichert" коллекция байкалита, а ряд кристаллов был отобран и приобретен в Бюро минералов этого музея. Макроморфология кристаллов байкалита изучалась с помощью прикладного гониометра Каранжо и таблицы углов между гранями диопсида из справочника К. Хинтце [10], микроморфология его граней и морфология в прозрачных шлифах — под универсальным оптическим микроскопом MeF "Reichert", и под электронным микроскопом BS = 242 "Tesla" методом реплик. Извлечение метакристаллов из кальцитсодержащих пород осуществлялось механическим путем, а также растворением кальцита в HCl.

Размеры изученных метакристаллов колебались от нескольких миллиметров до 30 см в длину. Цвет их был обычно серо-зеленый, кристаллы непрозрачны или полупрозрачны. Главными габитусными гранями являются пинакоиды $\{100\}$, $\{010\}$ и призма $\{110\}$. На крупных кристаллах сложное строение граней можно обнаружить макроскопически и при небольшом увеличении. Характерно вращение округлых, овальных и веретенообразных, как бы оплавленных включений вмещающей породы в поверхность метакристаллов, а также их нахождение внутри этих метакристаллов нередко на значительном удалении от гранной поверхности.

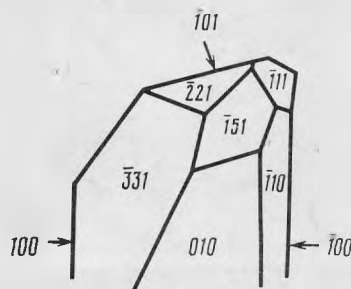
Рис. 1 иллюстрирует особенности взаимоотношений метакристаллов байкалита, которые видны в прозрачных шлифах, с вмещающей породой. Характерны неровный профиль граней крупных и мелких кристаллов байкалита в породе, глубокие заливчатые внедрения вмещающей породы внутрь метакристаллов, изолированные овальные и веретенообразные включения кальцита и других минералов вмещающей породы в глубине кристаллов байкалита.

Из многих просмотренных кристаллов байкалита в Минералогическом музее АН СССР в микроморфологическом отношении особенно показательны кристаллы четырех образцов.



Образец 11047. Хорошо образованный, симметрично развитый большой кристалл (рис. 2). Формы — $\{110\}$, $\{010\}$, $\{110\}$, $\{111\}$ и др. На грани $\{010\}$ тонкая штриховка, штрихи широкие. Высота торцов штрихов-выступов 0,5 мм, ширина поверхностей параллельной грани 1–5 мм. На гранях $\{331\}$, $\{221\}$ и $\{151\}$ наблюдается своеобразный микрорельеф, отражающий структуру вмещающего мрамора. С большой отчетливостью видны отпечатки отдельных зерен кальцита и границы срастания между ними; по отпечаткам со штриховкой видна разная ориентировка зерен кальцита. В зависимости от ориентировки зерен кальцита получается разная глубина отпечатка зерна

Рис. 2. Облик и простые формы крупного кристалла байкалита. Обр. 11047, уменьш. ≈ 5



на поверхности байкалита (рис. 3, а). Штрихи-выступы — сплошные и прерывистые — выступают в виде узких гребней над общей поверхностью отпечатка зерна, или в пределах отпечатка зерна наблюдается односторонняя ступенчатость у микрослоев роста (частая, редкая вплоть до гладких участков). На некоторых участках отпечаткового микрорельефа видны контуры фигур травления. Сходная морфология отпечатков микрорельефа ранее наблюдалась нами на метакристаллах везувиана из Ахматовской копи (Урал), выросших в мраморе (обр. 31384) — см. таблицу XIII в работе [11]. Грани $\{110\}$ совершенно гладкие. На гранях $\{100\}$ и $\{111\}$ наблюдаются характерные червеобразные углубления от включений.

Образец 23387. Характерна грубая штриховка (расчлененность микрорельефа 0,5 мм), являющаяся комбинационной (между гранями $\{100\}$ и $\{110\}$).

Образец 12607. Полупрозрачный кристалл бутылочного цвета. На хорошо развитых гранях 010 грубая вертикальная штриховка. Высота штрихов в среднем 0,5 мм, ширина 1–4 мм. Выявляется колебательный характер штриховки. Грани $\{110\}$ гладкие. На гранях $\{100\}$ наблюдаются червеобразные, вытянутые в вертикальном направлении борозды — следы от неполного зарастания грани на месте труднорастворимых минералов породы (рис. 3, б). Борозды представляют канальчатые углубления, полые или частично заполненные реликтами вмещающей породы.

Образец 11036. На грани $\{100\}$ также видны борозды неполного зарастания.

На кристаллах из нашей коллекции, помимо отмеченных выше особенностей, изредка наблюдались довольно гладкие габитусные грани с мелкими, кучно расположенными, слегка удлинненными углублениями, возможно, вызванными травлением байкалита (рис. 3, в). На этих гранях наблюдается также тонкая слоистость роста с произвольным направлением слоевых линий. Редкие плоские выступы и углубления роста имеют сглаженный профиль и овально-неправильные контуры с асимметричным ступенчатослоевым строением (рис. 3, в, г). Метакристаллы с таким микрорельефом заключены в чистый мрамор.

Аналогичный микрорельеф как микрорельеф второго порядка наблюдается на

Рис. 1. Взаимоотношения байкалита и мрамора в прозрачных шлифах

а — заливы и овальные включения мрамора в байкалите, увел. 20; б — неровный профиль граней мелкого зерна метакристалла байкалита в мраморе, увел. 10; в — волнистые контуры веретенообразных включений мрамора, захватываемых растущей гранью байкалита, увел. 20

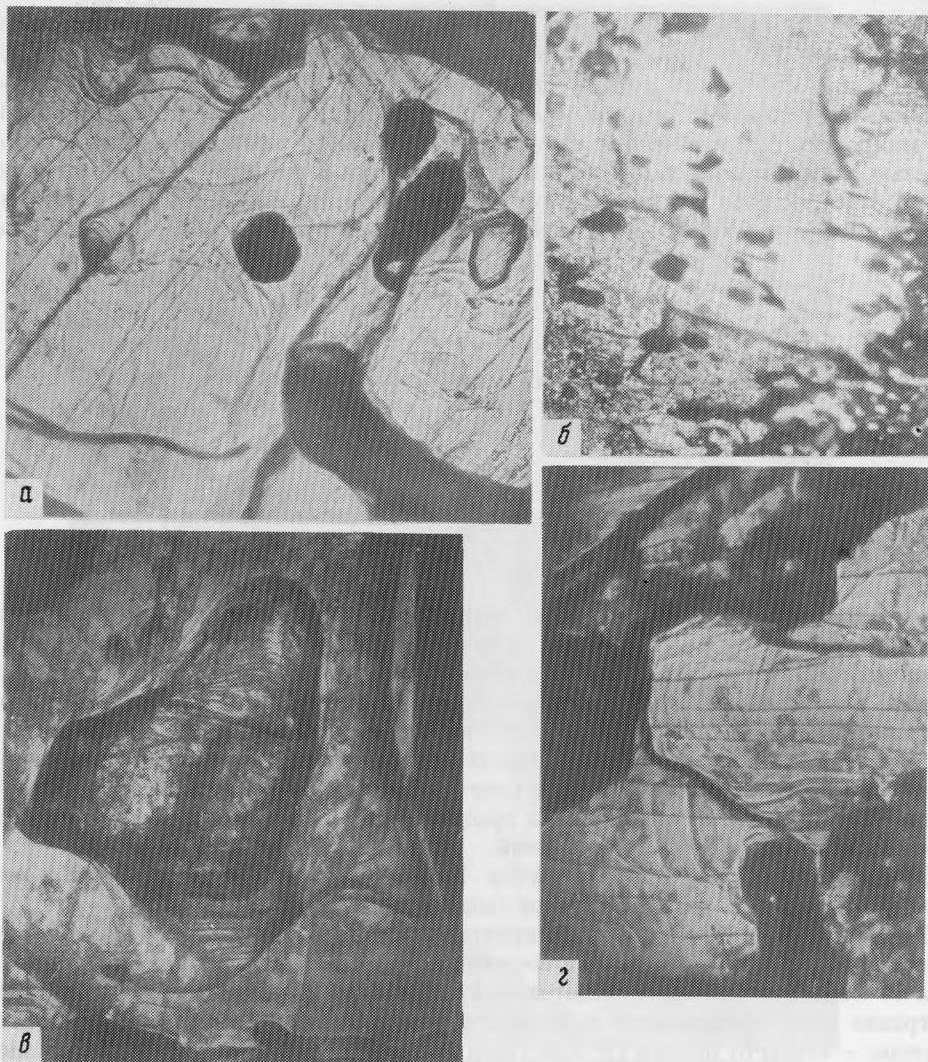


Рис. 3. Микрорельеф "рыхлых" и "плотных" граней байкалита

а — разница в микрорельефе отпечатков от разноориентированных зерен мрамора, увел. 5; *б* — червеобразные канальчатые борозды на грани (100), увел. 5; *в* — тонкий метасоматический микрорельеф и следы травления на гладкой габитусной грани, увел. 8; *г* — асимметричное слоистое строение плоского выступа на гладкой габитусной грани (деталь рис. 3, *в*), увел. 45

неторцевой поверхности крупных плоских меандрирующих выступов, разделенных или включающих овальные углубления с вростками вмещающей породы (рис. 4, *а*). Метакристаллы с таким микрорельефом заключены в мрамор, содержащий силикатные минералы.

На некоторых кристаллах число углублений с включениями на гранях значительно и они, сливаясь, образуют своеобразный меандровый микрорельеф из сопряженных меандров-выступов и меандров-углублений (рис. 4, *б*). Расчлененность такого меандрового микрорельефа и площадь отдельных меандров зависят от структуры замещаемой байкалитом породы. На крупных кристаллах байкалита участки граней, заключенные в полосах породы с разной структурой, различаются по расчлененности меандрового микрорельефа и по средней площади индивидуальных меандров. На рис. 4*в*, *г*

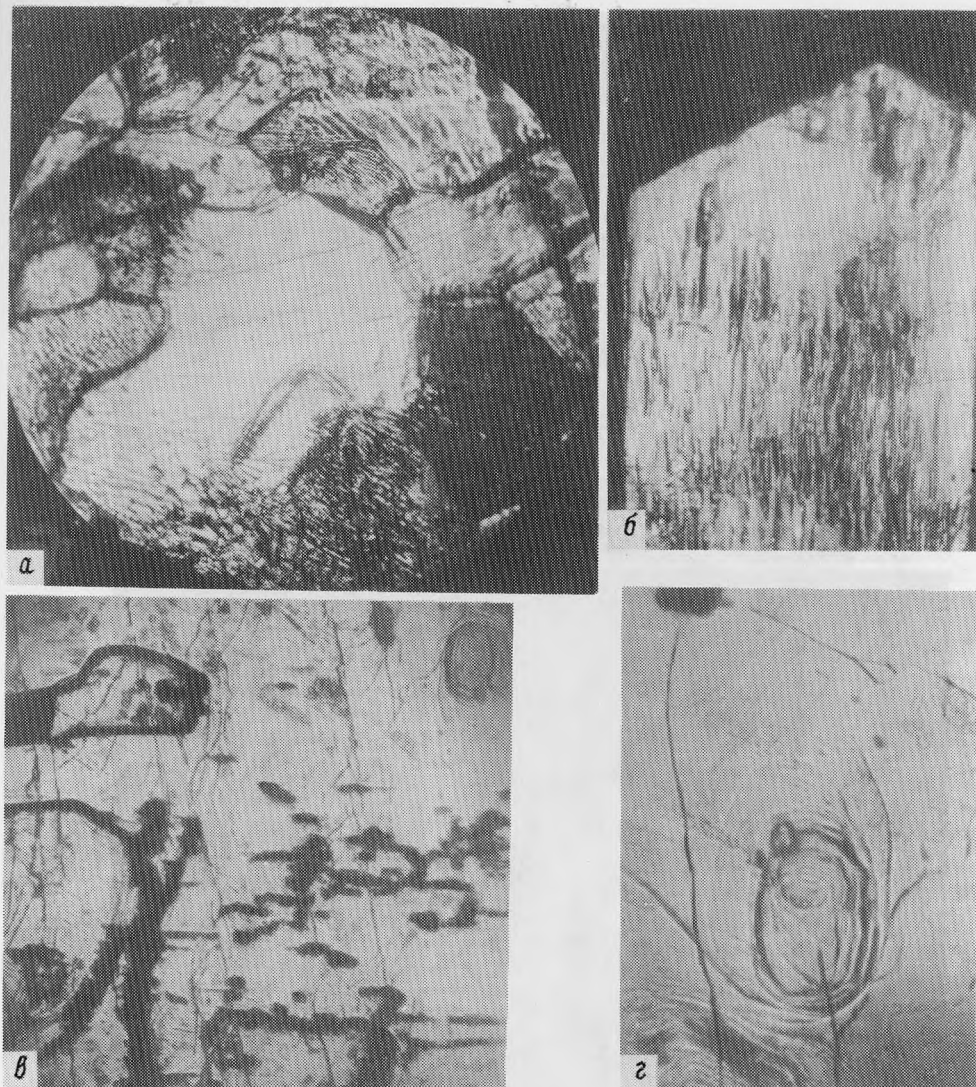


Рис. 4. Типы и детали меандрового микрорельефа на гранях байкалита

а — тонкий метасоматический микрорельеф второго порядка на поверхности крупных меандров-выступов, увел. 10; *б* — меандровый микрорельеф на грани метакристалла байкалита, выросшего в породе с обилием некарбонатных минералов, увел. 5; *в* — ступенчато-слоистое строение меандра-выступа, увел. 15; *г* — асимметричное и ступенчато-слоистое строение меандра-углубления, увел. 10

показано асимметричное ступенчато-слоистое строение меандра-выступа и меандра-углубления.

Своеобразный микрорельеф наблюдается на габитусных гранях вертикального пояса у метакристаллов байкалита, заключенных в равномернозернистую породу. На широких плато, вытянутых в вертикальном направлении и расположенных на разных уровнях (торцевые грани плато и их ребра большей частью параллельные габитусным граням и ребрам), наблюдаются меандры-углубления, напоминающие иероглифические письма (рис. 5, *а*). Поверхность меандров-выступов со стороны габитусной грани, заключенных между меандрами-углублениями, более ровная, чем у последних. На рис. 5, *б, в*, представляющих увеличенные участки поверхности, изображенной на рис. 5, *а*, видно, что дно глубоких меандров-углублений чаще имеет V-образный (реже овальный) профиль поперек удлинения углублений, иногда бывает плоским. Нетор-



Рис. 5. Иероглифический метасоматический микрорельеф и его детали на габбитусных гранях байкалита

a — микрорельеф на плато, расположенных на разных уровнях, увел. 5; *б, в* — строение меандров-углублений и сопряженных с ними меандров-выступов: (деталь рис. 5, *a*), увел. 15; *z* — микрорельеф без существенного меандрирования на плато, расположенных на разных уровнях, увел. 5

цовая поверхность меандров-выступов покрыта плоскими слоями роста с криволинейными слоевыми линиями, причем часто наблюдается избирательное проявление скелетных валиков по краям меандров-выступов.

На метакристаллах из мрамора, содержащего небольшое количество силикатных минералов, меандрирование форм метасоматического роста на габбитусных гранях выра-

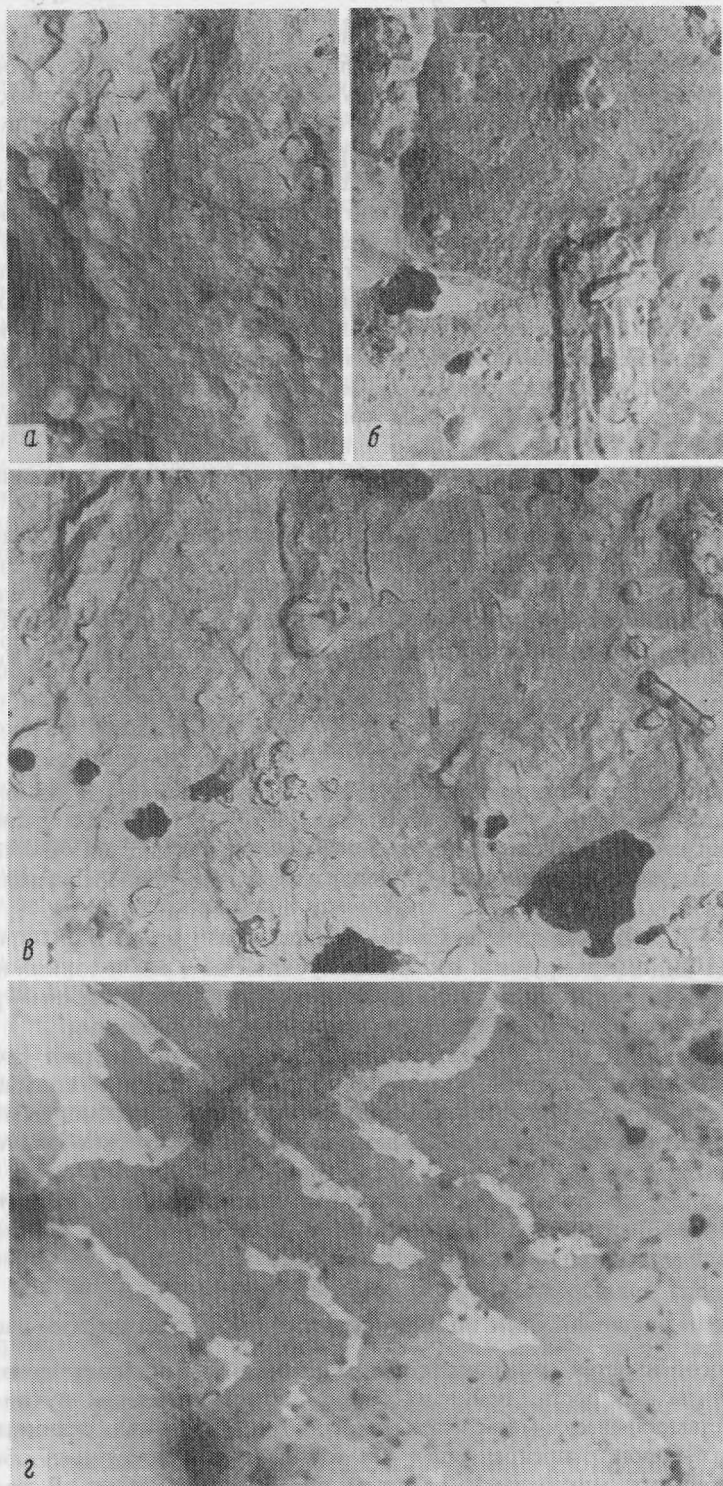


Рис. 6. Микрорельеф большого увеличения под электронным микроскопом на плоских гранях кристаллов байкалита

a — мелкобугорчатый микрорельеф и меандр-выступ на габитусной грани, увел. 6500; *б, в* — выступы и меандры с элементами правильной огранки, увел. 15000 (*б*), 6500 (*в*); *г* — автодекорирование реплики в участках тонких меандров-выступов, увел. 3000

жено слабо (рис. 5, з). Поверхность неторцевых широких граней плато и меандров-выступов относительно ровная с тонкими слоями роста. Ребра фигур роста почти параллельны ребрам габитусной грани. Профиль меандров-углублений корытообразный.

Строение габитусных граней слюдянского байкалита с относительно плоским микрорельефом изучалось под электронным микроскопом. Мелкобугорчатый и мелкоямчатый микрорельефы наиболее часто наблюдались в тех случаях, когда мелкие, приблизительно одинаковые размеры и без четкой кристаллографической огранки выступы и углубления были расположены на относительно гладкой гранной поверхности, местами сложенной невысокими меандрами-выступами со слабо бугристой поверхностью и овальным профилем (рис. 6, а). Отмечено небольшое количество твердых включений, извлеченных на реплику. На гранях с несколько более расчлененным микрорельефом и даже в отдельных участках плоских граней наблюдаются более крупные выступы и меандры, в микрорельефе которых в значительной степени участвуют геометрически правильные реберные и гранные формы (рис. 6, б, в). Размеры твердых включений неправильной формы, извлеченных на реплику, здесь также большие. Размеры мелких и крупных включений, а также углублений и выступов, рассчитанные по теням напыления (под углом 45°), составляют 0,1–5 мкм в высоту.

На одной очень гладкой грани под электронным микроскопом наблюдалась тонкая штриховка от слоев роста со слегка извилистыми слоевыми линиями. Это своеобразное автодекорирование реплики, когда на отдельных участках один из слоев реплики не отстал от поверхности кристалла, позволяет подчеркнуть локализацию тонких меандров, осложняющих общую слоисто-штриховатую поверхность грани (рис. 6, з).

Особенности микрокристалломорфологии байкалита из других месторождений

При изучении некоторых кристаллов диопсида типа байкалита из флогопитовых месторождений близкого и аналогичного типа была установлена полная аналогия в особенности гранной морфологии этих метакристаллов со слюдянскими байкалитами. Особенно показательны два метакристалла из фондов Минералогического музея АН СССР.

Образец 50478, Аддан, Восточная Сибирь. Кристалл из карбонатной породы. Поверхность грани (100) имеет крупные вмятины глубиной до 1 мм и тонкий иероглифический микрорельеф. Все это представляет картину, близкую к описанным ранее примерам микрорельефа с червеобразными и неправильными углублениями.

Образец 49532, США, штат Нью-Йорк. Голубовато-зеленый кристалл. Его можно рассматривать как типичный пойкилобласт. Микрорельеф на зернах кальцита подчинен в основном микрорельефу диопсида. Между выступами и субиндивидами на поверхности диопсида, а также внутри него заключены овальные, как бы оплавленные, включения кальцита.

Характерно, что кристаллы диопсида из флогопитовых пород месторождений неслюдянского типа, например с Лебяжинского рудника (Урал), имеют отличающуюся от байкалитовой микрокристалломорфологию [12].

Механизм роста байкалита по микрокристалломорфологическим данным

Изучение особенностей микрокристалломорфологии байкалита позволяет представить механизм его роста. Байкалит растет метасоматическим путем в процессе глубокого метаморфически-метасоматического преобразования силикатно-карбонатных осадочных пород с превращением их в мраморы с прослоями обогащенными иными, чем кальцит, минералами, главным образом силикатами. В процессе роста кристаллы байкалита приобретают хорошо выраженное правильное ограничение в соответствии с его симметрией и геометрией элементарной ячейки. Объясняется это тем, что для крупных кристаллов байкалита слюдянский мрамор является макроскопи-

чески достаточно однородной средой. Микроскопическая неоднородность на уровне крупности зерна замещаемой породы наоборот сказывается очень сильно на морфологии кристаллов, главным образом на микрокристалломорфологии отдельных граней. При этом в чистом мраморе образовались метакристаллы байкалита с относительно гладкими или даже блестящими гранями форм $\{100\}$, $\{110\}$, $\{001\}$, реже $\{111\}$. Эти структурно плотные грани растут путем тангенциального разрастания тонких слоев по всей поверхности грани. При электронном микроскопировании макроскопически гладких граней выявилось, что микронеоднородности в структуре замещаемой породы влияют на характер разрастания слоев роста и, в частности, приводят к меандрированию растущих слоев. Грани $\{010\}$ покрыты комбинационной штриховкой, в которой участвуют более плотные микрограни $\{110\}$.

Другие грани, особенно грани головок, у которых индекс больше единицы, имеют микрорельеф в виде отпечатков структуры породы. Это говорит о том, что такие "мягкие", структурно рыхлые грани не росли путем разрастания слоев тангенциально по всей поверхности грани. В генерации новых слоев участвовала структура не только самого пироксена, но и примыкающие участки структуры замещающихся и перекристаллизовывающихся зерен кальцита. Характерный ребристый и односторонне-ступенчатый микрорельеф в пределах отпечатков от отдельных зерен кальцита возник в результате совместно идущих роста замещающего мрамор диопсида и преобразования пограничной поверхности испытывающего перекристаллизацию мрамора. Поэтому в отпечатковом микрорельефе на гранях диопсида со сложными индексами отразились как растворение в отдельных участках кальцита, так и перекристаллизация поверхности с образованием индукционного микрорельефа на границе с диопсидом.

Индукцию на растущей поверхности диопсида можно трактовать как отражение микроморфологии поверхности мрамора в подвижном фронте замещения. Развитие отпечаткового индукционного микрорельефа только на структурно рыхлых гранях байкалита говорит о том, что у растущего метакристалла структурно плотные грани оказывают большее давление на породу, чем структурно рыхлые ("мягкие") грани. Это эффект анизотропии кристаллизационного давления [13]. Не последнюю роль в возникновении получающегося таким образом микрорельефа в пределах отпечатков от отдельных зерен кальцита играла и ориентировка преобладающих трещин спайности (одного, преобладающего при механическом одностороннем давлении направления) в зернах кальцита. Схема развития отпечаткового микрорельефа для зерен с разной ориентировкой кристаллов кальцита и трещин спайности одного направления дана на рис. 7, а.

Рост байкалита в мраморе, неоднородном по структуре и содержанию некарбонатных минералов, приводит к захвату и изолированию в теле метакристалла отдельных овальных и веретенообразных включений замещаемой породы, отличающейся большей плотностью и обилием некарбонатных включений, а также отдельных зерен ее минералов (рис. 7, б). При неполном изолировании включения образует перетяжка (шейка). Мелкие включения на поверхности грани образуют следы. На плотных гранях пояса вокруг оси C , особенно на гранях $\{100\}$, за включениями образуются прямые и извилистые, удлинённые по оси C канальчатые углубления, как следствие торможения включением или их группой тангенциально распространяющихся слоев роста. Эти слои имеют наибольшую скорость разрастания вдоль оси C , т.е. вдоль структурно плотных направлений (в частности цепей Si_2O_6). Сочетание такого анизотропного и ограниченного слоистого роста с его метасоматическим характером, т.е. в твердой среде, приводит к меандрированию слоев роста и к извилистому, червеобразному, в конечном счете, характеру штрихов-углублений (рис. 7, в).

При росте в более разнородной по плотности породе на плотных габитусных гранях возникают расположенные на разной высоте плато с иероглифическим микрорельефом вследствие избирательности в замещении отдельных участков вмещающей породы. Иероглифический рисунок является результатом того, что меандры-выступы в процессе избирательного замещения породы в поверхностной части метакристалла стремятся

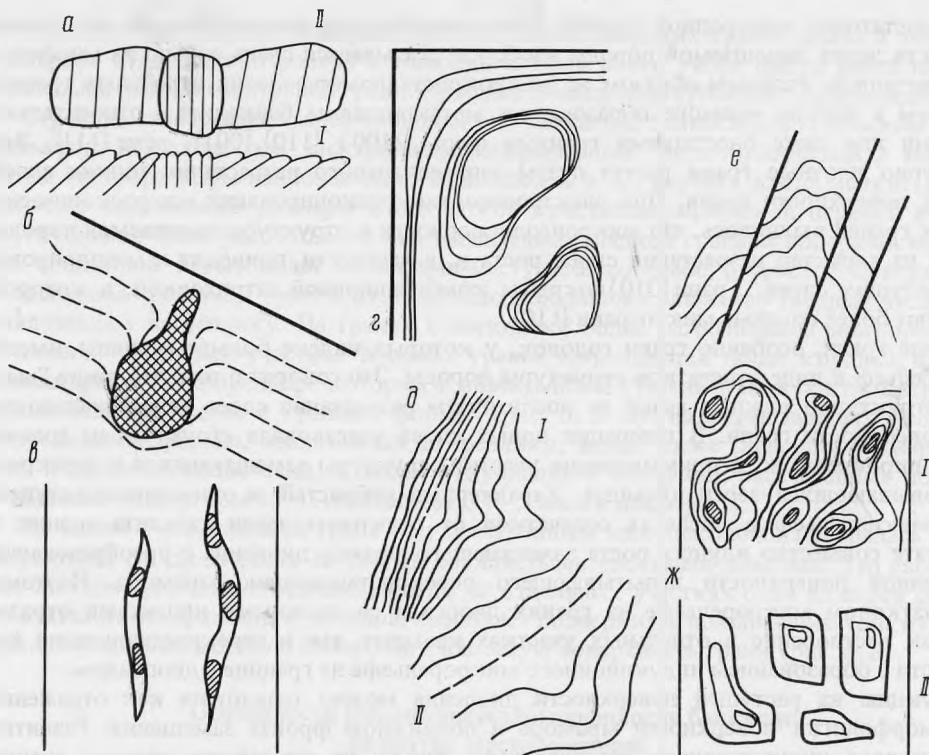


Рис. 7. Схемы образования различных форм гранного микрорельефа на метакристаллах байкалита

а – изменение микрорельефа в пределах отпечатка от различных зерен мрамора в зависимости от ориентировки кристаллов и угла наклона трещин спайности кальцита к поверхности макрограницы байкалита (*I* – ориентировка трещин спайности, *II* – отпечатковый микрорельеф); *б* – последовательные стадии образования веретенообразного включения мрамора в байкалите; *в* – образование извилистого канала вдоль цепочки включений расположенных не на одной прямой на габитусной грани байкалита, при анизотропном тангенциальном росте слоев на ней; *г* – схема строения группы меандров-углублений при росте в нетрещиноватой породе (скелетные валики по краям и общие контуры меандров параллельны контурам габитусной макрограницы); *д* – схема строения меандров-выступов, образовавшихся вдоль наклонных трещин в мраморе (*I* – крутопадающая трещина в мраморе, *II* – пологая трещина); *е* – схема строения ступенчатых выступов со смещением линий меандрирующих слоев вдоль границ слоев в мраморе; *ж* – два типа микрорельефа габитусных граней (*I* – сильное меандрирование форм метасоматического роста на гранях байкалита, выросшего в неоднородном мраморе с обилием труднозамещаемых включений; *II* – слабое меандрирование этих форм на гранях байкалита, выросшего в однородном мраморе с редкими и относительно замещаемыми включениями)

приобрести оформление с контурами, параллельными плотнейшим рядам в структуре диопсида. Скелетные валики по краям меандров-углублений также растут интенсивнее по направлениям, совпадающим с контурами габитусных граней (рис. 7, *г*). Возможно, что на характер иероглифического микрорельефа оказывает влияние графический характер распределения трудно замещаемых байкалитом минералов в породе.

Асимметрично построенные и произвольно ориентированные на габитусной грани штрихи-выступы разрастаются вдоль трещин, направленных под произвольным углом к контурам и поверхности этой макрограницы. Характер ступенчатой слоистости (частота слоев, высота ступеней, направленность слоевых линий) зависят от угла наклона трещины к плоскости габитусной макрограницы (рис. 7, *д*). При параллельной трещиноватости, связанной со слоистостью замещаемой породы, меандры могут иметь параллельные прямые границы в отдельных участках слоевых контурных линий со значительным смещением поверхности слоя по обе стороны от прямой границы (рис. 7, *а*). Меандрирование форм метасоматического роста на гранях байкалита развито слабо, если равномернозернистый нетрещиноватый мрамор содержит мало труднозамещае-

мых некарбонатных минералов или некарбонатные минералы, относительно легко поддающиеся замещению. На рис. 7, ж сравниваются два типа микрорельефа, со слабым и сильным меандрированием слоев роста в углублениях и около них.

Таким образом, особенности микрокристалломорфологии байкалита несут информацию о его росте метасоматическим путем при сопряжении с перекристаллизацией вмещающей породы, что соответствует тесной связи процессов перекристаллизации и метасоматизма [14].

Метакристаллы байкалита обладают многообразием проявлений особенностей микрокристалломорфологии метасоматического роста минералов, и их метакристаллы могут рассматриваться как своеобразные модели при изучении и демонстрации микрокристалломорфологии метасоматического роста.

ЛИТЕРАТУРА

1. Технологический журнал. СПб., 1809, т. 1, ч. 1
2. Раскин Н.М., Шафрановский И.И. Эрик Густавович Лаксман, выдающийся путешественник и натуралист XVIII в. Л.: Наука, 1971.
3. Кокшаров Н.И. Материалы для минералогии России. 1862, т. 4.
4. Флогопитовые месторождения Слюдянского района (Южное Прибайкалье). М.; Л.: ГОНТИ, 1939.
5. Коржинский Д.С. Биметасоматические флогопитовые и лазуритовые месторождения архея Прибайкалья. — Тр. Ин-та геологии АН СССР, 1947, вып. 29, петрогр. серия (№ 10).
6. Калинин П.В., Роненсон Б.М. Геолого-структурные особенности и генезис Слюдянских флогопитовых месторождений. — Сов. геология, 1957, № 58.
7. Резницкий Л.З. Минеральные ассоциации магнезиальных скарнов Слюдянских флогопитовых месторождений. — В кн.: Минералогия Прибайкалья. Путеводитель Байкал. экскурсии 11-го съезда Международной минералогической ассоциации, 1978. Иркутск, 1978.
8. Kokscharow N. Materialien zur Mineralogie Russlands. 1878, Bd. 5.
9. Крылова С.К. К кристаллографии байкалита. — Тр. ЛИГЕМ АН СССР, т. 7.
- 10.
11. Фекличев В.Г. Микрокристалломорфологические исследования. М.: Наука, 1970.
12. Фекличев В.Г. Микрокристалломорфологический анализ. — М.: Наука, 1966.
13. Фекличев В.Г. Анизотропия кристаллизационного давления у растущего метакристалла. — Докл. АН СССР, 1982, т. 264, № 6.
14. Ланда Э.А. К вопросу об условиях образования метакристаллов и бластокристаллов. — Тр. Всес. н.-и. геол. ин-та, 1979, т. 287.

УДК 549.752/757 + 552.322.2

Л.Г. ФЕЛЬДМАН, Т.Б. ЗДОРИК

О ВЗАИМООТНОШЕНИЯХ МИНЕРАЛОВ СТРУКТУРНЫХ ТИПОВ ПИРОХЛОРА И КОЛУМБИТА В РЕДКОМЕТАЛЬНЫХ КАРБОНАТИТАХ И ПЕГМАТИТАХ

Соотношения редкометальных карбонатитов и пегматитов недавно были рассмотрены в общем виде авторами совместно с А.И. Гинзбургом [1]. Проведенный анализ показал, что при всех очевидных различиях этих двух больших групп месторождений, между ними констатируются и определенные черты сходства, имеющие принципиальный характер и относящиеся к некоторым их существенным генетическим особенностям, а точнее — к условиям минералообразования в пегматитах и карбонатитах. Одним из таких моментов, сближающих их между собой, является широкое развитие в тех и других танталониобатов структурных типов пироклора и колумбита.

Как известно, с редкометальными карбонатитами и пегматитами связаны высокие концентрации ниобия и тантала в земной коре, вследствие чего к этим генетическим группам принадлежат важные промышленные типы месторождений указанных металлов [2]. Ведущую роль в составе тантало-ниобиевого оруденения как в карбонатитах,

так и в пегматитах играют в большинстве случаев минералы групп пирохлора и колумбита, — что создает необходимые предпосылки для сравнительного рассмотрения особенностей их эволюции в карбонатитовом и пегматитовом процессах.

Такая сопоставительная характеристика может служить частной, но весьма наглядной иллюстрацией и вместе с тем конкретизацией общих положений, выдвинутых в работе [1], на очень показательном минералогическом материале.

Карбонатиты

На ранних стадиях карбонатитового процесса, когда формируются меланократовые кальцитовые карбонатиты или фостерит-апатит-магнетитовые породы (камафориты, фоскариты), главным минералом-концентратором ниобия и тантала является темно-бурый пирохлор, по составу близкий гатчеттолиту, т.е. отличающийся повышенными содержаниями тантала (до 9–12% Ta_2O_5 , редко более) и урана, обычно также титана и иногда тория [3]. Отношение пятиоксидов тантала и ниобия в гатчеттолите варьирует от 1 : 4 до 1 : 8. В карбонатитах гатчеттолит, как правило, образует октаэдрические (иногда с узким поясом ромбододекаэдра) кристаллы и их сростки, в апатит-магнетитовых рудах — чаще тонкую вкрапленность зерен неправильной формы, но в общем также октаэдрического габитуса. В химическом составе гатчеттолита обычно отмечается значительный дефицит катионов группы А (в связи с вхождением высокозаряженных ионов радиоактивных элементов U^{4+} , Th^{4+} , и его кристаллохимическая формула имеет вид:



В естественном состоянии минерал почти всегда рентгеноаморфен (вследствие метамиктности), после прокаливания дает дифракционную картину, отвечающую неупорядоченной пирохлоровой структуре ($a_0 = 0,515–0,518$ нм; пространственная группа $Fm\bar{3}m$) либо — при далеко зашедшей аморфизации — серии возникающих вторичных фаз: ферсмиту, фергусониту и др.

В ходе карбонатитового процесса состав и конституция пирохлора претерпевают закономерные изменения; содержание тантала и урана в нем снижается, и минерал приближается к собственно пирохлору — $CaNa Nb_2 O_6 F$, с тантало-ниобиевым отношением порядка 1 : 100–1 : 200. Иногда, впрочем, возникают также разности, несколько обогащенные цериевыми землями и (или) торием ($Ca, Th TR_{Ce} Na$)₂ $Nb_2 (O, OH, F)$ ₇.

Существенно ниобиевый пирохлор "нормального" состава более характерен для лейкократовых кальцитовых карбонатитов (севитов). Такой пирохлор имеет более светлую желтовато-бурю окраску, часто довольно крупных (3–5 см, иногда до 1–2 см), причем в более крупнозернистых карбонатитах, как правило, присутствует и более крупнокристаллический пирохлор. Этот же пирохлор обрастает гатчеттолит и отчасти развивается по нему, образуя тонкие периферические зоны на кристаллах гатчеттолита. При этом габитус кристаллов может меняться от октаэдрического до кубоктаэдрического; иногда кубоктаэдрические кристаллы желтовато-бурого пирохлора включают в себя фантомы кристаллов темно-бурого, почти черного гатчеттолита октаэдрического габитуса [4]. Пирохлор II "нормального" состава дает в естественном состоянии (без термообработки) четкую дифракционную картину упорядоченной пирохлоровой структуры ($a_0 = 1,040–1,042$ нм; пространственная группа $Fd\bar{3}m$).

В мелкозернистых полосчатых амфибол-кальцитовых и отчасти доломитовых карбонатитах также присутствует светлый существенно ниобиевый пирохлор, но в виде более мелкой вкрапленности.

В дальнейшем, по мере смены кальцитовых и доломитовых карбонатитов анкеритовыми (и иногда сидеритовыми), отражающей снижение основности минералообразующих растворов [5] и повышением активности в них железа, начинается [3] колумбизация пирохлора (с образованием в качестве промежуточной фазы ферсмита $Ca Nb_2 O_6$).

При этом в наибольшей мере подвергаются колумбитизации гагчеттолитовые разновидности пирохлора, которые, следовательно, оказываются менее устойчивыми к воздействию гидротермальных растворов по сравнению с пирохлором П "нормального состава" (он, конечно, тоже претерпевает фермитизацию и колумбитизацию, но в гораздо меньшей степени). Развитие колумбита по гагчеттолиту сопровождается удалением тантала, и колумбиты из карбонатитов, безотносительно к тому, возникали они по гагчеттолиту, пирохлору или кристаллизовались самостоятельно (вне видимой связи с более ранними танталониобитами), всегда представляют собой существенно ниобиевые ферроколумбиты ($\text{FeO}/\text{MnO} \geq 3$, обычно ~ 12 ; см [3, 6, 7]). Бедность колумбитов из карбонатитов марганцем обусловлена геохимической спецификой карбонатитового процесса, для которого марганец вообще не характерен (в силу генетической связи карбонатитов со щелочными производными преимущественно ультраосновных и основных магм), но зато характерна высокая активность железа (вплоть до формирования крупных магнетитовых месторождений) и магния.

Преобладающая форма нахождения колумбита в карбонатитах — своеобразные губчатые псевдоморфозы по пирохлору (гагчеттолиту); наряду с ним (или несколько позже), обычно в подчиненном количестве, колумбит образует и самостоятельные кристаллы, а чаще — их сростки.

Прежде чем перейти к морфологическим особенностям кристаллов колумбита в карбонатитовых комплексах необходимо оговориться, что в данной работе все кристаллографические индексы, относящиеся к колумбиту-танталиту, приведены в соответствие с новой рентгеновской установкой колумбита, принятой во всем мире (см. [8–10]).

В этой установке, при которой достигается структурное соответствие между установками ромбических кристаллов колумбита и иксиолита, с одной стороны, и однозначно определенной ориентировкой структурно близких, но моноклинных кристаллов вольфрамита [8] и воджинита [11] — с другой, сохранена ячейка Брейтгаупта (1858) — Штурдиванта (1930), но в иной ориентировке, отвечающей пространственной группе *Pbcn*. От установки Шрауфа-Гольдшмидта, наиболее распространенной в отечественной литературе, новая установка отличается поворотом на 90° вокруг оси *c*, от ранее принимавшейся установки Дэна (1892) — выбором (величиной) элементарной ячейки. По существу эта новая установка означает возврат к самой ранней, первоначальной морфологической установке кристаллов колумбита по Дэна (1837). Матрица перехода к ней от установки Шрауфа-Гольдшмидта имеет вид $010/100/001$, — т.е. в этих установках взаимно перемещены оси *a* и *b*. В качестве рентгеновской она получила название установки Штрунца-Теннисон (1966), поскольку указанные авторы, опираясь на анализ Ф. Лавеса и др. [8], ввели ее в очередном издании "Минералогических таблиц" (1966) и с тех пор воспроизводят во всех последующих переизданиях.

Кристаллы колумбита в карбонатитах всегда имеют пластинчатый или таблитчатый по (100) габитус и вытянуты по [001], причем размер их по длинной оси — обычно 0,1–0,3, реже до 0,5 мм, но иногда достигает 1–1,5 мм. Чаще чем кристаллические индивиды, встречаются сростки мелких пластинчатых кристаллов. Характерной чертой облика кристаллов колумбита в карбонатитах является сглаженность, закругленность вершин, ребер и граней; огранка кристаллов, особенно их головок, усложнена возникновением многочисленных мелких, неравномерно развитых второстепенных граней, пригупляющих ребра между основными габитусными гранями. Эти второстепенные простые формы обычно неполногранны и, по наблюдениям В.Н. Квасницы и В.М. Крочука [7], принадлежат поясам [001], [011], [010], [012]. Указанные морфологические особенности кристаллов колумбита следует интерпретировать как признаки их позднейшего растворения.

Кристаллическая структура колумбитов из карбонатитов, по имеющимся данным, обычно характеризуется частичным разупорядочением, что вполне согласуется со специфическими условиями их формирования (малая глубинность, значительные температурные градиенты).

Наконец, на заключительном этапе формирования карбонатитовых месторождений, когда, в частности, отмечается повышение активности в растворах фтора, стронция, бария, редких земель, вновь спорадически появляется пироклор, в виде мелких правильных кубооктаэдрических или даже кубических кристаллов, обычно почти прозрачных, нарастающих на стенки пустот (полостей выщелачивания) в кавернозных анкеритовых карбонатитах. Эта поздняя генерация пироклора имеет существенно ниобиевый состав и резко обогащена барием и (или) стронцием, т.е. представлена (в разных массивах) панданитом, Sr-панданитом или Sr-пироклором; ее появление отражает сочетание высокой активности фтора с волнообразным повышением активности минералобразующих растворов на посткарбонатитовом этапе [5], весьма рельефно подчеркнутым, в частности, ростом активности стронция и бария. Именно к посткарбонатитовому этапу следует относить те явления растворения колумбита, которые явственно фиксируются в их внешнем облике и были отмечены выше.

Сопоставление кристалломорфологических особенностей последовательно возникающих генераций пироклора в карбонатитах позволяет говорить о существовании определенной направленности в появлении габитусных простых форм на кристаллах пироклора и, соответственно, о закономерной эволюции облика последних в ходе карбонатитового процесса: от октаэдрического через кубооктаэдрический к кубическому, по мере снижения температуры (от ранних стадий к поздним). Эта последовательность развития граней на кристаллах пироклора, отвечающая ряду $\{111\} \rightarrow \{110\} \rightarrow \{100\}$, была впервые подмечена Н.З. Евзиковой [4].

Если не считать возникновения (в качестве минералогических раритетов) бариевых и стронциевых пироклоров на завершающих стадиях формирования карбонатитовых месторождений, общая тенденция эволюции танталониобатов на протяжении всего собственно карбонатитового процесса, т.е. на фоне направленного уменьшения основности минералообразующей среды [5], в кристаллографическом аспекте проявлена в смене кубических минералов ромбическими. Иначе говоря, снижению температуры минералообразования в карбонатитовом процессе отвечает снижение симметрии возникающих минеральных фаз танталониобатов¹. С геохимических и кристаллохимических позиций указанная закономерность находит объяснение в параллельном уменьшении основности среды [5], с соответствующим падением активности кальция (как наиболее сильного основания, доминирующего в карбонатитовом процессе) и повышением активности железа, — что реализуется сначала в постепенном снижении роли крупных катионов в решетке танталониобатов (переход от пироклора $A_2B_2X_7$ к ферсмиту AB_2O_6), а затем — в замене их более мелкими — Fe^{2+} (смена ферсмита колумбитом). Это, естественно, приводит к уменьшению координационного числа катионов группы А и формы их координационных полиэдров (куб — "закрученный" куб — искаженный октаэдр), а тем самым — к перестройке всего структурного мотива (от субкаркасного к субслоистому типу), сопровождающейся снижением общей симметрии решетки.

Пегматиты

В редкометальных (литиевых) пегматитах, в отличие от карбонатитов, состав минералов группы колумбита-танталита меняется в широком диапазоне содержаний основных компонентов — от собственно колумбитов, содержащих не более 10% Ta_2O_5 при $FeO/MnO \geq 1$, до танталитов и манганотанталитов; наоборот, минералы структурного типа пироклора представлены в основном существенно танталовыми

¹ Ферсмит и колумбиту формально приписывается одна и та же пространственная группа D_{2d}^{14} — $Pbcn$ (или $Pnca$, $Pcan$ — в зависимости от принятой установки); но действительная симметрия ячейки колумбитов, по-видимому, в ряде случаев ниже, особенно у частично разупорядоченных разновидностей, поскольку в данном случае статистическое распределение Fe и Nb по октаэдрическим признакам вызывает, из-за большой разницы в размерах этих ионов, сильное дополнительное искажение координационных октаэдров и общую деформацию решетки, тем самым снижая ее симметрию [12], с. 148–149.

членами — микролитами и джалмаитами (уранмикролитами), в составе которых содержание тантала колеблется в узких границах.

Картина взаимоотношений минералов обеих названных групп в пегматитах несколько затушевывается двумя осложняющими факторами: многообразием минеральных форм тантала в пегматитах (к ниобию это относится в меньшей степени) и "вмешательством" олова — характерного элемента редкометалльных пегматитов, при определенных условиях начинающего играть важную роль в кристаллохимии танталовых минералов (появление оловотанталатов типа иксиолита и воджинита, и иногда также других олово-танталовых минералов — например, торолита). Кроме того, необходимо отметить варьирующую степень упорядоченности минералов структурно-го типа колумбита в пегматитах, где наряду с достаточно упорядоченными колумбит-танталитами и танталитами появляются их в различной степени разупорядоченные разновидности, вплоть до "псевдоиксиолитов" [13] — полностью неупорядоченных минералов с иксиолитовой структурой (при отсутствии в их составе олова). В пегматитах известны также моноклинный танталит со структурой воджинита (но с Fe^{3+} вместо Sn) и тапиолит или старингит (оловотапиолит).

Рассмотрим поэтому вначале более простой случай, когда олово в пегматитах либо отсутствует, либо (чаще) практически целиком сосредоточено в касситерите, а олово-танталаты не образуются. Такие условия обычны для полей редкометалльных пегматитов, формирующихся на относительно больших глубинах; типоморфным минералом литиевых пегматитов в подобных полях является первичный сподумен. Развитие пегматитового процесса в этих полях маркируется появлением следующих главнейших минеральных типов пегматитов (нередко участвующих в единой пространственной зональности пегматитового поля, в направлении от его лежачего бока к висячему):

колумбит-берилловые пегматиты — сподуменовые пегматиты — сподумен-берилл-танталитовые пегматиты — лепидолит-микролитовые пегматиты.

Слева направо в этом ряду растет интенсивность проявления поздних стадий пегматитового процесса, выраженных в развитии аутометасоматической альбитизации, грейзенизации, лепидолитизации.

Минералы тантала и ниобия в таких пегматитовых полях представлены главным образом группой колумбита-танталита; лишь на поздних стадиях пегматитового процесса появляются микролит и — обычно в весьма ограниченных количествах — более редкие танталовые минералы: симпсонит, стибियो- и бисмутотанталит и др.

Особенности эволюции минералов группы колумбит-танталита в пегматитовом процессе и их взаимоотношения между собой и с микролитом были в свое время детально разобраны, применительно к рассматриваемому более простому случаю, А.И. Гинзбургом [14]². В основных чертах они сводятся к следующему.

В минералах группы колумбита-танталита в ходе пегматитового процесса повышается величина Ta/Nb — и Mn/Fe -отношений: состав этих минералов меняется от собственно колумбитов с 10–20% (иногда до 30%) Ta_2O_5 , при $Mn/Fe \leq 1$ (блоковые колумбит-берилловые пегматиты, ранние стадии формирования сподуменовых пегматитов) через колумбит-танталиты с 40–50% Ta_2O_5 и $Mn/Fe \sim 1$ (сподуменовые пегматиты и ранние стадии формирования сподумен-берилл-танталитовых пегматитов), ниоботанталиты и танталиты с содержанием Ta_2O_5 от 50–60 до 75–78% и $Mn/Fe > 1$ (сподумен-берилл-танталитовые пегматиты) к практически безжелезистым красно-коричневым полупрозрачным манганотанталитам (альваролитам), содержащим 80–85% Ta_2O_5 (лепидолит-микролитовые пегматиты, включая соответствующие им по составу участки тел сподумен-берилл-танталитовых пегматитов).

От этой основной схемы иногда (при весьма высоких концентрациях тантала) наблюдаются некоторые частные отклонения: например, наряду с колумбит-танталитами и танталитами возникает тапиолит ([15], с. 39–41), причем, как правило, желе-

² Обобщенная схема эволюции тантало-ниобатов в пегматитовом процессе дана А.И. Гинзбургом в [12], с. 47–49 и вклейка.

зистый ($Mn\ O/FeO \approx 1 : 5-1 : 6$); параллельно с манганотанталитами появляются симпсонит, бисмутотанталит и др.

Колумбиты колумбит-берилловых пегматитов представлены толстотаблитчатыми по (100) и удлинёнными по [001] кристаллами с наиболее развитыми формами: a (100), e (010), c (001), а также m (110), n (310), e (021) или u (111), иногда o (311) и k (101); характерны двойники по e (021). Колумбиты и колумбит-танталиты сподуменовых пегматитов, отчасти ниоботанталиты сподумен-берилл-танталитовых пегматитов образуют весьма тонкопластинчатые по (100) кристаллы ("листоватые" колумбиты А.И. Гинзбурга) с габитусными гранями a (100), e (021), u (111), o (311), g (310), реже c (001); также отмечаются двойники по (021). Для колумбит-танталитов и ниоботанталитов сподумен-берилл-танталитовых пегматитов более характерен изометричный и короткопризматический по [001] габитус с основными формами c (001) или (реже) f (302), a (100), b (010), m (110), g (310), для "копьевидных" (по А.И. Гинзбургу) танталитов, встречающихся в тех же пегматитах, — бипирамидальный облик с преобладающими гранями u (111), отчасти s (221), o (311) или n (121). Наконец, манганотанталиты образуют преимущественно выделения неправильной формы, но в целом уплощенно-призматического габитуса.

Наблюдается прямое соответствие между поперечными размерами пластинок "листоватых" колумбитов (колумбит-танталитов) и вмещающего их альбита: наиболее крупные кристаллы приурочены к клевеландиту, самые мелкие — к сахаровидному альбиту, при этом в агрегатах клевеландита, сложенных, как известно, розетками пластинчатых кристаллов альбита, "листоватый" колумбит также склонен к образованию радиально-лучистых сростков резко вытянутых по 001 и узких по 010 пластинчатых индивидов типа "колумбитовых солнц"; подобные же сростания отмечаются и для узкопластинчатых кристаллов колумбит-танталита. Размеры выделений колумбит-танталита, как и большинства других минералов пегматитов, в целом возрастают к центру жил, где сростки его изометричных кристаллов часто приобретают неправильную форму при весьма внушительных размерах: их масса достигает нескольких килограммов и даже десятков, а в отдельных случаях — первых сотен килограммов. Выделения манганотанталита тоже нередко бывают довольно крупными.

Таблитчатые кристаллы колумбита обычно имеют размеры по [011] 3–4 см, по [010] 3–5 мм, иногда до 10 × (1–2) см. Кристаллы "листоватых" колумбитов гораздо мельче, особенно в агрегатах сахаровидного альбита: до 2–5 мм по [001], в среднепластинчатом альбите они имеют длину до 5–10 мм, а в клевеландите — 5–8, реже до 10 см (при толщине по [100] не свыше 1 мм). Зерна "копьевидного" танталита обычно не крупнее 3–5 мм.

Состав минералов группы колумбита — танталита, как правило, закономерно меняется в пределах индивидуальных пегматитовых тел — от их периферии к центру, причем диапазон этого изменения определяется минеральным типом пегматита. Так, в колумбит-берилловых пегматитах кристаллы колумбита вообще появляются преимущественно во внутренних блоковых зонах, а в краевых зонах встречаются редко; общий интервал изменения содержания в них Ta_2O_5 от 10% до 20%, реже до 25–30%. В сподуменовых пегматитах к внешним частям жил тяготеют собственно колумбиты с содержанием Ta_2O_5 15–20% (реже до 30%), к внутренним — колумбит-танталиты, содержащие 35–45% Ta_2O_5 . Наконец, в сподумент-берилл-танталитовых пегматитах аналогичным образом распределяются колумбит-танталиты с 40–45% Ta_2O_5 , ниоботанталиты с 50–55% Ta_2O_5 и танталиты с 70–75% Ta_2O_5 (в "копьевидных" танталитах содержание Ta_2O_5 составляет 75–78%). Манганотанталиты появляются обычно в раздувах мощных тел этого типа.

Указанные вариации состава колумбитов-танталитов коррелируются с распределением в пегматитах продуктов их автометасоматического изменения. Так, в почти не альбитизированных колумбит-берилловых пегматитах присутствуют только толстотаблитчатые кристаллы бедного танталом железистого колумбита ($Ta_2O_5/Nb_2O_5 \approx 1 : 6-1 : 2$, редко до 1 : 1,5; $MnO/FeO \approx 1 : 2-1 : 2,5$), образование которого свя-

зывается с развитием кварц-мусковитового замещающего комплекса. С процессами альбитизации пегматитов связано образование тонкопластинчатых танталоколумбитов с танталониобиевым отношением 1:2–1:1,5, в которых содержание Ta_2O_5 возрастает до 25–30%, и колумбит-танталитов с Ta/Nb и $Mn/Fe \approx 1$, содержащих до 40–45% Ta_2O_5 (сподуменовые пегматиты). Ниоботанталиты (до 55% Ta_2O_5) и танталиты (до 75–78% Ta_2O_5), при $Mn/Fe \approx 1$, характерные для сподумен-берилл-танталитовых пегматитов, кристаллизуются в основном на протяжении стадии грейзенизации; в частности, "копьевидные" танталиты тесно ассоциируют с так называемым "альбит-грейзенами" А.И. Гинзбурга, представленными мелкозернистым кварц-альбит-мусковитовым агрегатом. К аналогичным образованиям тяготеет и тапиолит (когда он вообще присутствует в пегматитах). Манганотанталиты, появлением которых завершается эволюция минералов группы колумбита-танталита в пегматитовом процессе, формируются в начале стадии лепидолитизации. Соответственно, танталиты и манганотанталиты, как правило, тяготеют к грейзенизованным и лепидолитизованным участкам во внутренних частях пегматитовых тел, часто располагающимися под кварцевыми ядрами (особенно в раздувах жил).

А.И. Гинзбург [14] подчеркивает гетерогенный характер внутреннего строения выделений некоторых минералов группы колумбита-танталита в редкометалльных пегматитах. Следует, однако, заметить, что прямые определения содержания тантала в различных компонентах подобных неоднородных выделений отсутствуют, а наблюдаемые существенные различия в их поведении по отношению к HF могут объясняться не только разным составом, но разной степенью упорядоченности, поскольку ныне установлено иными методами (В.Л. Лаврова, Н.В. Петрова и др., 1983г.), что скорость растворения в кислотах неупорядоченных разновидностей минералов структурного типа колумбита в 8–10 раз выше, чем упорядоченных (при постоянном или близком составе).

Анализ имеющихся в настоящее время рентгенометрических данных [12] свидетельствует о том, что в рассматриваемом более простом случае полей литиевых пегматитов со сподуменом неупорядоченные разности колумбитов и танталитов не пользуются столь широким распространением, как в следующем случае (см. ниже). Тем не менее, частично неупорядоченные минералы в этих пегматитах развиты, что особенно относится к более ранним колумбитам и колумбит-танталитам (вплоть до ниоботанталитов), в меньшей степени — к собственно танталитам (с содержанием 66–67% Ta_2O_5). Поздние "копьевидные" танталиты и манганотанталиты в таких пегматитах, по-видимому, обычно характеризуется высокой степенью упорядочения. Таким образом, в ходе пегматитового процесса степень упорядоченности минералов структурного типа колумбита возрастает, а следовательно — повышается и реальная симметрия их решетки.

В самом конце пегматитового процесса, а точнее — на стадии интенсивного развития лепидолитизации, в пегматитах появляется микролит, при этом иногда в столь больших количествах, что становится объектом добычи. Микролит способен развиваться по всем более ранним танталовым минералам пегматитов, с которыми он пространственно ассоциирует, т.е. по танталиту, манганотанталиту, симпсониту, стибитотанталиту и др. Микролиты в пегматитах характеризуются большим разнообразием окрасок (обычно светлых: желтых, зеленоватых, розоватых и др., до бесцветных) и заметными (по содержанию элементов-примесей) вариациями состава, отражающего состав тех минералов, по которым микролит развивался (отсюда — появление в составе микролитов повышенных содержаний алюминия, сурьмы, висмута, титана, ниобия, редких земель, бария и др.).

Наиболее широко распространен процесс микролитизации манганотанталитов и танталитов. Наблюдаются типичные кокардовые структуры обрастания зерен этих минералов тонкокристаллическим агрегатом микролита, который проникает также по трещинкам внутрь выделений танталита (манганотанталита) и замещает их с образованием частичных, а подчас и полных псевдоморфоз. Известны, например,

псевдоморфозы микролита по стибитотанталиту, в свою очередь, развившемуся по манганотанталиту.

Наряду с псевдоморфозами и тонкозернистыми агрегатами, "привязанными" к кристаллам манганотанталита и танталита, микролит образует и самостоятельные мелкие кристаллы октаэдрического или кубооктаэдрического габитуса. В некоторых месторождениях — как правило, там, где танталит и особенно манганотанталит отсутствуют, микролит встречается преимущественно в виде кристаллов, образующих вкрашенность в агрегатах породообразующих минералов — клевеландите, лепидолите. В таких случаях иногда возникают две генерации микролита, более ранняя из которых (тяготеющая к клевеландиту) бывает обогащена ураном (вплоть до образования джалмаита), а более поздняя (ассоциирующая с лепидолитом) — представлена собственно микролитом. Характерный пример описан В.А. Корнетовой [16].

Джалмаиты (содержание иногда до 15% $UO_2 + UO_3$) отличаются темно-бурой окраской и обычно метамиктны. По наблюдениям В.А. Корнетовой [16], их кристаллы богаты формами: помимо габитусных граней октаэдра (111), на них бывают развиты грани куба (100), ромбододекаэдра (110) и тригонтриоктаэдра (113). Такая огранка характеризует кристаллы темной разновидности урансодержащего микролита I, возникающей вначале; в ходе кристаллизации микролит светлеет (из бурого становится желтым), и облик его кристаллов несколько меняется, представляя собой комбинацию доминирующего октаэдра с узким поясом (110). Встречаются и зональные кристаллы микролита I, темные во внутренних частях и более светлые во внешних, форма которых соответственно изменилась в процессе роста (наружная огранка проще огранки темных фантомов).

Светлоокрашенные кристаллы микролита II имеют простую форму правильных октаэдров.

Содержание Nb_2O_5 10–11% является для микролитов из пегматитов максимальным; как правило, в них присутствует не более 5–6%, а чаще 0,5–2% Nb_2O_5 , тогда как содержание Ta_2O_5 достигает нередко 75–80%. Микролит — самый богатый танталом из обычных танталовых минералов пегматитов; даже микролитовые концентраты (получаемые, например, из пегматитов Алту-Лигонья, Мозамбик) содержат до 70% Ta_2O_5 . Образование микролита знаменует собой завершение геохимической тенденции к накоплению тантала и повышению Ta/Nb — отношения (а также к понижению роли железа), прослеживаемой на всем протяжении пегматитового процесса.

В некоторых случаях наиболее поздняя генерация микролита в пегматитах бывает представлена рейкебурином, содержащим около 5% BaO .

Микролит тесно ассоциирует с фторсодержащими минералами — лепидолитом, амблигонитом, апатитом; он образуется в условиях, когда повышение активности фтора совпадает с некоторым повышением щелочности среды — на спаде волны кислотности, выраженном в формировании лепидотового замещающего комплекса, непосредственно вслед за стадией грейзенизации (отвечающей максимуму этой волны). Такая обстановка благоприятствует кристаллизации минералов, которые сочетают в своем составе фтор и катион, являющийся сильным основанием, — в частности, кальций (apatит, микролит) или даже барий (рейкебурит).

Таким образом, в ходе пегматитового процесса (в рассматриваемом более простом варианте) эволюция минералов структурных типов колумбита и пирохлора имеет в целом обратную направленность по сравнению с их эволюцией в карбонатитовом процессе:

а) в пегматитах эта эволюция протекает в направлении от колумбитов через колумбит-танталиты, ниоботанталиты и танталиты к манганотанталитам и микролитам, причем степень упорядоченности последовательно возникающих минералов группы колумбита-танталита имеет тенденцию к повышению; в указанном ряду также прогрессивно возрастает содержание тантала в более поздних минералах и соответственно величина Ta/Nb — отношения; параллельно уменьшается активность железа, а Mn/Fe — отношение при образовании манганотанталитов проходит через максимум;

б) минералы группы колумбита-танталита выделяются в основном в виде кристаллов, более или менее хорошо образованных, тогда как микролиты — минералы структурного типа пирохлора — в значительной мере в виде тонкокристаллических агрегатов и псевдоморфоз по танталиту (манганотанталиту, стибитотанталиту и др.);

в) симметрия возникающих минералов (с учетом различий в степени упорядоченности колумбитов-танталитов) в целом возрастает в ходе пегматитового процесса; частично разупорядоченные колумбиты и колумбит-танталиты с пониженной ромбической симметрией ячейки сменяются более высокосимметричными упорядоченными танталитами и манганотанталитами, а затем кубическими микролитами; появление в качестве промежуточных фаз тригонального симпсонита или ромбических стибии и бисмутотанталита, иногда также тетрагонального тапиолита лишь подчеркивает эту тенденцию (ср. с появлением ферсмита в карбонатитах);

г) морфология кристаллов микролита от ранней генерации к поздней упрощается; дополнительные простые формы (113), (100), (110) исчезают в указанной последовательности, и кристаллы приобретают форму правильных октаэдров (111).

Несколько более сложная картина наблюдается в полях редкометальных пегматитов меньшей глубинности, когда характеристическим минералом литиевых пегматитов становится петалит (нередко появляется также эвкрипит), а основная масса присутствующего в них сподумена представляет собой продукт распада петалита с образованием агрегата сподумена и кварца.

Для таких полей (обычно представленных сериями этажно расположенных полого-залегающих тел) характерна вертикальная зональность в распределении минеральных типов пегматитов, часто комбинирующая с горизонтальной зональностью. В этой зональности, по сравнению с рассмотренным выше случаем, место сподуменовых пегматитов занимают петалитовые: а место сподумен-берилл-танталитовых пегматитов — петалит-танталит-воджинитовые.

Концентрации тантала в подобных пегматитовых полях, как правило, более высокие, чем в полях сподуменового типа, рассмотренных ранее. Это обстоятельство проявляется уже на ранних стадиях пегматитового процесса: типичные колумбиты для таких полей не характерны, и эволюция минералов структурного типа колумбита начинается по существу сразу с колумбит-танталитов, содержащих 30–40% Ta_2O_5 при $Mn/Fe \approx 1$.

Весь дальнейший ход эволюции протекает при низкой активности железа, так что среди танталитов в этих пегматитах преобладают существенно марганцовистые разновидности. Кроме того, в полях рассматриваемого типа весьма широкое развитие получают неупорядоченные (частично или полностью) разновидности колумбит-танталитов и танталитов, вплоть до полностью разупорядоченных колумбит-танталитов с иксиолитовой структурой (так называемые псевдоиксиолиты — см. [13, 17, 18]). Так, например, оценка степени упорядоченности минералов группы колумбита-танталита (включая иксиолит и псевдоиксиолит) в одном из пегматитовых месторождений Восточной Сибири по рентгенометрической методике А.И. Комкова [19] показала колебания значений S от 0,0–0,2 (иксиолиты, псевдоиксиолиты) до 0,9–1,0 (упорядоченные танталиты), безотносительно к содержанию олова и железа (как правило, при низкой железистости); преобладают значения S 0,5–0,7. Широкое распространение разностей колумбит-танталитов со значительным разупорядочением ионов железа устанавливается также с помощью мессбауэровской (ЯГР) спектроскопии, а вариации степени упорядоченности катионов в слое колумбитовой структуры — методом ИКС.

Далее, в силу того, что такие поля формируются при более высокой фугитивности кислорода, марганец и тем более железо в присутствующих в подобных пегматитах танталитах нередко претерпевают частичное окисление до трехвалентного состояния, что в свою очередь приводит к появлению в этих пегматитах моноклинных танталитов со структурой воджинитового типа.

Наконец, наиболее, пожалуй, яркой отличительной чертой подобных пегматитов является широкое развитие в них наряду с касситеритом оловотанталатов — иксиолита и особенно воджинита [11, 20, и др.]. В некоторых месторождениях оловотанталаты

приобретают значение главных компонентов танталовых руд (воджинитовые концентраты месторождения Берник-Лейк, провинция Манитоба, Канада), но чаще они входят в состав танталовых руд и концентратов наряду с танталитом и микролитом. В подобных пегматитах возникают и другие олово-танталовые минералы, например, торолит, старингит.

Поздние стадии пегматитового процесса при формировании петалитовых и петалит-воджинитовых пегматитов протекают в условиях весьма высокой активности фтора; наряду с лепидолитом для них очень характерен топаз. Естественно, что эволюция танталовых минералов и здесь завершается образованием микролита, который, однако, развивается не только по танталиту или псевдоиксиолиту, но в значительной мере также по олово-танталовым минералам: иксиолиту, воджиниту, торолиту; это, конечно, вызывает некоторые особенности состава таких микролитов (прежде всего, появление в них олова).

Возникновение олово-танталатов, как и разупорядоченных форм танталитов, в таких пегматитах, очевидно, определяется специфическими геологическими условиями формирования подобных полей (малая глубина, высокие температурные градиенты, большие скорости остывания и т.д.).

Оловотанталаты возникают частью еще на стадии альбитизации (иксиолит), частью на стадии грейзенизации (воджинит, постоянно и тесно ассоциирующий с агрегатом мелкочешуйчатой зеленой слюдки — рубидиевого или литиево-рубидиевого мусковита). На стадии лепидолитизации по этим минералам образуется моноклинный танталат олова торолит SnTa_2O_6 , а затем перечисленные минералы частично замещаются микролитом (с выделением касситерита). Поэтому в агрегатах лепидолита указанные минералы могут присутствовать лишь в качестве реликтов, а преобладающее развитие приобретают микролит и касситерит. Микролит наблюдается в виде самостоятельных мелких светлокрасных (в разные бледные тона, вплоть до бесцветных, но чаще желтые) правильных октаэдрических кристаллов, а также в виде губчатых псевдоморфоз по более ранним танталовым минералам.

Количественные соотношения обеих форм развития варьируют в различных месторождениях и даже в различных участках одного пегматитового тела. В отдельных случаях появляется более ранняя генерация микролита, представленная темнокрасными кристаллами его урансодержащей разновидности (вплоть до джалмаита — см. [21]).

Устанавливается [17, 18, 22–25], что микролитизации особенно подвержены частично или полностью разупорядоченные разновидности танталита-псевдоиксиолит и разупорядоченный манганотанталит, тогда как упорядоченные танталиты замещаются микролитом в значительно меньшей степени; по всей видимости, это обусловлено резким различием в растворимости упорядоченных и неупорядоченных модификаций танталита (см. выше). Вместе с тем, микролит весьма "охотно" развивается по олово-танталовым минералам, не отдавая особого предпочтения ни одному из них. Он одинаково легко замещает и полностью разупорядоченный ромбический иксиолит $(\text{Ta}, \text{Nb}, \text{Sn}, \text{Fe}, \text{Mn})_4\text{O}_8$, и моноклинный воджинит, представляющий собой упорядоченную форму иксиолитового структурного типа¹ (на практике больше приходится сталкиваться с развитием микролита по воджиниту, поскольку эти два минерала чаще ассоциируют между собой); в обоих случаях микролитизация, как уже упоминалось, сопровождается образованием касситерита. Последнее обстоятельство обнаруживает причину той легкости, с которой оловотанталаты (включая столь труднорастворимый кислотами минерал как воджинит) подвергаются микролитизации: дело здесь не в большей или меньшей растворимости минералов, а в том, что оловотанталаты оказываются устойчивыми

¹ Пространственная группа воджинита определена пока не вполне точно: более вероятно центричная группа $C_{2h}^2 - C2/c$, при которой в решетке возможны лишь три неэквивалентные катионные позиции, и формула минерала имеет вид: $\text{Mn}(\text{Sn}, \text{Ta}, \text{Ti}, \text{Fe})(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_8$ [9]; однако при ацентричной пространственной группе $C_s^4 - Cc$ возможны 4 катионных позиций, т.е. формула приобретает вид: $\text{Mn}(\text{Sn}, \text{Ta}, \text{Ti}, \text{Fe})(\text{Ta}, \text{Nb})\text{TaO}_8$ [25].

лишь в узком диапазоне физико-химических условий, на коротком отрезке пегматитового процесса, завершающемся стадией грейзенизации; когда в конце процесса, на спаде полны кислотности, повышается активность фтора, оловотанталаты становятся неустойчивыми и распадаются с выделением олова в форме касситерита, а тантал в этой обстановке, естественно, образует микролит.

Даже в тех участках пегматитовых тел, где микролит присутствует преимущественно в виде кристаллов и на первый взгляд производит впечатление самостоятельного образования, более детальные исследования по особенностям его состава, присутствию мелких реликтовых включений и т.п. признакам выявляют возможность возникновения этих кристаллов за счет воджинита или богатого танталом псевдоиксиолита, иногда также торолита.

С помощью электронной микроскопии удалось недавно проследить самые начальные стадии развития микролита по воджиниту на примере одного из месторождений восточной Сибири; на снимках отчетливо фиксируются развивающиеся по воджиниту мельчайшие глобулярные образования, идентифицированные как микролит посредством микродифракции; в дальнейшем ходе процесса эти глобулы постепенно трансформируются в столь же мелкие, но уже вполне индивидуализированные правильные октаэдрические кристаллики (Л.Л. Розовская, 1980 г.).

Воджинит — весьма богатый танталом минерал; в нем содержится 70–75% Ta_2O_5 . Примерно такого же уровня достигает содержание Ta_2O_5 в высокотанталовых разновидностях торолитов, нередко развивающихся по воджинитам. Тем не менее микролиты, замещающие эти минералы, еще богаче танталом и содержат до 80% Ta_2O_5 .

У оловотанталатов (или при вхождении в решетку танталата окисного железа) процессы упорядочения приводят к снижению симметрии до моноклинной.

Соответственно появление оловотанталатов в петалитовых пегматитах вызывает заметное "нарушение" в общем ходе эволюции минералов группы колумбита-танталита: по мере развития пегматитового процесса здесь ромбические минералы (часто разупорядоченные, т.е. с пониженной ромбической симметрией) сначала сменяются моноклинными (воджинитом, торолитом) или сосуществуют с ними, а уж затем появляется кубический микролит. Новоджинит и иксиолит представляют особый структурный тип (хотя и родственной колумбитовому); в еще большей степени это относится к торолиту. Если же ограничиться рассмотрением эволюции собственно колумбит-танталитов, то и в данном, несомненно более сложном случае отмеченные выше общие тенденции сохраняют свое значение.

С кристаллохимических позиций в какой-то мере "перекликается" образование воджинита в пегматитах и минералов структурного типа циркелита (в частности, ниобиевого циркелита) в карбонатитах. И воджинит, и циркелит принадлежат к одной и той же пространственной группе моноклинной сингонии ($C2/c$ или Cc), вследствие чего они как бы "выпадают" из общего эволюционного ряда; циркелиты тесно ассоциируют с кубическим пироксеном (гачеттолитом) и сами приобретают внешнюю (морфологическую) псевдотригональную симметрию, которую стремятся еще повысить до псевдокубической в характерных для них сложных двойниковых сростках. По-видимому, кристаллохимическая функция Sn^{4+} в оловотанталатах сопоставима с ролью Zn^{4+} в ниобоцирконатах; вхождение обоих ионов в состав титанотанталониобатов служит той причиной, которая ведет к увеличению числа структурно неэквивалентных катионных позиций в решетке минералов, а следовательно, к снижению симметрии их ячейки, — чем и вызываются в обоих случаях однотипные отклонения от ведущих тенденций изменения симметрии минералов ниобия и тантала в ходе карбонатитового и пегматитового процессов.

Петалитовые пегматиты иногда появляются в пределах полей сподуменовых пегматитов, — по-видимому, в тех случаях, когда на отдельных участках поля пегматиты, в силу причин геологоструктурного характера, смогли проникнуть на более высокий гипсометрический уровень в земной коре, либо же вследствие каких-то особых обстоятельств значительно упало внутреннее давление в пегматитовых камерах.

Но каковы бы ни были причины возникновения петалитовых пегматитов в полях сподуменовых пегматитов, в рамках настоящей работы интересно обратить внимание на тот замечательный факт, что стоит появиться в подобных полях петалитовым пегматитам, как в них немедленно обнаруживаются и разупорядоченные танталиты, и оловотанталаты (включая воджинит [27]), а зачастую и горолит, — т.е. весь ход минералообразования в пегматитовом процессе следует схеме в второго из рассмотренных выше вариантов.

Выводы. 1. Геохимическая направленность эволюции минералов структурных типов пирохлора и колумбита в редкометальных карбонатитах и пегматитах во многом противоположна:

а) карбонатитовый процесс характеризуется тенденцией к последовательному возникновению минералов, все более обогащенных ниобием и более бедных танталом; в пегматитовом процессе имеет место обратная тенденция прогрессивного обогащения танталом поздних минералов (как правило, с соответствующим уменьшением величины Nb/Ta — отношения);

б) минералообразование в карбонатитах протекает при низкой активности марганца (что отражается на составе карбонатитовых колумбитов), тогда как в пегматитах, вплоть до самых поздних стадий их формирования, активность марганца возрастает, и соответственно убывает Fe/Mn-отношение (приближающееся в манганотанталитах и марганцовистых воджинитах к нулевому значению);

в) в карбонатитах, особенно на ранних стадиях, отмечается высокая активность титана и циркония, что проявляется в широком развитии титано- и ниоботитаноцирконатов типа циркелита; в пегматитах, особенно на поздних стадиях, наблюдается высокая активность олова, что при определенных условиях может приводить к образованию оловотанталатов типа воджинита;

г) в редкометальных пегматитах, по сравнению с карбонатитами, весьма низка активность кальция и редких земель (особенно цериевых), что также отражается на составе минералов ниобия и тантала, возникающих в обоих случаях.

2. В результате этого минералы групп пирохлора и колумбита в карбонатитах и пегматитах возникают в целом в обратной последовательности: на протяжении карбонатитового процесса среди ниобиевых (и танталсодержащих) минералов резко доминирует пирохлор (на ранних стадиях — гатчеттолит), а колумбит появляется лишь к концу процесса; наоборот, в пегматитах вплоть до самых поздних стадий преобладают минералы ряды колумбита-танталита, и микролит — минерал структурного типа пирохлора — возникает лишь к концу процесса. При этом минералы обеих групп — колумбита и пирохлора — в пегматитах значительно богаче танталом, чем в карбонатитах; колумбиты из карбонатитов всегда представлены существенно ниобиевыми разностями, а минералы группы пирохлора в пегматитах — существенно танталовыми членами типа микролита. Появление поздних Ba- и Sr-пирохлоров на посткарбонатитовом этапе, однако в какой-то мере параллелизуется с возникновением микролита (и особенно рейкебурита) на завершающей стадии пегматитового процесса.

3. В соответствии с иной последовательностью образования разнятся и формы выделения минералов; так, в карбонатитах колумбитам, развивающимся в основном по более ранним пирохлорам и гатчеттолитам, присущи формы выделения (губчатые псевдоморфозы), близкие известным в пегматитах формам развития микролитов (замещающих танталиты, манганотанталиты, иксиолиты, воджиниты и другие более ранние танталовые минералы).

Любопытно, что габитус кристаллов пирохлора в карбонатитах эволюционирует в направлении, обратном изменению габитуса последовательных генераций микролита в пегматитах; при этом простые формы на кристаллах пирохлора в карбонатитах появляются в последовательности, в целом обратной порядку исчезновения соответствующих граней на кристаллах микролита в пегматитах.

4. Кристаллографический аспект эволюции минералов ниобия и тантала в карбонатитах и пегматитах также характеризуется в целом проявлением противоположных тен-

денций: если в карбонатах титанотанталониобаты эволюционируют в направлении понижения симметрии кристаллов последовательно возникающих минералов по ряду пироклор → ферсмит → колумбит (с отклонением на ранних стадиях вследствие кристаллохимического "вмешательства" циркония), то в пегматитах ведущей тенденцией является повышение симметрии в ряду: преимущественно разупорядоченные колумбиты и колумбит-танталиты → преимущественно упорядоченные танталиты и манганотанталиты → микролиты (с отклонением на поздних стадиях в случае кристаллохимического "вмешательства" олова).

5. При всем том и в карбонатитовом, и в пегматитовом процессах образование поздних минеральных фаз ниобия (карбонатиты) и тантала (пегматиты) тесно "привязано" к ранее возникшим тантало-ниобиевым минералам. Это свидетельствует о большой инертности поведения ниобия (в меньшей мере тантала) в карбонатитовом процессе и тантала (в меньшей мере ниобия) — в пегматитовом. Взаимоотношения минералов структурных типов пироклора и колумбита в карбонатитовом и пегматитовом процессах однозначно свидетельствуют о том, что никакого дополнительного привноса ниобия (тантала) на поздних стадиях формирования карбонатитов (пегматитов) не происходит; все минералы ниобия (тантала) и их различные генерации, появляющиеся в ходе карбонатитового (пегматитового) процессов, формируются за счет материала ранее образованных минералов — либо путем непосредственного их замещения, либо в результате их растворения и переотложения. При этом величина Nb/Ta — отношения во вновь возникающих минеральных фазах, а тем самым и уровень концентрации ниобия (тантала) в карбонатах (пегматитах), регулируется изменением величин коэффициентов распределения Nb и Ta между порвыми растворами и твердой фазой в зависимости от эволюции физико-химических параметров системы (температуры, режима основности-кислотности, отчасти давления, а также валового катионно-анионного состава растворов, изменяющегося с понижением температуры в ходе реакций минералообразования).

Иными словами, поступление ниобия и тантала и в случае карбонатитов, и в случае пегматитов происходило одноактно, а дальнейшее поведение этих элементов, включая образование ими новых минеральных фаз, управляется закономерностями развития автономно эволюционирующих карбонатитовых или пегматитовых систем.

6. Эволюция минералов ниобия и тантала в карбонатах и пегматитах тесно увязывается с волнообразным изменением кислотно-основных свойств минералообразующей среды, обусловленным главным образом падением температуры в ходе карбонатитового и пегматитового процессов. Анализ взаимоотношений минералов структурных типов пироклора и колумбита в карбонатах и пегматитах дает основание считать, что поздние стадии карбонатитового процесса в известной мере сближаются по уровню кислотности минералообразующих растворов с ранними стадиями пегматитового процесса; это находит, в частности, свое выражение в преобладающем развитии колумбита в поздних карбонатах и ранних пегматитах. Дальнейший ход пегматитового процесса протекает в условиях нового волнообразного изменения режима кислотности растворов (повышающейся вплоть до стадии грейзенизации и несколько снижающейся на стадии лепидолитизации, одновременно с ростом активности фтора на этой стадии), — тогда как процесс формирования карбонатитов завершается "отраженным" повышением основности растворов на посткарбонатитовом этапе (тоже при параллельном росте активности фтора).

В результате возникает еще один, заключительный эпизод конвергентного сближения редкометальных карбонатитов и пегматитов, с образованием в первых поздних Ва-St-пироклора, во вторых — микролитов, вплоть до рейкебурита. Однако на протяжении большей части карбонатитового и пегматитового процесса условия минералообразования в них (в отношении кислотности-щелочности) существенно различны; именно вследствие этого в карбонатах преимущественное распространение получает пироклор, а в пегматитах — колумбит-танталит и танталит (к тому же марганцовистый).

7. Закономерное изменение симметрии танталониобатов, появляющихся в ходе карбонатитового и пегматитового процессов, дает основание поставить вопрос о роли симметрии минералообразующей среды в их возникновении. Обычно мы ищем влияние симметрии среды (определяемое известным принципом П. Кюри) на уже сформированных кристаллах, тогда как оно может проявляться — и важно научиться его распознавать — еще в ходе образования соответствующих соединений в растворах, т.е. на стадии зарождения кристаллических решеток будущих минералов. В этой связи существенным моментом является установление корреляций между химизмом среды (в частности, химической активностью тех или иных катионов) и геометрией возникающих в этой среде кристаллических структур (которая определяется координационным числом ведущих катионов, в свою очередь, зависящим от их размеров). В силу изложенного изменение химической активности элементов оказывает направленное влияние на геометрию и метрику возникающих соединений, т.е. химический и геохимический аспекты минералообразования оказываются неразрывно связанными между собой. В тексте данной статьи приведено несколько наглядных примеров того, как осуществляется это влияние в конкретных случаях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гинзбург А.И., Здорик Т.Б., Фельдман Л.Г. Редкометалльные карбонатиты и редкометалльные пегматиты. — Изв. вузов, Геология и разведка, 1978, № 4, с. 25–34.
2. Гинзбург А.И., Фельдман Л.Г. Месторождения тантала и ниобия. — В кн.: Рудные месторождения СССР. Т. 3. М.: Недра, 1978, с. 292–342.
3. Гайдуква В.С., Здорик Т.Б. Минералы редких элементов в карбонатитах. — В кн.: Геологическое строение и минерало-геохимические особенности редкометалльных карбонатитов. (Геология месторождений редких элементов, вып. 17). М.: Госгеолтехиздат, 1962, с. 86–117.
4. Евщикова Н.З. Об ориентированном нарастании и изменении облика кристаллов пироклора. — Зап. Всес. мин. об-ва, 1960, ч. 89, вып. 5, с. 555–560.
5. О режиме кислотности-основности карбонатитового процесса. — В кн.: Геология месторождений редких элементов. Вып. 35. М.: Недра, 1975, с. 69–79; Авт.: Е.М. Эпштейн, Т.Б. Здорик, В.А. Жариков и др.
6. Типоморфные особенности колумбита из карбонатитов. — Минерал. сб. Львов. ун-та, 1977, № 31, вып. 1, с. 71–74. Авт.: Е.Я. Марченко, З.В. Бартошинский, Р.Г. Сизова и др.
7. Иванова А.В., Квасница В.Н., Крочук В.М. Особенности химизма и морфологии колумбита-танталита из минеральных комплексов Приазовья. — Минерал. журнал, 1980, т. 2, № 5, с. 54–63.
8. Laves F., Bayer G., Panagos A. Strukturelle Beziehungen zwischen den Typen α - PbO_2 , $FeWO_4$ (Wolframit) und $FeNb_2O_6$ (Coluobit) und über die Polymorphie des $FeNbO_4$. — Schweiz. mineral. petrogr. Mitt., 1963, Bd. 43, H. 1, S. 217–234.
9. Ferguson R.B., Hawthorne F.G., Grice J.D. The crystal structures of tantalite, ixiolite and wodginite from Bernic Lake, Manitoba. — Canad. mineral., 1976, vol. 14, pt. 4, 540–562.
10. Strunz F., Tennyson Ch. Mineralogische Tabellen. 7. Aufl. Leipzig, 1978, S. 204–211.
11. Nickel E.H., Rowland J.F., McAdam R.C. Wodginite — a new tin-manganese tantalate from Wodgina, Australia and Bernic Lake, Manitoba. — Canad. miner., 1963, vol. 7, pt. 1, p. 390–402.
12. Горжевская С.А., Сидоренко Г.А., Гинзбург А.И. Титанотанталониобаты. — М.: Недра, 1974, с. 344.
13. Nickel E.H., Rowland J.F., McAdam R.C. Ixiolite a columbite substructure. — Amer. miner., 1963, vol. 48, N 9–10, p. 961–979.
14. Гинзбург А.И. О некоторых особенностях геохимии тантала и типах танталового оруденения. — Геохимия, 1956, № 3, с. 74–83.
15. Розанов Н.И., Лавриненко Л.Ф. Редкометалльные пегматиты Украины. М.: Наука, 1979, с. 36–41.
16. Корнетова В.А., Казакова М.Е. Урансодержащий микролит-джалмаит в одном из пегматитовых месторождений Сибири. — В кн.: Минералы СССР (Тр. Минерал. музея АН СССР, вып. 15). М.: Изд-во АН СССР, 1964, с. 219–222.
17. Grice J.D., Černý P., Ferguson R.B. The Tanco pegmatite at Bernic Lake, Manitoba. II. Wodginite, tantalite, pseudo-ixiolite and related minerals. — Canad. Miner., 1972, vol. 11, pt. 3, p. 609–642.
18. Černý P. Granite pegmatites and their minerals: selected examples of recent progress. — Fortschr. Minerl., 1975, spec. issue to vol. 52, S. 225–250.
19. Комков А.И. Количественные критерии оцен-

- ки степени упорядоченности колумбитовых и танталитовых структур. — В кн.: Кристаллохимия и структура минералов. Л.: Наука, Ленингр. отд-ние 1974, с. 75–82.
20. *Луговской Г.П., Сурков Б.К.* О воджините из пегматитов Сибири. — В кн.: Новое в минералогических исследованиях. М., 1976, с. 46–47.
21. *Магус В.В.* Джалмаит — урансодержащий микролит из натролитиевых пегматитов. — В кн.: Геология месторождений редких элементов. М.: Гостеолтехиздат, 1961, вып. 9, с. 53–61.
22. *Cerny P., Turnock A.C.* Pegmatites of southeastern Manitoba. — Geol. Ass. Canada Spec. Paper, 1971, N 9, p. 119–127.
23. *Cerny P., Turnock A.C.* Niobium-tantalum minerals from granitic pegmatites at Gree Lake, southeastern Manitoba. — Canad. mineral., 1971, vol. 10, pt. 5, p. 755–772.
24. *Crouse R.A., Cerny P.* The Tanco pegmatite at Bernic Lake, Manitoba. I. Geology and paragenesis. — Canad. mineral., 1972, vol. 11, pt 3, p. 591–608.
25. *Crouse R.A., Černý P.* The Tanco pegmatite, southeastern Manitoba. — CIM Bull., 1979, vol. 72, N 802, p. 142–150.
26. *Graham J., Thornber M.R.* The crystal chemistry of complex niobium and tantalum oxides. II. Composition and structure of wodginite. — Amer. Mineral., 1974, vol. 59, N 9–10, p. 1040–1044.
27. Первая находка воджинита в СССР. — Докл. АН СССР, 1966, т. 167, № 5, с. 1135–1138. Авт.: В.А. Хвостова, В.Н. Павлова, В.Б. Александров, Н.В. Максимова.

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

УДК 548.4:549.454.2:549.514.51

Н.А. БУЛЬЕНКОВ, А.Ф. БЕЛЯНИН, Л.И. ЦИНОБЕР

ИЗУЧЕНИЕ ОРИЕНТИРОВКИ И ФОРМЫ ВКЛЮЧЕНИЙ В ПРОЗРАЧНЫХ КРИСТАЛЛАХ КВАРЦА И ФЛЮОРИТА

Включения в кристаллах являются важными минерагенетическими признаками условий образования минерала и объясняют закономерности его внутреннего строения. В этой связи существенную роль играют состав, форма и ориентационные соответствия включений со структурой кристалла. Применение рентгеновских методов исследования ориентировки и формы включений весьма ограничено, особенно в случае, когда включения имеют несколько типов форм — разных ориентировок [1], поэтому для изучения ориентации и формы достаточно крупных включений с правильными элементами огранения полезно предложить визуальный микроскопический метод.

Сущность метода и его краткое описание. Известно, что форму объекта и ориентацию его в пространстве можно определить по двум—трем ортогональным проекциям на плоскости координатных осей [2]. Следовательно, если из прозрачного кристалла вырезать прямоугольный параллелепипед с известной ориентацией плоскостей срезов, то измеряя углы, образованные проекциями ребер и граней включений с ортогональными сторонами образца, можно определить ориентацию и форму включений. В качестве взаимно перпендикулярных срезов параллелепипеда лучше выбирать плоскости с наиболее простыми индексами, так как их можно точнее нанести на стереографическую проекцию важнейших ребер и граней кристалла.

По пересечению двух или трех дуг, соответствующих углам, которые образуют проекции ребер и граней включения со сторонами образца, можно определить их положение на стереографической проекции в установке, соответствующей ребрам образца. Затем определяют сферические координаты найденных ориентаций в стандартной установке кристалла в соответствии с его сингонией, по которым можно вычислить индексы ребер и граней включений в кристаллографических координатах кристалла [3].

Кристалл, приклеенный пиццином к пластинке, укрепленной на гониометрической головке, ориентируют по методу обратной съемки (по Лауэ) и вычисляют необходимые углы поворотов для выведения плоскости реза (одной из граней образца в виде прямоугольного параллелепипеда) перпендикулярно оси вращения головки. Под микроскопом находят положение изучаемого включения в кристалл для того, чтобы оно попало в вырезаемый образец. Кристалл вместе с головкой укрепляют на суппорте станка для ориентированной резки кристаллов. Скорость вращения диска с внутренней режущей кромкой толщиной 0,2 мм может плавно изменяться от 1000 до 5000 об/мин, а механическая поперечная подача регулируется от 5 до 300 мм/мин. Продольная подача осуществляется микрометрическим винтом с точностью $\pm 0,05$ мм.

Переклеивая кристалл, вырезаем две пары других граней образца, который затем шлифуется и полируется. Измерения проводят на микроскопе МБС-1 с гониометрическим устройством, которое позволяет установить стороны образца параллельно оси вращения образца, а его грани — перпендикулярно лучу зрения. Углы проекций

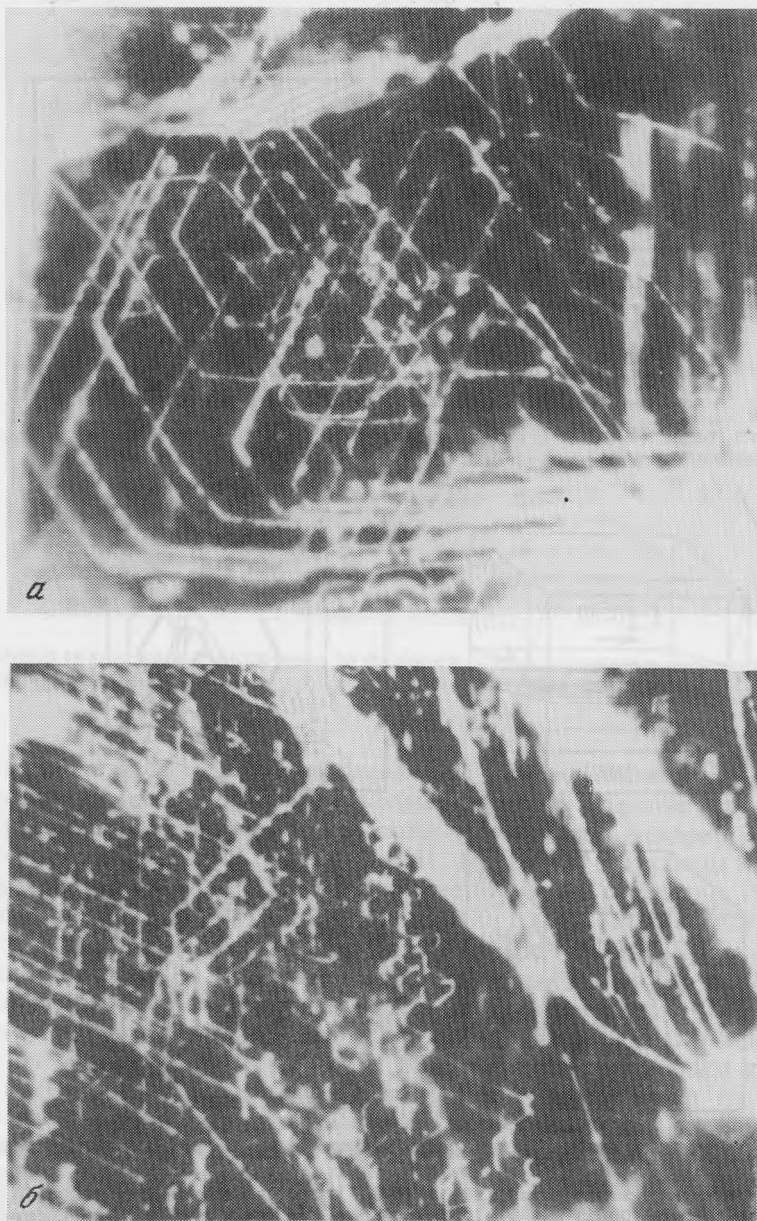


Рис. 1. Дислокационные петли а) и полосы скольжения б) в кварце, декорированном медью. Увел. 100, снято перпендикулярно грани образца (0001)

ребер и граней включения со сторонами образца измеряются с помощью градусной шкалы, нанесенной на окуляр с двумя перпендикулярными линиями в центре поля зрения.

Объектами исследования, на которых можно проверить эффективность метода, были выбраны включения в виде закономерных скоплений декорированных медью дислокаций в кварце [4], что может быть аналогично определению ориентации иголок рутила в кварце "волосатике". Кроме одномерных включений в виде отдельных дислокаций и их пучков, в образце имелись закономерные двумерные скопления в виде полос скольжения и дислокационных петель (рис. 1, а, б).



Рис. 2. Развертка граней (0001) и $(\bar{1}2\bar{1}0)$ образца и относительное положение различных скоплений дислокаций, нанесенное в виде их проекций на грани

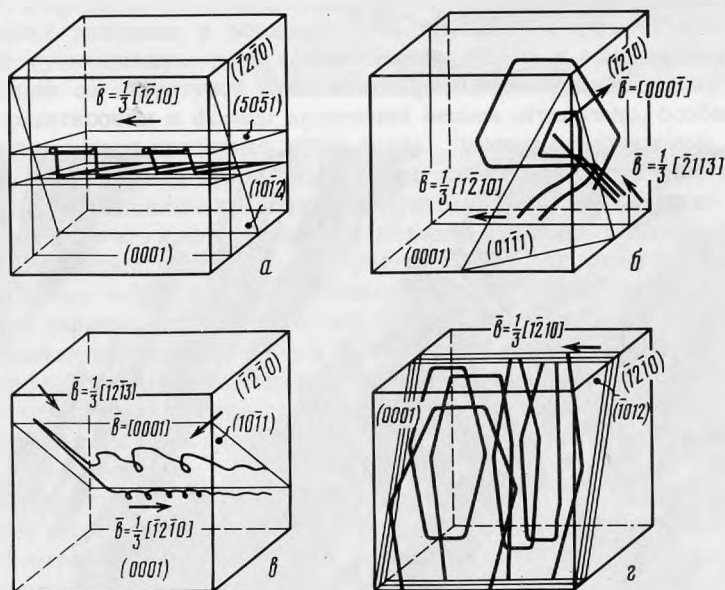


Рис. 3. Дислокационные петли и геликоиды, наблюдаемые в декорированном медью образце α -кварца

a — поперечное скольжение петли $(50\bar{5}1)$ $(b=1/3 [1\bar{2}\bar{1}0])$ в плоскостях (0001) и (1011); *б* — дислокационные петли (0001) и (01 $\bar{1}1$), образующиеся на пучке $(c + a)$ — дислокаций вследствие реакции $(c + a) = (c) + (a)$; *в* — геликоиды $(1\bar{2}10)$ и фрагменты петель (0001) и (10 $\bar{1}1$), образующиеся по той же дислокационной реакции; *г* — нестабильность прямолинейных дислокаций в петлях (1012) в интервале углов $76^\circ - 104^\circ$

Рентгеновская топография, надежно устанавливающая вектора Бюргерса дислокаций, не эффективна для определения пространственной ориентации линейных дефектов сложной формы и их скоплений. Вследствие значительного поглощения рентгеновских лучей веществом кристалла, толщина образцов, применяемых для топографии, обычно не превышает 1 мм, поэтому каждый дефект можно снять только в одной проекции.

Для опробования методики на трехмерных включениях были выбраны газожидкие включения во флюорите, с достаточно правильной огранкой и не параллельные плоскости спайности {111}.

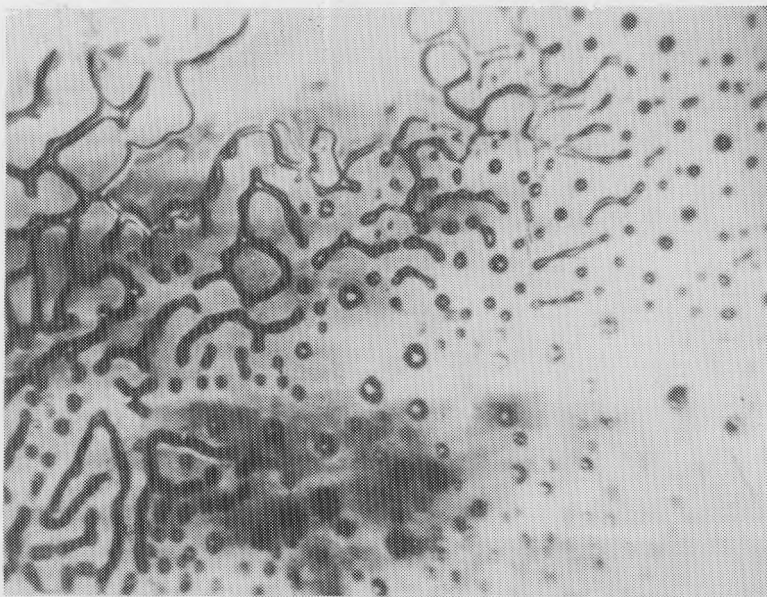


Рис. 4. Вторичные газожидкие включения во флюорите, образовавшиеся в результате заживления внешней трещины. Увел. 200

Изучение закономерных скоплений дислокаций в α -кварце. Ориентация дислокаций и их закономерных скоплений (полосы скольжения, дислокационные петли, геликоиды и т.д.) изучались в образце правого α -кварца ($25 \times 8 \times 4$ мм), декорированном медью методом баротермохимической обработки [4]. На рис. 1, а показаны петли, снятые перпендикулярно грани (0001) образца, соответствующие скоплению IV на рис. 2, где показана развертка двух граней образца (0001) и (1210). На развертку граней нанесены проекции основных типов дислокаций (обозначены цифрами 1–4) и образованных ими скоплений (I–IV). Индексы в обозначениях углов α и β , образованных проекциями дислокаций со стороны $[1010]$ на гранях образца (0001) и $(\bar{1}2\bar{1}0)$, соответствуют нумерации типов дислокаций (1–4). Индексы дислокационных осей вычисляли по сферическим координатам, найденным по измеренным углам α и β . Вектора Бюргера этих дислокаций приняты нами ориентировочно по результатам ранее проводившихся рентгенотопографических исследований [5], сходных по форме дислокаций, а также в соответствии с теоретическими расчетами угловых зависимостей энергетического фактора K в α -кварце [6].

Винтовые дислокации $[\bar{2}113]$ образуют полосу скольжения $(2\bar{1}12)$, пересекающую образец (I и IV на рис. 2). Дислокации $[\bar{1}011]$ с тем же вектором Бюргера образуют пучки параллельных дислокаций (2 на рис. 2), причем наблюдаются отклонения этих дислокаций от направления $[\bar{1}011]$ до $8-10^\circ$. Непризматические дислокационные петли с $\bar{s} = 1/3 [\bar{1}2\bar{1}0]$ наблюдались в плоскостях $(\bar{1}012)$ и $(50\bar{5}1)$ (I и III соответственно на рис. 2). В нижней части образца петли $(50\bar{5}1)$ группируются в широкую полосу (2110) (3 на рис. 2). Заметное поперечное скольжение наблюдалось в непризматических петлях $\{1120\}$ ($\bar{s} = [0001]$) (II на рис. 2) и $(50\bar{5}1)$ ($\bar{s} = 1/3 [1210]$) в плоскостях (0001) и $(\bar{1}011)$ (рис. 3, а). В зонах с пониженной плотностью дислокаций на пучках винтовых дислокаций $[\bar{2}113]$ наблюдалась дислокационная реакция $\langle c+a \rangle = \langle c \rangle + \langle a \rangle$ с образованием крупных призматических дислокационных петель (0001) и (0111) (рис. 1, а, 4 на рис. 2, рис. 3, б) и геликоидальных дислокаций (рис. 3, б). Более мелкие петли (0001) и (0110) также образуются в полосе скольжения $[\bar{2}113]$ (I на рис. 2 и рис. 1, б). Все наблюдаемые в образце дислокации обусловлены деформацией.

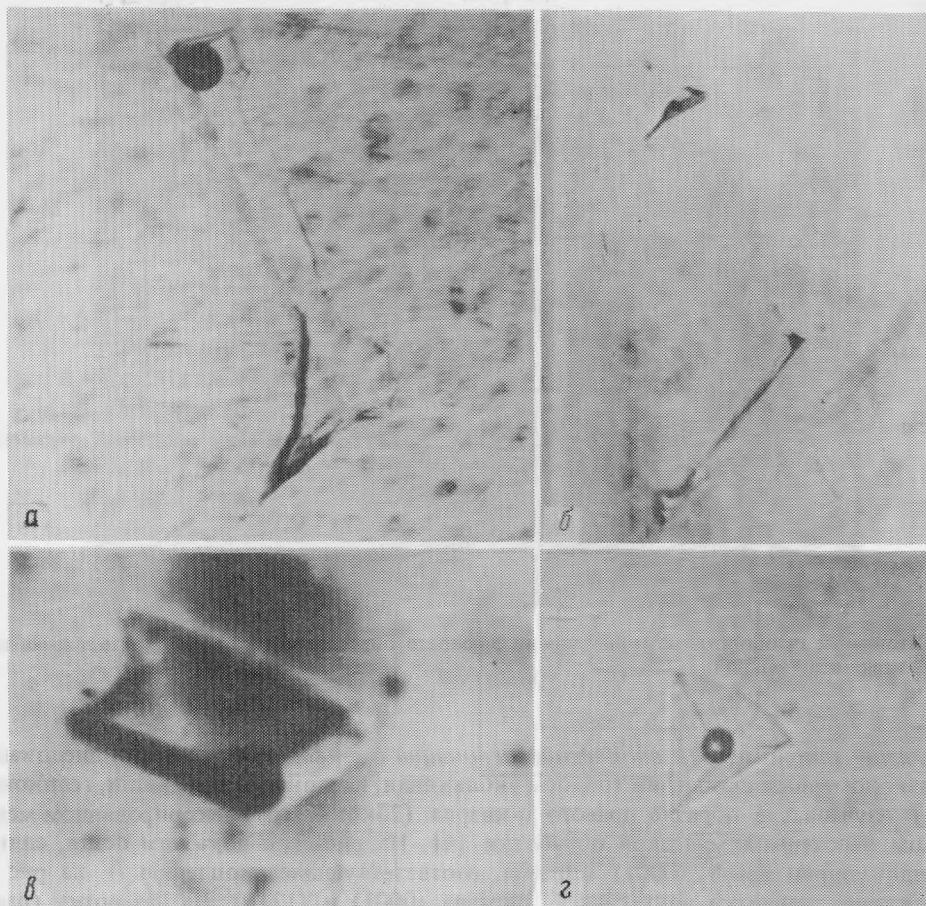
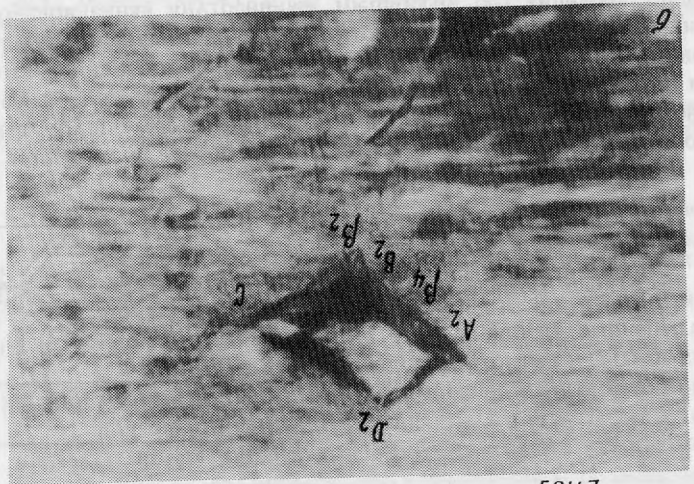
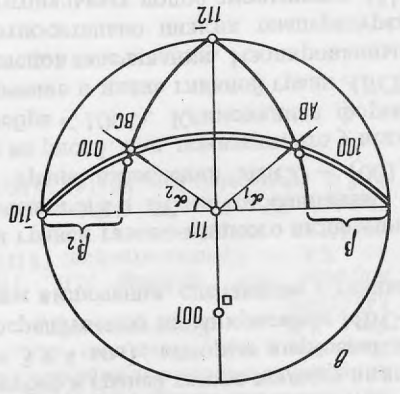
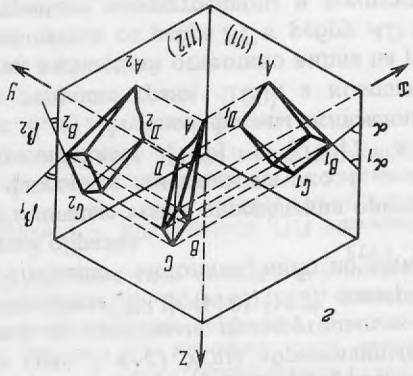


Рис. 5. Виды ограненных газопо-жидких включений в кристаллах флюорита. Увел. 200, снято перпендикулярно грани (111)

Установленные ориентации дислокаций в конфигурациях петель были сопоставлены с теоретическими расчетами численными методами угловых зависимостей энергетического фактора K в α -кварце [6]. Минимальные значения для краевых и винтовых дислокаций с $\bar{e} = 1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$ определяют стабильность геликоидальных дислокаций и допускают возможность существования призматических петель в плоскостях $\{11\bar{2}0\}$ вследствие генерирования их геликоидами. Непризматическая петля в плоскости тупого отрицательного ромбоэдра ($\bar{1}012$) ($\bar{e} = 1/3 [\bar{1}2\bar{1}0]$) обусловлена более предпочтительными значениями K краевых дислокаций в плоскостях $\{h\bar{o}h1\}$ чем в плоскостях $\{h\bar{o}h\bar{1}\}$ в интервале углов ρ от 30° до 70° [6]. Значительное искривление дислокаций в петлях (1012) (рис. 3, г) по сравнению с другими типами петель находится в соответствии с теоретически допустимым угловым интервалом нестабильности ($76^\circ - 104^\circ$) для прямолинейных $\langle a \rangle$ -дислокаций в плоскостях ромбоэдров [7]. Сравнение температурной зависимости энергетических факторов $\langle c+a \rangle$ -, $\langle c \rangle$ - и $\langle a \rangle$ -дислокаций показывает, что стабильность дислокаций $\langle c+a \rangle$ заметно уменьшается при температуре выше 500°C , вследствие чего имеет место реакция $\langle c+a \rangle = \langle c \rangle + \langle a \rangle$ [6].

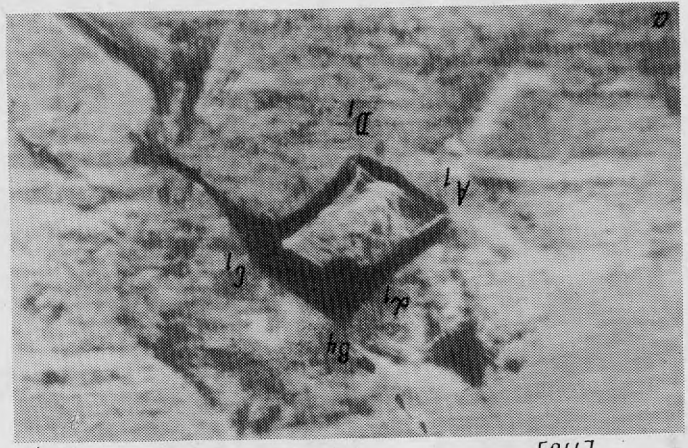
Рис. 6. Микрофотографии проекции газопо-жидкого включения на плоскости
 а — (111), б — (112), увел. 100; в — определение по углам α и β индексов ребер и граней включения; г — аксонометрия включения по проекциям включения



(112)

$[110]$

$[111]$



(111)

$[110]$

$[112]$

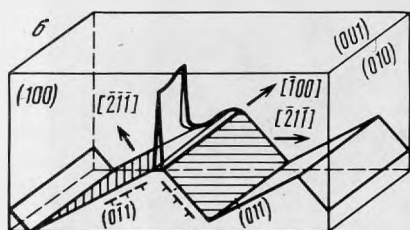
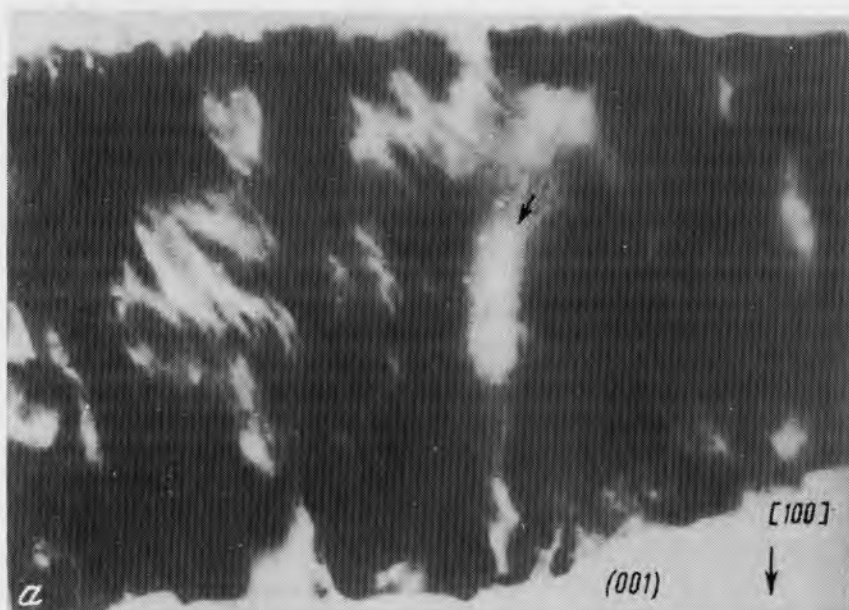


Рис. 7. Рентгеновская топография полос скольжения (110) дислокаций (112) в изучаемых кристаллах флюорита (α) (увел. 12, $AgK_{\alpha}, g = 220$) и схема образования изолированной внутренней поры (с главным ребром)

Изучение морфологии газожидких включений в кристаллах флюорита. В кристаллах флюорита, трудно растворимых в воде, наряду с мелкой сеткой газожидких включений (рис. 4) имеются закономерно ориентированные крупные включения (20–700 мкм), ограниченные почти плоскими гранями, непараллельными плоскостям спайности $\{111\}$. Характерным для формы этих включений является клиновидная форма, очевидно, обусловленная внутренними трещинами без видимых следов их залечивания (рис. 5, $a-2$). Углы, образованные проекциями ребер и граней газожидких включений со сторонами прямоугольных образцов ($3 \times 3 \times 4$ мм), которые вырезаны по плоскостям $\{111\}$, $\{110\}$, $\{112\}$, измеряли либо непосредственно на микроскопе МБС-1 по описанной методике, либо по микрофотографиям включения, сделанным с разных граней образца.

Различные этапы определения ориентации ребер и граней газожидкого включения во флюорите показаны на рис. 6, $a-2$. Ребра включения AB и BC почти совпадают с направлениями $[100]$ и $[010]$, а наибольшая грань включения $ABCD$ — (001) (рис. 6, a). Изучение формы включений, показанных на рис. 5, $a-2$, показало, что у всех них ведущие грани $\{100\}$, а компланарные им ребра $\langle 100 \rangle$. Клиновидная форма таких включений отчетливо видна на рис. 6, e : включение в плане главной грани $ABCD$ утоньшается от ребра BC к ребру AD без видимых следов залечивания. Изолированные внутренние микротрещины в хрупких телах при относительно низких температурах (менее $0,1$ Тпл.) зарождаются при пересечении ортогональных полос скольжения [8]. Линиями скольжения в кристаллах флюорита являются плоскости $\{110\}$ [9]; линией пересечения двух перпендикулярных полос скольжения $\{110\}$ является $\langle 100 \rangle$, а ком-

планарная этому направлению плоскость $\{100\}$ делит угол между пересекающимися полосами скольжения пополам.

Для проверки этого предположения нами была снята рентгеновская топограмма с образца, содержащего включение подобной формы. На топограмме (рис. 7, а) отчетливо видны полосы скольжения $\{110\}$ дислокаций ($\bar{s} = 1/2 \langle 110 \rangle$, $l = \langle 112 \rangle$), а газово-жидкое включение (трещина) находится в зоне пересечения двух полос скольжения. Светлое пятно на топограмме, отмеченное стрелкой, обусловлено релаксацией напряжений в зоне заклинивания двух полос скольжения вследствие образования внутренней микротрещины [10]. Положение полос скольжения, дислокаций в них и трещины, образующиеся при их пересечении, соответствуют картине, наблюдаемой на топограмме и показаны на рис. 7, б.

Наличие воды во включении было установлено по ИК-спектрам поглощения ($\nu_1 = 1680 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_2 = 3300\text{--}3400 \text{ см}^{-1}$) и по экспериментально установленной температуре гомогенизации равной 175°C [11]. Указанная температура гомогенизации по T - V -диаграмме чистой воды [12] соответствует объему жидкости — 85%, что примерно равно отношению объемов жидкой фазы и газа у исследуемых микровключений в кристаллах флюорита (см. рис. 5, а-г).

Таким образом, изучение морфологии ограненных газово-жидких включений показало, что в данном случае они образуются на базе закономерно ориентированных изолированных вторичных внутренних трещин, обусловленных особенностями реальной структуры. Заполнение таких трещин водой, очевидно, происходит по механизму, отличному от известных [13] механизмов образования газово-жидких включений.

Выводы. 1. Разработан визуально-микроскопический метод изучения ориентации и формы различных включений в кристаллах прозрачных минералов.

2. Изучены закономерные скопления декорированных медью дислокаций в α -кварце, определены их параметры и возможные причины образования.

3. Изучены ограненные газово-жидкие включения во флюорите, установлены их параметры и причины их образования в виде внутренних трещин с ребром $\langle 100 \rangle$. Заполнение этих трещин водой, очевидно, происходит не по обычному механизму образования газово-жидких включений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Франк-Каменецкий В.А. Природа структурных примесей в минералах. Изд-во МГУ, 1964.
2. Гордон В.О., Семенов-Огиевский М.А. Курс начертательной геометрии. М.: Наука, 1977.
3. Делоне Б., Падуров Н., Александров А. Математические основы структурного анализа кристаллов. М.: Гостехтеориздат, 1934.
4. Штернберг А.А., Гордиенко Л.А., Цинобер Л.И. — Кристаллография, 14(5), 845 (1969).
5. Миусков В.Ф., Цинобер Л.И., Гордиенко Л.А. — Кристаллография, 18(2), 339 (1973).
6. Heinisch H.L., Sines G., Goodman T.W., Kirby S.H. — J. Geophys. Res., 80 (14), 1885 (1975).
7. Savin M.M., Chernov V.M., Stroková A.M. — Phys. Stat. Sol., (a) 35, 747 (1976).
8. Джонстон Т., Паркер Е. Разрушение неметаллических кристаллов. — В кн.: Разрушение твердых тел. М.: Металлургия, 1967.
9. Шмид Е., Боас В. Пластичность кристаллов. М.; Л.: Гостехтеориздат, 1938.
10. Бублик В.Т., Дубровин А.И. Методы исследования структуры полупроводников и металлов. М.: Металлургия, 1978, с. 192—195.
11. Белянин А.Ф. Автореф. канд. дисс., МИТХТ, М., 1975.
12. Леммлейн Г.Г., Клевцов П.В. — Геохимия, № 2, 133—142 (1961).
13. Леммлейн Г.Г. Морфология и генезис кристаллов, М.: Наука, 1973, с. 196—217.

Н.И. ЗАРДИАШВИЛИ

КЛИНОПИРОКСЕНЫ ИЗ ГЕОСИНКЛИНАЛЬНЫХ РАННЕПАЛЕОЗОЙСКИХ СУБЩЕЛОЧНЫХ БАЗАЛЬТОВ ТЕКТУРМАССКОГО АНТИКЛИНОРИЯ (ЦЕНТРАЛЬНЫЙ КАЗАХСТАН)

Геосинклинальные вулканогенные формации раннепалеозойского возраста занимают значительные площади в Центральном Казахстане. В настоящее время вулканиды расчленены на разновозрастные комплексы (от венда до позднего ордовика) и изучены с той или иной степенью детальности.

Тектурмасский антиклинорий является крупной каледонской структурой, в пределах которой также широко развиты вулканогенные образования. Детальная характеристика геологических особенностей, вещественного состава раннепалеозойских вулканидов, образующих в пределах Тектурмасского антиклинория разновозрастные контрастные серии повышенной щелочности, и эволюции вулканизма во времени дана в работе [5].

Раннепалеозойские вулканиды подверглись в значительной степени процессу зеленокаменного перерождения и, кроме того, низкотемпературной альбитизации, что отразилось в повсеместном разложении первичных минералов и замещении их комплексом вторичных новообразований. Однако в ряде случаев в трахибазальтах кембрийского и ордовикского возраста, по-видимому, в силу каких-либо особых тектонических причин (ядерная часть структур, удаленность от нарушений регионального масштаба и т.д.) и условий кристаллизации (быстрая кристаллизация в водной среде с образованием плотных вариолитовых структур) сохранились первичные плагиоклазы и пироксены.

Не вызывает сомнений факт, что состав клинопироксенов является показателем условий образования и кристаллизации базальтовых магм различных формаций. Следует отметить, что большая часть анализов, имеющих в литературе, относится к пироксенам, выделенным из интрузивных и метаморфических пород, а также из эффузивов, широко развитых в областях современного вулканизма, тогда как клинопироксены из геосинклинальных формаций палеозоя представлены единичными анализами [6, 4]. Это объясняется трудностью выделения пироксенов из плохо раскристаллизованных, стекловатых эффузивных пород.

В последнее десятилетие появились интересные работы по составу пироксенов из палеозойских геосинклинальных вулканидов Урала, Казахстана, Алтае-Саянской складчатой области и Кузнецкого Алатау [2, 10, 8, 1, 3, 7, 9].

Нами отобраны и проанализированы клинопироксены из среднеордовикских трахибазальтов (базарбайская свита) геосинклинальной стадии развития Тектурмасского антиклинория Центрального Казахстана. Материал собран в процессе тематических работ, проведенных Центрально-Казахстанской экспедицией Московского Университета.

Методика отбора и обработки проб. Предварительно просмотрен обширный шлифовый материал по разрезам и отдельным маршрутам, в результате чего выявлены трахибазальты с незаложенными клинопироксенами, из которых затем отобраны пробы весом в среднем около 10 кг. Их первичная обработка с целью получения мономинеральных фракций клинопироксенов проведена в лаборатории обогащения Центрально-Казахстанского территориального геологического управления. Последовательное дробление, концентрация и доизмельчение проб до 0,16 мм, а затем магнитная сепарация на индукционно-роликовом сепараторе и разделение фракций в тяжелых жидкостях позволили выделить монофракцию клинопироксена только в двух пробах. Остальные пробы из трахибазальтов кембрийского и ордовикского возраста были подвергнуты дальнейшей обработке в фазово-разделительной лаборатории ИГЕМ. Пироксен в этих пробах образует тонкие взаимопрорастания с полевыми шпатами, кальцитом и пиритом.

том, а также содержит дисперсионные включения частиц магнетита и гематита. В связи с этим пробы доизмельчались, после чего повторно проходили сепарацию и разделение на фракции в тяжелых жидкостях. Кроме того, пробы "озвучивались", что позволило освободить монофракцию от оставшихся сростков минералов. Из базальтов кембрийского возраста выделены монофракции клинопироксенов, но их вес оказался недостаточным для полного химического анализа.

Очистка концентрата пироксена из обогащенных проб проведена под бинокулярном автором и И.А. Волковой. Из выделенных фракций пироксен отбирался на иммерсию и для съемки порошкограмм, выполненных на дифрактометре УРС-50 ИМ со сцинтилляционным счетчиком. Условия съемки: Cu – антикатод, Ni – фильтр, 12μA, 35кВ, постоянная времени 4, масштаб шкалы 500, скорость съемки $0,5^\circ \theta$ /мин. Один сантиметр на диаграмме соответствует $0,5^\circ \theta$.

Краткая характеристика клинопироксенов. Клинопироксены присутствуют в виде единичных призматических кристаллов, или изометричных зерен и в гломеропорфировых сростках, а в основной массе пород образуют лейстовидные призматические зерна, часто резорбированные и собранные вместе с плагиоклазом в вариоли. Размеры вкрапленников достигают 2–3 мм. В трахибазальтах субвулканической фации преобладают долеритовые структуры, и клинопироксен в них составляет до 30% объема породы.

В проходящем свете клинопироксены бесцветные или имеют чуть заметный зеленый оттенок. Для них характерна сильная дисперсия угла оптических осей, структура "песочных часов", секториальное строение и двойникование. Все эти свойства, по мнению многих исследователей, наиболее присущи авгитам и их титанистым разновидностям из базальтовых серий повышенной щелочности.

В монофракциях обычно присутствуют две генерации клинопироксена. Первая генерация – светло-зеленые кристаллы, хорошо ограненные и резорбированные, вторая генерация – темно-зеленого цвета, изометричного габитуса. Клинопироксены из основной массы вариолитов окрашены в бурый цвет со слабо заметным розовым оттенком и нами не анализировались.

Химический состав клинопироксенов. Химические анализы клинопироксенов выполнены Г.А. Осолодकीной в центральной химической лаборатории ИГЕМ АН СССР. Их результаты и кристаллохимические формулы клинопироксенов приведены в табл. 1.

Исследованные пироксены, по классификации Хесса [1], Полдерваарта и Хесса [4], являются авгитами, эндиопсидами и салитами, причем точки составов последних на диаграмме расположены вблизи поля авгитов (рис. 1). Выделенная в монофракции обр. 1269 вторая генерация клинопироксена заметно отличается по химическому составу и отнесена к фассаиту. По сравнению с вкрапленниками первой генерации клинопироксены второй генерации обогащены окисью железа, алюминием и имеют пониженные содержания магния и кремния.

В субвулканических породах по сравнению с эффузивными также наблюдается увеличение содержания железа за счет магния, так как в остывающей камере медленная дифференциация и равновесная кристаллизация приводят к появлению клинопироксенов более железистого и щелочного состава.

Состав клинопироксенов прежде всего зависит от состава материнских пород (рис. 2). Так, при увеличении в последних содержаний алюминия, титана, магния, кальция, окисного и закисного железа происходит закономерное повышение содержаний этих элементов в клинопироксенах. Содержание щелочей сохраняется приблизительно на одном уровне, лишь незначительно повышаясь с увеличением щелочности пород. Исключение составляет окись марганца, содержание которой резко снижается при незначительном накоплении марганца в породах.

Оптические свойства клинопироксенов, коэффициенты железистости и окисленности железа в них, формулы по Хессу и параметры элементарной ячейки приведены в табл. 2.

Железистость и окисленность железа в клинопироксенах четко коррелируются с

Таблица 1
Химический состав клинопироксенов, вес. %

Оксиды	Номера анализов					
	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	49,66	47,37	46,15	39,09	51,22	51,81
TiO ₂	0,56	2,72	0,94	0,44	0,47	0,42
Al ₂ O ₃	7,13	5,40	7,88	13,80	4,14	3,17
Fe ₂ O ₃	3,11	2,39	6,06	12,39	1,70	1,41
FeO	5,97	8,86	3,46	3,38	4,84	4,36
MnO	0,25	0,30	0,14	0,13	0,20	0,19
CaO	13,42	13,94	12,56	5,12	17,59	17,91
Na ₂ O	17,40	17,00	20,50	20,56	18,98	19,69
K ₂ O	0,66	0,41	0,34	0,26	0,37	0,31
H ₂ O ⁺	0,07	0,05	0,053	0,043	0,029	0,08
H ₂ O ⁻	1,70	1,64	1,49	4,43	не обн.	0,39
Сумма	99,93	100,08	99,57	99,64	99,54	99,74

Кристаллохимические формулы:

- $(Ca_{0,70}Na_{0,05})_{0,75}(Mg_{0,75}Fe_{0,19}^{2+}Fe_{0,09}^{3+}Al_{0,11}Ti_{0,02}Mn_{0,01})_{1,25}(Si_{1,87}Al_{0,13})_2O_6$
- $(Ca_{0,69}Na_{0,03})_{0,72}(Mg_{0,75}Fe_{0,28}^{2+}Fe_{0,07}^{3+}Al_{0,05}Ti_{0,08}Mn_{0,01})_{1,28}(Si_{1,81}Al_{0,19})_2O_6$
- $(Ca_{0,84}Na_{0,03})_{0,87}(Mg_{0,71}Fe_{0,11}^{2+}Fe_{0,17}^{3+}Al_{0,11}Ti_{0,03})_{1,13}(Si_{1,76}Al_{0,24})_2O_6$
- $(Ca_{0,90}Na_{0,02})_{0,92}(Mg_{0,31}Fe_{0,11}^{2+}Fe_{0,38}^{3+}Al_{0,26}Ti_{0,01}Mn_{0,01})_{1,08}(Si_{1,60}Al_{0,40})_2O_6$
- $(Ca_{0,75}Na_{0,02})_{0,77}(Mg_{0,96}Fe_{0,15}^{2+}Fe_{0,05}^{3+}Al_{0,05}Ti_{0,01}Mn_{0,01})_{1,23}(Si_{1,87}Al_{0,13})_2O_6$
- $(Ca_{0,77}Na_{0,02})_{0,79}(Mg_{0,98}Fe_{0,13}^{2+}Fe_{0,04}^{3+}Al_{0,04}Ti_{0,01}Mn_{0,01})_{1,21}(Si_{1,91}Al_{0,09})_2O_6$

Характеристика образцов: 1, 2 – буровато-зеленые авгиты из долеритов субвулканической фации, обр. 533,796/1, базарбайская свита среднего ордовика; 3, 4 – зеленовато-бурый салит первой генерации и темно-зеленый фассаит второй генерации вкрапленников из трахибазальтов эффузивной фации, обр. 1269/1,2, базарбайская свита; 5, 6 – буровато-зеленый авгит и светло-зеленый эндиопсид из вариолитов трахибазальтового состава эффузивной фации, обр. 1273, 1275, базарбайская свита.

Таблица 2
Оптические свойства, формулы по Хессу, коэффициенты железистости (f в %) и окисленности (K_{OK}), параметры элементарной ячейки клинопироксенов

№ п/п	Оптические свойства					Формула по Хессу		
	n_g	n_m	n_p	$2V$	$c:n_g$	Ca	Mg	Fe
1	1,711	1,692	1,683	54	42	40,4	43,4	16,2
2	1,712	1,691	1,685	50	41	37,6	42,9	19,5
3	1,714	1,694	1,687	48	44	45,6	38,7	15,7
4	1,720	1,700	1,695	46	46	52,5	18,2	29,3
5	1,710	1,690	1,682	53	41	39,1	50,3	10,6
6	1,713	1,693	1,683	49	40	40,0	50,6	99,4

Примечание. Расчет параметров элементарной ячейки клинопироксенов произведен по величинам межплоскостных расстояний 020, 021, 221, 310, 311, 131, 311, 330, 331, 041, 150, 531 методом наименьших квадратов на ЭВМ.

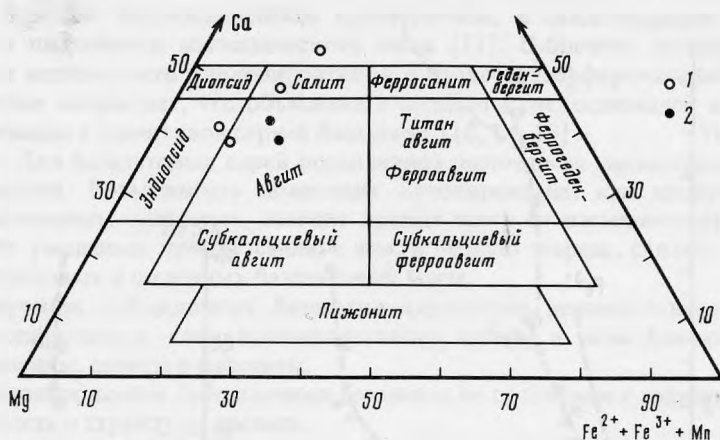


Рис. 1. Составы клинопироксенов на диаграмме Хесса [1], Полдеваарта и Хесса [4]

1 – клинопироксены из трахибазальтов эффузивной фации безарбайской свиты среднего ордовика; 2 – клинопироксены из трахибазальтов субвулканической фации базарбайской свиты среднего ордовика.

такowymi в субщелочных базальтах (рис. 3). Железистость авгитов из долеритов субвулканической фации незначительно ниже железистости пород, что обусловлено их ранней по сравнению с акцессорными минералами кристаллизацией и свидетельствует о низком потенциале кислорода в магматическом очаге. В эффузивных трахибазальтах железистость клинопироксенов значительно ниже железистости породы, а наличие в них магнетита и сульфидов указывает на их формирование в условиях повышенных потенциалов кислорода и серы, в связи с чем железо связывается прежде всего в окислы и сульфиды.

Окисленность железа в клинопироксенах (0,21–0,34) всегда ниже окисленности железа в породах, что согласуется с наличием в базальтах гематита, количество которого резко возрастает в обр. 1269 (см. табл. 1, ан. 3, 4, 0,64 и 0,79 соответственно для клинопироксенов первой и второй генерации вкрапленников). Такие высокие значения окисленности, по-видимому, связаны с кристаллизацией лавы в субаэральных условиях при выходе конусов вулканов или новообразованных островов над поверхностью морских бассейнов. Это подтверждается наличием краснокаменно-измененных, гематитизированных вулканитов, в которых нередко присутствуют опациitized минералы.

f	K _{ок}	Параметры элементарной ячейки, А			
		a ₀	b ₀	c ₀	β
42	0,34	9,760	8,930	5,259	105,97
50	0,21	9,756	8,935	5,260	105,80
48	0,64	9,760	8,900	5,229	105,25
54	0,79	9,770	8,930	5,220	104,85
29	0,26	9,770	8,925	5,241	105,43
26	0,24	9,750	8,935	5,258	105,78

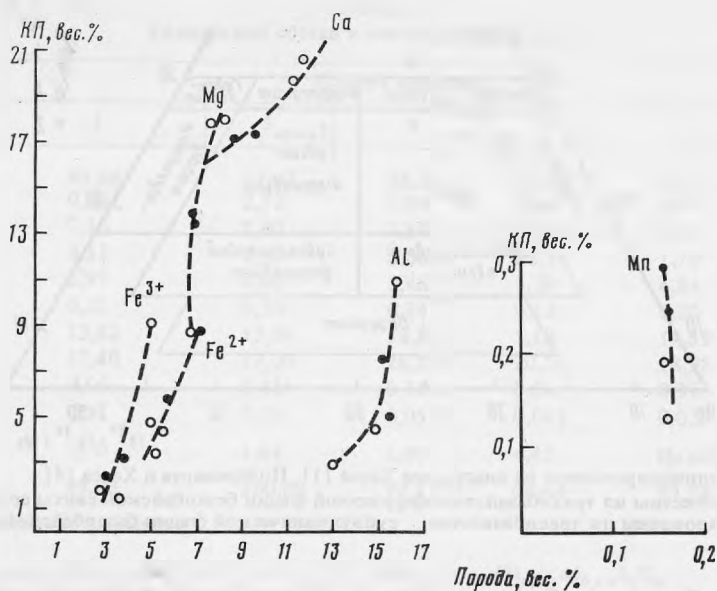


Рис. 2. Соотношения содержаний главных петрогенных окислов в клинопироксенах (КП) и материнских породах

Условные обозначения см. на рис. 1

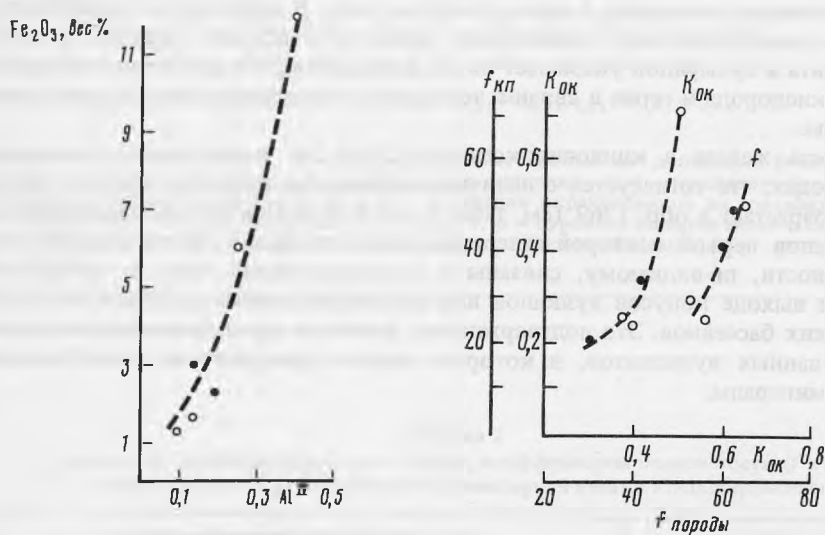


Рис. 3. Соотношение Fe_2O_3 и Al^{IV} в клинопироксенах из раннепалеозойских субвулканических базальтов

Условные обозначения см. на рис. 1

Рис. 4. Соотношение коэффициентов железистости и окисленности железа в клинопироксенах и материнских породах

Условные обозначения см. на рис. 1

Отношение Fe_2O_3/FeO в клинопироксенах прямо связано с вариацией Al-составляющей в них, а также со степенью насыщенности магм, из которых они кристаллизуются, кремнеземом. Содержание окиси железа в клинопироксенах увеличивается с увеличением количества Al^{IV} в тетраэдрической позиции, т.е. изоморфное замещение кремния на алюминий связано с условиями окисления и контролируется входением Fe^{3+} -ионов в структуру клинопироксена (рис. 4).

Установлено, что наиболее высокая концентрация алюминия в клинопироксенах свойственна породам недонасыщенным кремнеземом, и свидетельствует о высоких температуре и щелочности магматического очага [11]. В богатых щелочами породах с увеличением железистости клинопироксенов в процессе дифференциации содержание алюминия также возрастает, что объясняется поздней кристаллизацией в них плагиоклаза по сравнению с толеитовой серией базальтов [16, 14, 13].

Выводы. 1. Для базальтовых серий повышенной щелочности характерно присутствие одного пироксена. Возможность появления ортопироксена, как продукта реакции с ранее образованным оливином, зависит прежде всего от насыщенности остаточных магматических расплавов кремнеземом, с чем, в первую очередь, связано контрастное поведение толеитовых и щелочных базальтовых магм.

2. Для изучения субщелочных базальтов характерна незначительная вариация в составе клинопироксенов — это преимущественно авгиты и реже близкие к ним по составу эндиопсиды, салиты и фассаиты.

3. Для клинопироксенов субщелочных базальтов по сравнению с толеитами не характерны зональность и структуры распада.

4. Дифференциация магматических расплавов субщелочного состава идет в направлении повышения железистости и щелочности в поздних генерациях клинопироксенов.

5. Высокая концентрация алюминия в клинопироксенах связана с высокой температурой и повышенной щелочностью базальтовых расплавов, в связи с чем содержание алюминия в клинопироксенах является показателем физико-химических условий магнообразования.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Александрова Г.И.* Моноклинные пироксены из девонских эффузивных пород южного Урала. — Бюлл. МОИП. Отд. геол., т. XIVII (4), 1972.
2. *Белоусов А.Ф., Кочкин Ю.Н., Полякова З.Г.* Вулканические комплексы верхнего протерозоя и кембрия в горном Алтае, Горной Шории и Салаирском крае. М.: Наука, 1969.
3. *Белоусов А.Ф., Лаврентьева Ю.Г., Налетов Б.Ф., Полякова З.Г., Поспелова Л.Н.* Клинопироксены рифейско-нижнепалеозойских геосинклинальных базальтоидов Кузнецкого Алатау. — Геология и геофизика, 1974, № 6.
4. *Добрецов Н.Л., Кочкин Ю.Н., Кривенко А.П., Кутюлин В.А.* Породообразующие пироксены. М.: Наука, 1971.
5. *Зардиашвили Н.И.* Субщелочной характер раннепалеозойских вулканитов Тектурмаского и Атасуйского антиклинориев (Центральный Казахстан). — Бюлл. МОИП. Отд. геол., т. 55, вып. 3, 1980.
6. *Морковкина В.Ф.* Химические анализы изверженных горных пород и породообразующих минералов. М.: Наука, 1964.
7. *Новикова М.З.* Эволюция раннепалеозойского геосинклинального вулканизма Степнякского синклинория (Северный Казахстан). Автореф. дис. Изд-во МГУ, 1975.
8. *Островская Е.В., Никольская Н.Н., Спиридонов Э.М.* Клинопироксены основных эффузивов восточного склона Урала. — Вестник МГУ, 1972, № 3.
9. *Румянцева Н.А., Порошин Е.Е.* Статистическое сравнение составов моноклинных пироксенов из базальтов различных вулканических формаций. — Изв. АН СССР, Сер. геол., 1978, № 2.
10. *Семенов И.В., Никулова А.А., Метух Л.И., Ярош Н.А.* Химический состав, оптические свойства и структура пироксенов из среднепалеозойских вулканогенных формаций Тагильского погружения и их изменение в процессе эволюции геосинклинального базальтового вулканизма. — ДАН СССР, 1971, т. 200, № 3.
11. *Соболев В.С.* Введение в минералогию силикатов. Изд-во Львовск. ун-та, 1949.
12. *Hess H.H.* Pyroxenes of common mafic magmas. — Amer. Miner., 1941, vol. 26.
13. *Konda Tadashi.* Aluminium content in clinopyroxenes from basic igneous rocks. — J. Jap. Assoc. Miner. Petrol. Econ. Geol., Sendai, 1967, vol. 57, N 6.
14. *Kushiro I.* Si-Al relation in clinopyroxenes from igneous rocks. — Amer. J. Sci. 1960, vol. 258, N 8.
15. *Polderwaard A., Hess H.H.* Pyroxenes in the crystallization of basaltic magma. — J. Geol., 1951, vol. 59, N 5.
16. *Willkinson I.F.G.* Clinopyroxenes of alkali-basalt magma. — Amer. Miner., 1956, vol. 41.

М.Ф. МАКСИМОВА, Р.В. КУНИЦЫНА, Е.Г. РЯБЕВА

РАДИОБАРИТ – НОВАЯ НАХОДКА В СССР

Радиобарит в СССР впервые обнаружен в Фергане К.А. Ненадкевичем [1]. В целом сведения о радийсодержащих минералах, особенно из осадочных пород, довольно скудные. По имеющимся данным [2] радий в количестве до п. $10^{-5}\%$ накапливается в минералах, содержащих катионы, близкие к нему по величине ионного радиуса – кальций, барий, свинец (кальцит, барит, флюорит, англезит и др.).

Нами радиобарит обнаружен в гидрогенных месторождениях [3, 4] у выклинивания зон окисления преимущественно в угле, а также в песчаных неокисленных породах на границе с окисленными (рис. 1, 2). Урановая минерализация в обоих случаях представлена окислами урана, реже – коффинитом. В ассоциации с ними – сульфиды железа, иордизит, реже молибден, у границы с окисленными породами – самородный селен. В зоне оруденения встречается как обычный барит, так и радиоактивный.

Радиоактивный барит встречен в зоне оруденения в песчаных отложениях морского генезиса и в угленосных континентальных толщах. В песчаниках он образует отдельные пластинчатые и неправильной формы выделения (до 1 мм) и зернистые агрегаты, концентрирующиеся иногда вокруг пластинчатых кристаллов обычного барита (рис. 3). В ассоциации с баритом и радиобаритом встречается пирит (рис. 4), выделения которого иногда пересекаются радиобаритом. Последовательность образования минералов можно представить в виде: барит пирит радиобарит. В угленосных отложениях радиобарит образует отдельные кристаллы или мелкие их скопления, располагающиеся иногда между сростками зерен пирита. Наиболее крупные скопления пластинчатых кристаллов радиобарита отмечены в угле, где он концентрируется в коротких извилистых ветвящихся трещинах, выполненных пиритом в ассоциации с окислами урана и сульфидами молибдена. Кристаллы радиобарита встречаются непосредственно в угле, а также на контакте угля с пиритом и внутри полостей между прожилковидными выделениями пирита.

Пирит образует две генерации: ранняя – массивный пирит, обрастающий поздним – мелкокристаллическим пиритом, на котором и располагаются кристаллы радиобарита. Радиобарит в этой ассоциации также выделялся позже пирита. Последовательность выделения минералов: пирит ранний → пирит поздний → радиобарит.

Радиобарит янтарно-желтого цвета, блеск стеклянный. В проходящем свете полупрозрачный, красновато-бурый. В образцах из угля окраска минерала менее яркая до грязновато-бурой, блеск и прозрачность ослабевают, вероятно, за счет механической примеси органического вещества. В отраженном свете минерал темно-серый, изотропный, внутренние рефлексы красновато-бурые. Спектр отражения снят на двухлучевом микроспектрофотометре МСФП-1 с автоматической регистрацией по эталону СТФ-1. Участок измерения 10 мкм, точность 1,5% относительных. Спектр отражения приведен в табл. 1. Рассчитанный по отражению показатель преломления для желтой области спектра 2,11. Радиобарит с повышенным содержанием стронция имеет показатель преломления 1,680. По спектру отражения рассчитаны характеристики цветности и координаты цвета для источников А, В, С и Е, они приведены в табл. 2.

Состав минерала определен на опытной лазерной установке и приведен в табл. 3.

Проведенный рентгенометрический анализ показал, что минерал по структуре аналогичен бариту.

На микрорадиографии над баритом наблюдаются интенсивные скопления треков (рис. 3, б), войлокообразные даже при экспозиции 1 сутки. На радиографии с экспозицией 4 суток над радиобаритом наблюдается сильное почернение пленки. Радиоактивность в данном случае не может быть объяснена урановой природой, поскольку уран в количестве 0,1% обнаружен только в одном образце радиобарита из угля. Содерж-

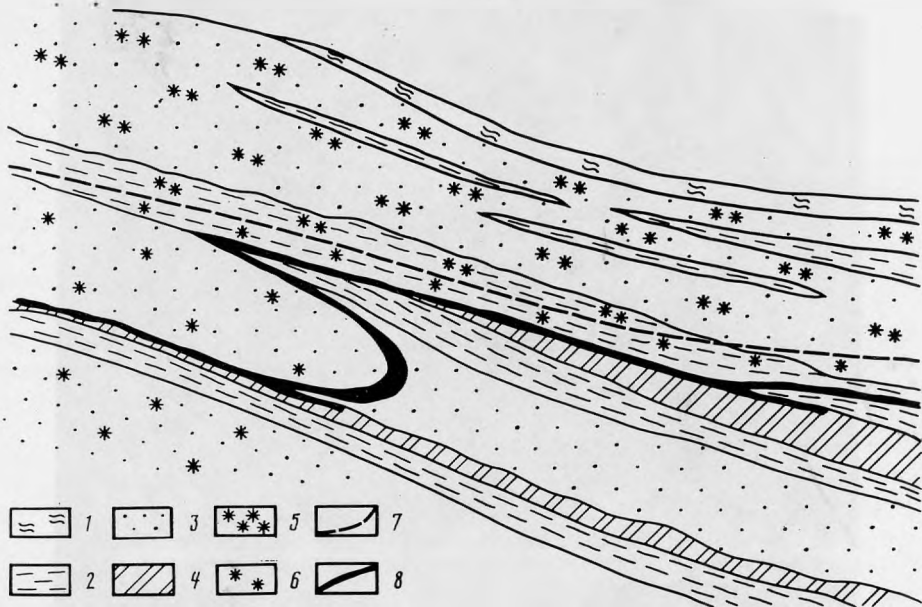
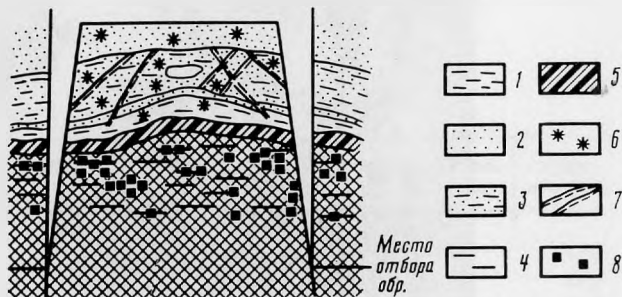


Рис. 1. Разрез гидрогенного месторождения урана в угле и в песчанике

1 — четвертичные отложения; 2 — алевролиты; 3 — песчаники; 4 — уголь; 5 — красноцветные первичноокисленные породы; 6 — желтоцветные эпигенетически окисленные породы; 7 — верхняя граница желтоцветных пород; 8 — оруденение

Рис. 2. Местоположение изученного радиобарита (П-27) на зарисовке забоя кваршлага шахты

1 — алевролит, частично окисленный; 2 — песчаник мелко-тонкозернистый, окисленный; 3 — тонкое переслаивание окисленного песчаника и алевролита; 4 — уголь фюзеновый, матовый с линзами полублестящего угля; 5 — блестящий уголь кровли пласта; 6 — гидрокислы железа; 7 — зеркала скольжения; 8 — пирит



жание радия в образцах составляет $5 \cdot 10^{-6}\%$, коэффициент радиоактивного равновесия во фракции с радиобаритом равен 5000%.

По данным А.Н. Комарова (2), радиобарит в месторождении в кварцевых порфирах образовался по обычному бариту в результате адсорбции на нем значительного количества радия. Внедрение радия в кристаллическую структуру барита объясняется как результат кинетического обмена между поверхностью кристаллов и раствором, т.е. в результате первичной обменной адсорбции. Радий мигрировал, видимо, с пленочными водами из находящегося рядом настурана ниже явной зоны окисления.

В исследованном случае образование радиобарита происходило скорее всего аналогичным способом. Оно шло, вероятно, параллельно с урановой минерализацией инфильтрационными кислородосодержащими водами в области геохимического барьера. Это подтверждается данными гидрохимического опробования вод из песчаного водоносного горизонта, залегающего под пластом угля. С юго-востока на северо-запад по направлению современного движения вод наблюдается уменьшение минерализации от 14000 мг/л до 560 мг/л в основном за счет уменьшения концентрации сульфат-иона

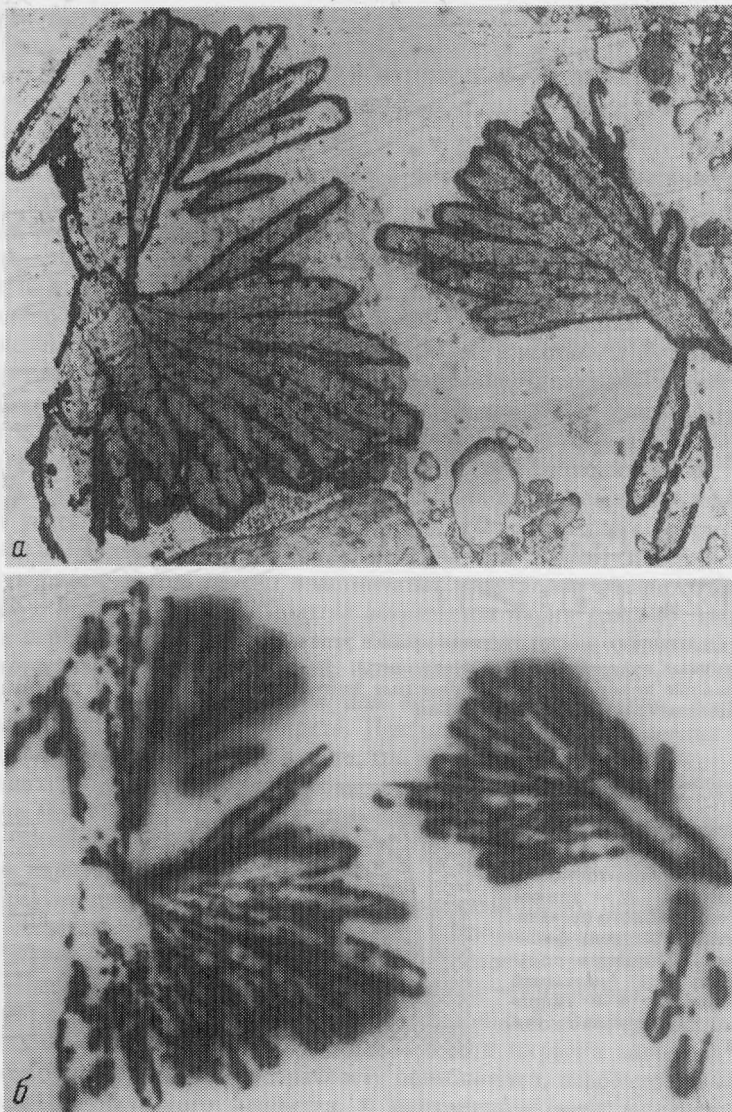


Рис. 3. Радиобарит и пирит (черное) облекают кристаллы барита из песчаника
a – проходящий свет, без анализатора, увел. 12; *б* – микрорадиография, экспозиция 5 суток

от 702 до 125 мг/л. В этом же направлении снижаются концентрации бария – от 990 до 56 мкг/л, стронция – 13700–3000 мг/л и радия от меньше $2 \cdot 10^{-12}$ г/л до $1 \cdot 10^{-11}$ г/л, что показано в табл. 4.

Пластовые воды в области развития окисленных пород имеют общую минерализацию от 0,7 до 1,1 г/л. Более высокая минерализация до 1,4 г/л отмечена на участках с урановой минерализацией (скв. 6ВС, 5ВС, 7ВС, 3Н). Воды сульфатно-хлоридные со смешанным катионным составом, чаще преобладает Na^+ , реже Ca^{2+} (табл. 4).

В области развития сероцветных пород минерализация вод составляет 0,8 г/л, состав сульфатно-хлоридно-кальциево-магниевого. Доминирует сульфат-ион, его концентрация изменяется от 183 до 702 мг/л.

Так как радиобарит в песчаных отложениях встречается значительно реже, чем в угле, можно предположить, что изменение содержаний бария, радия, стронция и ионов SO_4^{2-}



Рис. 4. Взаимоотношения пирита (белое) и радиобарита (светло-серое). Деталь рис. 3. Отраженный свет, без анализатора. Увел. 70

Таблица 1
Спектр отражения радиобарита

Длина волны, λ , нм	Отражение R, %	Длина волны, λ , нм	Отражение R, %	Длина волны, λ , нм	Отражение R, %	Длина волны, λ , нм	Отражение R, %
420	15,6	500	13,6	580	12,7	660	12,5
440	14,8	520	13,3	600	12,6	680	12,5
460	14,3	540	13,1	620	12,5	700	12,5
480	13,9	560	12,9	640	12,5		

Таблица 2
Характеристики цветности и координаты цвета радиобарита

Характеристики	Источники			
	A	B	C	E
X	13,9700	12,7841	12,7607	12,918
Y	12,8633	12,9557	12,9945	12,972
Z	5,0325	12,1207	17,6700	14,057
<i>m</i>	31,8658	37,8605	43,4251	39,947
<i>x</i>	0,438	0,338	0,294	0,323
<i>y</i>	0,404	0,340	0,299	0,0325

Таблица 3
Содержание элементов в образце радиобарита из угля

Элемент	Ba, Sr	U	Pb	Mo
Содержание (вес. %)	> 3	0,1	0,01–0,03	0,005

Таблица 4
Содержание микрокомпонентов в подземных водах песчаных отложений

Скв.	Минерализация, мг/л	SO ₄ ²⁻ мг/л	Sr ²⁺ мкг/л	Ba ²⁺ мкг/л	Ca ²⁺ мкг/л	Ra г/л	eh	Состояние пород
21Н	1040	425	3220	312	144	2·10 ⁻¹²	+270	Окисленная породы
20Н	510	125	2040	51	50	2·10 ⁻¹²	+230	
6ВС	1367	562	6300	420	164	4·10 ⁻¹²	+129	
4ВС	1216	500	6780	113	140	1,5·10 ⁻¹²		
ЭВС	1167	475	7020	468	144	4,5·10 ⁻¹²	+291	Окисленная порода с рудой
5ВС	1160	475	2300	460	144	3·10 ⁻¹²	+227	
7ВС	1167	527	12000	240	152	1·10 ⁻¹¹	+436	
3Н	14110	702	5600	420	132	4·10 ⁻¹²	-6	рудоносная порода
37Н	713	183	7100	71	104	2·10 ⁻¹²	-22	Неизмененные породы
63Н	860	275	8600	86	92	2·10 ⁻¹²	-39	
80Н	560	162	3360	56	68	4,5·10 ⁻¹²	-13	

в водах циркулирующих в кровле угольного пласта, будут значительно выше, чем в песчаном горизонте.

Ассоциация радиобарита с эпигенетическими минералами и изменение содержания бария, радия и стронция в подземных водах показывают, что миграция элементов происходила совместно. Радиобарит, судя по имеющимся данным, является одним из последних минералов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ненадкевич К.А.* О находке радиобарита. — Тр. Минералогического музея, 1910, вып. 1.
2. *Комаров А.Н.* Радиобарит как природный индикатор мигрирующего радия. — В кн.: Геохимия радиогенных и радиоактивных изотопов./Тр. Ин-та геологии и геохронологии декабря АН СССР, М.: Недра, 1974.
3. *Каширцева М.Ф.* Методы изучения эпигенетических изменений в рыхлых осадочных породах. М.: Недра, 1970.
4. Экзогенные месторождения урана (условия образования)/С.Г.Батулин, Е.А. Головин, О.И. Зеленова, М.Ф.Каширцева, Г.В.Комарова, И.А. Кондратьева, А.Е. Лисицын, А.И. Перельман, В.Д. Сидельникова, А.А.Черников, Е.М. Шмарович, М.: Недра, 1966.

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ И ОПТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДВУХ РАЗНОВИДНОСТЕЙ КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА

Аномальная дифракция рентгеновских лучей алмазами, относящимися по свойствам к алмазам типа I (содержат примесный азот в концентрациях до 0,25%) впервые установлена Раманом и Нилакантаном [1]. На лауэграммах природных алмазов вблизи селективных рефлексов от плоскостей {111} обнаружены дополнительные вторичные экстреоотражения в виде "шипов" и удлинённых пятен. Экстреоотражения типа "шипов" обусловлены дефектом, образованным в кристаллах природных алмазов примесным азотом в виде пластинчатых сегрегаций (nitrogen plateleta), параллельных плоскостям {100} [2-5]. Пластинчатые сегрегации азота обнаружены с помощью трансмиссионной электронной микроскопии, их размеры могут изменяться от 50 до 1000 Å, а плотность этих дефектов $3,4 \cdot 10^{15} \text{ pl} \cdot \text{см}^{-3}$ [6].

Е.В. Соболев показал, что появление "шипов" на лауэграммах связано с интенсивностью ИК-полосы 1365 см^{-1} , присутствующей в спектрах "азотных" алмазов наряду с системой полос примесного азота ($1100, 1212, 1282 \text{ см}^{-1}$ — группа линий A) [3].

Идентификация азотных центров, соответствующих пластинчатым образованиям, проводилась в основном на октаэдрических кристаллах алмаза, разновидности I по Ю.Л. Орлову [7], сравнением результатов рентгенографического и оптического методов исследования. В соответствии с положениями теории структурной морфологии кристаллов [8] октаэдрический габитус наиболее характерен для структуры алмаза, тогда как кубический облик в кристаллах алмаза проявляться не должен. Среди природных алмазов известны [7] кристаллы с весьма правильными плоскими кубическими гранями (встречаются во II разновидности) и сильно искаженные кубы с неровными гранями (разновидность III). Поскольку для изучения спектров поглощения в ИК-области желательна плоскопараллельная форма образца, то в качестве объектов исследования были выбраны правильные октаэдрические кристаллы I разновидности и кубические кристаллы II разновидности.

Цель настоящей работы заключалась в том, чтобы выяснить, сохраняется ли корреляция между ИК-спектрами и экстреоотражениями типа "шипов", обусловленными дефектом $Ns_{(100)}$ в кристаллах алмаза разновидности II.

Спектры оптического поглощения алмазов регистрировались на двухлучевом спектрофотометре Zeitz = 111a. Применялась призма NaCl, диспергирующая излучение в спектр, охватывающий интервал частот $4000-650 \text{ см}^{-1}$. Интенсивность полос поглощения α , как характеристика поглощающей способности алмаза, определялась по формуле:

$$\alpha = \frac{2,3}{t} \ln \frac{J}{J_0}$$

Концентрация центров $Ns_{(100)}$ рассчитывалась по формуле:

$$C_{Ns_{100}} = a \frac{1370}{3} \cdot 10^{15} \text{ pl} \cdot \text{см}^{-3}, \quad (2)$$

выведенной в предположении модели Ланга для пластинчатых сегрегаций азота на основании экспериментальных данных, установленных в 1970 г. Е.В. Соболевым. Лауэграммы алмазов снимались на установку УРС-1 в камерах типа РКСО на медном излучении. Диаметр пучка — 0,5 мм. Время экспозиции 4 часа. Условия съемки кристаллов I и II разновидностей одинаковые. Интенсивность экстреоотражений типа "шипов" измерялась по пятибалльной шкале: очень сильные, сильные, средние, слабые, очень слабые.

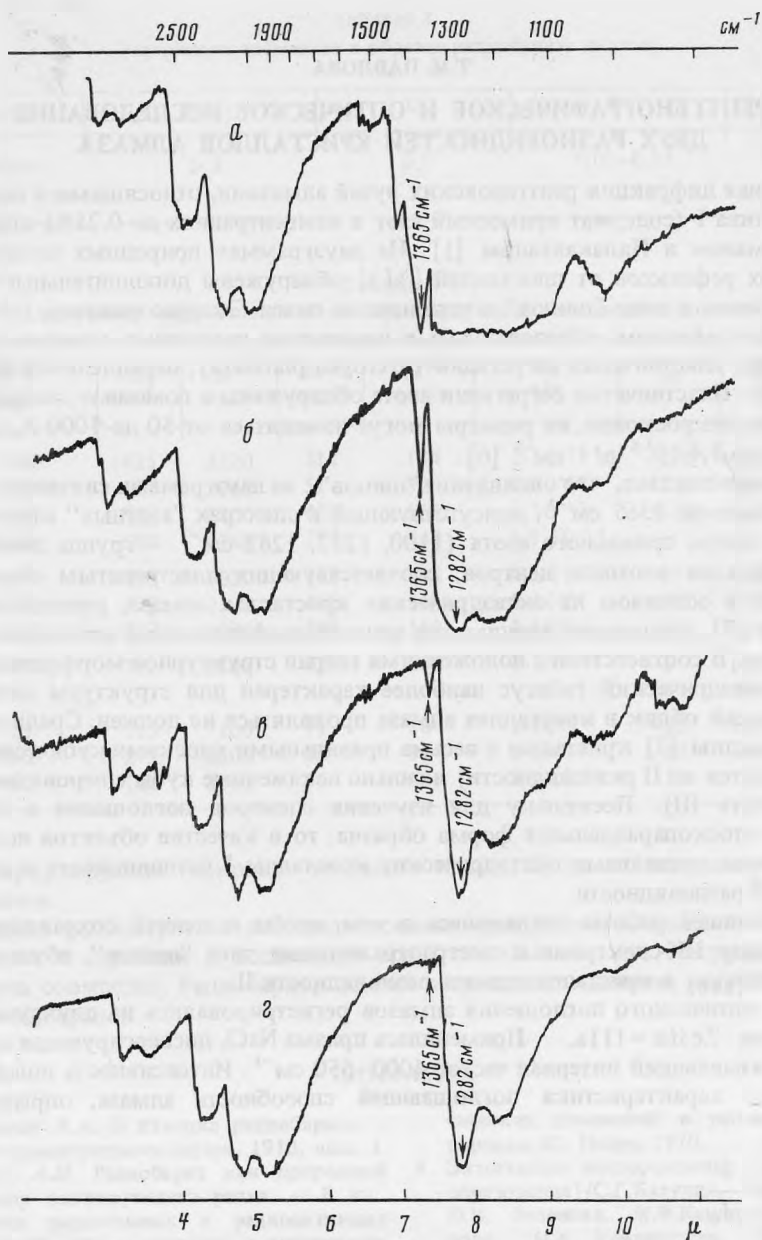


Рис. 1. Спектры поглощения в ИК-области октаэдрических кристаллов алмаза I разновидности. Обр. 1-4

Разновидность I. Кристаллы представлены прозрачными бесцветными октаэдрами изометричной формы, с острыми ребрами и вершинами, весом от 0,1 до 0,3 карат.

Результаты исследования спектров поглощения в ИК-области алмазов октаэдрического габитуса I разновидности представлены на рис. 1, а-г. Рефлексы III от граней октаэдров этих же алмазов приведены на рис. 2, а-г, в той же последовательности.

Исследование ИК-спектров показало, что в области 7–9 μ наблюдается полоса поглощения с максимумом 7,3 μ (1365 cm^{-1}), обусловленная структурным дефектом $N_{\text{S}}(100)$, причем ее интенсивность меняется от образца к образцу. Кроме обсуждаемой

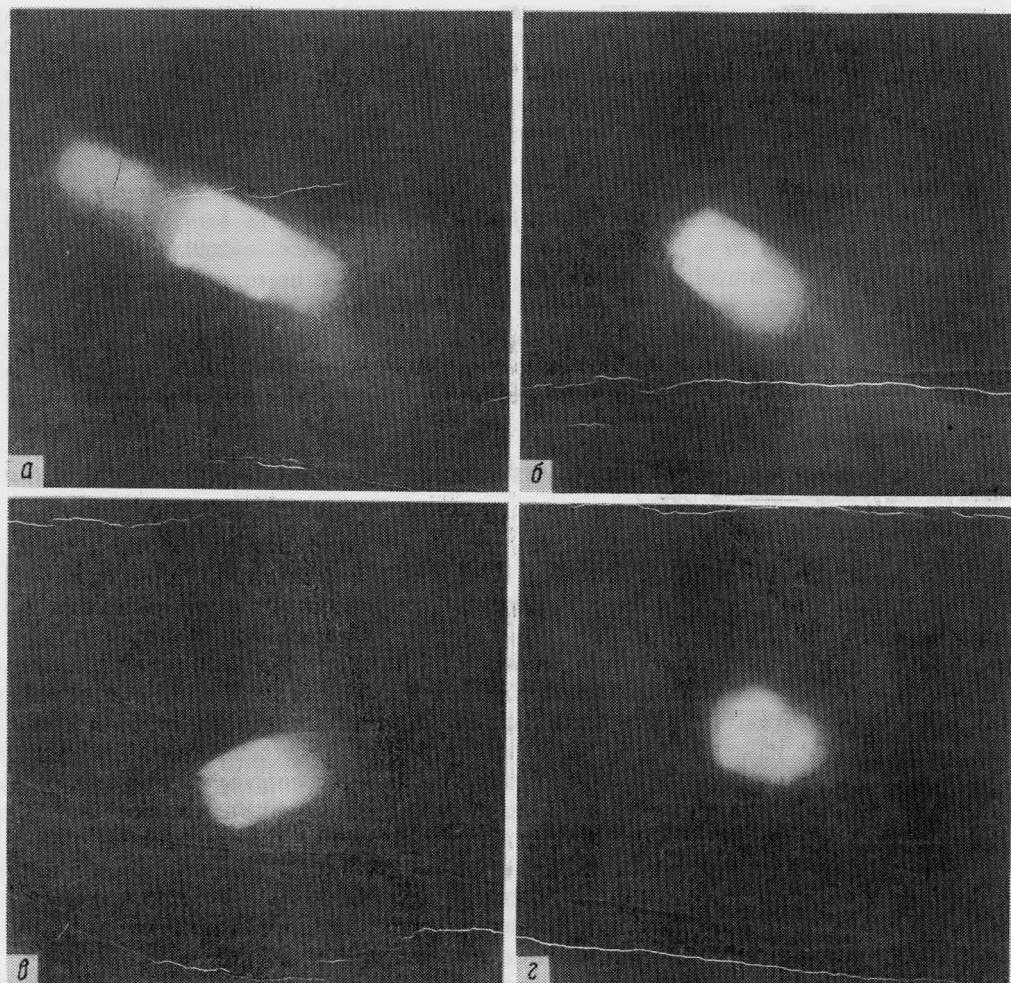


Рис. 2. Рефлексы $\{111\}$ с дополнительными экстрарефлексами типа "шипов" различной интенсивности от граней октаэдрических кристаллов алмаза I разновидности. Обр. 1-4

полосы присутствует полоса 1282 см^{-1} , ответственная за дефектный центр A — непарамагнитные замещающие атомы азота N_2 [5,8]. Интенсивность ИК-полосы 1282 см^{-1} также различна. ИК-спектр обр. 1 отличается наибольшей интенсивностью полосы 1365 см^{-1} и практически отсутствием полосы 1282 см^{-1} (рис. 1а). Экстраотражения очень сильной интенсивности проявились также на лауэграмме этого образца (рис. 2а). Используя выражение (2), была рассчитана концентрация дефекта $N_{s(100)}$, в предположении, что основная часть примесного азота в этом кристалле алмаза присутствует в виде пластинчатых сегрегаций (плетелетс). Вычисленная концентрация этих дефектов оказалась равной $8 \cdot 10^{15} \text{ пл. см}^{-3}$, что превышает обычно встречающуюся концентрацию $N_{s(100)}$ в кристаллах I разновидности. По мере уменьшения интенсивности экстраотражений типа "шипов" на лауэграммах обр. 2-4 (рис. 2, б-г), на их ИК-спектрах также наблюдается уменьшение интенсивности полосы 1365 см^{-1} , а интенсивность полосы 1282 см^{-1} заметно возрастает. Сравнительные результаты изучения интенсивностей экстраотражений типа "шипов" и ИК-спектров поглощения для алмазов I разновидности приведены в табл. 1.

Таким образом, в исследованных кристаллах идентифицированы азотные центры в виде $N_s(100)$ (ИК-полоса 1365 см^{-1} и дополнительные экстраотражения типа "ши-

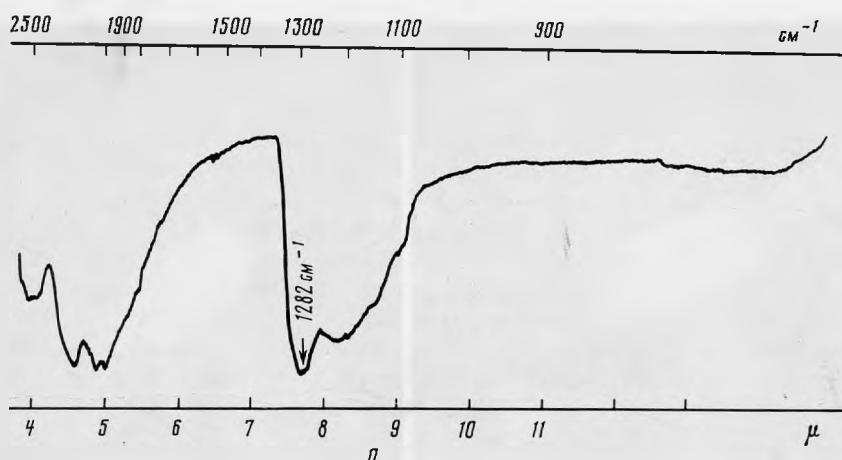


Рис. 3. Спектр поглощения в ИК-области (а) и рефлекс от плоскости {111} (б) кубического кристалла алмаза II разновидности. Обр. 5

пов” на лауэграммах) и N_2 (ИК-полоса 1282 см^{-1}), т.е. центры В2 и А по [9–10], соответственно. Для октаэдрических кристаллов I разновидности намечается качественная корреляция между концентрацией $Ns_{(100)}$, вычисленной по интенсивности ИК-полосы 1365 см^{-1} , и интенсивностями ИК-полосы 1282 см^{-1} и дополнительных экстраотражений типа ”шипов” на лауэграммах. Следует также отметить, что не всегда наблюдается вариация частоты обсуждаемой ИК-полосы 1365 см^{-1} в интервале $1358\text{--}1370\text{ см}^{-1}$, что связывается с изменением размеров пластинчатых сегрегаций азота в различных кристаллах [5]. В данном случае постоянное проявление полосы с одной и той же частотой (1365 см^{-1}) говорит о том, что несмотря на различную концентрацию $Ns_{(100)}$, размер этих образований во всех четырех исследованных кристаллах примерно одинаковый и соответствует величине в интервале $600\text{--}1000\text{ \AA}$ [6]. Кроме того, имеет место изменение структуры интенсивности самого рефлекса {111}, по мере уменьшения интенсивности дополнительных экстраотражений типа ”шипов”. На лауэграммах обр. 2–4 заметно усиливающееся развитие блочности (рис. 2, б–г).

Разновидность II. Исследованы два кристалла II разновидности с весьма совершенным кубическим габитусом, желтого цвета, весом 0,5 и 0,6 карата (обр. 5 и 6).

На рис. 3, б представлен ИК-спектр обр. 5. Исследованные кристаллы также поглощают в области $7\text{--}9\text{ }\mu$, но в данном случае проявляется только полоса поглощения с максимумом $7,8\text{ }\mu$ (1282 см^{-1}) связанная с концентрацией ассоциированных атомов азота N_2 . В интересующем нас интервале частот ($1358\text{--}1378\text{ см}^{-1}$) полосы поглощения

Таблица I
Результаты оптического и рентгенографического исследования октаэдрических кристаллов алмаза I разновидности

№ п/п	Интенсивность ИК-полосы 1365 см^{-1}	Проявление ИК-полосы 1282 см^{-1}	Интенсивность дополнительных экстраотражений типа ”шипов”	Концентрация дефекта $\cdot 10^5$
1	23,4	Отсутствует	Сильная	8
2	2,67	Слабая	Средняя	0,9
3	0,64	Средняя	Слабая	0,2
4	0,17	Средняя	Очень слабая	0,05

отсутствуют. Вблизи рефлекса {111} на лауэграммах кристаллов второй разновидности дополнительные экстраотражения типа "шипов" не наблюдаются (рис.3а). Полученные результаты показывают, что ни одно из двух необходимых условий, определяющих структурный дефект в виде $Ns_{(100)}$ (ИК-полоса 1365 см^{-1} и дополнительные экстраотражения типа "шипов"), для кристаллов этой разновидности не выполняется. Следовательно, поглощение алмазов в ИК-области $1358\text{--}1378\text{ см}^{-1}$ и дополнительные экстраотражения типа "шипов" на лауэграммах, действительно связаны с одним и тем же дефектом. Примесный азот, проявляющийся в ИК-спектрах полосой 1282 см^{-1} , в алмазах второй разновидности образует дефекты в виде N_2 , в то время как сегрегации многочисленных атомов в виде $Ns_{(100)}$ для этой разновидности не характерны.

Таким образом, очевидно, что изменение внутреннего строения кристаллов II разновидности (по сравнению с кристаллами I разновидности) приводит не только к появлению не характерного для структурной морфологии алмаза кубического габитуса [3], но и к изменению формы вхождения азота в структуру алмаза.

ЛИТЕРАТУРА

- 1-2. *Elliot R.I.* Speculation on the centres formed by nitrogen in diamond. — Proc. Phys. Soc., London, 1962.
3. *Соболев Е.В., Бокий Г.Б.* К вопросу о природе экстрарефлексов типа "шипов" на лауэграммах природных алмазов. — Ж. структурн. хим., 1965, № 3.
4. *Соболев Е.В., Лисойван В.И.* О связи экстрарефлексов типа "шипов" в лауэграммах природных алмазов с оптическими свойствами. — ДАН СССР, 1967, № 3.
5. *Kaiser W., Bond W.L.* Nitrogen — a major impurity in common type diamond. — Phys. Rev., 1959.
6. *Evans T., Phall C.* Dislocation loops in diamond. — Phil. Mag., 1962, N 77.
7. *Орлов Ю.Л.* Минералогия алмаза. Наука, 1973.
8. *Хартман П.* Зависимость морфологии кристалла от кристаллической структуры. — В кн.: Рост кристаллов, 1967, т.УП.
9. *Клюев Ю.А., Дуденков Ю.А., Непша В.И.* Некоторые особенности условий образования алмазов по формам их роста и распределению примесных оптически активных центров. — Геохимия, 1973, № 7.
10. *Соболев Е.В.* Азотные центры и рост кристаллов природного алмаза. Тр. ин-та геол. и геофиз. Сиб. отд. АН СССР, 1978, № 403.

УДК 549

В.Г. ФЕКЛИЧЕВ

ПРИРОДНЫЙ ИОННЫЙ ОБМЕН ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ОКСИСОЕДИНЕНИЙ В ГРУППЕ ЭВДИАЛИТА

В некоторых пегматитах и гидротермалитах, залегающих в приконтактовых областях между фойяитами и рисчорритами юкспорского типа в Хибинском щелочном массиве, особенно в районе Лопарского перевала и на г.Эвеслогчорр наблюдаются выделения зонального эвдиалита. Внутренняя часть кристаллических зерен или выделений эвдиалита обычно светло-желтая или розовато-желтая, а их поверхностная корка окрашена в различной интенсивности лиловые тона. Более ранними исследованиями было установлено, отчетливое различие в оптических свойствах внешних и внутренних частей таких выделений эвдиалита как в Ловозерском [1], так и в Хибинском [2] щелочных массивах. Было установлено, что изменение желтого эвдиалита в лиловый идет не только в краях зерен, но и вдоль трещин, и оно сопровождается увеличением светопоглощения и дупреломления, появлением плеохроизма [2]. Причем оптический знак может меняться на противоположный, а может оставаться тем же, что и у неизмененного эвдиалита. Предположительно процесс изменения объяснялся окислением Mn и его продукты были названы оксидэвдиалитами и оксидэвколитами [1].

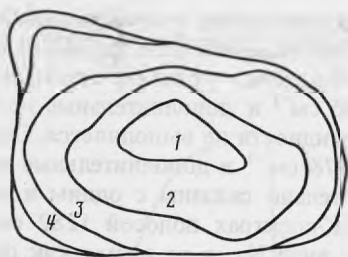


Рис. 1. Карта распределения оптической плотности в зернах зонального эвдиалита обр. 201 (значения плотности в условных величинах)

Образование отличающегося по свойствам эвдиалита не только во внешней зоне, но и по трещинам однозначно свидетельствует о том, что это процесс вторичный, не связанный с ростом первичного эвдиалита.

Дальнейшее исследование этих образцов было нами продолжено. Были приготовлены прозрачные шлифы зональных выделений обр. 201 и профотометрированы на регистрирующем микрофотометре МФ-4. Фиксировалась оптическая плотность по профилям при длине волны 518 нм (область максимума полосы поглощения в оксиэвдиалитах по результатам наших измерений [2]).

На рис. 1 приведено распределение поглощения света в условных единицах в разрезе зонального выделения эвдиалита. Видно, что изменение желтого эвдиалита в лиловый идет постепенно с краев выделения и отдельных изолированных зерен. Постепенно к краям зерен и выделений меняется величина двупреломления.

Определение содержания MnO в желтых и лиловых зернах одних и тех же выделений эвдиалита показало, что его количество почти не меняется в процессе образования оксиэвдиалитов с учетом точности анализа (табл. 1).

С увеличением содержания марганца рефракция у оксиформ резко уменьшается, в то время как у неизмененного эвдиалита рефракция меняется в меньшей мере (табл. 1, рис. 2). Объясняется это, по-видимому, тем, что с увеличением содержания марганца у неизмененных эвдиалитов рост плотности опережает рост светопреломления. Весовая плотность окисных форм несколько меньше, а светопреломление больше, чем у соответствующих неизмененных эвдиалитов. Ранее [3] было замечено, что оксиэвдиалиты плохо растворяются в кислотах, например, в соляной, в то время как обычный эвдиалит растворяется хорошо. Гораздо устойчивее оксиформы и в процессе выветривания, чем обычный эвдиалит.

Все сказанное заставляет предположить, что с окислением происходят более глубо-

Таблица 1
Свойства зон (n – светопреломление, d – удельный вес)
и расчет из рефракций r_D у марганцовистых эвдиалитов

Образец	Зона	Цвет	Содерж. MnO, %	$n_{ср.}$	$d_{ср.}$	$r_D = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$
85	внутр.	желт.	2,17	1,618	2,910	0,12040
	внешн.	красн.	2,20	1,625	2,905	0,12170
201a	внутр.	желт.	2,88	1,624	2,937	0,12022
	внешн.	лилов.	3,17	1,627	2,936	0,12072
2016	внутр.	желт.	3,65	1,625	2,940	0,12025
	внешн.	пепельно-лиловый	3,87	1,625	2,931	0,12062

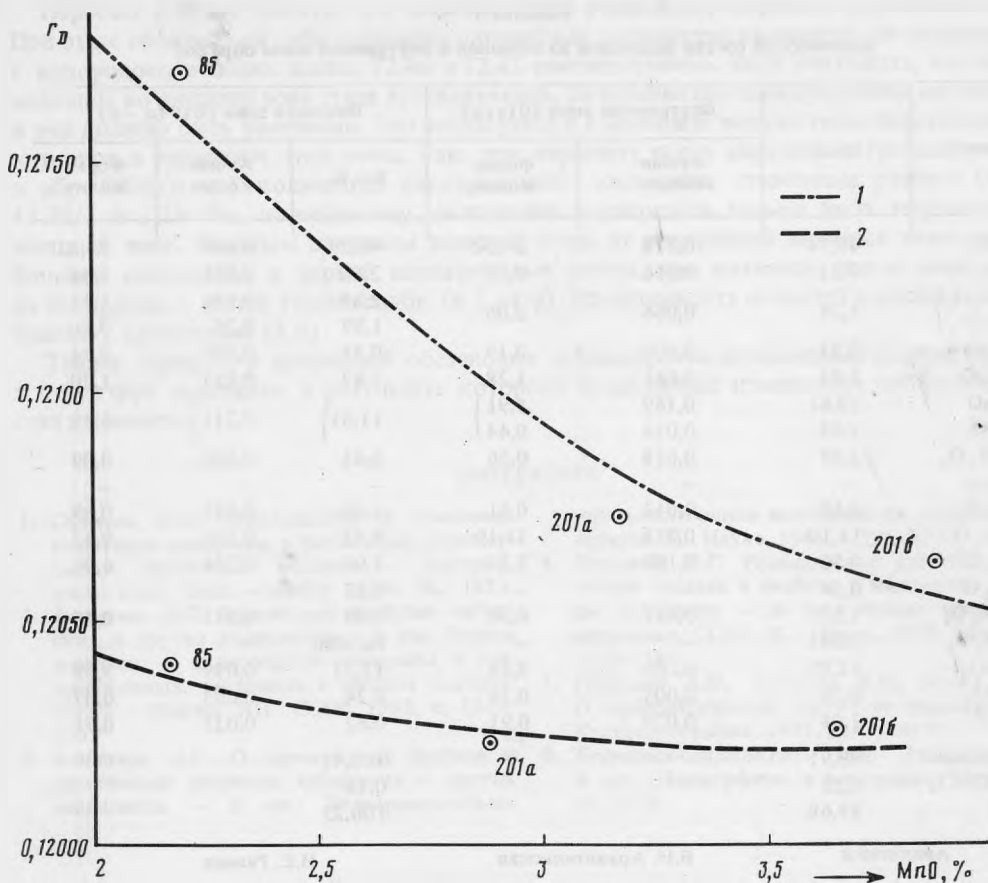


Рис. 2. Сравнение зависимостей удельной рефракции $r_d = \frac{n^2 - 1}{D^2 + 2} \frac{1}{\alpha}$ от содержания MnO в первичных и окисленных эвдиалитах
1 — окиссоединения, 2 — первичные эвдиалиты

кие изменения в химическом составе и структуре эвдиалита, и что эти изменения происходят постепенно, без разрушения основной структуры эвдиалита и изменения ориентировки его зерен.

Детальное изучение обр. 201 с г.Эвеслогчорр подтверждает это предположение. В этом образце желтая внутренняя зона к поверхности замещается темно-красной, а в некоторых участках у самой поверхности — пепельно-лиловой. В табл. 2 сопоставля-

Таблица 2
Физические свойств эвдиалита в различных зонах обр. 201.

Зона	Цвет	Наличие спайности	Удельный вес	Наличие плеохроизма	Оптический знак	Светопреломление	
						n_o	n_e
Внутренняя	Желтый	Нет	2,937–2,94	Нет	—	1,627–1,628	1,621–1,622
Промежуточная	Лиловый	Нет	2,935–2,937	Слабый	+	1,624	1,629
Внешняя	Пепельно-лиловый	По (0001)	2,929–2,934	Отчетливый	+	1,620–1,622	1,630

Таблица 3

Химический состав эвдиалита из внешней и внутренней зоны обр. 201

Оксид	Вес. %	Внутренняя зона 201а (ж)		Внешняя зона 201б (п.-л.)		
		Атомн. колич.	Форм. колич.	Вес. %	Атомн. колич.	Форм. колич.
SiO ₂	46,74	0,778	24,32	48,29	0,804	24,83
Al ₂ O ₃	0,81	0,016	0,50	2,60	0,051	1,54
Fe ₂ O ₃ } FeO }	5,24	0,066	2,06	2,88 1,89	0,036 0,26	1,11 0,80
MgO	0,23	0,006	0,19	0,35	0,009	0,24
MnO	2,91	0,041	1,28	3,87	0,055	1,70
CaO	10,61	0,189	5,91	11,81	0,211	6,49
SrO	1,43	0,014	0,44			
TR ₂ O ₃	2,89	0,018	0,56	0,45	0,003	0,09
BaO	—	—	—	—	—	—
K ₂ O	0,60	0,013	0,41	1,35	0,029	0,89
Na ₂ O	11,10	0,358	11,19	9,45	0,305	9,42
H ₂ C ⁺	0,96	0,107	3,35	2,02	0,224	6,95
H ₂ O ⁻	0,54	—	—	0,15	—	—
Nb ₂ O ₅	1,52	0,011	0,34	2,03	0,015	0,46
Ta ₂ O ₅	0,045	—	—	Не обн.	—	—
ZrO ₂	12,89	0,105	3,28	12,21	0,099	3,39
TiO ₂	0,36	0,005	0,16	0,24	0,003	0,09
Cl	1,04	0,029	0,91	0,82	0,023	0,71
Сумма	99,91			100,41		
-O=Cl ₂	0,23			0,16		
Σ	99,68			100,25		
Аналитики		В.Н. Архангельская		И.С. Разина		

ются физические свойства трех зон, а в табл. 3 — химический состав внутренней и наружной зон. Пересчет химических анализов велся по методу Хей. При этом анализ внешней зоны и его пересчет взят из работы (4). Анализ внутренней зоны публикуется впервые и пересчитан с учетом того, что он близок к анализу желтого марганцевистого эвдиалита обр. 85, исходя из чего объем элементарной ячейки взят такой же, как у образца 85 (внутренняя желтая зона).

Табл. 2 показывает, что свойства эвдиалита по зонам меняются постепенно. Сопоставление пересчитанных анализов внутренней и внешней зоны эвдиалитов обр. 201 (табл.3) показывает, что многие важные компоненты почти не меняются в своем содержании с учетом ошибок анализа. Распределение компонентов по позициям в структуре эвдиалита выполнено по правилам в работе [4]:

Обр. 201а (ж) (Na_{11,11}Ca_{0,91})₁₂ (Ca_{5,00} Sr_{0,44} TR_{0,56})₆

(Fe_{0,75}³⁺ Mg_{0,19} Mn_{1,28}²⁺ Ti_{0,16} Zr_{0,28} Nb_{0,34}) Zr₃ Si₂₄ O₇₂

|| (Si_{0,32} Al_{0,50} Fe_{1,31}³⁺ K_{0,41} Na_{0,08})_{2,62} (O_{0,46} (OH)_{3,35} Cl_{0,91})_{4,72}

Обр. 201б (п.-л.) (Na_{9,42} K_{0,06} Ca_{0,82} Mn_{1,70}²⁺)₁₂ (Ca_{5,67} Mg_{0,24} TR_{0,09})₆

(Fe_{0,80}²⁺ Fe_{1,11}³⁺ Zr_{0,39} Nb_{0,46} Ti_{0,09} Al_{0,15})₃ Zr₃ Si₂₄ O₇₂

|| (Si_{0,83} Al_{1,39} K_{0,83})_{3,05} (O_{0,43} (OH)_{6,95} Cl_{0,71})_{8,09}

Пересчет анализа 2016 (п.-л.) выполнен при учете всего марганца двухвалентным. При этом обращает на себя внимание одинаковое количество кислорода, не связанного с водородом, в обеих зонах, 72,46 и 72,43 соответственно. Если учитывать, что часть марганца во внешней зоне стала трехвалентной, то количество внекаркасного кислорода в ней должно быть увеличено. Это согласуется и с большим количеством внекаркасных катионов в эвдиалите этой зоны. Так, при пересчете всего марганца в трехвалентный в обр. 2016 (п.-л.) количество внекаркасного кислорода становится равным $0,43 + 1,70/2 = 1,28$. Но, по-видимому, окислению подверглась только часть марганца во внешней зоне. Главным отличием внешней зоны от внутренней является значительно большее содержание в первой внекаркасных ионов, как катионов, так и анионов, а из последних — ионов гидроксиллов (в 2 раза). Насыщенность полостей каркаса ионами близка к предельной (5,6).

Таким образом, в природной обстановке зафиксирован интенсивный ионный обмен в структуре эвдиалита, в результате которого существенно изменились состав и свойства эвдиалита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Семенов Е.И. Минералогия и геохимия вторичных процессов в пегматитах Ловозерского щелочного массива. — Автореф. дисс. канд. геол. — минер. наук. М., 1953.
2. Фекличев В.Г. Оптические свойства хибинских и других эвдиалитов — В кн.: Редкие элементы и акцессорные минералы в ультраосновных, щелочных и кислых породах. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 121—135.
3. Фекличев В.Г. О химическом составе и химической формуле хибинских и других эвдиалитов. — В кн.: Экспериментально-методологические исследования рудных минералов. М.: Наука, 1965, с. 195—213.
4. Фекличев В.Г. Исследование взаимозависимостей состава и свойств у минералов группы эвдиалита. — В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1979, вып. 28 с.126—144.
5. Голышев В.М., Симонов В.И., Белов Н.В. О кристаллической структуре эвдиалита. — Кристаллография, 1971, т.16, вып. 1.
6. Борнеман-Старынкевич И.Д. Эвдиалит. — В кн.: Изоморфизм в минералах. М.: Наука, 1975.

СОДЕРЖАНИЕ

Основоположник советской геохимии	3
✓ Г.П. Барсанов, М.Е. Яковлева. Микроморфология иризирующих агатов и халцедонов	5
Р.А. Виноградова. Диагностика минералов никеля и кобальта в проходящем свете	13
✓ В.С. Гайдукова, Г.А. Сидоренко. О стабильности и фазовых превращениях пирохлора	31
✓ Ю.М. Дымков, Т.И. Лосева, В.Е. Бойцов. Изменение сульфидов в процессе образования берцелианита на месторождении Рожна (Моравия, ЧССР)	41
✓ Г.А. Дымкова, П.В. Прибытков, Н.Г. Назаренко, Ю.М. Дымков, И.И. Шлякова, В.Д. Козырьков. Исследование гетерогенности настуранов и продуктов их термической переработки	51
✓ Н.Н. Зинчук, А.Д. Харьков, Д.Д. Котельников, А.Д. Дзюбло. Особенности серпентина из кимберлитов и ассоциирующих с ними пород Якутии	65
✓ В.В. Морозкин. О минеральных образованиях Керченского железорудного бассейна	81
✓ М.И. Новгородова, Е.В. Власова. Вода и углекислота в кварце золоторудных месторождений (по данным ИК-спектроскопии)	90
✓ И.И. Плюснина. Исследование кристалличности кварца и халцедона методами ИК-спектроскопии, дифрактометрии и электронной микроскопии	97
З.П. Разманова, В.А. Корнетова, М.Н. Шипко, <u>Н.Б. Белов</u> . Уточнение кристаллической структуры железистого увита, определение заселенности ее позиций	108
✓ Г.Н. Тарновский, В.А. Ширяева. Аквамарин из гидротермалитов и пегматитов Восточной Сибири	116
✓ В.Г. Фекличев. Микроструктурная морфология и механизм роста байкалита	121
✓ Л.Г. Фельдман, Т.Б. Здорик. О взаимоотношениях минералов структурных типов пирохлора и колумбита в редкометалльных карбонатах и пегматитах	131

Минералогические заметки

✓ Н.А. Бульенков, А.Ф. Белянин, Л.И. Цинобер. Изучение ориентировки и формы включений в прозрачных кристаллах кварца и флюорита	146
— Н.И. Зардиашвили. Клинопироксены из геосинклинальных раннепалеозойских субщелочных базальтов Тектурмасского антиклинория (Центральный Казахстан)	154
✓ М.Ф. Максимова, Р.В. Куницына, Е.Г. Рябева. Радиобарит — новая находка в СССР	160
✓ Т.М. Павлова. Рентгенографическое и оптическое исследование двух разновидностей кристаллов алмаза	165
✓ В.Г. Фекличев. Природный ионный обмен при образовании оксисоединений в группе эвдиалита	169

УДК 549.514.52

Барсанов Г.П., Яковлева М.Е. Микроморфология иризирующих агатов и хальцедонов. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1983, вып. 31.

Описаны тонкие текстурно-структурные особенности иризирующих в белом свете хальцедонов и агатов; выяснены с ними причины иризации, могущие быть объединенными в две группы.

Библиогр. 5 назв. Ил. 9.

УДК 553.48:549.086

Виноградова Р.А. Диагностика минералов никеля и кобальта в проходящем свете. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1983, вып. 31.

Для диагностики 57 минералов никеля и кобальта, относящихся к слоям кислородных кислот, окислам и гидроокислам, хлоридам, органическим соединениям, составлены две таблицы.

Табл. 2. Библиогр. 52 назв.

УДК 549.1:549.642

Гайдукова В.С., Сидоренко Г.А. О стабильности и фазовых превращениях пирохлора. В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1983, вып. 31.

Приведены результаты рентгенографического и электронно-микроскопического исследований прокаленных кристаллических пирохлоров. Выявлена стабильность пирохлора после нагревания до температуры 800–1200° С.

Табл. 4. Ил. 7. Библиогр. 11 назв.

УДК (549.351.1–549.331.1) :553.21

Дымков Ю.М., Лосева Т.И., Бойцов В.Е. Изменение Cu-Fe-сульфидов в процессе образования берцелианита на месторождении Рожня (Моравия, ЧССР). — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1983, вып. 31.

В процессе образования берцелианита халькопирит последовательно замещается борнитом и халькозином, железо переходит в гидротематит и гетит; вместо акцессорного зигенита проявляется тиррелит.

Табл. 4. Ил. 8. Библиогр. 8 назв.

УДК 549.514.8: (543.226+543.422.8)

Дымкова Г.А., Прибыткова П.В., Назаренко Н.Г., Дымков Ю.М., Шлякова И.И., Козырьков В.Д. Исследование гетерогенности настуранов и продуктов их термической переработки. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1983, вып. 31.

В статье обобщены результаты минералогических, рентгенографических, химических и термических исследований многофазных настуранов с месторождений различных рудных формаций.

Табл. 5. Ил. 4. Библиогр. 27 назв.

УДК 549.623.7:552.323.6 (571.56)

Зинчук Н.Н., Харьков А.Д., Котельников Д.Д., Дзюбло А.Д. Особенности серпентина из кимберлитов и ассоциирующих с ними пород Якутии. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1983, вып. 31.

Приведены результаты комплексного исследования серпентинов из различных по степени изменения включений ультраосновных пород, серпентинизированных обломков известняков, а также желваков и линзовидных участков серпентина в кимберлитах Якутии.

Табл. 2. Ил. 9. Библиогр. 8 назв.

УДК 549+553.277

Морошкин В.В. О минеральных образованиях Керченского железорудного бассейна. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1983, вып. 31.

Описываются главные эпигенетические минералы Керченских месторождений (вивинит, анапат, гилс, барит, сидерит), формы их выделения и ассоциации. Проводится схема распределения минеральных ассоциаций (причем минералы в них образуют вполне определенные формы выделения) в пространстве наиболее характерной для бассейна Эльтигон-Ортельской мульды. Дается вероятное объяснение наблюдаемой зональности минерализации.

Ил. 5. Библиогр. 18 назв.

УДК 550.43

Новгородова М.И., Власова Е.В. Вода и углекислота в кварце золоторудных месторождений (по данным ИК-спектроскопии). — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1983, вып. 31.

Установлена связь золотоносности кварца месторождений глубинных и малоглубинных формаций Урала и Средней Азии с присутствием в нем дефектов типа OH/Me , где $\text{Me} = \text{Al}, \text{K}, \text{Na}, \text{Zl}$. Предполагается существование в золотоносных кварцах гелий-дефектов типа $\text{Si}-\text{OH}$.

Ил. 2. Библиогр. 16 назв.

УДК 535.34

Плюснина И.И. Исследование кристалличности кварца и халцедона методами ИК-спектроскопии, дифрактометрии и электронной микроскопии. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1983, вып. 31.

Охарактеризована кристалличность кварца и халцедона методами ИК-спектроскопии, дифрактометрии и электронной микроскопии. Найдено хорошее соответствие данных этих методов.

Табл. 2. Ил. 6. Библиогр. 9 назв.

УДК 548.736.6

Разманова З.П., Корнетова В.А., Шипко М.Н., Белов Н.В. Уточнение кристаллической структуры железистого увита и определение заселенности ее позиций. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1983, вып. 31.

Кристаллическая структура железистого увита (группа турмалина) уточнена МНК до $R_{hkl} = 0,027$. Структурные факторы и параметры элементарной ячейки определены на автоматическом монокристалльном рентгеновском дифрактометре САД-4F, сферический образец $r = 0,015$ см, 843 (F)_{эксп} с $1 > 2\sigma$ (1), $a = 15,979$ (2), $c = 7,222$ (2) Å, пр. гр. $R\bar{3}m$, $\mu r = 0,30$. Заселенности структурных позиций y, z , турмалина определены методами РСА, а также методом Мессбауэра (распределение железа). Наименьший фактор расхождения (0,027) найден для состава: $Y = (\text{Mg}_{1,96} \text{Fe}_{0,04}^{2+} \text{Fe}_{0,33}^{2+} \text{Ti}_{0,04} \text{O}_4)$, $Z = (\text{Al}_{5,00} \text{Mg}_{0,54} \text{Fe}_{0,23}^{2+} \text{Ca}_{0,11})$. Методом Мессбауэра дает содержание железа в Y : $\text{Fe}_{0,45}^{2+} \text{Fe}_{0,33}^{2+}$, а в позиции Z : $\text{Fe}_{0,45}^{2+} \text{Fe}_{0,33}^{2+}$.

Табл. 7. Библиогр. 21 назв.

УДК 549.646.3

Тарновский Г.Н., Ширяева В.А. Аквамарин из гидротермалитов и пегматитов Восточной Сибири. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1983, вып. 31.

На одном из месторождений редкометалльных пегматитов Восточной Сибири в составе поздних гидротермальных прожилков, секущих пегматиты, установлен аквамарин. Пржилки обладают зональным строением и сложным минеральным составом. С аквамарином в тесном парагенезисе встречаются лучистый ортоклаз, кварц, опал, халцедон, кукеит, монтмориллонит.

Табл. 2. Библиогр. 10 назв.

УДК 548.0; 549.0

Фекличев В.Г. Микрокристалломорфология и механизм роста байкалита. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1983, вып. 31.

Микрокристалломорфогенетические особенности разновидности диоксида-байкалита из Слюдянки и других месторождений отражают метасоматический рост в метаморфических породах в сопряжении с перекристаллизацией последних.

Ил. 7. Библиогр. 14 назв.

УДК 549.752/757+552.322.2

Фельдман Л.Г., Здорик Т.Б. О взаимоотношениях минералов структурных типов пирохлора и колумбита в редкометалльных карбонатитах и пегматитах. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1983, вып. 31.

На основе многоаспектного сравнительного рассмотрения взаимоотношений минералов групп пирохлора-микрولита и колумбита-танталита в редкометалльных карбонатитах и пегматитах конструируется обратная направленность в эволюции танталониобатов в карбонатитовом и пегматитовом процессах, что увязывается с их геохимической спецификой и режимом кислотности-основности; вместе с тем обращается внимание на некоторые черты сходства условий минералообразования в карбонатитах и пегматитах.

Библиогр. 27 назв.

УДК 548.4:549.454.2:549.514.51

Б у л ь е н к о в Н.А., Б е л ь я н и н А.Ф., Ц и н о б е р Л.И. Изучение ориентировки и формы включений в прозрачных кристаллах кварца и флюорита. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1983, вып. 31.

Разработан визуально-микроскопический метод изучения формы и ориентации включений в прозрачных кристаллах. Метод основан на определении углов между проекциями линейных участков несовершенств прозрачных кристаллов и ребром пересечения граней образца, вырезанного из кристалла в форме прямоугольного параллелепипеда.

Ил. 9. Библиогр. 13 назв.

УДК 552.313 (574.3)

З а р д и а ш в и л и Н.И. Клинопироксены из геосинклинальных раннепалеозойских субщелочных базальтов Тектурмасского антиклинория (Центральный Казахстан). — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1983, вып. 31.

Изучены клинопироксены трахибазальтов среднеордовикского возраста. Дана картина характеристики клинопироксенов, приведены их оптические свойства, химический состав, параметры элементарной ячейки. Состав клинопироксенов является типоморфным для изученной формации субщелочных базальтов и связан прежде всего с составом и условиями образования материнских пород.

Табл. 2. Ил. 4. Библиогр. 16 назв.

УДК 549.761.34

М а к с и м о в а М.Ф., К у н и ц ы н а Р.В., Р ь б е в а Е.Г. Радиобарит — новая находка в СССР. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1983, вып. 31.

Охарактеризована вторая в СССР находка радиобарита. Минерал встречен в гидrogenном месторождении в ассоциации с сульфидами железа и молибдена и окислами урана, образовался позднее всех других минералов.

Табл. 4. Ил. 4. Библиогр. 4 назв.

УДК 549.211

П а в л о в а Т.М. Рентгенографическое и оптическое исследование двух разновидностей кристаллов алмаза. В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1983, вып. 31.

Приведены сравнительные результаты рентгенографического и оптического исследования октаэдрических кристаллов алмаза I разновидности и кристаллов кубического габитуса II разновидности. Показано, что структурный дефект в виде пластинчатых сегрегаций атомов азота $N_5(100)$ не характерен для кубических кристаллов алмаза II разновидности.

Табл. 1. Ил. 3. Библиогр. 10 назв.

УДК 549

Ф е к л и ч е в В.Г. Природный ионный обмен при образовании оксисоединений в группе эвдиалита. — В кн.: Новые данные о минералах. М.: Наука, 1983, вып. 31.

Сравнение состава и свойств различных зон марганцовистого эвдиалита зафиксировало в эвдиалите природный ионный обмен.

Табл. 3. Ил. 2. Библиогр. 6 назв.

НОВЫЕ ДАННЫЕ О МИНЕРАЛАХ

Вып. 31

Утверждено к печати Минералогическим музеем им. А.Е. Ферсмана

Редактор Л.М. Бекасова. Художественный редактор М.В. Версоцкая
Технические редакторы Н.М. Петракова, О.В. Аредова. Корректор О.А. Разуменко

ИБ № 27262

Подписано к печати 22.08.83. Т — 16444. Формат 70x100 1/16. Бумага офсетная № 1

Печать офсетная. Усл.печл. 14,3. Усл.кр.-отт. 14,6. Уч.-издл. 16,2

Тираж 1100 экз. Тип. зак. 610. Цена 2р. 40к.

Издательство "Наука", 117864 ГСП-7, Москва, В-485, Профсоюзная ул., д. 90

Ордена Трудового Красного Знамени 1-я типография издательства "Наука"

199034, Ленинград, В-34, 9-я линия, 12